

**COMPÓSITOS TITÂNIO-DIAMANTE PARA USO COMO
BIOMATERIAIS**

ZULMIRA ALICE SOARES GUIMARÃES

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

AGOSTO DE 2012

COMPÓSITOS TITÂNIO-DIAMANTE PARA USO COMO BIOMATERIAIS

ZULMIRA ALICE SOARES GUIMARÃES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Marcello Filgueira

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

AGOSTO DE 2012

COMPÓSITOS TITÂNIO-DIAMANTE PARA USO COMO BIOMATERIAIS

ZULMIRA ALICE SOARES GUIMARÃES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do Título de mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais

Comissão Examinadora:

Prof. Renato Augusto DaMatta – (DSc) – UENF

Prof. Fernando Costa e Silva Filho– (DSc.) – UENF

Prof. Claudinei dos Santos – (DSc) – UERJ

Prof. Marcello Filgueira – (DSc) –UENF

Dedico este trabalho aos meus pais José Guimarães e Nely, que sempre me apoiaram e com amor me ensinaram princípios de caráter e integridade.
Aos meus irmãos que estão o tempo todo ao meu lado me ensinando o verdadeiro sentido das palavras união e amizade.
Ao meu namorado Gustavo pelo incentivo, paciência e constante demonstração de carinho.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por iluminar meus caminhos, me proporcionando força e bênçãos, me tornando capaz para a realização de desafios como este.

Ao professor e orientador Marcello Filgueira, pela sinceridade, ensinamentos, paciência e principalmente pelo exemplo dado durante todo o trabalho, bem como a orientação de fato em todas as etapas.

Ao professor Renato Augusto DaMatta por ter nos recebido no CBB e ter nos dado todo auxílio e apoio necessários para a realização de parte deste estudo.

Aos amigos Luciano e Cristiane que me receberam no grupo de pesquisa com muito carinho, se mostrando companheiros em todos os momentos.

Aos amigos e colegas do grupo de pesquisa, Eliete, Adriano, Cássio, Valdenir, Carla, Rogério, Humberto, Matheus e Marcelle pela troca de idéias, pela ajuda e agradável companhia na nossa sala de estudos.

Aos professores e funcionários do LAMAV, pelo apoio na realização dos ensaios e pelo incentivo diário.

Ao professor Dr. Alexandre Stumbo por ter nos recebido em seu laboratório, possibilitando a realização dos ensaios de B.E.T, pelas instruções e auxílio no processamento dos dados e pela disponibilidade e paciência em ajudar.

Ao técnico e amigo Renan pela ajuda na condução dos experimentos e pela paciência durante todo o trabalho.

A todos os colegas do LAMAV, pelos momentos de aprendizagem, diversão e cooperação, que de alguma forma me auxiliaram no decorrer deste trabalho.

Aos meus amigos pelo apoio e paciência, em especial a amiga Élide pela convivência desde o início deste estudo e o apoio, principalmente nos momentos finais.

Aos funcionários do CBB e colegas do LBCT pelo apoio e maravilhosa recepção, em especial à amiga Cristiane Vergílio por tudo que me ensinou e pelo apoio e incentivo dados a mim desde que cheguei à UENF.

À minha Família por estar presente em todos os momentos, me incentivando e proporcionando conforto na horas difíceis.

Ao meu namorado Gustavo pelo companheirismo e incentivo em todas as etapas da realização deste trabalho.

Sumário

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	IX
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT.....	XV
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 GENERALIDADES	1
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
2.3 JUSTIFICATIVA.....	3
CAPÍTULO 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 BIOMATERIAIS PARA IMPLANTES CIRÚRGICOS	5
3.2 MATERIAIS COMPÓSITOS.....	7
3.3 METALURGIA DO PÓ	8
3.4 TITÂNIO	9
3.4.1 Aspectos gerais.....	9
3.4.2 Titânio e suas ligas como biomaterial para implantes cirúrgicos.....	11
3.4.2.1 Ligas Ti-Nb	12
3.4.2.2 Ligas Ti-Nb-Zr.....	14
3.4.2.3 Ligas Ti-Mo	16
3.4.2.4 Ti-Nb-Sn	18
3.4.2.5 Ligas Ti-Nb-Ta-Zr	19
3.4.2.6 Ligas Ti-Ta.....	19
3.4.2.7 Ti-Cr-Nb.....	20
3.5 DIAMANTE.....	22
3.5.1 Aspectos gerais.....	22
3.5.2 Diamante como biomaterial.....	23
3.6 INTERFACE OSSO/IMPLANTE E OSSEOINTEGRAÇÃO	25

CAPITULO 4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1 MATERIAIS	29
4.2 MÉTODOS	31
4.2.1 Misturas e Amostragem	31
4.2.2 Compactações e Sinterizações.....	32
4.2.3 Caracterização	32
4.2.3.1 Densificação	33
4.2.3.2 Determinação da Porosidade	33
4.2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
4.2.3.4 Preparação Metalográfica.....	34
4.2.3.5 Microscopia Óptica	34
4.2.3.6 Difractometria de Raio X	35
4.2.3.7 Ensaio de Dureza Vickers (HV)	35
4.2.3.8 Avaliação do desgaste por abrasão.....	35
4.2.3.9 Ensaios de compressão	37
4.2.8 Ensaios de citotoxicidade “ <i>in vitro</i> ”	37
4.2.8.1 Cultura de células VERO.....	37
4.2.8.2 Conteúdo de Lactato Desidrogenase (LDH).....	38
4.2.8.4 Análise Ultraestrutural (MEV)	39
CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1 DISTRIBUIÇÃO DE DIAMANTES NO COMPÓSITO	41
5.2 DENSIFICAÇÃO	44
5.3 POROSIDADE.....	44
5.4 ANÁLISE ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIO-X	48
5.5 DUREZA VICKERS	51
5.6 ENSAIO DE COMPRESSÃO	52
5.7 DESGASTE	54
5.8. VIABILIDADE CELULAR	55
5.9 MORFOLOGIA	56
CAPÍTULO 6. CONCLUSÃO	64
REFERÊNCIAS.....	65
ANEXO 1.....	74

Lista de Ilustrações

Figura 1. Esquema do processo de metalurgia do pó (de Souza, 2009; Luna, 2008).....	8
Figura 2. Estrutura cristalina e transformações de fase do Ti puro (Stephen and Froes, 1988).....	10
Figura 3. Evolução do módulo de elasticidade com o teor de Nb em ligas Ti-Nb. (Aleixo, 2009, Ozack 2004).....	14
Figura 4. Estrutura cristalina do diamante (Divulgação da Ciência, 2011).....	22
Figura 5. Micrografia da interação célula-titânio em um disco poroso de Ti. Células em marrom, Ti em azul (Corat et al, 2011).....	266
Figura 6. MEV do implante, mostrando a interface implante/osso após 28 dias de osseointegração. (A) em menor aumento e (B) em maior aumento (Buchter et al, 2006.).....	27
Figura 7. Eletromicrografia do pó de Titânio, em aumento de 500x.....	29
Figura 8. Micrografia do pó de Diamante em aumento de 500x (A), e detalhe dos grãos formando partículas maiores em aumento de 4.500x (B).....	30
Figura 9. Imagem de células VERO, cultivadas em meio Ham-F10, em contraste de fase. Aumento de 400x. (Rodrigues, 2006).....	38
Figura 10. Imagem de placa utilizada no experimento, incubada com reagente para leitura de LDH.....	39
Figura 11. Micrografias de varredura da superfície de topo das amostras sinterizadas sem tratamento metalográfico, realizadas por SE (A, B, C e D), e BSE (E, F, G e H) em aumento de 500x.....	42
Figura 12. Superfície polida do compósito Ti-5% Diamante com marcação de pontos analisados por EDS (A), em aumento de 300x, com respectivos espectros à direita. B- Ampliação da área circulada na imagem A, em aumento de 3000x.As setas indicam a presença de TiC nas proximidades do diamante.....	43
Figura 13. Micrografias obtidas por microscopia óptica das superfícies polidas das amostras.....	46
Figura 14. Superfícies dos materiais analisados por MEV. A- Ti, B- Ti-2%D, C- Ti-5%D, D- Ti-10%D em aumento de 300x.....	46

Figura 15. Poro evidenciado na superfície de Ti (sem tratamento metalográfico) em aumento de 1000x.....	47
Figura 16. Análise por raios-x da amostra de Ti sinterizada a 1250°C.....	48
Figura 17. Análise de raios-x do compósito Ti-2%D sinterizado a 1250°C.....	49
Figura 18. Análise de raios-x do compósito Ti-5%D sinterizado a 1250°C.....	49
Figura 19. Análise de raios-x do compósito Ti-10%D sinterizado a 1250°C.....	50
Figura 20. Fotomicrografia das identações formadas a partir do ensaio de dureza, em aumento de 125X.....	51
Figura 21. Desgaste abrasivo x Dureza das composições estudadas neste trabalho.	55
Figura 22. Resultados de leitura de LDH.	56
Figura 23. Eletromicrografias das Células VERO após 24h de cultura . Grupo controle (A), em meio com Ti (B) e com Ti-2%D (C), observadas em aumento de 200x.	57
Figura 24. Amostras de Ti (A) e Ti-2%D (B), após 24 horas de inoculação de células VERO, em aumento de 200x. As setas indicam células sobre a superfície dos materiais.	58
Figura 25. Células VERO em superfície de Ti (A) e superfície de Ti-2%D (B) em aumento de 500x	59
Figura 26. Célula aderida à superfície de Ti (A), e células aderidas à superfície de diamante (B). Aumento de 1000x.....	60
Figura 27. Célula aderida à superfície de titânio (A), em aumento de 700x. B- Aumento da região apontada pela seta em A, cujas setas apontam prolongamentos citoplasmáticos em direção á superfície de Ti. Aumento de 3500x.	61
Figura 28. Célula VERO aderida em superfície de Ti-2%D, com setas indicando lamelipódios. Aumento de 1000x.	62

Lista de Tabelas

Tabela 1. Materiais utilizados na área médica e aplicações	6
Tabela 2. Principais propriedades do Titânio	10
Tabela 3. Concentrações máximas (% em peso) permitidas de impurezas em Ti-cp. para utilização como biomaterial	11
Tabela 4. Propriedades apresentadas pelas ligas de Ti-Nb obtidas por fusão.	13
Tabela 5. Propriedades Mecânicas da Liga Ti-13Nb-13Zr comparadas com Ti-6Al-4V	15
Tabela 6. Fases e estrutura cristal de Ti e liga Ti-Mo.....	16
Tabela 7. Propriedades Mecânicas das Ligas.....	17
Tabela 9. Propriedades do diamante	23
Tabela 10. Composição química do pó de Titânio utilizado neste estudo.....	30
Tabela 11. Massas das amostras processadas neste estudo	32
Tabela 12. Densidade das amostras sinterizadas.....	44
Tabela 13. Porosidade relativa das amostras	45
Tabela 14. Dureza HV das amostras	51
Tabela 15. Resultados obtidos dos ensaios de compressão	52
Tabela 16. ANOVA de conteúdo de LDH	56

Lista de Abreviaturas

ASTM	American Society for Testing Materials
BSE	Elétrons retroespalhados
CCC	Rede cristalina cúbica de corpo centrado
CG	Calceína verde
CHO	Célula de ovário de hamster chinês
CVD	Deposição química à vapor
DMEM	Meio mínimo essencial modificado Dulbecco
DNC	Diamante nanocristalino
DNT	Tubo de Diamante nanocristalino
DPP	Partículas em pó de diamante
E	Módulo de elasticidade
EDS	Espectrometria por Energia Dispersiva
EPCs	Células progenitoras endoteliais
GPa	Giga pascal
HC	Rede cristalina hexagonal compacta
ISO	Organização internacional para padronização
LAMAV	Laboratório de Materiais Avançados
LBCT	Laboratório de Biologia Celular e Tecidual
LDH	Lactato desidrogenase
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MPa	Mega pascal
MSCs	Células tronco mesenquimais
PBS	Solução salina tamponada com fosfato
SE	Elétrons secundários
SEM	Microscopia eletrônica de varredura

SFB	Soro fetal bovino
SMCD	Diamante microcristalino
Ticp	Titânio comercialmente puro
TiO ₂	Dióxido de Titânio
UNCD/a-C	Compósito diamante ultrananocristalino / Carbono amorfo
USND	Diamante nanoestruturado ultra suave
XRD	Difração de raios- x
TiC	Carbeto de titânio
E	Módulo de elasticidade
CP	Controle positivo para citotoxicidade
CN	Controle negativo para citotoxicidade

Resumo

A crescente demanda mundial por próteses ortopédicas aumenta o interesse pelo desenvolvimento de materiais otimizados, que proporcionem maior qualidade de vida ao indivíduo. Com o objetivo de introdução de próteses definitivas, cujas propriedades mecânicas equiparem-se às do osso humano, foram processados compósitos Ti-diamante via metalurgia do pó. Titânio grau 1 e misturas dos pós de titânio e diamante nas composições de 2%, 5% e 10% em peso de diamante, foram compactadas uniaxialmente a 100MPa e sinterizadas a 1250°C por duas horas, sob vácuo de 10^{-6} mbar. As amostras sinterizadas foram observadas por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. Tensão de escoamento e módulos de elasticidade foram obtidos via ensaio de compressão. Realizou-se medidas de dureza Vickers e desgaste por abrasão. De acordo com os resultados obtidos em cada composição, concluiu-se que a adição de diamantes ideal foi a de 2% em peso, a qual gerou uma microestrutura de porosidade uniforme, dureza de 147HV, tensão de escoamento de 370MPa e módulo elástico de 13,9GPa, compatíveis com o osso humano. O compósito Ti-2%D foi analisado em comparação com o Ti puro quanto à toxicidade in vitro em cultura de células VERO. A viabilidade foi verificada por quantificação de desidrogenase láctica (LDH), e a morfologia e adesão avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). De acordo com os resultados, o compósito diamantado se mostrou biocompatível e atóxico, apresentando-se como bom substrato para a adesão e proliferação celular, além das boas propriedades físicas e mecânicas apresentadas.

Abstract

The worldwide growing demand for orthopedic prostheses increases the interest for development of optimized materials, which provide a higher quality of life for the individuals. Aiming the introduction of permanent prostheses whose mechanical properties approach themselves to human bone, were processed Ti-diamond composites by powder metallurgy. Titanium grade 1 and mixtures of the titanium powder with diamond in the compositions of 2%, 5% and 10%wt diamond, were uniaxially cold compacted at 100MPa and sintered at 1250° C for two hours under vacuum of 10⁻⁶mbar. The sintered samples were observed by optical microscopy and scanning electron microscopy. Yield stress and elastic modulus were obtained by compression test. It was carried out measurements of Vickers hardness and abrasion wear resistance. According to the results for each composition, it was concluded that the optimum addition of diamond was 2% in weight, which generated a microstructure of uniform porosity, 147HV hardness, 370MPa of yield stress and 13,9GPa elastic modulus, compatible with human bone. The composite Ti-2% D was analyzed in comparison with pure Ti for toxicity in vitro using VERO cells. Cellular viability was assessed by quantification of lactate dehydrogenase (LDH) and the morphology and adhesion evaluated by electron microscopy (SEM). In accordance with the results the diamond composite is biocompatible and nontoxic, presenting itself as a good substrate for cell adhesion and proliferation, over the good physical and mechanical properties.

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1 Generalidades

Nas últimas décadas houve um crescente avanço no desenvolvimento e aplicação de biomateriais para implantes ortopédicos, devido à necessidade de redução das cirurgias de revisão de implantes danificados, o aumento na expectativa de vida da população e consequente busca por soluções para problemas derivados do envelhecimento, e aumento considerável das fraturas traumáticas decorrentes principalmente de acidentes automobilísticos, dentre outros. (Alonso, 1996; Vallet-Regí, 2010; Venâncio, 2005).

Os aços inoxidáveis, ligas à base de cobalto (Co), e o Titânio (Ti) e suas ligas compõem os principais materiais metálicos desenvolvidos para aplicações biomédicas, dentre os quais o Ti é considerado o material mais adequado aos apelos biológicos em termos de próteses ortopédicas, devido às propriedades como baixo módulo de elasticidade, baixa densidade, alta resistência mecânica e à corrosão, e biocompatibilidade, consideradas superiores quando comparadas aos demais (Geetha et al., 2004).

Embora o módulo de elasticidade (E) do Ti (aproximadamente 102GPa) seja mais próximo ao do osso cortical humano (10 a 30 GPa), favorecendo sua aplicação como implantes, em relação aos demais materiais mencionados, este valor ainda está muito acima do valor de E do osso, o que caracteriza incompatibilidade biomecânica, considerando que devido à diferença de rigidez, a carga do implante não é transferida apropriadamente ao osso, gerando tensões funcionais sobre o material implantado, que criam tensões de cisalhamento na interface osso-implante, danificando o osso e provocando o afrouxamento do implante, o que pode resultar em falhas prematuras e diminuição da vida útil da prótese (Rho, 1997; Breme et al., 1989).

A redução da força de cisalhamento e do módulo de elasticidade dos materiais metálicos pode ser obtida tornando-os porosos, o que diminui os danos aos tecidos adjacentes ao implante, promove a interligação osso-implante, e consequentemente aumenta a fixação óssea e prolonga sua duração (Oh et al., 2003). Neste sentido a metalurgia do pó é um processo vantajoso, à medida que

possibilita controle de porosidade, que vai interferir também no processo de osseointegração, além de homogeneidade no acabamento do produto final e redução de custos de fabricação. (Froes and Pickens, 1984).

Embora cada vez mais adequado aos apelos biológicos em termos de próteses ortopédicas, o Ti apresenta como outra desvantagem o alto coeficiente de fricção, que resulta em baixa resistência ao desgaste. Segundo Liang et al. (1967), ligas à base de titânio que possuem alto coeficiente de atrito, podem ocasionar o desgaste do material resultando em dor e soltura dos implantes devido à osteólise. Neste sentido, várias técnicas de modificação da superfície foram propostas para reduzir o coeficiente de fricção e aumentar a resistência ao impacto.

Tang e colaboradores (1995) apresentaram o diamante como possível material para revestimento de implantes ortopédicos, despontando como um elemento promissor, uma vez que possui alta dureza e baixo coeficiente de atrito, que lhe conferem alta resistência ao desgaste. Possui elevada estabilidade química e biocompatibilidade, propriedades ideais para utilização em materiais biomédicos (Grill, 2003).

Neste âmbito, o presente trabalho propõe o processamento de compósitos Ti-Diamante via metalurgia do pó, nos quais as partículas de pós de diamante ficariam finamente distribuídas na matriz de titânio, fato inédito, promovendo o endurecimento por dispersão, ao passo que reduziria o atrito superficial e a porosidade seria utilizada para diminuir o módulo elástico e otimizar o processo de osseointegração, possibilitando a fabricação de materiais para implantes definitivos, com propriedades equiparadas às do osso cortical e custos reduzidos.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral o processamento de compósitos Ti-diamante via metalurgia do pó, para possível posterior repasse da tecnologia para a indústria de implantes ósseos.

2.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos desta proposta apresentamos:

- Obter o módulo elástico E das amostras compatível com o osso humano;
- Verificar a grafitização dos diamantes durante a sinterização;
- Obter propriedades mecânicas adequadas para emprego dos compósitos como biomaterial;
- Realizar estudos de citotoxicidade, visando identificar a biocompatibilidade.

2.3 Justificativa

A alta demanda por próteses ortopédicas, aumenta o interesse quanto ao desenvolvimento de materiais otimizados, que proporcionem maior qualidade de vida ao indivíduo. As ligas de Titânio, consideradas mais adequadas para a fabricação de implantes em geral, tem alto coeficiente de fricção, e sensível incompatibilidade biomecânica por possuírem E superiores ao do osso humano, o que pode resultar em falhas prematuras e diminuição da vida útil da prótese.

Na busca pela perfeita reconstituição de sessões ósseas, inúmeras ligas de Ti foram desenvolvidas nas últimas décadas, sendo muitas delas processadas através de fusão às vezes utilizando feixe de elétrons, com posterior tratamento de solução e precipitação-envelhecimento. Embora diminuídos os valores de E, é importante afirmar que esta rota de fusão e tratamento térmico apresenta alto custo e não permite um controle preciso da microestrutura formada, uma vez que o tratamento térmico de têmpera, com posterior envelhecimento não é muito fácil

de ser controlado, já que depende de muitas variáveis, tais como tamanho da peça, fração de cada elemento constituinte, temperatura, tempo, entre outros.

Pesquisas recentes demonstraram que filmes de diamantes sobre implantes ortopédicos de ligas de Ti apresentam elevada adesão, aumentam a resistência ao desgaste do implante e possibilitam a osteogênese, além de apresentar resistência à colonização bacteriana e bioatividade a nível molecular (Ivanova et al, 2011; Jakubowski et al, 2004; Mitura et al, 2007; Yang et al, 2009).

Diante deste quadro, com o objetivo de introdução de próteses definitivas, com propriedades mecânicas equiparadas às do osso cortical, este trabalho, inédito, propõe o processamento de compósitos Ti-diamante via metalurgia do pó, onde os diamantes ficariam finamente distribuídos na matriz de Ti, promovendo o endurecimento por dispersão, ao passo que reduziria o atrito superficial, já que o diamante é o material que apresenta o menor coeficiente de atrito entre todos (Field and Pickels, 1996).

CAPÍTULO 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biomateriais para implantes cirúrgicos

Biomaterial é qualquer substância ou combinação de substâncias de origem natural ou sintética que é utilizada de forma transitória ou permanente, como o todo ou parte de um sistema, que trata, restaura ou substitui algum tecido, órgão ou função do corpo humano, sendo capaz de promover uma resposta específica e previsível do hospedeiro em determinadas aplicações (National Institutes of Health, 1982).

Os biomateriais podem ser classificados quanto à composição química em polímeros, cerâmicos, metálicos ou compósitos (c) e de acordo com a resposta biológica induzida nos tecidos, aos quais são implantados denominam-se bioinertes, bioativos e bioabsorvíveis (Freitas Jr., R. A., 2003).

Os materiais bioinertes não sofrem alterações durante o período de implantação, causam resposta mínima nos tecidos adjacentes, e podem manter as propriedades estruturais durante muito tempo (Gilding, 1981). Materiais bioativos interagem com os tecidos adjacentes, desenvolvendo ligações químicas que ajudam no processo de fixação do implante, ou seja, induzem uma resposta específica na interface implante-tecido (Bochi, 1996). Os materiais bioabsorvíveis são projetados para, após certo período de tempo em contato com o tecido vivo serem consumidos lentamente pelo organismo dando lugar ao tecido recuperado.

Segundo Hench (1997) um biomaterial para implante cirúrgico deveria ser ao mesmo tempo biocompatível, bioativo e biofuncional.

A Biocompatibilidade pode ser definida como a capacidade do material de desencadear uma resposta apropriada do tecido hospedeiro em uma aplicação específica com o mínimo de reações alérgicas, inflamatórias ou tóxicas (Hench, 1998), ao passo que a biofuncionalidade relaciona-se às propriedades mecânicas, físicas, químicas e biológicas que permitem ao implante o desempenho da função para o qual foi projetado (Black, 1992).

A tabela 1 mostra os diversos biomateriais utilizados na implantologia, e sua aplicabilidade.

Tabela 1. Materiais utilizados na área médica e aplicações (Sá, 2009).

Materiais Metálicos	Aplicações
Ligas cobalto-cromo, ligas níquel-cromo; ligas Ni-Ti (ligas com efeito memória de forma); aços inoxidáveis; tântalo; titânio	Arames guias, válvulas do coração, orifícios e braços, implantes ortopédicos e odontológicos, placas para fraturas, pregos e parafusos para reparo ósseo, coberturas para veia cava, suportes para corações artificiais, comando para marca-passos e para estimuladores elétricos implantáveis.
Cerâmicas, inorgânicos e vidro	
Vidros bioativos; vitro-cerâmicas bioativas; alumina de alta densidade; hidroxiapatita; zircônia	Ligação óssea, cirurgia reconstrutiva, implantes odontológicos e ortopédicos.
Compósitos	
Compósitos de fibra de carbono baseados em uma matriz de epóxi	Materiais potenciais para orifícios, discos e implantes ortopédicos.
Sintéticos	
Acrílicos, poli amidas, Silicones	Suportes para dispositivos extra-corpóreos, suturas, juntas para dedos, catéteres, válvulas cardíacas, curativos.

A determinação da biocompatibilidade de um material é padronizada pela “International Organization for standardization”. De acordo com a norma ISO 10993-1 (1993) o teste inicial para avaliação da biocompatibilidade de qualquer material para uso em dispositivos cirúrgicos é o teste de citotoxicidade *in vitro*, que consiste na interação do material a ser testado com o meio celular para avaliar a resposta da célula à presença do material. Em seguida, é indicado o teste *in vivo* para análise das relações existentes entre a histomorfometria e a fixação mecânica do implante, através do qual podem ser medidos alguns parâmetros como por exemplo, o percentual de área do implante em contato com o novo osso formado em diferentes tempos de cicatrização após implantação (Fernandez, 2003).

No caso de implantes cirúrgicos, após a aprovação do material nos testes *in vitro* e *in vivo*, antes da aplicação em seres humanos, a próxima etapa seria um ensaio de biofuncionalidade, com a confecção de um implante na forma final desejada e sua aplicação em um animal de maior porte (cão, ovelha, etc.), para avaliação de suas características biomecânicas (Schneider, 2001).

