

Universidade Federal de Juiz de Fora

Pós-Graduação em Química

Doutorado em Química

Elison da Fonseca e Silva

Propriedades de corrosão e caracterização química – metalográfica de próteses em aços inoxidáveis ISO 5832-9 e F138, removidas de pacientes.

Juiz de Fora
2010

Elison da Fonseca e Silva

**Propriedades de Corrosão e Caracterização Química - Metalográfica de
Próteses em Aços Inoxidáveis ISO 5832-9 e F138, Removidas de Pacientes.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira

**Juiz de Fora
2010**

“Matar o sonho é matarmo-nos. É mutilar a nossa alma. O sonho é o que temos de realmente nosso, de impenetravelmente e inexpugnavelmente nosso”. Fernando Pessoa

Dedico este trabalho àqueles que me ajudaram a manter o meu sonho. À Cristiane, minha esposa que nos momentos em que lhe faltavam as palavras de incentivo, o seu olhar me bastava. Aos meus filhos Thiago, Laura e Yuri pelo reconhecimento de meu trabalho e esforço.

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, pela saúde, fé e perseverança que tem me dado.

Ao Edison e Edá, meus pais, a quem honro e amo pela dedicação com a qual me ensinaram o valor do esforço e do dever bem cumprido.

Ao meu orientador Professor Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira pela paciência, tolerância, confiança sempre presentes e, sobretudo pelos preciosos comentários que muito enriqueceram esta tese.

Ao amigo Professor Dr. Emanuel de Castro Antunes Felício por ter sido o primeiro a acreditar em meu trabalho, pela participação em meu exame de qualificação e pelas sugestões dadas.

Ao Setor de Caracterização Tecnológica do Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, pelo uso dos equipamentos (ICP e MEV).

Ao Dr. Arnaldo Alcover Neto Coordenação de Análises Mineraias do CETEM pela liberação do MEV e do ICP.

Ao Dr. Reiner Neumann, Dr. Otávio da Fonseca Martins Gomes e à Dra. Nelma Nogueira Domingues pelas análises desenvolvidas e operação dos equipamentos MEV e ICP.

Ao Departamento de Metalurgia do Instituto Federal de Juiz de Fora pelo uso do laboratório de corrosão e metalografia.

Ao Professor Derli Maurício dos Santos do Departamento de Metalurgia do Instituto Federal Campos Juiz de Fora pelo suporte profissional durante meus afastamentos de sala de aula.

A Professora Dra. Renata Diniz pela participação em meu exame de qualificação e pelas sugestões dadas.

Ao Professor Jalon Vieira pela participação em meu exame de qualificação e pelas sugestões dadas.

As professoras Dras. Ana Paula Soares Fontes e Flávia Cavalieri Machado pela solidariedade e atenção.

A minha esposa Cristiane pelas inúmeras revisões gramaticais em vários textos produzidos no período dessa pesquisa.

Aos colegas de doutorado Vanessa e Betinho que nunca se negaram a fornecer ajuda nos momentos difíceis do período de creditação.

A Simone, secretária da pós-graduação em química, pelas valiosas e inequívocas informações durante esses quatro anos.

A Universidade Federal de Juiz de Fora pela oportunidade de realização deste trabalho e ao Instituto Federal Sudeste de Minas Gerais – Campus Juiz de Fora pelo apoio estratégico em inúmeros momentos.

“A Humanidade progride, por meio dos indivíduos que pouco a pouco se melhoram e instruem. Quando estes preponderam pelo número, tomam a dianteira e arrastam os outros.”

Allan Kardec

Resumo

Este trabalho estudou a composição química e metalográfica (microestrutura, tamanho de grão, teor de inclusões) de aços inoxidáveis austeníticos, desenvolvidos para aplicações como biomateriais, utilizados na fabricação de implantes ortopédicos, removidos de pacientes afetados por quadro inflamatório, e comparou as superfícies das amostras, através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após ataque eletroquímico. Os resultados da análise química, por Espectrometria de Emissão Ótica e Microanálise por Dispersão de Energia (EDS), mostraram que todos os grupos apresentaram conformidade com as normas ASTM F138-92 e ABNT NBR ISO 5832-9:2008. O tamanho de grão foi determinado por Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As superfícies das amostras foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), depois de serem submetidos a ensaio de polarização cíclica potenciodinâmica em potencial de 50 mV após a região passiva em meio de solução de Ringer Lactato e solução de NaCl 0,9 mol.L⁻¹ na temperatura de 36,5 °C. Essas análises por MEV foram conduzidas nas amostras para identificar o tipo de corrosão apresentada.

Concluiu-se que todos os implantes apresentavam tamanho de grão superior ao recomendado pela norma. Constatou-se também a presença de ferrita delta em oito dos doze implantes removidos, que de acordo com a norma ASTM 138-92, não deveria ser percebida microscopicamente com um aumento de 100 vezes. Verificou-se ainda que em meio de NaCl, o aço ISO 5832-9 ao contrário do aço F138, não apresentou nenhuma forma de corrosão localizada. Em solução de Ringer lactato, após ataque por 15 min. no potencial de 1000 mV/ECS foi notada a presença de pites no aço ISO 5832-9.

O ensaio de polarização cíclica revelou que um dos aços, identificado como ISO 5832-9 apresentou resistência à corrosão localizada muito superior ao outro identificado como F 138, além de não liberar íons metálicos nas soluções eletrolíticas. Essa propriedade é

principalmente atribuída ao aumento da estabilidade do filme passivo, que por sua vez, é favorecida pela presença do nitrogênio em solução sólida intersticial na austenita do aço ISO 5832-9. Os ensaios de polarização revelaram-se úteis para indicar a baixa resistência à corrosão por pites exibida “*in-vitro*” pelas próteses.

As amostras do aço F 138 após serem submetidas ao ensaio eletroquímico em solução de Ringer lactato apresentaram perdas de 63% de níquel e 26% de ferro em relação à composição inicial. Tais elementos foram deslocados eletroquimicamente na forma iônica para a solução de Ringer lactato, onde formaram precipitados sendo, portanto, um forte indicador de que as reações sofridas pelos portadores das próteses foram motivadas por esses íons metálicos, que são posteriormente incorporados no organismo.

Pretende-se com os resultados dessa pesquisa propor aos órgãos governamentais reguladores de normas técnicas e de vigilância sanitária, bem como a médicos e hospitais que exijam dos fabricantes de próteses de aços inoxidáveis laudos técnicos que atestem a qualidade dos implantes, onde cada lote de fabricação das peças seja acompanhado por certificados garantindo a composição química e as características metalográficas especificadas pelas norma existentes no Brasil.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis, implantes ortopédicos, biomateriais, corrosão, curva de polarização, microscopia eletrônica de varredura, Espectroscopia por dispersão de energia.

Abstract

This work has studied the chemical and metallographic composition (microstructure, grain size, inclusion rate) of austenitic stainless steels which were developed to be applied as biomaterials, and used in the production of orthopedical implants, removed from patients which had been affected by inflammation; it has also been compared the sample surfaces, by means of scanning electronic microscopy (SEM) after electrochemical attack. The results of chemical analysis, performed by optical emission spectroscopy and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) have shown that all samples are in agreement with the ASTM F138-92 e ABNT NBR ISO 5832-9:2008 regulations, whereas the grain size has been determined by optical microscopy and SEM. The surfaces of the samples were analyzed by SEM and EDS techniques; samples were submitted to potentiodynamic cyclic polarization tests in 50 mV potential after the passivation region in Ringer lactate and NaCl 0,9 mol.L⁻¹ solutions at 36,5°C; such SEM measurements were done to identify the type of corrosion over the samples.

It has been concluded that all implants showed average grain sizes above the recommended by the regulations; also the presence of delta ferrite in eight of the twelve investigated implants has been seen, which according to the ASTM 138-92 regulation this would not been possible even with a 100-fold increase at the optical microscope. It has also been verified that in NaCl medium the ISO 5832-9 steel did not present any kind of localized corrosion, instead of F 138 steel; in Ringer lactate solution, after 15 minutes attack at 1000mV/SCE, has been noted the presence of pits for ISO 5832-9 steel.

The cyclic polarization measurements have revealed that one of the investigated steels, named ISO 5832-9, presented a very high resistance to localized corrosion when compared to the F 138 samples, besides they did not release metallic ions to the electrolytic solutions. This characteristic can be mainly attributed to the increasing of the passivation film stability, which

is also favored by the presence of nitrogen atoms in the solid solution composing the structure of ISO 5832-9 steel. The pit corrosion tests have shown very useful to indicate the low resistance to pit corrosion, present “in-vitro” in all the studied samples. The EDS mapping analysis of F 138 samples, submitted to electrochemical attack in Ringer lactate medium, have shown a loss of 63% of nickel and 26% of iron, when compared to the initial composition; such metals were electrochemically solubilized to the Ringer lactate solution, where they can probably precipitate from the solution, being a strong indication that the reactions taking place in the patients have been motivated by these metal ions, which can be incorporated by the human body.

The obtained results of this work are the basis of a tentative proposition to the governmental organisms which are the responsible for the regulation of the technical specifications for the prosthesis producers, requiring from them technical reports assuring the quality for the implant pieces, i.e., for each manufacturing lot a description or a special certificate containing the chemical composition and the metallographic characteristics specified by the Brazilian laws.

Key-words: Stainless steels; orthopedical implants; biomaterials; corrosion; polarization curve; scanning electronic microscopy; Energy Dispersive Spectroscopy.

Lista de figuras

| | PÁGINA |
|--|--------|
| Figura 1 Exemplos de implantes ortopédicos metálicos. | 26 |
| Figura 2 Desenho esquemático de uma endoprótese para substituição total de quadril (cabeça de fêmur). | 32 |
| Figura 3 Estrutura cristalina Cúbica de Corpo Centrado – CCC (A), estrutura cristalina Cúbica de Corpo Centrado – CFC (B) | 33 |
| Figura 4 Diagrama esquemático mostrando contornos de grão de baixo e de alto ângulos, bem como as posições atômicas adjacentes (Callister, 2006). | 39 |
| Figura 5 Retículo para comparação austenítica, com os principais tamanhos de grão numerados de 1 a 8 (Fazano, 1980). | 41 |
| Figura 6 Retículo micrométrico gravado em placa de vidro ótico montado na ocular do microscópio metalográfico, para comparação austenítica, ampliado. | 42 |
| Figura 7 Diagrama Fe-C. | 44 |
| Figura 8 Austenita com átomo de C intersticial. | 45 |
| Figura 9 (A) Elementos gamagêneos; (B) Elementos alfa gêmeos. | 47 |
| Figura 10 Célula eletroquímica iniciada entre sítios anódicos e catódicos em uma superfície de aço que sofre corrosão. | 49 |
| Figura 11 Comportamento ativo de um metal em soluções ácidas oxidantes. | 53 |
| Figura 12 Comportamento passivo de um metal em soluções ácidas oxidantes. | 53 |
| Figura 13 Empobrecimento do cromo devida a formação de carbonetos. | 57 |
| Figura 14 Esquema de sensibilização de aço inoxidável devido a precipitação de carbonetos de cromo. | 59 |

| | |
|--|----|
| Figura 15 Mecanismo de propagação por pite. | 63 |
| Figura 16 Esquema de funcionamento de um potenciostato. | 64 |
| Figura 17 Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E^* : potencial de corrosão. E_{pp} : potencial de início da passivação. E_{trans} : potencial de início da região anódica transpassiva. | 66 |
| Figura 18 Modelo de película passiva e repassivação. | 67 |
| Figura 19 Quebra da película passiva pela ação de íons cloreto. | 67 |
| Figura 20 Diagrama esquemático das variáveis metalúrgicas que podem afetar a passividade de aços inoxidáveis. | 68 |
| Figura 21 Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto. E^* : potencial de corrosão. E_{prot1} e E_{prot2} : potenciais de proteção. E_{pite} : potencial de pite. Δi_{rev} : densidade de corrente de reversão. | 69 |
| Figura 22 Características morfológicas da apoptose e da necrose. | 79 |
| Figura 23 Características morfológicas da apoptose e da necrose comparativamente à célula normal. | 79 |
| Figura 24 Biocompatibilidade de implantes ortopédicos. | 81 |
| Figura 25 Desenho esquemático da coluna do MEV. | 86 |
| Figura 26 Interação elétrons-amostra. | 87 |
| Figura 27 Exemplo de um espectro de análise química por EDS. | 88 |
| Figura 28 Tocha de um espectrômetro. | 90 |
| Figura 29 Esquema da montagem da tocha e espiral de indução. | 91 |
| Figura 30 Placa de auto compressão – PC. | 96 |
| Figura 31 Placa autodinâmica – PA. | 96 |
| Figura 32 4 parafusos Maleolar $\varnothing 4,5\text{mm}$ – PM. | 97 |

| | |
|---|-----|
| Figura 33 4 parafusos esponjosos Ø6,5 rosca total – PE. | 97 |
| Figura 34 Haste Femoral de Prótese Total do Quadril – HF1. | 98 |
| Figura 35 Haste Femoral de Prótese Total do Quadril – HF2. | 98 |
| Figura 36 Equipamento de ultra-som utilizado na remoção de material orgânico e limpeza das próteses removidas de pacientes. | 100 |
| Figura 37 Uma amostra no estado de recebimento. Em destaque material orgânico aderido ao metal. | 101 |
| Figura 38 Equipamento para corte metalográfico. | 101 |
| Figura 39 Esquema de um plano de corte realizado na haste femoral de prótese total. | 102 |
| Figura 40 Resina acrílica. | 102 |
| Figura 41 Lixadeiras metalográficas utilizadas para lixamento e polimento das amostras. | 103 |
| Figura 42 Detalhe da montagem do eletrodo de trabalho utilizado nos ensaios eletroquímicos. | 104 |
| Figura 43 Vista da área exposta do eletrodo de trabalho após retirada do tubo de PVC. | 104 |
| Figura 44 Eletrodos montados para ensaio de polarização cíclica. Pode ser visto as configurações geométricas distintas das amostras ensaiadas. | 105 |
| Figura 45 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) - Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. | 108 |
| Figura 46 Disposição das amostras na câmara de vácuo do MEV. | 109 |
| Figura 47 Microscópio ótico HMV Shimadzu. | 109 |
| Figura 48 Configuração do arranjo eletroquímico com eletrodo de trabalho | 112 |

(amostra) na posição vertical.

| | |
|--|-----|
| Figura 49 Potenciostato AUTOLAB 20. | 112 |
| Figura 50 Micrografia ótica da PC - 100% austenítica. | 120 |
| Figura 51 Micrografia ótica da PA – 100% austenítica. | 121 |
| Figura 52 Micrografia da HF1. | 122 |
| Figura 53 Micrografia da HF2. | 123 |
| Figura 54 Micrografia dos parafusos maleolar – PM. | 124 |
| Figura 55 Micrografia ótica dos parafusos esponjosos – PE. | 125 |
| Figura 56 Microscopia Ótica fotos A e B indicam a corrosão por pite nas amostras HF1. | 126 |
| Figura 57 Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra HF2 destacando a corrosão por pite no contorno de grão. | 126 |
| Figura 58 Microscopia Eletrônica de Varredura. Corrosão por pite na região do corte da amostra HF2. | 127 |
| Figura 59 Curvas representativas obtidas em ensaios de polarização cíclica em solução NaCl 0,9 mol.L ⁻¹ a 22°C dos aços F138 e ISO 5832-9. | 130 |
| Figura 60 Curvas representativas obtidas em ensaios de polarização cíclica em solução de Ringer Lactato a 22°C dos aços F 138 e ISO 5832-9. | 133 |
| Figura 61 Comparação das curvas representativas obtidas em ensaios de polarização cíclica em solução de Ringer Lactato e NaCl 0,9 mol.L ⁻¹ do aço F 138. | 134 |
| Figura 62 Curvas comparativas para o aço ISO 5832-9 em solução de NaCl 0,9 mol.L ⁻¹ e Ringer Lactato na temperatura de 37 °C. | 134 |
| Figura 63 Análise da superfície das amostras obtidas por MEV através de elétrons secundários dos aços ISO 5832-9 e ASTM F138 submetidas a | 135 |

ensaios de polarização cíclica em solução de NaCl 0,9 mol.L⁻¹ e Ringer Lactato.

Figura 64 Corrosão generalizada na amostra em aço F138 ensaiado em solução de Ringer Lactato.

Lista de tabelas

| | PÁGINA |
|--|--------|
| Tabela 1 Composição química do titânio puro grau 2 (F67-89), liga Ti-6Al-4V (F1108) e liga Ti-6Al-4V ELI (F136-84). | 30 |
| Tabela 2 Teor dos elementos químicos dos aços inoxidáveis conforme norma ASTM F138 (AISI 316L) grau 1 e grau 2. | 35 |
| Tabela 3 Característica dos implantes quanto ao tempo de utilização antes da remoção e tempo de implantação. | 95 |
| Tabela 4 Composição química dos aços segundo as normas ASTM F138 e ISO 5832-9. | 107 |
| Tabela 5 Teor máximo de inclusões permitido em aços inoxidáveis utilizados como biomateriais segundo a norma ASTM F138 (Oréfice <i>et al.</i> , 2006). | 110 |
| Tabela 6 Composição da solução Ringer Lactato. | 113 |
| Tabela 7 Composição química dos aços segundo as normas ASTM F138 e ISO 5832-9 e composição observada nas próteses removidas. Porcentagem em massa. | 115 |
| Tabela 8 Inconformidades apresentadas nas análises química e metalográfica. | 128 |
| Tabela 9 Potenciais críticos de pite (E_c), potenciais de proteção (E_p) e potenciais de circuito aberto (E^*) para os aços inoxidáveis ISO 5832-9 e F 138 em solução de NaCl 0,9 mol L ⁻¹ e solução de Ringer lactato após 72 horas de imersão. | 132 |
| Tabela 10 Resultados analíticos por Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Induzido do precipitado e da solução RL correspondentes aos períodos de ensaio de Polarização Cíclica Potenciodinâmica. | 145 |

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

| | |
|-----------------|--|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| AES | <i>Auger</i> Electron Spectroscopy |
| AISI | American Iron and Steel Institute |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| CCC | Cúbico de Corpo Centrado |
| CFC | Cúbico de Face Centrada |
| E* | Potencial de Corrosão |
| ECS | Eletrodo Calomelano Saturado |
| EDS | Espectroscopia por Dispersão de Energia |
| E _{pp} | Potencial de início da passivação |
| ICP | Inductively Coupled Plasma |
| ICP-OES | Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry |
| ISO | International Organization for Standardization |
| MEV | Microscópio eletrônico de varredura |
| MRI | <i>Magnetic</i> resonance imaging |
| PBS | <i>Phosphate buffered saline</i> |
| SEM | <i>scanning electron microscope</i> |
| XPS | X-ray photoelectron spectroscopy |

SUMÁRIO

| | | |
|-----------|--|----|
| 1. | INTRODUÇÃO | 22 |
| 2. | OBJETIVO | 25 |
| 3. | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 26 |
| 3.1. | IMPLANTES METÁLICOS..... | 26 |
| 3.1.1. | Titânio e suas ligas | 29 |
| 3.1.2. | Ligas à base de cobalto | 31 |
| 3.1.3. | Aços inoxidáveis | 32 |
| 3.1.3.1. | Contorno de grão..... | 38 |
| 3.1.3.2. | Determinação do tamanho de grão | 40 |
| 3.1.3.3. | Sistema ferro carbono | 42 |
| 3.1.3.4. | A influência de outros elementos de liga | 46 |
| 3.1.3.5. | Classificação e características dos aços inoxidáveis | 47 |
| 3.2. | FENÔMENOS DE CORROSÃO | 48 |
| 3.3. | O PAPEL DO CROMO E A PASSIVIDADE | 52 |
| 3.3.1. | A sensibilização e a corrosão intergranular | 57 |
| 3.3.2. | Corrosão por pite..... | 60 |
| 3.3.3. | Mecanismos propostos para a iniciação de pites | 61 |
| 3.3.4. | Mecanismo autocatalítico de propagação de pites | 62 |
| 3.4. | TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS | 63 |
| 3.4.1. | Polarização potenciodinâmica..... | 64 |
| 3.5. | BIOMATERIAIS | 71 |
| 3.5.1. | Toxicidade..... | 73 |
| 3.5.2. | Biocompatibilidade | 74 |
| 3.5.3. | Testes necessários para conhecer a biocompatibilidade de um material | 75 |
| 3.5.4. | Osteointegração..... | 80 |
| 3.5.5. | Classificação dos biomateriais quanto à resposta biológica | 80 |
| 3.5.5.1. | Materiais bioinertes | 82 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 3.5.5.2. | Materiais bioreativos | 82 |
| 3.5.5.3. | Materiais bioativos | 82 |
| 3.5.6. | Interações osso-implante | 83 |
| 3.6. | TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO METALÚRGICA | 84 |
| 3.7. | TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO TOPOGRÁFICA | 84 |
| 3.8. | TÉCNICAS DE MICROANÁLISE E DE QUÍMICA ANALÍTICA | 87 |
| 3.8.1. | EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) | 88 |
| 3.9. | ESPECTROSCOPIA ATÔMICA COM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE – ICP | 88 |
| 3.10. | TESTES EM LÍQUIDO CORPORAL SIMULADO | 92 |
| 3.11. | NORMAS TÉCNICAS ADOTADAS PARA OS AÇOS EM ESTUDO | 92 |
| 4. | MATERIAIS E MÉTODOS | 94 |
| 4.1. | MATERIAIS | 94 |
| 4.2. | PREPARO DOS CORPOS DE PROVAS | 99 |
| 5. | RESULTADOS | 114 |
| 5.1. | ANÁLISE QUÍMICA | 114 |
| 5.2. | ANÁLISE METALOGRAFICA | 117 |
| 5.3. | ENSAIO DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA POTENCIODINÂMICA | 129 |
| 6. | CONCLUSÕES | 146 |
| 7. | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 148 |
| 8. | REFERÊNCIAS | 149 |
| | APÊNDICE | |

1. INTRODUÇÃO

A perda de um órgão ou de uma parte do corpo geralmente ocasiona, além da perda da função, transtornos sociais e psicológicos na maioria dos seres humanos. Os avanços alcançados na Medicina e Odontologia modernas, aliados ao aumento da expectativa de vida, têm possibilitado o desenvolvimento de técnicas que geram uma melhor qualidade de vida.

Em consequência disso, vários ramos da Medicina, incluindo a Ortopedia, Odontologia, Cardiologia, reconstrutivas, Oftalmologia e até mesmo neurológicas recorrem aos benefícios das novas técnicas da implantologia. Segundo Williams, 1976; 1980; Mears, 1977 e Oréfice *et al.*, 2006, as razões para o emprego de um implante são as seguintes:

- Substituição de uma parte da anatomia que tenha sido avariada: quadril, válvulas cardíacas, córneas.
- Tratamentos de problemas congênitos: anomalias faciais.
- Processos de cicatrização de tecidos: suturas, estabilização de ossos fraturados.
- Correção de deformidades ósseas: curvaturas anormais da coluna.
- Aprimoramento do funcionamento de um órgão ou parte do corpo: controle muscular do coração.

Materiais preparados para interagir com sistemas biológicos utilizados em aplicações médicas, odontológicas e veterinárias utilizados para tratar, crescer, ou substituir qualquer tecido, órgão ou função corporal são denominados biomateriais.

A primeira definição, mundialmente aceita, de biomateriais foi estabelecida em 1987 na Primeira Conferência de Consenso da *European Society for Biomaterial*. Nessa conferência foi caracterizado como biomaterial o material não vivo usado em um dispositivo médico, com a intenção de interagir com sistemas biológicos. Posteriormente, em 1991 na II

Consensus Conference on Definitions in Biomaterials – European Society for Biomaterials, essa definição foi depurada, sendo estabelecida da seguinte forma: “*Biomaterial é um material que deve formar uma interface com sistemas biológicos para avaliar, tratar, crescer ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do corpo*”. A diferença mais importante entre as duas definições está no fato de que essa última suprime a referência a materiais viáveis (interação com os sistemas biológicos), tornando as funções dos biomateriais mais explícita.

Assim, podemos ter biomateriais metálicos, cerâmicos, poliméricos (sintéticos ou naturais), compósitos ou biorrecobrimentos. Devido às especificidades que os biomateriais apresentam, a tendência é que sejam considerados, atualmente, uma classe especial de materiais (Park, Lakes, 2007). Alguns implantes, chamados temporários, (por ex. as placas e parafusos estabilizadores de fratura) desempenham suas funções por um período preestabelecido, até que ocorra a recuperação do osso danificado e o implante possa ser removido. Já outros, chamados de permanentes, como os implantes para substituir articulações do corpo humano (por ex. a prótese total de quadril), precisam desempenhar suas funções pelo resto da vida do paciente. Uma vez implantados, os biomateriais necessariamente entram em contato com os fluidos corpóreos. Esses fluidos, apesar de parecerem inofensivos, conseguem, ao longo do tempo, degradar significativamente a maioria desses materiais que apresentam considerável inércia química (Boshi, 1996). Adicionalmente, grande parte dos implantes ortopédicos são submetidos a esforços mecânicos estáticos e/ou cíclicos, muitas vezes de magnitudes significativas. Isso ocorre principalmente com implantes utilizados nas extremidades inferiores do corpo humano. Dessa forma, torna-se fundamental a combinação de propriedades químicas, mecânicas, físicas e biológicas para que fisiologicamente, essas peças implantadas sejam portadoras de confiança, uma vez que os ambientes a que estarão submetidas são, em geral, hostis, devido à composição de íons

inorgânicos, ácidos orgânicos, aminoácidos e proteínas que influenciam a resistência à corrosão do material (Nielsen, 1987).

O desenvolvimento da implantologia vem proporcionando incentivo à pesquisa de biomateriais para esse fim, bem como para as reações que ocorrem na interface tecido-implante. Nos anos 1970, Per-Ingvar Brånemark (Boshi, 1996) introduziu o conceito de osteointegração como sendo a ligação direta, estrutural e funcional entre osso ordenado e vivo e a superfície de um implante sujeito a cargas funcionais (Boshi, 1996). Embora exista uma grande variedade de materiais sintéticos que visam cumprir ou auxiliar na realização de determinadas funções, total ou parcialmente perdidas, na maioria dos sistemas do corpo humano (esquelético, circulatório, nervoso, entre outros), poucos deles reúnem efetivamente todos os requisitos necessários a um biomaterial totalmente satisfatório. Assim, conhecer as características físicas e químicas dos materiais que constituem os implantes, bem como as reações do organismo humano a essas propriedades, podem minimizar a manifestação de inúmeras reações adversas dos tecidos adjacentes que levariam à remoção cirúrgica das peças implantadas com o sofrimento adicional para o paciente e os custos relativos a esse tipo de retrabalho.

2. OBJETIVO

Caracterizar os aços inoxidáveis de doze próteses ortopédicas afetadas por processos inflamatórios de reações a corpo estranho e/ou infecciosos removidas cirurgicamente dos pacientes portadores, para identificar possíveis desconformidades do material que possam ter contribuído para sua falha.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Implantes Metálicos

Biomateriais metálicos são o grupo dominante de materiais para uso em implantes que sofrem altos carregamentos de tensão. Implantes metálicos são usados normalmente na área de ortopedia com a função de suporte de fixação, correção de deformidades congênitas ou em substituição a ossos fraturados. Conforme nos indica a literatura, um grande número de metais e suas ligas, incluindo o alumínio, prata, níquel e magnésio foram estudados inicialmente para a confecção desse tipo de implante. A Figura 1 mostra exemplos de implantes ortopédicos metálicos. Porém, foram constatados que esses materiais não atendiam aos requisitos básicos para sua utilização como um biomaterial, devido aos seus estados físico-químicos, que lhe conferiam uma baixa resistência à corrosão cujo processo de degradação ocasiona reações adversas nos tecidos do corpo implantado (Boshi, 1996).

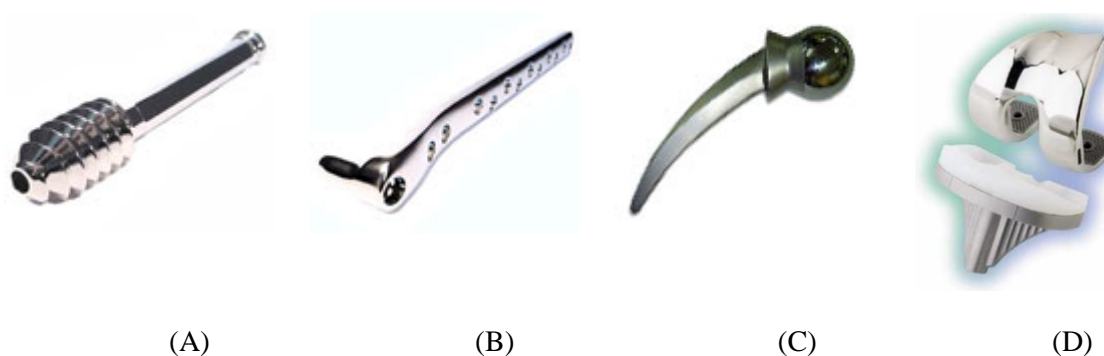


Figura 1 – Exemplos de implantes ortopédicos metálicos.

A) Parafuso deslizante - B) Placa Tipo Richard - 90°. C) Haste Femoral tipo Thompson Primária - D) Prótese Joelho Primária.

O primeiro aço desenvolvido para implantes se deu em 1926 com uma composição básica de aço inoxidável (18%Cr – 8%Ni – 2 a 4%Mo – 0,08%C) (Bardos, 1977). Os primeiros registros de implantes temporários para fixação de fraturas datam do início do século passado e são conhecidos como “Plane Plate” em homenagem ao seu criador W.A. Lane (King, 1959). Esses implantes foram confeccionados em aço carbono que em consequência da grande deterioração corrosiva causaram fortes inflamações nas regiões teciduais adjacentes nos pacientes (Danzig *et al.*, 1980).

Os metais nobres ou os que são muito passíveis entraram no cenário da implantologia nos anos 1940, devido ao fato de os mesmos apresentarem, conforme as descobertas da época, baixa taxa de corrosão e níveis aceitáveis de rejeição em sua utilização como biomateriais (Beder, Eade, 1956); (Rae, 1986); (Azevedo, Hippert Jr. E., 2002). No ano de 1959 foram publicados os resultados de uma pesquisa realizada com 109 pacientes que apresentavam dores, inflamações e inchaços devido a problemas com seus implantes, após alguns meses do procedimento da implantação. Os autores concluíram na ocasião, que as falhas ocorreram devido à corrosão galvânica ocasionada pela diferença de materiais que compunham o conjunto de peças implantadas (Scales *et al.*, 1959). Ainda naquele século, outra importante pesquisa nesta área foi balizado por Cook e seus colaboradores (Cook *et al.*, 1985) que estudaram 82 pacientes implantados cujo quadro era também de fortes dores nas regiões dos implantes, aliada à severa inflamação. Conforme conclusão daqueles pesquisadores, 17% das peças implantadas eram fabricadas com materiais que não atendiam as normas da *American Society for Testing and Materials* - ASTM. Outra relevante conclusão aponta para o fato de que 62% dos distúrbios clínicos que afetaram aos pacientes, foram ocasionados pela corrosão por pites ou frestas das peças implantadas.

Os implantes utilizados fazem parte de um sistema dinâmico e de natureza agressiva, uma vez que todos são colocados em contato com células vivas, tecidos e fluidos biológicos,

que são substâncias ativas ao metal. Caso o material do implante não apresente desempenho satisfatório, evidenciado pela corrosão ou fratura, ocorrerá uma falha em serviço, tornando-se assim necessária sua remoção do corpo do paciente. Em toda falha de um implante, o paciente experimenta o trauma de cirurgias repetidas e dores acentuadas durante o processo da rejeição. Atualmente, os metais comumente utilizados para implantes ortopédicos são os aços inoxidáveis austeníticos, as ligas de cobalto-cromo e as ligas de titânio (Gallardo *et al.*, 2004).

Apesar de possuírem resistência à corrosão mais elevada que os aços inoxidáveis, as ligas de cobalto-cromo e de titânio podem apresentar alguns problemas para aplicações *in vivo*. Ligas de titânio se desgastam mais facilmente que os aços inoxidáveis, o que gera partículas metálicas em maiores quantidades no interior do organismo vivo. Estudo realizado por Windler *et al.*, 2003, mostrou que a liga Ti-6Al-7Nb apresentou uma taxa de corrosão significativamente maior, sob condições de desgaste, que o aço inoxidável 316L e a liga Co-28Cr-6Mo. Esse comportamento foi explicado pelos autores considerando-se dois fatores: a) durante o desgaste, a camada de óxido de titânio formada é relativamente mais macia em comparação aos outros materiais testados, sendo mais facilmente destruída e, b) as densidades de corrente mais altas são geradas durante o desgaste em razão dos elétrons de valência necessários para a repassivação do titânio (a camada passiva é formada principalmente de TiO₂).

No trabalho publicado por Xullin *et al.*, 1997, sobre a utilização das ligas de cobalto-cromo, embora com excelente resistência à corrosão e ao desgaste, foi relatado a presença de partículas e íons liberados em suas proximidades pelo mecanismo de corrosão por atrito ou desgaste. Relata ainda que partículas destas ligas, preparadas a partir de testes de desgaste *in vitro*, foram muito tóxicas para macrófagos (células que eliminam corpos estranhos dos líquidos corporais) e a injeção intramuscular destas partículas produziu sarcomas locais em animais. Em algumas cirurgias de revisão, reações locais de tecido foram associadas a

implantes de Co-Cr. Em relação ao cobalto, concluiu-se, através de experimentos com animais, a possibilidade de ser um elemento carcinogênico, além do fato de que pode ser considerado um desencadeador de danos hereditários em células humanas.

Apesar dos problemas associados ao uso de implantes constituídos por aços inoxidável, esse material ainda é um dos mais utilizados no Brasil em aplicações ortopédicas como em estruturas de fixação.

