INTERCORR2008_257

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo comparativo da resistência à corrosão e citotoxicidade in vitro de aços inoxidáveis para aplicações em próteses odontológicas sobre implante.

Rogério Albuquerque Marques [1], Adonis Marcelo Saliba-Silva [2], Sizue Ota Rogero [3], Isolda Costa[4]

Abstract

Ferromagnetic stainless steels (SS) have been investigated as potential candidates for dental prosthesis applications in replacement of magnetic attachments made of noble and expensive alloys. Three SS were investigated: 17-4 PH produced by powder injection (PIM), PM2000 obtained by mechanical alloying and oxide dispersion strengthened, and nickel free 1802. In the *in vitro* cytotoxicity analysis, none of the three SS tested showed cytotoxic effects. The corrosion resistance of SS was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and anodic potentiodynamic polarization, in sodium phosphate buffer solutions (PBS) at 37°C. The AISI 316L SS was also tested under the same conditions for comparison reasons. All the SS samples were passive in the electrolyte used and presented susceptibility to pitting. The SS that showed the highest pitting resistance was the PM2000, whereas the 1802 was the SS with the lowest resistance to pitting among the tested ones. The results point out to the PM2000 as a potential candidate for substitution of high cost magnetic alloys used in dental prosthesis.

Resumo

Aços inoxidáveis ferromagnéticos foram investigados como possíveis candidatos para aplicações em próteses dentais em substituição aos conectores magnéticos feitos em ligas nobres e de elevado custo. Três aços foram investigados: o aço inoxidável 17-4 PH, confeccionado por moldagem de pós por injeção (PIM), o aço inoxidável PM2000, obtido por *"mechanical alloying"* e endurecido por dispersão de óxidos, e o aço inoxidável 1802, isento de níquel. O ensaio de citotoxicidade *in vitro* mostrou que nenhum dos três materiais era citotóxico. O comportamento frente à corrosão foi estudado através de curvas de polarização anódica potenciodinâmicas e por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em solução tamponada com fosfato (PBS), a 37 °C. Como material de referência, foi utilizado o aço inoxidável 316L devido ao seu amplo emprego em próteses ortopédicas. Todos os materiais se mostraram passivos em condições estacionárias e apresentaram tendência à corrosão por pite. O que apresentou maior resistência a pite for o PM2000, enquanto o aço 1802 mostrou a maior susceptibilidade à corrosão por pite entre os estudados. Os resultados apontam para o PM2000 como um possível candidato para a substituição das ligas nobres ferromagnéticas de alto custo.

Palavras-chave: aço inoxidável, corrosão, citotoxicidade, próteses odontológicas.

[1] Cirurgião Dentista - IPEN/CNEN-SP – aluno de mestrado
[2] Doutorado, Engenheiro Metalurgista – IPEN/CNEN-SP - Tecnologista Sênior da Comissão Nacional de Energia Nuclear
[3] Mestre, Ciências Farmacêuticas - IPEN/CNEN-SP - Pesquisador do Comissão Nacional de Energia Nuclear
[4] Doutorado, Engenheira de Materiais – IPEN/CNEN-SP - Professora Titular da Comissão Nacional de Energia Nuclear

Introdução

Desde a década de 60, diversos autores vêm demonstrando a utilização dos sistemas de próteses retidos por imãs e suas vantagens e desvantagens com relação aos sistemas tradicionais (1). Estas próteses retidas por imãs desempenham um importante papel em aplicações sobre implantes odontológicos (2), em próteses combinadas com suporte dental (3) e próteses orofaciais (4). A força magnética para a retenção da prótese é obtida pela atração entre um pequeno imã de NdFeB e um conector ferromagnético (5). Este conector é feito principalmente em ligas nobres ferromagnéticas de alto custo de produção.

