

NOVOS AÇOS INOXIDÁVEIS APLICADOS A IMPLANTES ORTOPÉDICOS: ESTUDO ELETROQUÍMICO DOS AÇOS P558 ISENTO DE NÍQUEL E DO AÇO UNS S31254 EM MEIO FISIOLÓGICO

R.F.V. Villamil Jaimes^{*,+,++}, M.L.C.A. Afonso^{*}, S.O. Rogero^{**},
S.M.L. Agostinho^{*} e C.A. Barbosa^{***}

** Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes,
748, 05508-900 São Paulo, Brazil.*

*+ Faculdade de Ciências, Fundação Instituto Tecnológico de Osasco, Av. Angélica, 100,
Jd Nova Granada, 06132-380 Osasco-SP, Brazil*

++ Universidade do Grande ABC, UniABC, Av. Industrial 3.330, Santo André, SP, Brasil.

*** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Prof Lineu Prestes, 2242, Cidade
Universitária, 05508-000 São Paulo, Brazil*

**** Villares Metals S.A., Av Alfredo Dumont Villares, 155, 13177-900 Sumaré- SP, Brazil*

Resumo

Foi feita a caracterização eletroquímica dos aços inoxidáveis P 558, UNS S31254 e F 138 em meio fisiológico visando seu emprego em implantes ortopédicos. Foram empregadas como técnicas: curvas de polarização e MEV/EDS. Foi também efetuado um teste de citotoxicidade numa primeira abordagem de avaliação da biocompatibilidade destes materiais. Os resultados mostraram que os aços P 558 e UNS S31254 não apresentam corrosão por pite em toda a faixa de potencial investigada, até 50 mV/ECS acima do potencial de transpassivação, enquanto o aço F138 apresenta corrosão por pite (400 mV). As análises por EDS revelaram ataque localizado significativo para o aço F138 com a presença de produtos de corrosão, no entorno das regiões atacadas. Os ensaios de citotoxicidade revelaram que os aços estudados não apresentam caráter citotóxico. Os resultados sugerem, sob o ponto de vista eletroquímico e de citotoxicidade, que os aços P558 e UNS S31254, podem ser aplicados em implantes ortopédicos.

Palavras-chave: Aço P558 isento de níquel, UNS S31254, citotoxicidade, estudo eletroquímico, implante ortopédico.

Abstract

The electrochemical characterization of P 558, UNS S31254 and F 138 stainless steels has been made in physiologic medium in order to propose its application in orthopedic implants. The techniques employed were: polarization curves and SEM/EDS. A cytotoxicity test was also performed as a first assay to study the biocompatibility of these steels as biomaterials. The results have shown that the electrochemical behaviour is similar for both P 558 and UNS S31254 with no evidence of pitting corrosion on the potential range between the corrosion and the transpassivation potentials. F 138 presents pitting corrosion around 400 mV. EDS results revealed localized attack for F 138 SS with the presence of corrosion products on the contour of the attacked regions. Cytotoxicity test showed no cytotoxic character of the studied materials. The results suggest that both P 558 and UNS S31254 stainless steels can be used as biomaterials.

Keywords: Nickel free P 558 stainless steel, UNS S31254, cytotoxicity, electrochemical study, orthopedic implant.

1. INTRODUÇÃO

A procura de novos materiais metálicos, aplicados em implantes ortopédicos, tais como os aços inoxidáveis austeníticos, tem se intensificado nestes últimos anos. Este fato deve-se às diferentes falhas que os mesmos ainda apresentam e que são de natureza fisiológica (biocompatibilidade), mecânica (resistência) e química (corrosão).

O emprego de aços inoxidáveis em implantes ortopédicos continua sendo realizado por duas razões: sua maior resistência mecânica e seu custo mais baixo, quando comparado aos outros materiais não ferrosos.