3.1.1. Titânio e suas ligas

O emprego das ligas de titânio vem obtendo grande sucesso devido à sua elevada resistência a corrosão e facilidade de osseointegração, bem como alta relação resistência-peso e propriedades não magnéticas (Oréfice *et al.*, 2006).

Embora a liga Ti-6Al-4V seja muito utilizada, implantes desse material formam óxido de vanádio em suas superfícies. Como esse óxido é termodinamicamente instável, existe a preocupação de se conhecer seus efeitos no organismo humano. Assim, tem sido estudada a substituição do vanádio pelo nióbio (Ti-6Al-7Nb), com expectativa de menor toxicidade (Williams, 1980).

A película passiva que se forma sobre a liga Ti-6Al-7Nb é um óxido de titânio (TiO₂) com características bem semelhantes as de uma liga passiva formada sobre o alumínio e ainda com porosidade tal que as células ósseas interpenetram nos poros, o que facilita a osseointegração, segundo a conclusão de Lavos-Valereto *et al.*, 2004. Outra constatação importante desses pesquisadores é o fato de que os implantes de titânio são integrados por tecidos ósseos, sem estrutura fibrosa ou reações inflamatórias crônicas. Segundo Branemark *et al.* 1983, os processos celulares que se desenvolvem alcançam uma camada correspondente a uma distância na ordem de 20 a 30 mm de espessura, o que vem reafirmar ainda mais as

vantagens da utilização do implante com o titânio. Se esta película não for dissolvida pelo meio ambiente em que se encontra, pode-se considerar o titânio contido nela, de uma resistência absoluta contra a corrosão. Entretanto caso o óxido de titânio seja solúvel em um dado meio, o emprego desse metal se torna inadmissível. Isso é o que ocorre com os ácidos hidrofluórico, clorídrico, sulfúrico e ortofosfórico e os ácidos oxálico e acético.

Para as aplicações das ligas de titânio em implantes, as normas ASTM F67-89, F 1108 e F136-84 especificam as seguintes composições, especificadas na Tabela 1:

Tabela 1 Composição química do titânio puro grau 2 (F67-89), liga Ti-6Al-4V (F1108) e liga Ti-6Al-4V ELI (F136-84).

| Designação | Limite de impureza, % em peso | | | | | Composição Nominal, % em peso | | | | |
|---------------|-------------------------------|-------|--------|-------|-------|-------------------------------|----|----|----|------|
| | N | C | H | Fe | O | Al | Sn | Zr | Mo | V |
| | (Max) | (Max) | (Max) | (Max) | (Max) | | | | | |
| | 0,03 | 0,10 | 0,015 | 0,30 | 0,25 | - | - | - | - | - |
| Ti-6Al-4V | 0,05 | 0,10 | 0,0125 | 0,30 | 0,20 | 6,00 | - | - | - | 4,00 |
| Ti-6Al-4V ELI | 0,05 | 0,08 | 0,0125 | 0,25 | 0,13 | 6,00 | - | - | - | 4,00 |

Semlitsch *et al.*, 1992, mostraram em seus estudos que o alumínio e o vanádio apresentam toxicidade neurológica, dessa forma, tem-se estudado a substituição, nesta composição, de V por Nb, resultando a liga Ti-6Al-7Nb, objetivando-se um menor teor de toxicidade.

3.1.2. Ligas à base de cobalto

Além da biocompatibilidade, essas ligas apresentam excelente resistência à corrosão, ao desgaste e a fadiga e por isso, são amplamente utilizadas na ortopedia e odontologia com a restrição de peças ortopédicas da região do fêmur, devido ao risco de fratura (Ducheyne & Hastings, 1984).

O uso das ligas de Co como material ortopédico se iniciou por volta de 1924, quando a liga *Stellite (Co-Cr-W-C)* foi implantada em cães por Zierod. Ligas de Co-Cr foram utilizadas na confecção de parafusos e implantadas em ossos de animais em 1938 por Venable & Stuck, cujo sucesso permitiu, no mesmo ano, o desenvolvimento da liga *Vitallium (Co-Cr-Mo)* uma liga a base de cobalto que foi utilizada pelo médico Smith Petersen, em revestimentos colocados na cabeça do fêmur para reduzir a dor e aumentar a mobilidade. Já as ligas fundidas de cobalto tiveram ampla utilização em 1950 e na área dos endoimplantes (Oréfice *et al.*, 2006).¹

As ligas de Co-Ni-Cr-Mo tiveram ampla aplicação por mais de uma década, entretanto, no início dos anos 1980 foi registrada uma drástica redução a partir da publicação de trabalhos comprovando a liberação de níquel. Recentemente, alguns trabalhos sugeriram que as ligas à base de cobalto sofrem corrosão com a liberação de íons e partículas tóxicas ao organismo, diminuindo o crescimento celular ou até mesmo causando a morte das células dos tecidos adjacentes (Evans, Benjamin, 1987); (Xullin *et al.*, 1997).

¹ Uma endoprótese de quadril consiste basicamente de uma grande esfera que substitui a cabeça femoral ligada a uma base que se estende para dentro do canal intramedular do fêmur e de um soquete de polímero, geralmente confeccionado de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), colocado dentro do acetábulo. A haste é muitas vezes presa no local por polimetilmetacrilato (PMMA) que atua como cimento entre ela e o osso. Esta esfera e soquete convenientemente substituídos devido a uma doença de articulação, por exemplo, fornecem mobilidade e aliviam dor. Esse tipo de dispositivo é mostrado na Figura 2.



FIGURA 2 Desenho esquemático de uma endoprótese para substituição total de quadril (cabeça de fêmur).

3.1.3. Aços inoxidáveis

Conforme Silva e Mei, 1988, os aços inoxidáveis caracterizam-se por uma resistência a corrosão superior à dos outros aços. Essa denominação não é totalmente correta, pois esses sofrem degradação química por oxidação em determinadas circunstâncias, embora sejam resistentes a uma ampla variedade de meios. A expressão, contudo, é mantida por tradição.

O aço inoxidável austenítico para implante cirúrgico é o material mais largamente usado na fabricação de implantes ortopédicos no Brasil. Duas razões contribuem para esse domínio em relação aos materiais não ferrosos: resistência mecânica e seu custo mais baixo, quando comparados aos outros materiais como o titânio e as ligas a base de cobalto (Callister, 2008).

O ferro puro, ao ser aquecido experimenta três alterações em sua estrutura cristalina antes de se fundir. À temperatura ambiente, a forma estável, conhecida por *ferrita*, ou ferro α , possui uma estrutura cristalina Cúbica de Corpo Centrado – CCC – Figura 3A, onde em cada um dos vértices do cubo e em seu centro estão alocados um átomo de ferro. A ferrita apresenta uma transformação polimórfica para austenita ou ferro γ , à temperatura de 912°C quando a

estrutura CCC modifica-se para a estrutura Cúbica de Face Centrada – CFC, onde em cada um de seus vértices e em cada uma das faces, se encontram alocados um átomo de ferro, Figura 3B. Essa austenita persiste até 1394°C, temperatura em que a austenita CFC reverte-se novamente para uma fase com estrutura CCC, conhecida como ferrita δ , a qual se funde a uma temperatura de 1538°C (Callister, 2008).

Os aços inoxidáveis classificados como AISI 316L são austeníticos e foram durante vários anos, aqueles mais empregados em implantes ortopédicos, como componentes de fixação de fraturas e articulações (Boshi, 1996).

O elemento de liga mais comum, que estabiliza a austenita à temperatura ambiente e abaixo dela é o níquel. Por esta razão, o tradicional aço inoxidável austenítico tem uma composição que contém cromo suficiente para oferecer resistência à corrosão juntamente com o níquel, garantindo assim, a estabilidade da austenita em temperaturas ordinárias (Lula, 1989).

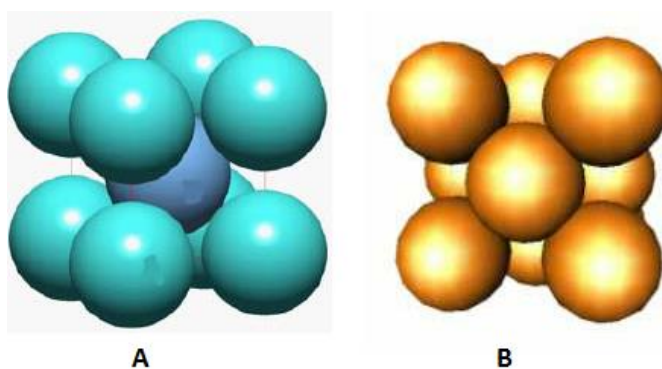


Figura 3 Estrutura cristalina Cúbica de Corpo Centrado – CCC (A), estrutura cristalina Cúbica de Face Centrada – CFC (B).

Os aços inoxidáveis austeníticos não são magnéticos, possuem em sua composição básica 18% de Cr, 14% de Ni e 2,8% de Mo, o que lhe confere boas características de trabalhabilidade por forjamento, laminação, usinagem e trefilação (Park, Lakes, 1992). Com tais propriedades é possível dar-lhe diversas formas e confeccionar uma grande variedade de peças para implantes com geometrias complexas como hastes, rótulas femorais, pinos,

parafusos, porcas, juntas de joelho e cotovelo e fios de fixação. Esses aços possuem características físico-químicas normatizadas por normas nacionais e internacionais como a Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, *American Society for Testing and Materials* – ASTM e *International Organization for Standardization* – ISO, para produtos em barras e fios usados como matéria prima na fabricação de implantes.

Os aços inoxidáveis austeníticos usados em implantes não podem conter fases ferríticas visíveis com aumento de 100X. Apesar da ausência da ferrita, o aço inoxidável, notadamente o AISI 316L, classificação da *American Iron and Steel Institute*, ou o seu correspondente ASTM F-138, apresenta possibilidade de formação de fases ferromagnéticas, como ferrita delta e/ou martensita² induzida por deformação, que podem produzir reações adversas no caso do paciente ser submetido a exames de ressonância magnética (MRI), como por exemplo aquecimento da região do implante, movimentação da prótese devido aos campos magnéticos do equipamento e/ou distorções nos resultados deste tipo de exame (Devge *et al.*, 1997). Esses efeitos dependem do tamanho e do formato do implante, além da permeabilidade magnética e do grau de ferromagnetismo do material. Shellock e Curtis, 1991, relataram casos em que o aço austenítico, embora não magnético, interagiu com o campo magnético do equipamento de ressonância magnética, alterando os resultados da análise. A Tabela 2 apresenta a composição química do aço inoxidável ASTM F138 (AIS1316L) grau 1 e grau 2.

Nos últimos anos, o aço 316L sofreu mudanças na composição química, transformando-se nas versões ABNT NBR ISO 5832-1 composição D, e mais recentemente, o aço austenítico com alto teor de nitrogênio classificado como ISO5832-9, vem sendo indicado como substituto do ISO 5832-1, principalmente para aplicações mais críticas envolvendo carregamentos mais severos e longos períodos de permanência no interior do corpo humano (Villamil *et al.*, 2001). Suas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e estabilidade da

² Martensita é uma fase metaestável composta por ferro que está supersaturada com carbono e que é o produto de uma transformação sem difusão (atérmica) da austenita (Callister, 2006).

sua estrutura austenítica foram significativamente melhoradas e conferiu-lhe então, baixíssima permeabilidade magnética (Mears, 1977). O aço ISO 5832-9 já é utilizado em larga escala na Europa e nos Estados Unidos, substituindo em parte as ligas de titânio e cobalto-cromo-molibdênio, principalmente como material para próteses temporárias, visto que por apresentarem mais baixa osteointegração em relação ao titânio, podem ser mais facilmente removidas, depois de cumprirem suas funções, sendo nesses casos mais apropriados que as ligas não ferrosas anteriores. Nos Estados Unidos este aço é utilizado na versão ASTM F 1586, similar à ISO 5832-9. No Brasil, Villamil *et al.*, 2001, e Jaimes *et al.*, 2007, verificaram a sua alta resistência eletroquímica (testes de corrosão) e biocompatibilidade (através de testes de citotoxicidade) assim como Giordani *et al.*, 2004, constataram a sua alta resistência mecânica.

Tabela 2 Teor dos elementos químicos dos aços inoxidáveis conforme norma ASTM F138 (AISI 316L) grau 1 e grau 2.

| Elemento | Composição (%) – ASTM F138 | |
|------------|----------------------------|---------------|
| | Grau 1 | Grau 2 |
| Carbono | 0,08 max. | 0,03 max. |
| Manganês | 2,00 max. | 2,00 max. |
| Fósforo | 0,025 max. | 0,025 max. |
| Enxofre | 0,010 max. | 0,010 max. |
| Silício | 1,00 max. | 1,00 max. |
| Cromo | 17,00 – 19,00 | 17,00 – 19,00 |
| Níquel | 13,00 – 15,50 | 13,00 – 15,50 |
| Molibdênio | 2,00 – 3,00 | 2,00 – 3,00 |
| Nitrogênio | 0,10 max. | 0,10 max. |
| Cobre | 0,50 max. | 0,50 max. |

Testes comparativos entre o aço inoxidável e outras ligas utilizadas para próteses, mostraram que a resistência à corrosão é menor no aço, sendo mais facilmente atacado pelos fluidos corpóreos, ricos em íons cloreto (Paschoal, 2000). Disegi, Eschbach, 2000, publicaram um trabalho sobre o uso dos aços inoxidáveis como biomateriais no qual apresentam uma perspectiva bastante ampla sobre essa aplicação. Nesse artigo, os autores estudaram a composição química, microestrutura, propriedades mecânicas e tendência de desenvolvimento, ressaltaram a combinação das características adequadas desse material com a biocompatibilidade, resistência à corrosão, propriedades mecânicas e custo baixo como pontos favoráveis à sua utilização como implantes, principalmente para estruturas de fixação.

Uma contribuição importante ao estudo dos aços inoxidáveis como implantes foi dada por dois pesquisadores brasileiros, Azevedo, Hippert Jr. E., 2002, que investigaram as falhas de duas placas femorais, um parafuso fabricado em aço inoxidável, uma placa maxilo-facial para reconstrução de mandíbula em titânio comercialmente puro e diversos fios de Nitinol (ligas Ti-Ni de efeito memória de forma), relataram que as falhas das placas de aço inoxidável ocorreram por mecanismo de fadiga-atrito, já o parafuso de aço inoxidável apresentou fratura por um mecanismo de fadiga. A falha na placa maxilo-facial de titânio ocorreu por corrosão associada à fadiga, em decorrência de corrosão localizada e trincas intergranulares, enquanto as falhas dos fios de Nitinol foram causadas por sobrecarga, devido à intensa formação de corrosão por pite durante serviço. A formação de pites foi associada com a presença de defeitos superficiais de fabricação.

A causa de falhas em aço inoxidável aplicados em implantes tem sido uma constante preocupação dos pesquisadores. A importância da realização desses testes é ressaltada, pois permitem a obtenção de dados para o desenvolvimento de novos materiais com melhores características biomédicas. Sivakumar *et al.*, 1993, publicaram suas conclusões a respeito de uma investigação sobre os mecanismos das causas de falhas em implantes de aços inoxidáveis,

quando avaliaram um parafuso de fixação intramolecular. Os autores encontraram pites nas extremidades da peça e muitas trincas associadas a eles que provocaram a falha do material. Essas trincas ocorreram devido a corrosão sob tensão cujos produtos, no interior dos pites, revelou a presença de quantidades significativas de cloreto, enxofre, além de cálcio e fósforo. O aço que foi analisado quimicamente depois da falha apresentou teor de molibdênio abaixo de 2% e inclusões acima do limite máximo recomendado pela norma ASTM. Em 1993 Sivakumar *et al.*, 1993, estudaram a fratura de uma prótese de aço inoxidável destinada à reposição de fêmur. A análise por microscopia eletrônica de varredura mostrou a existência de microtrincas com nucleação ocorrida nas extremidades da peça. Observaram ainda a existência de pites ocorridos por corrosão associados à fadiga do implante. O baixo teor de molibdênio, encontrado nessa peça, pode ter levado à diminuição da resistência à corrosão por pite do aço.

Arumugam *et al.*, 1998, estudaram o comportamento eletroquímico de dois aços inoxidáveis para uso como implante, em solução de NaCl contendo íons de cálcio, fosfato e proteínas. O trabalho comparou os aços 316L e 316L com nitrogênio, através de curvas de polarização cíclica e análise química da solução para verificar os teores de elementos lixiviados para o eletrólito em decorrência de processos corrosivos. Os resultados indicaram um efeito positivo na adição de nitrogênio ao aço inoxidável, o qual mostrou maior resistência à corrosão por pite do que o aço 316L comum. A adição de íons de cálcio e fosfato à solução de NaCl deslocou o potencial de repassivação para valores mais nobres, diminuindo a cinética de crescimento de pites. Já a adição de proteínas à solução salina provocou uma diminuição significativa do potencial de pite para ambos os aços testados. O desprendimento de íons foi pequeno na solução contendo íons de cálcio e fosfato, enquanto, em presença de proteína, esse processo foi acelerado.

Outro trabalho de grande relevância foi desenvolvido por Gurappa, 2002, que comparou o comportamento eletroquímico de diferentes biomateriais metálicos, titânio

comercialmente puro, a liga Ti-6Al-4V, aço inoxidável 316L e liga de cobalto-cromo, em solução de Hanks a 37°C. Testes potenciodinâmicos foram realizados para determinar os potenciais de quebra da película passiva e as taxas de corrosão. A resistência à corrosão por pites e em frestas dos materiais foi determinada por ensaios de polarização cíclica potenciodinâmica e os resultados indicaram que o aço 316L apresentou taxa de corrosão mais elevada e menor potencial de quebra da película passiva em relação aos demais materiais testados. Esse material apresentou suscetibilidade à corrosão por pite e em frestas, conforme a indicação das curvas de polarização cíclica traçadas durante o ensaio, fato não observado para as ligas de cobalto-cromo e de titânio.

3.1.3.1. Contorno de grão

Durante a formação estrutural dos aços, os cristais cúbicos formam redes cristalinas de geometria bem definida e repetitiva. A maioria dos sólidos cristalinos é composta por muitos cristais pequenos ou grãos sendo chamados de policristalinos. A má combinação atômica dentro da região onde os dois grãos se encontram é denominada de contorno do grão.

O contorno de grão separa dois pequenos grãos ou cristais que possuem diferentes orientações cristalográficas em materiais policristalinos. Internamente ao contorno, a largura que separa um grão de outro possui provavelmente a largura equivalente à distância de apenas alguns poucos átomos, nessa interface existem desencontros atômicos na transição da orientação cristalina de um grão em relação ao outro adjacente (Callister, 2006).

São possíveis vários graus de desalinhamento cristalográfico entre grãos adjacentes (Figura 4). Os átomos estão ligados de maneira menos regular ao longo de um contorno de grão (por exemplo, as distâncias são mais longas). Conseqüentemente, existe uma energia de superfície, e a magnitude desta energia é uma função do grau de desorientação, sendo maior para contornos de grande ângulo.

Devido a diferença das distâncias atômicas entre os átomos no contorno de grão, a ligação entre eles é menos regular, isso leva a criação de uma energia de superfície, cuja magnitude é uma função do grau de desorientação. Os contornos de grão são quimicamente ativos, e através de mecanismos físico-químicos, átomos de impureza segregam preferencialmente ao longo desses contornos, devido aos seus maiores estados de energia. Em materiais com grãos grandes e grosseiros a energia interfacial total é menor, comparativamente aos possuidores de grãos mais finos, uma vez que existe menor área de contorno total naqueles primeiros. Físico-quimicamente, a fim de reduzir a energia de contorno total, os grãos crescem quando se encontram em temperaturas elevadas. O arranjo desordenado dos átomos e a falta de uma ligação regular ao longo dos contornos de grãos, não são de fato fatores impeditivos para que um material policristalino seja de boa resistência mecânica; forças de coesão estão presentes no interior e através do contorno (Callister, 2006).

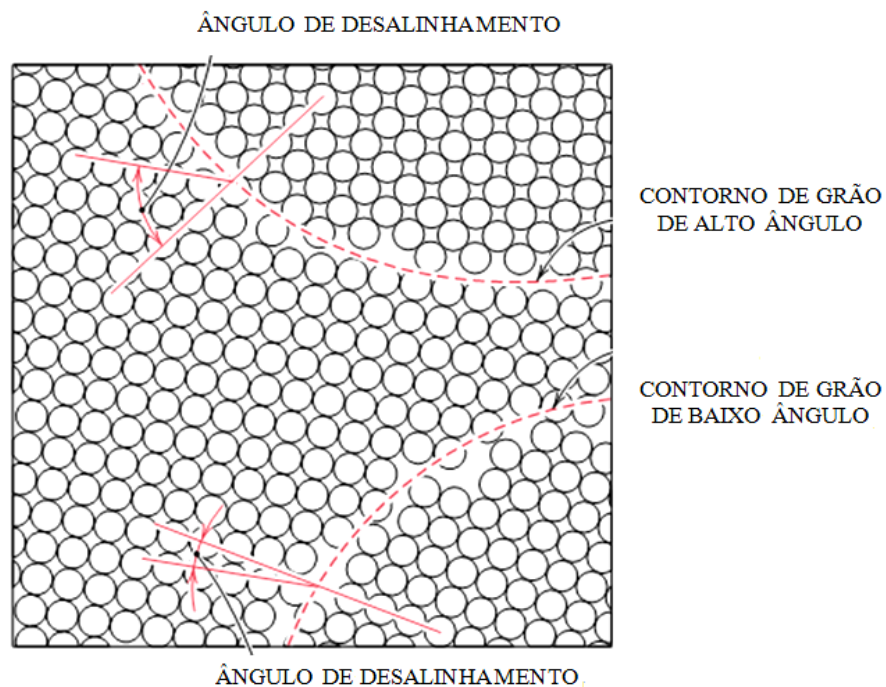


Figura 4 Diagrama esquemático mostrando contornos de grão de baixo e de alto ângulos, bem como as posições atômicas adjacentes (Callister, 2006).

3.1.3.2. Determinação do tamanho de grão

O tamanho de grão é determinado com frequência quando as propriedades de um material policristalino são consideradas. O método de intersecção determina o tamanho do grão pelas linhas retas, de mesmo comprimento, desenhadas sobre micrografias que mostram a estrutura do grão. Existem técnicas segundo as quais o tamanho de grão é especificado em termos da área, volume ou diâmetro médios do grão (Callister, 2006).

Entretanto, o método mais comumente utilizado é aquele desenvolvido pela Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM - American Society for Testing and Materials) descrito na norma ASTM E 112-96 (ASTM E 112-96, 2004). A ASTM preparou vários quadros de comparação padronizados, todos contendo diferentes tamanhos médios de grão. A cada um deles foi atribuído um número, que varia entre 0 e 18, e que tornou-se conhecido por número do tamanho de grão, assim, quanto maior for este número, menor será o tamanho dos grãos em uma amostra. Uma amostra deve ser preparada da maneira apropriada para revelar a estrutura do grão, sendo fotografada com uma ampliação de 100x. O tamanho de grão é expresso em termos do número do tamanho de grão no quadro cujos grãos mais se assemelham àqueles na micrografia. Dessa forma, é possível uma determinação visual relativamente simples e conveniente do número do tamanho de grão. A Figura 6 mostra, fora de escala, os principais tamanhos de grãos representados em oito quadros. Embora essa técnica simples esteja sujeita a subjetividade do operador, o que pode ocasionar erros na interpretação dos resultados, ela é muito difundida e utilizada por pesquisadores que ainda não dispõem dos equipamentos automáticos de processamento de imagem que empregam método planimétrico (Callister, 2006).

O número que exprime o tamanho de grão ASTM é definido como G , através da equação 1, onde a variável a medir em amostras metalográficas é o número de grãos por polegada quadrada (n), com aumento de 100 vezes (Callister, 2006).

$$n = 2^{G-1} \quad (\text{Eq. 1})$$

A Figura 6 mostra um retículo micrométrico gravado em placa de vidro ótico que é montado na ocular do microscópio metalográfico colocado precisamente no plano que contém a imagem real do objeto em análise pela objetiva além de limitar o campo de visão (Fazano,1980).

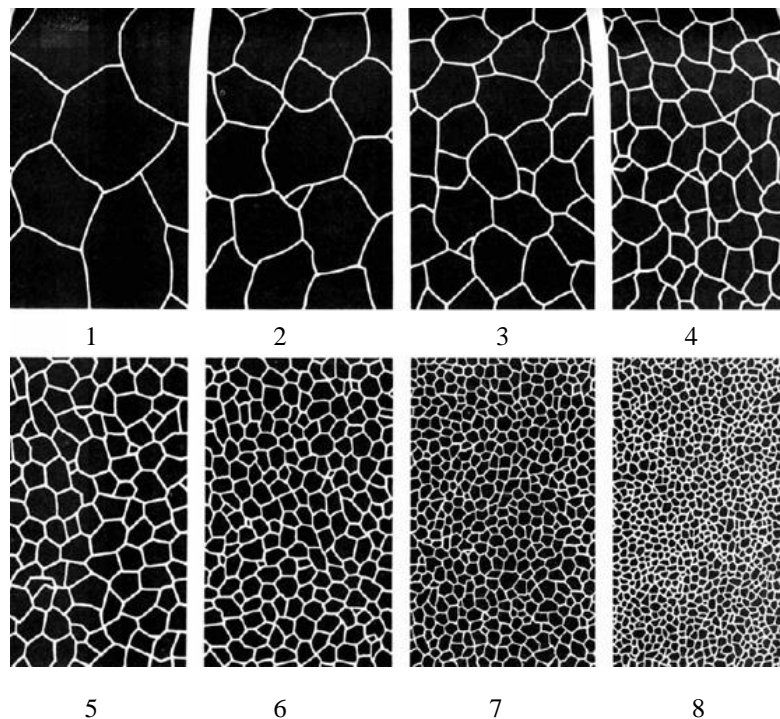


Figura 5 Retículo para comparação austenítica, com os principais tamanhos de grão numerados de 1 a 8 (Fazano, 1980).

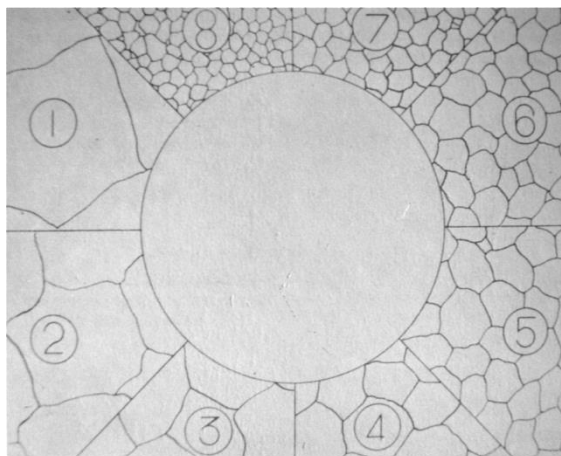


Figura 6 Retículo micrométrico gravado em placa de vidro ótico montado na ocular do microscópio metalográfico, para comparação austenítica, ampliado. (Fazano,1980).

3.1.3.3. Sistema ferro carbono

Possivelmente de todos os sistemas binários, o mais importante é o ferro-carbono. Os aços e os ferros fundidos, materiais estruturais preliminares em cada cultura tecnológica avançada, são essencialmente ligas ferro-carbono. A parcela rica em ferro do diagrama de fase ferro-carbono é mostrado, fora de escala, na Figura 7 (Callister, 2006).

Conforme pode ser visto na Figura 7, a composição de carbono estende-se somente a 6,70% mC; esta concentração forma o carbetto, composto intermediário do ferro, ou cementita (Fe_3C), que é representada por uma linha vertical no diagrama de fase. Assim, o sistema pode ser dividido em duas partes: uma rica em ferro e outra para composições de 6,70% mC, no caso, considerando somente o sistema de ferro-cementita (Callister, 2006).

O carbono é uma impureza intersticial no ferro que forma soluções sólidas com a ferrita alfa (α), e a ferrita delta (δ), e também com austenita (γ), como ilustra a Figura 8. Na ferrita α , com estrutura CCC, somente concentrações pequenas do carbono são possíveis, e a solubilidade máxima é de 0,022% mC em 727°C. A solubilidade limite máxima é explicada pela forma e pelo tamanho das posições intersticiais de CCC, que dificultam a acomodação dos átomos de carbono. Mesmo que esteja em concentrações baixas, o carbono influencia as propriedades mecânicas da ferrita; apesar disso considera-se essa fase como de baixa resistência (Callister, 2006).

A austenita, quando associada somente ao carbono, não é estável abaixo de 727°C. A solubilidade máxima do carbono na austenita, 2,14% m, ocorre a 1147°C, maior do que a máxima para a ferrita CCC em torno de 100 vezes, pontos bem definidos no diagrama Fe-C ilustrado na Figura 7. As posições intersticiais do CFC são maiores e regulares, conseqüentemente, as tensões impostas nos átomos circunvizinhos do ferro são muito menores. A cementita se forma quando o limite da solubilidade do carbono na ferrita é

excedido abaixo de 727°C. O Fe_3C coexistirá também com a fase austenítica entre 727°C e 1147°C.

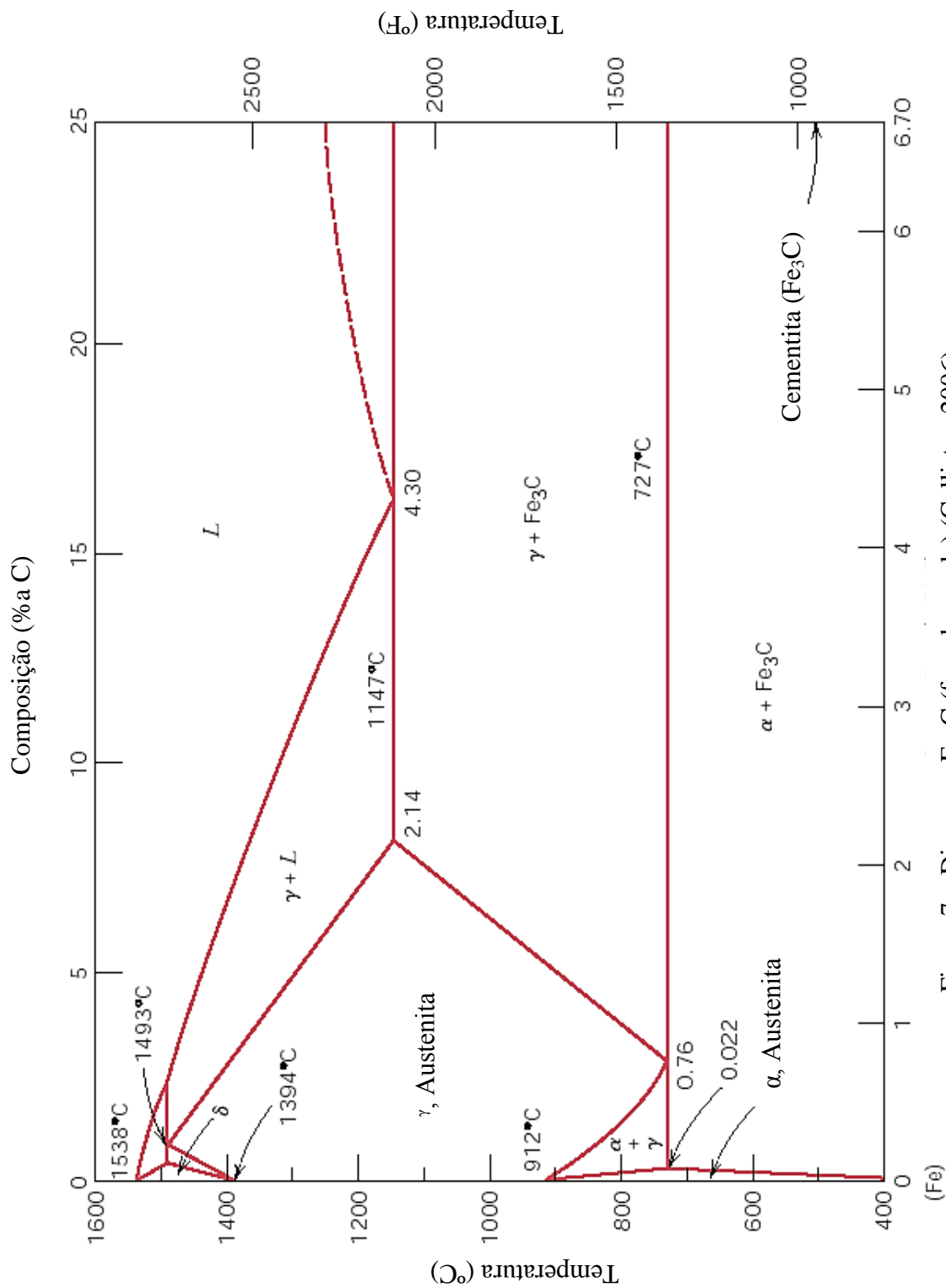


Figura 7 – Diagrama Fe-C (fora de escala) (Callister, 2006).

