

ESTUDO DO COMPORTAMENTO EM CORROSÃO DOS BIOMATERIAIS TITÂNIO, LIGA Ti-6Al-4V E AÇO INOX 316L PARA USO EM IMPLANTE ORTOPÉDICO

Thiago de Souza Sekeres¹, Sonia Braunstein Faldini⁴

¹Universidade Presbiteriana Mackenzie/Engenharia de Materiais, Travessa Bruno Andreoni 14
CEP:02046080 São Paulo/SP, thiagosekeres@yahoo.com.br

⁴Universidade Presbiteriana Mackenzie/Engenharia de Materiais, Rua Sabará 213 ap 02
CEP:01239011 São Paulo/SP, soniafal@mackenzie.com.br

Resumo- O objetivo deste estudo foi verificar, através de medidas de potencial de repouso e de curvas potenciodinâmicas de polarização, a influência do pH e da presença de proteínas, na passivação do titânio, a liga Ti-6Al-4V e o aço inox 316L em condições similares ao ambiente a que estão sujeitos os implantes ósseos. Foram realizadas medidas de potencial de repouso e de polarização anódica cíclica, em solução salina tampão de fosfato (PBS), com acidez variada (pH = 5, 7.4 e 9) e com adição de albumina bovina. Verificou-se que mudanças no pH das soluções de PBS afetam a passivação do aço inoxidável 316L, da liga Ti-6Al-4V e do titânio. Proteínas adicionadas, na forma de albumina bovina, às soluções de PBS nos pH 5 e 9 tornam ativas as superfícies da liga Ti-6Al-4V e do aço inoxidável 316L. As melhores condições de resistência à corrosão, analisadas pelas densidades de corrente, ocorreram com a solução de PBS e albumina bovina, com pH 7.4, exceto para o titânio que tem a melhor condição em pH 9. A presença da proteína é benéfica para a resistência à corrosão de todos os materiais estudados. Medidas de microdureza, obtidas antes e após os ensaios, dos três materiais, não mostraram mudanças significativas.

Palavras-chave: corrosão, biomateriais, Ti-6Al-4V, titânio

Área do Conhecimento: Engenharia de Materiais

Introdução

Os materiais metálicos utilizados como implantes requerem resistência mecânica adequada e não devem ser tóxicos. Por outro lado, quando se considera um material metálico para aplicação como biomaterial, é importante analisar sua resistência à corrosão (KHAN; WILLIAMS, 1996).

Os principais metais e ligas utilizados cirurgicamente formam sobre suas superfícies uma camada aderente e protetora de óxidos. Esforços mecânicos podem romper continuamente essa camada, expondo a superfície metálica, levando a sua corrosão. O meio biológico em que se encontram é muito agressivo quimicamente e pode conduzir à sua degradação (KHAN; WILLIAMS, 1999). Também, os produtos de corrosão são responsáveis pelo comprometimento da biocompatibilidade que deve ser local e sistêmica (RECLARU; et al, 2001).

O pH e a presença de proteínas afeta o comportamento em corrosão de implantes metálicos que pode inibir ou acelerar esse fenômeno. Atualmente, as ligas mais utilizadas como implantes são as de titânio. Outros materiais metálicos que podem ser úteis em implantes são:

aço inoxidável 316L, ligas de níquel-crômio, ligas de ouro-paládio, ligas de prata-paládio e ligas de tântalo (RAMIRES; GUASTALDI, 2002).

O presente trabalho pretende contribuir ao estudo da corrosão da liga de titânio Ti-6Al-4V, do aço inoxidável 316L e do titânio comercial, em uma solução salina tampão de fosfato (PBS), pH 5, 7.4 e 9 na presença e na ausência de proteínas. Conseqüentemente, o objetivo deste trabalho é estudar o comportamento em corrosão destes materiais biometálicos usando técnicas eletroquímicas de medidas de potencial de corrosão e de polarização anódica em soluções que simulam o ambiente de um implante ósseo.