Como o conector protético ferromagnético constitui cerca de 60% do valor comercial dos componentes de uma conexão magnética, materiais alternativos que venham a apresentar boa resistência à corrosão em meio bucal, biocompatibilidade e propriedades ferromagnéticas, seriam de grande interesse para futuras aplicações visando reduzir o custo, o que disponibilizaria este sistema a um maior número de pacientes.

O aço PM2000® (Plansee – Austria) é uma superliga produzida por *mechanical alloying*, composta principalmente por Fe e endurecida por dispersão de óxidos. Recentemente foi relatado que esta liga possui excelente resistência à corrosão em meio fisiológico (6), propriedades ferromagnéticas (7) e biocompatibilidade *in vitro* (7). Estas propriedades descritas são relevantes para a utilização desta liga como um biomaterial.

A liga 17-4 PH é um aço inoxidável martensítico endurecível por precipitação. Devido à sua alta dureza e boa resistência à corrosão (8), o 17-4 PH possui um amplo campo de aplicações, especialmente em componentes médicos, automotivos, militares e aeronaves. Entretanto, devido à sua dureza, é um material difícil de ser usinado. Conseqüentemente, muitos componentes feitos com este aço são fabricados pela técnica de moldagem de pós por injeção, técnica esta que apresenta a vantagem de produção de peças de alta complexidade morfológica, alta densidade, e com formato próximo ao do produto final. Uma das principais aplicações é a fabricação de bráquetes ortodônticos (9).

A liga comercial 1802 (Sandvik-Brasil) é um aço inoxidável ferrítico, isento de níquel, e com 2% de Mo. Seu custo de produção é o mais baixo entre os materiais selecionados para este estudo e, além disso, apresenta propriedades ferromagnéticas.

Este trabalho foi executado com o objetivo de avaliar a resistência à corrosão em solução salina tamponada com fosfato e a citotoxicidade *in vitro* destes aços inoxidáveis visando avaliar a potencialidade destes materiais para aplicação em próteses odontológicas.

Materiais e Métodos

Materiais - Para este estudo foram selecionadas amostras do aço inoxidável 17-4 PH (LUPATECH, Caxias do Sul, Brasil) confeccionado por moldagem de pós por injeção (PIM), do aço inoxidável PM2000 (Plansee, Áustria), ligado com alumínio e endurecido por dispersão de óxidos (PM2000), e do aço inoxidável ferrítico 1802 (Sandvik-Brasil), isento de níquel e com 2% de molibdênio. A resistência à corrosão destes aços foi avaliada utilizando-se técnicas eletroquímicas e os resultados foram comparados com os do aço inoxidável AISI 316L, escolhido como material de referência por ser a liga metálica mais empregada na fabricação de próteses ortopédicas. A Tabela 1 mostra a composição química dos materiais selecionados.

Tabela 1 - Composição química (% em massa).

	Cr	Al	Y_2O_3	Ni	Mo	Ti	Mn	S	Cu	Fe
PM 2000	22,0	5,6	0,5			0,51				bal.
17-4PH PIM	17,0			4				0,3	3,0	bal
1802	18				2,1	0,7		0,3		bal
AISI 316L	17,7			13,5	2,1		1,8			bal.

A resistência à corrosão das ligas estudadas foi avaliada em solução salina tamponada em pH 7 com fosfato (PBS), naturalmente aerada, a 37 °C. A composição química da solução de PBS é mostrada na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química da solução salina tamponada com fosfato (% em massa).

NaCl	Na_2PO_4	KH_2PO_4
0,9	0,142	0,272

Citotoxicidade *in vitro* - O ensaio de citotoxicidade foi realizado com os aços PM2000, 17-4 PH PIM e 1802, de acordo com a norma ISO 10993-5 (10). O método utilizado é baseado na avaliação colorimética de células viáveis após a exposição ao agente tóxico, fazendo a incubação com o corante supravital vermelho neutro (11). O corante, que se caracteriza como o identificador da viabilidade celular, é incorporado pela população de células, e essa incorporação é diretamente proporcional ao número de células viáveis no meio de cultura. Uma análise colorimétrica permitiu investigar a viabilidade celular. Extratos das amostras, que induzem a toxicidade celular, foram avaliados em várias concentrações. A concentração que produziu redução de 50 % na absorção do corante foi adotada como parâmetro de citotoxicidade ($IC_{50\%}$). Foi utilizado o titânio como controle negativo e a solução de fenol 0,03% como controle positivo de citotoxicidade.