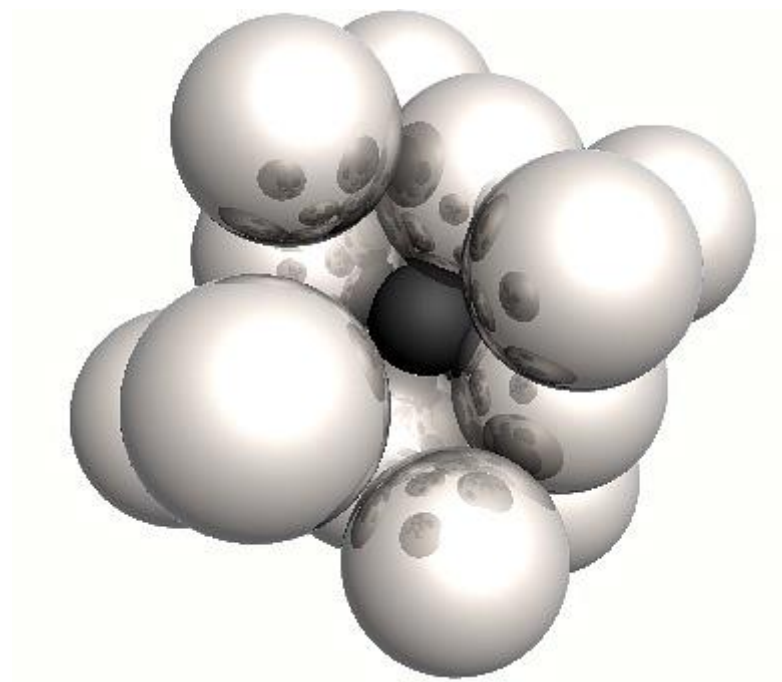
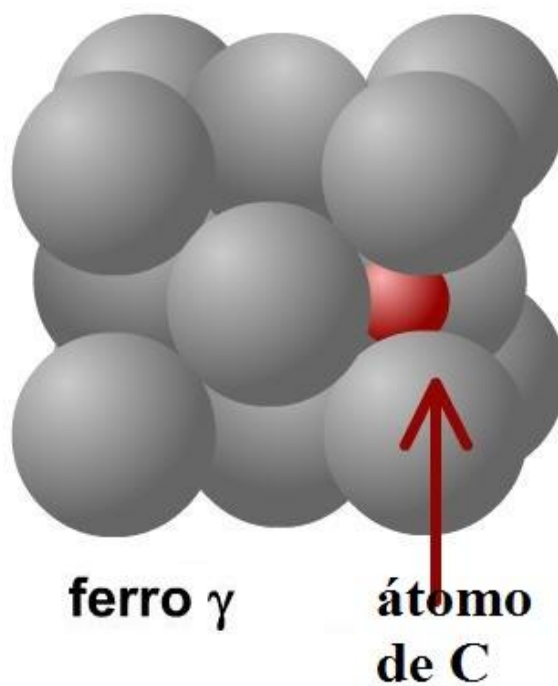


Figura 8 Austenita com átomo de C intersticial.

A cementita é muito dura e frágil e a resistência dos aços é realçada por sua presença. Rigorosamente, a cementita é metaestável, mas aquecida entre 650 e 700°C por diversos anos, mudará ou se transformará em ferro e carbono, este na forma de grafite, e se conservará à temperatura ambiente; assim o diagrama de fase ferro-carboneto de ferro não é um equilíbrio

verdadeiro, porque a cementita não é um composto verdadeiro de equilíbrio. Entretanto, visto que a taxa de decomposição da cementita é extremamente lenta, todo o carbono no aço se encontra como Fe_3C em vez de grafite, e o diagrama de fase ferro-cementita é válido (Callister, 2006).

3.1.3.4. A influência de outros elementos de liga

Cr, Ni, Ti, entre outros, trazem alterações no diagrama de fases, pois os formatos dos campos das fases dependem do elemento de liga específico e da sua concentração. Quanto ao diagrama de equilíbrio Fe-C, os efeitos da adição de um elemento químico permitem classificá-los em:

- elementos estabilizadores da ferrita (alfagêneos), de que constituem exemplos típicos o cromo, o molibdênio, o vanádio e o titânio; neste caso, a expansão do domínio ferrítico faz com que acima de certos teores exista uma continuidade completa entre $\text{Fe-}\alpha$ e $\text{Fe-}\delta$, Figura 9-(A) (Callister, 2006).
- elementos estabilizadores da austenita (gamagêneos), de que são exemplos mais representativos o níquel e o manganés, ambos cúbicos de faces centradas; estes elementos podem mesmo, acima de certos teores, estender o domínio de estabilidade da austenita até à temperatura ambiente, Figura 9-(B);

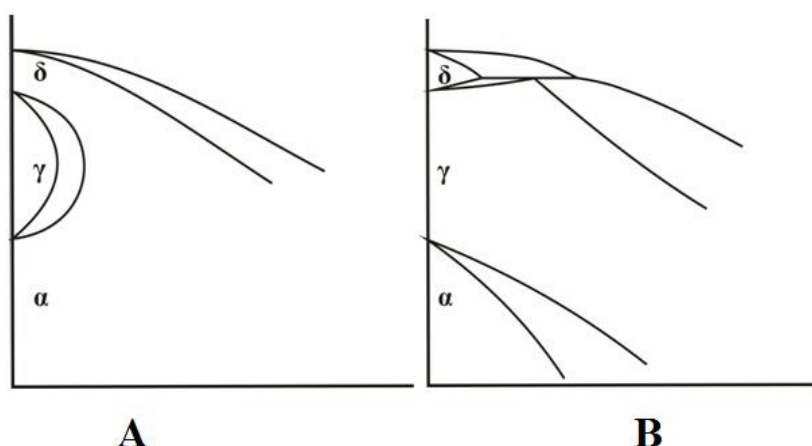


Figura 9 (A) – Elementos gamagêneos; (B) Elementos alfa-gêneos

3.1.3.5. Classificação e características dos aços inoxidáveis

a) AÇOS AUSTENÍTICOS - AÇOS TÍPICOS ABNT 304 E 316

São ligas não-magnéticas de ferro-cromo-níquel contendo tipicamente 8% de níquel, com baixo teor de carbono. Apresentam boas propriedades mecânicas, boa soldabilidade, trabalhabilidade a frio e resistência à corrosão. Podem ser endurecidos por deformação e, neste estado, são ligeiramente magnéticos. A adição de elementos de liga como o molibdênio e a redução do teor de carbono melhoram sua resistência à corrosão (Padilha, Guedes, 1994).

b) AÇOS FERRÍTICOS - AÇOS TÍPICOS ABNT 409 E 430

São ligas ferro-cromo contendo de 12 a 17% de cromo com baixo teor de carbono. Não são endurecíveis por tratamento térmico. São magnéticos e apresentam boa resistência à corrosão em meios menos agressivos, boa ductilidade, razoável soldabilidade. O trabalho a frio os endurece moderadamente (Sedriks, 1986).

c) AÇOS MARTENSÍTICOS - AÇO TÍPICO ABNT 420

São ligas de ferro-cromo contendo de 12 a 14% de cromo e com alto teor de carbono. São endurecíveis por tratamento térmico e magnéticos. Quando temperados são muito duros e

pouco dúteis, e é nesta condição que são resistentes à corrosão. Quando recozidos não apresentam bom comportamento frente à corrosão atmosférica (Sedriks, 1986).

3.2.Fenômenos de corrosão

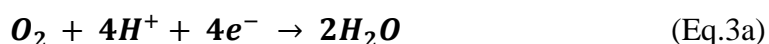
Fontana, 1987, define a corrosão como sendo a destruição ou deterioração de um material devido a reações com o meio onde se encontra esse material. Em materiais metálicos a destruição eletroquímica por reação ao meio ambiente dá origem a uma interação de eletricidade e de transformação química, sendo a corrosão a transformação química destrutiva ocasionada por um fluxo de elétrons (Kruger, 1983).

A corrosão em meio aquoso motivada por fluídos corpóreos, geralmente leva a duas espécies de reações químicas (Kruger, 1983):

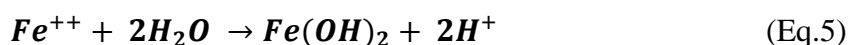
Há uma reação anódica que produz elétrons conforme a reação 2:



E uma redução ou reação catódica que consome elétrons produzidos por uma das reações anódicas abaixo:



A reação representada pela equação 3 é uma das mais relevantes para a corrosão de implantes, desde que ocorra corrosão a valores de pH aproximadamente neutros e, as equações 3a e 4 devem ser consideradas em áreas confinadas como os pites e fendas, onde o pH pode alcançar valores ácidos devido a reações de hidrólise, tais como:



que produz hidrogênio cuja concentração pode vir a aumentar por causa dos íons H^+ não poderem se movimentar rapidamente para fora de áreas confinadas.

Essas reações anódicas e catódicas, por estarem ocorrendo simultaneamente sobre a superfície do metal criam uma célula eletroquímica conforme ilustrado na Figura 10.

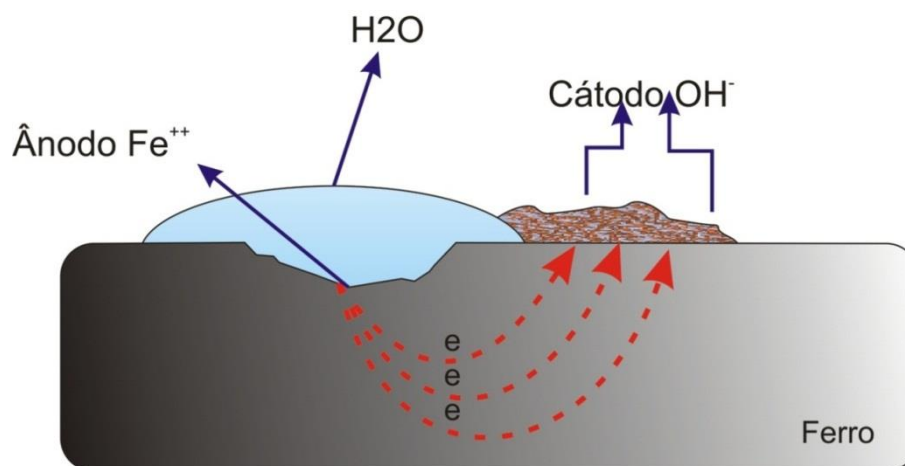


Figura 10 Célula eletroquímica iniciada entre sítios anódicos e catódicos em uma superfície de aço que sofre corrosão (Kruger, 1983).

Os ânodos e cátodos de uma célula de corrosão são determinados por vários fatores. Em princípio eles não necessitam estarem estabelecidos nos locais onde as reações anódicas acontecem. Sua disposição pode guardar uma distância ou estarem adjacentes, como o que ocorre quando eles fazem contato entre si provocando uma corrosão galvânica do metal mais anódico. As variações da concentração de oxigênio no meio pode provocar na superfície do metal a criação de uma região anódica onde exista menor concentração de oxigênio, o que leva a corrosão por aeração. O mesmo se dá com as variações de concentração de íons metálicos. A gravidade pode afetar a concentração de certos meios em sua base levando a corrosão de metais dispostos verticalmente. Outro fator importante é a variação da homogeneidade da superfície metálica, pela presença de diferentes inclusões, contornos de grão e outras perturbações que podem promover o aparecimento de sítios anódicos e catódicos (Kruger, 1983).

Conforme pode ser observado na Figura 10, o processo de corrosão ocorre nos sítios anódicos onde existe a dissolução do metal, na forma de íons metálicos no eletrólito. A corrente de elétrons circulante entre o ânodo, sítio corroído, e o cátodo, não corroído, é a corrente de corrosão, sendo esse valor determinado pela razão de produção de elétrons pela reação anódica e seu consumo pela reação catódica. Assim, a taxa de elétrons produzidos e consumidos devem ser iguais (Gentil, 2007).

A seleção de um material com resistência à corrosão inadequada a uma aplicação específica, pode ser um erro de alto custo. Os prejuízos diretos e indiretos que podem advir do processo corrosivo estão relacionados ao superdimensionamento para suportar a corrosão, à substituição do equipamento corroído, à perda do produto devido a vazamentos, contaminação de produtos e/ou ambientes, entre outros fatores (Nunes, 2007).

A corrosão pode se manifestar de duas formas principais:

- Corrosão geral, que ocorre em toda a superfície do metal à velocidade uniforme;
- Corrosão localizada, que ocorre somente em uma área restrita.

Todos os metais e ligas estão sujeitos a manifestar qualquer destas formas de corrosão. Os problemas de corrosão em aços inoxidáveis em aplicações arquitetônicas são praticamente inexistentes, pela sua reconhecida capacidade de resistir ao ataque dos agentes poluidores existentes nos grandes centros urbanos, nas indústrias e nas proximidades da orla marinha. Caso sejam especificados corretamente para cada ambiente, não deverão apresentar problemas sérios de corrosão (Nunes, 2007).

A resistência à corrosão dos materiais usados em implantes é uma das principais propriedades a serem consideradas quando se visa um bom desempenho dos mesmos.

Há várias causas para a corrosão de um biomaterial em serviço. Dentre elas, a variação do pH para valores entre 5,3 e 5,6, que ocorre na região do implante, devido ao trauma da cirurgia (Bundy *et al.*, 1993). Microorganismos infecciosos e frestas formadas entre os

componentes onde a concentração de oxigênio pode ser reduzida, podem ser agentes para contribuírem com a corrosão do implante.

Como os implantes estão em contato com os fluidos orgânicos, a interação química entre ambos deve ser considerada. Esses fluidos são constituídos de soluções com cerca de 0,9% de NaCl e outros sais e compostos orgânicos e o meio fisiológico encontra-se à temperatura de 37°C (Fontana, 1987); (Bundy *et al.*, 1993); (Hanawa, 2004); (Murty, Ranganathan, 1998). Esses autores afirmam que outro fator a ser considerado é a presença de gases dissolvidos nos fluidos corpóreos, que devido a diferença de aeração localizada poderá gerar corrosão. Outro fator a ser considerado é que a camada passiva, que é formada pela presença de oxigênio, fica comprometida com as baixas concentrações desse elemento.

O pós operatório também tem forte contribuição no processo de corrosão do implante, uma vez que, o pH normal em torno de 7,4 cai normalmente para valores em torno de 5 (Hench, Ethridge, 1975) e caso a drenagem não seja eficiente na área do implante esse valor pode ser reduzido ainda mais, caindo para valores muito baixos, em torno de 3 (Murty, Ranganathan, 1998).

Além dos íons cloretos, sabe-se hoje, que as macromoléculas biológicas, especialmente as proteínas, influenciam consideravelmente na aceleração dos processos de corrosão de um metal (Williams *et al.*, 1988); (Ratner *et al.*, 1996); (Khan *et al.*, 1999); (Hiromoto *et al.*, 2002); (Poleunis *et al.*, 2003); (Rondelli *et al.*, 2005); (Frateur *et al.*, 2006); (Tang *et al.*, 2006); (Mutlu *et al.*, 2007); (Landoulsi *et al.*, 2008). Análises dos produtos de corrosão mostraram efeitos significativos da presença de proteínas que foram absorvidas na superfície de metais/ligas. Constataram ainda, que a quantidade absorvida dependerá das características dessa superfície. Essas proteínas se ligam a íons metálicos formando complexos metal-proteína que são distribuídos pelo organismo (Oréfice *et al.*, 2006); (Khan *et*

al., 1999); (Sousa, Barbosa, 1993); (Rubio *et al.*, 2002); (Sakiyama *et al.*, 2004); (Williams, Williams, 1988); (Brown, Merritt, 1981); (Enckevort *et al.*, 1984).

Williams *et al.*, 1988, revelam que as proteínas aumentam em até 61% a taxa de corrosão de implantes de aço inoxidável AISI 316L. Okazaki, Gotoh, 2005, provaram que, imerso durante uma semana a 37°C, o aço inoxidável 316L libera mais quantidade de íons Cr e Ni em soluções contendo proteínas, já em solução de fosfato tamponada (PBS) sem adição de proteínas, os autores constataram maior liberação de íons Fe do aço inoxidável 316L.

Contudo, problemas de corrosão poderão ocorrer, mesmo nos aços inoxidáveis, provenientes de projetos mal concebidos. São os casos das corrosões por frestas e por efeito de par galvânico (Sedriks, 1996).

3.3. O papel do cromo e a passividade

Os aços inoxidáveis são, basicamente, ligas de ferro-cromo. Outros metais atuam como elementos de liga, mas o cromo é mais importante e sua presença é indispensável para se conferir a resistência à corrosão desejada.

O comportamento típico de um metal em presença de um determinado meio agressivo é mostrado na Figura 9, onde um metal qualquer imerso numa solução ácida que tenha um certo poder oxidante é indicado pelo ponto A na Figura. À medida que o poder oxidante da solução aumenta, aumenta o ataque ao metal, medido pela intensidade da corrente que passa pelo material (Callister, 2008).

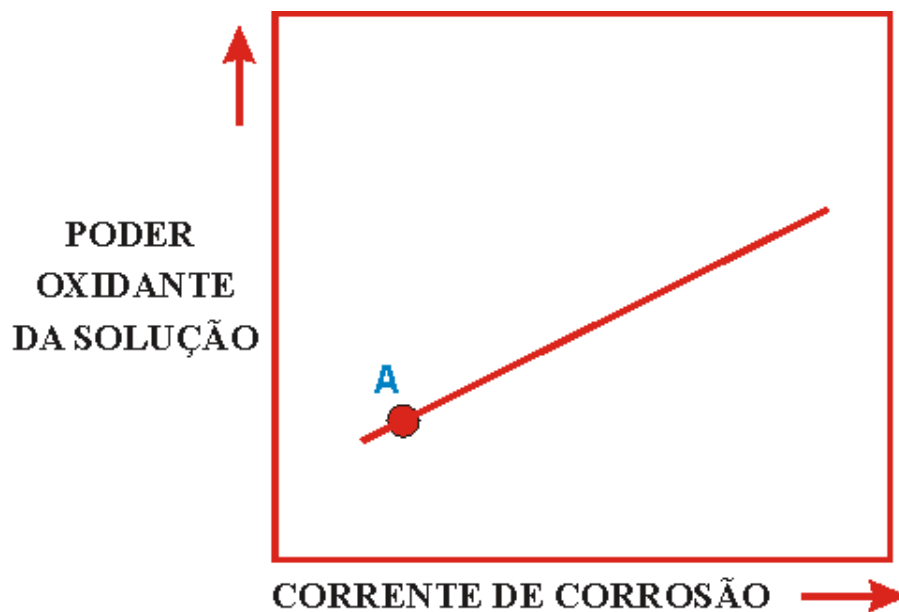


Figura 11 Comportamento ativo de um metal em soluções ácidas oxidantes. (Callister, 2008).

As Figuras 11 e 12 mostram claramente as diferenças existentes em relação à resistência a corrosão entre os aços inoxidáveis e alguns outros metais e ligas. O fenômeno da passividade é conferido aos aços inoxidáveis pelo cromo e é por isso que apresentam excelente comportamento em variados meios agressivos (Callister, 2008).

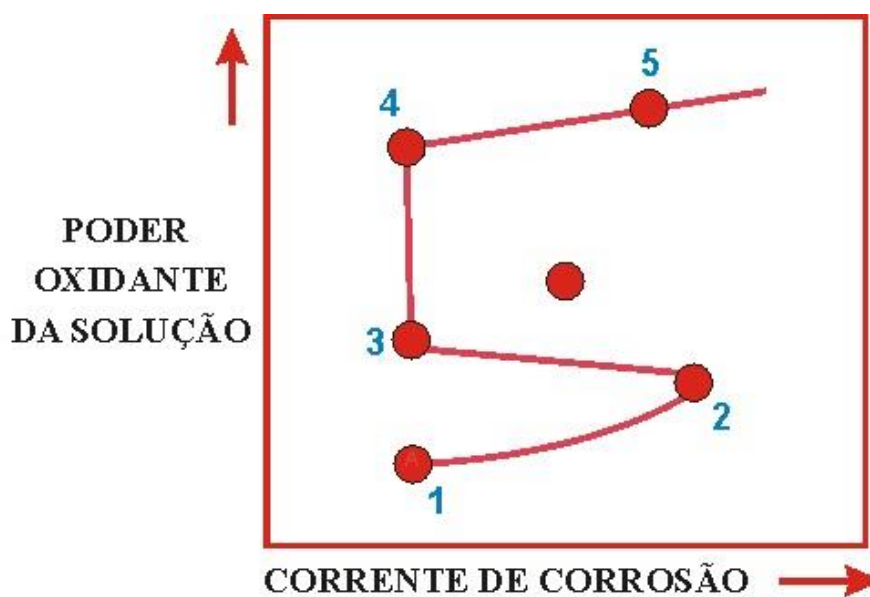


Figura 12 Comportamento passivo de um metal em soluções ácidas oxidantes. (Callister, 2008).

Na Figura 12, do ponto 1 até o ponto 2, o aço inox inicia o processo de oxidação; entre os pontos 2 e 3 temos a etapa de passivação, consequência da formação do filme de óxido de cromo; entre os pontos 3 e 4 o material já formou a Camada Passiva e é imune ao meio, não sendo mais atacado; entre os pontos 4 e 5, o meio se tornou extremamente agressivo que a Camada Passiva não protege mais o material, iniciando-se novamente processos de oxidação (Callister, 2008).

Os aços inoxidáveis possuem uma resistência à corrosão relativamente elevada, devido a um filme passivo muito fino, rico em óxido de cromo, formado naturalmente sobre a superfície do material (Abreu *et al.*, 2006). Essa película protetora característica do aço inoxidável é chamada de camada passiva ou filme passivo. É um oxi-hidróxido de cromo e ferro, sendo que na região mais próxima da superfície metálica predomina um óxido e na região mais próxima ao ar predomina um hidróxido. Com o decorrer do tempo a camada de óxido aumenta, não acontecendo o mesmo com a de hidróxido e, aparentemente, existe um enriquecimento da camada passiva. A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é dependente de muitas variáveis como pH, temperatura, meio, composição, dentre outras. No entanto, todos esses itens contribuem diretamente para a formação dos filmes passivos na superfície, que é a principal característica responsável pela resistência à corrosão destes aços. Existem muitos estudos envolvendo espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy – XPS) e espectroscopia Auger (Auger Emission Spectroscopy – AES) que revelam que o principal responsável pela formação da película sobre aços inoxidáveis é o cromo presente na liga, ou seja, este elemento é determinante para o aumento da resistência a corrosão (Asami *et al.*, 1976); (Lister, Pinhero, 2003); (Bastos *et al.*, 2006).

Segundo alguns autores, este filme exibe um caráter duplo, com uma região interna essencialmente de óxido de cromo e outra, externa, constituindo uma mistura de óxidos de ferro e níquel. A estequiometria da camada interna é aproximadamente constante e se

relaciona a Cr_2O_3 . A camada externa muda sua estequiometria e densidade atômica em função de parâmetros externos, como potencial e tempo de passivação. Este processo está relacionado à existência de diferentes formas de compostos de ferro, como Fe_3O_4 e $\text{Fe}(\text{OH})_2$ em baixos potenciais, e Fe_2O_3 e FeOOH em potenciais anódicos suficientemente elevados (Milosev, Strehblow, 2000). Asami *et al.* (Asami *et al.*, 1976) afirmam que o teor de cromo presente no óxido é proporcional ao presente na liga e, teores superiores a 13% geram filmes passivos, compostos basicamente de hidróxido de cromo hidratado. Jang, Kwon, 2006, estudaram o efeito do níquel e do molibdênio na camada passiva. Afirmam ainda que adições de níquel e molibdênio podem precipitar na forma de óxidos (NiO , MoO_2 e/ou MoO_3) na camada passiva ou estarem incorporadas na forma de íons Ni^{2+} , Mo^{4+} e/ou Mo^{6+} . Adições de níquel conferem maior resistência à corrosão e o molibdênio elimina as regiões ativas de corrosão localizada.

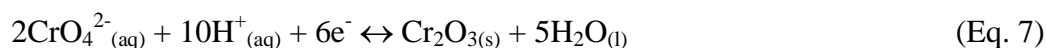
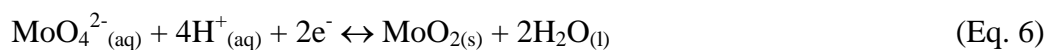
Com espessura entre 30 a 50 Å, a película passiva é muito aderente ao aço inoxidável, é não porosa, auto-regenerativa e tem sua resistência aumentada à medida que se adiciona cromo à mistura. Mesmo quando o aço sofre algum tipo de dano, sejam arranhões, deformações mecânicas ou cortes, o oxigênio do ar imediatamente combina-se com o cromo, formando novamente o filme protetor (Padilha, Guedes, 1994).

Os fluidos corpóreos promovem um ataque corrosivo extremamente localizado que se inicia pela quebra da película protetora de óxidos em regiões sobre defeitos do metal base como inclusões, discordâncias, contornos de grão ou interfaces (Boshi, 1996).

Nos últimos anos o molibdênio tem se destacado como um elemento capaz de aumentar a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis.

O efeito inibidor dos íons cromato (K_2CrO_4 0,01 mol.L⁻¹) e molibdato (Na_2MoO_4 0,01 mol.L⁻¹), na corrosão por pite dos aços inoxidáveis AISI 304 (SS304GF: 18,3%Cr, 8,5%Ni, 0,8%Mn, 0,3%Si; SS304W: 18,7%Cr, 8,5%Ni, 1,6%Mn, 0,2%Si) e AISI 316 (SS316GF: 19,4%Cr, 11,8%Ni, 2,2%Mn, 2,4%Mo, 0,2%Si e SS316W: 16,1%Cr, 10,2%Ni, 1,8%Mn,

2,4%Mo, 0,1%Si), por técnicas eletroquímicas (polarização potencioestática e potenciodinâmica), foram estudados por Ileubare, Bernstew, 2003. Os autores sugerem que os íons cromato e molibdato atuam de forma idêntica, embora tenham concluído que efetivamente o íon cromato seja mais eficiente reduzindo o tamanho e o número de sítios ativos propícios à ocorrência de pite. Afirmam ainda que estes sítios ativos devem se encontrar mais concentrados nas inclusões, já que o óxido que se forma nessa região é mais fino e deficiente de cromo. A ação dos íons molibdato e cromato ocorrem a $E = 200\text{mV vs ECS}$, segundo as reações:



E são explicadas considerando os seguintes fatores:

1. Os produtos da reação de redução se depositarão no filme de óxido superficial e formando uma barreira física que impede a ação química dos íons Cl^- .
2. A região terá seu pH diminuído devido a reação de redução do cromato e do molibdato.
3. O íon Cl^- possui dimensões compatíveis com os íons cromato e molibdato (raio/pm 181, 242 e 254, volume/nm³ 0,025, 0,059 e 0,069, respectivamente, assumindo esferas simétricas). Assim, estes ânions não encontram dificuldades em penetrar através do filme de óxido e reagir com as inclusões para formar uma camada fina de complexos insolúveis na superfície da inclusão, dificultando o ataque dos íons Cl^- , o que impede a ruptura do filme.

Estudos eletroquímicos dos aços inoxidáveis AISI 304 com 19,70% de cromo e 9,40% de níquel bem como o 316L com 17,10% de cromo, 10,70% de níquel e 2,2% de molibdênio em solução de NaCl 0,5% através de curvas de polarização anódica e espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que o aço com molibdênio

apresentou uma região passiva maior, com densidade de correntes mais baixas além do espectro de impedância maior (Pollo *et al.*, 2002).

3.3.1. A sensitização e a corrosão intergranular

Alguns aços inoxidáveis austeníticos, quando aquecidos na faixa de temperatura compreendida entre 420 e 870°C, estão sujeitos ao fenômeno conhecido como sensitização. Nessa temperatura, o cromo e o carbono se combinam para formar carboneto de cromo (Cr_{23}C_6), que se precipita preferencialmente nos contornos de grão, Figura 13. Dessa forma, uma grande quantidade de cromo é removida de uma faixa relativamente estreita e a consequência é uma fragilização desta região que pode ficar com até 2% de cromo ou menos.

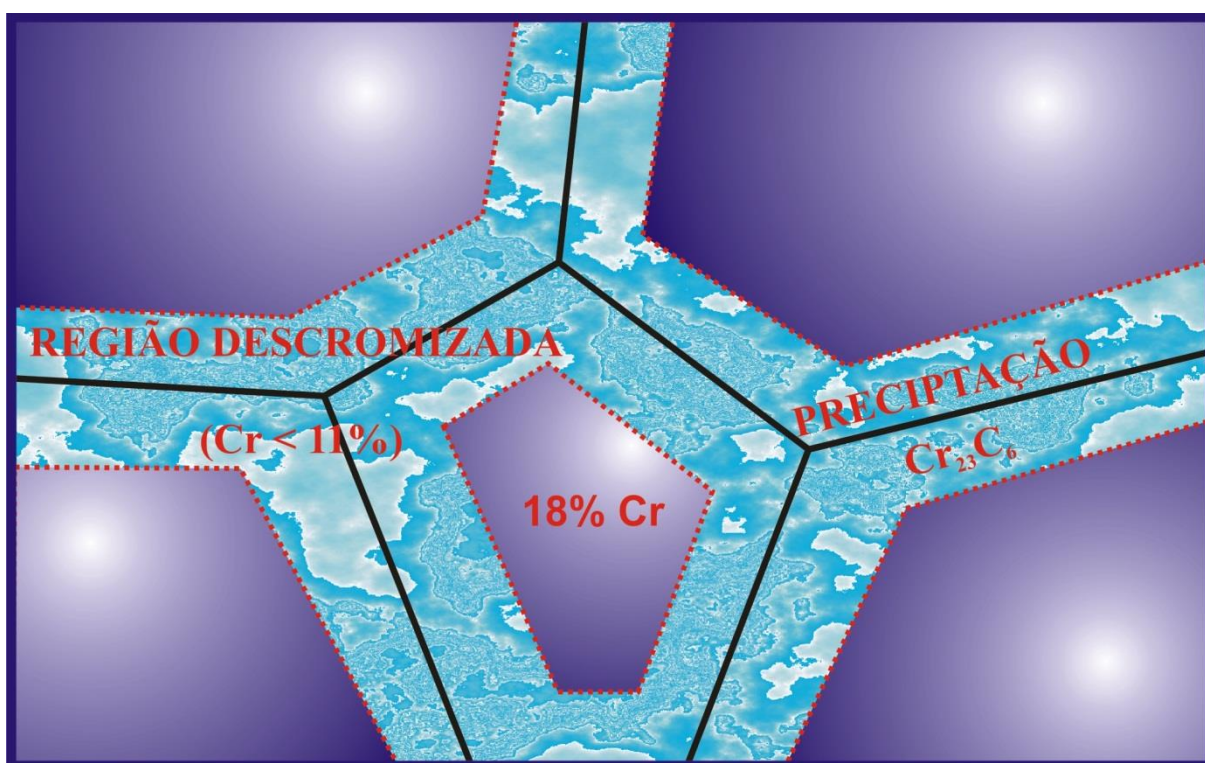


Figura 13 Empobrecimento do cromo devida a formação de carbonetos.

Essas regiões descromizadas, desde que tenham menos de 11% de cromo, não são mais inoxidáveis e deixam de resistir ao ataque de determinados meios agressivos. Como consequência, tem-se um ataque localizado nos contornos de grãos, razão pela qual a corrosão assim promovida é conhecida como corrosão intergranular (Reclaru *et al.*, 2001). Silva & Mei, 1988, propõem uma outra Figura bastante ilustrativa sobre esse fenômeno da sensitização. Conforme pode ser visto na Figura 14 a região do contorno de grão está representada por duas linhas verticais paralelas e as linhas curvas que as tocam representam a queda da porcentagem de cromo. Em valores abaixo de 12% representado pela linha pontilhada tem-se a formação do carboneto. A sensitização abaixa também a resistência a outras formas da corrosão.

Ácidos acéticos, nítrico, sulfúrico, fosfórico, crômico, clorídrico, cítrico, fórmico, láctico, oxálico, ftálico, maleico e graxos; nitrato de amônia, sulfato de amônia, cloreto ferroso, sulfato de cobre e SO₂ (úmido) são diversos meios que causam corrosão intergranular. Um outro método de evitar a sensitização é usar aços estabilizados. Tais aços inoxidáveis contêm titânio e/ou nióbio. Estes elementos agem impedindo o empobrecimento de cromo via precipitação destes em forma de carbonetos durante aquecimento e/ou resfriamento lento em torno de 700°C, impedindo a formação de carbonetos de cromo.

A solubilização é uma maneira de corrigir o aço inoxidável sensitizado que consiste no reaquecimento acima de 1050°C, seguido de um resfriamento muito rápido para não haver tempo de reprecipitação dos carbonetos (Padilha, Guedes, 1994).

A Tabela 2 (Pag. 32) mostra as composições de dois tipos de aços característicos de implantes e que tiveram larga utilização na última década. Trata-se dos aços ASTM F138 grau 1 e grau 2. A única diferença entre os dois tipos de aço reside na porcentagem de carbono. Como o aço F138 grau 2 possui teor de carbono bem mais baixo, em relação ao de grau 1, o primeiro é mais recomendado, visto que, com essa porcentagem de carbono há menor suscetibilidade a corrosão intergranular.