Materiais e Métodos

Os materiais estudados neste trabalho foram o aço inoxidável 316L, o titânio grau 2 e a liga Ti-6Al-4V. Todos os materiais foram recebidos na forma de tarugos de seção circular de 6 a 9 mm de diâmetro. As amostras de teste foram cortadas na forma de discos de 5 mm de espessura. Cada amostra foi embutida a frio com uma resina termofixa, num molde com 30 mm de diâmetro. Na parte de trás de cada amostra foi feito um furo com rosca, onde foi adaptada uma haste de

cobre. Esta haste de cobre serve de contato entre a peça e o terminal anódico do potenciostato. Antes de cada medida, as amostras foram lixadas, iniciando-se com lixa d'água de grana 320 até 1200 e em seguida foram polidas com pasta de diamante até granulometria de 1 µm. Após cada ensaio realizado, a amostra foi lavada em água desmineralizada e o polimento repetido. Antes de iniciar uma nova curva de polarização, a amostra foi mantida na solução até se atingir o potencial de repouso em circuito aberto. A avaliação da resistência à corrosão dos três materiais ocorreu em ambiente aerado a 37°C, por meio: a) da medida do potencial em circuito aberto, até obtenção de um valor constante; b) da obtenção de curvas de polarização anódica potenciodinâmicas usando a técnica da voltametria cíclica; c) determinação das medidas de microdureza Vickers da superfície de cada material antes e após os testes de corrosão.

A medida do potencial em circuito aberto foi em relação a um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata saturado (marca Digimed) usando um voltímetro digital (marca Minipa, modelo ET-2002). Na interpretação das medidas de potencial em circuito aberto em função do tempo, foram verificadas possíveis mudanças do potencial e sua estabilidade durante o período de permanência do corpo de prova na solução adequada. Esta avaliação pode fornecer alguma informação a respeito da formação e estabilidade da película passiva e de possíveis variações na interface metal/meio ambiente. Na voltametria cíclica, o potencial aplicado ao corpo de prova varia com o tempo segundo uma onda triangular de varredura, conforme a expressão:

$$E = E_i + 2\nu\lambda - vt$$

Sendo E_i o potencial inicial, ν

a velocidade de varredura, λ o tempo para completar metade do ciclo e t o tempo de varredura. A resposta do sistema eletroquímico à perturbação depende da velocidade de varredura e da amplitude do intervalo de potenciais estudados constituindo, portanto, uma técnica bastante versátil no estudo de sistemas que envolvam a superfície como a eletrodissolução e a formação e quebra de camadas de óxidos. A velocidade de varredura foi de 10 mV/s e a polarização anódica foi iniciada após atingir o potencial de repouso. A faixa de potenciais da varredura foi entre -0,100 e 5,000V para o titânio e a liga Ti-6Al-4V. Para o aço inoxidável 316L esta faixa foi entre -0,100 e 1,000V. Foi usado o potenciostato da marca Microquímica, modelo MQPG-01, em conjunto com a interface MQI 12/8PG instalada num computador Celeron com 128 Mb de memória e programa MQPG.EXE, que permite a utilização de várias técnicas eletroquímicas, inclusive a da voltametria cíclica. As medidas de microdureza Vickers da superfície de cada material foram feitas no aparelho da

marca Wolpert, e permitiram verificar se houve alguma modificação na camada superficial. Foram obtidos pelo menos três voltamogramas por solução, sendo as medidas de microdureza efetuadas no decorrer do último voltamograma.

As soluções utilizadas foram: a) solução salina tampão de fosfato (PBS) em três diferentes pHs: 5, 7,4 e 9; b) solução salina tampão de fosfato (PBS) + 1mg/ml de albumina bovina em três diferentes pHs: 5, 7,4 e 9. A célula eletrolítica é constituída de um copo de vidro de 300ml. Como os ensaios foram realizados em ambiente aerado, a mesma não foi tampada. Os eletrodos foram fixados em suportes quando na solução do ensaio. A célula eletrolítica foi colocada num banho de água termostatizado, utilizando um termostato da marca Quimis Q303M16, mantido a 37°C.

Resultados

Os potenciais de repouso foram medidos durante 8 horas seguidas, verificando-se uma constância nos valores e baixo crescimento após 2 horas do início das medidas. Nas figuras 1 e 2 são apresentados a média dos valores obtidos entre o início da terceira hora de imersão e a oitava hora. Verifica-se que o potencial de repouso dos três materiais depende do meio e do pH em que se encontram. A alcalinização (pH 9) e a acidificação (pH 5) da solução de PBS tornam o aço mais anódico e o titânio menos anódico, ou seja, mudanças locais de pH podem modificar a camada de óxido do aço sem alterar sua passivação, enquanto que no titânio esta modificação desloca o potencial para a região ativa.