Ensaios de corrosão - Os eletrodos de trabalho foram embutidos em resina epóxi de cura a frio (Epofix), deixando uma das áreas livre para exposição ao meio de ensaio. A superfície para os ensaios eletroquímicos foi preparada por lixamento com papel de carbeto de silício, até grana #2000, seguido por polimento com pasta de diamante até 1 µm. Seguiu-se lavagem com acetona e água deionizada e posterior secagem com ar quente. Todos os testes eletroquímicos foram executados em uma célula de corrosão, com arranjo de três eletrodos. As curvas de polarização foram obtidas usando um potenciostato 273A EG&G PAR. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram feitas utilizando-se um freqüencímetro Solartron 1260 acoplado a um potenciostato 273A EG&G PAR. O eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi usado como referência e um fio de platina como contra eletrodo. As curvas de polarização foram obtidas a partir do potencial de circuito aberto, com taxa de varredura de 1 mV/s. As medidas de EIE foram obtidas no potencial de circuito aberto usando um sinal senoidal com amplitude de 10 mV na faixa de freqüências de 100 kHz até 10 mHz e com taxa de aquisição de dados de 6 pontos por década.

Resultados e Discussão

Citotoxicidade *in vitro* – Os resultados de citoxicidade (Fig. 1) mostraram que o PM2000, o 17-4PH PIM e o 1802 apresentaram comportamento similar ao controle negativo. As curvas de viabilidade celular acima do índice de citotoxicidade $IC_{50\%}$ indicam que nenhum dos materiais testados apresentou efeito citotóxico pelo método adotado. Estes resultados estão de acordo com trabalhos anteriores publicados na literatura sobre o 17-4PH PIM (12) e PM2000 (7).

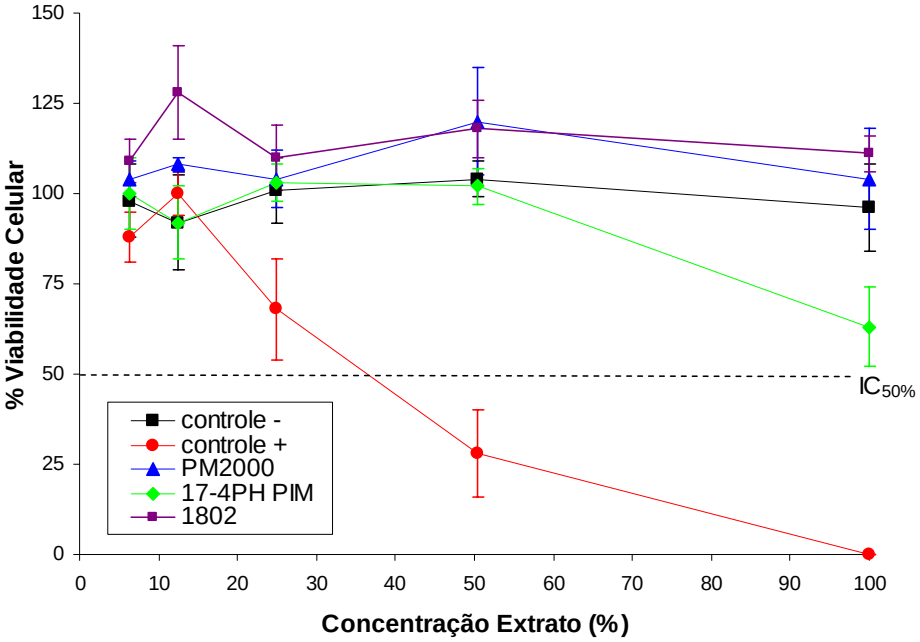

Figura 1 - Curvas de viabilidade celular pelo método de análise colorimétrica.