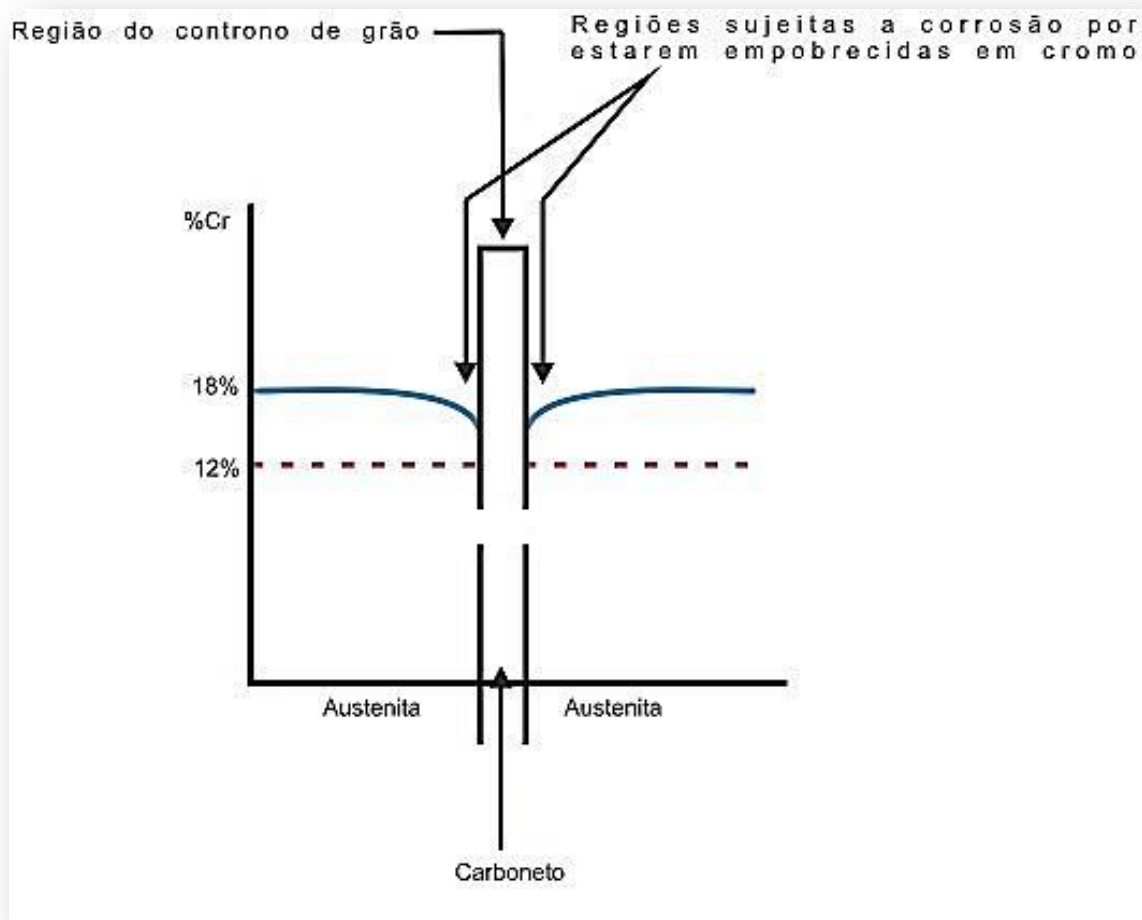


Figura 14 Esquema de sensitização de aço inoxidável devido a precipitação de carbonetos de cromo (Silva & Mei, 1988).

3.3.2. Corrosão por pite

A corrosão por pite é uma das formas de corrosão mais temidas nos aços inoxidáveis, pois nem sempre sua identificação pode ser efetuada por inspeção visual. A corrosão por pite é uma forma de corrosão localizada que consiste na formação de cavidades de pequena extensão e razoável profundidade. Ocorre em determinados pontos da superfície enquanto que o restante pode permanecer praticamente sem ataque. Inicia-se pela quebra da película passiva em regiões onde esta apresenta defeitos como inclusões, discordâncias, contornos de grão ou interfaces (Solomon, Devine Jr. T. M., 1982).

Como visto anteriormente, a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis está associada à formação de um filme protetor (passivação) na superfície do aço, devido à reação com o oxigênio da atmosfera ou outros ambientes contendo oxigênio. Este filme de passivação pode ser destruído apenas localmente, em pontos de superfície, e a corrosão ocorre como pequenos furos ou pites.

Fatores que promovem a corrosão por pite são:

1. Soluções de cloreto e sais oxidantes.
2. Soluções neutras, aeradas, de cloreto.
3. Aumento de temperatura em soluções contendo cloreto.

São métodos usuais para evitar este tipo de corrosão:

1. Evitar concentração de íons halogênicos, como cloreto.
2. Manter as soluções agitadas, para evitar desuniformidade no potencial de oxigênio.
3. Manter a concentração de oxigênio alta, ou eliminar o oxigênio. No primeiro caso, aumenta-se a passividade e no segundo, evita-se pilhas de concentração.
4. Aumentar o pH, pois o íon (OH⁻) age como inibidor da corrosão por pites.
5. Trabalhar à temperatura mais baixa possível.
6. Empregar passivadores ou proteção catódica.

Dentre os aços inoxidáveis, os austeníticos que contêm molibdênio (2-4%) apresentam a mais elevada resistência à corrosão por pite. Exemplos de soluções em que os aços austeníticos com molibdênio apresentam redução na corrosão por pite são: soluções de cloreto de sódio, água do mar, ácidos sulfúricos, fórmico e fosfórico.

É um tipo de corrosão de mais difícil acompanhamento quando ocorre no interior de equipamentos e instalações, já que o controle da perda de espessura não caracteriza o desgaste verificado. A presença de pites pode não só provocar vazamentos em tanques, tubulações e recipientes, como também levar a outras causas de falha como corrosão sob tensão, fragilização por hidrogênio ou fadiga associada à corrosão (Sedriks, 1986).

3.3.3. Mecanismos propostos para a iniciação de pites

A iniciação de pites exige a presença no meio de ânions agressivos como cloreto, hipoclorito, brometo e tiosulfato, que por diferentes mecanismos conseguem quebrar a película passiva de forma localizada. As teorias são três e admitem:

- 1ª teoria: ocorre absorção competitiva entre o ânion agressivo e a espécie responsável pela passivação. É um fenômeno probabilístico. A comprovação vem do fato de que ânions sulfato e nitrato inibem a corrosão por pites na presença de cloretos, pois competem com ele na adsorção sobre o metal, inibindo o início de pites.

- 2ª teoria: aumento da condutividade iônica da película passiva, em função do ânion agressivo adsorvido penetrar na camada, difundindo-se através dos defeitos da sua rede cristalina, aumentando o campo elétrico para a saída de cátions do metal, o que caracteriza ataque local e início de pites.

- 3ª teoria: diminuição da força de coesão da película pela adsorção do ânion agressivo. Há diminuição da tensão superficial em decorrência da adsorção, enfraquecendo a película localmente e o pite tem seu início.

Os pites tem um tempo de indução para sua nucleação e este depende de: concentração do ânion agressivo (maior concentração leva assim a menor tempo de indução); concentração de possíveis espécies inibidoras; potencial metal/meio (quanto maior esse potencial, menor o tempo de indução) e temperatura (quanto maior a temperatura do meio, menor o tempo de indução) (Sedriks, 1986).

3.3.4. Mecanismo autocatalítico de propagação de pites

O mecanismo autocatalítico pode ser melhor entendido analisando a Figura 15, onde se tem um metal M corroendo numa solução aerada de NaCl.

Dentro do pite (anodo) há uma dissolução rápida do metal, enquanto a redução de O_2 ocorre nas superfícies adjacentes que funcionam como catodo. Esse processo é autoestimulado, pois a dissolução rápida do metal dentro do pite produz um excesso de cargas positivas nessa área, resultando na migração dos íons cloreto para seu interior, a fim de manter a neutralidade de cargas. Assim, dentro do pite, passa a existir uma elevada concentração de cloreto do metal e como resultado de sua hidrólise, $MCl + H_2O \rightarrow MOH + Cl^-$, tem-se elevada concentração de íons H^+ (pH baixo) o que torna o mecanismo autocatalítico, pois ocorre ataque mais intenso ao metal sob maior acidez, dentro do pite, pela reação: $M + H^+ \rightarrow M^{+1} + 1/2H_2$ (Sedriks, 1986).

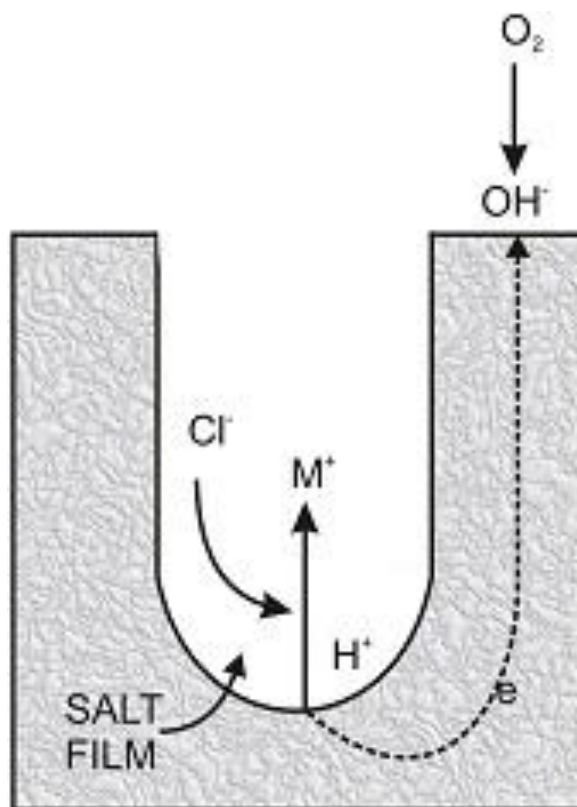


Figura 15 Mecanismo de propagação por pite (Jaimes *et al.*, 2007).

3.4. Técnicas eletroquímicas

A utilização do potenciostato é o meio mais comum para o estudo das reações eletroquímicas de um corpo-de-prova imerso numa solução, e é particularmente importante no estudo do comportamento eletroquímico de aços inoxidáveis. O potenciostato pode ser descrito como um circuito elétrico capaz de manter constante uma diferença de potencial entre o corpo-de-prova em estudo (eletrodo de trabalho) e um eletrodo inerte, chamado de contra-eletrodo, construído de grafite ou platina; um eletrodo de referência (como o de calomelano saturado) permite a leitura do potencial a que está submetido o eletrodo de trabalho; esta informação, e a corrente registrada no sistema, permitem caracterizar as reações eletroquímicas que se estabelecem (Magnabosco, 1995). A Figura 16 apresenta um esquema de funcionamento do potenciostato.

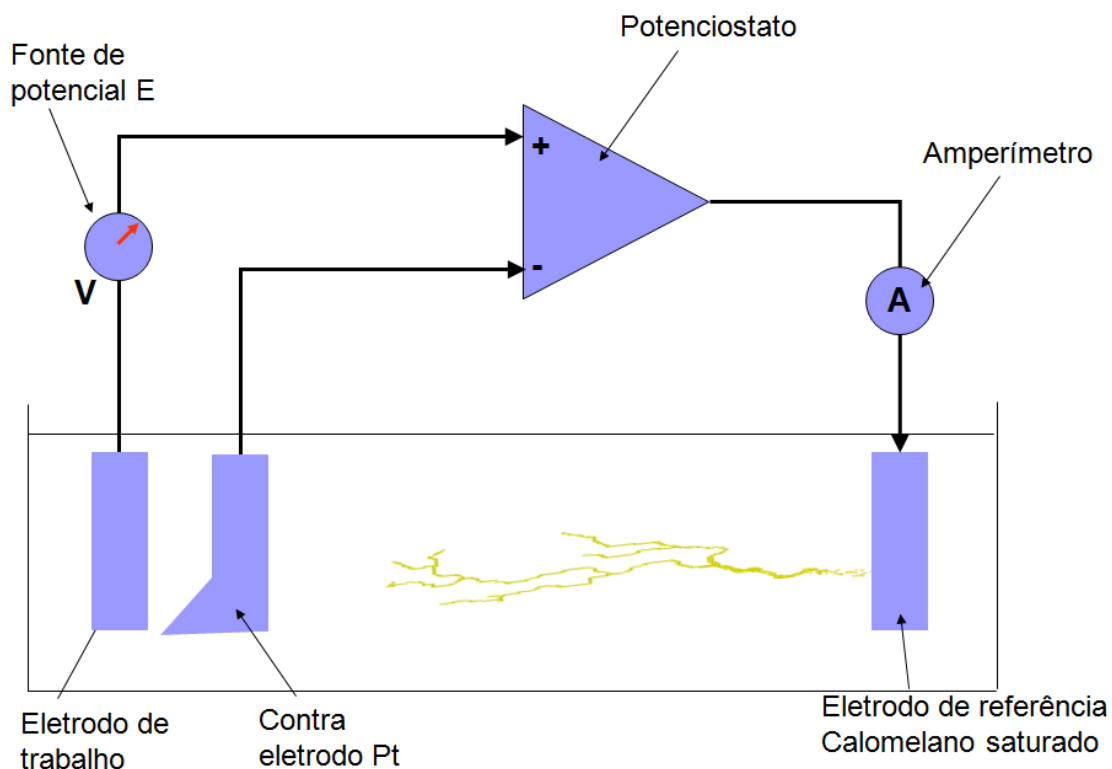


Figura 16 Esquema de funcionamento de um potenciostato.

As reações eletroquímicas que podem ocorrer na interface de um corpo-de-prova dependem do potencial de eletrodo a que a superfície está submetida, e o estudo destas reações pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem. Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a curva de polarização deste material (Sedriks, 1986).

3.4.1. Polarização potenciodinâmica

A técnica para a obtenção de curvas de polarização é a polarização potenciodinâmica, através da varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de circuito aberto, chamado também potencial de corrosão, ou em potenciais onde predominam reações

catódicas, elevando-se o potencial a taxa de varredura constante. A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior à varredura de potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização. 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 (Sedriks, 1986).

Uma curva típica de polarização de aço inoxidável em meio ácido é mostrada na Figura 17, podendo ser observadas regiões catódica e anódica. A região anódica é dividida em regiões ativa, passiva e transpassiva. Nos potenciais abaixo do potencial de corrosão (E^*), a taxa de dissolução de metal é baixa, devido à predominância de reações catódicas, como a de evolução de hidrogênio ($2H^+ + 2e \rightarrow H_2$). Há reversão de corrente no potencial de corrosão devido ao aumento de potencial, tendo início a região anódica da curva de polarização, onde pode ocorrer a corrosão do metal ou reações de interface metal/solução (Okazaki, 2002).

A corrosão do metal acontece quando a densidade de corrente cresce devido ao aumento de potencial, localizada na região anódica ativa da curva de polarização. Em aços inoxidáveis, alcançando-se um valor máximo de corrente há redução da densidade de corrente pela formação de películas aderentes, dando início a região anódica passiva, que nos aços inoxidáveis é caracterizada por baixa densidade de corrente, portanto baixa taxa de corrosão (Okazaki, 2002). A película passiva aderente formada é chamada de película passiva. Segundo Sedriks, 1986,, um modelo de película passiva é o apresentado na Figura 18, onde há formação de um filme de óxidos hidratados, de estrutura próxima a de um gel, que protege o metal do contato com a solução corrosiva.

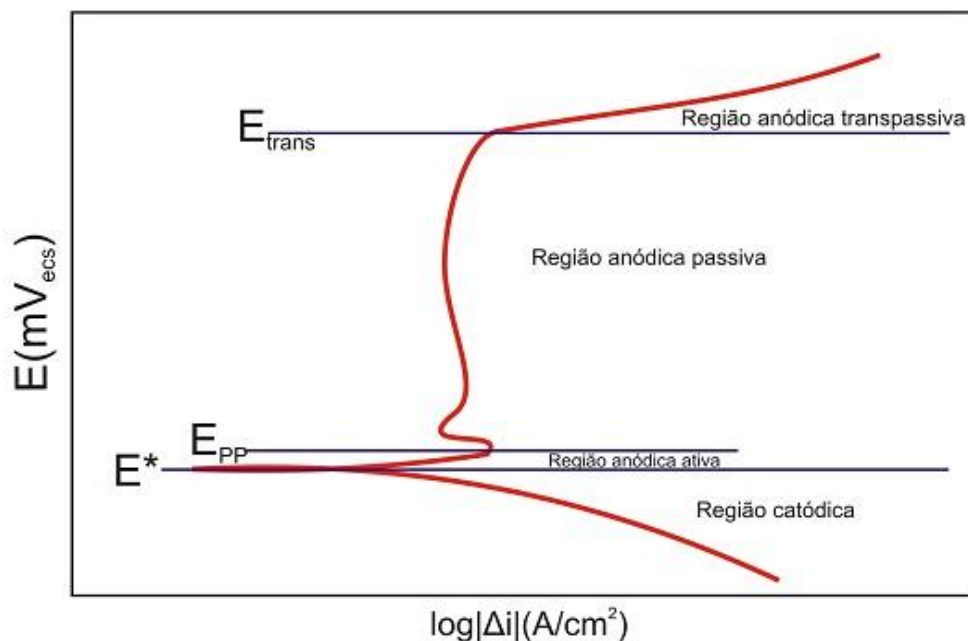


Figura 17 Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E^* : potencial de corrosão. E_{pp} : potencial de início da passivação. E_{trans} : potencial de início da região anódica transpassiva (Reclaru *et al.*, 2001).

Ocorrendo a quebra desta película pela ação de íons cloreto (Figura 19), o metal base é exposto à solução, havendo a formação de íons metálicos, principalmente de cromo, que tendem a formar compostos intermediários do tipo MOH_+ ; este tipo de composto é "capturado" por moléculas de água e liga-se ao filme em forma de gel, havendo liberação de íons H^+ , e isto marca a regeneração da película passiva.

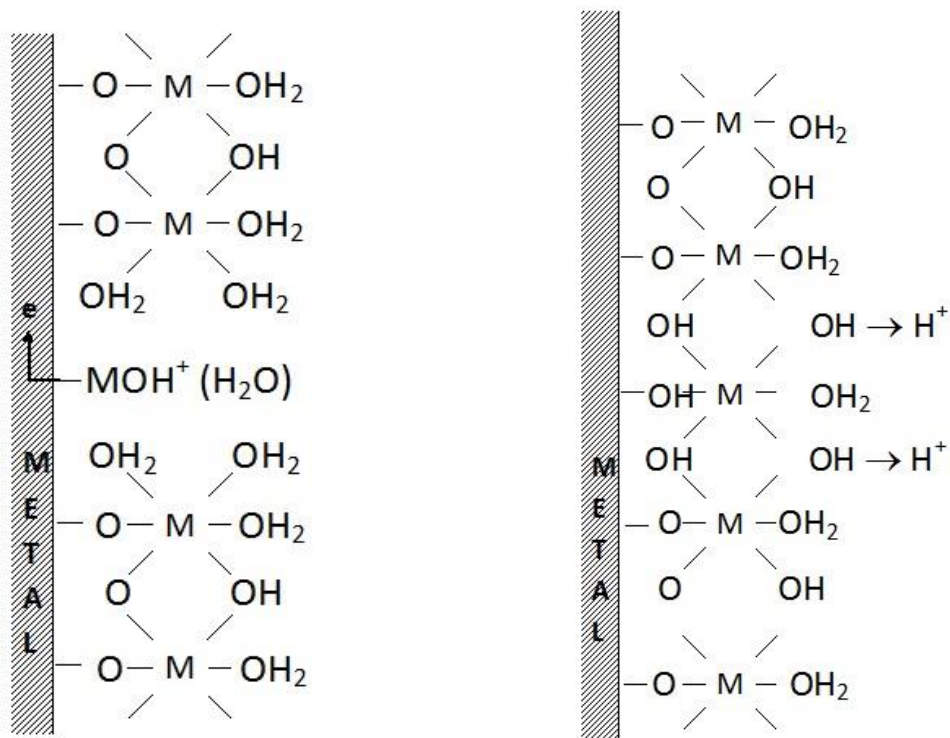


Figura 18 Modelo de película passiva e repassivação (Sedriks, 1986).

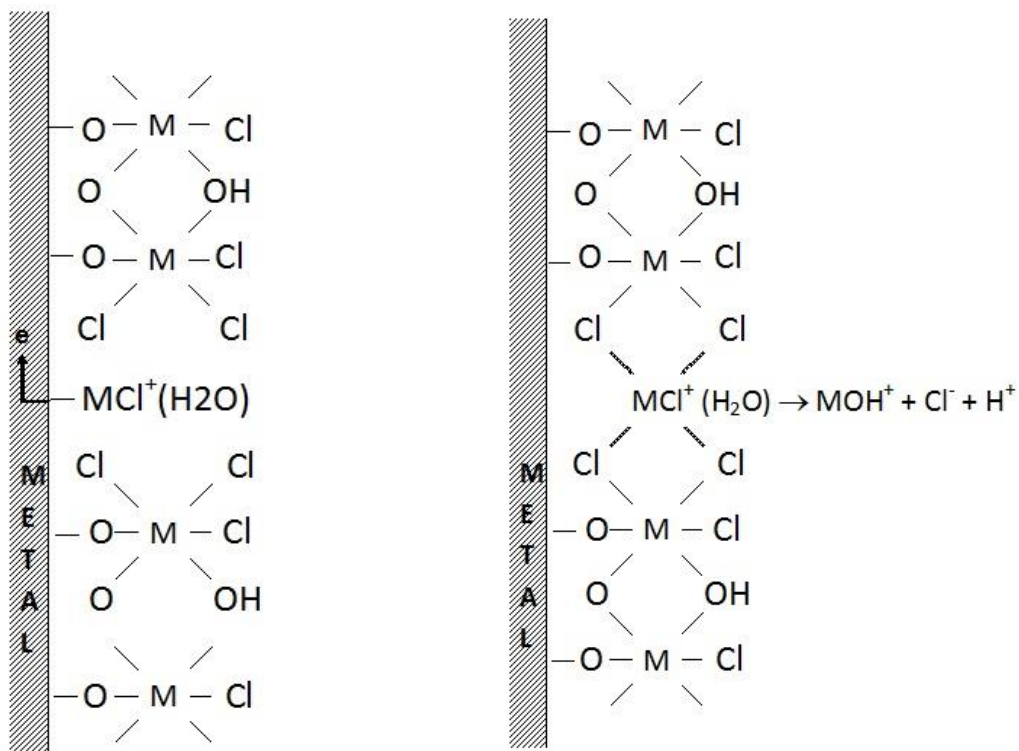
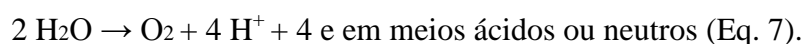
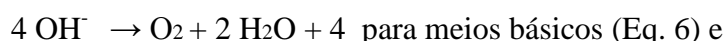


Figura 19 Quebra da película passiva pela ação de íons cloreto (Sedriks, 1986).

O início da região anódica transpassiva é marcado pelo contínuo aumento do potencial causado pelo aumento da densidade de corrente que desestabiliza as películas ou os equilíbrios formados na região passiva, e é indicado na Figura 17 por E_{trans} . Nos aços inoxidáveis, as películas formadas predominantemente por Cr_2O_3 podem se dissolver na forma de íons cromato, CrO_4^{2-} . Pode ainda ocorrer a reação de evolução de oxigênio, de acordo com as reações nas equações 6 e 7 (Rae, 1986):



Não é só a presença de íons cloreto que pode levar a quebra prematura e localizada da película passiva, gerando corrosão localizada: o metal mostrado nos esquemas das Figuras 17 e 18 é, na verdade, uma entidade complexa, como mostra a Figura 20 (Sedriks, 1996).

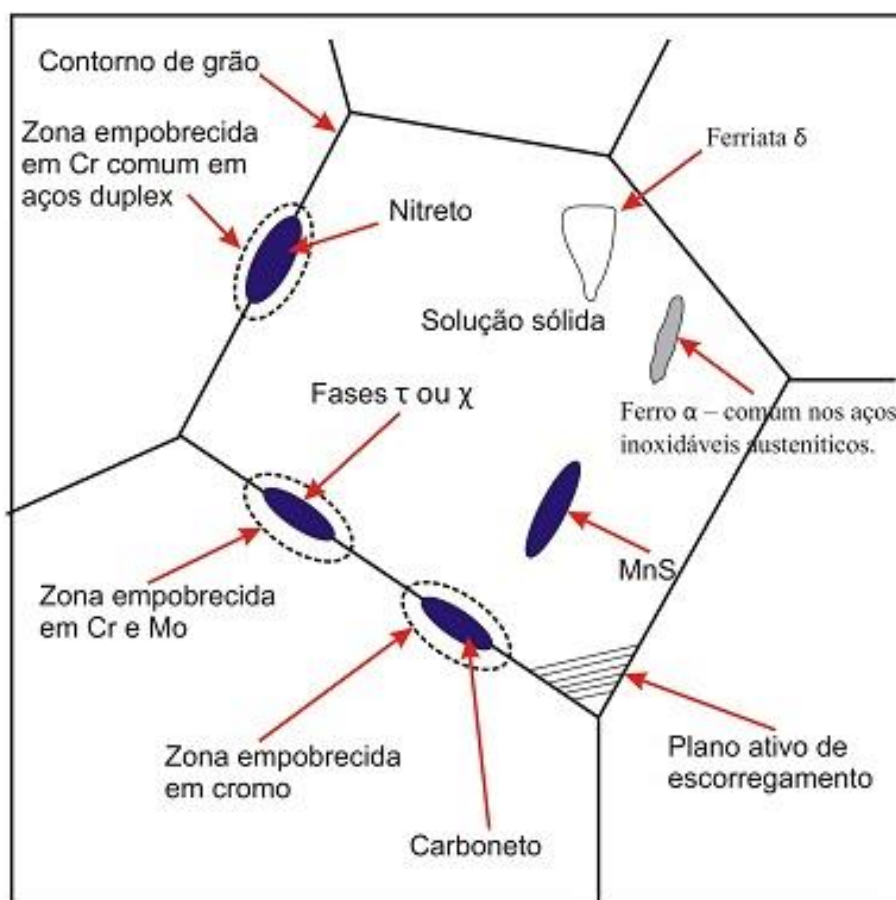


Figura 20 Diagrama esquemático das variáveis metalúrgicas que podem afetar a passividade de aços inoxidáveis (Sedriks, 1996).

A ocorrência de pite gera um grande aumento de densidade de corrente numa curva de polarização e o potencial eletroquímico onde ocorre pite é chamado potencial de pite (E_{pite}). A resistência do material à formação de pites de corrosão será maior quanto mais elevado for este potencial. A corrosão por pite pode danificar prematuramente a região anódica passiva (Sedriks, 1996).

Uma curva típica de polarização cíclica é mostrada na Figura 21, utilizada no estudo de corrosão por pite dos aços inoxidáveis em soluções que contenham íons cloreto, onde a varredura de potencial inicia-se no potencial de corrosão. O potencial é elevado até uma certa densidade de corrente, e então, a varredura de potencial é realizada no sentido inverso, com a mesma velocidade de varredura de potencial (Okazaki, 2002).

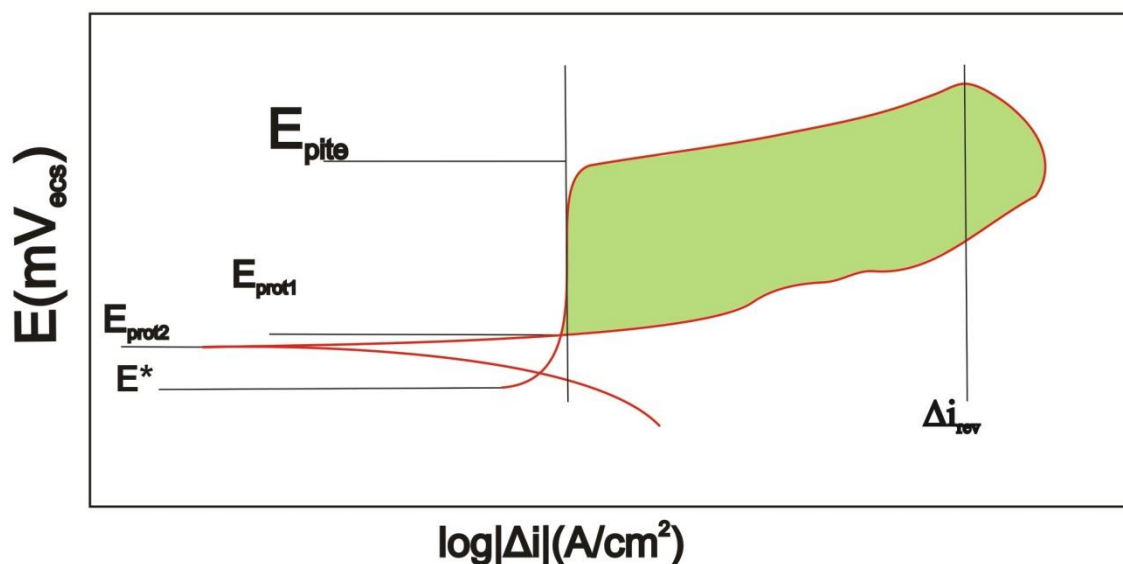


Figura 21 Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto. E^* : potencial de corrosão. E_{prot1} e E_{prot2} : potenciais de proteção. E_{pite} : potencial de pite. Δi_{rev} : densidade de corrente de reversão (Okazaki, 2002).

A resistência do material ao início de formação de pites é representada na Figura 21 pelo potencial de pite (E_{pite}); quando a corrosão por pite inicia e começa a crescer, a densidade de corrente aumenta rapidamente. Atingida a densidade de corrente de reversão que, quanto maior, leva a maior penetração ou alargamento do pite, ou ainda há um maior número de pites formados, a varredura de potencial é revertida, caminhando para potenciais catódicos.

Quando a curva descendente cruza a curva original tem-se o potencial de proteção (E_{prot1}). Abaixo de E_{prot1} não existe possibilidade de quebra da película passiva ou de sua não regeneração, sendo o material imune a ocorrência de pites. Alguns descrevem ainda como potencial de proteção o potencial abaixo de E_{prot1} onde ocorre a reversão de corrente para valores catódicos, chamado de E_{prot2} , onde por também não existir possibilidade de quebra da película passiva ou de sua não regeneração, ou seja o material é imune à ocorrência de pites.

Ocorre a repassivação dos pites formados entre a reversão de varredura de potencial e E_{prot1} : assim, a área destacada na Figura 21 corresponderia ao trabalho (U) necessário para a repassivação do pite formado, e para o impedimento de seu crescimento. Portanto quanto maior o trabalho U , menor a resistência do material à propagação dos pites formados (Okazaki, 2002).

3.5. Biomateriais

Os biomateriais são usados em dispositivos médicos, sobretudo naqueles que são temporária ou permanentemente implantados no corpo humano. O termo biomaterial foi definido na *Conferência do Instituto Nacional de Desenvolvimento de Consenso em Saúde* em 1982 como sendo qualquer substância (outra que não droga) ou combinação de substâncias, sintética ou natural em origem, que possa ser usada por um período de tempo, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo (Helmus, Tweden, 1995).

Como característica imprescindível, estes materiais devem ser biocompatíveis, ou seja, devem atender ao requisito de funcionabilidade para o qual foram projetados, não estimulando ou provocando o mínimo de reações alérgicas ou inflamatórias. Embora este conceito seja algo não muito preciso, é consenso que a funcionabilidade está associada à aplicação a que se destina, de tal modo que um material biocompatível para uma dada função pode ser inadequado se usado em outras aplicações (Helmus, Tweden, 1995).

O critério de seleção de biomateriais é baseado principalmente na aplicação a que se destinam. Por exemplo, para dispositivos que fiquem em contato com o sangue, esses materiais são:

1. • componentes de dispositivos extracorpóreos que removem e retornam sangue do corpo;
2. • dispositivos que são inseridos em um vaso sanguíneo;
3. • dispositivos que ficam permanentemente implantados.

Quanto ao tipo de material, os biomateriais podem ser: polímeros sintéticos, metais, cerâmicas e macromoléculas naturais (ex.: biopolímeros) que são manufacturados ou processados para se adequarem à utilização em dispositivos médicos que entram em contato íntimo com proteínas, células, tecidos, órgãos e sistemas orgânicos (Helmus e Tweden, 1995).

Os biomateriais devem ser isentos de produzir qualquer resposta biológica adversa local ou sistêmica, ou seja: o material deve ser não-tóxico, não-carcinogênico, não-antigênico e não-mutagênico. Em aplicações sanguíneas, eles devem também ser não-trombogênicos. As complicações oriundas dos dispositivos implantados irão variar de acordo com a sua aplicação. Por exemplo, infecções e biodegradação irão afetar dispositivos que têm aplicações de longa duração como próteses permanentes e válvulas cardíacas (Helmus, Tweden, 1995).

Segundo Helmus, Tweden, 1995 a seleção do material a ser utilizado deve levar em consideração as propriedades físicas, químicas e mecânicas do material. As principais propriedades que devem ser levadas em consideração são:

- Resistência: aplicações que requerem alta resistência incluem enxertos de artéria, válvulas cardíacas, balões de angioplastia e implantes odontológicos e ortopédicos. Alguns desses dispositivos requerem propriedades bastante específicas;
- Módulo de elasticidade, torsão ou flexão: o módulo de torsão e de flexão é de interesse para materiais como catéteres, que podem sofrer torque e fazer percursos tortuosos dentro dos vasos. Muitos elastômeros devem ter capacidade de se alongar com baixa carga, logo, devem ter baixo módulo de torsão, flexão ou elasticidade.
- Fadiga: os dispositivos que devem suportar esforços cíclicos sem permitir propagação de trinca são em sua maioria feitos de poliuretano, poliéster e metais em geral. Esses dispositivos funcionam em sua maioria como implantes ortopédicos, odontológicos e cardiovasculares.
- Rugosidade: em aplicações onde é desejado baixo atrito, como em implantes de juntas ortopédicas, utilizam-se materiais com acabamentos espelhados. Quando se deseja uma integração tecido-implante, como em implantes endósseos, é desejada uma alta rugosidade.

- Taxa de permeação: dispositivos como lentes de contato requerem uma alta taxa de permeação de gases. Geralmente a permeação decresce com a cristalinidade do material. Os hidrogéis são permeáveis à água e muito utilizados como liberadores de drogas.
- Bioestabilidade: dispositivos como fios de sutura e liberadores de drogas devem ter sua degradação controlada, enquanto implantes permanentes devem ser estáveis.
- Bioatividade: a bioatividade se refere à propriedade inerente a alguns materiais de participarem em reações biológicas específicas. Camadas bioativas podem ser formadas a partir de moléculas que previnem coágulo sanguíneo ou iniciam a degradação enzimática de um trombo. Algumas superfícies negativamente carregadas iniciam a degradação de componentes complementares com o potencial para menores efeitos colaterais para tratamentos como diálise. A hidroxiapatita é muito utilizada como recobrimento para implantes endoósseos. Essa camada constitui uma superfície bioativa para o ancoramento de osso neoformado.
- Esterilização: o método de esterilização utilizado pode alterar o estado energético da superfície de um implante, alterando a resposta celular. Os polímeros podem ter suas propriedades negativamente alteradas quando esterilizados por irradiação com raios gama (Park e Bronzino, 2003).