A adição da albumina bovina, à solução contendo PBS altera os potenciais de repouso do aço 316L e da liga Ti- 6Al-4V. Em pH 7,4 os três materiais tendem para valores mais anódicos, sendo que a liga Ti- 6Al-4V sofre o maior aumento. A alcalinização e a acidificação do meio, associada à adição de albumina bovina, contribui para grandes variações de potencial do aço e da liga Ti- 6Al-4V no sentido catódico, sendo que esta última apresenta uma inversão de potencial em ambos os pHs: 5 e 9. Porém, variações locais de pH, tanto para valores maiores ou menores que 7,4, alteram a superfície dos materiais, deixando-a mais ativa. Não foi possível verificar se esta alteração se deve à perda total da camada de óxidos ou à formação de um óxido não protetor. O potencial do titânio praticamente não sofre mudança. O óxido formado sobre titânio não é afetado pela presença de albumina bovina nos três pHs: 7,4, 5 e 9. Nos pHs 5 e 9, os potenciais são mais negativos, isto é, o material é mais ativo enquanto no pH 7,4 os potenciais apresentam valores mais positivos. O efeito da albumina

bovina é mais acentuado no caso da liga Ti-6Al-4V.

Obtidos os voltamogramas cíclicos, como o apresentado na figura 3, a resistência à corrosão dos três materiais foi dada pela magnitude da histerese apresentada no ciclo. Como não se consegue obter com exatidão o valor do potencial de quebra (E_b), isto é, o potencial no qual ocorre um aumento brusco de corrente durante a polarização no sentido anódico, foi determinada a variação (E_b-E_p) entre o potencial de quebra (E_b), e o potencial de passivação (E_p) no qual a corrente volta ao valor de passivação durante a polarização inversa (sentido catódico), isto é, o ponto onde a curva de histerese é completada. A diferença entre o potencial de quebra e o potencial de passivação (E_b-E_p) corresponde a resistência a corrosão por pite do material. Quanto mais baixos os valores de E_b-E_p , maior é a resistência à corrosão do material.

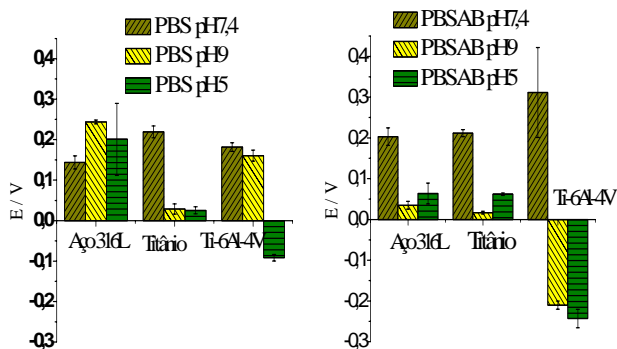


Figura 1 – Potenciais de repouso do aço 316L, titânio e liga Ti-6Al-4V obtidos em solução de a) PBS e b) PBS com adição de albumina bovina (AB) na concentração 1mg/ml e em diferentes pHs.

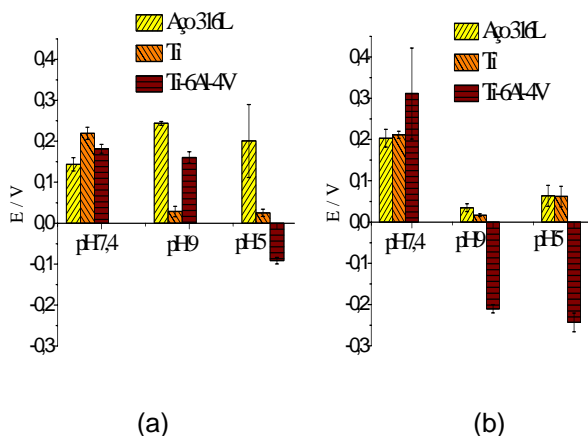


Figura 2 – Potenciais de repouso em pHs 5, 7,4 e 9, obtidos em solução de a) PBS e b) PBS com adição de albumina bovina (AB) na concentração 1mg/ml, do aço 316L, titânio e liga Ti-6Al-4V.

