

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

A Influência do Recobrimento Biomimético em Titânio c.p. e Aço Inoxidável Austenítico nas Propriedades de Corrosão

Mariny Fabiéle Cabral Coelho^a, Talita Pezzo Carvalhal^b, Sandra Nakamatsu^c,
Eliana C. da S. Rigo^d, Neide Aparecida Mariano^e

Abstract

Titanium and stainless steel are examples of biomaterials widely used in dental and orthopedic implants, due to their characteristics for this application, such as corrosion resistance and excellent biocompatibility. Researches have been performed to obtain a coating in order to improve the adhesion between the bone and implant by modifying the metal surface, allowing for effective regeneration of bone tissue, osseointegration, and accelerating its growth. In this work, studied the effect of coating of biomimetic method on the property of corrosion of titanium (c.p. Ti) and AISI 316L stainless steel in SBF medium at temperatures of 25°C and 36.5°C. The polarization curves showed that the uncoated titanium and coated austenitic stainless steel 316L had better corrosion resistance at temperatures of 25°C and 36.5°C. The uncoated titanium appeared as the most indicated biomaterial for implants, as it featured the best features of corrosion resistance.

Keywords: Biomimetic Method, Titanium, Stainless Steel, Corrosion.

Resumo

Titânio e aço inoxidável são exemplos de biomateriais utilizados em implantes dentários e ortopédicos, devido às suas características para esta aplicação, tais como a resistência à corrosão e excelente biocompatibilidade. Pesquisas tem sido realizadas para obter um revestimento, a fim de melhorar a adesão entre o osso e o implante, modificando a superfície do metal, permitindo a regeneração eficaz de tecido ósseo, a osteointegração e acelerando o seu crescimento. Neste trabalho, foi estudado o efeito de revestimento do método biomimética na propriedade de corrosão de titânio (Ti cp) e de aço inoxidável AISI 316L em meio de SBF a temperaturas de 25°C e de 36,5°C. As curvas de polarização mostraram que o titânio não revestido e aço inoxidável austenítico 316L revestido apresentaram melhor resistência à corrosão às temperaturas de 25°C e de 36,5°C. O titânio não revestido apresentou como o biomaterial mais indicados para implantes, já que apresentou as melhores características de resistência à corrosão.

Palavras-chave: Método Biomimético, Titânio, Aço Inoxidável, Corrosão.

^a Mestre, Ciência e Engenharia de Materiais – UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – Poços de Caldas

^b Bacharel, Biomedicina – UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – Poços de Caldas

^c PHD, Física - UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – Poços de Caldas

^d PHD, Ciência e Engenharia de Materiais - UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – Pirassununga

^e PHD, Engenharia Metalúrgica – UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – Poços de Caldas

Introdução

Muitos pesquisadores se dedicam na busca de materiais com propriedades adequadas para a substituição e restauração de ossos. Biomateriais são definidos como qualquer material ou combinação de materiais sintéticos ou naturais, inseridos no corpo a fim de substituir uma parte ou função de forma segura, confiável e fisiologicamente aceitável (1).

Sabe-se que a hidroxiapatita (HA) é o principal componente mineral dos ossos, tendo como propriedades importantes sua biocompatibilidade e bioatividade, despertando interesse do uso desta substância como biomaterial (1,2).

Outros biomateriais difundidos são os metais, que vêm sendo utilizados na substituição de tecidos duros (como quadril e joelho) e em implantes dentários e próteses, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e resistência à corrosão (1). De acordo com pesquisadores (3,4), do ponto de vista da resistência mecânica, as ligas metálicas são os melhores materiais nas aplicações de implantes ortopédicos e dentários.

Desta forma, estudos (4) tentam melhorar a interação das ligas metálicas, que possui ótima resistência mecânica, com o sistema biológico através de técnicas de recobrimentos do material metálico com uma camada de hidroxiapatita, um material bioativo, favorecendo a regeneração do tecido ósseo.

Atualmente na literatura existem várias técnicas empregadas (4) para recobrir ligas metálicas com a hidroxiapatita, como exemplo, *Plasma Spray*, Sol-gel, Recobrimento Eletrolítico, *Ion Sputtering* e Recobrimento Biomimético, produzindo recobrimentos de alta qualidade.