3.5.1. Toxicidade

O termo citotoxicidade significa causar efeitos tóxicos (morte, alterações na permeabilidade da membrana celular, inibição enzimática, entre outros) em nível celular. Um material tóxico é definido como um material que libera um elemento ou composto químico

em quantidade suficiente para matar células, tanto direto quanto indiretamente, através da inibição de caminhos metabólicos-chave.

Um biomaterial não deve ser tóxico a menos que seja especificamente desenvolvido para esta finalidade (exemplo uma “smart bomb” sistema de liberação de medicamentos que procura células cancerosas e as destrói). Desde que a necessidade de não toxicidade é normal, a toxicologia voltada para biomateriais tem evoluído para uma ciência sofisticada, que diz respeito à substâncias que saem dos biomateriais (Biomaterials Science, 1996).

3.5.2. Biocompatibilidade

O termo biocompatibilidade foi redefinido em 1987 por Williams como sendo:

“a habilidade de um material desempenhar com uma resposta tecidual apropriada em uma aplicação específica” (Williams, 1987),³.

Biocompatibilidade também se refere à compatibilidade entre um determinado material e o meio biológico no qual ele deve permanecer. Infelizmente, o número de variáveis que afetam essa característica é enorme, o que torna bastante difícil a sua definição e medida (Boshi, 1996). Como a biocompatibilidade depende das interações entre o implante e os tecidos adjacentes e vários fatores que podem variar de um indivíduo para o outro e mesmo de uma região para outra do corpo de um mesmo indivíduo, pode-se perceber que não se pode afirmar, de uma maneira genérica, que um determinado material é biocompatível. Larry Hench (professor e pesquisador da Universidade da Flórida, USA) propôs que a biocompatibilidade de um material para implante fosse considerada ótima quando ela promovesse a formação de tecido normal na sua superfície e além disso viesse a estabelecer

Williams, D.F.. *Review: Tissue-biomaterial interactions. Journal of Materials Science, v. 22, n. 11, p. 3421-3445, 1987.*³

com o meio biológico adjacente uma interface contígua capaz de suportar as cargas normais ao local do implante (Boshi, 1996).

A seleção do material é apenas uma das etapas que garantirão – ou não – o sucesso de uma empreitada. Desde a identificação das necessidades de um paciente até a produção e comercialização de componentes biomédicos, passando pelo projeto, fabricação e testes, um longo caminho deve ser percorrido, dele participando engenheiros (projetistas e de materiais), médicos/dentistas, biólogos, bioquímicos, químicos e até profissionais com formação em desenho industrial e marketing.

A caracterização do material não habilita o seu uso como biocomponente, mas pode – e deve – ser utilizada como uma pré-seleção de condições a serem testadas nas etapas seguintes. Os materiais “aprovados” nesta etapa terão que passar por testes laboratoriais (testes *in vitro*) e posteriormente por testes *in vivo* (em animais e testes clínicos). À medida que se percorre este caminho, os testes vão se tornando mais caros e complexos, devendo ser restringidos ao menor número de condições possíveis (Paschoal, 2000).

3.5.3. Testes necessários para conhecer a biocompatibilidade de um material

O teste de citotoxicidade representa a fase inicial do teste de biocompatibilidade de um material com potencial para aplicações médicas, sendo utilizado em uma pré-seleção para detectar se o material em questão provoca morte das células ou outros efeitos negativos nas funções celulares. Utilizam técnicas *in vitro* para identificar efeitos adversos que os biomateriais ou os dispositivos médicos em potencial possam acarretar às células, de maneira a torná-los impróprios para uso como tal. Para ser aprovado num teste de citotoxicidade *in vitro*, um material não deve causar a morte das células nem afetar suas funções celulares. Existem dois tipos de testes *in vitro*: métodos de contato direto e métodos de contato indireto.

No primeiro, as células são colocadas em contato com o material em teste, sendo normalmente semeadas na forma de uma suspensão celular sobre o material. Já os métodos de contato indireto podem ser divididos em dois tipos: aqueles em que o material a ser testado é separado das células por uma barreira de difusão e o segundo tipo no qual substâncias são extraídas do material a ser testado, através de um solvente e colocada em contato com as células (Malmonge, 1999).

O potencial trombogênico (capacidade de formação de coágulos sanguíneos) de óxidos superficiais sobre implantes de aço inoxidável foi caracterizado por Shih *et al.*, 2004, que estudaram catéteres de aço inoxidável 316L para aplicação coronária. Para tanto, os autores mediram o potencial de circuito aberto e a densidade de corrente em função do tempo de imersão, em solução de Ringer, além das medidas de impedância eletroquímica para investigar a cinética da interface óxido-eletrólito. A caracterização microestrutural do filme de óxido foi feita por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de elétrons Auger (AES) e de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Os autores testaram os catéteres em três condições distintas: passivado com óxido amorfo, passivado com óxido policristalino e como recebido. A análise por AES mostrou que óxidos de ferro na superfície era a composição predominante nas amostras passivadas com óxido amorfo e policristalino, já a amostra como recebida apresentou uma superfície rica em cromo e oxigênio. O grau de trombogenicidade determinado pelos autores mostrou uma concordância com os resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica, ou seja, a amostra passivada com óxido amorfo, com maior resistência à corrosão, apresentou o menor grau de trombogenicidade.

Os efeitos dos produtos da corrosão de um aço inoxidável 316L na formação de osso sob condições de teste *in vitro* foram estudados por Morais *et al.*, 1998. Os autores cultivaram células ósseas de ratos em condições experimentais que favoreciam a proliferação e diferenciação de osteoblastos. Os osteoblastos são células ósseas jovens, existentes em regiões

onde o tecido ósseo encontra-se em processo de formação; apresentam grande atividade na produção de proteínas, principalmente o colágeno. Os osteoblastos originam os osteócitos, células ósseas que armazenam cálcio. O estudo foi desenvolvido na ausência e na presença de produtos de corrosão de aço 316L. As células foram observadas por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que uma concentração de produtos de corrosão de 0,01% não causou efeitos biológicos detectáveis nas culturas de células. O aumento da concentração para 0,1% prejudicou o comportamento osteoblástico e uma concentração de 1% de produtos de corrosão provocou morte celular.

Fernandes, 1999, também estudou os efeitos dos produtos de corrosão do aço inoxidável 316L na proliferação e diferenciação celular de osteoblastos. Os resultados obtidos demonstraram que esses produtos de corrosão do aço tiveram efeitos prejudiciais sobre a proliferação e diferenciação celular e a capacidade de formar uma matriz óssea. Concluiu ainda que esses efeitos foram dependentes das concentrações de íons de ferro, cromo e níquel.

Outro estudo sobre os produtos de corrosão de aço inoxidável 316L foi desenvolvido por Tracana *et al.*, 1995, que injetaram subcutaneamente uma solução fisiológica salina balanceada de Hanks – HBSS associado aos produtos de corrosão obtidos eletroliticamente por meio de um processo de cronoamperímetro, por imposição de uma corrente constante externa de 0,5 mA, em camundongos.

O baço foi analisado por espectrofotometria de absorção atômica para determinar os teores de Fe, Ni e Cr. Os resultados indicaram que houve um acúmulo de produtos de corrosão no baço dos animais, os quais provocaram alterações histológicas e mudanças nas populações celulares como a morte de linfócitos.

Pereira *et al.* 1995, utilizaram o mesmo procedimento acima injetando solução idêntica em camundongos e estudaram os efeitos do Cr, Ni e Fe no fígado dos animais. Constataram que houve um aumento do tamanho do fígado, que absorveu água e outros

fluidos. Concluíram que o fato se relacionou ao acúmulo de cromo que altera a pressão osmótica das células do fígado. Como esse órgão funciona como filtro para o sangue, alterações morfológicas são preocupantes e podem prejudicar o seu funcionamento.

Os efeitos do desprendimento de íons de implantes metálicos foram estudados por Granchi *et al.*, 1998, que verificaram a resposta celular induzida por contato com esses íons. O objetivo principal foi determinar se os efeitos citotóxicos dos íons desprendidos são devidos à necrose⁴ ou à apoptose⁵. Necrose pode ser produzida por infecções virais, hipertermia e exposição a agentes químicos tóxicos entre vários outros. Células que sofrem apoptose mostram um padrão característico de mudanças estruturais no núcleo e no citoplasma, incluindo fragmentação da molécula de DNA. As Figuras 22 e 23 mostram as características morfológicas da apoptose e da necrose. Os autores avaliaram extratos de cromo, níquel e cobalto por serem metais amplamente empregados em implantes e por seus produtos de corrosão serem associados a complicações clínicas, como reações teciduais adversas e perda de componentes de próteses. Os resultados obtidos mostraram que os produtos de corrosão dos três metais tiveram efeito citotóxico sobre as células mononucleares. A necrose ou apoptose revelou-se dependente do tipo de íon, concentração do extrato e do tempo de permanência com as células mononucleares.

⁴ Pode-se definir necrose como as alterações morfológicas que acontecem após a morte celular em um tecido vivo, devido à ação progressiva de enzimas nas células que sofreram uma lesão letal. A necrose é o correspondente macroscópico e histológico da morte celular causada por uma lesão exógena irreversível. Assim que a célula morre, ela ainda não é necrótica, pois esse é um processo progressivo de degeneração. As células necróticas não conseguem manter a integridade da membrana plasmática, extravasando seu conteúdo e podendo causar inflamação no tecido adjacente.

⁵ Conhecida como "morte celular programada" (a definição correta é "morte celular não seguida de autólise") é um tipo de "auto-destruição celular" que ocorre de forma ordenada e demanda energia para a sua execução (diferentemente da necrose). Está relacionada com a manutenção da homeostase e com a regulação fisiológica do tamanho dos tecidos, mas pode também ser causada por um estímulo patológico (como a lesão ao DNA celular). O termo é derivado do grego, que referia-se à queda das folhas das árvores no outono - um exemplo de morte programada fisiológica e apropriada que também implica renovação (Gruicich, 2010).

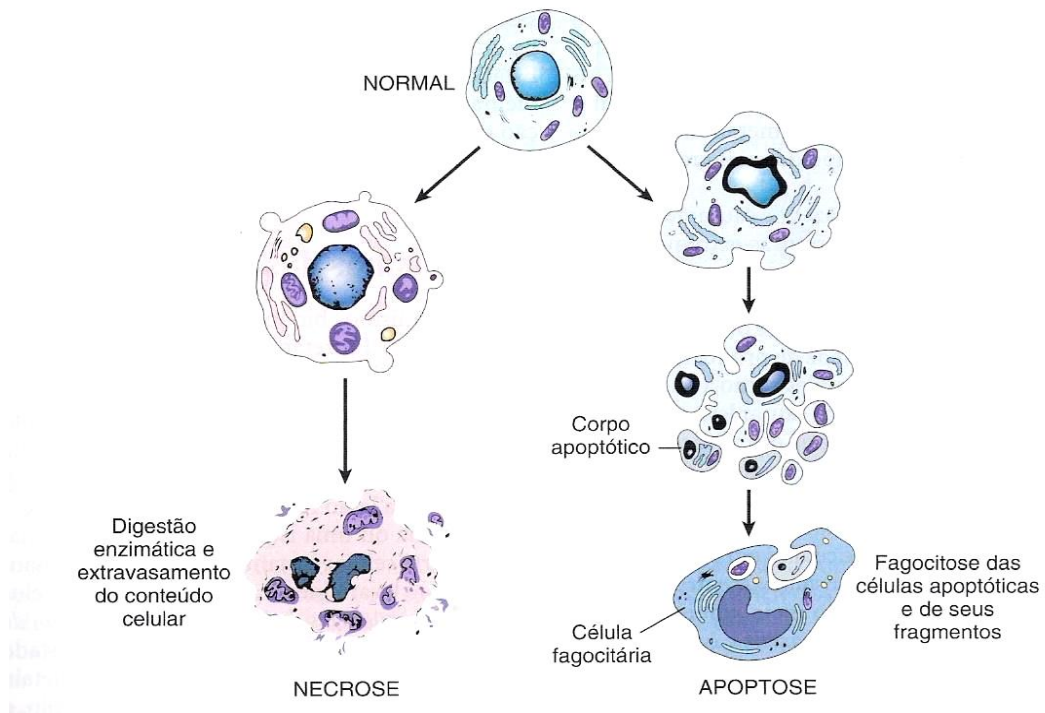


Figura 22 Características morfológicas da apoptose e da necrose (Guidugli-Neto, 1997).

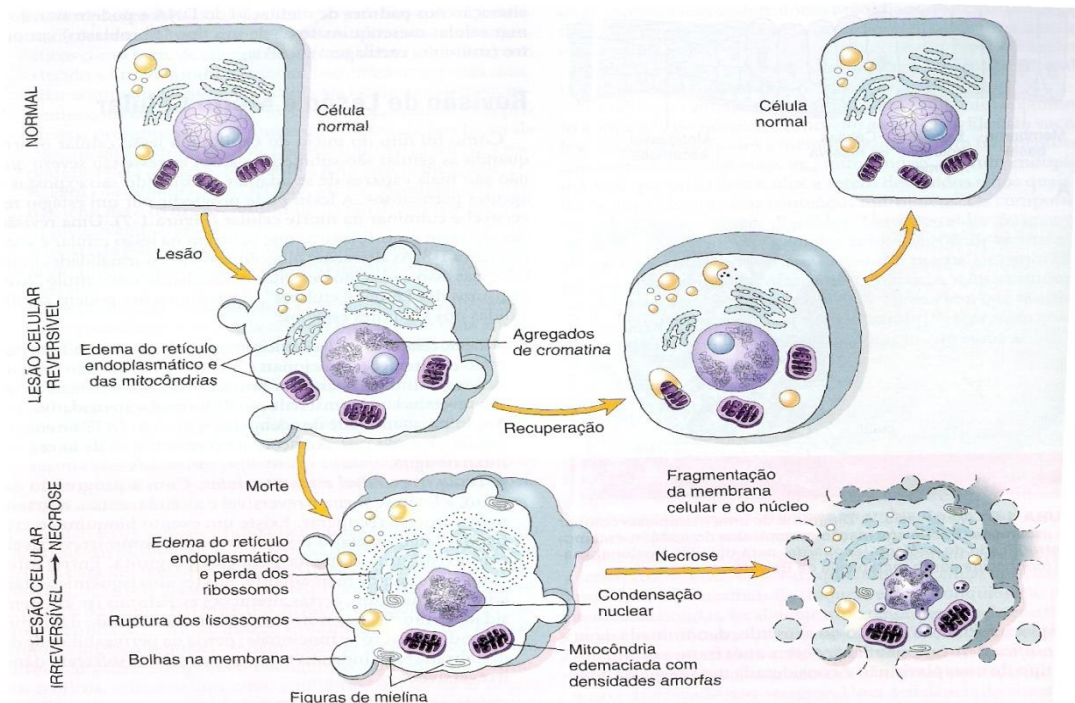


Figura 23 Características morfológicas da apoptose e da necrose comparativamente à célula normal (Guidugli-Neto, 1997).

A quantificação da viabilidade celular (capacidade para realizar determinadas funções como metabolismo, crescimento, reprodução) e a resposta inflamatória de colônias celulares induzidas por contato com o aço inoxidável 316L e um aço inoxidável nitretado foram estudados por Bailey *et al.*, 2005, que detectaram maiores alterações morfológicas e maior necrose nos aços 316L.

3.5.4. Osteointegração

O termo “osteointegração” foi definido por Brånemark, 1983, como sendo a ligação direta, estrutural e funcional entre osso ordenado e vivo e a superfície de um implante sujeito a cargas funcionais. A osteointegração foi observada enquanto Brånemark estava realizando estudos clínicos *in situ* e *in vivo* de osso medular em fíbula de coelhos. Esses estudos foram realizados com uma técnica de microscopia vital que consistia em uma leve inserção de uma câmara de titânio contendo um sistema ótico na fíbula do coelho. As câmaras óticas não podiam ser retiradas do osso ao redor após um período de tempo já que a retirada resultava em osso aderido às câmaras (Brånemark *et al.*, 1983).

A definição aceita atualmente é a de Zarb *et al.*, 2008:

Osteointegração é o processo pelo qual a fixação rígida e assintomática de um material aloplástico no osso é obtida e mantida durante a função. (Zarb G. A., 2008, p. 190)⁶

3.5.5. Classificação dos biomateriais quanto à resposta biológica

Existem várias classificações para os materiais quanto à resposta biológicas. Quando se consideram os materiais de maneira genérica (não se restringindo aos biomateriais), os

⁶ ZARB G. A. (Ed.), ALBREKTSSON T. (Ed.), BAKER G. (Ed.), Osseointegration: On Continuing Synergies in Surgery, Prosthodontics, Biomaterials, Edition: 1, p. 190. Jan 2008.

materiais podem ser classificados em tóxicos e não tóxicos. Quando se considerando apenas os biomateriais, estes podem ser classificados em materiais bioinertes, bioreativos e bioativos.

Lee, 1982, incluiu ainda a categoria de materiais bioartificiais os quais podem ser definidos como sendo uma combinação de materiais sintéticos e células vivas.

A Figura 24 divide os materiais em três zonas: na zona vermelha ficam os materiais tóxicos, na zona amarela, os bioinertes e na zona verde, os materiais que interagem positivamente com o corpo humano.

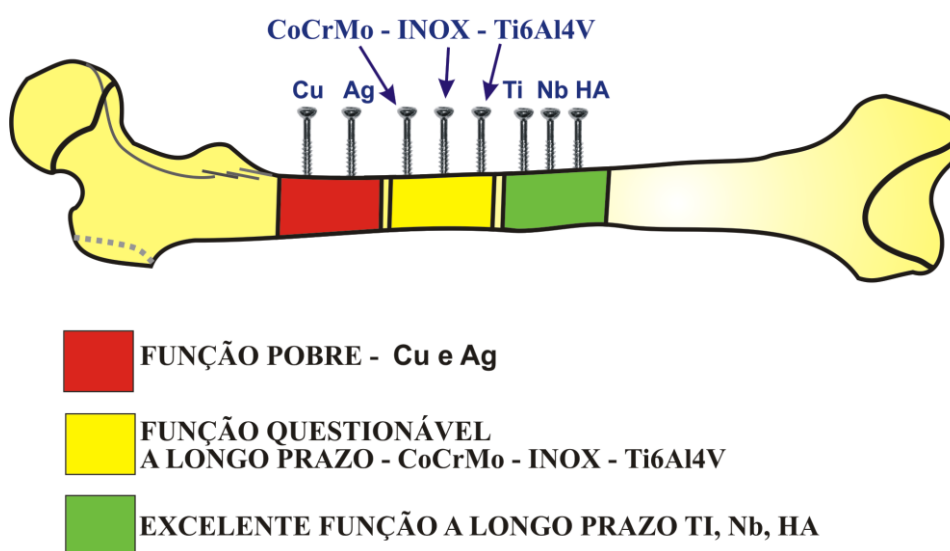


Figura 24 Figura esquemática adaptada de Hobkirk, Watson, 1996.

Biocompatibilidade de implantes ortopédicos.

Os materiais aos quais o tecido ósseo tem demonstrado maior tolerância estão na zona verde e são exemplificados pelo titânio, nióbio, tântalo e hidroxiapatita (HA). Outros materiais como os aços inoxidáveis, ligas Cr-Co-Mo, óxidos de alumínio e zircônio, ligas de titânio, dentre outros, são questionáveis quanto a função a longo prazo. Os materiais posicionados na zona vermelha são aqueles que apresentam resposta adversa do tecido ósseo (Hobkirk, Watson, 1996).

3.5.5.1. Materiais bioinertes

São materiais menos suscetíveis a causar uma reação biológica adversa devido à sua estabilidade química em comparação com outros materiais. Como exemplos, podem-se citar: carbono, alumina e zircônia. A alumina e a zircônia são mais usadas em superfícies de juntas artificiais sujeitas à fricção por causa da sua boa resistência ao desgaste.

As cerâmicas são quimicamente muito estáveis e, portanto, muito pouco prováveis de ter uma resposta biológica adversa. As cerâmicas bioinertes mais empregadas como biomateriais são: cerâmicas à base de carbono, alumina e zircônia (Ducheyne, Kohn, 1992).

3.5.5.2. Materiais bioreativos

Materiais bioreativos: os metais utilizados em ortopedia e em implantodontia dominam essa classe de materiais. No entanto, a maioria dos biomateriais metálicos não é bioreativa, ficando mais próxima à classe dos materiais bioinertes. A biocompatibilidade dos metais e ligas é baseada na formação de uma camada fina e aderente de óxido estável. Cada classe de metal deve ter sua composição química bem controlada a fim de que não haja degradação química da camada de óxido nem das propriedades mecânicas do metal ou liga metálica. Os principais metais utilizados como biomateriais são divididos em três classes: ligas ferrosas (aços inoxidáveis), ligas à base de cobalto e ligas à base de titânio. Os metais classificados como bioreativos ficam no limite entre os materiais bioinertes e os bioativos. Esses metais adquirem bioatividade após um tratamento de ativação de superfície do seu óxido. São eles o titânio, o nióbio e o tântalo (Ducheyne, Kohn, 1992).

3.5.5.3. Materiais bioativos

O termo bioatividade é definido como sendo a propriedade de formar tecido sobre a superfície de um biomaterial e estabelecer uma interface capaz de suportar cargas funcionais.

O conceito de bioatividade foi introduzido com respeito aos biovidros através da seguinte hipótese: “A biocompatibilidade de um material para implante é ótima se o material proporciona a formação de tecidos normais na sua superfície e, adicionalmente, se ele estabelece uma interface contínua capaz de suportar as cargas que normalmente ocorrem no local da implantação”. Três classes de materiais cerâmicos parecem cumprir esse papel: vidros bioativos e vitro-cerâmicas, cerâmicas de fosfato de cálcio e compósitos desses vidros e cerâmicas com fases inertes (Ducheyne, Kohn, 1992).

3.5.6. Interações osso-implante

O primeiro fluido a entrar em contato com o implante é o sangue, cujo volume envolvendo o implante vai variar em função da geometria do implante e do sítio cirúrgico. O coágulo sofrerá uma série de eventos biológicos que terminarão na formação de tecido ósseo ao redor do implante. O implante entrará em contato com percentagens variáveis de osso cortical, osso trabecular e medula óssea. Algumas áreas estarão comprimindo o tecido ósseo enquanto outras estarão em contato com sangue e uma variedade de células. Essa característica aponta para o fato de haver na verdade várias interfaces com o implante (Boyan *et al.*, 1999).

As células não vêem um material “nu” *in vivo* ou *in vitro*. A todo momento, o material está condicionado pelos componentes do fluido onde está inserido, seja soro, saliva, ou meio de cultura de células. A superfície do biomaterial estará coberta com uma mistura de lipídios, açúcares, íons e proteínas específicos para a composição química, topografia e a densidade de carga do substrato. As características da superfície determinarão quais moléculas irão adsorver, ao passo que a natureza e orientação dessas biomoléculas terão consequências diretas no recrutamento, ancoragem, proliferação e diferenciação das células. A ancoragem das células requer a presença de proteínas de ligação específicas, enquanto a proliferação e

diferenciação requerem que fatores de crescimento e citocinas estejam presentes (Boyan *et al.*, 1999).

Para um entendimento das interações dos diferentes biomateriais com os tecidos hospedeiros, é necessário um estudo do fenômeno da osteointegração, da fisiologia do osso e das propriedades que regulam a ligação osso-implante.

3.6. Técnicas de caracterização metalúrgica

As superfícies dos implantes devem ser caracterizadas quanto à sua composição química, quanto à topografia e quanto à bioatividade. As técnicas de caracterização de composição química avaliam o grau de pureza do metal bem como a presença de contaminantes provenientes dos processos de fabricação, limpeza e esterilização. A caracterização da topografia envolve a análise das superfícies com o emprego de várias técnicas de microscopia e perfilometria (Boyan *et al.*, 1996).

A energia da superfície também é um ponto a ser analisado. Para essa análise, são utilizados goniômetros para medir o ângulo de contato de um líquido colocado sobre a superfície a ser analisada. A energia na superfície de um biomaterial é definida pela densidade geral e pela polaridade das cargas. Assim, superfícies com polaridade positiva ou negativa podem ser hidrofílicas, ao passo que superfícies com cargas neutras podem ser mais hidrofóbicas. O efeito global das cargas nas superfícies é aumentar a tensão superficial local, a energia livre de superfície e a energia de adesão (Boyan *et al.*, 1996).

3.7. Técnicas de caracterização topográfica

Wennerberg *et al.*, 1995, estabeleceram que os detalhes de topografia em escala micrométrica podem ter uma influência sobre as propriedades mecânicas, e de superfície. Para descrever a topografia das superfícies de implantes, várias técnicas são empregadas (Da Silva,

1999). Neste trabalho será descrita apenas a técnica empregada na caracterização das peças estudadas.

Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy-SEM*) tem sido amplamente empregada na caracterização de materiais. Sua grande vantagem consiste na observação direta de bordas ou contornos de grãos e, também, em seções polidas, e na caracterização de porosidade inter e intragranular.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x). As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual se está habitualmente acostumado.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar geralmente de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de “voltagem” permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada. A Figura 25 mostra um esquema de funcionamento da coluna do MEV.

Os elétrons espalhados são coletados, gerando um sinal que é amplificado e usado para modular o brilho de um tubo de raios catódicos que é varrido simultaneamente ao feixe de

elétrons. A imagem gerada é uma imagem ponto a ponto. Como a profundidade de campo é muito grande, essa técnica é muito utilizada em estudos topográficos.

Vários tipos de contrastes podem ser utilizados de acordo com a finalidade da análise. Na análise com contraste por elétrons secundários, são captados elétrons com baixa energia, oriundos da superfície da amostra. Essa particularidade permite a análise de detalhes topográficos com elevada definição. Na análise com contraste por elétrons retroespalhados, são coletados elétrons de maior energia, oriundos de uma profundidade maior da amostra. Figura 26. Esse contraste é fortemente dependente das espécies atômicas envolvidas. Isso faz com que essa técnica seja potencialmente usada na identificação de fases que não apresentam significantes diferenças morfológicas (Reimer, 1998).

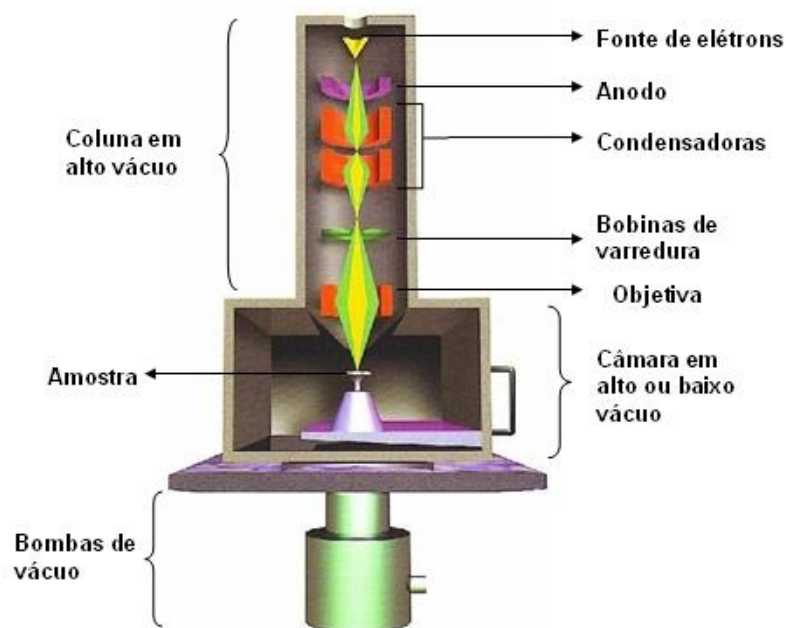


Figura 25 Desenho esquemático da coluna do MEV.

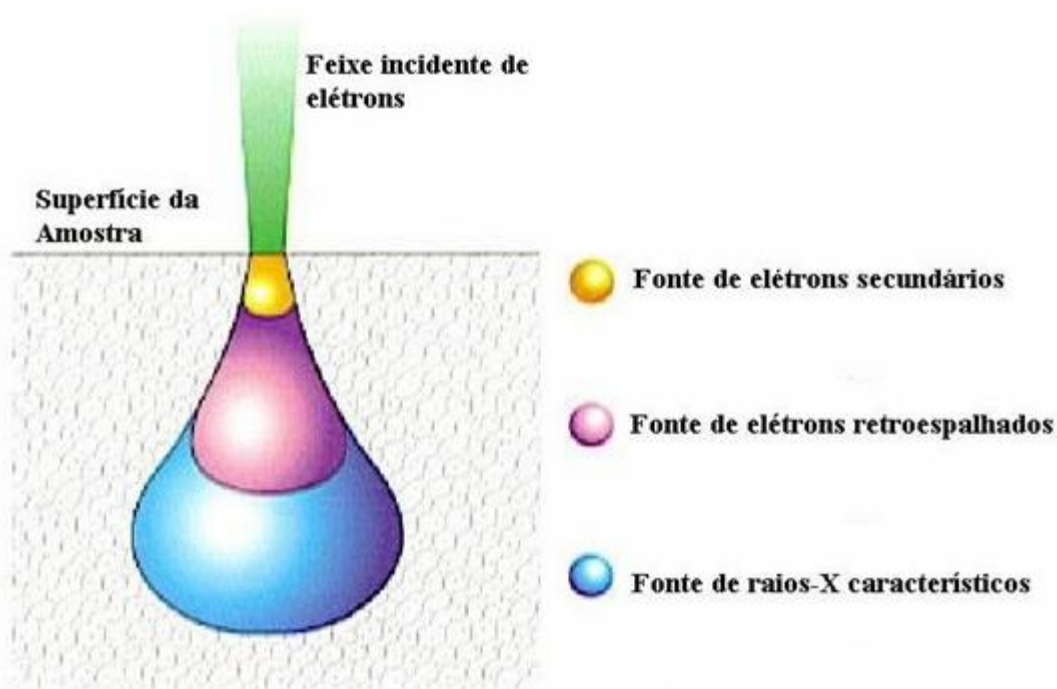


Figura 26 Interação elétrons-amostra.

3.8. Técnicas de microanálise e de química analítica

Quando uma amostra é observada em MEV, as interações do feixe de elétrons com a superfície da amostra geram fótons, elétrons Auger, elétrons secundários, elétrons retroespalhados e emissão de raios X característicos. As técnicas de microanálise empregam um detector de Raios X acoplado ao MEV que os diferencia em termos de energia (EDS) ou comprimento de onda (WDS), sendo mais empregada a espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Os raios X detectados são comparados aos padrões existentes e os elementos constituintes são identificados. A comparação com padrões pode fornecer uma análise química semi-quantitativa, embora as técnicas de microanálise sejam mais usadas em análise qualitativa (Reimer, 1998).

3.8.1. EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)

Quando o feixe atinge a amostra, seus átomos são excitados e, ao voltarem para o estado fundamental, emitem fótons com energias características do átomo. Os fótons são assim identificados em termos de sua energia e contados pelo detector de raios X localizado dentro da câmara de vácuo. Desta forma o conjunto *hardware* e *software* do sistema aquisita e gera o espectro relativo ao número de contagens em função da energia, em keV, identificando os elementos químicos presentes na amostra. Além dos espectros, ilustrado pela Figura 27, o sistema realiza análise de pontos, linhas e regiões definidas sobre a imagem aquisitada da amostra e gera também mapa dos elementos sobre a imagem obtida (Reimer, 1998).

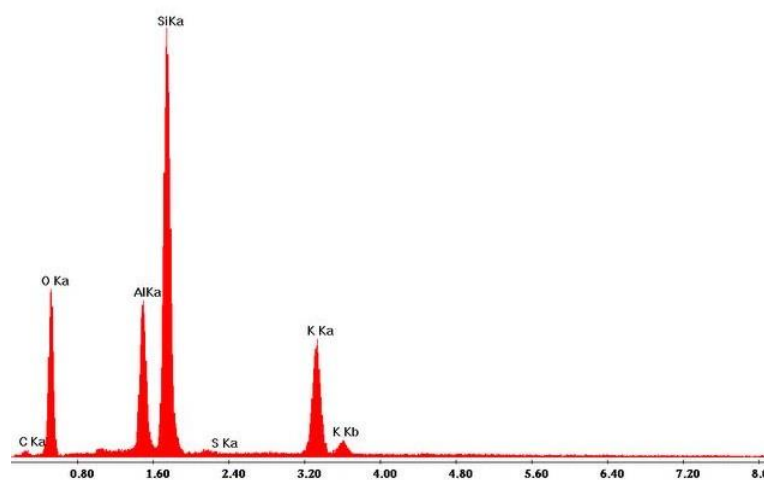


Figura 27 Exemplo de um espectro de análise química por EDS.

3.9. Espectroscopia atômica com plasma acoplado indutivamente – ICP

Equipamento analítico que possibilita a determinação de teores de microconstituintes em amostras líquidas ou e sólidas solúveis em meio ácido, muito utilizado para análise de cerâmicas e de ligas metálicas. Faixa de concentrações medidas: de 1ppm a 2% em massa, dependendo da amostra (Harris, 2005).

Amostras: líquidos e sólidos solubilizados (200 ml), sendo que o sólido deve ser enviado em cavacos de usinagem para solubilização (20g).

Na espectroscopia de emissão de plasma, o gás, normalmente o argônio, se ioniza em um campo elétrico forte por uma corrente direta ou por radiofrequência. Ambos os tipos de descarga produzem um plasma, o plasma de corrente direta (Direct Current Plasma-DCP) ou o Plasma de Acoplamento Indutivo (Inductively Coupled Plasma-ICP). Os ICP's de argônio são reconhecidamente as fontes de excitação mais utilizadas para análises multielementares sequenciais ou simultâneas. As fontes de plasma operam com elevada temperatura (7000-15000 K) e alta densidade eletrônica ($1-3 \times 10^{15} \text{e}^-/\text{cm}^3$). Nessas temperaturas, em que normalmente operam as fontes de ICP, há energia suficiente para dissociação de compostos com elevada energia de dissociação, por exemplo óxidos refratários, carbetos etc., gerando os átomos e íons necessários para que ocorram transições eletrônicas. Outro aspecto a ser considerado é que o plasma possui energia suficiente para promover a excitação da maioria dos elementos químicos, proporcionando alta sensibilidade com ampla faixa linear de trabalho e estabilidade temporal satisfatória (Harris, 2005).