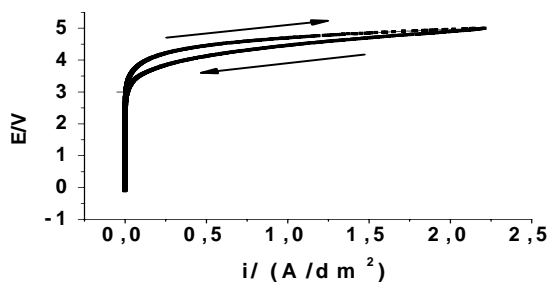


Figura 3 – Curva típica potencial versus densidade de corrente, mostrando a histerese de onde são obtidos os valores de E_b-E_p .

Na tabela 1 encontram-se os dados de E_b-E_p calculados a partir dos voltamogramas obtidos em solução de PBS nos diferentes pHs. Estes dados mostram um E_b-E_p dependente do pH do meio, sendo que em pH 7,4 esta diferença é a maior para os três materiais, indicando uma dificuldade na sua repassivação neste pH. O pH 5 é o que permite a melhor repassivação para a liga Ti-6Al-4V, enquanto que para o titânio, o melhor pH é o 9. Para o aço 316L, a resistência à corrosão praticamente não é afetada pelo pH. A adição de albumina bovina (1mg/ml) ao PBS praticamente diminui pela metade o E_b-E_p da liga Ti-6Al-4V, havendo uma melhora no seu comportamento quanto a repassivação. Para o titânio, a albumina bovina dificulta a repassivação, sendo o pH 9 o que apresenta as maiores diferenças. Para o aço 316L parece ocorrer também uma leve melhora no seu comportamento de repassivação com a adição da albumina bovina.

Tabela 1 – Valores de E_b-E_p medidos a partir das curvas potenciodinâmicas obtidas em solução de PBS e PBS mais 1mg/1ml de albumina bovina (AB) em três diferentes pHs.

Materiais	E_b-E_p (mV)*					
	PBS			PBS + AB		
	pH 5	pH 7,4	pH 9	pH 5	pH 7,4	pH 9
Titânio	437	527	314	904	835	1201
Liga	792	1103	1004	310	536	495
Aço	499	512	503	441	275	307

* E_b = potencial de "quebra" da camada de óxidos.
 E_p = potencial de repassivação

Na tabela 2 são apresentados os valores de densidade de corrente, medidos a partir das curvas potenciodinâmicas obtidas em solução de PBS e PBS mais 1mg/1ml de albumina bovina em três diferentes pHs, para os três materiais. Para o titânio e a liga Ti-6Al-4V, estes valores correspondem à densidade de corrente em 5 V (potencial máximo da curva potenciodinâmica). Para o aço, a densidade de corrente foi medida no potencial aplicado igual a 1 V. Valores altos de

densidade de corrente indicam baixa resistência a corrosão por parte do material. Tanto em PBS como em PBS mais albumina bovina, as densidades de corrente dependem do pH. Comparativamente, as menores densidades de corrente foram obtidas com a solução de PBS e albumina bovina, com pH 7,4, exceto para o titânio que tem o menor valor em pH 9. A presença da proteína reduz a densidade de corrente do titânio e da liga Ti-6Al-4V nos três pHs. O aço 316L segue esse mesmo comportamento para o pH 5. Contudo, para o pH 9, verifica-se um grande aumento na densidade de corrente quando da adição da proteína.

Tabela 2 – Valores densidade de corrente, i (A/dm^2), medidos a partir das curvas potenciodinâmicas obtidas em solução de PBS e PBS mais 1mg/1ml de albumina bovina (AB) em três diferentes pHs.