Polarização potenciodinâmica - A Figura 2 mostra curvas de polarização anódica representativas dos aços estudados para dois dias de imersão em solução de PBS. Os materiais apresentaram comportamento passivo até potenciais ao redor de 300mV. A cerca de 320mV houve um aumento significativo na corrente, indicando a quebra do filme passivo, possivelmente devido à formação de pite no aço 1802. O mesmo aconteceu com o aço 17-4 PH PIM em potenciais de aproximadamente 520 mV, e para o 316L em potenciais de 680 mV. Para o PM2000, o aumento da corrente só foi detectado a cerca de 1150 mV. Estes resultados indicam que o aço com maior resistência à corrosão por pite entre os ensaiados é o PM2000, seguido pelo 316L e o 17-4PH PIM. Segundo os dados obtidos, o aço 1802 foi o que apresentou menor resistência à corrosão por pite.

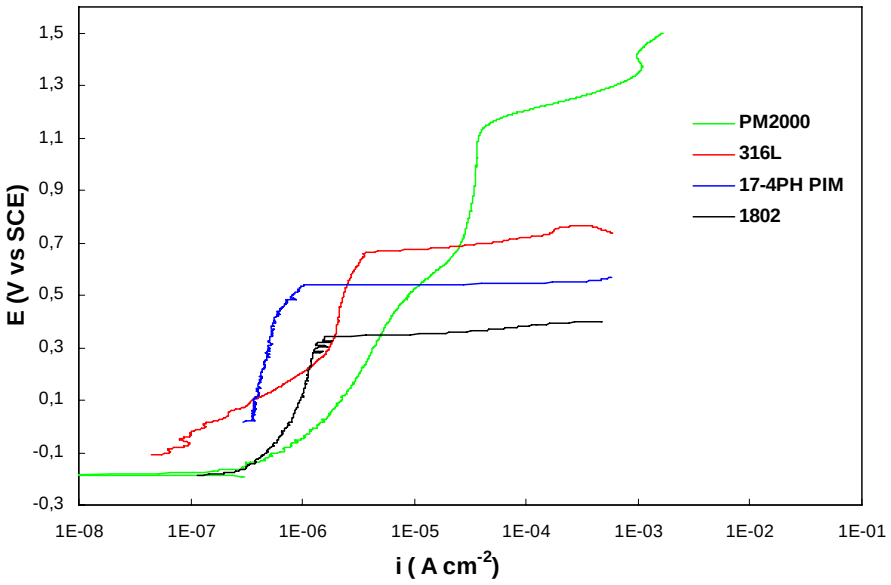

Figura 2 - Curvas de polarização anódicas após dois dias de imersão em solução de PBS.

EIE – Os diagramas de ângulo de fase de Bode mostrados na Figura 3 mostram altos valores de ângulo de fase, próximos a 80°, em freqüências inferiores a 100 Hz, característica de materiais com comportamento passivo. Apenas para o aço 1802 foi observada diminuição dos ângulos de fase nas baixas freqüências, o que corrobora os resultados de polarização, os quais indicaram que esta liga apresenta resistência à corrosão inferior à das demais ligas ensaiadas.