O estudo da resistência à corrosão de um implante metálico é um fator importante na escolha do material para esta aplicação, pois o corpo humano apresenta um ambiente agressivo para esses implantes, podendo liberar elementos tóxicos no organismo (1,5,6).

Este trabalho teve como objetivo estudar a influência do recobrimento biomimético nas superfícies do titânio e do aço inoxidável austenítico, nas propriedades de corrosão em meio SBF (Simulated Body Fluid) nas temperaturas de 25°C e 36,5°C.

Metodologia

Após o recobrimento com 1,5 SBF, as amostras foram submetidas aos ensaios de corrosão eletroquímica. Foi realizado o ensaio para as amostras sem recobrimento para confrontar os resultados. Essa análise é importante para avaliar o processo de corrosão e liberação de substâncias no organismo, causando reações adversas ao corpo humano.

Os ensaios de polarização foram realizados com o auxílio de um potenciostato da marca Metrohm, modelo Autolab/PGSTART302, conectado a um computador controlado pelo programa NOVA 1.8 do mesmo fabricante. No ensaio foi utilizada uma célula eletroquímica constituída por um eletrodo de referência do tipo calomelano saturado (ECS), um contra-eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho, cujas amostras foram fixadas em um suporte com

0,12 cm² de área exposta do substrato. A solução eletrolítica usada foi a solução de SBF com pH de 7,4, nas temperaturas de 25°C (temperatura ambiente) e 36,5°C (temperatura corpórea).

Iniciou-se o ensaio de corrosão com o potencial de circuito aberto em função do tempo, cujos eletrodos permaneciam em solução eletrolítica durante 1 hora. Caso a variação do potencial se tornasse desprezível antes de completar o tempo estabelecido, o ensaio de polarização era iniciado, pois indicava estabilização do potencial. Foram realizadas três réplicas do ensaio para cada condição.

As curvas de polarização foram medidas com uma velocidade de varredura de potencial de 0,001 V/s, a partir de -1 V (ECS) a 2V (ECS). A corrente, nas curvas de polarização, é mostrada em valores absolutos, e é dividida pela área de material exposta às reações, criando o conceito de densidade de corrente (I).

Resultados e discussão

O potencial de circuito aberto (OCP) para os substratos de aço inoxidável austenítico AISI 316L e titânio c.p. sem e com recobrimento estão apresentados na Figura 1a, a temperatura de 25°C e na Figura 1b, a temperatura de 36,5°C, respectivamente.

Os substratos que não receberam recobrimento de HAC apresentaram um aumento no potencial com o decorrer do tempo para ambas às temperaturas, indicando a formação de uma película passiva pela formação dos óxidos Cr₂O₃ e TiO₂, respectivamente na superfície, que tende a proteger o substrato, enquanto para os substratos que receberam o recobrimento de HAC para ambas as temperaturas (25°C e 36,5°C), o potencial com o decorrer do tempo se manteve constante, o que sugere que o recobrimento está estável e aderente à superfície do substrato, resultado também observado por Sinha (7).

Através das curvas de polarização do aço inoxidável austenítico AISI 316L sem e com recobrimento em solução de SBF a 25°C e a 36,5°C, apresentadas nas Figuras 2 e 3 respectivamente, foi possível determinar o potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente (I_{corr}), conforme mostra a Tabela 1.

Observou-se que os potenciais de circuito aberto estabilizado para o aço inoxidável austenítico AISI 316L sem e com recobrimento em ambas às temperaturas apresentaram valores maiores do que os obtidos para o potencial de corrosão nas curvas de polarização. Este comportamento pode estar relacionado ao fato de que a varredura do potencial na curva de polarização teve início em potenciais mais negativos do que no potencial de circuito aberto, que sugere a remoção parcial do filme passivo e/ou do recobrimento.

As curvas de polarização do aço inoxidável austenítico AISI 316L sem e com recobrimento em solução de SBF a temperatura de 25°C está apresentada na Figura 2, e a temperatura de 36,5°C na Figura 3.