3.2 Materiais Compósitos

Os compósitos são materiais obtidos pela combinação de dois ou mais elementos constituintes, que se diferem em composição química, cujas características conjugadas resultam em um material com propriedades diferentes das apresentadas pelos constituintes individuais (Mourisco, 1995).

Segundo Chawla (1987), há uma infinidade de materiais compósitos naturais (osso, madeira), ao lado dos quais se desenvolveu, principalmente a partir da década de 60, a pesquisa de materiais compósitos sintéticos. Nas últimas décadas observa-se um relevante crescimento em aplicabilidade desses materiais, em substituição aos materiais convencionais, como os metais e plásticos. Tendo ampla aplicação em mercados avançados como o militar, espacial e aeronáutico.

Os compósitos foram introduzidos como biomateriais implantáveis a partir do trabalho pioneiro de Bonfield et al. e colaboradores (1981), no qual o compósito hidroxiapatita-polietileno foi testado para a utilização em implantes ósseos. Desde então, esses materiais tem sido desenvolvidos e aperfeiçoados, com o propósito de obter uma resposta adequada e específica do tecido hospedeiro no qual são inseridos.

Há muitas vantagens que tornam os materiais compósitos alvos de intensos estudos em torno de biomateriais, entre as quais:

“Liberdade de ajustar o material a um requisito específico, devido a combinações de proporções mássicas e volumétricas dos constituintes” (Thomazi, 2006);

“Alta rigidez comparada ao seu baixo peso específico, o que proporciona estruturas cada vez mais leves e rígidas” (Pereira Júnior, 2003);

“Resistência às temperaturas extremas, à corrosão e ao desgaste que podem conduzir a custos mais baixos o ciclo de vida do produto” (Moreira, 2008/2009).

Como resultado tem-se obtido materiais com características otimizadas em relação às propriedades físicas, mecânicas e estruturais.

3.3 Metalurgia do Pó

A metalurgia do pó é uma técnica utilizada para transformar pós metálicos e não metálicos em peças acabadas. O processo convencional envolve três etapas (Souza, 2009), esquematizadas na figura 1:

1. a mistura de pós metálicos e/ou elementos de liga e lubrificantes de forma homogênea;
2. compactação ou moldagem, que consiste na aplicação de pressão sobre a mistura, no interior de matrizes com o formato do produto final desejado, originando a chamada peça verde;
3. sinterização, que é a aplicação de calor abaixo do ponto de fusão, realizada em fornos com controle de temperatura, atmosfera e tempos específicos para cada tipo de material.

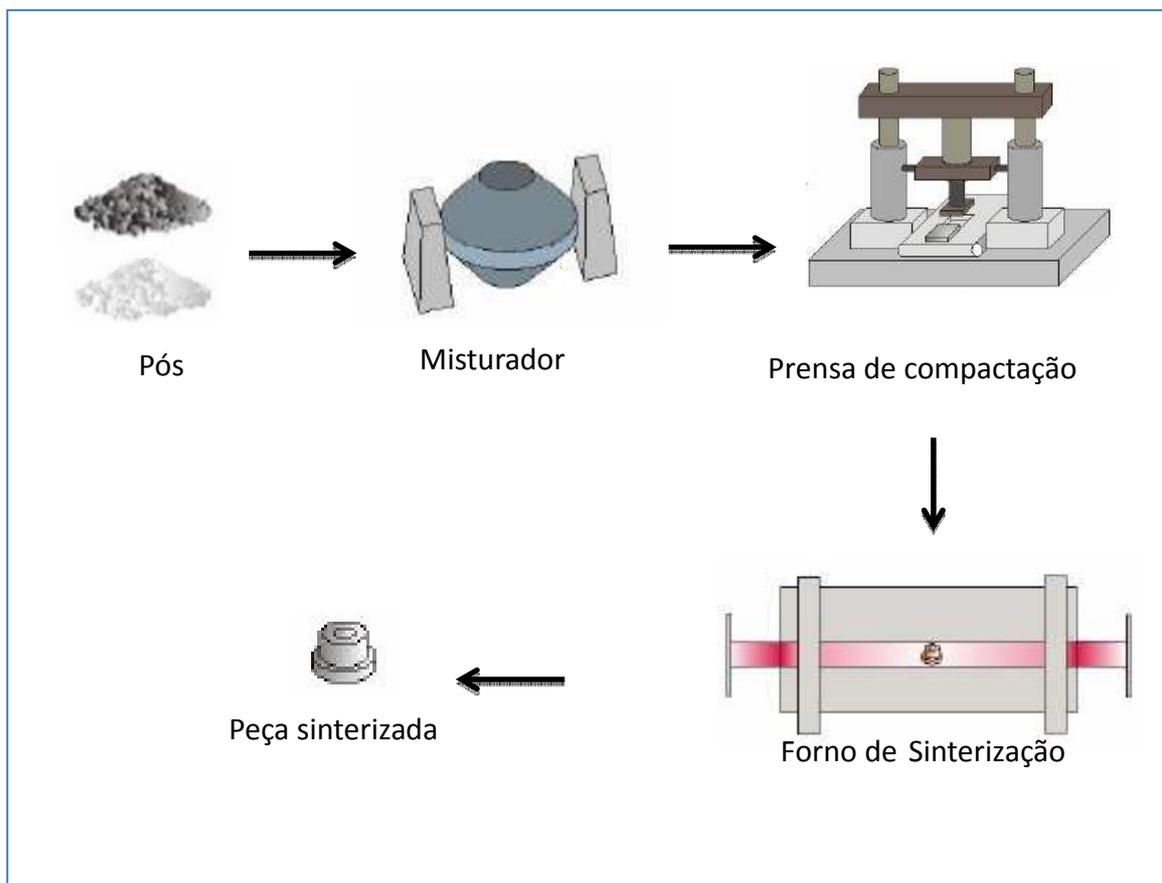


Figura 1. Esquema do processo de metalurgia do pó (de Souza, 2009; Luna, 2008).

A aplicação da metalurgia do pó oferece vantagens como a homogeneidade no acabamento do produto final, redução de custos de fabricação e controle de porosidade, que neste caso é muito importante por interferir diretamente no processo de osseointegração (Froes and Pickens, 1984).

3.4 Titânio

3.4.1 Aspectos gerais

O Titânio (Ti) é um elemento comum na crosta terrestre, com grandes reservas de minério em todos os continentes. Foi descoberto em 1794 pelo inglês William McGregor, e isolado em 1887 por Lars Frederik Nilson e Peterson. Os principais minerais contendo Titânio são: rutilo, Ilmenita e Leucóxênio. A ilmenita fornece cerca de 91% da demanda mundial por minérios de titânio e sua produção alcançou 5,19 milhões de toneladas em 2009 (Zhang. et al, 2011).

Trata-se de um metal de transição do grupo IVB, que apresenta duas formas alotrópicas em equilíbrio termodinâmico. Em baixas temperaturas tem uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), constituindo a fase matriz denominada α , enquanto que acima de 882,5°C tem uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), denominada β , de acordo com a figura 2. A temperatura de transformação de α para β aumenta ou diminui em função da natureza dos elementos de liga. Os elementos de liga, tais como Alumínio (Al), oxigênio (O), nitrogênio (N) entre outros, que tendem a estabilizar a fase α são chamados de alfa estabilizadores. A adição desses elementos aumenta a temperatura de transição para beta, enquanto os elementos que estabilizam a fase β são conhecidos como beta estabilizadores: Vanádio (V), Molibidênio (Mo), Nióbio (Nb), Ferro (Fe), Cr entre outros, e a adição destes elementos reduz a temperatura de transição para β (Geetha et al, 2009).

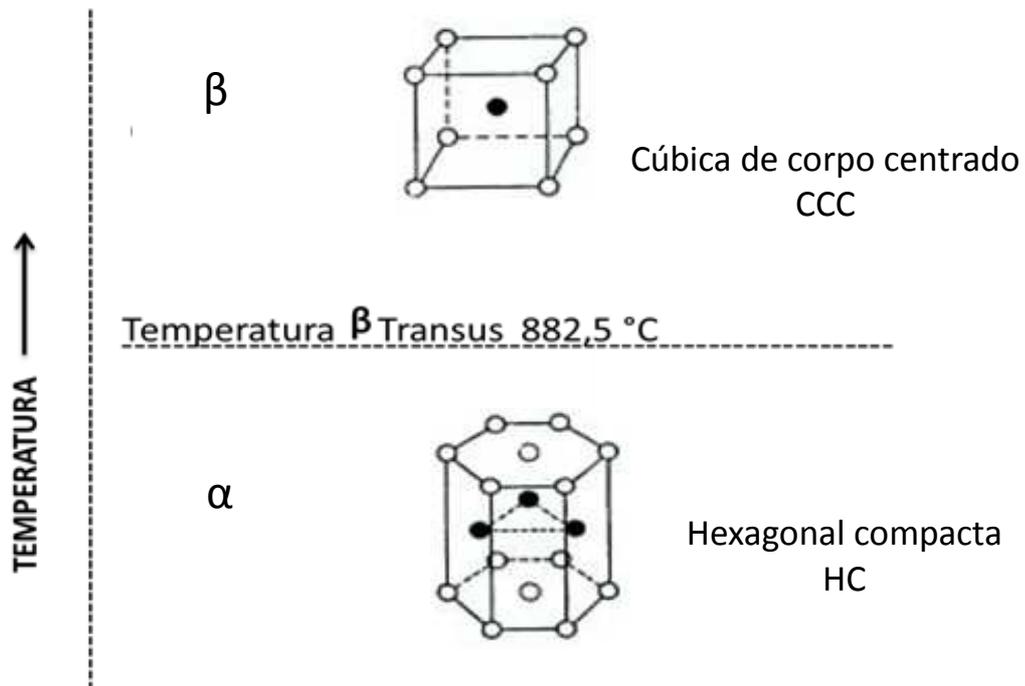


Figura 2. Estrutura cristalina e transformações de fase do Ti puro (Stephen and Froes, 1988)

As principais propriedades do Titânio comercialmente puro (Ticp) estão representadas na tabela 2.

Tabela 2. Principais propriedades do Titânio (Donachie, 1989; Callister, 2002)

Propriedades	Dados para o titânio puro
Número atômico	22
Peso atômico	47,9
Ponto de fusão	1668 ± 10°C
Ponto de Ebulição	3260°C
Coefficiente de Poisson	0,34
Dureza	HBR 70 a 74
Resistência à tração	520 MPa
Módulo de Elasticidade	107 GPa
Limite de escoamento	450 MPa
Módulo de cisalhamento	45 GPa
Densidade	4,51 g/cm ³
Coefficiente de expansão térmica	0,86x10 ⁻⁵ (°C) ⁻¹

3.4.2 Titânio e suas ligas como biomaterial para implantes cirúrgicos

Gotlieb e Leventhal, em 1951, estão entre os primeiros pesquisadores a constatar o potencial do Ti como material para aplicações biomédicas, devido às suas propriedades como resistência à corrosão, biocompatibilidade e boa capacidade para osseointegração (Niznick, 2000).

A biocompatibilidade do titânio está associada ao TiO_2 , que é a camada de óxido mais estável e em maior quantidade, naturalmente formada sobre a superfície de Ti pela sua reação com o oxigênio à temperatura ambiente. O TiO_2 funciona como uma barreira, impedindo que íons metálicos oriundos do interior do metal sejam liberados para o meio, e previne a corrosão do metal, contribuindo para sua biocompatibilidade (Kasemo, 1983; Machnee et al, 1993; Steinemann, 1998).

O limite tolerável de contaminantes, segundo a ASTM, para o Ticp e suas ligas utilizados na fabricação de implantes, estão representados na tabela 3, de acordo com o teor dos elementos nitrogênio, carbono, hidrogênio, ferro, oxigênio e titânio, admitidos para os diferentes graus de classificação do Ti comercialmente puro, Ticp (ASTM F 67-06, 2011).

Tabela 3. Concentrações máximas (% em peso) permitidas de impurezas em Ti-cp. para utilização como biomaterial (ASTM F67-06, 2011).

Ti cp	Elemento (% máximo de impureza)					
	N	C	H	Fe	O	Ti
Grau 1	0,03	0,08	0,015	0,20	0,18	Balanço
Grau 2	0,03	0,08	0,015	0,30	0,25	Balanço
Grau 3	0,05	0,08	0,015	0,30	0,35	Balanço
Grau 4	0,05	0,08	0,015	0,50	0,40	Balanço

O Ticp é considerado o melhor material para a confecção de implantes do ponto de vista tecidual. É utilizado em implantes dentais e como revestimento de ligas de Ti, mas devido a sua baixa resistência mecânica, não é recomendada sua

utilização em dispositivos ósseos submetidos a grandes solicitações de carga (Brown and Lemons, 1996; Choe et al, 2005).

Em 1954, nos Estados Unidos, foi desenvolvida com sucesso a primeira liga de Ti, Ti-6Al-4V, originalmente desenvolvida para aplicações aeroespaciais e conduzida à indústria biomédica devido à sua biocompatibilidade, alta resistência mecânica e resistência à corrosão. Esta liga com limite de resistência à fratura cerca de 6 vezes maior que o Tícp, foi utilizada por muitos anos em implantes com sucesso, porém seu desempenho à longo prazo levantou algumas preocupações devido à liberação de íons de alumínio e vanádio decorrentes do desgaste da prótese. Tais íons exibiram toxicidade nos tecidos e estão associados a problemas de saúde, tais como a doença de Alzheimer, neuropatia e osteomalácia (Cui et al., 2011; Geetha et al., 2001; Nag, et al., 2005).

Diante desta constatação, por volta da década de 90 do século passado o apelo por novas ligas para utilização como implantes ortopédicos girava em torno da isenção de elementos citotóxicos e diminuição de E, para possível simulação da ação de distribuição de tensão no tecido adjacente ao osso (Long Rack, 1998). Esta geração de ligas utilizando Mo, Zr, Nb e Ta foi e continua sendo alvo de inúmeras pesquisas realizadas até a atualidade, como pode ser observado nas descrições seguintes.

3.4.2.1 Ligas Ti-Nb

A inclusão do Nb em ligas de Ti para aplicações cirúrgicas foi uma alternativa bem sucedida, uma vez que entre os metais considerados inertes é o principal estabilizador da fase β (bcc) do titânio. Os estabilizadores β isomorfos são preferidos porque não formam compostos intermetálicos e acredita-se que a estabilização preferencial de uma estrutura cúbica de corpo centrado, que proporciona uma maior quantidade de planos de deslizamento, pela adição de Nb, atue decisivamente na redução do módulo de elasticidade (Santos, 2006).

Lee e colaboradores (2002), analisaram a microestrutura, as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão de ligas Ti-Nb, com conteúdo entre 5 e 35% em peso de Nb, preparadas segundo um sistema comercial de fundição

(Castmatic). De acordo com os resultados, as ligas com até 15%p de Nb possuíam fase α' com estrutura martensítica acicular. As ligas com 17,5 até 25%p de Nb, eram compostas sobretudo de fase α'' ortorrômbica. As com 27,5% de Nb, começaram a reter fase β metaestável. Com mais de 30% de Nb, as ligas eram constituídas de fase β equiaxial. Nas ligas de 27,5 a 30% de Nb foram detectadas pequena quantidade de fase ω . As ligas Ti-10Nb e Ti-27,5Nb apresentaram maior resistência, e as ligas de fase α'' (17,5-25Nb) e β (>30Nb) os menores valores de módulo de elasticidade. Os valores de dureza foram resumidos em $\omega > \alpha' > \alpha'' > \beta > \alpha$ (Ti-cp). As ligas apresentaram ótima resistência à corrosão em solução de Hanks a 37°C.

Xu e colaboradores (2009) investigaram a microestrutura e propriedades de ligas de Ti-Nb para próteses dentais, com conteúdo de 5% a 20% de Nb, desenvolvidas por um sistema comercial de fusão a arco por pressão e vácuo. De acordo com os resultados, concluíram que o aumento do teor de Nb modifica a microestrutura e diminui o E de ligas Ti-Nb. Os resultados podem ser visualizados na tabela 4.

Tabela 4. Propriedades apresentadas pelas ligas de Ti-Nb obtidas por fusão (Xu et al, 2009).

Liga	Dureza Vickers (HV)	Resistência à compressão MPa	Módulo elástico GPa	Deformação %
Ti-5Nb	319	1442	26,7	24,9
Ti-10Nb	333	1423	26,0	18,3
Ti-15Nb	335	1401	24,5	12,3
Ti-20Nb	341	1522	23,3	14,7

A figura 3 mostra a dependência do módulo de elasticidade com a composição para ligas do sistema Ti-Nb segundo Ozack (2004).

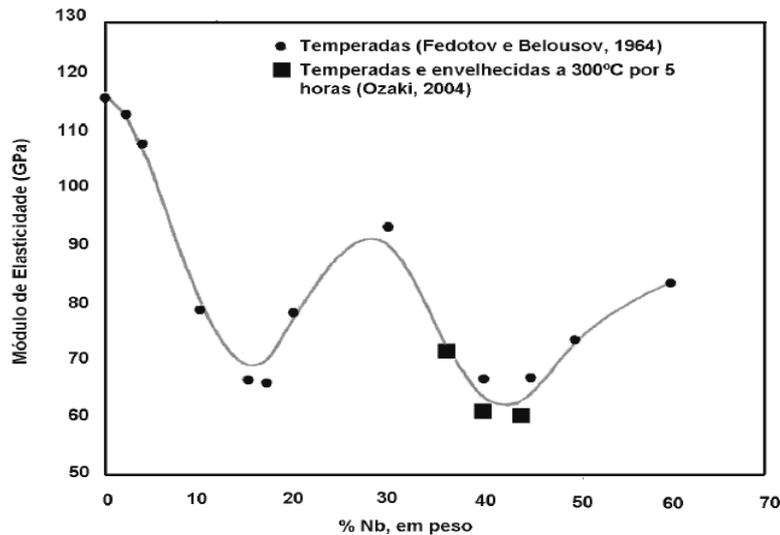


Figura 3. Evolução do módulo de elasticidade com o teor de Nb em ligas Ti-Nb. (Aleixo, 2009, Ozack 2004)

Godley e colaboradores (2006), analisaram a corrosão e comportamento eletroquímico de uma liga de baixa dureza, Ti-45Nb, em soluções simuladoras do ambiente corporal, e compararam com as ligas Ti-6Al-4V e Ti-55Ni (Nitinol), utilizadas em implantes cirúrgicos na década passada. Em solução de Ringer, a liga Ti-45Nb demonstrou excelente resistência à corrosão, quando comparada com Ti-6Al-4V, e, ainda melhor, quando comparada com Nitinol. Em ambientes ácidos, a liga Ti-45Nb permaneceu passiva sob condições em que dissolução ativa foi observada para as ligas comparadas.

3.4.2.2 Ligas Ti-Nb-Zr

De acordo com Wang (1996), a liga Ti-13Nb-13Zr desenvolvida para aplicações ortopédicas começou a ser comercializada em 1992, apresentando na condição envelhecida, maior limite de resistência, menor módulo elástico e maior tenacidade que a liga Ti-6Al-4V recozida. Apresentou microestrutura martensítica α' (hcp), quando resfriada em água. Quando tratada térmicamente (temperada + envelhecida) a microestrutura foi martensítica α' (hcp) com uma fina dispersão de precipitados β . O tratamento de envelhecimento tendeu ao aumento desnecessário da forma acicular α' não alterando o tamanho de grão β . Os precipitados β endureceram o material por dispersão.

Em estudos posteriores, Schneider (2001) constatou na liga Ti-13Nb-13Zr, através de ensaios de biocompatibilidade “*in vitro*” e “*in vivo*”, características físicas e biológicas apropriadas para utilização em aplicações médicas. Os resultados “*in vitro*”, realizados com cultura de células CHO Ki (de ovário de hamsters chineses) demonstraram que a liga não é citotóxica. E os resultados “*in vivo*” mostraram as diferentes etapas de deposição óssea, tanto nas zonas de neoformação como nas de remodelação do tecido ósseo, indicando que a presença do implante não prejudicou e ativou a regeneração óssea.

A tabela 5 apresenta propriedades mecânicas da liga Ti-13Nb-13Zr comparadas as de Ti-6Al-4V.

Tabela 5. Propriedades Mecânicas da Liga Ti-13Nb-13Zr comparadas com Ti-6Al-4V (Davidson et al, 1994).

Propriedades	Ti-6Al-4V (recozido)	Ti-13Nb-13Zr	
		Temperado em água/envelhecido	50-70% Trabalhado a frio
Limite de Resistência (MPa)	985	1030	1050-1100
Limite de Escoamento (MPa)	860	900	950-1050
Módulo de elasticidade (GPa)	115	79	45-50
Alongamento (%)	12	15	10-15

A liga Ti-13Nb-13Zr também foi estudada por Bottino e colaboradores (2008), que avaliaram “*in vivo*”, implantes obtidos desta liga via metalurgia do pó. Os implantes foram processados e caracterizados quanto à microestrutura, densidade, fases cristalinas e composição química. Em seguida foram esterilizados e colocados cirurgicamente em tíbias de coelhos. Injeções internas de marcadores fluorescentes foram aplicadas em 2 e 3 semanas, e 6 e 7 semanas após a colocação do implante. Depois de um período de cicatrização de 8 semanas, os implantes foram recuperados, as seções não descalcificadas processadas e avaliadas por microscopias ótica e eletrônica. Os resultados apresentaram níveis elevados de atividade óssea nas regiões próximas à superfície do implante.

Ribeiro (2008) investigou as propriedades mecânicas, físicas e químicas das ligas Ti-35%Nb-5%Zr e Ti-35%Nb-10%Zr obtidas por fusão a arco, com atmosfera inerte controlada por bomba de vácuo e fluxo de argônio. De acordo com os resultados, a liga Ti-35%Nb-5%Zr do tipo $\alpha+\beta$ apresentou maior dureza e menor resistência à tração do que a liga Ti-35%Nb-10%Zr, do tipo β . Diante das características, a autora conclui que ambas as ligas podem ser utilizadas para a fabricação de implantes dentários.

3.4.2.3 Ligas Ti-Mo

A liga Ti-15Mo, do tipo β , metaestável foi desenvolvida por volta de 1950 para a indústria química, especificamente pela sua resistência à corrosão. Algumas décadas depois, devido às suas propriedades mecânicas associadas à biocompatibilidade, foi inserida como material para utilização em implantes cirúrgicos, tendo requisitos padronizados para este fim pela ASTM 2066. (Marquardt and Shetty, 2005; Oliveira et al., 2007)

Ho et al. (1999) analisaram a liga Ti-Mo, com o teor de 6 a 20%p de Mo quanto as fases presentes, e estrutura cristalina, em função do teor de Mo, e propriedades mecânicas como, dureza, módulo de elasticidade e resistência à flexão. Os resultados, quanto à estrutura encontram-se comparados ao Ticp e ligas de 3 a 5% de Mo na tabela 6.

Tabela 6. Fases e estrutura cristal de Ti e liga Ti-Mo (Ho et al, 1999).

%p Mo	Fase	Estrutura cristalina
Ticp	α'	Hexagonal
3-5	α'	Hexagonal
6	α'/α''	Hexagonal / Ortorrômbica
7,5	α''	Ortorrômbica
9	α''/β	Ortorrômbica /bcc
10-20	β	Ortorrômbica/bcc

As propriedades mecânicas encontradas neste trabalho estão representadas na tabela 7.

Tabela 7. Propriedades Mecânicas das Ligas (Freitas (2005)).

Liga	Propriedades Mecânicas		
	Dureza (HV 200g)	Mod. Elast. (GPa)	Resistência (MPa)
Ti-6Mo	270	70	1480
Ti-7,5Mo	365	55	1400
Ti-9Mo	320	78	1485
Ti-10Mo	347	97	1780
Ti-12,5Mo	348	84	1420
Ti-15Mo	310	70	1380
Ti-17Mo	310	78	1650
Ti-20Mo	305	86	1620

Freitas (2005) realizou a caracterização microestrutural e mecânica da liga Ti-15Mo, obtida por fusão em forno a arco com eletrodo de tungstênio não consumível, e atmosfera inerte de argônio, visando aplicação biomédica. Os resultados mostraram que a temperatura do forjamento apresentou influência direta na microestrutura resultante, e conseqüentemente nas propriedades mecânicas da liga em questão.

Delvat e colaboradores (2008) investigaram a microestrutura, a porosidade residual, propriedades mecânicas e a citocompatibilidade das ligas Ti-Mo, Ti-Ta-Mo desenvolvidas via metalurgia do pó. Soluções sólidas homogêneas foram obtidas com baixa taxa de porosidade residual para as ligas Ti-20Mo, Ti-40Mo, Ti-20Mo-10Ta, Ti-20Mo-20Ta e Ti-20Mo-30Ta. A liga Ti-60Mo apresentou também uma solução sólida homogênea, mas porosidade muito maior e da ordem de 26%-28%. Os testes de compressão mostraram que a liga sinterizada é muito dúctil em comparação com a liga Ti-6Al-4V. Camadas contínuas de tecido eram claramente visíveis em cada superfície das amostras tratadas, indicando excelente citocompatibilidade. A liga Ti-60Mo teve maior adesão celular devido a sua porosidade relativamente alta.