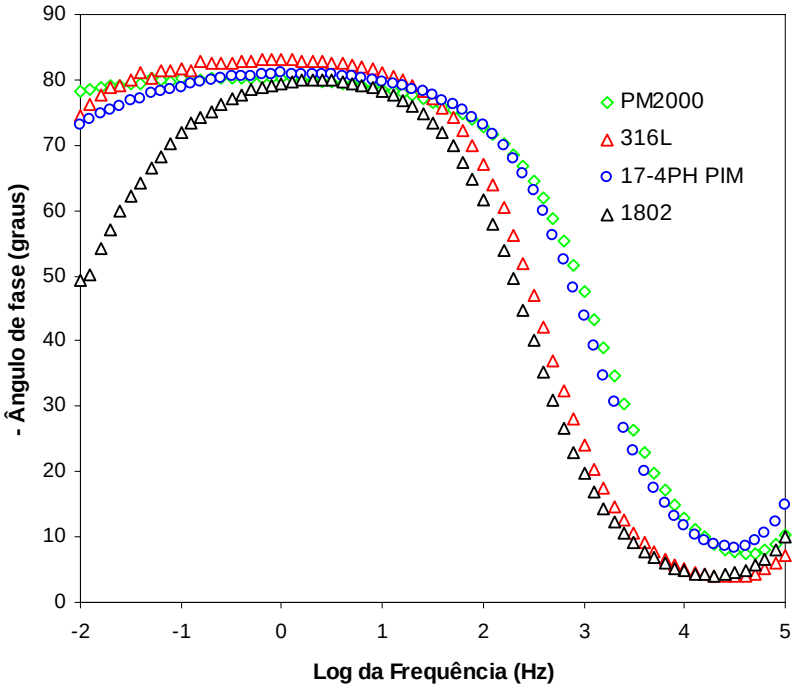

Figura 3 – Diagramas de ângulo de fase de Bode para 2 dias de imersão em solução PBS.

Os diagramas de Bode (módulo de Z) da Figura 4 mostram que todos os materiais apresentam valores de impedância bem elevados, ordem de centenas de kΩ.cm^2 como seria esperado de materiais passivos, porém com menores valores associados ao aço 1802.

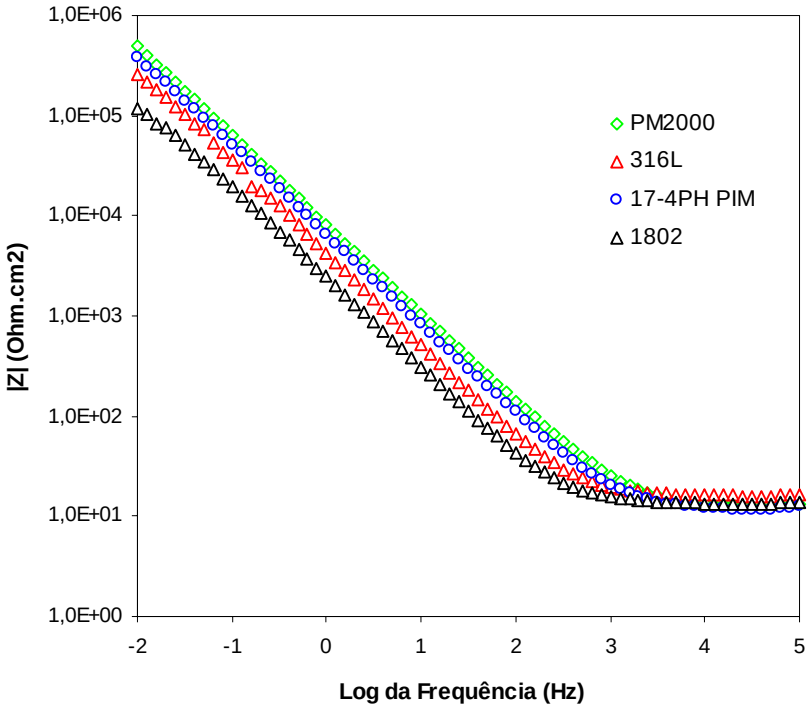

Figura 4 – Diagramas de Bode (módulo de Z) para 2 dias de imersão em solução PBS.