Observa-se que o aço inoxidável austenítico AISI 316L com recobrimento a 25°C e a 36,5°C apresentou maior potencial de corrosão (-0,1954 V e -0,3254V, respectivamente) para ambas as temperaturas comparadas ao sem recobrimento (-0,6736 V e -0,7545V, respectivamente). A densidade de corrente (I_{corr}) para o aço inoxidável austenítico AISI 316L com

recobrimento ($2,32 \times 10^{-7}$ A/cm² e $1,37 \times 10^{-6}$ A/cm², respectivamente) nas temperaturas de 25°C e 36,5°C foi menor do que o substrato sem recobrimento ($5,40 \times 10^{-7}$ A/cm² e $4,15 \times 10^{-6}$ A/cm², respectivamente).

Em ambas as temperaturas, foi possível identificar uma nítida região passiva para o aço inoxidável austenítico sem recobrimento. Conforme o potencial aumenta (após a região passiva) há uma instabilidade na densidade de corrente, este fato se deve a formação de pites meta estável, cujo potencial de pite (E_{pite}) foi 0,2336 V a 25°C e 0,080 V a 36,5°C, e a densidade de corrente passiva (I_{pass}) $4,61 \times 10^{-6}$ A/cm² a 25°C e $8,97 \times 10^{-6}$ A/cm² a 36,5°C.

Depois da região passiva, conforme o potencial aumenta, a densidade de corrente volta a crescer rapidamente, caracterizando a quebra do filme passivo, como observado por Sinha (7). Para o aço inoxidável austenítico com recobrimento, não foi observado essa região passiva.

Sugere-se que o recobrimento na superfície do aço inoxidável garante maior resistência à corrosão do que o óxido de cromo formado na superfície do aço inoxidável sem recobrimento, o que pode ser atribuído à homogeneidade e aderência do recobrimento formado.

A Tabela 2 apresenta o potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente (I_{corr}), obtidos a partir das curvas de polarização do Ti. c.p. sem e com recobrimento em solução SBF a 25°C e a 36,5°C.

Os potenciais de circuito aberto para o Ti c.p. sem e com recobrimento em ambas às temperaturas apresentaram valores maiores do que os obtidos para o potencial de corrosão nas curvas de polarização. Este comportamento pode estar relacionado ao fato de que a varredura do potencial na curva de polarização teve início em potenciais mais negativos do que no potencial de circuito aberto, que sugere a remoção parcial do filme passivo e/ou do recobrimento.

As curvas de polarização do Ti c.p. sem e com recobrimento em solução de SBF a temperatura de 25°C está apresentada na Figura 4, e a temperatura de 36,5°C na Figura 5.

Observa-se que o Ti c.p. sem recobrimento apresenta potencial de corrosão (E_{corr}) mais positivo (-0,2518V e -0,3091V) comparado ao com recobrimento (-0,4811V e -0,4627V), respectivamente, nas temperaturas de 25°C e 36,5°C, como observado por Mariano (8). Observou-se que não ocorreu variação significativa na densidade de corrente, a 25°C e a 36,5°C, para o Ti c.p. sem recobrimento ($8,72 \times 10^{-8}$ A/cm² e $1,47 \times 10^{-7}$ A/cm², respectivamente) e para o Ti c.p. com recobrimento ($1,43 \times 10^{-7}$ A/cm² e $2,56 \times 10^{-7}$ A/cm², respectivamente).

O potencial de corrosão do Ti c.p. sem recobrimento foi maior que do com recobrimento, esse resultado indica que o óxido de titânio formado é mais estável, aderente e homogêneo do que o recobrimento de HAC.

As curvas de polarização obtidas para esse substrato, em todas as condições estudadas, mostraram uma nítida região passiva e foi determinada a I_{pass}, conforme mostra a Tabela 3. A densidade de corrente nessa região foi constante em uma ampla gama de potenciais, indicando a formação de uma película passiva compacta de óxido de titânio sobre a superfície do Ti c.p. sem recobrimento, conforme observado por Robin (9) e Sasikumar (10).