Um estudo recente, realizado por Li et al. (2012) investigou a microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Ti-Mo-Si do tipo β , nas composições em fração atômica de Ti-10Mo-0,5Si, Ti-10Mo-10-1,25Si, Ti-10Mo-1,50Si, Ti-10Mo-1,75Si, fundidas em forno a arco, em vácuo, em temperatura

superior a 3000°C. O tempo de fusão foi 80s para cada amostra. Os resultados mostraram que Ti-10Mo-1,25Si exibiu a maior tensão compressiva e de escoamento entre as amostras estudadas, com módulo de elasticidade de 26,458 GPa e deformação de 31.294%. Ligas com composições acima de 1,25Si exibiram alta tensão compressiva e de escoamento, mas a tensão de fratura diminuiu linearmente. Através dos resultados, o trabalho concluiu que a adição de Si pode melhorar a combinação de propriedades da liga Ti-10Mo para aplicações biomédicas.

3.4.2.4 Ti-Nb-Sn

Experimentalmente, Aleixo (2009) realizou a preparação, processamento e caracterização microestrutural e mecânica de ligas Ti-Nb-Sn tipo β visando a fabricação de dispositivos ortopédicos para implantes. As amostras contendo Ti com teores de 25, 30 e 35% em peso de Nb e 2,4 e 8% em peso de Sn foram preparadas por fusão a arco, homogeneizadas a 1000°C por 8 h e deformadas plasticamente por forjamento rotativo. Em seguida, amostras aquecidas a 1000°C foram resfriadas rapidamente e submetidas a ensaios de calorimetria diferencial de varredura e de difração de raios-X com aquecimento até médias temperaturas, para avaliação da decomposição martensítica. Em seguida, amostras aquecidas no campo β foram resfriadas ao ar, o que resultou em microestruturas com a fase α precipitada na matriz β . Tais amostras foram caracterizadas quanto à microestrutura e comportamento mecânico. Os resultados obtidos indicaram que a decomposição da martensita resulta nas fases β , ω e α . A fase ω atua como substrato na nucleação da fase α . O comportamento mecânico das amostras depende diretamente das fases presentes na microestrutura, bem como de suas frações volumétricas. Amostras resfriadas ao ar exibiram valores de módulo de elasticidade, dureza e limite de resistência à tração superiores aos obtidos com as amostras resfriadas rapidamente, enquanto que a ductilidade se reduziu. O limite de fadiga de amostras resfriadas ao ar é máximo para baixos teores de Nb, e se reduziu com a adição de Sn.

3.4.2.5 Ligas Ti-Nb-Ta-Zr

Elias e colaboradores (2006) caracterizaram as ligas Ti-35,3Nb-5,1Ta-7,1Zr e Ti-41,1Nb-7,1Zr (o Nb substitui a quantia atômica de Ta), quanto às relações entre propriedades, microestruturas e composições. As ligas foram fundidas a arco, e os lingotes foram virados e fundidos 5 vezes para garantir homogeneidade química e passaram por tratamento térmico a 1000°C, por 2 horas, sendo posteriormente resfriados em água (têmpera), forjados a frio e passaram por um segundo tratamento térmico, parecido como o primeiro. As amostras foram observadas por microscopias óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), antes e após o segundo tratamento térmico. Os resultados indicaram a presença de fase β e ω inicialmente para as duas ligas e, após o segundo tratamento térmico, houve recristalização microestrutural na liga Ti-41,1Nb-7,1Zr, que não foi verificada na liga contendo Ta. O estudo das propriedades mecânicas mostrou que as duas ligas possuem características de material elástico-plástico e a liga que contém Ta possui maior valor de dureza.

Tadei et al. (2007) avaliaram a citotoxicidade in vitro e influência do tratamento de solubilização na microestrutura da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta, obtida por metalurgia do pó, a qual foi sinterizada a 1500°C por 2 horas, tratada termicamente a 1100°C por 3 horas, sob vácuo de 10^{-7} Torr. Os resultados indicam padrão microestrutural de grãos β , com precipitados de α nos contornos e no interior dos grãos. A amostra não apresentou citotoxicidade.

3.4.2.6 Ligas Ti-Ta

Zhou et al (2004), estudaram os efeitos do teor de tântalo (Ta) na microestrutura, módulo de elasticidade dinâmico, e propriedades de tensão da liga Ti-Ta para aplicações biomédicas. Os resultados indicaram que as microestruturas são sensíveis ao conteúdo de Ta. As ligas com teor de Ta abaixo de 20% apresentaram estrutura martensítica lamelar HCP (α'), entre 30 e 50% a estrutura é martensítica ortorrômbica em forma de agulhas (α''), com teor de 60% de Ta a estrutura é $\alpha''+\beta$ metaestável e acima deste percentual a estrutura é β metaestável simples. Quanto ao módulo elástico e propriedades de tensão, o

conteúdo de Ta exerce um alto efeito. As ligas de Ti-30%Ta com a fase martensítica α'' e Ti-70%Ta com a fase β metaestável tem menor módulo de elasticidade e boa combinação de baixo módulo e alta resistência, entre todas as composições estudadas, tendo potencial para se tornar candidatas para aplicações biomédicas.

Posteriormente, Zhou et al (2005) estudaram a resistência à corrosão e ao desgaste, e a citotoxicidade de ligas Ti-Ta com teores de Ta de 10, 30 e 70% em massa, em comparação ao Ti-cp e Ti-6Al-4V (ELI) utilizadas em aplicações biomédicas. De acordo com os resultados, pode-se constatar que as ligas Ti-Ta não apresentam citotoxicidade, apresentam maior resistência ao desgaste do que Ti-6Al-4V (ELI), sua estrutura cristalina tem pouca influência sobre sua citotoxicidade e resistência à corrosão, que por sinal é melhorada pelo Ta. Tais resultados evidenciam a superioridade da liga Ti-Ta em relação ao Ti puro ou à liga Ti-6Al-4V(ELI) em aplicações biomédicas.

Zhou e Niinomi (2009) investigaram microestrutura, módulo de elasticidade dinâmico e propriedades de tensão na liga Ti-25Ta, para avaliar a compatibilidade mecânica para aplicações biomédicas. As microestruturas foram examinadas por análise de difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). O módulo de elasticidade dinâmico foi medido pelo método de ressonância de vibração, e as propriedades mecânicas determinadas a partir de ensaios de tração uniaxial. A liga Ti-25Ta apresentou estrutura martensítica ortorrômbica (α'') após o tratamento de têmpera, menor módulo de elasticidade e maior resistência entre ligas Ti-Ta.

3.4.2.7 Ti-Cr-Nb

Experimentalmente, Slokar et al. (2011) avaliaram as propriedades da liga Ti-Cr-Nb com percentual atômico de 60 a 80% de Ti e 10 a 30% de Nb com balanço de Cr e concluíram que a microestrutura das ligas é α/β . As ligas Ti70-Cr10—Nb20, Ti70-Cr20-Nb10 e Ti60-Cr20-Nb20 tem menor módulo elástico, entre 17-50 GPa, elevada resistência à tração entre 1580 a 1700 Mpa, deformação de 75 a 83,5%, e excelente resistência à corrosão.

A tabela 8 lista o Ti e ligas utilizadas como biomaterial para implantes ósseos e respectivas propriedades mecânicas.

Tabela 8. Propriedades mecânicas de ligas de titânio para aplicação biomédica (Niinomi, 1998).

Liga	Tensão (UTS) (Mpa)	(σ_y) (MPa)	Elongação (%)	RA (%)	Modulo E (GPa)	Tipo de liga (estrutura)
Ti Puro grau 1	240	170	24	30	102,7	α
Ti Puro grau 2	345	275	20	30	102,7	α
Ti Puro grau 3	450	380	18	30	103,4	α
Ti Puro grau 4	550	485	15	25	104,1	α
Ti-6Al-4V ELI (recozido)	860-965	795-875	10-15	25-47	101-110	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-4V (recozido)	895-930	825-869	6-10	20-25	110-114	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-7Nb	900-1050	880-950	8,1-15	25-45	114	$\alpha+\beta$
Ti-5Al-2,5Fe	1020	895	15	35	112	$\alpha+\beta$
Ti-5Al-1,5Fe	925-1080	820-930	15-17,0	36-45	110	$\alpha+\beta$
Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd (recozido)	860	790	21	64	89	
(envelhecido)	1109	1020	10	39	103	
Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0,2Pd (recozido)	715	693	28	67	94	$\alpha+\beta$
(envelhecido)	919	806	18	72	99	β
Ti-13Nb-13Zr (envelhecido)	973-1037	836-908	10-16	27-53	79-84	β
TMZF (Ti-12Mo-6Zr-2Fe) (recozido)	1060-1100	100-1060	18-22	64-73	74-85	β
Ti-15Mo (recozido)	874	544	21	82	78	β
Tiadyne 1610 (envelhecido)	851	736	10		81	β
Ti-15Mo-5Zr-3Al (ST)	852	838	25	48	80	β
(envelhecido)	1060-1100	1000-1060	18-22	64-73		
21RX (recozido) (Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si)	979-999	945-987	16-18	60	83	β
Ti-35,3Nb-5,1Ta-7,1Zr	596,7	547,1	19	68	55	β
Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr	911	864	13,2		80	β

3.5 Diamante

3.5.1 Aspectos gerais

O diamante é uma variação alotrópica do carbono, cuja estrutura cristalina, representada pela figura 4, é cúbica compacta, na qual cada átomo de carbono é conectado a outros 4 átomos de C por ligações covalentes, cujo ângulo de ligação é de 109° (hibridação sp^3). Tal arranjo é responsável pela estrutura extremamente rígida do diamante.

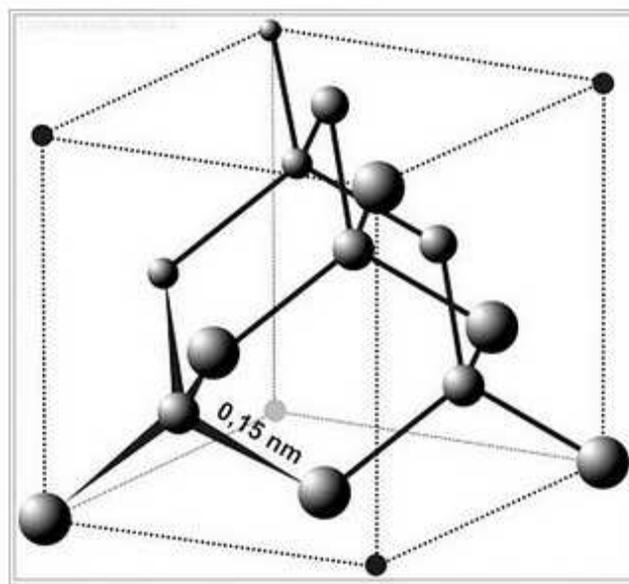


Figura 4. Estrutura cristalina do diamante (Divulgação da Ciência, 2011)

No mercado, é amplamente aplicado na indústria mecânica devido à combinação de propriedades, que podem ser observadas na tabela 9. É utilizado como ferramentas de corte, camada anti-atrito em motores automotivos e aeronáuticos, proteção de superfícies para ambientes agressivos, processamento de vidros, materiais cerâmicos, na indústria odontológica e médica, como brocas rotativas e de ultra-som e dispositivos para implantes (Trava-Airoldi, 1995, 1998)

Tabela 9. Propriedades do diamante (Damasceno, 2000).

Propriedades	Valores
Estrutura cristalina	Cúbica
Densidade	3,51 g/cm ³
Estabilidade química	Inerte em ácidos orgânicos
Dureza vickers Kgf/mm ²	7000-10000+
Índice de refração	2,42
Gap óptico (eV)	5,5
% sp ³	100
Coeficiente de expansão térmica	0,71x10 ⁻⁵ (°C) ⁻¹

3.5.2 Diamante como biomaterial

Nos últimos anos muitas pesquisas têm sido realizadas no âmbito de inserir o diamante como revestimento de biomateriais utilizados em implantes cirúrgicos, devido a algumas de suas propriedades, tais como alta dureza, baixo coeficiente de atrito, resistência à corrosão e ao desgaste, e biotolerância, características consideradas ideais para aplicações em implantes médicos e instrumentos cirúrgicos (Amaral et al 2008).

Por volta de 1970, por deposição química a vapor (CVD) foi produzido um material com as mesmas características e propriedades físico-químicas do diamante natural (Baranauskas, 2003; Rodrigues, 2006). Tal material só foi apresentado como material de implante em 1995, quando experimentalmente Tang e colaboradores constataram, através de testes “*in vitro*” e “*in vivo*”, um alto nível de biocompatibilidade do diamante CVD em superfícies, quando comparado ao titânio e o aço inoxidável. O trabalho constatou menor adesão e ativação de leucócitos na superfície de CVD, sugerindo, assim, que juntamente com a resistência à corrosão e à notável integridade mecânica de diamante CVD, superfícies cobertas por diamantes são altamente desejáveis em aplicações biomédicas.

Desde então o interesse em torno do diamante como biomaterial vem crescendo, e muitas pesquisas sendo realizadas na área de implantes ortopédicos, com estes diamantes sob forma de filmes.

Ali e colaboradores (2000), em um estudo comparativo da adesão do filme de diamante policristalino em substratos de Cr e Ti através de testes de indentação combinados com sinais de emissão acústica, constatou que embora com espessura similar, a melhor adesão ocorreu em Ti.

De acordo com Jakubowski e colaboradores (2004), o diamante nanocristalino (NCD) apresenta maior resistência à colonização bacteriana, quando comparado ao titânio e aço, o que pressupõe o seu uso como material de revestimento para uma nova linha de implantes.

Um estudo realizado por Mitura e colaboradores (2007), demonstrou que partículas em pó de diamante (DPP) possuem alta bioatividade a nível molecular, contestando a idéia de inércia colocada até então. Os resultados indicam que DPP influencia na expressão gênica bem como é capaz de inibir o estresse oxidativo, estresse celular e estresse genotóxico em genes humanos.

Yang e colabores (2009) investigaram a interação de filmes de diamantes nanocristalinos (NCD) e microcristalinos (SMCD) de topografias variadas com osteoblastos em curtos e longos períodos. Em ambos houve adesão e proliferação de osteoblastos, porém com maior proporção em NCD. Após 21 dias, ambos os filmes demonstraram níveis de síntese de colágeno significativamente altos, e deposição de cálcio na matriz extracelular.

As Células Progenitoras Endotelias (EPCs) foram igualmente capazes de se aderir em superfícies tais como o Diamante Nanocristalino (NCD) e o filme composto de diamante ultrananocristalino/ Carbono amorfo (UNCD/a-C). A ligação e o espalhamento das EPCs em filme UNCD/a-C foi mais rápido quando comparado ao NCD. A análise demonstrou que ambas as superfícies foram favoráveis à ligação, proliferação e diferenciação das EPCs em osteoblastos, possibilitando sua utilização como biomaterial de apoio à osteogênese (Ivanova et al, 2010).

Rodrigues (2006) avaliou a biocompatibilidade de tubos de diamante microcristalino (DM) e nanocristalino (DN) produzidos por CVD em filamento quente, através de ensaios “*in vitro*”, em cultura de células VERO, e “*in vivo*”, em

ratos. Os resultados mostraram que ambos não apresentaram citotoxicidade e os tubos DN estimularam mais fortemente a proliferação dos fibroblastos e inclusive a sua produção de matriz extracelular.

3.6 Interface osso/implante e osseointegração

O princípio da osseointegração foi observado pela primeira vez pelo médico sueco Per-Ingvar Branemark, na década de 60 do século passado, quando em pesquisa, introduziu uma câmara de observação revestida de titânio na tíbia de um coelho, e após um tempo, percebeu que esta estava fixada ao osso. Somente em 1985 Branemark inseriu o termo osseointegração e o definiu como a conexão direta, estrutural e funcional entre o osso organizado vivo e a superfície de um implante submetido a cargas funcionais (Branemark, 1969, e 1985)

A osseointegração está diretamente ligada à interação do implante com o tecido. A resposta tecidual ao redor do implante depende da natureza química do material implantado e de suas propriedades de superfície como composição, microestrutura, rugosidade, topografia, entre outras (Kasemo, 1983).

Todo tipo de implante em contato com o meio biológico é determinado por mudanças dinâmicas nas propriedades superficiais que envolve cascata de reações entre o meio biológico e o biomaterial que modula a resposta celular (Puleo, 1999).

O termo interface refere-se à interação existente entre a superfície do implante e os tecidos orgânicos circundantes. O recrutamento celular sobre a superfície do biomaterial é fundamental no processo de osseointegração.

Após inserido o implante, ocorre primeiramente interação da superfície estéril com as moléculas de água, cujas propriedades superficiais influenciam proteínas e outras moléculas que chegam em seguida. A camada de macromoléculas glicoprotéicas e água será determinante como parte do substrato necessário para adesão, proliferação, diferenciação e síntese protéica de células osteoblásticas (Kasemo, 2002; Teixeira, 2004)

Em paralelo, uma série de eventos bioquímicos é desencadeada, começando com alteração do pH tecidual da região, e culminando com a liberação de proteínas e enzimas reguladoras do processo de divisão e

diferenciação celular, entre elas os fatores de crescimento e as citocinas (Teixeira, 2004).

Após receberem um estímulo, as células mesenquimais diferenciam-se em precursoras de osteoblastos, estas transformam-se em osteoblastos que depositam matriz óssea, e uma vez maduros, denominam-se osteócitos, responsáveis pela produção de proteínas da matriz celular não mineralizada, que será subsequentemente calcificada (Mckinney Jr, 1985).

A estabilidade inicial do implante em geral está diretamente ligada ao seu formato e adaptação ao leito receptor (Ericsson et al., 1994).

Segundo Sawase (1998), a porosidade em implantes pode melhorar a estabilidade interfacial entre o biomaterial e o tecido ósseo, uma vez que o aumento da área interfacial entre o implante e o tecido ósseo promove o aumento da resistência à inércia ao movimento do implante no tecido, e permite o abastecimento sanguíneo na superfície do implante. Os poros aumentam a adesão celular e proporcionam uma via de acesso ao crescimento ósseo, podendo reduzir o tempo para a fixação mecânica do implante (Deporter et al., 2002; Kim et al., 2000)

A figura 5 caracteriza a interação de células tronco mesenquimais em uma superfície porosa de Titânio, por coloração computadorizada.

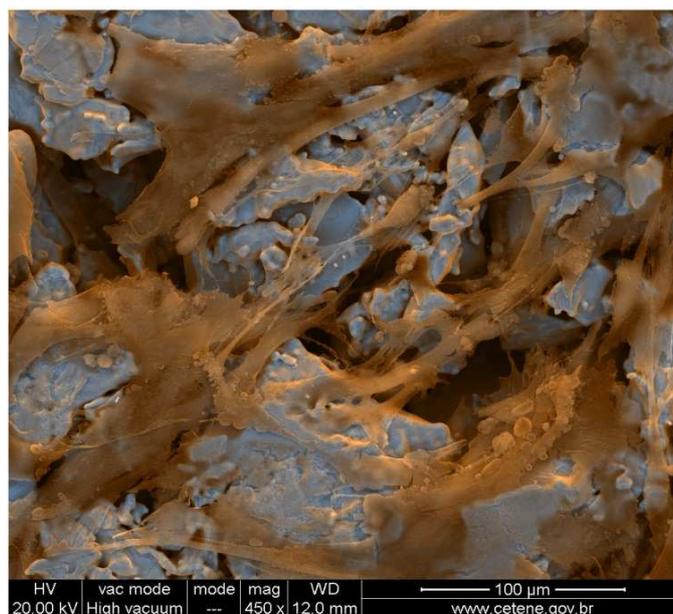


Figura 5. Micrografia da interação célula-titânio em um disco poroso de Ti. Células em marrom, Ti em azul (Corat et al, 2011).

Novais Jr. e colaboradores (2010) fizeram uma revisão da literatura sobre a influência das superfícies de implantes dentais na osseointegração “*in vitro*” e “*in vivo*”. Os resultados obtidos com nano e micro topografias demonstraram que tais topografias são favoráveis ao processo de integração entre células ósseas e a superfície do implante acelerando e aumentando a qualidade do contato implante/osso. O processo de biofuncionalização de implantes tem como objetivo a nova modulação e formação óssea ao redor dos implantes, sendo uma nova proposta para a implantologia.

Buchter e colaboradores (2006) realizaram a avaliação biológica e biomecânica “*in vivo*”, da reação da interface de implantes de Ti puro, cônicos do tipo parafuso. Os resultados indicaram a estabilidade primária com a osseointegração, devido ao contato íntimo do osso com todo o comprimento do implante, como pode ser observado na figura 6.

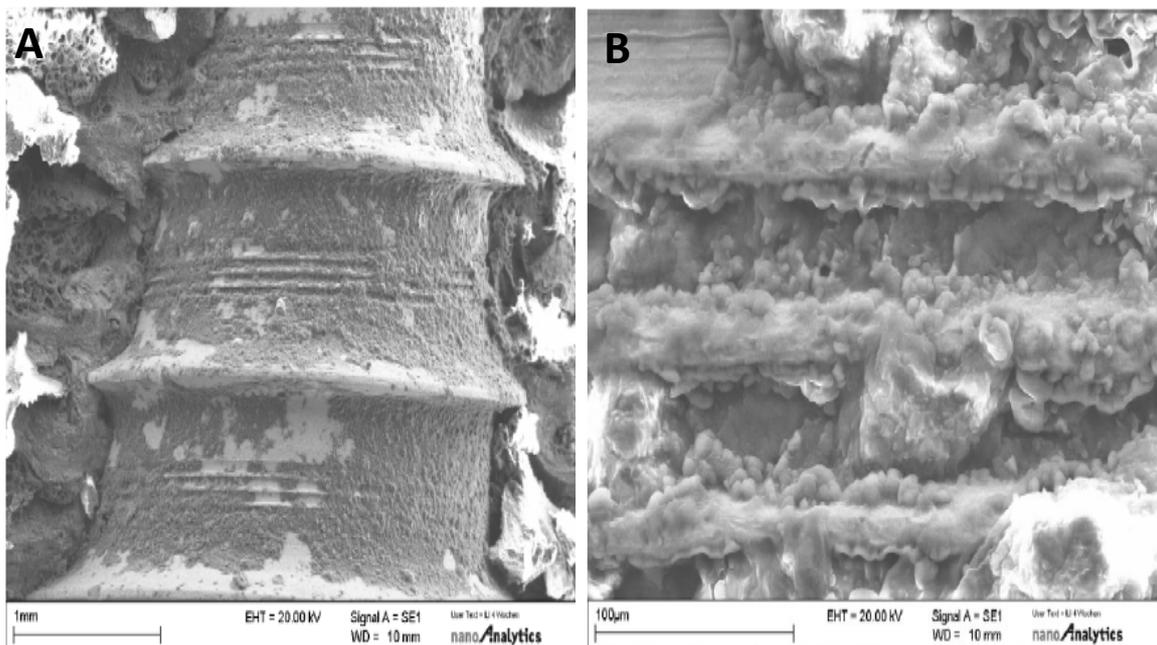


Figura 6. MEV do implante, mostrando a interface implante/osso após 28 dias de osseointegração. (A) em menor aumento e (B) em maior aumento (Buchter et al, 2006.)

Ong e colaboradores. (1996) estudaram o efeito da topografia de superfície em discos de Ti sobre cultura de células osteoblásticas. Os resultados comprovaram que a orientação celular é dependente da topografia, uma vez que

as células localizadas sobre superfícies rugosas apresentavam morfologia mais adaptada do que em superfície lisa.

Considerando os dados oferecidos pela literatura, quanto ao efeito da topografia de superfície sobre a adesão celular em implantes ortopédicos, o presente trabalho propõe um material compósito diamantado, poroso, obtido via metalurgia do pó, buscando otimizar o processo de osseointegração e adaptabilidade da prótese ao leito ósseo.

CAPITULO 4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Neste estudo foram utilizados pós de Ti e de diamante, cujas especificações se seguem:

- Pó de titânio grau 1, de formato irregular, com tamanho médio de partícula de 40 μm e densidade de $4,51\text{g/cm}^3$, fabricado pela Merck (Fig 7). A composição química do pó de Ti, avaliada por EDX e EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) está descrita na tabela 10 e segundo a norma ASTM F 67-06 (2011) citada no item 3.4.2, encontra-se dentro dos limites para a utilização como biomaterial para implante;
- pó de Diamante série Micron + MDA M 0.25, também de alta pureza, formato esférico, com tamanho médio de partícula de $15\mu\text{m}$, densidade de $3,51\text{g/cm}^3$ adquirido junto à empresa Element Six (Fig 8 A). A análise por MEV do pó de diamante em maiores aumentos levou à constatação de que as partículas são na verdade aglomerados resultantes da união de grãos menores, de tamanho $0,25\mu\text{m}$ (Fig.8B).

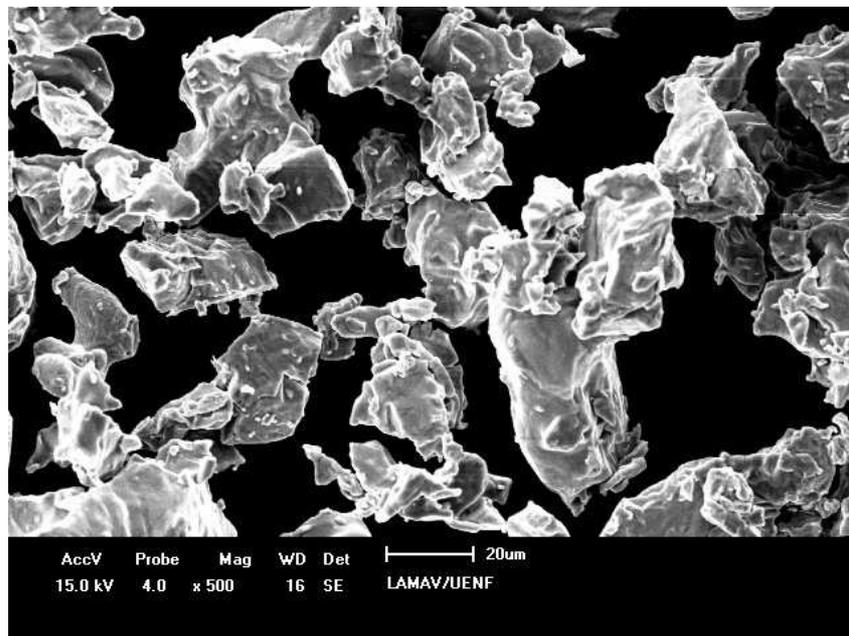


Figura 7. Eletromicrografia do pó de Titânio, em aumento de 500x.