Neste trabalho foram estudados os aços P558 e UNS S1254 com o objetivo de verificar a viabilidade do seu emprego em implantes ortopédicos. O aço P558 desperta interesse em virtude de apresentar, em sua composição, o manganês no lugar do níquel, elemento causador de processos alérgicos em uma parte significativa de pacientes. O aço UNS S1254, por outro lado, embora apresente alto teor de níquel, foi desenvolvido para resistir a altos teores de cloreto, e em trabalhos anteriores se mostrou tão resistente à corrosão por pite quanto o aço P558 desenvolvido para aplicação ortopédica. O comportamento eletroquímico destes aços foi comparado com o aço F138 em meio MEM (minimum essential medium) a 37 °C. Foram empregadas técnicas como curvas de polarização potenciodinâmica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS), além dos testes de *in vitro* de citotoxicidade.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A composição química dos aços inoxidáveis P558 isento de níquel, UNS S31254 e F 138 em porcentagem em massa, encontra-se na Tabela 1. Os aços e respectiva composição química foram fornecidos pela indústria Villares Metals.

Tabela 1. Composição química, em % em massa, das amostras dos aços P558 e UNS S31254.

Grade	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	P	S	PRE
P 558	0,8	0,40	9,9	16,7	-	3,3	0,48	-	-	35,30
UNS S31254	0,016	0,52	0,56	19,40	17,70	6,26	0,208	0,018	0,005	43,34
F 138	0,012	0,26	1,94	17,60	14,20	2,08	0,021	0,023	0,002	24,8

A Tabela 2 apresenta a composição da solução de Eagle (*minimum essential medium*, MEM).

Tabela 2. Composição da solução de Eagle (MEM).

Composição	Concentração/ mol L ⁻¹
NaCl	1,16 x 10 ⁻¹
KCl	5,36 x 10 ⁻³
CaCl ₂	1,80 x 10 ⁻³
Na ₂ HPO ₄	8,98 x 10 ⁻⁴
KH ₂ PO ₄	8,11 x 10 ⁻⁴
Mg ₂ SO ₄	2,38-2,62 x 10 ⁻²
Aminoácidos	5,5 x 10 ⁻³

Os eletrodos de trabalho consistiram em discos de aço de área geométrica igual a 0,363 cm² embutidos em teflon (PTFE), fixos a uma haste de latão, os quais foram previamente lixados com lixa comum de carbetto de silício (SiC), de granulometrias 300, 400 e 600, e lavados com água destilada e álcool etílico.

Nos ensaios de MEV/EDS o tratamento superficial se estendeu até um polimento com pasta de diamante (1µm), seguido de lavagem da superfície e limpeza com ultrassom. As amostras foram submetidas a um potencial situado 50 mV acima do potencial de elevação da corrente (E_{EC}), para garantir superfícies corroídas, durante 30 minutos no meio MEM.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando um esquema clássico de três eletrodos, um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e um eletrodo de platina com grande área como contra-eletrodo. A temperatura de trabalho foi de 37 °C. Nestes ensaios foi utilizado um potenciostato µAutolab tipo III/FRA2 acoplado a um microcomputador e ao analisador de impedância.

Os ensaios de citotoxicidade foram realizados de acordo com normas internacionais e procedimento descrito em trabalho anterior [10-11]. Foi utilizado como controle positivo uma solução de fenol 0,02% e como controle negativo placas de Ti.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As curvas de polarização mostradas na Figura 1 revelam que os aços P 558 e UNS S31254 não apresentam corrosão por pite em toda a faixa de potencial investigada, revelando uma região passiva que se estende desde o potencial de circuito aberto estacionário até o potencial de transpassivação. Por seu lado, o aço F138 apresenta corrosão por pite com subida significativa da densidade de corrente a E = 400 mV/ECS, o que revela uma resistência à corrosão mais baixa, do ponto de vista eletroquímico.