A produção do espectro se dá pela nebulização da amostra em solução no interior de um plasma de argônio, que é sustentado por um campo magnético gerado por uma bobina de radiofrequência. Para formar o plasma no início da operação, o argônio é ionizado, para tornar-se condutor, com auxílio de uma centelha de alta voltagem, o que desencadeia uma avalanche de colisões com um rápido aumento de temperatura (Figura 28). O plasma se forma, tornando-se auto-sustentado. Como a temperatura pode atingir até 15000 K (14.727°C), é necessária a introdução de um fluxo circular de argônio para resfriamento por meio de uma camisa externa (Harris, 2005).

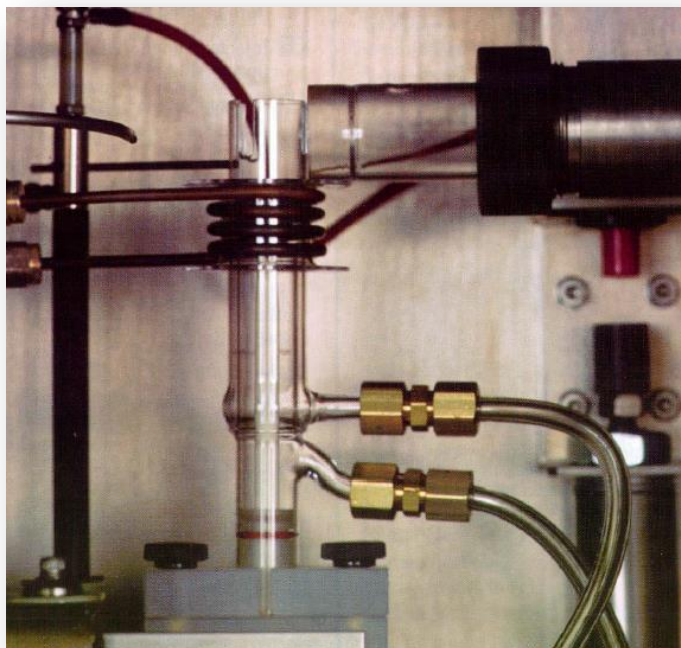


Figura 28 Tocha de um espectrômetro.

Nesse tipo de excitação predomina uma população de átomos ionizados sobre átomos neutros, favorecendo a obtenção de limites de detecção muito mais baixos que nas outras fontes convencionais.

Na Figura 31 tem-se representado o esquema da tocha (quartzo) que é a configuração que sustenta o plasma, circundada por uma bobina de indução (resfriada a água ou ar) através da qual a energia de até 2-3 kW é fornecida, sendo o gerador de frequência de 27 ou 40 MHz (Harris, 2005).

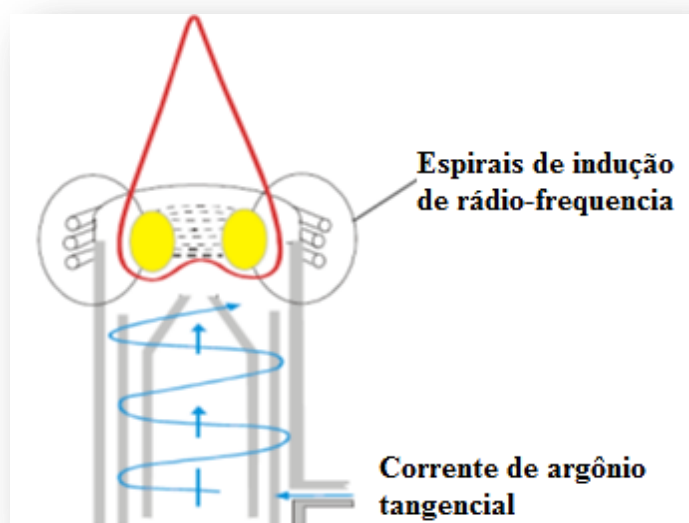


Figura 29 Esquema da montagem da tocha e espiral de indução.

O sistema de excitação por ICP apresenta algumas vantagens sobre a absorção atômica (AAS), a saber:

1) Técnica multielementar, podendo determinar vários elementos em uma única operação, e com uma cobertura de concentração muito mais ampla.

2) Faixa linear de trabalho dos ICP-AES é usualmente de 0,1 a 1000 $\mu\text{g/ml}$. A faixa de trabalho dos instrumentos de AAS é normalmente de 1 a 10 $\mu\text{g/ml}$.

3) Apresenta sensibilidade aumentada, principalmente para elementos nos quais falham os métodos de absorção atômica (Be, B, P, Ge, Nb, Sn, La, Hf, W e U).

4) Pode-se, no caso de um instrumento de análise simultânea, aumentar a precisão com padrões internos, com um desvio padrão relativo típico de 0,1 a 1,0%. A precisão, no caso dos instrumentos de AAS de chama, é, normalmente, de 1 a 2% e, nos instrumentos de forno de grafite de 1% a 3%.

5) A ablação a laser e outros métodos de vaporização permitem a medida rápida de muitas amostras sólidas (Harris, 2005); (Giné).

3.10. Testes em líquido corporal simulado

Esse tipo de teste consiste em submeter a superfície de um implante ao contato com um líquido que simula os líquidos corporais. A principal solução utilizada é a solução de KOKUBO. (SBF, SBF (K-9), KOKUBO SOLUTION) Após imersão em SBF, a superfície do implante é analisada por técnicas de análise de superfície como MEV, difração de Raios X em baixo ângulo, AFM e FTIR.

Esses testes são chamados testes de bioatividade porque avalia-se a precipitação ou não de carbonato apatita a partir da solução SBF. Quando ocorre essa precipitação, o material é considerado bioativo (Ohgushi *et al.*, 1996).

Ohgushi *et al.*, 1996, reportaram a influência da precipitação de apatita *in vitro* sobre a diferenciação de células em osteoblastos. Segundo esses autores, estudando a precipitação de apatita sobre superfícies vitro-cerâmicas, a transformação da superfície é um fenômeno essencial para o estabelecimento de uma ligação óssea satisfatória. Esse efeito foi também reportado por vários autores estudando modificações em superfície de titânio ou tântalo.

3.11. Normas técnicas adotadas para os aços em estudo

1) Código: ABNT NBR ISO 5832-9:2008;

Idêntica a:ISO 5832-9:2007; Data de Publicação:08/09/2008; Válida a partir de 08/10/2008; Título: Implantes para cirurgia - Materiais metálicos Parte 9: Aço inoxidável conformado de alto nitrogênio; Título Idioma Sec.: Metallic materials Part 9: Wrought high nitrogen stainless Steel; Comitê : ABNT/CB-26 Odonto-Médico-Hospitalar; Nº de Páginas: 5 Status: Em Vigor; Organismo : ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas; Objetivo: Esta parte da NBR ISO5832 especifica as características e os métodos de ensaio correspondentes para aços inoxidáveis conformados contendo uma fração mássica de 0,25% a

0,50% de nitrogênio para uso na fabricação de implantes cirúrgicos para os quais são requeridos altos níveis de resistência mecânica e de resistência à corrosão.

2) Código: ASTM F138 - 08

Standard Specification for Wrought 18Chromium-14Nickel-2.5Molybdenum Stainless Steel Bar and Wire for Surgical Implants (UNS S31673).

Esta especificação abrange os requisitos para a barra de aço forjado 18 cromo-14 níquel-2.5 molibdênio, inoxidável e fio usado para a fabricação de implantes cirúrgicos. Barras e fios devem ser produzidos, como previsto, trabalhado a quente, recozido, trabalhado a frio. O arame fino deve ser produzido, como previsto, na condição estirado a frio. A análise térmica deve estar em conformidade com os requisitos de composição química do material especificado e não deverá conter ferrita delta, ou fases sigma, quando ele é examinado por metalografia com aumento de 100X. Diferentes testes devem ser realizados para determinar as seguintes propriedades mecânicas dos fios e barras: a resistência à tração, elasticidade, alongamento e dureza Brinell.

As normas acima descritas tratam das especificações técnicas para implantes para osteossíntese metálicos, que assegurem o cumprimento dos requisitos essenciais de segurança aplicáveis a estes produtos, de que trata a Resolução - RDC nº 56, de 6 de abril de 2001 (Anexo 1); entretanto não existe nenhuma determinação da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA que obrigue os fabricantes de próteses em aço inoxidável a emitirem certificados de qualidade das peças, garantido a composição química e características metalográficas dos aços utilizados em suas fabricações.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Os materiais utilizados no presente trabalho foram implantes removidos cirurgicamente de pacientes afetados por quadro inflamatório, na região do implante. As peças estudadas foram: 1 placa de auto compressão – PC (Figura 30), 1 placa autodinâmica – PA (Figura 31), 4 parafusos Maleolar Ø4,5mm – PM (Figura 32), 4 parafusos esponjosos Ø6,5 rosca total – PE (Figura 33), 2 hastes femorais de prótese total do quadril – HF1 Figura 34 e HF2 Figura 35.

Em todos os 12 implantes não foi possível a identificação de suas procedências, visto que não apresentavam especificações do fabricante, lote e data de fabricação.

Na Tabela 3 são apresentados os períodos em que os implantes permaneceram no organismo dos pacientes além dos motivos que levaram a intervenção cirúrgica para suas substituições.

Tabela 3 Característica dos implantes quanto ao tempo de utilização antes da remoção e tempo de implantação.

| <i>Implante</i> | <i>Característica</i> |
|---|--|
| 1 Placa de auto compressão – PC | Removido de paciente após 44 meses da implantação (fratura por fadiga) |
| 1 Placa autodinâmica – PA | Removido de paciente após 18 meses da implantação (infecção) |
| 4 Parafusos Maleolar Ø4,5mm – PM | Removido de paciente após 18 meses da implantação (infecção) |
| 4 Parafusos esponjosos Ø6,5mm rosca total – PE | Sem identificação do tempo de uso (infecção) |
| 1 Haste femoral de prótese total do quadril – HF1 | Removido de paciente após 24 meses da implantação (infecção) |
| 1 Haste femoral de prótese total do quadril – HF2 | Removido de paciente após 18 meses da implantação (infecção) |



Figura 30 Placa de auto compressão – PC.



Figura 31 Placa autodinâmica – PA.



Figura 32 4 parafusos Maleolar Ø4,5mm – PM.



Figura 33 4 parafusos esponjosos Ø6,5 rosca total – PE.



Figura 34 Haste Femoral de Prótese Total do Quadril – HF1.



Figura 35 Haste Femoral de Prótese Total do Quadril – HF2.

4.2. Preparo dos corpos de provas

Os implantes removidos foram limpos em equipamento de ultrassom (Figura 36) com acetona durante 8 horas para remoção de material orgânico. A Figura 37 mostra um parafuso no estado de recebimento com destaque para o material orgânico aderido ao metal. As peças limpas foram em seguida preparadas da seguinte forma:

- As amostras foram seccionadas nas direções longitudinais e transversais, em cortadora metalográfica (Figura 38) obedecendo a um plano de corte estabelecido para cada amostra, como exemplifica a Figura 39, e em seguida embutidas a frio em acrílico auto polimerizável (Figura 40).
- O lixamento das amostras foi feito em politriz manual (Figura 41), com lixa comum de carbetto de silício (SiC), de granulometrias 120, 240, 320, 400, 500, 600, 800, 1200, 2000 e pasta de diamante de 1 μ . Posteriormente, foram lavados com água destilada, álcool etílico e secos em ar quente. O ataque para revelação dos contornos de grão foi efetuado em água régia glicerinada.
- Para o ensaio de polarização cíclica potenciodinâmica foram preparados eletrodos embutidos em resina acrílica auto-polimerizável, após contato elétrico estabelecido com fio de cobre, conforme pode ser visto nas Figuras 42,43 e 44. As amostras montadas como eletrodos de trabalho, em configurações geométricas distintas foram lixadas em lixa de carbetto de silício (SiC), de granulometrias 120, 320, 360, 400, 500, 600, 800, 1200, 2000 e pasta de diamante de 1 μ m.

As amostras foram preparadas no Laboratório de Metalografia do Departamento de Metalurgia, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia – IFET – Sudeste de Minas Gerais – Campus Juiz de Fora (LABMETA).



Figura 36 Equipamento de ultrassom utilizado na remoção de material orgânico e limpeza das próteses removidas de pacientes.

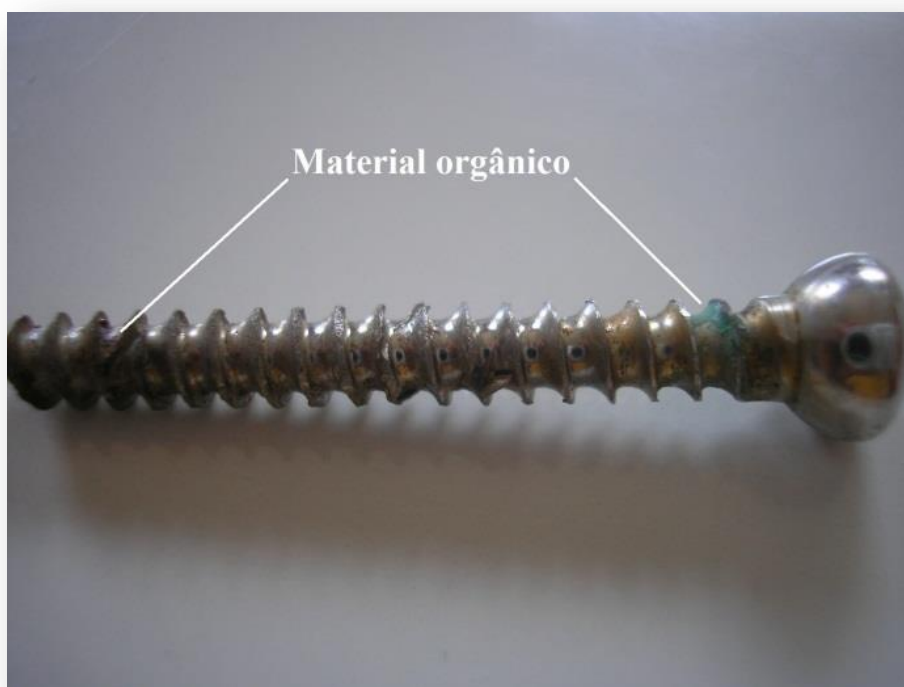


Figura 37 Uma amostra no estado de recebimento. Em destaque material orgânico aderido ao metal.



Figura 38 Equipamento para corte metalográfico.

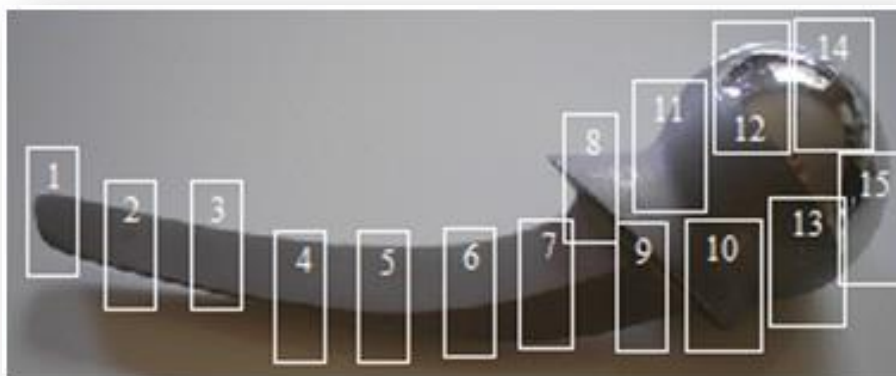


Figura 39 Esquema de um plano de corte realizado na haste femoral de prótese total.



Figura 40 Resina acrílica auto-polimerizável utilizada para embutimento das amostras.



Figura 41 Lixadeiras metalográficas utilizadas para lixamento e polimento das amostras.

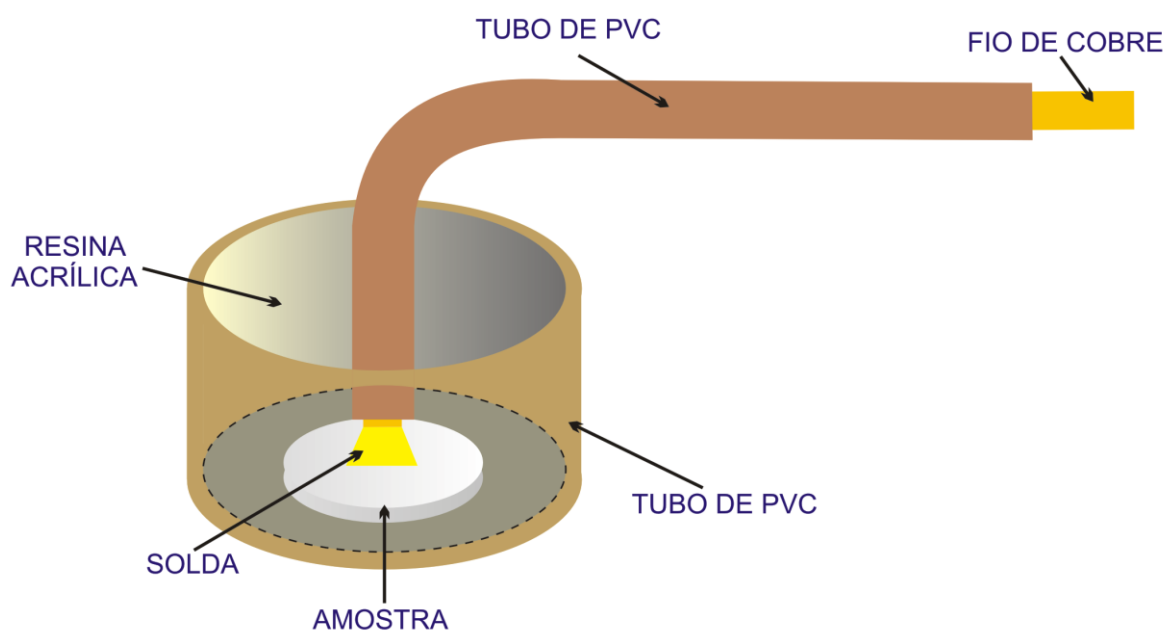


Figura 42 Detalhe da montagem do eletrodo de trabalho utilizado nos ensaios eletroquímicos.

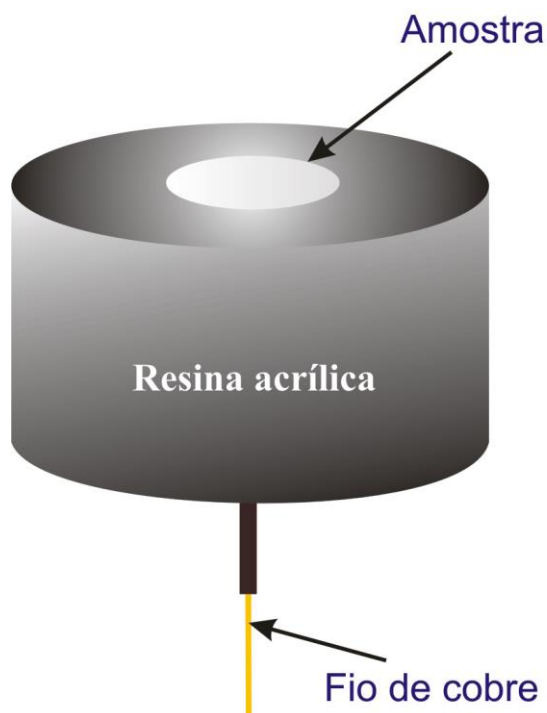


Figura 43 Vista da área exposta do eletrodo de trabalho após retirada do tubo de PVC.



Figura 44 Eletrodos montados para ensaio de polarização cíclica potenciodinâmica. Pode ser visto as configurações geométricas distintas das amostras submetidas a ensaios.

4.3. MÉTODOS

As análises e ensaios efetuados nos implantes seguiram os seguintes procedimentos:

- As análises químicas foram realizadas conforme as normas ASTM F138-92 e ISO 5832-1:1987 para a Espectrometria de Emissão;
- Para os exames metalográficos foram adotadas as normas ASTM E 3-95 – “Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens” e ASTM E 407-93 – “Standard Practice for Microetching Metals and Alloys”;

- Para a microestrutura, a norma ASTM E 1382-97 – “Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis”;
- Para o cálculo do tamanho de grão e a determinação do teor das inclusões foi utilizada a norma ISO 4967 - 1998 – “Steel - Determination of Content of Non-Metallic Inclusion – Micrographic Method using Standard Diagrams”. ASTM E-45, Método A, Plate III;
- O ensaio de polarização cíclica potenciodinâmica foi desenvolvido segundo as normas ASTM G3-94 e ASTM G15-95.

4.3.1. Análise química das amostras

A composição química descrita como ideal pelas normas adotadas, estabelecem parâmetros para os diversos elementos químicos que devem estar presentes nos aços em estudo.

Para análise química, foi utilizada a Espectrometria de Emissão Ótica, equipamento pertencente ao Centro Tecnológico de Fundição “Marcelino Corradi – CETEF – Itaúna - MG.

Na Tabela 4 são mostrados os valores percentuais máximos definidos pelas normas observadas.

Tabela 4 Composição química dos aços segundo as normas ASTM F138 e ISO 5832-9.

| Elemento | Normas | |
|------------|------------------|------------------|
| | ASTM | ISO 5832- |
| | F138-92 | 9-D |
| Carbono | 0,030 máx. | 0,030 máx. |
| Silício | 0,750 máx. | 1,000 máx. |
| Manganês | 2,000 máx. | 2,000 máx. |
| Fósforo | 0,025 máx. | 0,025 máx. |
| Enxofre | 0,010 máx. | 0,010 máx. |
| Cobre | 0,500 máx. | 0,500 máx. |
| Níquel | 13,00 a 15,00 | 13,00 a 15,00 |
| Cromo | 17,00 a 19,00 | 17,00 a 19,00 |
| Molibdênio | 2,00 a 3,00 | 2,25 a 3,50 |
| Ferro | Balanço | Balanço |
| Nitrogênio | 0,100 máx. | 0,100 máx. |

4.3.2. Análise metalográfica das amostras

As amostras foram analisadas no Centro de Tecnologia Mineral – CETEM – Rio de Janeiro pela técnica da microscopia eletrônica de varredura através de um Microscópio Eletrônico de Varredura marca LEO S440, equipado com detector de elétrons retro-espalhados e elétrons secundários (Figura 45 e 44) e pela microscopia ótica através de um microscópio HMV – Shimadzu do Laboratório de Metalografia do Departamento de Metalurgia, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia – IFET – Sudeste de Minas Gerais – Campus Juiz de Fora (LABMETA) (Figura 47).



Figura 45 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) - Centro de Tecnologia Mineral – CETEM.

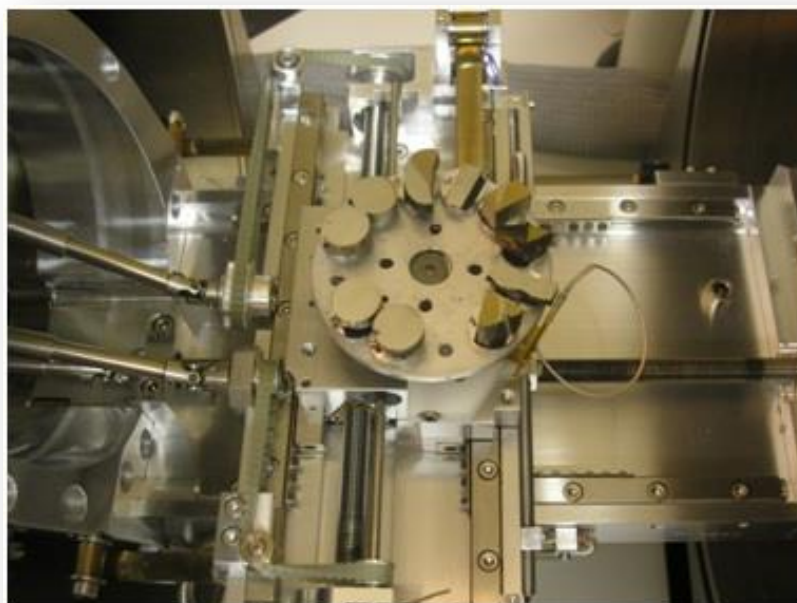


Figura 46 Disposição das amostras na câmara de vácuo do MEV.

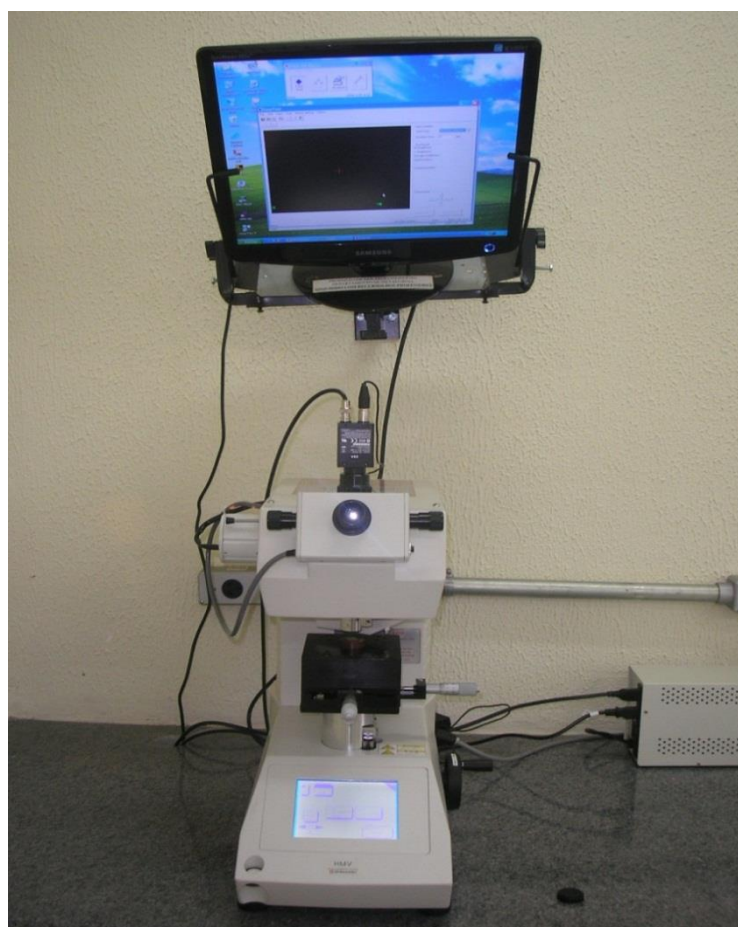


Figura 47 Microscópio ótico HMV Shimadzu.

4.3.2.1. Microestrutura

As normas ASTM E 3-95 e ASTM E 407-93 descrevem os métodos de análise metalográfica, e a ASTM E 138-2-97 descreve o tamanho de grão e a norma ISO 4967-98 especifica o teor de inclusões não metálicas. Conforme estabelecido pelas normas adotadas, a microestrutura deve apresentar-se com 100% na forma de austenita, o tamanho de grão não deve ser menor que o número 4 e a porcentagem das inclusões não metálicas como aluminatos, óxidos, silicatos e sulfetos não devem exceder aos valores percentuais estabelecidos pela norma, conforme a Tabela 5.

Tabela 5 – Teor máximo de inclusões permitido em aços inoxidáveis utilizados como biomateriais, segundo a norma ASTM F138 (Oréfice *et al.*, 2006).

| Tipo de inclusão | Sulfeto (%) | Alumina (%) | Silicato (%0 | Óxidos (%) |
|------------------|-------------|-------------|--------------|------------|
| Fino | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Grosso | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |

4.3.3. Ensaio de polarização cíclica potenciodinâmica

O ensaio de polarização cíclica potenciodinâmica foi desenvolvida no laboratório de Corrosão e Proteção superficial do Departamento de Metalurgia do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia – IFET – Campus Juiz de Fora, conforme a norma ASTM G3-94 e ASTM G15-95 em amostras dos aços, obtidos através do corte dos implantes, sem qualquer tipo de tratamento termoquímico. Os eletrodos de trabalho preparados, conforme descrito anteriormente, foram submetidos aos ensaios eletroquímicos tendo como eletrólitos solução aquosa 0,9% NaCl mol.L⁻¹ a 37°C e solução de Ringer Lactato, cuja composição é mostrada na Tabela 6, na mesma temperatura, em uma câmara clássica de três eletrodos

(Figura 48). Buscando uniformizar as condições de ensaio, e com base no trabalho de Terada , 2008 que afirmou existir no aço inoxidável, durante o ataque eletroquímico, a precipitação de uma fina camada de consistência gelatinosa na superfície dos eletrodos ensaiados, com a superfície exposta na posição horizontal interferindo na formação dos pites, optou-se para realização de todos os testes com a configuração de célula onde o eletrodo de trabalho é montado com a área exposta na posição vertical independente do meio adotado. Para aplicação do potencial e o registro da corrente de corrosão foi utilizado um Potenciostato AUTOLAB 20 acoplado a um microcomputador (Figura 49). Como eletrodo de referência utilizou-se o do tipo calomelano saturado (ECS) e o contra eletrodo de platina. Os corpos de prova foram imersos no eletrólito uma hora antes do início da aplicação do potencial para atingir o potencial de equilíbrio. A taxa de varredura de potencial foi de 0,33mV/s (1,2 V/h). O potencial de reversão ocorria quando a densidade de corrente atingia o valor de $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

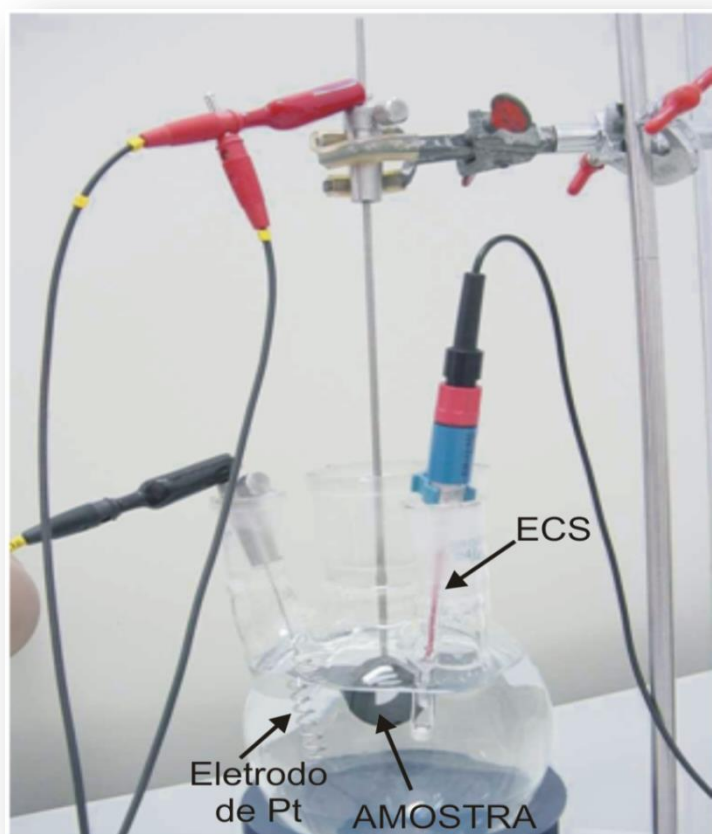


Figura 48 Configuração do arranjo eletroquímico com eletrodo de trabalho (amostra) na posição vertical.



Figura 49 Potenciostato AUTOLAB 20.

Tabela 6 – Composição da solução Ringer Lactato.

| Composição | Concentração – (g/100 ml) |
|--|---------------------------|
| Lactato de sódio | 0,3 |
| Cloreto de sódio | 0,6 |
| Cloreto de potássio | 0,03 |
| Cloreto de cálcio | 0,02 |
| Água para injeção q.s.p. | 100 ml |
| CONTEÚDO ELETROLÍTICO | |
| Na ⁺ | 129 mEq/l |
| K ⁺ | 4 mEq/l |
| Ca ²⁺ | 2,7 mEq/l |
| Cl ⁻ | 109 mEq/l |
| C ₃ H ₅ O ₃ | 28,8 mEq/l |
| Osmolaridade | 273 mOsmol/l |
| pH | 6,0 – 7,5 |

As amostras foram submetidas a um potencial de 50 mV(ECS) mais elevado do que o potencial crítico de pite (E_C) para ambos os aços. Depois de ensaiados, os CPs foram retirados das soluções e lavadas com ultra som em água bidestilada e acetona e secas em jato de ar quente. Em seguida foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca LEO S440, equipado com detector de elétrons retro-espalhados e elétrons secundários para se verificar as características do ataque corrosivo com objetivo de verificar a presença ou não de pites.

5. RESULTADOS

5.1. Análise química

A composição química encontrada nos implantes estudados, obtida por espectroscopia de emissão ótica, permitiu identificar os tipos de aços empregados. Os materiais das hastes femorais de prótese total do quadril foram identificados como aço F138, bem como os parafusos maleolar Ø4,5 mm e os parafusos esponjosos Ø6,5 mm rosca total. A placa autodinâmica apresentou composição química característica ao dos aços ISO 5832-9. A Tabela 7 apresenta os teores observados nos implantes. Comparando-se esses teores com os valores estabelecidos pelas normas ISO 5832-9 e ASTM F138.

Tabela 7 Composição química dos aços segundo as normas ASTM F138 e ISO 5832-9 e composição observada nas próteses removidas.