Tabela 10. Composição química do pó de Titânio utilizado neste estudo

Elementos químicos	Percentual
Fe	0,104%
O	0,13%
Ti	Balanço

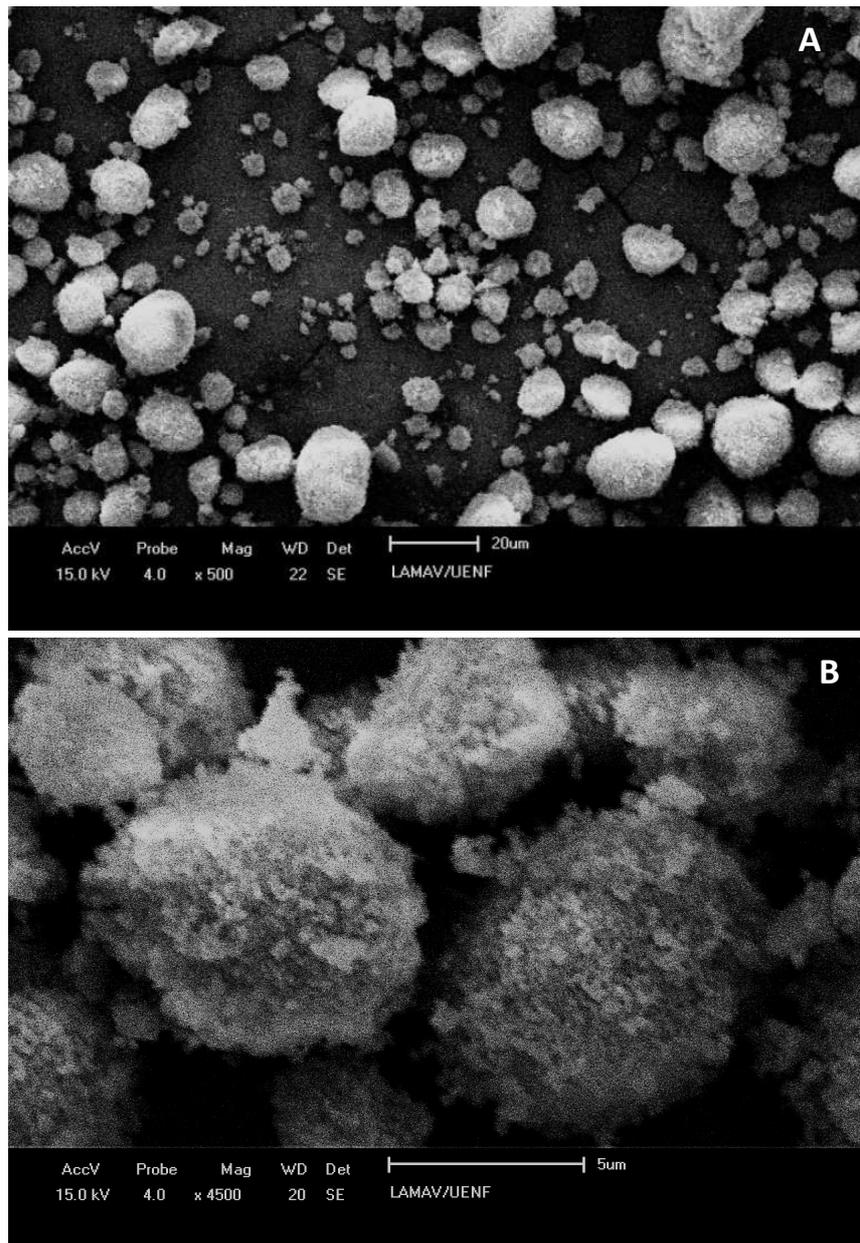


Figura 8. Micrografia do pó de Diamante em aumento de 500x (A), e detalhe dos grãos formando partículas maiores em aumento de 4.500x (B).

4.2 Métodos

4.2.1 Misturas e Amostragem

Os pós de Ti e diamante foram misturados manualmente, equivalentes a amostras com dimensões de 5mm de diâmetro por 4mm de altura, nas seguintes composições:

- Mistura 1: Ti- 2% em peso de diamante (Ti-2%D)
- Mistura 2: Ti-5% em peso de diamante (Ti-5%D)
- Mistura 3: Ti- 10% em peso de diamante (Ti-10%D)
- Amostra 4 : Ti puro

Foram processadas 10 amostras de cada composição para ensaios mecânicos e análises microestruturais.

A cânfora em pó foi utilizada, a 2% em peso das misturas acima, visando maior aglomeração dos pós e lubrificação na etapa seguinte de compactação.

As densidades teóricas dos compósitos foram determinadas a partir da regra das misturas, representada pela equação 1, e o volume das amostras foi determinado pela equação 2. Em seguida foi possível determinar a massa total da mistura de acordo com a equação 3.

$$\rho_T = \frac{m_A + m_B}{\frac{m_A}{\rho_{TA}} + \frac{m_B}{\rho_{TB}}} \quad (\text{eq. 1})$$

Onde: ρ_T é a densidade teórica do compósito

m_A é a massa do elemento A (g)

m_B é a massa do elemento B (g)

ρ_{TA} é a densidade do elemento A (g/cm^3)

ρ_{TB} é a densidade do elemento B (g/cm^3)

$$V = \pi \cdot d^2 \cdot h/4$$

Onde: V é o volume da amostra (eq.2)

d é o diâmetro, (cm)

h é a altura (cm)

$$m = \rho_T \cdot V \quad (\text{eq.3})$$

Onde: m é a massa total da amostra (g)

ρ_T é a densidade teórica (g/cm^3)

V é o volume (cm^3)

As massas de cada constituinte das amostras obtidas neste estudo encontram-se descritas na tabela 11.

Tabela 11. Massas das amostras processadas neste estudo

Lotes de Amostras	Composição	Corpo de prova 5 x 4 mm	
		Massa Ti (g)	Massa D (g)
1	Ti- 2% diamante	0,345	0,007
2	Ti- 5% diamante	0,332	0,017
3	Ti- 10% diamante	0,310	0,034
4	Ti puro	0,354	

4.2.2 Compactações e Sinterizações

As amostras foram submetidas a compactações por prensagem uniaxial em matriz cilíndrica de aço 4340, com orifício de diâmetro de 5 mm, em Prensa manual de 15 toneladas de capacidade, à pressão de compactação de 100MPa, de acordo com condição preconizada por Doi et al. (2009).

Os corpos verdes compactados foram sinterizados a 1250°C por 2 horas, sob vácuo de 10^{-6} mbar, também de acordo com Doi et al.(2009), em forno bp engenharia, tiristorizado, de resistência tubular de SiC, e tubo interno de Al_2O_3 , com bomba de alto vácuo da marca Adixen Packtel 1025 acoplada.

4.2.3 Caracterização

4.2.3.1 Densificação

As medidas de densidade nas amostras sinterizadas foram realizadas pelo método convencional de massa e volume, para o qual utilizou-se um paquímetro digital Mitutoyo de resolução 0,001mm, e uma balança Scaltec de resolução 0,001g. As densidades medidas foram divididas pelas densidades teóricas medidas para cada composição, para a determinação das densidades relativas.

4.2.3.2 Determinação da Porosidade

A porosidade é uma propriedade morfológica definida como a relação entre o percentual de espaço vazio e o volume total de um sólido (Leon and Leon, 1998). Exerce influência sobre as propriedades mecânicas dos materiais e no caso de biomateriais para implantes ortopédicos, também auxilia no processo de osteogênese na interface osso-implante (Vassilis and David, 2005).

A porosidade total das amostras foi calculada pela equação 4:

$$P_T = (1 - \rho_r) \times 100 \quad (\text{eq.4})$$

Onde: P_T é a porosidade total da amostra

ρ_r é a densidade relativa da amostra

4.2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise microestrutural das amostras foi realizada por MEV, utilizando-se elétrons secundários (SE) ou retroespalhados (BSE) (Nagatani et al., 1987).

As amostras ainda sem tratamento metalográfico foram analisadas por MEV em microscópio Superscan/SS500-50 Shimadzu, por SE e por BSE. Foram verificadas: (a) distribuição dos diamantes na matriz de titânio, (b) morfologia e (c) interconectividade dos poros formados e a adesão entre titânio e diamantes.

Após a preparação metalográfica, as amostras foram verificadas novamente por MEV e realizada análise de elementos químicos por EDS.

A análise por EDS é uma técnica não destrutiva, que permite obter o mapa composicional da região em observação, bem como elementos químicos em pontos isolados, de acordo com a necessidade do observador. É possível determinar a composição de regiões com até 1 μm de diâmetro, devido a identificação dos raios-X emitidos pela amostra quando da interação com o feixe eletrônico detectados neste caso por medida de suas energias (Maliska, 2012).

4.2.3.4 Preparação Metalográfica

As amostras foram submetidas a embutimento à quente em baquelite para facilitar o manuseio durante as etapas de lixamento e polimento.

Após o embutimento, as amostras foram lixadas manualmente sob fluxo constante de água na sequência de lixas de 180, 220, 320, 400, 600 e 1000 mesh, alternando o sentido da amostra em 90° a cada troca de lixa, o que promove a eliminação dos riscos da etapa anterior garantindo maior planificação da superfície.

Em sequência efetuou-se o polimento manual das amostras, pressionando-as sobre um pano fixado em superfície plana, utilizando como substância abrasiva a alumina em solução aquosa (Al_2O_3), granulometria 1 μm . Cada etapa da preparação metalográfica foi observada em microscópio Olympus, em iluminação por campo claro, após limpeza da amostra com água e secagem em ar frio.

4.2.3.5 Microscopia Óptica

Após o polimento as amostras foram observadas em Microscópio Óptico Neophot-32, e fotografadas por sistema computadorizado a partir de vídeo-câmera acoplada ao microscópio. Além da microestrutura, foram obtidas imagens das indentações produzidas pelo ensaio de dureza Vickers (HV), em diferentes aumentos.

4.2.3.6 Difractometria de Raio X

O processo de grafitação do diamante (transformação do diamante em grafite) inicia-se por oxidação, nesta proposta a sinterização ocorreu em alto vácuo (10^{-6} mbar) não sendo esperados indícios de grafitação. Ainda assim, para fins de constatação foram realizadas análises por Difração de Raio-x para caracterização qualitativa do material.

As análises foram realizadas em um difratômetro Shimadzu 7000, que utiliza a radiação $\text{CuK}\alpha$, com filtro de níquel. Os parâmetros utilizados foram: voltagem de 35 kV, corrente de 40 mA, ângulo 2θ variando de 25 a 90° com passo de $0,02^\circ$ e tempo de 1 segundo. A baixa velocidade foi proposital, para obtenção de um resultado de alta qualidade, suficiente para que se possa observar se houve transformação de diamante em grafite, caso este último tenha se formado durante a sinterização, mesmo que em pequena quantidade. Aspecto importante é a verificação da possível formação de compostos entre Ti e C (do diamante), além de alguma oxidação do Ti.

4.2.3.7 Ensaio de Dureza Vickers (HV)

A dureza é uma propriedade mecânica que expressa a resistência de um material à deformação plástica, pode ser medida por diversos métodos que geram escalas diferentes. Uma destas escalas é a Vickers, cujo ensaio é aplicável a todos os materiais metálicos com quaisquer durezas, especialmente materiais muito duros, ou corpos-de-prova pequenos e irregulares (Garcia *et al.*, 2000).

A dureza Vickers (HV) das amostras processadas neste estudo foi determinada empregando um durômetro Pantec RBS, com carga de 2Kgf, utilizando 3 amostras por composição com 10 indentações cada.

4.2.3.8 Avaliação do desgaste por abrasão

Os ensaios comparativos de desgaste nos compósitos Ti-diamante, e em Ti puro, sinterizados, foram realizados num abrasímetro modificado, marca arotec-

Aropol E, disponível no LAMAV/CCT/UENF. As amostras foram acopladas ao mandril verticalmente a um disco de granito, em suporte com fixador. Foi utilizada rotação de 100RPM do disco de granito e empregada uma carga vertical de 475g, durante 5 minutos. Uma vez posicionada sobre o disco de granito, a amostra se manteve fixa em uma linha perimetral $\rho = 471\text{mm}$, sob vazão de água de 0,5L/min.

O material para par de atrito foi um granito cinza, com estrutura orientada, de granulometria grossa, variando de 4 a 20mm, petrograficamente classificado como biotita monzogranito, contendo 32% de quartzo, 31% de microlina micropertítico, 245 de plagioclásio, 11% de biotita e 2% de acessórios. Apresenta massa específica de $2,67\text{g/cm}^3$, absorção de água de 0,35% e porosidade total de 0,93%. As dimensões do disco deste granito são: 220mm de diâmetro, com altura de 1,5cm.

Todas as amostras foram pesadas antes e após cada ensaio em balança digital Scaltec de precisão 0,0001g, para medir a variação de massa, obtida pela equação 5. A intensidade do desgaste linear (IDL) sofrido por cada amostra foi determinado via equação 6.

$$\Delta M = m_i - m_f, \text{ (g)} \quad (\text{eq.5})$$

Onde: ΔM é perda de massa em gramas;

m_i é a massa inicial da amostra;

m_f é a massa final da amostra.

$$IDL = \Delta M / (t.v), \text{ (mg/m)} \quad (\text{eq.6})$$

Onde: t é o tempo de duração do ensaio;

v é a velocidade linear do corte.

4.2.3.9 Ensaio de compressão

Ensaio de compressão convencional foram realizados em máquina de ensaio universal, da marca Instron, modelo 5582, a uma velocidade de 1mm/min. Foram registrados os resultados de tensão limite de escoamento, que terão como significado o efeito do endurecimento por dispersão dos diamantes na matriz de Ti.

Os módulos de elasticidade foram determinados a partir da região elástica dos compósitos diamantados e do TiCp.

Para estes ensaios foram confeccionados corpos de prova cilíndricos, de 7mm de diâmetro e 11mm de altura. Foram feitas três amostras por composição seguindo o mesmo roteiro adotado, descrito nas seções 4.1 a 4.2.2.

4.2.8 Ensaio de citotoxicidade “in vitro”

4.2.8.1 Cultura de células VERO

As células VERO, constituem uma linhagem celular do tipo fibroblastos originários de rim de Macaco Verde Africano (*Cercopithecus aethiops*), é recomendada pela norma ISO 10993-5 para teste de citotoxicidade “in vitro” (Fig 9), por isso a utilização neste trabalho.

As células VERO foram adquiridas no Laboratório de Biologia Celular e Tecidual (LBCT), do Centro de Biociências e Biotecnologia (CBB) da UENF, no qual foram realizados os ensaios.

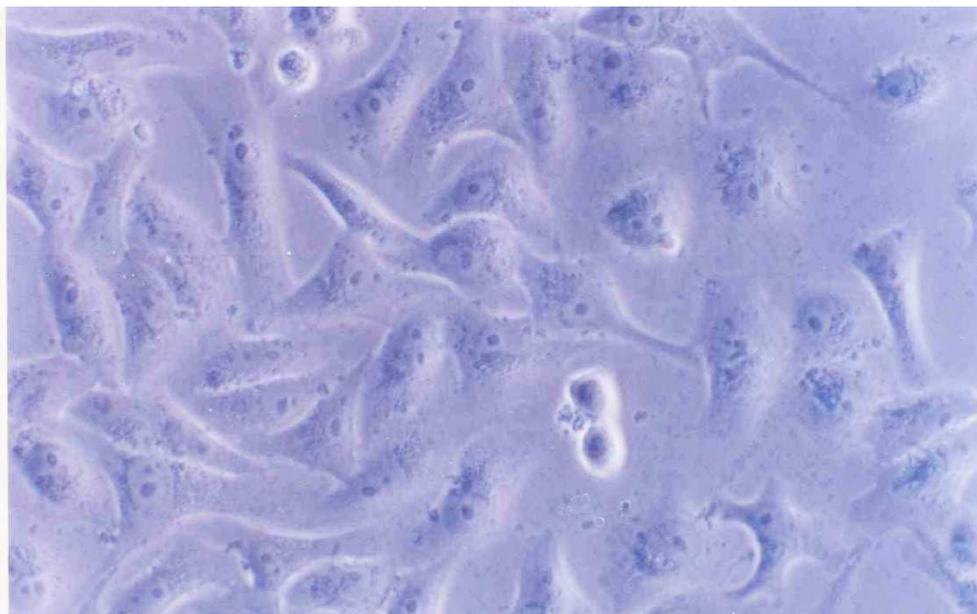


Figura 9. Imagem de células VERO, cultivadas em meio Ham-F10, em contraste de fase. Aumento de 400x. (Rodrigues, 2006).

As Células VERO foram mantidas em garrafas de cultura de 25mm² contendo meio DMEM suplementado com 5 % de SFB, mantidas em estufa com 5% de CO₂, a 37°C, por 48h. No momento das análises de toxicidade as células foram retiradas da garrafa por tripsinização (0,25% de tripsina), diluídas em 1ml de PBS, contadas em hemocitômetro (câmara de Neubauer), na proporção de 10µl da solução de células para 90µl de líquido de contagem, em microscópio óptico, diluídas em meio DMEM e transferidas para placas de 96 e 24 poços, contendo os tratamentos desejados.

4.2.8.2 Conteúdo de Lactato Desidrogenase (LDH)

A citotoxicidade ou morte celular pode ser determinada pela integridade da membrana plasmática. A enzima intracelular lactato desidrogenase (LDH) é liberada rapidamente para o meio de cultura quando essa membrana é danificada. Essa enzima converte piruvato à lactato, consumindo NADH (forma reduzida da coenzima Nicotinamida-Adenina-Dinucleotídeo). Tal consumo medido cineticamente no sobrenadante relaciona-se à liberação de LDH. Portanto a viabilidade celular é inversamente proporcional à quantidade de LDH liberado (Garcia 2000).

As células foram plaqueadas na densidade de 8×10^4 céls/ml, em placas de 96 poços, contendo ou não amostras de Ti e Ti2%D, sendo utilizado como controle negativo para toxicidade (CN) as próprias células, e como controle positivo (CP) células pré-tratadas com 1% de triton X100 (Fig 10). A dosagem de LDH foi realizada utilizando o kit comercial da marca Doles (Doles reagentes, Goiânia, Brasil), no qual transferiu-se 20 μ l do sobrenadante das amostras levados a reagir com 5 μ l de alumínio férrico em cada poço e 100 μ l de substrato, incubando por 3min à 37°C. Em seguida acrescentou-se 100 μ l de NAD e 100 μ l da solução estabilizadora, após incubação de 5min a 37°C, mediu-se imediatamente a absorvância a 420nm em leitor de microplacas Versa Max/ Molecular Devices.

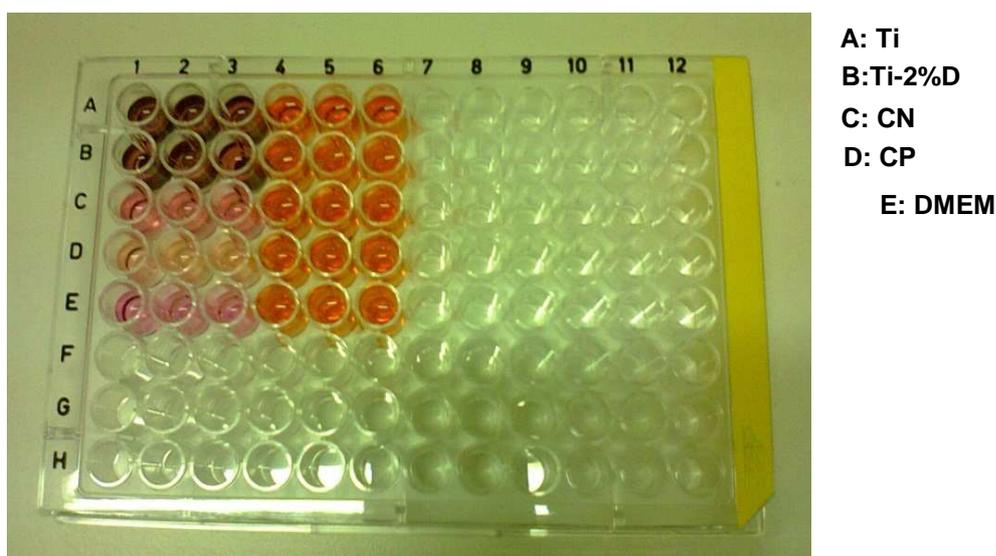


Figura 10. Imagem de placa utilizada no experimento, incubada com reagente para leitura de LDH

Os resultados obtidos quanto ao conteúdo de lactato desidrogenase, foram submetidos à análise estatística por ANOVA.

4.2.8.4 Análise Ultraestrutural (MEV)

As amostras de Ti e Ti-2%D foram dispostas sobre lamínulas de vidro em placa de poliestireno, de 24poços, em DMEM suplementado com 5% de soro fetal

bovino. Em seguida foram inoculadas células (6×10^4 /ml). A placa foi mantida em estufa por 24 horas a 37°C e, em seguida, as amostras foram retiradas da placa, bem como as lamínulas, fixadas em glutaraldeído 2,5% (em tampão cacodilato de sódio 0,1M, pH 7,2), pós-fixadas com tetróxido de ósmio 1% em H₂O (Sigma), desidratadas em quantidades crescentes de etanol (30%, 50%, 70%, 90% e 100%), secas em equipamento de Ponto Crítico Baltec CPD-030, utilizando-se CO₂ e submetidas à metalização com platina em Sputter Baltec SCD-050.

Posteriormente as amostras preparadas foram observadas por MEV, em microscópio Shimadzu Superscan/SS500-50, no LAMAV/CCT/UENF.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Distribuição de diamantes no compósito

Através de MEV, por elétrons secundários, foi possível observar aglomerados com rugosidade característica ao longo das superfícies dos compósitos, sem tratamento metalográfico (fig 11- B a D) inexistentes na amostra de Ti puro (fig 11 A). Pela técnica BSE foi possível identificar a presença de diamantes nestes aglomerados (partes mais escuras), em cujas proximidades o Ti sofre aparente alteração morfológica, apresentando textura rugosa (Fig 11 F a H).

As partículas de pós de diamante se aglomeraram em alguns pontos da amostra (má dispersão), o que caracteriza a distribuição não uniforme dos mesmos, fato que pode ser atribuído ao processo de mistura, que sendo manual não resultou em distribuição homogênea do diamante na matriz de Ti. Uma possível solução proposta para trabalhos futuros é o processamento da mistura por moagem, preferencialmente de alta energia, sob atmosfera de argônio, considerando a alta reatividade do Ti com o oxigênio.

Um moinho de alta energia promove a colisão de esferas em alta velocidade com as partículas de pós dentro de um recipiente, gerando um mecanismo simultâneo de soldagem e de fratura dos pós, mantendo-os no estado sólido, o que permite produzir partículas com estrutura interna refinada distribuídas de forma homogênea no compósito. Argônio de alta pureza é o gás inerte mais comumente utilizado para prevenir a oxidação e contaminação dos pós (Coelho, 2001).