Enquanto que para o Ti c.p. com recobrimento, sugere-se que a camada de hidroxiapatita carbonatada na superfície foi protetora e sem porosidade, conforme observado por Mittal (11).

Analisando o efeito da temperatura nos ensaios de corrosão para o aço inoxidável austenítico sem e com recobrimento, pode-se observar que a 36,5°C houve uma diminuição no E_{corr} e um aumento na I_{corr} para ambas as condições. Enquanto que para o Ti c.p. com e sem recobrimento isso não foi observado. Esse fato sugere que o óxido de titânio (TiO_2) e o recobrimento formado na superfície do Ti c.p. foi mais estável que o óxido de cromo e o recobrimento formado na superfície do aço inoxidável austenítico em meio SBF a 36,5°C.

Através dos ensaios de corrosão, podemos concluir que o Ti c.p. apresenta resultados superiores ao aço inoxidável austenítico para a aplicação deste substrato para biomateriais. Comparando os substratos sem e com recobrimento, o Ti sem recobrimento apresentou melhor comportamento em relação ao potencial de corrosão e a densidade de corrente, enquanto que o aço inoxidável com recobrimento apresentou características melhores comparado ao sem recobrimento.

Portanto, o material mais recomendado é o titânio sem a necessidade de um recobrimento, pois apresentou maior potencial de corrosão e menor densidade de corrente comparado as outras condições, conforme relatado por Coelho (12).

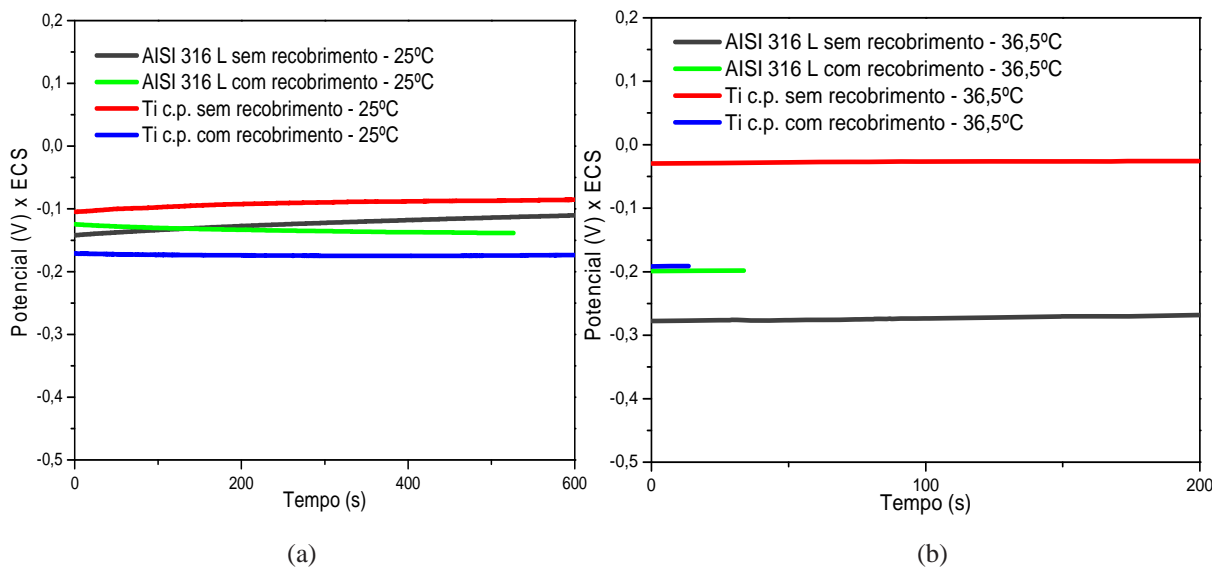


Figura 1- Potencial de Circuito aberto do aço AISI 316L e do titânio c.p.: (a) Ensaio realizado a 25°C e (b) Ensaio realizado a 36,5°C.

Tabela 1 - Potencial de corrosão (E_{corr}) e Densidade de corrente (I_{corr}) em meio SBF para AISI 316L.