Porcentagem em massa.

| <i>Elemento</i> | <i>Normas</i> | | <i>COMPOSIÇÃO QUÍMICA OBSERVADA NAS PEÇAS</i> | | | | | |
|-------------------|---------------|---------------|---|--------|-------|-------|-------|-------|
| | ASTM F138-92 | ISO 5832-9 | PC | PA | PM | PE | HF1 | HF2 |
| Carbono | 0,03 máx. | 0,08 máx. | 0,011 | 0,017 | 0,03 | 0,011 | 0,011 | 0,017 |
| Silício | 0,75 máx. | 0,75 máx. | 0,190 | 0,16 | 0,53 | 0,47 | 0,25 | 0,16 |
| Manganês | 2,00 máx. | 2,00 - 4,25 | 1,890 | 1,98 | 1,83 | 1,92 | 1,89 | 1,79 |
| Fósforo | 0,025 máx. | 0,025 máx. | 0,025 | 0,013 | 0,023 | 0,024 | 0,025 | 0,013 |
| Enxofre | 0,01 máx. | 0,010 máx. | 0,002 | 0,0018 | 0,002 | 0,002 | 0,009 | 0,001 |
| Cobre | 0,50 máx. | 0,25 máx. | 0,049 | 0,06 | 0,05 | 0,057 | 0,048 | 0,06 |
| Níquel | 13,00 - 15,00 | 9,00 – 11,0 | 14,50 | 10,98 | 13 | 14,19 | 14,4 | 14,3 |
| Cromo | 17,00 – 19,00 | 19,50 – 22,00 | 17,60 | 20,55 | 17,6 | 17,48 | 17,51 | 17,31 |
| Molibdênio | 2,00 a 3,00 | 2,0 a 3,0 | 2,200 | 2,44 | 2,4 | 2,18 | 2,11 | 2,8 |
| Ferro | Balanço | Balanço | Bal. | Bal. | Bal. | Bal. | Bal. | Bal. |
| Nitrogênio | 0,10 máx. | 0,25 – 0,50. | NM | 0,35 | 0,036 | 0,08 | 0,037 | 0,045 |

Comparando-se os valores percentuais encontrados com os valores recomendados pelas normas inferiu-se que o aço da placa autodinâmica – PA está em conformidade com a norma ISO 5832-9. As demais peças foram produzidas com aços cuja composição se enquadra à norma ASTM F 138, dedução baseada, fundamentalmente, nos teores de Nitrogênio, aliado aos teores de carbono, níquel, cromo e molibdênio. Conforme é observado na Tabela 7, os teores de carbono, ao se apresentarem com valores máximos indicadas pelas normas (0,03% em massa), garantem a estabilidade do cromo e evitam a formação do composto $Cr_{23}C_6$. Como esse produto consome muito cromo em sua formação, haverá o consequente empobrecimento desse elemento na matriz, e a perda das características de resistência à corrosão própria do aço inoxidável. Teores de silício mais baixos (0,75% em massa) também melhoram as propriedades do aço inoxidável, ocorrendo o mesmo para os elementos manganês (2%), fósforo (0,025%) e enxofre (0,01%). O níquel é um elemento de adição ao aço inoxidável que além do aumento da resistência à corrosão, estabiliza a austenita. Nas peças estudadas, os teores de níquel mostrados na Tabela 7 apresentaram-se na faixa considerada, pelas normas adotadas para composição química, como ideal, entretanto, a norma, para o aço ISO 5832-9, indica valores de níquel menores (9,00% – 11,00%) que a norma da ASTM para a liga F138 (13,00% - 15,00%). Dessa forma, apenas a placa autodinâmica apresentou um teor de níquel (10,98%) conforme a norma ISO 5832-9, sendo que os demais aços estão conforme a norma ASTM F138. O teor de cromo na placa autodinâmica também se enquadra na norma ISO e as outras peças segundo a ASTM. Os valores observados para o cromo, em todos os implantes estudados, garantem boas propriedades para a formação da camada passiva com espessura e características adequadas à utilização como biomaterial sendo que na placa autodinâmica, por apresentar maior porcentagem desse elemento, resultará em uma camada passiva mais resistente aos processos corrosivos. Os teores de molibdênio apresentaram-se em conformidade com as normas

adotadas em todas as peças. Esse elemento químico, na proporção indicada pelas normas apresentadas na Tabela 7 confere aumento na resistência à corrosão localizada (Padilha, 2002). Em última análise, os aços inoxidáveis utilizados na produção das peças estudadas apresentaram composição química dentro das faixas estabelecidas pelas normas de referência para composição química.

5.2. Análise metalográfica

As microestruturas observadas na Placa de Autocompressão – PC (Figura 50) e na Placa Autodinâmica – PA (Figura 51) permitiram definir os materiais como completamente austeníticos, enquanto que nas Hastes Femorais HF1(Figura 52) e HF2 (Figura 53) e nos parafusos maleolar – PM (Figura 54) e esponjoso – PE (Figura 55) foram detectadas a fase ferrita delta com aumento de 100X. De uma maneira geral, a presença de ferrita delta nos aços inoxidáveis está associada à menores valores de tenacidade. Apesar desta fase ser dúctil e tenaz, ela quase não dissolve carbono em sua matriz, sendo possível observar-se que durante um resfriamento mais lento poderá surgir formação de precipitados em seu contorno, sendo esta uma das causas que levaria à diminuição da tenacidade do material. A ferrita delta apresenta maior susceptibilidade às transformações de fase do que a austenita, em virtude do maior coeficiente de difusão associado à sua estrutura cristalina CCC e à alta concentração de alguns elementos, como o Cr e Mo, nela dissolvidos. A ferrita delta poderá promover o aparecimento de trincas no material durante a solidificação, fragilizando-o nas temperaturas de serviço, além de ser ferromagnética, característica indesejável para o organismo humano (Padilha, 2002).

Todos os implantes apresentaram heterogeneidade microestrutural em relação ao tamanho de grão. A Figura 50, micrografia da placa de autocompressão, e a Figura 51, micrografia da placa autodinâmica, mostram que os grãos apresentaram valores superiores aos

indicados pela norma ASTM, definido como número 4, sendo detectadas algumas regiões com tamanho de grão da ordem de 1 e 2.

As normas técnicas indicam que os implantes devem ser processados de forma a obter as especificações requeridas implicando na seleção de parâmetros do processo de fabricação em que as propriedades do aço sejam adequadas às normas reguladoras. Durante a produção das peças, quando os cristais são submetidos a temperaturas elevadas (processo denominado recozimento), os átomos se deslocarão visando um arranjo mais perfeito. As elevadas vibrações térmicas do reticulado em altas temperaturas permitem um arranjo dos átomos em grãos menos distorcidos. Após a recristalização segue o processo de crescimento dos grãos que depende da temperatura, do tempo de permanência nessa temperatura e da composição química do material. Como os contornos de grão são regiões deformadas do material, existe uma energia mecânica associada a eles. O crescimento de grãos ocorre porque desta forma a área total de contornos se reduz, reduzindo a energia mecânica associada. No crescimento de grão, grãos grandes crescem às expensas de grãos pequenos que diminuem. Desta forma o tamanho médio de grão aumenta com o tempo de permanência na temperatura elevada (Callister, 2006). Portanto, ressalta-se aqui a grande importância do controle do tamanho de grão durante a fabricação dos implantes. O fabricante de um aço, notadamente os inoxidáveis, via de regra, não se compromete a oferecer seus produtos com o tamanho de grão especificado pelas normas internacionais que regulamentam as próteses, visto que, durante o processo de conformação dos implantes as microestruturas comumente sofrem alterações em decorrência dos vários procedimentos termo-mecânicos necessários a obtenção das peças. A correção e adequação do tamanho de grão são de responsabilidade do fabricante do implante que deve possuir em suas instalações industriais os recursos metalúrgicos para tal.

Não foram detectados, em nenhum dos implantes, carbonetos de cromo precipitados nos contornos de grão (Cr_{23}C_6); isto demonstra que os aços estudados não apresentam

suscetibilidade para a corrosão intergranular. Esse comportamento era esperado uma vez que os aços inoxidáveis F138 e o ISO5832-9 foram desenvolvidos com objetivo de não oferecerem teor de carbono suficiente para haver a precipitação de carbonetos metálicos (0,03 máximo para o ASTM F138-92 e 0,08 máximo para o ISO5832-9, conforme visto na Tabela 7).

De acordo com as Figuras 51, 52,53, 54 e 55.em nenhuma das próteses houve a indicação de presença de inclusões não metálicas. Os aços inoxidáveis produzidos comercialmente podem conter inúmeros defeitos originados durante o processo de fabricação que podem facilitar o ataque corrosivo. Fatores metalúrgicos tais como: índice de inclusões, segundas fases, (inexistentes nos aços estudados), regiões com heterogeneidades de composição química e geométricos (tamanho de grão), têm sido identificados como responsáveis para o início de pites em aços inoxidáveis (Oldfield *et al.*, 1981).

Conforme destacam as Figuras 56 A e B para a HF1 e a Figura 57 para a HF2, as duas hastes femorais apresentavam corrosão por pite sendo que para a haste HF2 a corrosão por pite foi verificada em regiões de articulação (cabeça). A Figura 58 mostra os pites na região da haste HF1 onde foi feito um corte transversal sinalizando a evolução da corrosão por pite.

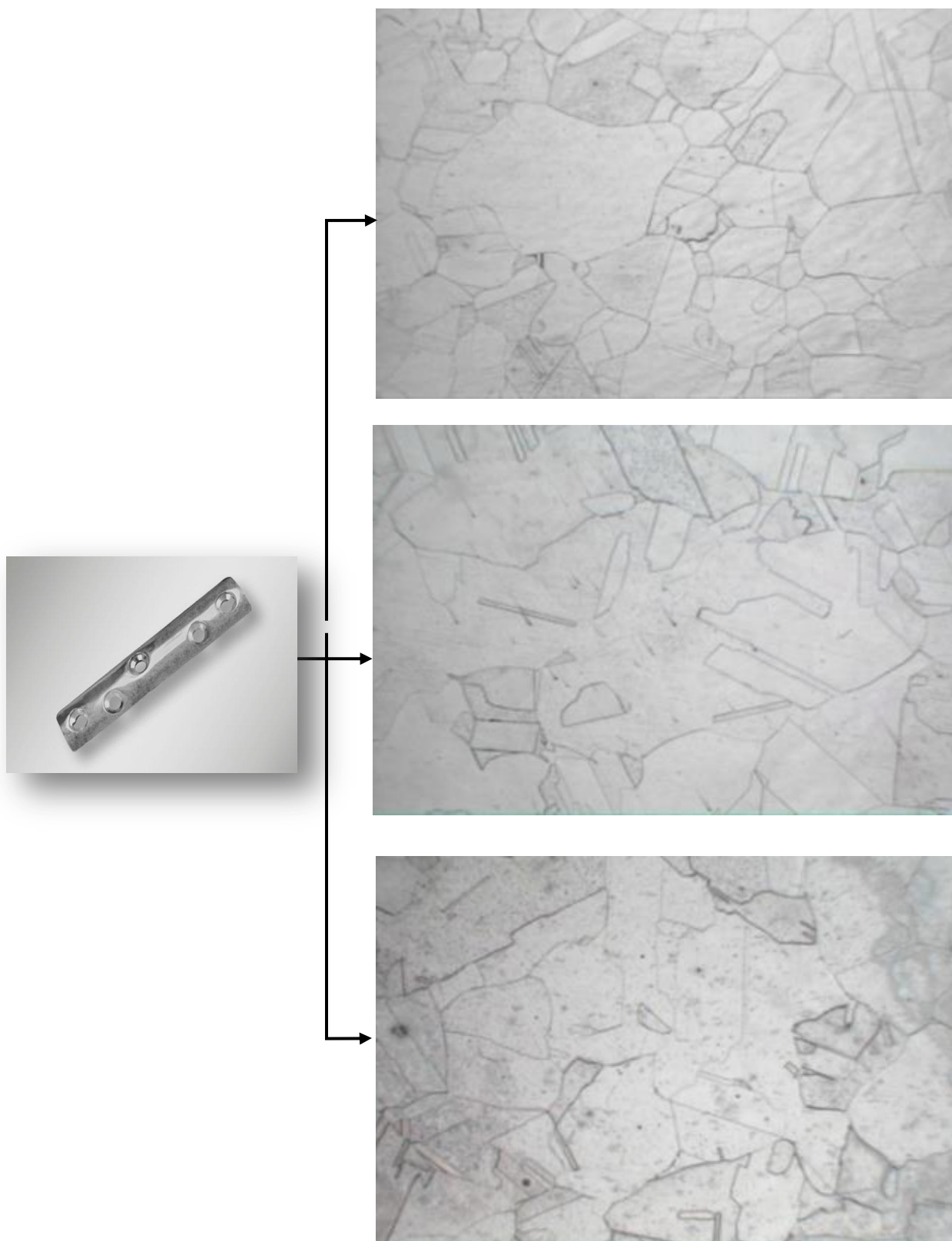


Figura 50 Micrografia ótica da PC - 100% austenítica. Isenta de ferrita delta, segregações e de precipitados. Tamanho de grãos encontrados – ASTM n°3.

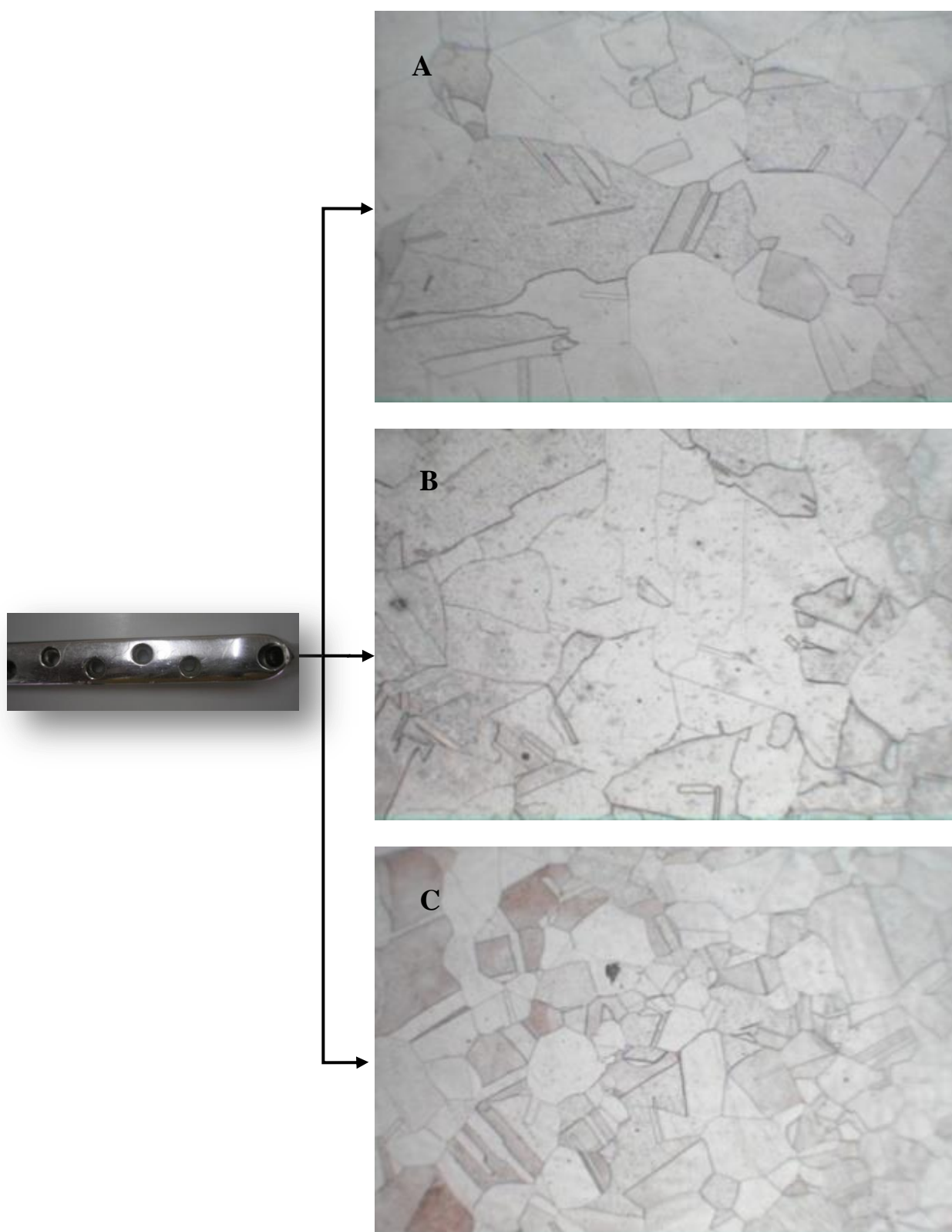


Figura 51 Micrografia ótica da PA – 100% austenítica, isenta de ferrita delta, segregações e de precipitados – tamanho de grãos encontrados -ASTM n°3 A e B, n°6 C.

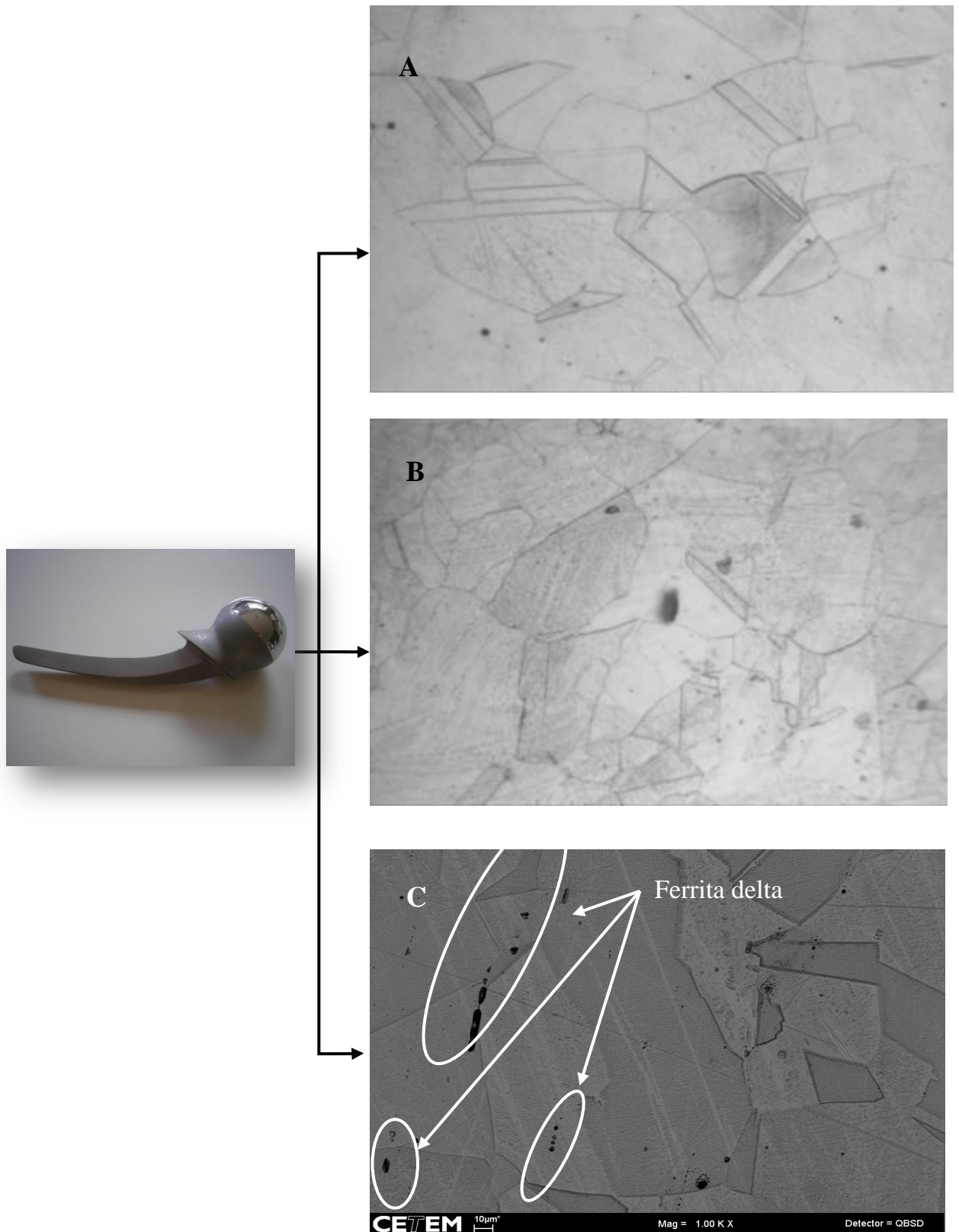


Figura 52 Micrografia da HF1 – Austenita (A, B), ferrita delta (C), livres de segregações e de precipitados – tamanho de grãos encontrados - ASTM n°3(A, B e C).

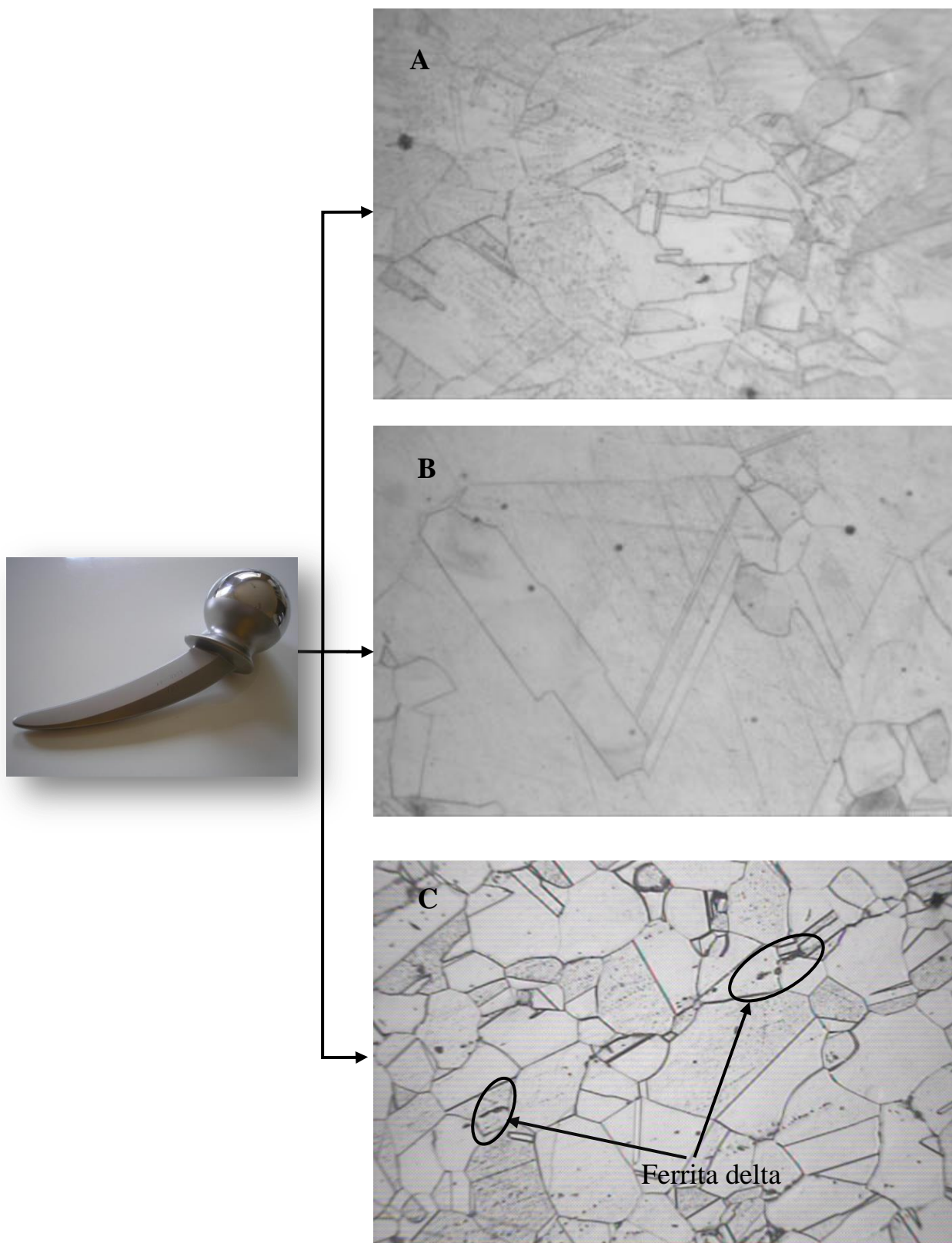


Figura 53 Micrografia da HF2 – Austenita (A, B), ferrita delta (C), livres de segregações e de precipitados – tamanho de grãos encontrados - ASTM n°3(A, B e C).

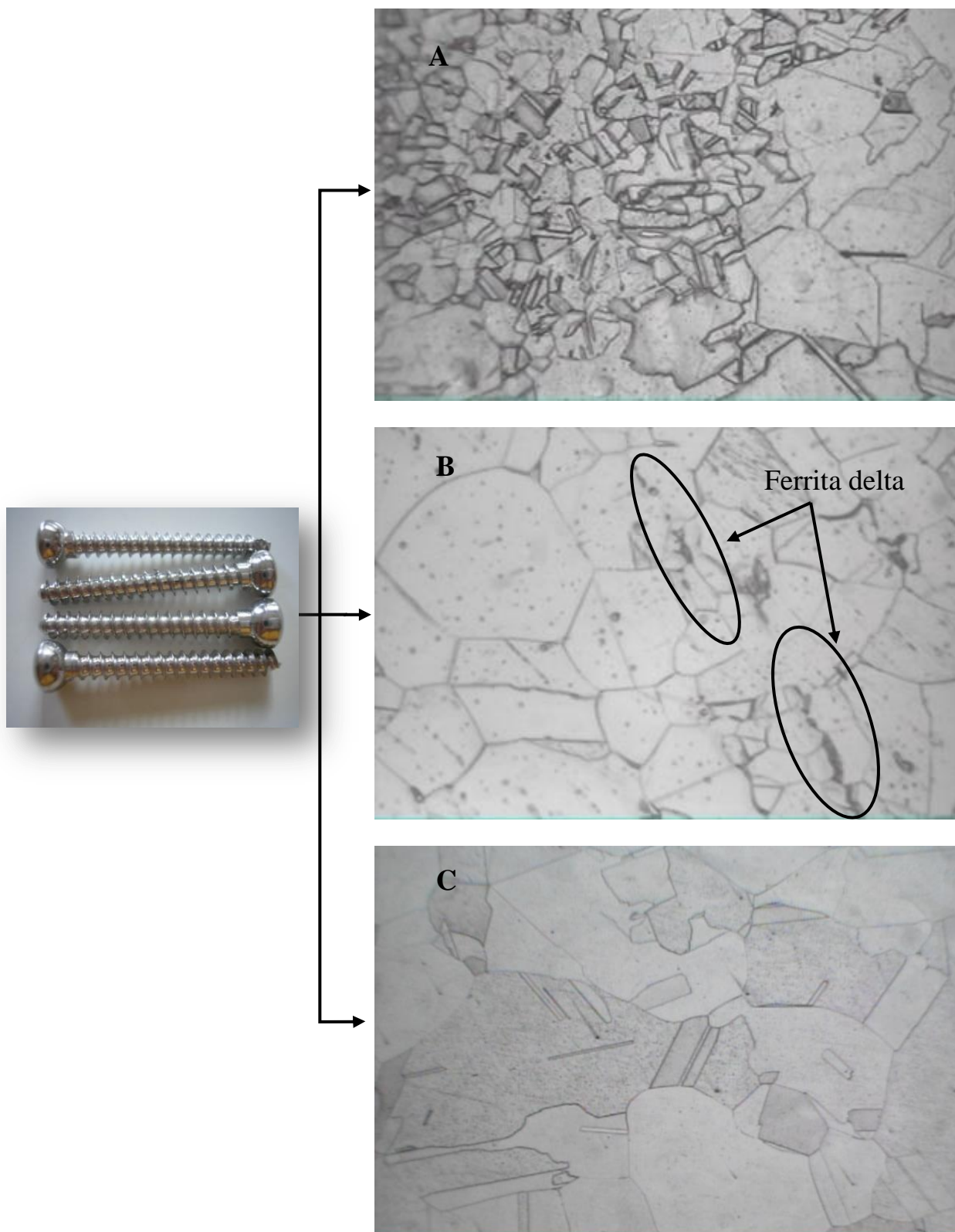


Figura 54 Micrografia dos parafusos maleolar – PM - Austenita em A e B, ferrita delta em E, tamanho de grãos encontrados - n°4 em A, n°2 em C, livres de segregações e de precipitados.

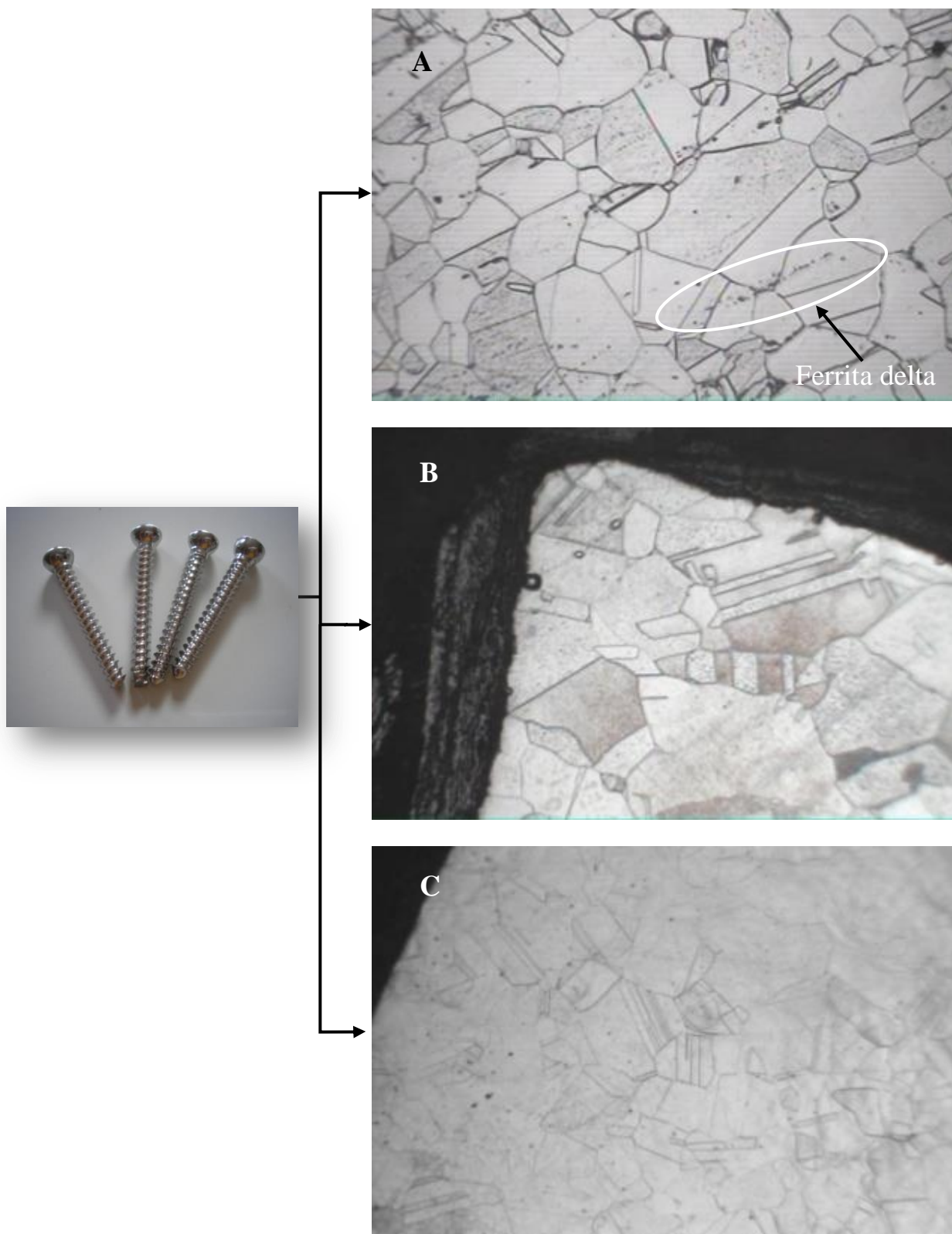


Figura 55 Micrografia ótica dos parafusos esponjosos – PE - Austenita em, B e C, ferrita delta em A, tamanho de grãos encontrados - n°3 em A e B n°4 em D, livres de segregações e de precipitados.