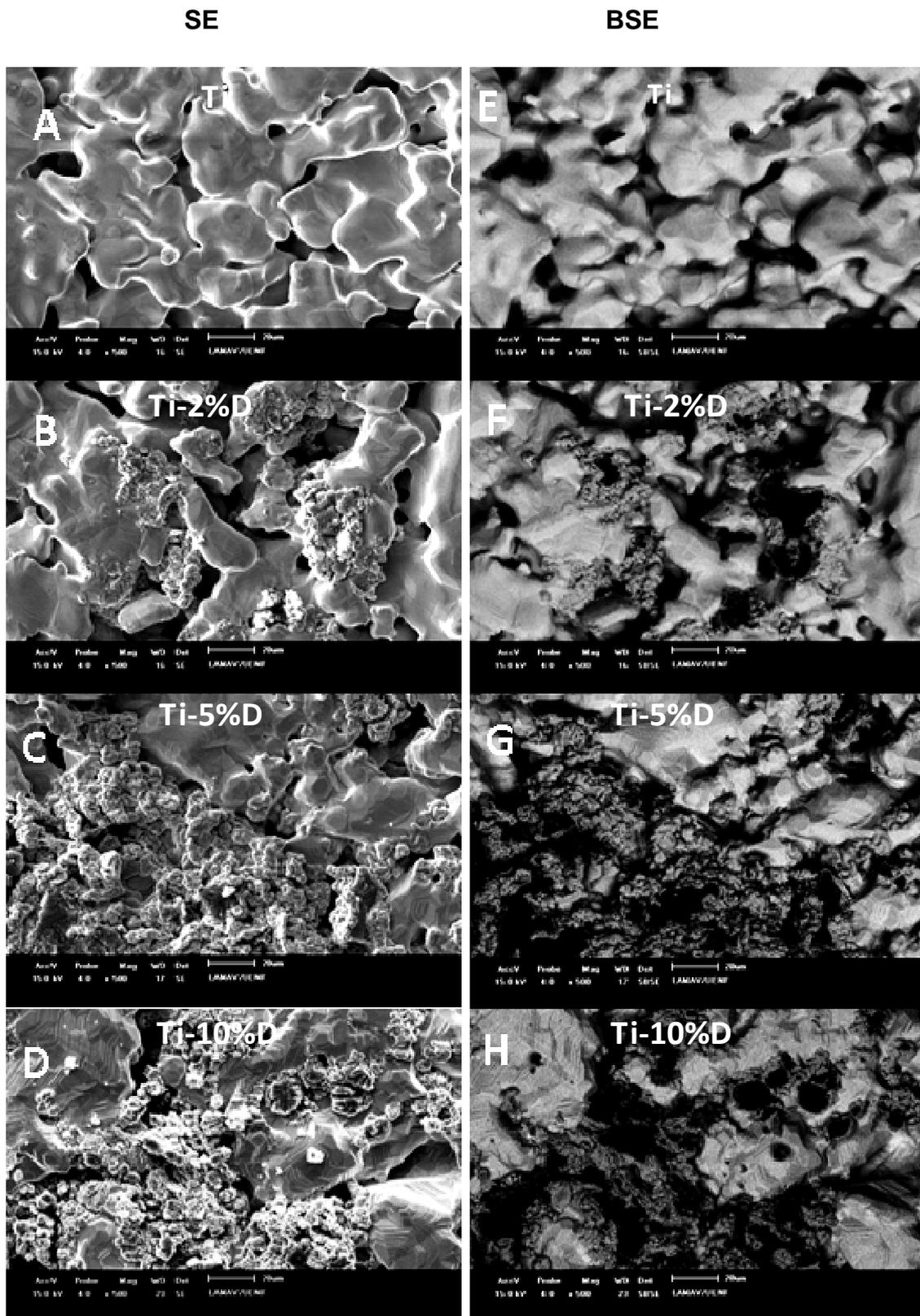


Figura 11. Micrografias de varredura da superfície de topo das amostras sinterizadas sem tratamento metalográfico, realizadas por SE (A, B, C e D), e BSE (E, F, G e H) em aumento de 500x .

A análise pontual por EDS das amostras polidas confirmou que as regiões mais escuras (identificadas pela técnica BSE) correspondem, de fato, a diamante. Os pontos 1, 2 e 3 analisados na figura 12 A tratam-se respectivamente dos elementos: carbono, Titânio+Carbono e titânio, observados nos espectros correspondentes. A região à esquerda dos pontos 1 e 2, marcada pela circunferência laranja foi ampliada (Fig 12 B), possibilitando observar em detalhes uma área de contato entre Diamante e Titânio, que caracteriza a aparente alteração morfológica na interface, atribuída às frentes de formação de TiC (carbeto de titânio), visível ainda após o polimento, e um aglomerado das partículas de diamante na amostra.

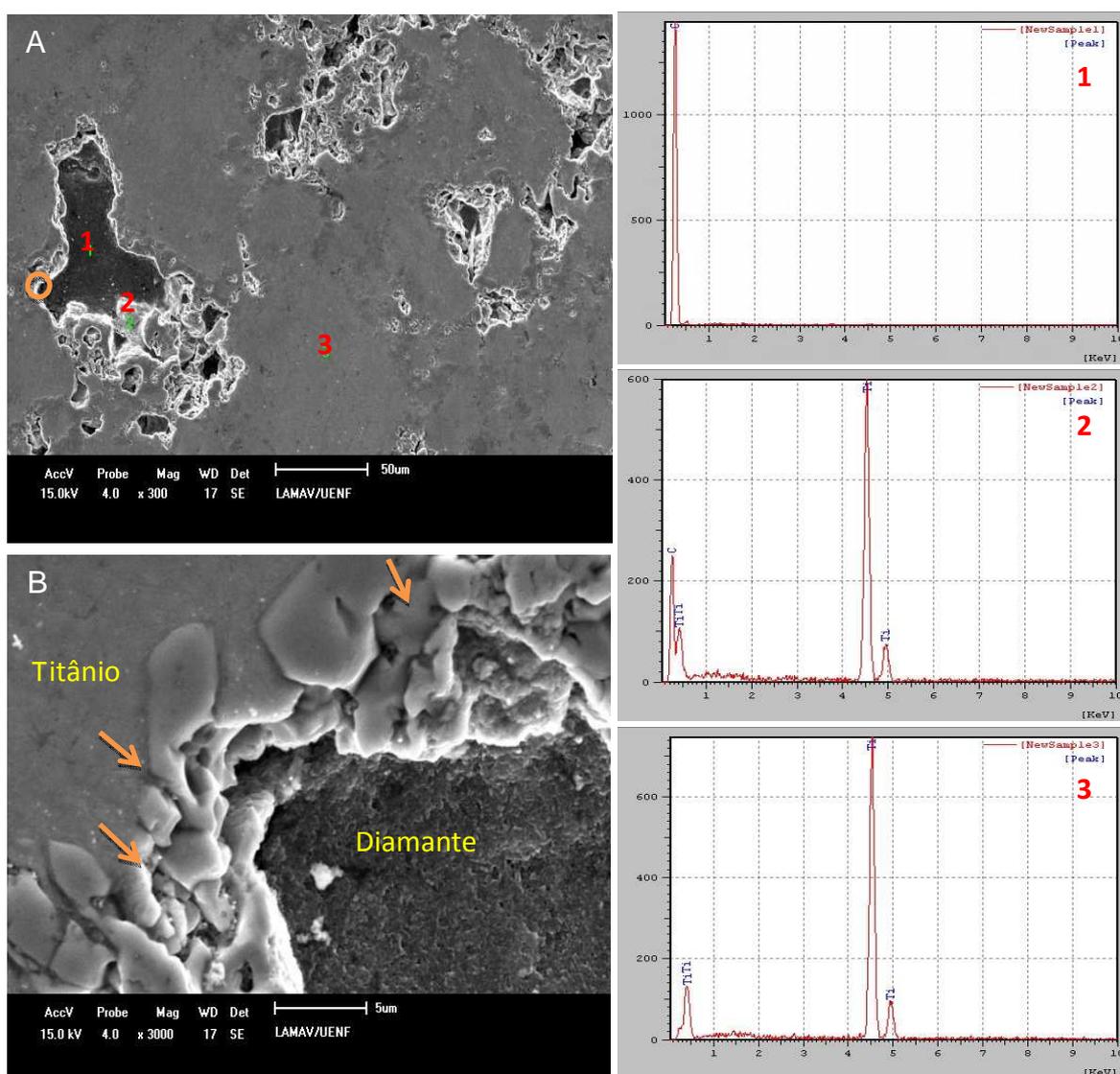


Figura 12. Superfície polida do composto Ti-5% Diamante com marcação de pontos analisados por EDS (A), em aumento de 300x, com respectivos espectros à direita. B- Ampliação da área circulado na imagem A, em aumento de 3000x. As setas indicam a presença de TiC nas proximidades do diamante.

5.2 Densificação

A tabela 12 mostra a densidade das amostras sinterizadas obtidas neste estudo. Era esperada a diminuição gradual da densidade real à medida que aumentasse a concentração de diamantes nos compósitos, uma vez que a densidade do diamante ($\rho = 3,51\text{g/cm}^3$) é menor que a do Titânio ($4,51\text{g/cm}^3$). Neste caso a alteração na densidade do compósito Ti-5% diamante pode ser atribuída à ausência de homogeneidade na mistura, onde regiões ricas em Ti sinterizam mais que regiões ricas em diamante.

Tabela 12. Densidade das amostras sinterizadas

Amostras	ρ teórica (g/cm^3)	ρ real (g/cm^3)	ρ relativa (%)
Ti puro	4,51	$3,504 \pm 0,02$	77,70
Ti-2%Diamante	4,48	$3,167 \pm 0,03$	70,70
Ti-5 %Diamante	4,45	$3,274 \pm 0,06$	73,60
Ti-10%Diamante	4,38	$3,054 \pm 0,05$	69,70

Bottino e colaboradores (2008) encontraram densificações de 68 e 88%, para a liga Ti-13Nb-13Zr, sinterizadas a $1000^\circ\text{C}/5\text{h}/10^{-7}\text{torr}$ e $1300^\circ\text{C}/3\text{h}/10^{-7}\text{torr}$, respectivamente. Nas amostras sinterizadas a 1000°C , os poros apresentaram tamanho entre 50 e $100\mu\text{m}$, favorável à osseointegração. Do ponto de vista da densificação, os valores obtidos estão na mesma ordem de grandeza dos obtidos por Bottino et al., 2008.

5.3 Porosidade

A tabela 13 apresenta os resultados das medidas de porosidade obtidas neste estudo. Os valores médios de porosidade são similares aos apresentados em estudo realizado por Oh e colaboradores (2002), que juntamente com um

estudo posterior (2003), indicam que a porosidade pode controlar o modo de elasticidade, e tem influência sobre a tensão de escoamento e resistência de ligas de Ti obtidas por metalurgia do pó, de forma que tais propriedades tendem a baixar à medida que a porosidade aumenta. Os mesmos estudos demonstram que à porosidade de aproximadamente 30%, o módulo de elasticidade do Titânio é bem próximo ao do osso cortical humano. Desta forma, os valores de porosidade apresentados na tabela 13 podem ter influência significativa em determinadas propriedades biomecânicas, para as quais o material está sendo desenvolvido.

Tabela 13. Porosidade relativa das amostras sinterizadas a 1250°C.

Amostras	Porosidade (%)
Ti puro	22,30±0,05
Ti-2%Diamante	29,30±0,06
Ti-5 %Diamante	26,40±0,08
Ti-10%Diamante	30,30±0,03

A figura 13 apresenta resultado da análise microestrutural realizada por microscopia óptica, nas amostras sinterizadas a 1250°C, em sua superfície, sem preparação metalográfica. Verificou-se a distribuição de porosidade em toda a superfície do material, sendo difícil distinguir os poros das partículas de diamante nos compósitos. Uma visualização mais detalhada da disposição dos poros na superfície das amostras foi obtida por MEV (Fig. 14).

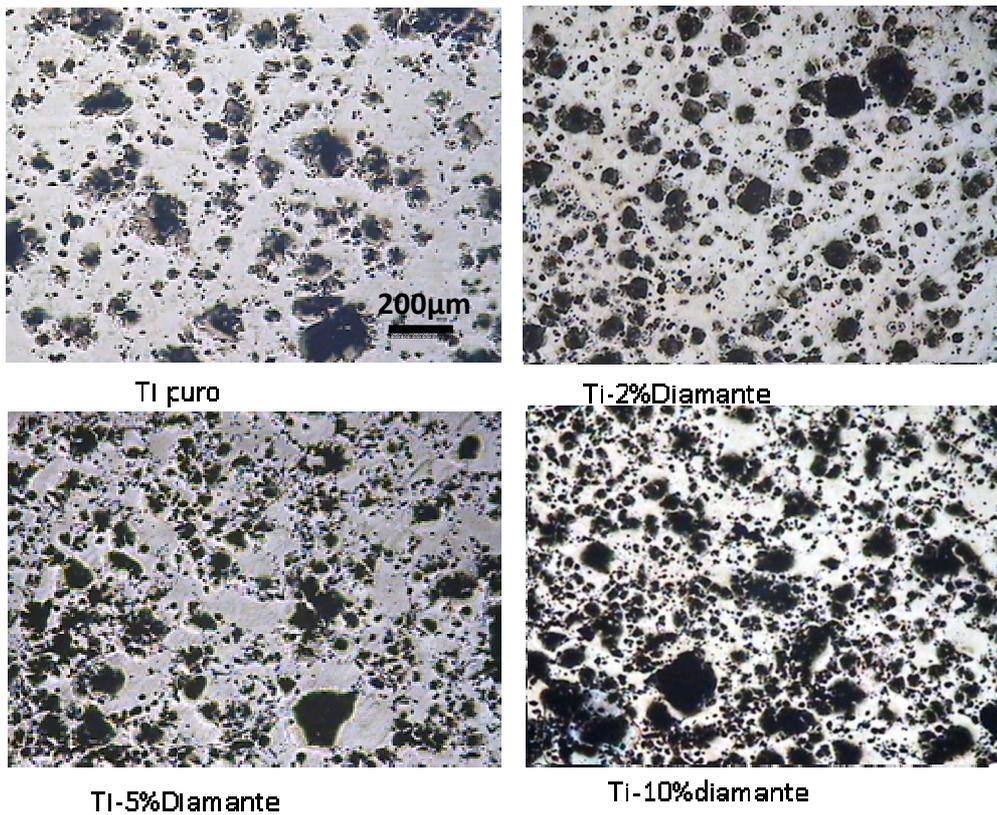


Figura 13. Micrografias obtidas por microscopia óptica das superfícies polidas das amostras.

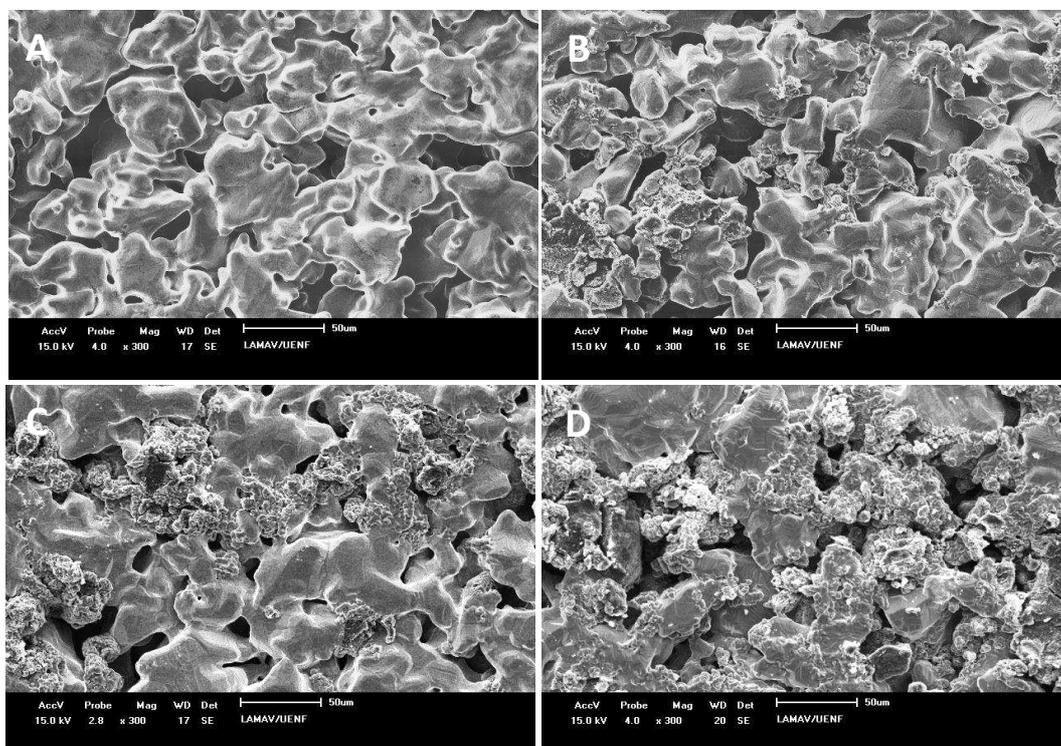


Figura 14. Superfícies dos materiais analisados por MEV. A- Ti, B- Ti-2%D, C- Ti-5%D, D- Ti-10%D em aumento de 300x.

Os poros formados não apresentam forma esférica, possuem alguns cantos pontiagudos e estes se propagam para o interior do material, como o poro evidenciado na figura 15, com diâmetro médio de aproximadamente 40 μm , o qual é um exemplo geral das amostras produzidas, indicando que a porosidade, obviamente não se restringe apenas à superfície da amostra. Entretanto, a maior parte das superfícies do poro são suaves.

Segundo Hulbert e colaboradores (1970), e Li e colaboradores (2001), este tipo de poro, conectado com o exterior do material denomina-se poro aberto e estes canais interconectados nos poros abertos, do ponto de vista biológico, possibilitam o espaço para a manutenção vascular necessária para a mineralização do tecido ósseo.

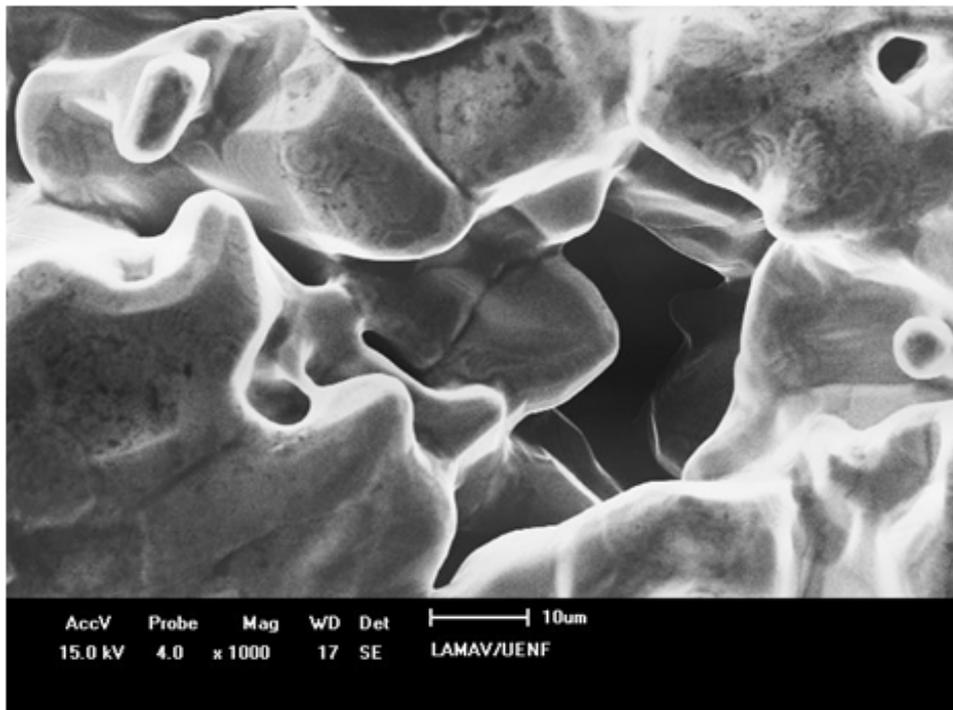


Figura 15. Poro evidenciado na superfície de Ti (sem tratamento metalográfico) em aumento de 1000x.

Pesquisas indicam que o tamanho e volume de poros exerce influência direta sob o crescimento ósseo. Segundo Hulbert e colaboradores (1970), o tamanho mínimo de poro para o crescimento interno do osso mineralizado é em torno de 100 μm . No entanto, segundo afirmação de Gomes (2004) poros de

diâmetro pequenos são preferíveis por terem uma alta área de superfície por volume, contanto que o tamanho do poro seja maior que o diâmetro da célula, normalmente entre 10 e 15 μm , no caso da célula osteoblástica. Estudos realizados por Takemoto e colaboradores (2005) afirmam que poros com aproximadamente 30 μm possibilitam a ocorrência de crescimento ósseo.

Neste trabalho Mo e MEV mostram que, de uma forma geral, as amostras apresentaram tamanhos de poros entre 5 e 50 μm .

5.4 Análise Estrutural por difração de Raio-X

O difratograma de raios-x representado na figura 16 refere-se à amostra de Titânio puro, a qual contém apenas Ti α hexagonal, o que sugere que não ocorreu oxidação da superfície da amostra de Ti após a sinterização, e se ocorreu, foi em escala muito pequena, considerando a margem de erro de 3% a 5% da técnica de difração de raios-x. Isto indica que o vácuo de 10^{-6} mbar foi eficiente. Deve-se considerar que segundo Kasemo (1983), um filme de TiO_2 superficial é benéfico à bioatividade.

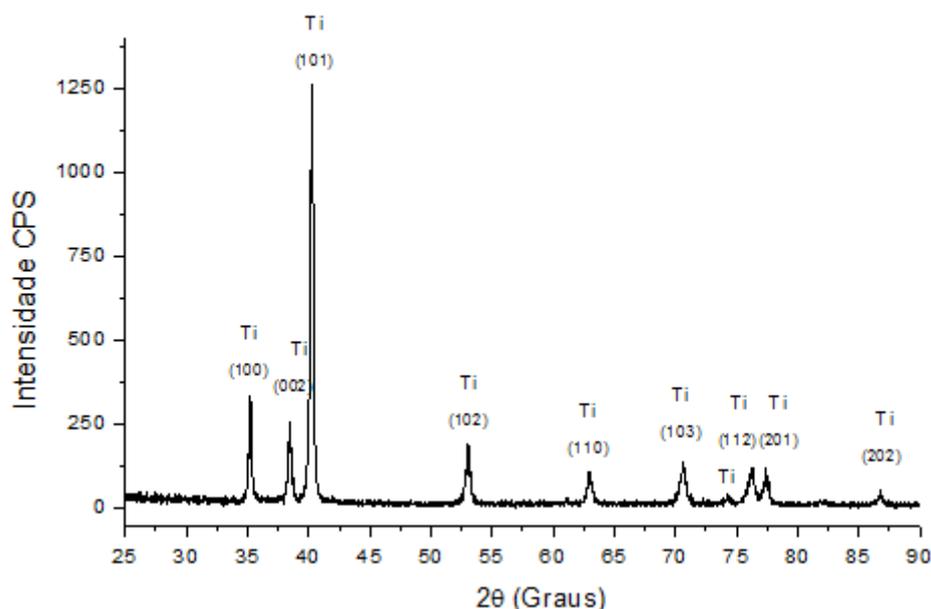


Figura 16. Análise por raios-x da amostra de Ti sinterizada a 1250°C.

A figura 17 mostra o difratograma obtido na análise da amostra Ti-2%D, segundo o qual podemos observar, além dos picos característicos de Ti α

(hexagonal), picos relativos ao aparecimento do carbeto de titânio (TiC). O TiC é produto da reação dos átomos de Ti com os átomos de carbono do diamante em altas temperaturas, uma vez que o Ti é altamente reativo com o C.

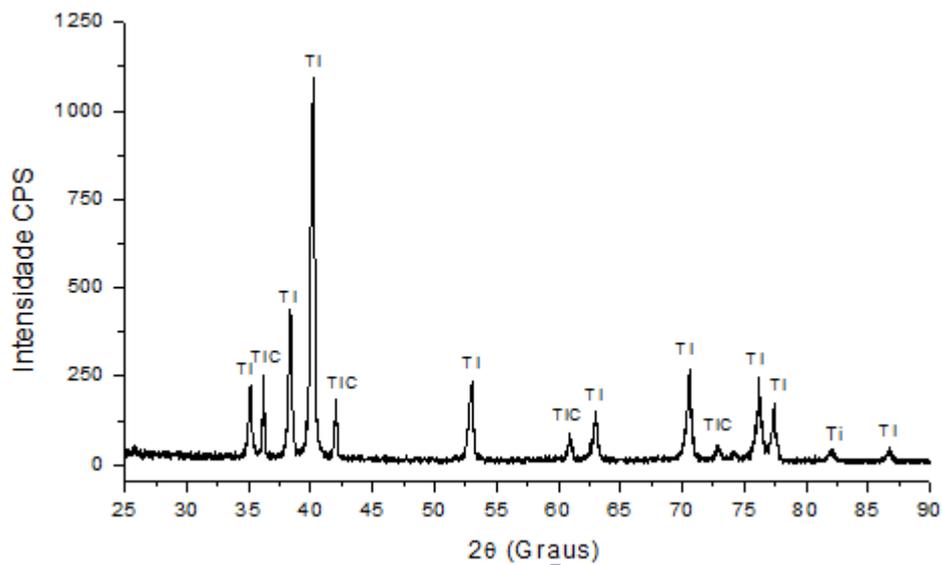


Figura 17. Análise de raios-x do compósito Ti-2%D sinterizado a 1250°C.

No difratograma mostrado na figura 18 correspondente a análise da amostra Ti-5%D, observa-se aumento na intensidade dos picos de TiC e o surgimento de diamante em relação ao Ti-2%D, o que é atribuído ao aumento do percentual de diamantes no compósito.

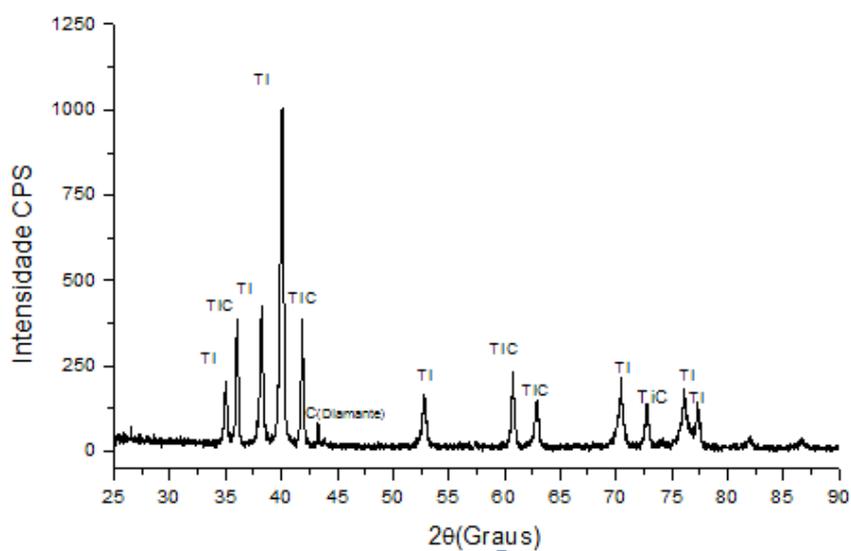


Figura 18. Análise de raios-x do compósito Ti-5%D sinterizado a 1250°C.