Condição	E_{corr} (V(ECS))	I_{corr} (A/cm ²)
AISI 316L sem recobrimento a 25°C	-0,6736	$5,40 \times 10^{-7}$
AISI 316L com recobrimento a 25°C	-0,1954	$2,32 \times 10^{-7}$
AISI 316L sem recobrimento a 36,5°C	-0,7545	$4,15 \times 10^{-6}$

AISI 316L com recobrimento a 36,5°C

-0,3254

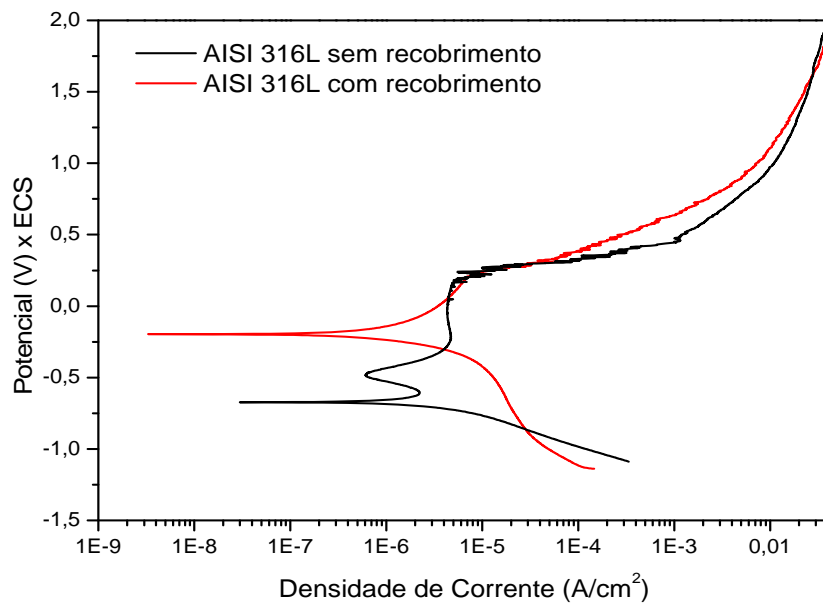
 $1,37 \times 10^{-6}$ 

Figura 2 - Ensaio de corrosão para o Aço Inoxidável Austenítico 316L a 25°C.

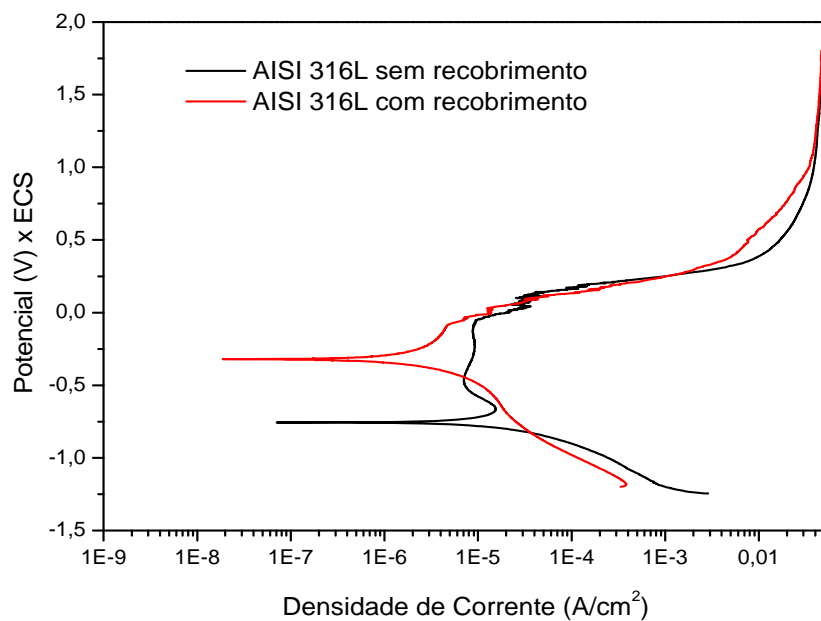


Figura 3 - Ensaio de corrosão para o Aço Inoxidável Austenítico 316L a 36,5°C.

Tabela 2 - Potencial de corrosão (E_{corr}) e Densidade de corrente (I_{corr}) em meio SBF para Ti c.p.