Conclusões

Os aços PM2000, 17-4PH PIM e 1802 não apresentaram efeitos citotóxicos nas condições de ensaio adotadas. Todos os materiais testados mostram comportamento passivo em solução salina tamponada com fosfato, porém o aço 1802 possui camada passiva menos protetora que a dos demais aços e, consequentemente, menor resistência à corrosão por pite. Entre os aços ensaiados, o PM2000 foi o que revelou a maior resistência à corrosão. Os resultados apontam o PM2000 como um possível candidato para substituir as ligas nobres ferromagnéticas, usadas em próteses dentais com conexão magnética.

Referências bibliográficas

1 - QUIRYNEN, M.; ALSAADI, G.; PAUWELS, M.; HAFFAJEE, A.; VAN STEENBERGHE, D.; NAERT, I. Microbiological and clinical outcomes and patient satisfaction for two treatment options in the edentulous lower jaw after 10 years of function.**Clin Oral Implants Res,** v. 16, n. 3, p. 277-287, Jun. 2005.

2 - WALMSLEY, A.D.; FRAME, J.W. Implant supported overdentures--the Birmingham experience. **J Dent**, v. 25, suppl 1:S43-7, Jan. 1997

3 - JACKSON, T.R.; HEALEY, K.W. Rare earth magnetic attachments: the state of the art in removable prosthodontics. **Quintessence Int,** v. 18, n. 1, p. 41-51, Jan. 1987.

4 – PAREL, S.M.; BRANEMARK, PI., TJELLSTROM, A.; GION, G. Osseointegration in maxillofacial prosthetics. Part II: Extraoral applications**. J Prosthet Dent**, v. 55, n. 5, p. 600-606, May 1986.

5 - CHOPRA, V.; SMITH, B.J.; PREISKEL, H.W.; PALMER, R.M.; CURTIS, R. Breakaway forces of flat and domed surfaced Magfit implant magnet attachments. **Eur J Prosthodont Restor Dent**, v. 15, n.1, p. 7-12, Mar. 2007.

6 - GARCÍA-ALONSO, M.C.; GONZÁLEZ-CARRASCO, J.L.; PÉREZ, P.; HAANAPPEL, V.A.; ESCUDERO, M.L.; CHAO;, J.; STROOSNIJDER, M.F. A surface modified ODS superalloy by thermal oxidation for potential implant applications. **J Mater Sci Mater Med**, v. 12, n. 7, p.589-596, Jul. 2001.

7 - FLORE,S M.S.; CIAPETTI, G.; GONZÁLEZ-CARRASCO, J.L.; MONTEALEGRE, M.A.; MULTIGNER, M.; PAGANI, S.; RIVERO, G. Evaluation of magnetic behaviour and in vitro biocompatibility of ferritic PM2000 alloy. **J Mater Sci Mater Med**, v. 15, n. 5, p. 559-565, May 2004.

8 – OH, K.T.; CHOO, S.U.; KIM, K.M.; KIM, K.N. A stainless steel bracket for orthodontic application. **Eur J Orthod,** v. 27, n. 3, p. 2370244, Jun. 2005.

9 – FLORES, D.A., CHOI, L.K., CARUSO, J.M., TOMLINSON, J.L., SCOTT, G.E., JEIROUDI, M.T. Deformation of metal brackets: a comparative study. **Angle Orthod.** v. 64, n. 4, p. 283-290, 1994.

10 - ISO document (1992) 10993-5 Biological evaluation of medical devices, Part 5, Tests for cytotoxicity: in vitro methods.

11- ROGERO, S.O.; HIGA, O.Z.; SAIKI, M.; CORREA, O.V.; COSTA, I. Cytotoxicity due to corrosion of ear piercing studs. **Toxicol In Vitro**, v. 14, n. 6, p. 497-504, Dec. 2000.

12 - COSTA, I. ; CORREA, O. V. ; ROGERO, S. O. ; SAIKI, M. . Estudo comparativo da ressitência à corrosão e citoxicidade do aço 17-4PH obtido por metalurgia convencional e por moldagem de pós por injeção. In: **XVI CBECIMAT- Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2004, Porto Alegre. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2004. v. 1.