A figura 19 representa o difratograma obtido da análise do compósito Ti-10%D, no qual os picos de TiC encontram-se em maiores intensidades quando comparados aos demais compósitos, o que é de se esperar, pois para maiores quantidades de diamante (átomos de carbono), maiores quantias de TiC são também formadas.

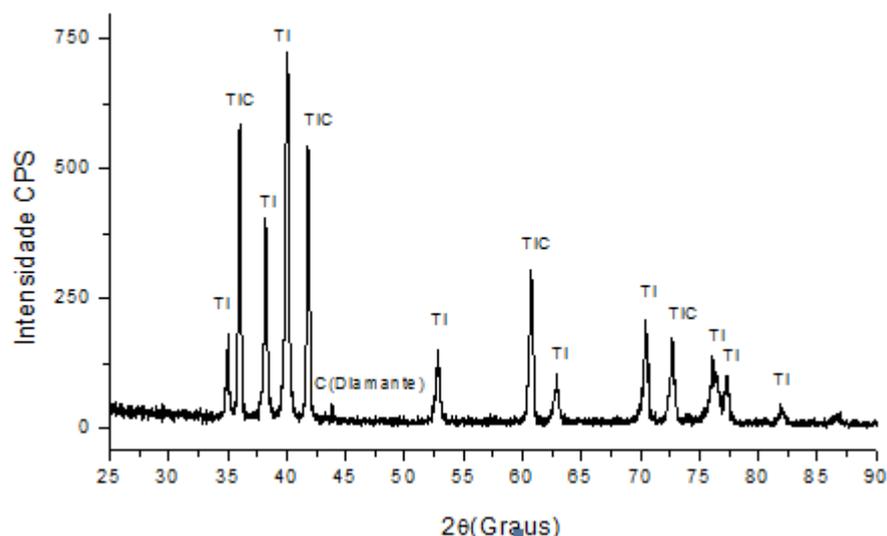


Figura 19. Análise de raios-x do compósito Ti-10%D sinterizado a 1250°C.

É muito importante informar que o TiC formado é um filme sobre os diamantes. Esta afirmação está fortemente baseada nos resultados de EDS mostrados na figura 12, onde observa-se que, para uma amostra lixada e polida, o filme (“casca”) de TiC sobre os diamantes é removida, de forma que o ponto 1 de EDS comprova ter apenas diamante (vide figura 12A e espectro de EDS do ponto 1). Já na interface, respectiva ao ponto 2, há forte indício da presença de TiC.

Considerando que a técnica de difração de raio-x não capta elementos em percentual inferior a 3%, é possível afirmar que não há indícios de grafitação extensiva, o que é muito positivo, uma vez que a reação reversa do diamante na estrutura do grafite comprometeria as propriedades mecânicas do material e consequentemente sua aplicabilidade como prótese ortopédica.

Os difratogramas apresentados foram analisados de acordo com os padrões cristalográficos retirados do software JCPDS, em anexo.

5.5 Dureza Vickers

Os valores médios de dureza encontrados nas amostras encontram-se descritos na tabela 14.

Tabela 14. Dureza HV das amostras

Amostras	HV (kgf/mm³)	Erro Absoluto (Kgf/mm³)
Ti puro	145	36,6
Ti-2%Diamante	147	25,6
Ti-5 %Diamante	136	32,6
Ti-10%Diamante	142	43,4

Pela visualização das impressões deixadas pelo penetrador durante o ensaio de dureza, é possível corroborar os dados de dureza apresentados, evidenciando que a menor impressão é obtida no compósito Ti-2%D, o que caracteriza maior resistência à penetração, portanto maior dureza (Fig 21).

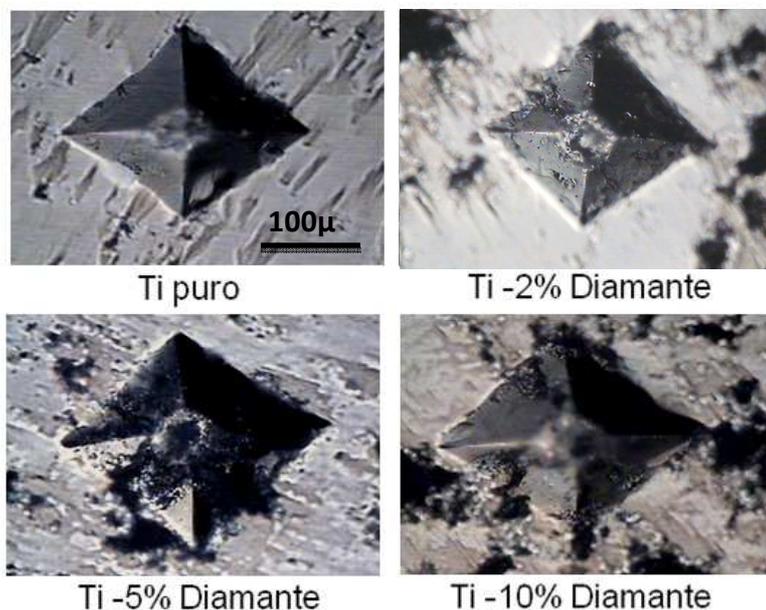


Figura 20. Fotomicrografia das identações formadas a partir do ensaio de dureza, em aumento de 125X.

Segundo Yoshimura e colaboradores (2005), em geral as propriedades mecânicas de materiais porosos diminuem com o aumento da porosidade. Neste trabalho observou-se que à medida que foi acrescentado 2% de diamante na

matriz de Ti, o material ficou um pouco mais poroso, porém o valor médio de dureza não baixou.

Este fato pode ser justificado pelo endurecimento por dispersão das partículas de diamante que mantiveram a dureza do material, mesmo na presença de porosidade residual de 29,30%, em comparação com Ti puro (22,30%).

De uma forma geral, nos compósitos diamantados a porosidade foi relativamente similar, entre 26,40 a 30,30%. No entanto, os valores de dureza tiveram uma pequena queda com o aumento do percentual de diamantes. Este fato pode ser explicado pela ausência de homogeneidade nos compósitos, que influencia na distribuição de porosidade e segregação de diamantes nos pontos de endentação, o que pode ser observado pelo desvio padrão das amostras, relativamente alto, demonstrando a variação nos valores obtidos em cada composição.

5.6 Ensaio de compressão

Os módulos de elasticidade obtidos neste estudo, descritos na tabela 15, são próximos ao do osso cortical humano (10 a 30 GPa) (Niinomi, 1998), o que significa que a proposta de redução de módulo elástico por controle de porosidade mostrou-se tão eficaz para os materiais em questão, que todas as amostras obtidas tem módulo de elasticidade satisfatório para utilização como implantes ortopédicos.

Tabela 15. Resultados obtidos dos ensaios de compressão

Amostras	E (Gpa)	Tensão Limite de escoamento (MPa)
Ti puro	9,1±0,7	390±8
Ti-2%Diamante	13,9±1,2	370±13
Ti-5 %Diamante	12,5±0,9	300±17
Ti-10%Diamante	16,7±1,8	240±21

Observa-se, claramente, ganho em rigidez ao se adicionar diamantes ao Ti. Isto é natural, uma vez que as partículas cerâmicas reduzem a ductilidade do material como um todo.

Importante notar que os valores estão consistentes, se considerarmos o desvio padrão de cada medida, tomando como média três ensaios por composição.

Quanto à tensão de escoamento, considerada a uma deformação de 0,2%, observa-se que a presença do diamante reduz, de forma geral, esta propriedade mecânica. Isto pode ser explicado por dois fenômenos distintos: (1) má distribuição das partículas de diamantes, onde a segregação atua como concentrador de tensão e agente nucleador de trincas, e (2) pela possível baixa adesão entre o par diamante/titânio, face à formação do filme de TiC sobre os diamantes, o que enfraquece os compósitos diamantados, pois esta cobertura é porosa, reduzindo o trabalho de adesão interfacial. Isto pode, indiretamente, ser avaliado pela remoção desta camada de TiC durante a preparação metalográfica da amostra, cuja microestrutura é mostrada na figura 12, conforme já explicado.

De acordo com o trabalho de Souza (2009), Ti puro, sinterizado a 1100°C por 3h apresentou tensão de escoamento $\sigma_e=275\text{MPa}$ e $E=110\text{GPa}$, considerando simulação via software CAE/FEM, visando o processamento de prótese de discos de coluna vertebral. Nesta tese o autor cita trabalho de Spoerke e colaboradores (2005) que informa que o tecido ósseo da coluna vertebral apresenta $E=20\text{GPa}$ e $\sigma_e=120\text{MPa}$.

Doi e colaboradores (2009) sinterizaram Ti puro a 1200°C/2h e obtiveram corpos densos altamente porosos (45% de porosidade). O módulo elástico obtido foi aproximadamente 6GPa, face à elevada porosidade. Este resultado é consistente com o desta dissertação ($E_{\text{Ti}}=9,1\text{GPa}$), quando consideramos que a porosidade obtida foi de 22,3%, nesta dissertação.

Em seus ensaios de compressão, Doi e colaboradores (2009), encontraram que as amostras de Ti puro apresentaram tensão de escoamento em torno de 120 MPa, bem mais baixa que a encontrada nesta dissertação (390MPa), face á elevada porosidade. Este mesmo trabalho informa que o osso cortical humano apresenta $E=10-15\text{GPa}$, e $\sigma_e=80-120\text{MPa}$. Independentemente dos valores informados por Doi e colaboradores (2009), Souza (2009) e Spoerke

e colaboradores (2005), que apresentam valores distintos de E e σ_e , fica claro que os valores obtidos nos compósitos processados neste estudo são positivos e que o compósito Ti-2%D apresenta os resultados mais interessantes ($E= 13,9$ GPa, $\sigma_e=370$ MPa), dentre os estudados.

Isto é um indicativo, ao menos inicial de que os compósitos produzidos neste trabalho, à base de Ti-diamantes apresentam potencial ao possível futuro uso em implantes de discos de coluna vertebral, uma vez que apresentam baixo módulo elástico E e tensão de escoamento σ_e superior ao do tecido ósseo de coluna vertebral.

De acordo com as Normas NBR ISO 5832-2, ASTM (F67-06) o limite de escoamento mínimo do Ti puro grau 1 para aplicação como biomaterial de implante ortopédico é 170MPa, e módulo elástico de 116GPa (no máximo). Diante disso, todos os compósitos produzidos atenderiam a este propósito.

5.7 Desgaste

A figura 21 representa os valores de desgaste em função da dureza do material. Observa-se que as amostras obtidas neste estudo apresentaram baixo desgaste abrasivo, o qual é diretamente proporcional à dureza do material, neste caso.

Mais uma vez é importante afirmar que a distribuição não-homogênea dos diamantes na matriz de Ti, influencia marcadamente nas propriedades medidas. Evidência disto é o resultado um pouco inferior de resistência ao desgaste do compósito Ti-5%D, frente aos demais, sugerindo que neste compósito a distribuição dos diamantes foi a pior dentre os compósitos estudados.

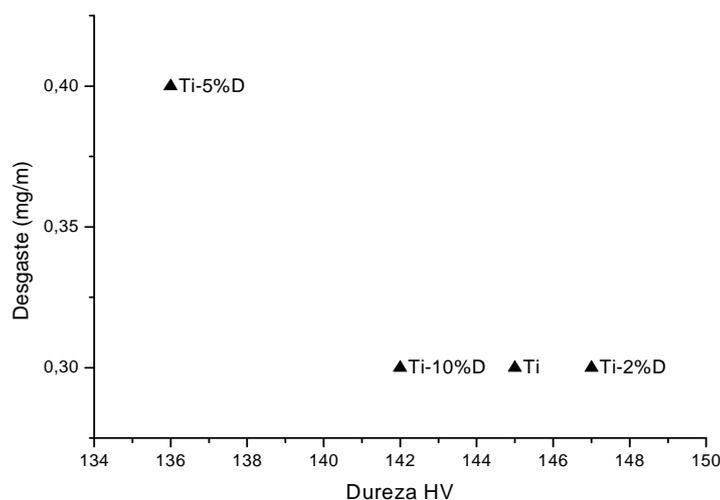


Figura 21. Desgaste abrasivo x Dureza das composições estudadas neste trabalho.

Diante do que foi exposto, o material que apresentou melhores propriedades físicas e mecânicas globais, foi o Ti-2%D, de forma que os estudos celulares foram realizados para este, e para o Ti puro, a efeito comparativo.

5.8. Viabilidade celular

Na análise de toxicidade do compósito por conteúdo de LDH, foram utilizados como controle positivo para citotoxicidade (CP) células na presença de 1% de Triton X100 e como controle negativo (CN) somente células.

Os resultados obtidos demonstram diminuição do índice de LDH no compósito Ti-2%D em relação ao controle positivo de toxicidade e o Ti, aproximando-o do controle negativo de toxicidade (Fig 22). Segundo análise estatística (ANOVA), não houve diferença significativa entre os tratamentos com Ti e Ti-2%D e o controle negativo, indicando que ambos materiais testados não apresentaram citotoxicidade em células VERO (tabela 16).

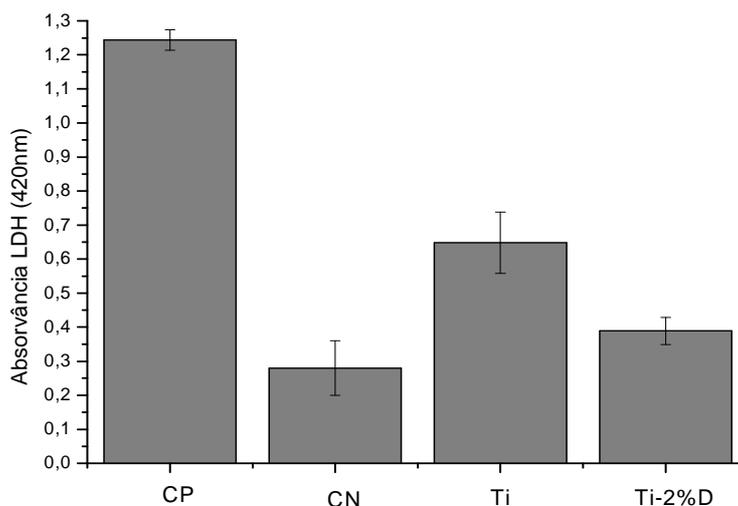


Figura 22. Resultados de leitura de LDH.

Tabela 16: ANOVA de conteúdo de LDH

Médias de Tratamento	
Ti	0.64813b
Ti-2%D	0.49373b
CN	0.38910b
CP	1.24380a

*As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

5.9 Morfologia

As células cultivadas sobre lamínulas na presença das amostras produzidas e, na ausência destas, demonstraram aspectos morfológicos semelhantes, bem como adesão e espalhamento, atestando que a presença do Ti tanto quanto a do compósito T2%Di não alterou tais propriedades (Fig 23).

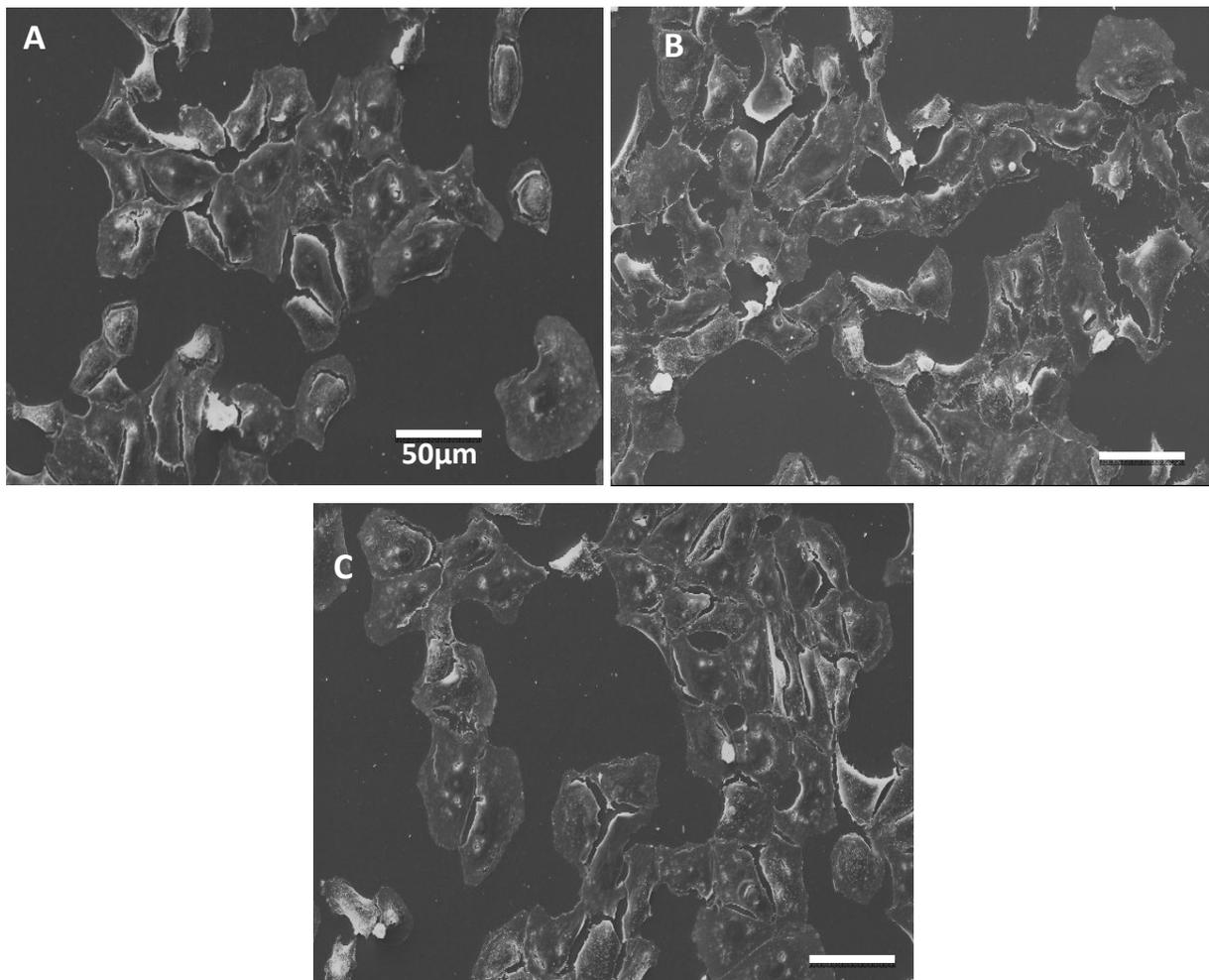


Figura 23. Eletromicrografias das Células VERO após 24h de cultura . Grupo controle (A), em meio com Ti (B) e com Ti-2%D (C), observadas em aumento de 200x.

A figura 24 (A e B) mostra que ambas as amostras de Ti e Ti-2%D apresentaram células com processo de adesão inicial em sua superfície (superfícies lisas em cinza escuro), indicando boa interação destas com os substratos (amostras), caracterizando-os como biologicamente compatíveis, porém há diferenças significativas na quantidade de células aderidas de uma amostra para a outra. Na amostra de Ti observa-se poucas células, as quais se dispõem isoladamente (Fig .24 A), ao passo que visivelmente um maior número de células está aderido à superfície do composto Ti-2%D (Fig. 24 B). Este fato pode estar associado à topografia (textura) da superfície, que difere nos materiais, indicando uma possível relação entre a proliferação celular e a microestrutura e tipo de substrato.

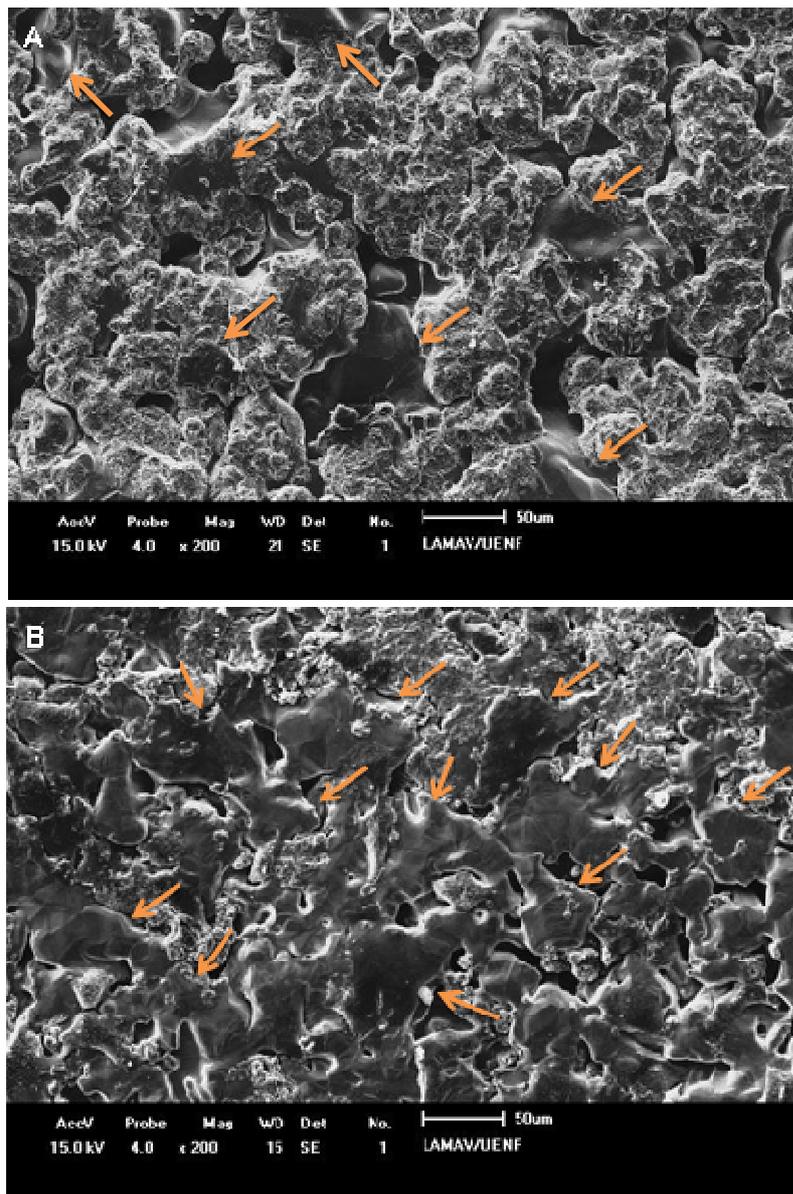


Figura 24. Amostras de Ti (A) e Ti-2%D (B), após 24 horas de inoculação de células VERO, em aumento de 200x. As setas indicam células sobre a superfície dos materiais.

Pode-se notar a diferença na proliferação celular entre Ti (Fig 25A) e Ti-2%D (Fig 25B), à medida que no compósito diamantado as células se sobrepõem, sendo possível visualizar ligações célula-célula, evidenciadas pelas setas na figura 26B. Isto é evidência de maior adesão e proliferação celular.

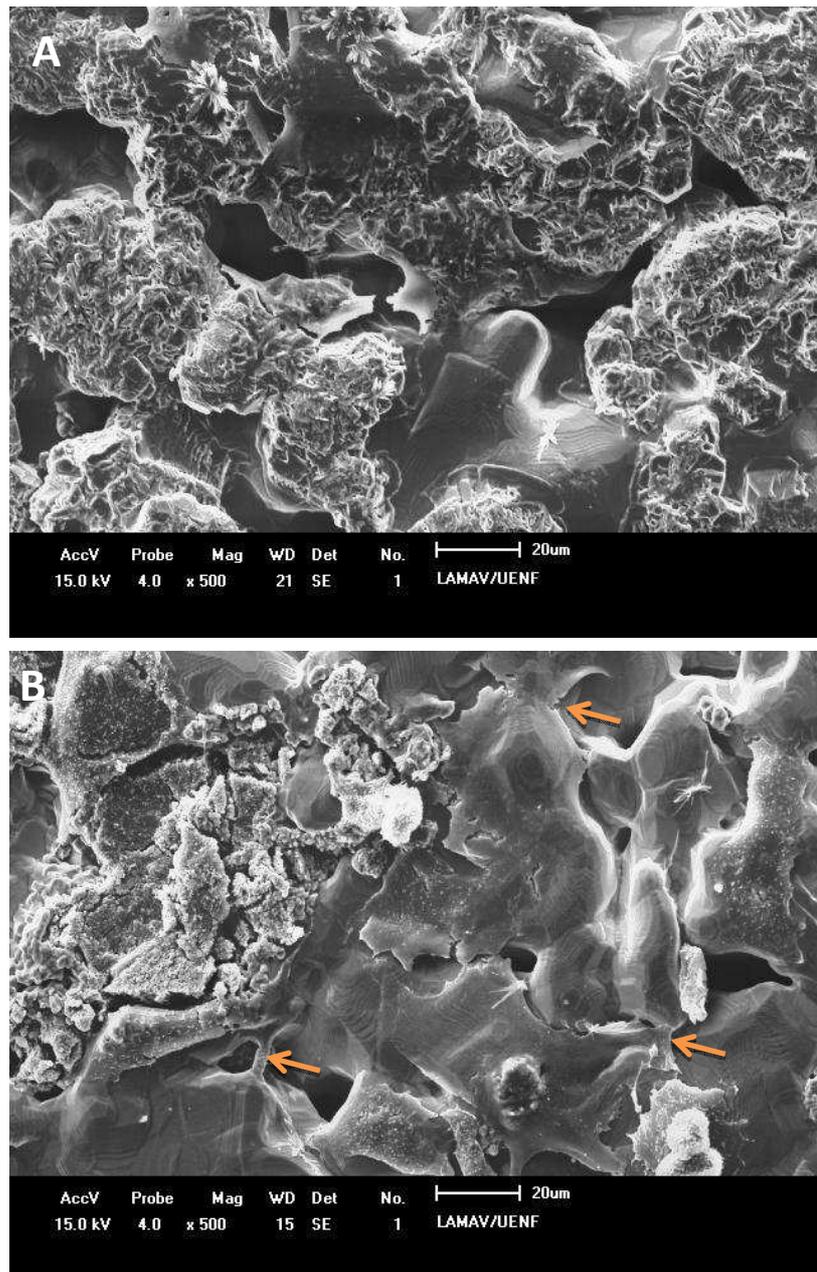


Figura 25. Células VERO em superfície de Ti (A) e superfície de Ti-2%D (B) em aumento de 500x

É possível observar que as células aderidas em superfície de Ti apresentaram morfologia arredondada, mostrando-se bem espreadas, prolongando-se para o interior dos poros na amostra (Fig. 26 A).