As análises por MEV e EDS (Figura 2 e Tabela 2) confirmam a ausência de corrosão por pite nos aços P 558 e UNS S1254. Ambas as superfícies do aço P 558 (amostra lixada e atacada) não mostram diferenças significativas. No caso do aço 254 são detectadas inclusões de óxidos de alumínio e cálcio que são provenientes do processo de fabrico. A presença de maiores quantidades de cloreto e oxigênio no contorno destas regiões após ataque eletroquímico (Tabela 2) sugere um ataque localizado. Tudo leva a crer que, a solução penetrou nos contornos das inclusões, e ao se fazer vácuo, os produtos da reação de corrosão (óxidos e cloretos) vieram à superfície. Na superfície do aço F 138 podem ver-se pites, o que confirma os resultados obtidos pelas curvas de polarização. A semelhança do aço 254, foi possível identificar, por EDS a presença de cloretos, além de óxidos, como produtos de corrosão localizada, sendo a quantidade superior à detectada para o aço 254.

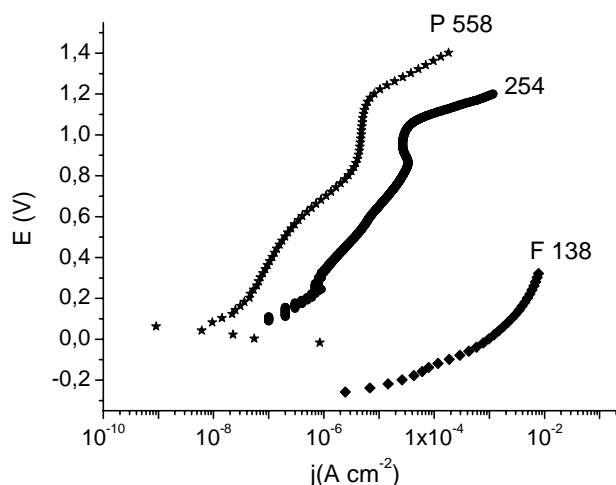


Figura 1. Curvas de polarização anódica potenciodinâmica dos aços inoxidáveis P 558, UNS S31254 e F 138 em meio mínimo de Eagle a 37°C. $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

Tabela 2. Análise semi-quantitativa (EDS) da superfície dos aços P 558, UNS S31254 e F 138 da superfície polida e previamente submetido a um potencial situado 50 mV acima do potencial de elevação da corrente durante 15 minutos em meio MEM. $T = 37^\circ\text{C}$.

	Superfície polida						Superfície após ataque eletroquímico em MEM									
	P558		UNS S31254		F138		P558			UNS S31254			F138			
	bulk	1	bulk	1	bulk	1	bulk	1	2	bulk	2	3	bulk	1	2	3
Cr	16.88	6.14	20,07	0,45	19.04	4.62	16.77	16.16	7.24	19.55	0.53	18.48	19.32	18.01	16.68	7.28
Mn	10.26	8.17	0,64	0,06	2.33	0.40	9.63	9.27	5.27	0.76	-	1.33	0.44	0.21	0.67	0.85
Ni	-	-	16,46	0,12	13.29	2.56	-	0.16	0.04	16.05	-	13.73	16.94	13.70	14.56	0.87
Nb	-	-	-	-	-	-	0.37	0.25	-	0.31	-	-	-	-	0.24	-
Si	0.48	0.08*	0,52	0,91	0.54	0.33	0.42	0.16	-	0.50	0.52	0.62	0.37	0.30	0.39	0.25
S	-	-	0,02	0,37	-	0.40	-	0.09	0.27	-	0.15	3.00	-	0.36	0.08	0.69
Mo	3.35	0.73	7,81	0,28	1.33	-	3.23	2.91	1.24	7.57	0.46	7.37	5.49	4.07	4.60	0.64
O	-	34.19	1,26	45,8	-	-	2.20	6.11	31.63	2.70	50.54	5.12	4.07	13.10	12.12	42.58
Al	-	25,34	0,09	42,53	-	26.40	-	3.97	29.44	0.14	38.60	1.94	0.11	-	1.82	21.71
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	0.07	0.14	-	-	-	-
V	-	-	-	-	-	-	0.07	0.06	0.12	0.05	0.06	0.10	0.23	-	0.08	0.13
Cl	-	-	-	-	-	-	0.10	0.09	-	-	0.06	0.08	-	-	0.11	0.77
Mg	-	6.39	-	-	-	-	-	-	0.44	-	0.13	-	0.08	0.07	0.28	0.04
Ca	-	-	0,06	8,61	-	-	0.01	0.15	3.04	-	8.12	2.94	0.14	0.17	0.61	11.68
P	-	-	-	-	-	-	-	0.11	0.04	0.03	0.07	0.26	0.28	1.16	0.60	3.75
Fe	69.03	18.96	52,97	0,54	63.45	13.72	67.19	60.48	21.23	52.27	0.69	44.90	52.54	48.88	47.16	8.78