Condição	E_{corr} (V(ECS))	I_{corr} (A/cm ²)
Ti c.p. sem recobrimento a 25°C	-0,2518	$8,72 \times 10^{-8}$
Ti c.p. com recobrimento a 25°C	-0,4811	$1,43 \times 10^{-7}$
Ti c.p. sem recobrimento a 36,5°C	-0,3091	$1,47 \times 10^{-7}$

Ti c.p. com revestimento a 36,5°C

-0,4627

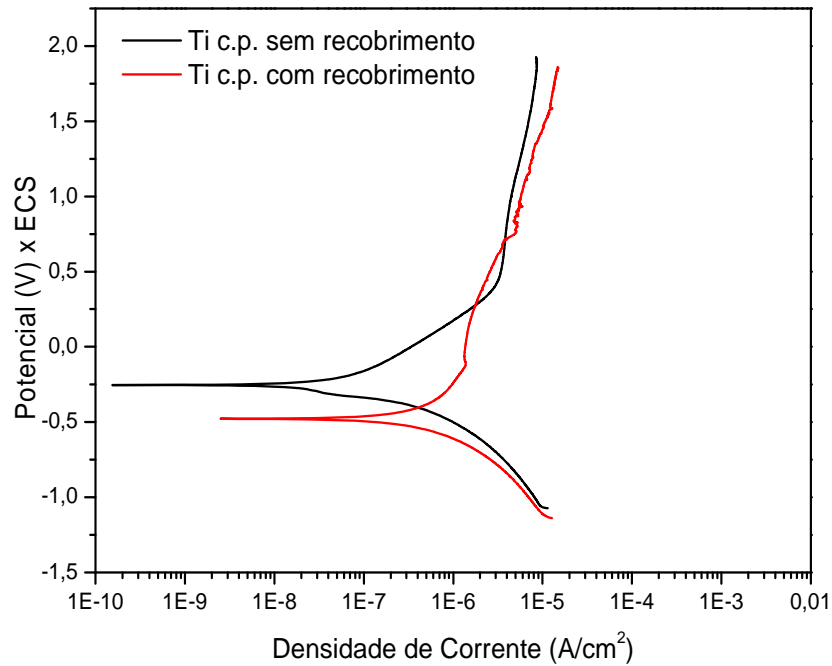
 $2,56 \times 10^{-7}$ 

Figura 4: Ensaio de corrosão para o Ti c.p. a 25°C.

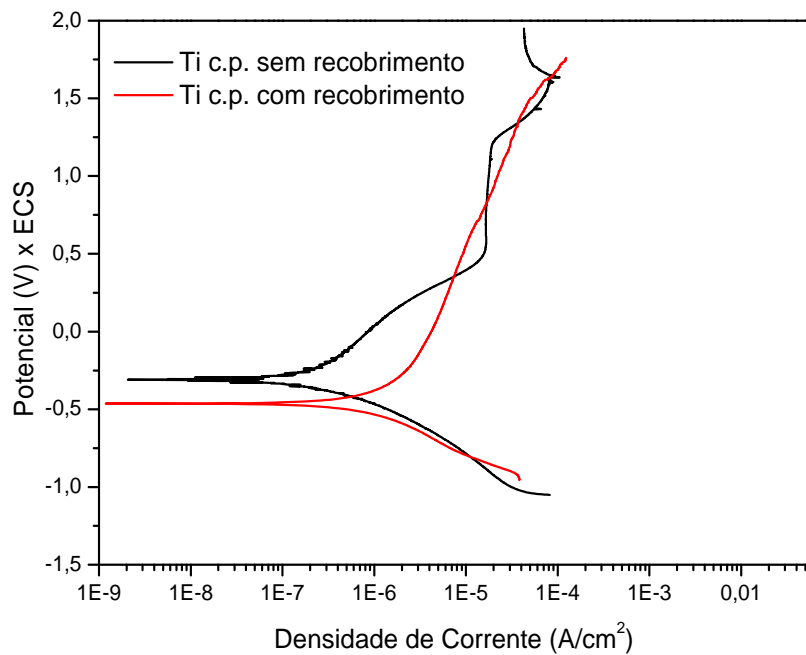


Figura 5: Ensaio de corrosão para o Ti c.p. a 36,5°C.