As células aderidas à superfície do compósito Ti-2%D apresentaram variação entre as morfologias arredondada, alongada e fusiforme, ligando-se umas às outras, formando monocamadas, dificultando a visualização da delimitação de seus contornos (Fig 26B).

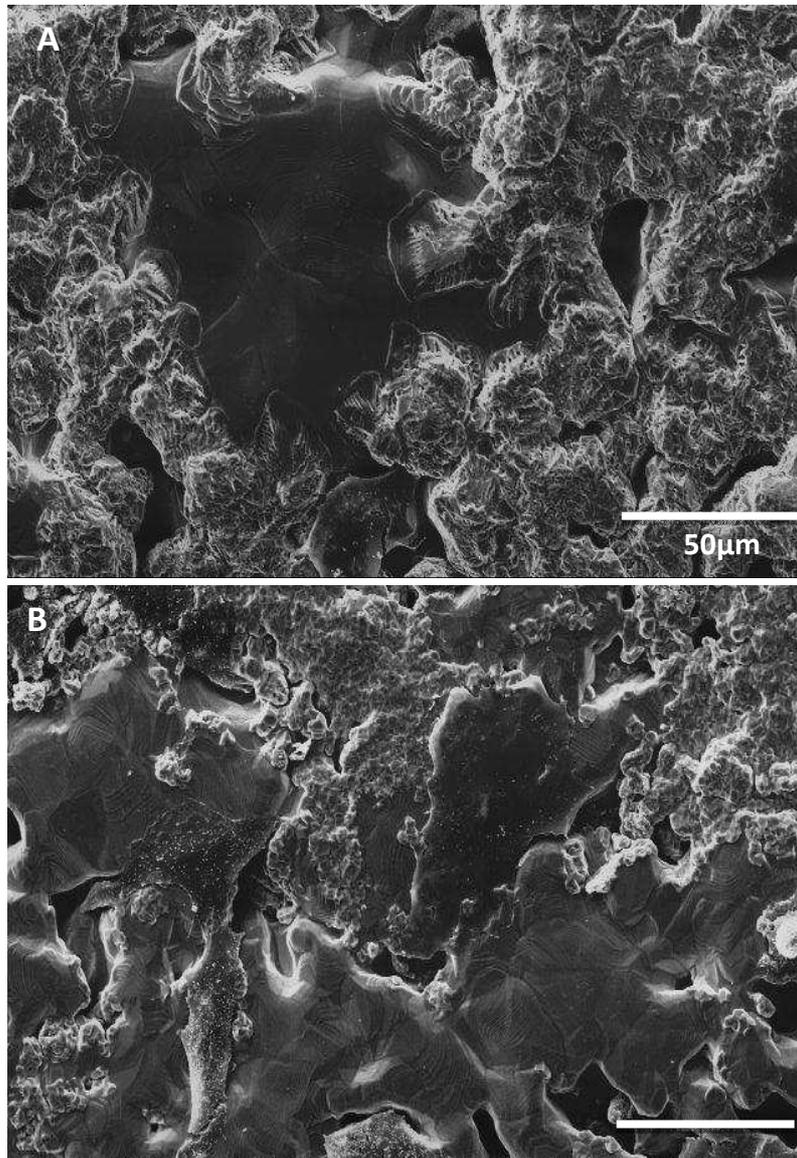


Figura 26. Célula aderida à superfície de Ti (A), e células aderidas à superfície de diamante (B). Aumento de 1000x.

A adesão mecânica das células na superfície dos dois materiais testados evidencia-se através de prolongamentos citoplasmáticos ou projeções de membrana plasmática em direção à superfície do material (Fig 27 A e B).

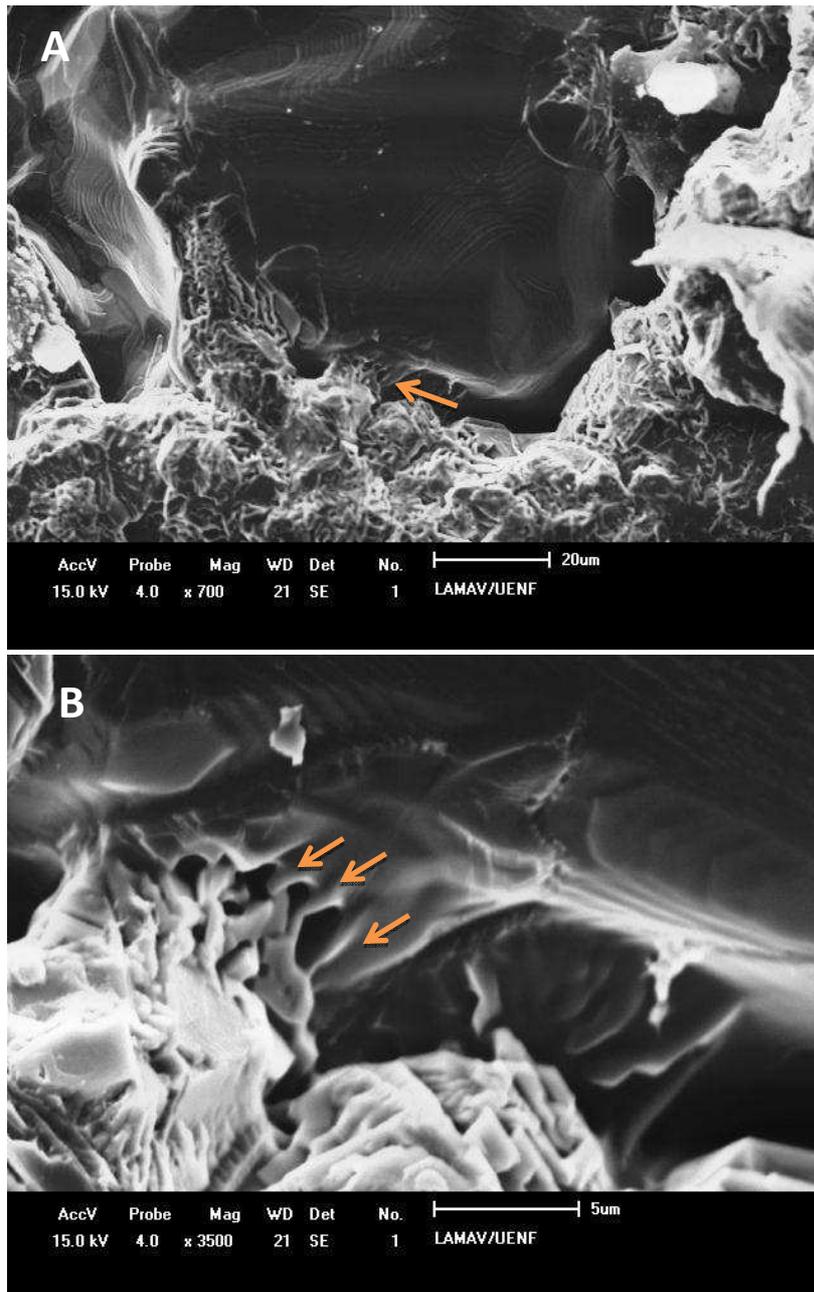


Figura 27. Célula aderida à superfície de titânio (A), em aumento de 700x. B- Aumento da região apontada pela seta em A, cujas setas apontam prolongamentos citoplasmáticos em direção á superfície de Ti. Aumento de 3500x.

Nota-se também a presença de lamelipódios projetados da superfície celular, mais evidentes sobre o composto Ti-2%D, indicados por setas (Fig 28).

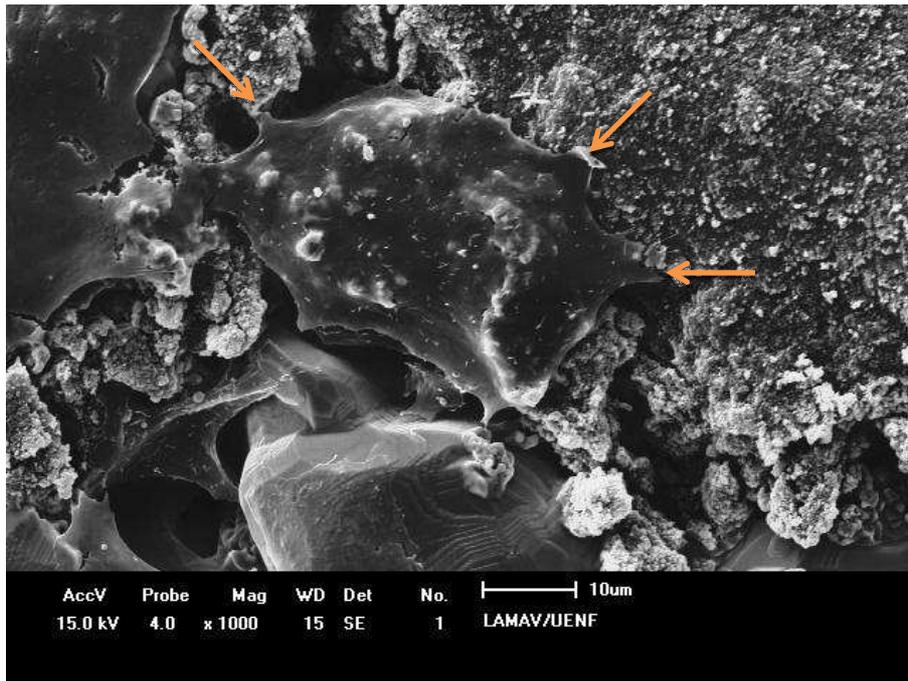


Figura 28. Célula VERO aderida em superfície de Ti-2%D, com setas indicando lamelipódios. Aumento de 1000x.

Conforme definido no item 3.5.2 da busca bibliográfica, o diamante é um material promissor para aplicação direta em próteses definitivas, face à sua elevada inércia química e baixo coeficiente de atrito, protegendo o metal base (substrato), normalmente de Ti, do desgaste superficial prematuro.

Neste trabalho observou-se a formação de TiC, na forma de filme poroso sobre as partículas de diamante, nas interfaces com o Ti, o que causou preocupação com o TiC como biomaterial. Neste tocante Shanaghi e colaboradores (2012) afirmam que cobertura de TiC/Ti sobre substratos de TiNi (liga titânio-níquel) aumentam significativamente a resistência à corrosão, e serve de barreira protetora contra a liberação de íons Ni, o que é danoso à saúde humana.

Zhu e colaboradores (2012) estudaram a resistência à abrasão de substratos de Ti cobertos com filmes CVD de TiC, visando uso em implantes. Os resultados indicaram elevada resistência à abrasão promovida pelo filme de TiC.

Wang e colaboradores (2012) provaram a aplicabilidade de compósitos à base de nanopartículas de tic como biosensores.

Desta forma, mesmo sendo matéria de estudos recentes o TiC mostra-se um material promissor para uso biomédico, o que pôde ser demonstrado nesta dissertação.

CAPÍTULO 6. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste estudo é possível concluir que:

- A densificação dos compósitos obtidos, entre 22,30 e 30,30% é satisfatória, indo ao encontro de alguns resultados citados na literatura para biomateriais implantáveis, bem como a porosidade, na qual o tamanho médio e morfologia dos poros são favoráveis à osseointegração.
- Nos compósitos diamantados as interfaces Ti/Diamante apresentam rugosidade característica atribuída à presença de TiC, resultante da reação entre átomos de Ti e C em alta temperatura.
- Não houve indícios de oxidação nas superfícies das amostras estudadas, tão pouco de grafitação das mesmas, o que atesta a eficiência do vácuo de 10^{-6} mbar e garante a integridade das propriedades mecânicas dos materiais.
- Os valores de dureza tiveram uma pequena queda com o aumento no percentual de diamantes, devido provavelmente à segregação de diamantes nos pontos de endentação e má distribuição de porosidade, resultantes da ausência de homogeneidade nos compósitos.
- Os valores de E aumentam com a presença de diamantes nos compósitos, o que indica que esta provoca aumento na rigidez do material.
- A tensão de escoamento dos materiais diminui com a presença do diamante, e à medida que se aumenta seu percentual na amostra, o que pode ser atribuído à má distribuição de diamantes nos compósitos, bem como a baixa adesão interfacial Diamante/Ti.
- O compósito Ti-2%diamante se mostrou mais eficaz para possível aplicação como biomaterial em implantes ósseos, à medida que apresentou melhores resultados quanto à propriedades físicas e mecânicas para este fim.
 - Os ensaios biológicos permitem afirmar que o compósito Ti-2%D demonstrou biocompatibilidade, com adesão e proliferação celulares superiores ao Ti puro.

REFERÊNCIAS

- Aleixo, G. T. (2009) Obtenção, caracterização microestrutural e mecânica de ligas Ti-Nb-Sn aplicadas em implantes ortopédicos. Tese doutorado. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. 176p
- Ali, N., Fan, Q. H., Grácio, J., Pereira, E., Ahmed, W. (2000) A comparison study of diamond adhesion on ductile metals. *Thin Solid Films*, 377-378 193-197
- Alonso, J. E. (1996) The management of complex orthopedic injuries. *Surg Clin North Am*, 76(4):879-903.
- Amaral, M., Gomes P. S., Lopes, M. A. et al (2008) Nanocrystalline Diamond as a Coating for Joint Implants: Cytotoxicity and Biocompatibility Assessment. *Journal of Nanomaterials*, 2008:1-9.
- ASTM F 2066 (2003) Standard Specification for Wrought Titanium-15Molybdenum Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R58150),” Annual Book of ASTM Standards, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM F 67-06 (1992) –Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications. Disponível em: <http://www.astm.org/Standards/F67.htm> Acessado em 2 de maio de 2012 as 10:29.
- Baranauskas, V., Ceraglieri, H. J., Peterlevitz, A. C. (2003) Growth of self-supported diamond tubes in the hot filament chemical vapor deposition. *Diamond Related Materials*, 12: 346-349.
- BLACK, J. (1992) Biological performance of materials: fundamentals of biocompatibility, Marcell Dekker, second edition, New York.
- Blog divulgação da ciência. Estrutura cristalina do diamante. Disponível em <http://cienciahumanidade.blogspot.com/2010/01/moleculas-alotropicas.html>, acesso em 24/08/2011.
- Bonfield, W. et al (1981) Hydroxyapatite reinforced polyethylene – a mechanically compatible implant material for bone replacement. *Biomaterials*, 2(3):185-6.
- Boschi, A. O. (1996) O que é necessário para que um material possa ser considerado biomaterial. Anais Do Congresso Anual Da Associação Brasileira De Metalurgia E Materiais, 50, São Paulo, 6: 43-53.
- Bottino, M. C., Coelho, P. G., Yoshimoto, M., et al. (2008) Histomorphologic evaluation of Ti–13Nb–13Zr alloys processed via powder metallurgy. A study in rabbits. *Materials Science and Engineering*, C 28: 223–227

- Branemark, P. I., Adell, R., Breine, U. et al. (1969) Intraosseous anchorage of dental prostheses. Experimental studies. *Scand J Plast Reconstr Surg*, 3: 81-100.
- Branemark, P. I., Zarb, G. A., Albrektsson, T. (1985) Tissue-Integrated Prostheses: Osseointegration in Clinical Dentistry Introduction to Osseointegrated tissue integrated. Branemark, P.I. Chicago. *Quintessence*.199-209.
- Breme, H. J. (1989): Titanium and titanium alloys, biomaterials of preference, *Mem. Etud. Sci. Rev. Met.*, pp. 625–637.
- Brown, S. A., Lemons, J. E. (1996) Medical applications of titanium and its alloys-The material and biological issues .ASTM publications.04-012720-54.
- Büchter, A., Joos, U., Wiesmann, H. P., et al (2006) Biological and biomechanical evaluation of interface reaction at conical screw-type implants. *Head & Face Medicine*, 2(5):1-9.
- Callister, W. D. (2002) *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. Editora LTC, 5ª edição, Rio de Janeiro/RJ,
- Chawla, K. K. (1987) *Composite Materials: Science and Engineering*, Springer Verlag, 2ed, New York.
- Choe, H., Abkowitz, S. M., Abkowitz, S. (2005) Effect of tungsten addition on the mechanical propertie of Ti-6Al-4V. *Materials Science and engineering*, A 396:99-106.
- Corat, E. J. (2011) Linhas de pesquisa e desenvolvimento para aplicações de diamante. <http://www.las.inpe.br/~dimare/pesquisa.html#T11> em 29/07/2011. Página mantida pelo grupo Dimare pesquisa.
- Cui, C., Hu, B., Zhao, L., Liu, S. (2001) Titanium alloy production technology, market prospects and industry development. *Materials and Design* 32:1684–1691
- Damasceno, J. C. (2000) Produção de Ligas Amorfas Hidrogenadas de Carbono e Silício com Alta Dureza e Reduzida Tensão Interna. Tese de Mestrado-Rio de Janeiro- RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, 79 p.
- Davidson, J. A., Mishhra, A. K., Kovacs, P., Poggie, R. A. (1994) New surface hardened, low modulus, corrosion resistant Ti-13Nb-13Zr alloy for total hip arthroplasty. *Biomed. Mater. Eng.*, Vol 4, 3: 231-243
- Delvat, E., Gordin, D. M., Gloriant, T., Duval, J. L., Nagel, M. D. (2008) Microstructure, mechanical properties and cytocompatibility of stable beta Ti–Mo–Ta sintered alloys. *Journal of the Mechanicals Behavior of Biomedical Materials*, 1:345- 351

- Deporter, D., Todescan, R., Riley, N. (2002) Porous-surfaced dentalimplants in the partially edentulous maxilla: assessment for subclinical mobility. *Int J Periodontics Restor Dent*,22 (2):184-192.
- Doi, K., Matsushita, T., Kokubo, T., et al. (2009) Mechanical Properties of Porous Titanium and its Alloys Fabricated by Powder Sintering for Medical Use. 17th Plansee Seminar, vol 3 GT 10/1.
- Donachie, M. J. (1988) Titanium: A Technical Guide. ASTM Internacional. USA.
- Elias, L. M, Schneider, S. G, Schneider, S. et al.(2006) Microstructural and mechanical characterization of biomedical Ti-Nb-Zr(-Ta) alloys. *Mater Sci Eng A Struct Mater*, 432:108-12.
- Ericsson, I., Johansson, C. B., Bystedt, H., Norton, M. R. (1994) A Histomorphometric Evaluation Of Bone-To-Implant Contact On Machine-Prepared And Roughened Titanium Dental Implants. A pilot study in the dog. *Clin Oral Implants*, 5(4): 202-206.
- Fernández, E., Gil, F. J., et al. (2003) Materials in dental implantology. In: Dental Biomechanics. Italy: Arturo N. Natali, University of Padova, 69-87.
- Field, J. E., Pickles, C. S. J. (1996) Strength, fracture and friction properties of diamond. *Diamond Related Mater.* 5: 625-634.
- Freitas Jr., R. A. (2003) Nanomedicine. Landes Bioscience. Volume 2 A: Biocompatibility. Texas, USA.
- Freitas, M. C. R. S. (2005) Caracterização da liga Ti-15Mo após tratamento termomecânico. Tese Mestrado. Taubaté, SP. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Taubaté. 57p
- Froes, F.H., Pickens, J.R. (1984) Powder metallurgy of light metals alloys for demanding applications. *Journal of Metals*, 36: 14-27.
- Garcia, A., Spim, J.A., Santos, C. A. (2000) Ensaios dos Materiais. Editora LTC, Rio de Janeiro/RJ.
- Geetha, M. et al. (2004) Influence of microestruure and alloying elements of microstructure and alloying elements on corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy. *Corrosion Science*, 46:877-892.
- Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., Gogia, A. K. (2009) Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science*, 54: 397–425.

- Geetha, M., Singh, A. K., Muraleedharan, K., Gogia, A. K, Asokamani R. (2001) Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti-Nb-13Zr alloy. *J Alloys compd*, 329:264-271.
- Gilding, D. K. (1981) Biodegradable polymers. *Biocompatibility of clinical implants materials*, 2: 209-232.
- Godley, R., Starosvetsky, D., Gotman, I. (2006) Corrosion behavior of a low modulus β -Ti-45%Nb alloy for use in medical implants. *J Mater Sci Mater Med*, 17: 63-7.
- Gomes, M. M. E. (2004) A bone tissue engineering strategy based on starch scaffolds and bone marrow cells cultures in a flow perfusion bioreactor. Tese de Doutorado, Portugal, Universidade do Minho.
- Gomes, U. U. (1995). *Tecnologia dos Pós – Fundamentos e Aplicações*. Editora Universitária, UFRN, Natal /RN.
- Gottlieb, S., Leventhal, G. S. (1951) Titanium, a metal for surgery. *J Bone Joint Surg*. 33 A: 473-474.
- Grill, A. (2003) Diamond-Like Carbon as Biocompatible materials. *Diamond and Related Materials*, 12:166 – 170
- Hench, L. L. (1997) Introduction to biomaterials. *Anales de Química*, Londres, 93: 3-5
- Ho, W. F., Ju, C. P., Chern Lin, J. H. (1999) Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. *Biomaterials*, 20: 2115-2122.
- Hulbert, S. F., Young, F. A, Mathews, R. S., Klawitter, J. J, Talbert, C. D., Stelling, F. H. (1970) Potential of ceramic materials as permanently implantable skeletal prostheses. *J Biomed Mater Res*, vol 4, 3:433-456
- International Organization For Standardization (ISO) (1993) Biological evaluation of medical devices. Guidance on selection of tests, part 1, 10993.
- ISO 10993-5 (1992) (E) Biological evaluation of medical devices- part 5 –Tests for cytotoxicity:in vitro methods.
- Ivanova, L., Popov, C., Kolev I., et al. (2011) Nanocrystalline diamond containing hydrogels and coatings for acceleration of osteogenesis. *Diamond & Related Materials*, 20: 165–169.
- Jakubowski, W., Bartosz, G., Niedzielski, P., et al (2004) Nanocrystalline diamond surface is resistant to bacterial colonization. *Diamond & Relat Mat.*, 13:1761-1763.

- Kasemo, B. (1983) Biocompatibility of Titanium Implants. Surface Science Aspects. *J. Prosthet. Dent.*, Vol 49, 6: 832-837.
- Kasemo, B. (2002) Biological surface science. *Surface Science*, 500(1-3): 656-677.
- Kim, H. M., Kokubo, T., Fujibayashi, S. et al. (2000) Bioactive macroporous titanium surface layer on titanium substrate. *J Biomed Mater Res.*, 523:553-557.
- Lee, C. M., Ju, C. P., Chern Lin, J. H. (2002) Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. *J. Oral Rehabil.*, 29:314-22.
- Li, C., Zhan, Y., Jiang, W. (2012) β -type Ti–Mo–Si ternary alloys designed for biomedical applications. *Materials and Design*, 34: 479-482
- Liang Jr., P. G., Ferguson Jr., E. S., Hodge, E. S. (1967) Tissue reaction in rabbit muscle exposed to metallic implants. *J Biomed Mater Res*, 1:135–49.
- Long, M., Rack, H. J. (1998) Titanium alloys in total joint replacement- a materials science perspective. *Biomaterials*, 19:1621-1639.
- Luna, W. H. D. (2008) Estudos para Obtenção da Liga NiTi pelo processo de moldagem de pós por injeção. Dissertação (Mestrado em engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Porto alegre/RS: UFRGS.
- Machnee, C. H. et al. (1993) Identification of oxide layers of commercially pure titanium in response to cleaning procedures. *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*. Vol 8, 5:592-533
- Maliska, A. M., Microscopia Eletrônica de Varredura. Apostila online. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf, site acessado em 01/ 07/2012. 98p.
- Marquardt, B., Shetty, R. (2005) Beta Titanium Alloy Processed for High Strength Orthopedic Applications. *Journal of ASTM International*, 2(9)1-12.
- Mckinney Jr., R. V. (1985) Histomorphometry of endosteal implant-interface. *J Dent Res*, 64:299.
- Mitura, B. K., Bartosz, G., Mitura, S. (2007) Influence of diamond powder particles on human gene expression. *Surface&Coatings Technology*, 201(13): 6131–6135.
- Moreira, A. M.(2008/2009) Materiais compósitos Materiais de construção I, primeiro semestre. Instituto politécnico de tomar. Departamento de engenharia civil. www.estt.ipt.pt/download/disciplina/2932__Compositos_MC1.pdf. Acesso em 23/07/2011.