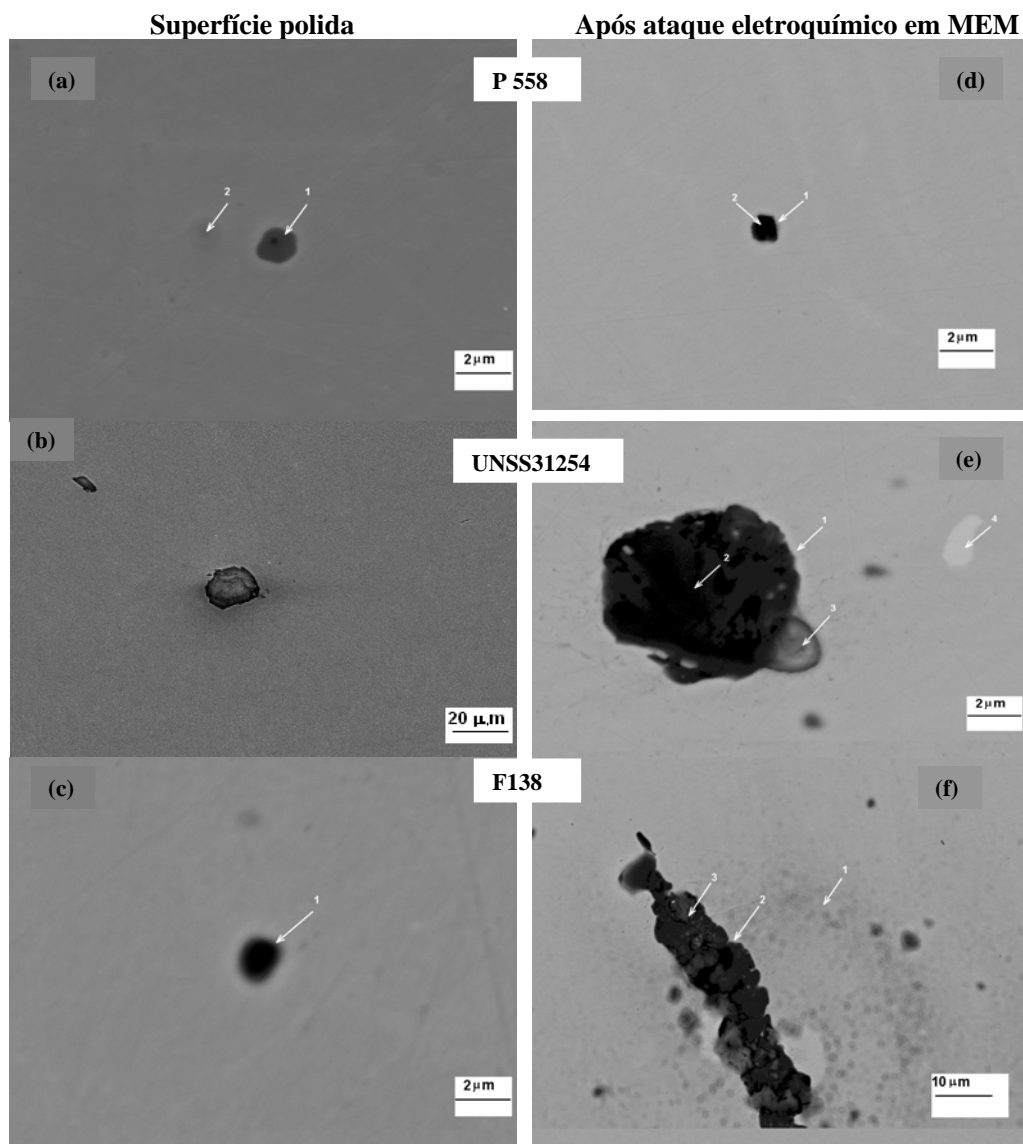


Figure 2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS) do aço inoxidável P558 isento de níquel, UNS S31254 e F138. Superfície polida (Figuras 2(a),2(b) e 2(c)) e após ataque eletroquímico (Figuras 2(d), 2(e) e 2(f)) em meio de MEM.

Os resultados dos ensaios *in vitro* de citotoxicidade estão apresentados na Tabela 3 e com estes dados de viabilidade celular projetados em gráfico são obtidas as curvas de viabilidade celular dos aços em estudo, como mostra a Fig 3.

Tabela 3. Porcentagem da viabilidade celular no ensaio de citotoxicidade dos aços inoxidáveis P558 isento de níquel, UNS S31254 e F138.

Concentração	% viabilidade celular \pm coeficiente de variação
--------------	---

do extrato (%)	Controle negativo	Controle positivo	P558	UNS S31254	F138
100	97 ± 16	0 ± 0	123 ± 5	95 ± 3	75 ± 20
50	127 ± 15	30 ± 9	116 ± 5	114 ± 8	104 ± 2
25	116 ± 10	71 ± 10	86 ± 11	118 ± 12	75 ± 12
12,5	111 ± 4	99 ± 9	77 ± 3	104 ± 6	73 ± 9
6,25	108 ± 12	94 ± 3	87 ± 5	87 ± 5	83 ± 1