Tabela 3 - Densidade de corrente passiva (I_{pass}) em meio.

Condição	I_{pass} (A/cm ²)
Ti c.p. sem revestimento a 25°C	$1,02 \times 10^{-6}$

Ti c.p. com recobrimento a 25°C	4,92x10 ⁻⁶
Ti c.p. sem recobrimento a 36,5°C	1,83x10 ⁻⁵
Ti c.p. com recobrimento a 36,5°C	3,80x10 ⁻⁵

Conclusões

O potencial de circuito aberto revelou um aumento do potencial no decorrer do tempo indicando a formação de uma película passiva na superfície dos substratos para o Ti c.p. e o aço inoxidável austenítico AISI 316L sem recobrimento nas temperaturas de 25°C e 36,5°C. Enquanto que para essas mesmas temperaturas, ambos os substratos que receberam recobrimento o potencial permaneceu constante, conferindo a estabilidade e aderência do recobrimento.

As curvas de polarização revelaram uma melhora na resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico AISI 316L com recobrimento, devido ao aumento do potencial de corrosão e diminuição na densidade de corrente, nas temperaturas de 25°C e 36,5°C. Para o titânio, as curvas revelaram que o Ti c.p. sem recobrimento apresentou melhores resultados de corrosão comparado ao que recebeu o recobrimento, não havendo necessidade de recobrimento, já que o ensaio de bioatividade revelou o comportamento bioativo do material.

Comparando os substratos, o Ti c.p. sem recobrimento é o mais indicado para aplicação em implantes, já que não há necessidade de recobrimento e apresenta maior resistência à corrosão.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro das agências de fomento: CAPES, CNPQ e FAPEMIG.

Referências bibliográficas

- (1) BRONZINO, J. D.; PARK, J. B. **Biomaterials Principles and Applications**, CRC PRESS LLC, 2003.
- (2) ALVES, O. et al. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar, **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 518-522, 2000.
- (3) WANG, M; KUMAR, R. R. Functionally Graded Bioactive Coatings of Hydroxyapatite/ Titanium Oxide Composite System, **Materials Letters**, n. 55, p. 133-137, 2002.
- (4) RIGO, E. C. S. et al. Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita, **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, v. 15, n. 1-2, p. 21-29, 1999.
- (5) BEECH, I.; GAYLARDE, C. C. Recent Advances in the study of biocorrosion – an overview; **Revista de Microbiologia**, v. 30, p. 177-190, n.3, 1999.

-
- (6) WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**; São Paulo: Universidade de São Paulo, 2003.
 - (7) SINHA, O.P. Potentiodynamic polarization study of Type 316L and 316LVM stainless steels for surgical implants in simulated body fluids, **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 4, n.1, p. 203-208, 2012.
 - (8) MARIANO, N.A. Corrosion Characterization of Titanium Alloys by Electrochemical Techniques in Artificial Saliva and SBF Solution; **Key Engineering Materials**, v. 396-398, p. 315-318, 2009, DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.396-398.315.
 - (9) ROBIN, A. Corrosion behavior of Ti-xNb-13Zr alloys in Ringer's solution, **Materials and Corrosion**, v. 59, n. 12, p. 929-933, 2008.
 - (10) SASIKUMAR, Y.; RAJENDRAN, N. Influence of surface modification on the apatite formation and corrosion behavior of Ti and Ti-15Mo alloy for biomedical applications, **Materials Chemistry and Physics**, v. 138, n.1, p. 114-123, 2013, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.11.025.
 - (11) MITTAL, M.; NATH, S. K.; PRAKASH, S. Characterization of Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings on AISI 316L SS and Titanium Substrate and their Corrosion Behavior in Simulated Body Fluid; **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**, v. 10, n. 11, p. 1041-1049, 2011.
 - (12) COELHO, M.F.C. **Recobrimento Biomimético em Superfícies de Titânio e Aço Inoxidável Austenítico**. 2013. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais), Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2013.