- Mourisco, A. J. (1995) Preparação e Caracterização de Compósito de Matriz de Alumínio 1100 com partículas de SIC por metalurgia do pó. Tese de Mestrado. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. São Paulo.
- Nag, S., Banerjee, R., Fraser, H. L. (2005) Microstrutural evolution and strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15 Mo biocompatible alloys. *Mater Sci Eng*, C25:357–62.
- Nagatani, T., Saito, S., Sato, M., Yamada, M. (1987) “Development of an Ultra High Resolution Scanning Electron Microscope by means of a Field Emission Source and In-Lens System”, *Scanning Microscopy*, Vol.1, No.3, p901-909.
- National institute of health (1982). Clinical Applications of Biomaterials. NIH Consensus Statement; <http://consensus.nih.gov/1982/1982Biomaterials034html.htm>, em 21/03/2012.
- Niinomi, M. (2008) Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *J Mech Behav Biomed Mater*, 1: 30–42
- Niinomi, M., (1998) Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering*, A 243: 231–236
- Niznick, G. A. (2000) Achieving osseointegration in soft bone: the search for improved results. *Oral Health*, 90:27-32.
- Novaes Jr., A. B., SOUZA, S. L., Barros, R. R. M., et al. (2010) Influence of Implant Surfaces on Osseointegration. *Braz Dent J.*, 21(6): 471-481.
- Oh, I. H., Nomura, N., Hanada, S. (2002) Microstructures and Mechanical Properties of Porous Titanium Compacts Prepared by Powder Sintering. *Materials Transactions*. Vol 43, 3:443-446.
- Oh, I. H., Nomura, N., Masahashi, N., et al. (2003), Mechanical Properties of Porous Titanium Compacts Prepared by Powder Sintering. *Scripta Materialia*, 491:197-1202.
- Ong, J. L.; Prince, C. W.; Raikar, G. N.; Lucas, L. C. (1996) Effect of surface topography of titanium on surface chemistry and cellular response. *Impl.Dent*, 5(2):83-88.
- Ozaki, T., Matsumoto, H., Watanabe, S., Hanada, S., (2004) Beta Ti alloys with Young's modulus. *Materials Transactions*, 45: 2776-2779.
- Pererira Jr., I. P., Rade, L. Rade, D. A. (2003) Análise Estática E Dinâmica De Placas Fabricadas A Partir De Materiais Compósitos Via Método Dos Elementos Finitos. 13º Posmec - Simpósio do Programa de Pós-Graduação em Engenharia

Mecânica. Uberlândia, MG. Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Mecânica. FEMEC/UFU.

Puleo, D. A., Nanci, A. (1999) Understanding and controlling the bone–implantinterface. *Biomaterials*, 20, 2311–2321.

Rho, J. Y., Tsui, T. Y, Pharr, G. M. (1997) Elastic properties of human cortical and trabecular lamellar bone measured by anodentation. *Biomaterials*, 18:1325–30.

Ribeiro, A. L. R. (2008) Caracterização mecânica, física e química das ligas Ti-35Nb- 5Zr e Ti-35Nb-10Zr. Dissertação Mestrado. Araraquara, SP. Universidade Estadual Paulista, p 90.

Rodrigues, A. A. (2006) Avaliação da biocompatibilidade de diamantes microestruturados e nanoestruturados: ensaios “*in vitro*” e “*in vivo*”. Dissertação Mestrado. Campinas, SP. Universidade estadual de Campinas, p 76.

Sá, J. C. (2009) Efeito da modificação de superfícies de titânio tratadas por plasma na proliferação de células-tronco visando aplicações odontológicas. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. UFRN

Sandra Giacomini Schneider. (2001) Obtenção E Caracterização Da Liga Ti-13nb-13zr Para Aplicação Como Biomaterial. Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, p 137.

Santos, D. R. dos. (2006) Obtenção Da Liga Ti-35Nb Por Metalurgia Do Pó Para Utilização Em Próteses Ortopédicas. Tese Doutorado. Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista. p 155

Sawase, T., Hai, K., Baba, K., Hatada, R., Atsuta, M. (1998) Spectroscopic Studies of Three Osseointegrated Implants. *Journal of Dentistry*, 16:119-124.

Schneider, S. G. (2001) Obtenção e Caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação como biomaterial. Tese Doutorado. São Paulo/SP. IPEN, Autarquia associada à Universidade De São Paulo.

Shanaghi, A., chu, K. P., Xu, R., Hu, T. (2012) Structure and properties of TiC/Ti coatings fabricated on niTi by plasma immersion ion implantation and deposition. *Vacuum* (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.05.023>. Article in press.

Slokar, L., Matkovic, T., Matkovic, P. (2012) Alloy design and property evaluation of new Ti–Cr–Nb alloys. *Materials and Design*, 33: 26–30.

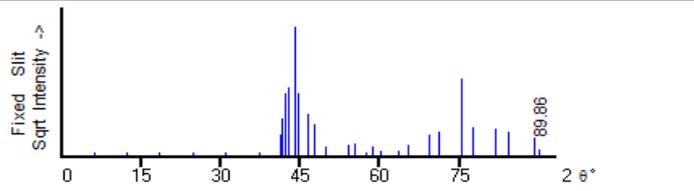
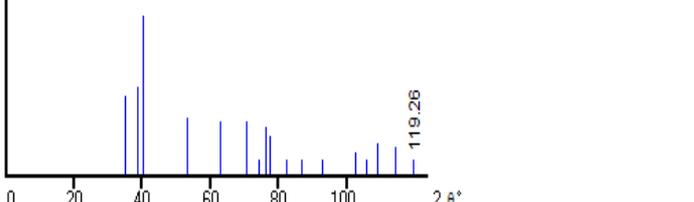
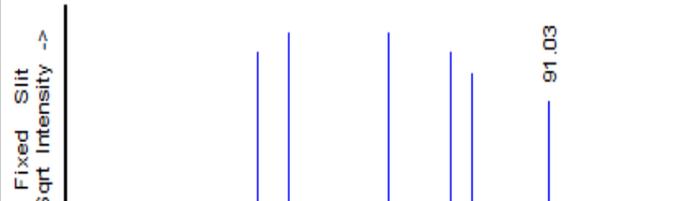
Souza, A. R. B. (2009) Desenvolvimento De Uma Prótese Para Substituição De Disco Da Coluna Vertebral Lombossacra Através Da Metalurgia Do Pó. Tese de Doutorado (Engenharia de Materiais), Porto alegre/RS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 107p.

- Spoerke, E.D. et al. (2005) A bioactive titanium foam scaffold for bone repair. *Acta Biomaterialia*, Vol1: 523-533
- Steinemann, S.G. (1998) "Titanium – the material of choice?" *Periodontol 2000*, Jun. 17. 7-21.
- Sthephen, S. J., Froes, F. H. (1988) Titanium Metallurgy and Applications. *Light Metal age*, 46(11): 5-12.
- Taddei, E. B., Henriques, V. A. R., Silva, C. R. M., Cairo, C. A. A., Bottino, M.C. (2007) Ensaio de Citotoxicidade e Influência do Tratamento de Solubilização na Microestrutura da Liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta para Potenciais Aplicações Ortopédicas. *Revista Matéria*, 12(1): 120 – 127.
- Takemoto, M., Fujibayashi, S., Neo, M., Suzuki, J., Kokubo, T., Nakamura, T. (2005). Mechanical properties and osteoconductivity os porous bioactive titanium. *Biomaterials*. Vol 26, 30: 6014-6023.
- Tang, L., Tsai, C., Gerberich, W. W., Kruckeberg, L., Kania, D. R. (1995) Biocompatibility of chemical-vapor deposited diamond. *Biomaterials*, 16 (3): 483-488.
- Teixeira, E. R. (2004) Superfícies dos implantes – o estágio atual. In: Dinato, J. C. Implantes osseointegrados: cirurgia e prótese. São Paulo: Artes Médicas, p 63-80.
- Thomazi, C. T. de C. L. (2006) Comportamento mecânico de dutos metálicos reparados com materiais compósitos. Dissertação Mestrado. Brasília, DF. Universidade de Brasília, 147 p.
- Trava-Airoldi, V. J. et al (1995) Columnar CVD diamond growth structure on irregular surface substrates. *Diamond and Related Materials*, 4 (11):1255-1259.
- Trava-Airoldi, V. J. et al (1998) Cylindrical CVD Diamond as a High Performance Small Abrading Device. *Surface Coating and Technology*, 108-109: 437-441.
- Vallet-Regí, M. (2010) Evolution of Bioceramics within the field of Biomaterials. *Comptes Rendus Chimie*, 13(1): 174-185
- Vassilis, K., David, K. (2005) Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis. *Biomaterials*. 26: 5474–5491
- Venancio, V. da S. (2005) Estudo das biocaracterísticas dos filmes DLC e DLC-Si. Dissertação Mestrado em engenharia Metalúrgica e de Materiais-Rio de Janeiro-RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, 97 p.
- Wang, K. (1996) The use of titanium for medical applications in the USA. *Materials Science and Engineering*, A 213: 134-137.

- Wang, M., Sheng, Q., Zhang, D., He, Y., Zheng, J. (2012) TiC nanoparticles-chitosan composite film for the direct electron transfer of myoglobin and its application in biosensing. *Bioelectrochemistry*, 86: 46-53.
- Xu L. J, Xiao, S., Tian, J., Chen Y., Huang Y. (2009) Microstructure and dry wear properties of Ti-Nb alloys for dental prostheses. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 19:639-644.
- Yang, L., Sheldon, B. W., Webster, T. J. (2009) The impact of diamond nanocrystallinity on osteoblast functions. *Biomaterials*, 30: 3458–3465.
- Yoshimura, H. N., Molisani, A. L., Siqueira, G. R., de Camargo, A. C., Narita, N. E., Cesar, P. F., Goldenstein, H. (2005) Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza. *Cerâmica*, 51: 239-251.
- Zhang, W., Zhu, Z., Cheng C. Y. (2011) A literature review of titanium metallurgical processes. *Hydrometallurgy*. 03372:1-12
- Zhou, Y. L., Niinomi, M. (2005) Corrosion resistance and biocompatibility of Ti–Ta alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering*, A 398: 28–36.
- Zhou, Y. L., Niinomi, M., Akahori, T. (2004) Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti–Ta alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering*, A 371: 283–290
- Zhou, Y.L., Niinomi, M. (2009) Ti–25Ta alloy with the best mechanical compatibility in Ti–Ta alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering*, C 29:1061–1065.
- Zhu, Y., Wang, W., Jia, X., Akasaka, T., Liao, S., Watari, F. (2012) Deposition of TiC film on titanium for abrasion resistant implant material by ion-enhanced triode plasma CVD. *Appl. Surf. Sci.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsus.2012.03.152>. Article in press.

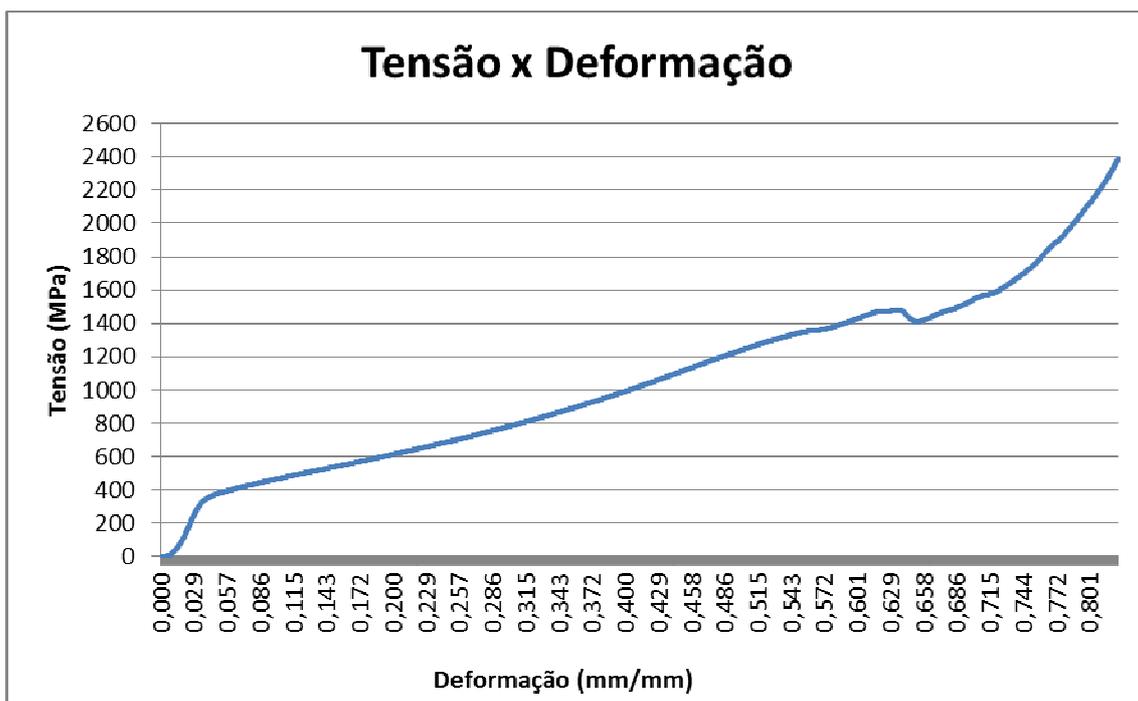
Anexo 1

Fichas de padrões cristalográficos utilizadas nas análises de raios-x.

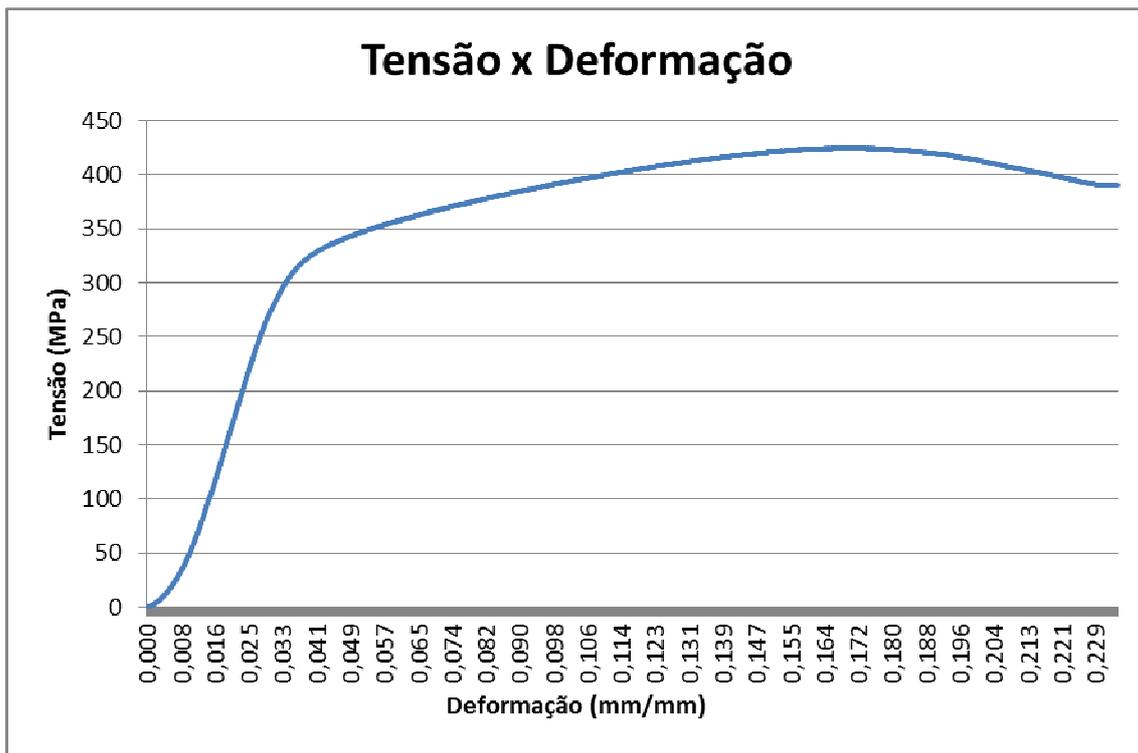
<p>79-1473 Quality: C</p> <p>CAS Number:</p> <p>Molecular Weight: 12.01 Volume[CD]: 238.23 Dx: 3.516 Dm:</p> <p>Sys: Rhombohedral Lattice: Rhomb-centered S.G.: R$\bar{3}m$ (166) Cell Parameters: a 2.522 b c 43.245 α β γ</p> <p>I/lor: 0.27 Rad: CuKα1 Lambda: 1.54060 Filter: d-sp: calculated ICSD #: 066470 Mineral Name: Diamond</p>	<p>C Carbon Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997) Ref: Ownby, P.D., Yang, X., Liu, J., J. Am. Ceram. Soc., 75, 1876 (1992)</p>  <table border="1"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>6.126</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td>3</td><td>43.933</td><td>999*</td><td>0</td><td>0</td><td>21</td><td>65.445</td><td>7</td><td>0</td><td>1</td><td>23</td></tr> <tr><td>12.270</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td>6</td><td>44.713</td><td>234</td><td>0</td><td>1</td><td>8</td><td>69.228</td><td>26</td><td>1</td><td>0</td><td>25</td></tr> <tr><td>18.450</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td>9</td><td>46.544</td><td>107</td><td>1</td><td>0</td><td>10</td><td>71.199</td><td>36</td><td>0</td><td>1</td><td>26</td></tr> <tr><td>24.684</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td>12</td><td>47.587</td><td>57</td><td>0</td><td>1</td><td>11</td><td>75.301</td><td>356</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>30.994</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td>15</td><td>49.909</td><td>5</td><td>1</td><td>0</td><td>13</td><td>75.301</td><td>356</td><td>1</td><td>0</td><td>28</td></tr> <tr><td>37.401</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td>18</td><td>53.928</td><td>7</td><td>1</td><td>0</td><td>16</td><td>77.433</td><td>51</td><td>0</td><td>1</td><td>29</td></tr> <tr><td>41.356</td><td>26</td><td>1</td><td>0</td><td>1</td><td>55.399</td><td>9</td><td>0</td><td>1</td><td>17</td><td>81.870</td><td>43</td><td>1</td><td>0</td><td>31</td></tr> <tr><td>41.521</td><td>84</td><td>0</td><td>1</td><td>2</td><td>57.493</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td>27</td><td>84.177</td><td>35</td><td>0</td><td>1</td><td>32</td></tr> <tr><td>42.175</td><td>230</td><td>1</td><td>0</td><td>4</td><td>58.522</td><td>5</td><td>1</td><td>0</td><td>19</td><td>88.987</td><td>19</td><td>1</td><td>0</td><td>34</td></tr> <tr><td>42.660</td><td>284</td><td>0</td><td>1</td><td>5</td><td>60.171</td><td>2</td><td>0</td><td>1</td><td>20</td><td>89.859</td><td>3</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td></tr> <tr><td>43.933</td><td>999*</td><td>1</td><td>0</td><td>7</td><td>63.633</td><td>2</td><td>1</td><td>0</td><td>22</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table>	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	6.126	1	0	0	3	43.933	999*	0	0	21	65.445	7	0	1	23	12.270	1	0	0	6	44.713	234	0	1	8	69.228	26	1	0	25	18.450	1	0	0	9	46.544	107	1	0	10	71.199	36	0	1	26	24.684	1	0	0	12	47.587	57	0	1	11	75.301	356	1	1	0	30.994	1	0	0	15	49.909	5	1	0	13	75.301	356	1	0	28	37.401	1	0	0	18	53.928	7	1	0	16	77.433	51	0	1	29	41.356	26	1	0	1	55.399	9	0	1	17	81.870	43	1	0	31	41.521	84	0	1	2	57.493	1	0	0	27	84.177	35	0	1	32	42.175	230	1	0	4	58.522	5	1	0	19	88.987	19	1	0	34	42.660	284	0	1	5	60.171	2	0	1	20	89.859	3	2	0	2	43.933	999*	1	0	7	63.633	2	1	0	22					
2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l																																																																																																																																																																							
6.126	1	0	0	3	43.933	999*	0	0	21	65.445	7	0	1	23																																																																																																																																																																							
12.270	1	0	0	6	44.713	234	0	1	8	69.228	26	1	0	25																																																																																																																																																																							
18.450	1	0	0	9	46.544	107	1	0	10	71.199	36	0	1	26																																																																																																																																																																							
24.684	1	0	0	12	47.587	57	0	1	11	75.301	356	1	1	0																																																																																																																																																																							
30.994	1	0	0	15	49.909	5	1	0	13	75.301	356	1	0	28																																																																																																																																																																							
37.401	1	0	0	18	53.928	7	1	0	16	77.433	51	0	1	29																																																																																																																																																																							
41.356	26	1	0	1	55.399	9	0	1	17	81.870	43	1	0	31																																																																																																																																																																							
41.521	84	0	1	2	57.493	1	0	0	27	84.177	35	0	1	32																																																																																																																																																																							
42.175	230	1	0	4	58.522	5	1	0	19	88.987	19	1	0	34																																																																																																																																																																							
42.660	284	0	1	5	60.171	2	0	1	20	89.859	3	2	0	2																																																																																																																																																																							
43.933	999*	1	0	7	63.633	2	1	0	22																																																																																																																																																																												
<p>44-1294 Quality: *</p> <p>CAS Number: 7440-32-6</p> <p>Molecular Weight: 47.90 Volume[CD]: 35.30 Dx: 4.506 Dm:</p> <p>Sys: Hexagonal Lattice: Primitive S.G.: P6$\bar{3}$/mmc (194) Cell Parameters: a 2.950 b c 4.682 α β γ</p> <p>SS/FOM: F17=387(0.026, 17) I/lor: 0.9 Rad: CuKα1 Lambda: 1.54056 Filter: Graph d-sp: diffractometer</p>	<p>Ti Titanium Ref: Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1993)</p>  <table border="1"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>35.093</td><td>25</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td>74.157</td><td>1</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td><td>102.36</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td><td>3</td></tr> <tr><td>38.421</td><td>30</td><td>0</td><td>0</td><td>2</td><td>76.218</td><td>9</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td><td>105.79</td><td>1</td><td>2</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>40.170</td><td>100</td><td>1</td><td>0</td><td>1</td><td>77.368</td><td>6</td><td>2</td><td>0</td><td>1</td><td>109.04</td><td>4</td><td>2</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>53.004</td><td>13</td><td>1</td><td>0</td><td>2</td><td>82.290</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td>4</td><td>114.27</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td><td>4</td></tr> <tr><td>62.949</td><td>11</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td><td>86.759</td><td>1</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td><td>119.25</td><td>1</td><td>2</td><td>1</td><td>2</td></tr> <tr><td>70.661</td><td>11</td><td>1</td><td>0</td><td>3</td><td>92.729</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td><td>4</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table>	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	35.093	25	1	0	0	74.157	1	2	0	0	102.36	2	2	0	3	38.421	30	0	0	2	76.218	9	1	1	2	105.79	1	2	1	0	40.170	100	1	0	1	77.368	6	2	0	1	109.04	4	2	1	1	53.004	13	1	0	2	82.290	1	0	0	4	114.27	3	1	1	4	62.949	11	1	1	0	86.759	1	2	0	2	119.25	1	2	1	2	70.661	11	1	0	3	92.729	1	1	0	4																																																																																
2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l																																																																																																																																																																							
35.093	25	1	0	0	74.157	1	2	0	0	102.36	2	2	0	3																																																																																																																																																																							
38.421	30	0	0	2	76.218	9	1	1	2	105.79	1	2	1	0																																																																																																																																																																							
40.170	100	1	0	1	77.368	6	2	0	1	109.04	4	2	1	1																																																																																																																																																																							
53.004	13	1	0	2	82.290	1	0	0	4	114.27	3	1	1	4																																																																																																																																																																							
62.949	11	1	1	0	86.759	1	2	0	2	119.25	1	2	1	2																																																																																																																																																																							
70.661	11	1	0	3	92.729	1	1	0	4																																																																																																																																																																												
<p>02-1179 (Deleted)</p> <p>CAS Number:</p> <p>Molecular Weight: 59.91 Volume[CD]: 80.06 Dx: 4.970 Dm: 4.250</p> <p>Sys: Cubic Lattice: Face-centered S.G.: Fm$\bar{3}m$ (225) Cell Parameters: a 4.31 b c α β γ</p> <p>SS/FOM: F 6=6(0.193, 5) I/lor: Rad: CuKα Lambda: 1.541 Filter: d-sp:</p>	<p>TiC Titanium Carbide Ref: British Museum (Natural History)</p>  <table border="1"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>36.353</td><td>80</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>60.916</td><td>100</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td><td>76.833</td><td>60</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>42.001</td><td>100</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td><td>72.697</td><td>80</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td><td>91.029</td><td>40</td><td>4</td><td>0</td><td>0</td></tr> </tbody> </table>	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	36.353	80	1	1	1	60.916	100	2	2	0	76.833	60	2	2	2	42.001	100	2	0	0	72.697	80	3	1	1	91.029	40	4	0	0																																																																																																																																							
2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l	2 θ	Int-f	h	k	l																																																																																																																																																																							
36.353	80	1	1	1	60.916	100	2	2	0	76.833	60	2	2	2																																																																																																																																																																							
42.001	100	2	0	0	72.697	80	3	1	1	91.029	40	4	0	0																																																																																																																																																																							

Anexo 2

Curvas tensão x deformação, obtidas a partir dos ensaios de compressão.

1. Titânio puro**2. Ti-2%Diamante**

3. Ti-5%Diamante



4. Ti-10%Diamante