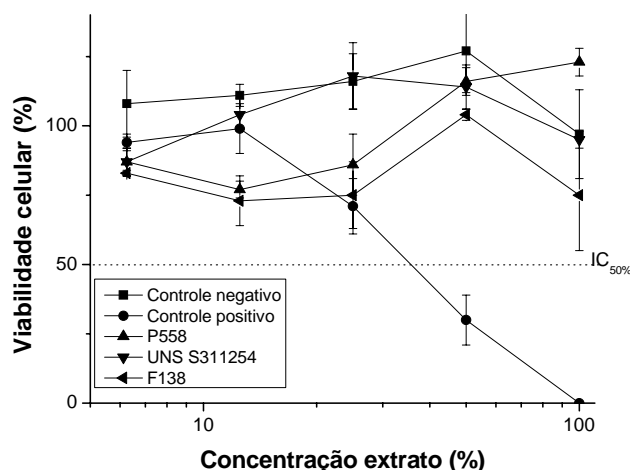


Figura 3. Curvas de viabilidade celular das ligas metálicas no Ensaio de Citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro

Na Fig.3 pode ser observado que as curvas de viabilidade celular dos aços analisados estão acima da linha do índice de citotoxicidade $IC_{50\%}$, assim como o do controle negativo indicando que estes aços não apresentaram citotoxicidade. Por outro lado pode ser verificado que a curva de viabilidade celular do controle positivo cortou a linha do $IC_{50\%}$ e nesta intersecção encontra-se o índice de citotoxicidade do controle positivo, de 38, significando que a solução de fenol 0,02%, numa diluição de 38% lesou e provocou a morte de 50% da população celular no ensaio. Os controles são usados para verificar a performance do ensaio. Todas as amostras que apresentarem curvas de viabilidade celular acima da linha do $IC_{50\%}$ são consideradas não tóxicas e abaixo ou cruzando a linha do $IC_{50\%}$ são considerados tóxicos.