Materiais	i (A/dm^2)					
	PBS			PBS + AB		
	pH 5	pH 7,4	pH 9	pH 5	pH 7,4	pH 9
Ti	1,5	0,0	0,21	0,46	0,02	0,0
	1	7				07
Liga	0,4	2,2	0,50	0,61	0,035	0,1
	0					8
Aço	5,5	-	0,015	4,3	0,017	3,4

Na figura 4 são apresentados os valores de microdureza Vickers para o aço 316L, o titânio e liga Ti-6Al-4V antes e após a corrosão em solução de PBS e PBS mais 1mg/1ml de albumina bovina em três diferentes pHs. De acordo com Khan, o óxido obtido após a repassivação tem composição diferente do óxido original, que pode ser evidenciado nas medidas de microdureza. Durante a repassivação, a camada de óxido pode mudar devido a presença de cloretos metálicos e de complexos metálicos com a proteína. De uma maneira geral, na análise do gráfico da figura 4, não ficou evidenciado nenhuma mudança significativa nos valores de microdureza entre as condições antes (amostra polida) e após os diversos testes de corrosão, em todos os materiais estudados em pH 5. Uma análise mais conclusiva sobre as características dos óxidos formados só será possível em trabalhos futuros com as observações dos óxidos por microscopia eletrônica.

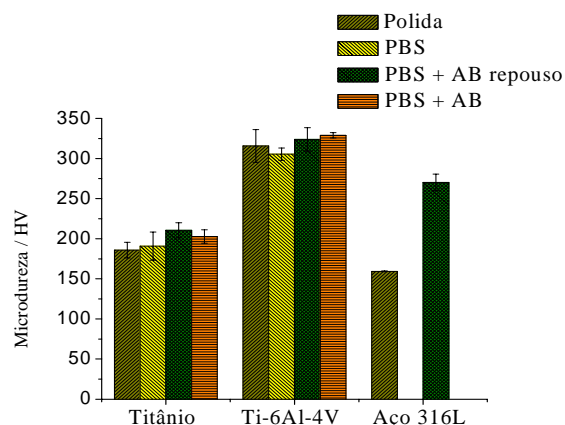


Figura 4 - Valores de microdureza Vickers para o aço 316L, o titânio e liga Ti-6Al-4V antes e após a corrosão em solução de PBS e PBS mais 1mg/1ml de albumina bovina (AB), ambas em pH 5. PBS: Microdureza medida após o ciclo de varreduras. PBS +AB: Microdureza medida após o ciclo de varreduras. PBS + AB repouso: Microdureza medida após 8 h de imersão na solução.

Discussão

A superfície da liga Ti- 6Al-4V sofre modificações pouco significativas em pH 9. Porém, em pH 5 deve ocorrer perda da camada de óxidos, o que é caracterizado pela inversão de potencial.

O efeito da proteína é benéfico para a resistência à corrosão de todos os materiais estudados

Conclusão

O estudo da corrosão em solução de PBS e PBS com albumina bovina do aço inoxidável 316L, do titânio puro e da liga Ti-6Al-4V evidenciou as seguintes conclusões:

1. Mudanças no pH das soluções de PBS afetam a passivação do aço inoxidável 316L, da liga Ti-6Al-4V e do titânio. O efeito da proteína é benéfico para a resistência à corrosão de todos os materiais estudados.
2. Os valores de E_b-E_p dependem do pH do meio. A melhor condição de repassivação da liga Ti-6Al-4V ocorre em pH 5, enquanto que para o titânio ocorre em pH 9.
3. Proteínas adicionadas na forma de albumina bovina às soluções de PBS nos pH 5 e 9 tornam ativas as superfícies da liga Ti-6Al-4V e do aço inoxidável 316L, sendo este efeito bem mais pronunciado na liga Ti-6Al-4V.
4. As melhores condições de resistência à corrosão, analisadas pelas densidades de corrente, ocorreram com a solução de PBS e albumina bovina, com pH 7,4, exceto para o

titânio que tem a melhor condição em pH 9.

Referências

- KHAN, M. A.; WILLIAMS, R. L.; WILLIAMS, D. F. In-vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment. *Biomaterials*, v. 17, p. 2117-2126, 1996.
- KHAN, M. A.; WILLIAMS, R. L.; WILLIAMS, D. F. The corrosion behaviour of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions. *Biomaterials*, v. 20, p. 631-637, 1999.
- RAMIRES, I.; GUASTALDI, A. C. Estudo dos biomateriais Ti-6Al-4V empregando-se técnicas eletroquímicas e XPS. *Quim. Nova*, v. 25, 2002.
- RECLARU, L.; et al. Corrosion behavior of a welded stainless-steel orthopedic implant. *Biomaterials*, v. 22, p. 269-279, 2001.