Estes resultados prévios sugerem que, sob o ponto de vista eletroquímico e de citotoxicidade, os aços P558 e UNS S1254, são considerados fortes candidatos para serem aplicados em implantes ortopédicos, sendo que o aço P 558, isento de níquel apresentou resultado de resistência à corrosão superior.

4. CONCLUSÕES

Os resultados sugerem, sob o ponto de vista eletroquímico e de citotoxicidade, que os aços P558 e UNS S1254, podem ser aplicados em implantes ortopédicos.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa e auxílios concedidos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RECLARU L. Comparative corrosion study of “Ni-free” austenitic stainless steels in view of medical applications. *Acta Biomaterials*, 2, 433-444, 2006.
2. OROZCO, C.P.O., ALONSO-FALLEROS, N., TSCHIPTSCHIN, A.P. Estudo da resistência à corrosão dos diferentes tipos de aços inoxidáveis austeníticos utilizados em implantes cirúrgicos, 58^o - Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, 2003.
3. VILLAMIL, R.F.V., DE ANDRADE, A.H.P., BARBOSA, C. A., SOKOLOWSKI A., AND AGOSTINHO, S.M.L. Comparative electrochemical studies of ISO 5832-9 and F 138 stainless steels in sodium chloride, pH = 4.0 medium. *ASTM STP 1438* G. L. Winters and M. J. Nutt, Eds., American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2003.
4. VILLAMIL, R.F.V., VELASQUEZ, A.E., AGOSTINHO, S.M.L. Estudo comparativo dos aços inoxidáveis ISO 5832-9 e F138 em meio de NaCl 0,11 mol L⁻¹ por impedância eletroquímica. XXIII Congresso Brasileiro de Corrosão (ABRACO), Florianópolis, 2003.
5. VILLAMIL, R.F.V., BARBOSA, C.A., SAYEG I.J., JOAQUIM A.C. AGOSTINHO, S.M.L. Aços inoxidáveis aplicados em implantes ortopédicos: resistência à corrosão por pite do aço ISO 5832-9 em meio de soluções Ringer e Ringer Lactato. XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, CBECIMAT, Natal, 2003.
6. VILLAMIL, R.F.V., BARBOSA, C.A., PANOSSIAN, Z., MELO, H.G. e AGOSTINHO, S.M.L. Emprego da impedância eletroquímica na caracterização de filmes passivos formados sobre o aço ISO 5832-9 em meio de NaCl 0,11 mol L⁻¹. 59^o Congresso Anual da ABM, São Paulo, Brasil.
8. VILLAMIL, R. F. V., BARBOSA, C.A., SOKOLOWSKI, A., AGOSTINHO, S. M. L.
The effect of niobium on the electrochemical behaviour of ISO 5832-9 SS under simulated physiological conditions. 54th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), August 31 – September 5, 2003, São Pedro, SP, Brazil.
9. PAN, J., THIERRY D., LEYGRAF, C. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. *Electrochimica Acta*, 41 7/8, 1143-1153, 1996.
10. International standard: Biological Evaluation of Medical Devices – Part 5: Tests for Cytotoxicity: *in vitro* methods. ISO 10993-5, 1992.
11. ROGERO, S.O., LUGÃO, A.B., IKEDA, T.I., CRUZ, A.S., "Teste in Vitro de Citotoxicidade: Estudo Comparativo entre duas Metodologias", *Material Research*, v. 6, n. 3, pp. 317-320, 2003.

Formatado: Português
(Brasil)