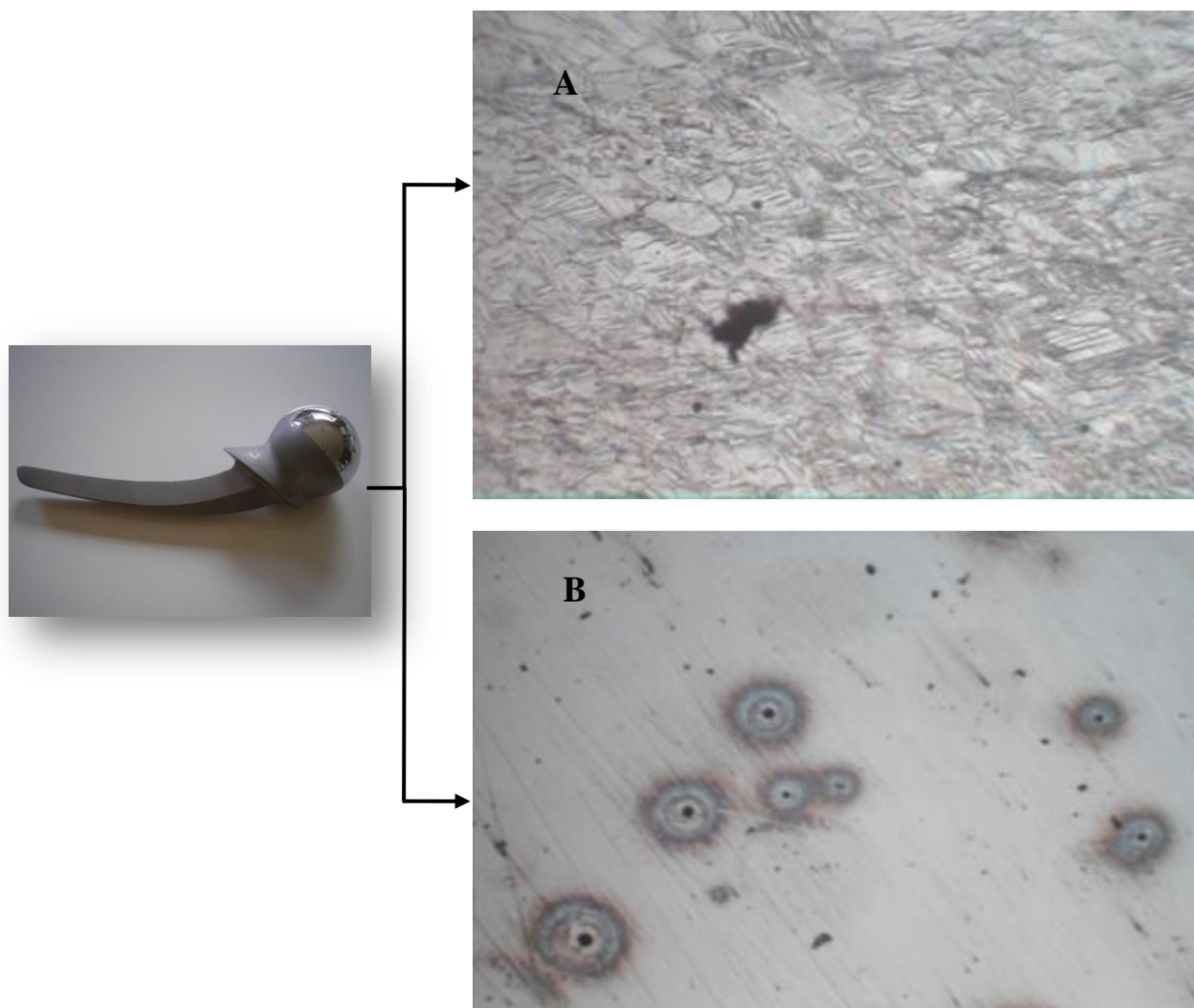


Figura 56 Microscopia Ótica fotos A e B indicam a corrosão por pite nas amostras HF1 com aumento de 100.

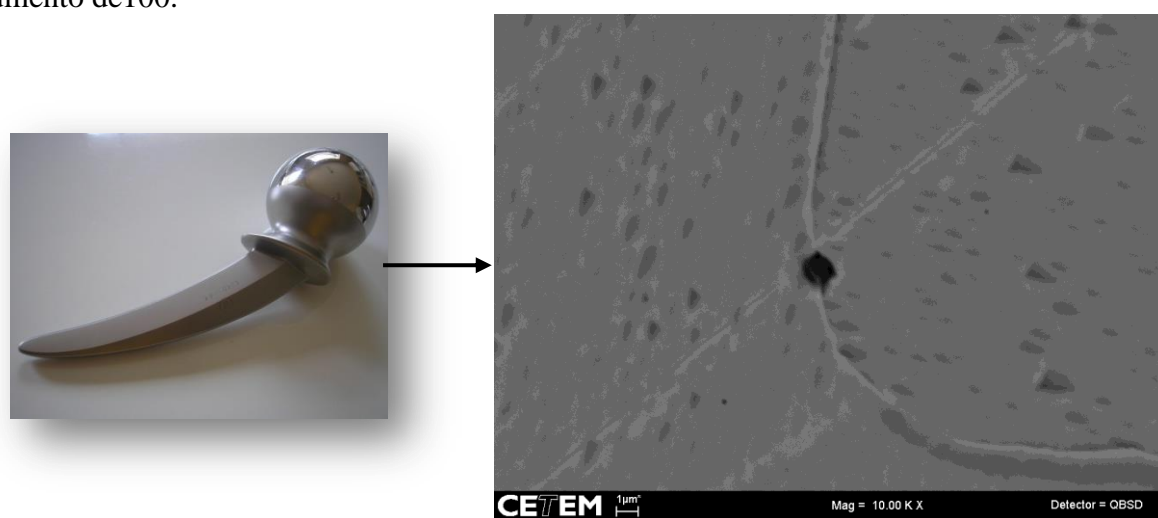


Figura 57 Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra HF2 destacando a corrosão por pite com cerca de 1 μm no contorno de grão.

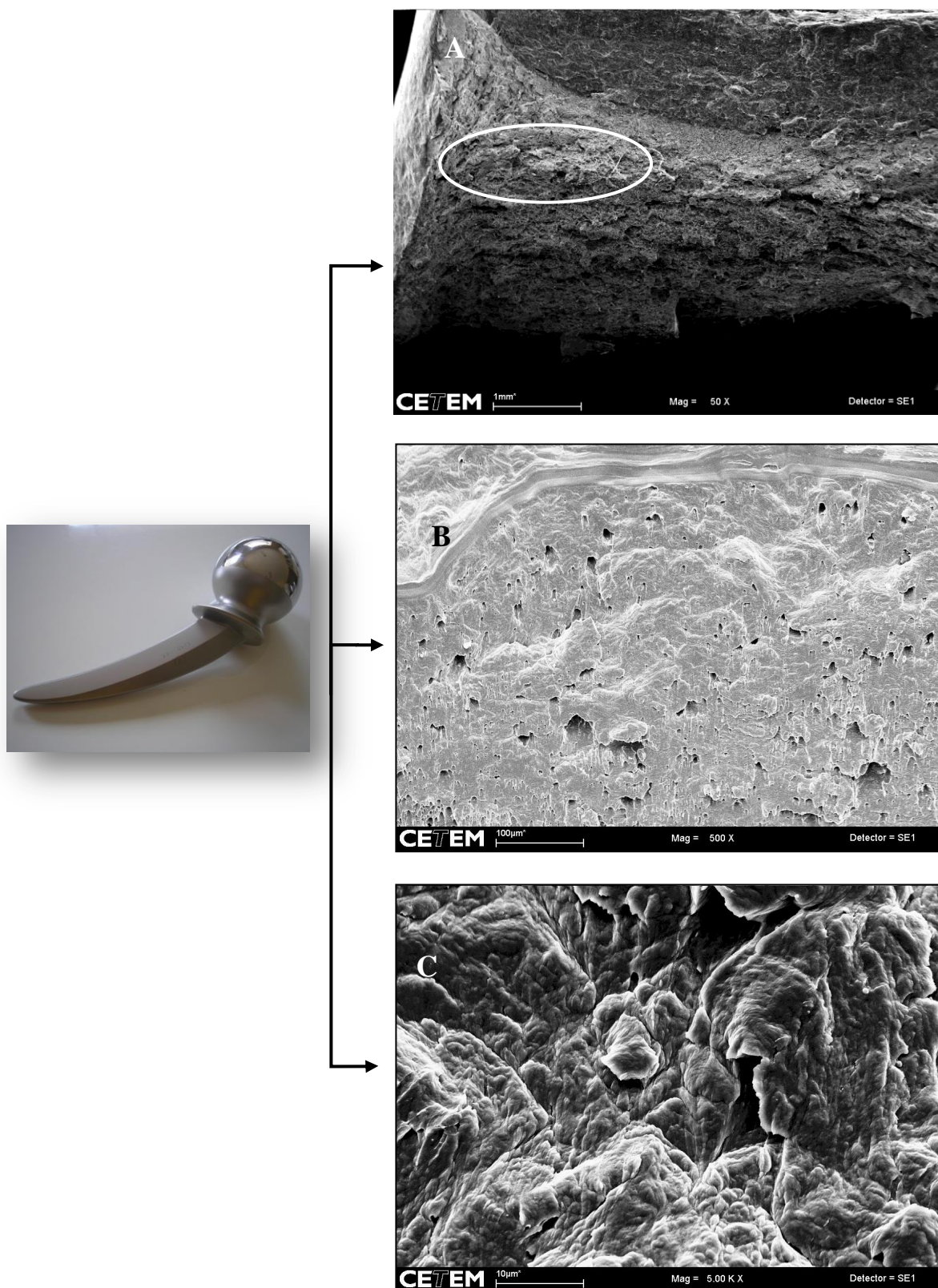


Figura 58 Microscopia Eletrônica de Varredura. Corrosão por pite na região do corte da amostra HF2. A foto B mostra a região em destaque da foto A com aumento de 500X e a C 5000X.

A Tabela 8 sintetiza o conjunto das inconformidades e conformidades observadas segundo as normas adotadas. Em relação à composição química dos aços utilizados na fabricação dos implantes estudados, todos os elementos presentes se mostram em conformidade com as normas. A placa autodinâmica – PA, produzida com aço caracterizado com ISO 5832-9 cuja composição observada por espectroscopia de emissão ótica é mostrada na Tabela 8 está em conformidade com esta norma. As demais peças produzidas com aço ASTM F138 também mostrada na Tabela 8 apresentaram suas composições químicas dentro dos parâmetros da norma. Em relação à microestrutura somente as Placas de Auto-compressão – PC e Autodinâmicas – PA não apresentaram ferrita delta observadas nos parafusos e nas hastes femorais. O tamanho de grão observado em todas as próteses analisadas foi excessivo (menor que 4) atingindo em alguns casos a os tamanhos 1 e 2. Entretanto, em todas as peças estudadas não foram encontradas inclusões não metálicas precipitadas nos contornos de grão, estando portanto em conformidade com as normas.

Tabela 8 Conformidades e inconformidades apresentadas nas análises química e metalográfica.

| <i>Parâmetro</i> | <i>Norma</i> | <i>Resultado - amostras</i> | | | | | | <i>Técnica adotada</i> |
|-------------------|------------------------|-----------------------------|----|----|----|-----|-----|--|
| | | PC | PA | PM | PE | HF1 | HF2 | |
| Análise química | ISO 5832-9-D | | C | | | | | Espectroscopia de Emissão Ótica |
| | ASTM F138 | C | | C | C | C | C | |
| Microestrutura | ASTM E 407-93 | C | C | NC | NC | NC | NC | Microscopia Ótica e Eletroônica de Varredura |
| Tamanho de grão | ASTM E 1382-97 | NC | NC | NC | NC | NC | NC | Microscopia Ótica |
| Teor de inclusões | ISO 4967 - 1998 | C | C | C | C | C | C | Microscopia Ótica e Eletroônica de Varredura |

C – em conformidade; NC – Não conforme.

Conforme pode ser visto na Tabela 8 a exceção dos parâmetros químicos e dos teores de inclusões os outros parâmetros analisados apresentaram-se em desconformidade com as normas ISO e ASTM adotadas para esse estudo.

5.3. Ensaio de polarização cíclica potenciodinâmica

O ensaio de polarização cíclica potenciodinâmica foi realizado com a finalidade de se comparar a suscetibilidade à corrosão localizada dos aços dos implantes estudados. As curvas representativas obtidas nos ensaios eletroquímicos são apresentadas nas Figuras 57, 58, 59 e 60. Os eletrodos de trabalho, um para o aço F138 e outro para o ISO 5832-9, foram ensaiados primeiramente em solução NaCl 0,9 mol.L⁻¹. A conduta do aço F138 se mostrou conforme o esperado, ou seja, comportamento característico de materiais que apresentam potencial crítico de pite, E_c , bem definido [$E_c = 568 \pm 15$ mV(ECS)], conforme Figura 59. A quebra da passividade do material pela nucleação e propagação estável de um ou mais pites de corrosão é definida por esse parâmetro, que representa o potencial máximo acima do qual ocorre o processo corrosivo, e é assinalado por um aumento acentuado da densidade de corrente de corrosão, localizado em uma pequena região da superfície. A histerese observada na Figura 59 confirma a ocorrência da corrosão por pite, cujo desenvolvimento é característico desse material, quando da varredura da corrente em sentido decrescente. Os pites que foram nucleados a partir do potencial crítico são representados pela histerese na curva de polarização, e caracterizam aqueles pites que não chegam a repassar, mesmo para valores inferiores ao E_c quando da reversão no sentido da varredura. Segundo Giordani *et al.*, 2004, quando a histerese se fecha, cruzando a curva desenvolvida durante a varredura no sentido crescente, define-se o potencial de proteção (E_p) abaixo do qual os pites nucleados são repassivados. Por outro lado, Cahoon *et al.*, 1975, observa que a diferença entre o potencial crítico de pite e o potencial de proteção ($E_c - E_p$) representa a resistência à corrosão em

frestas de um material. Esta diferença é mostrada na Figura 59 como o tamanho da histerese formada na curva de polarização, e além da resistência à corrosão em fresta do material significa ainda a capacidade do material repassar-se após iniciada a corrosão localizada no interior do pite durante seu crescimento estável (Cahoon *et al.*, 1975).

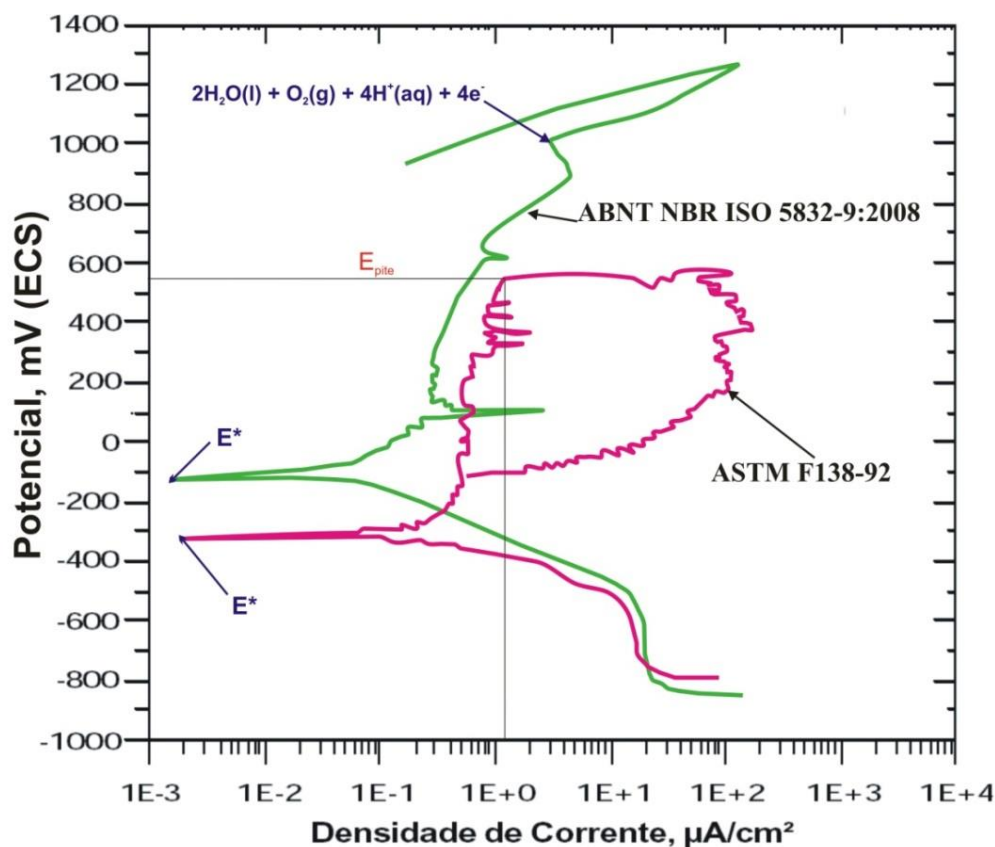


Figura 59 Curvas representativas obtidas em ensaios de polarização cíclica em solução NaCl 0,9 mol.L⁻¹ a 37°C dos aços F138 e ISO 5832-9. E* representa o potencial de corrosão.

Comportamento diferente foi observado no aço classificado como ISO 5832-9, cujo potencial crítico de pite (E_C) não foi atingido. A curva traçada para este aço, mostrada na Figura 59, ao atingir um potencial próximo a 1000 mV(ECS) apresenta um aumento na densidade de corrente. Alguns autores afirmam que esse valor de potencial leva à decomposição da água (segundo a reação $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$), o que impede distinguir se

esse aumento repentino na densidade de corrente é devido a essa reação na superfície do metal ou da corrente derivada da nucleação de pites. Esta insegurança na interpretação dos resultados limita a utilização deste tipo de ensaio a potenciais mais baixos (Bundy *et al.*, 1993).

Comparando os resultados fica evidente que, devido ao seu valor de potencial crítico de pite (E_C), a amostra constituída de aço ISO 5832-9 apresenta uma resistência à corrosão localizada superior à do aço F138, em meio de solução de NaCl 0,9 mol.L⁻¹. Este desempenho é caracterizado pelo teor de nitrogênio observado no aço ISO 5832-9 da placa autodinâmica (0,35% em massa) enquanto nas outras próteses esse valor não chegou a 0,01%. O nitrogênio é quimicamente dissolvido na estrutura cristalina da austenita, constituindo uma solução sólida intersticial (Padilha, 2002). Contribui ainda para o melhor desempenho do aço ISO 5832-9 a maior porcentagem de cromo dissolvido na liga em relação ao F138 correspondendo a 20,55% e 17,5% respectivamente. O cromo também é fator determinante na estabilidade química da camada passiva, ou seja, promove um aumento da resistência à corrosão do aço inoxidável.

Os valores de potencial de circuito aberto estacionário, (E^*) determinados para os aços estudados nas duas soluções são mostrados na Tabela 9. Este parâmetro é uma medida do comportamento da corrosão “natural” do sistema em estudo na ausência de indução de potencial ou correntes externas. Valores mais positivos do E^* sugerem a tendência a uma maior resistência à corrosão do metal (Enckevort *et al.*, 1984). Pela Tabela 9 o valor de E^* para o aço F138, mais negativo que o do aço ISO 5832-9 é um indicativo adicional da superior resistência à corrosão do segundo em relação ao primeiro aço.

Tabela 9 Potenciais críticos de pite (E_c), potenciais de proteção (E_p) e potenciais de circuito aberto (E^*) para os aços inoxidáveis ISO 5832-9 e F 138 em solução de NaCl 0,9 mol L⁻¹ e solução de Ringer lactato após 72 horas de imersão.

| Solução | Aço | $E_c -$ mV(ECS) | $E_p -$ mV(ECS) | E^* mV(ECS) |
|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------|--------------------|------------------|
| NaCl 0,9 mol.L ⁻¹ | F 138 (Haste Femoral 1) | 568±15 | -4±146 | -305±15 |
| | ISO5832-9 (Placa Autodinâmica) | > 800±0 | -- | -1± 5 |
| Ringer Lactato | F 138 (Haste Femoral 1) | 110±15 | -400±110 | -420±20 |
| | ISO5832-9 (Placa Autodinâmica) | -510±55 | -- | -280±20 |

Em solução de Ringer lactato as curvas traçadas estão representadas na Figura 60, na qual o comportamento de ambos os aços foi marcado por corrosões localizadas mais significativas. O aço F 138 foi caracterizado por apresentar um E_c a um potencial mais baixo que na solução NaCl 0,9 mol L⁻¹ conforme mostra a Figura 61 que compara o comportamento deste aço nas duas soluções estudadas. Por essa Figura percebe-se uma queda no potencial crítico E_c que de 568 ± 15 mV(ECS) passou para 110 ± 15 mV(ECS). É notória a similaridade entre as duas curvas, entretanto observa-se, pela Figura 61, que na solução de RL houve um deslocamento da curva para níveis de potenciais mais baixos, o que deixa claro o maior efeito corrosivo dessa solução em relação à de NaCl.

A Figura 62 compara as curvas traçadas no ensaio de polarização cíclica potenciodinâmica para o aço ISO 5832-9 nos meios estudados. Como observado anteriormente em solução de NaCl 0,9 mol.L⁻¹ este aço não apresenta potencial crítico de pite (E_c), potencial que caracteriza a nucleação de pites. Entretanto, na solução de Ringer lactato

houve um acréscimo acelerado na densidade de corrente quando o potencial atingiu valores próximos a 500 ± 15 mV(ECS), indicando assim o surgimento de nucleação de pites, isto é, o aparecimento do potencial crítico de pite (E_C). Este potencial apresenta valor muito próximo do encontrado para o F138 em solução de NaCl $0,9 \text{ mol.L}^{-1}$, da ordem de 568 ± 15 mV(ECS). Conforme exposto na Tabela 9 os valores de E^* para os dois aços apresentam-se mais negativos para a solução de Ringer lactato, ratificando assim a maior agressividade corrosiva desta solução.

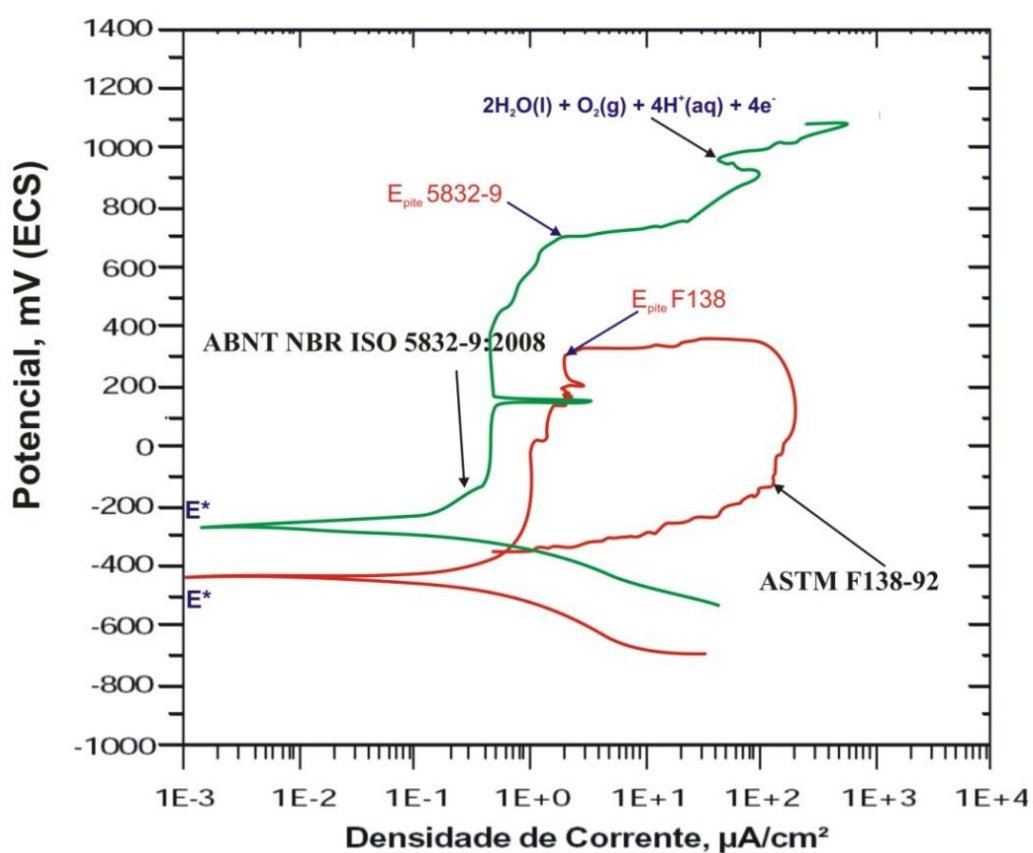


Figura 60 Curvas representativas obtidas em ensaios de polarização cíclica em solução de Ringer Lactato a 37°C dos aços F 138 e ISO 5832-9. E^* representa o potencial de corrosão.

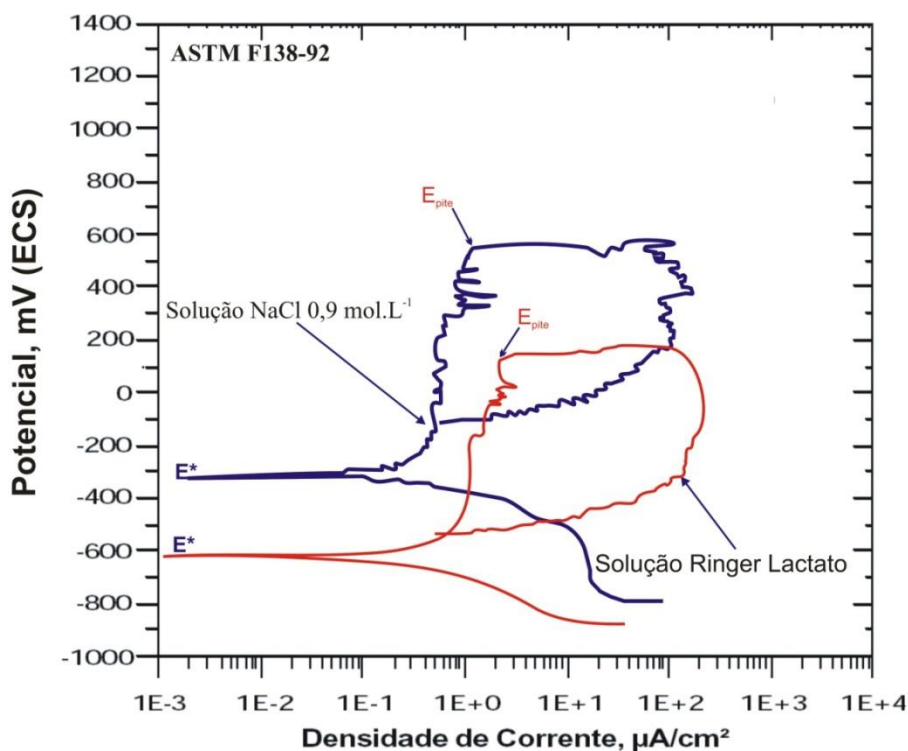


Figura 61 Comparação das curvas representativas obtidas em ensaios de polarização cíclica em solução de Ringer Lactato e NaCl 0,9 mol.L⁻¹ do aço F 138.

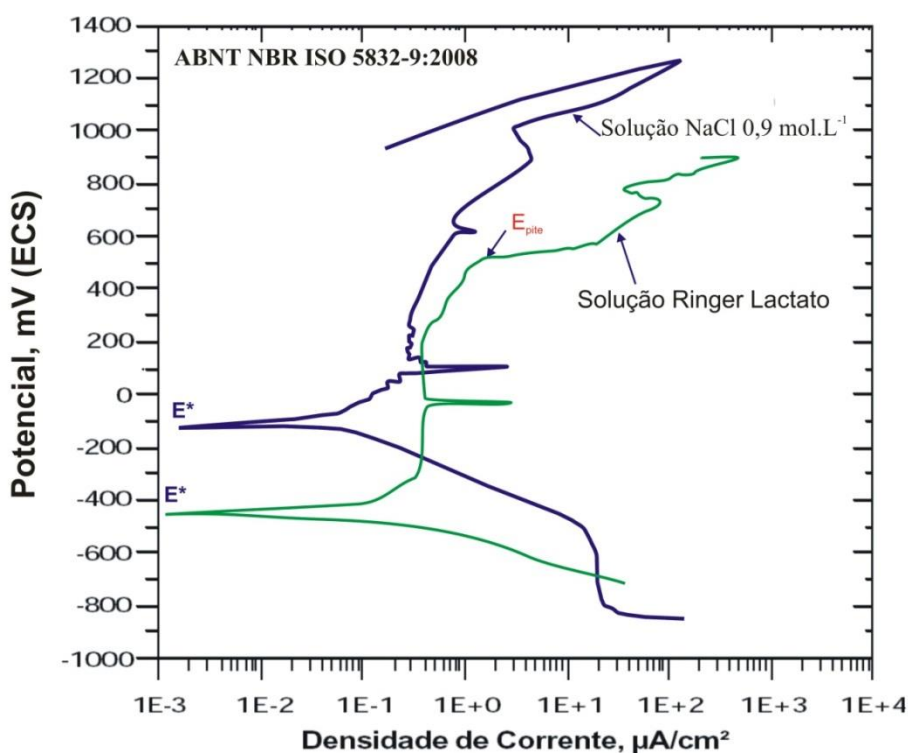


Figura 62 Curvas comparativas para o aço ISO 5832-9 em solução de NaCl 0,9 mol.L⁻¹ e Ringer Lactato na temperatura de 37 °C.

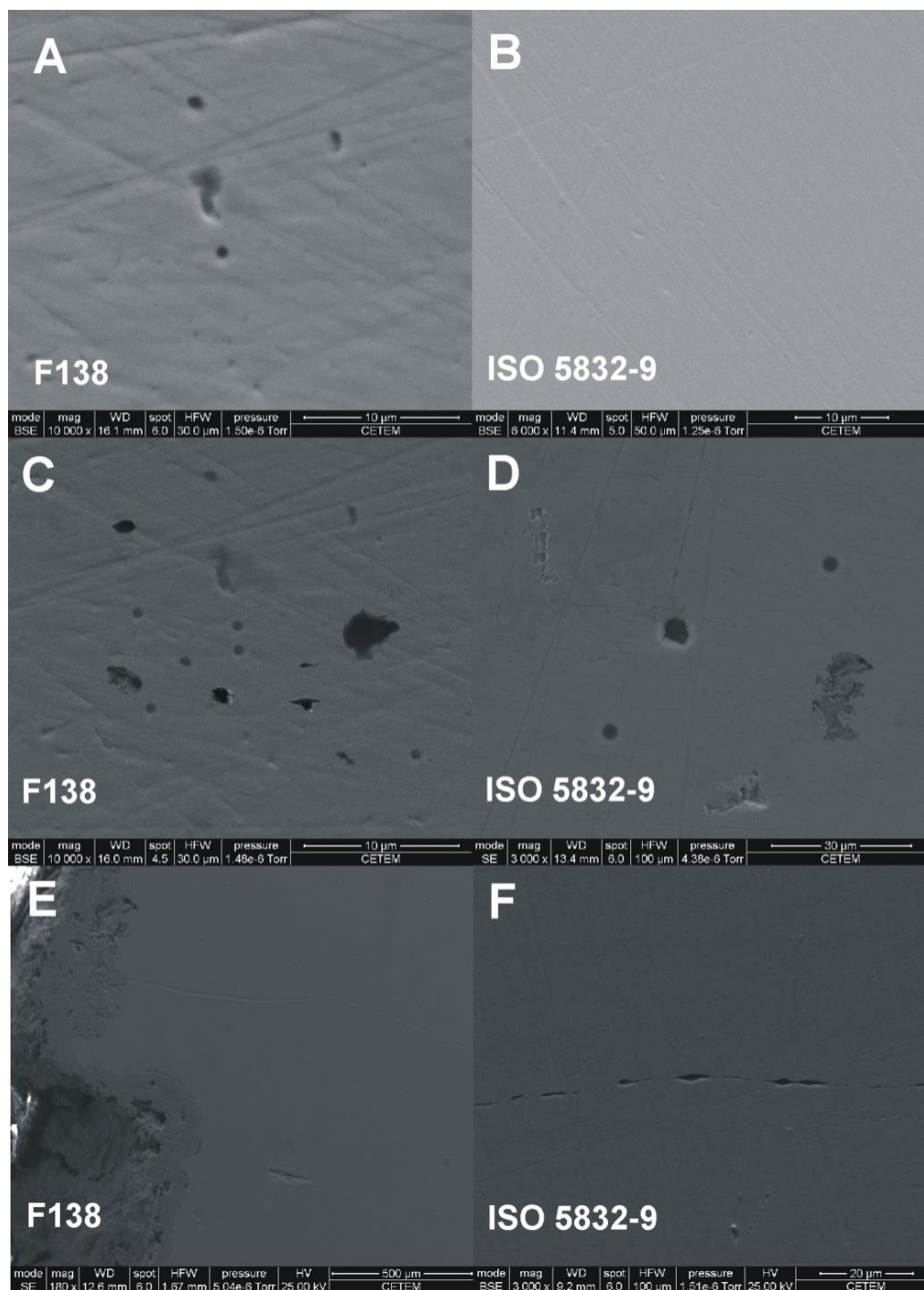


Figura 63 Análise da superfície das amostras obtidas por MEV através de elétrons secundários dos aços ISO 5832-9 e ASTM F138 submetidas a ensaios de polarização cíclica em solução de NaCl 0,9 mol.L⁻¹ e Ringer Lactato. A) – Aço ASTM F138 em solução de NaCl NaCl 0,9 mol.L⁻¹ Nucleação de pites bem definidas. B) – Aço ISO 5832-9 em solução de NaCl NaCl 0,9 mol.L⁻¹ . Nucleação de pites inexistentes. C) – Aço ASTM F138 em solução

de Ringer Lactato. Intensa nucleação de pites. D) – Aço ISO 5832-9 em solução de Ringer Lactato. Nucleação de pites bem definidas. E) – Aço ASTM F138 Haste Femoral 1 como recebido. Acentuada corrosão indicando grande liberação de íons metálicos. F) – Aço ISO 5832 Placa de autocompressão como recebido. Áreas de pites caracterizando corrosão localizada.

A Figura 63 mostra os resultados obtidos por MEV empregando imagem de elétrons secundários, das amostras dos aços F138 (haste femoral 1) e ISO5832-9 (placa autodinâmica), submetidas aos ensaios em solução de NaCl 0,9 mol.L⁻¹ (Figuras 62A e 62B) e solução de Ringer lactato (Figuras 62C e 62D). É importante ressaltar que o aço F138 apresentou pites nas duas soluções (Figuras 62A e 62C), enquanto no aço ISO5832-9 a nucleação de pites foi detectada apenas na solução de Ringer lactato, o que confirma os resultados do ensaio de polarização cíclica potenciostática; tais resultados sugerem uma maior agressividade da solução de Ringer lactato, pois esta solução provocou também uma maior concentração de pites no aço F138. As análises por MEV vêm assim confirmar todas as medidas eletroquímicas obtidas nos ensaios de polarização cíclica potenciostática, ensaio que identificou, para o aço ISO 5832-9, na solução de Ringer lactato a nucleação de pites no potencial E_C como mostra a Figura 62, resultado este comprovado pela imagem de MEV que mostra os pites nucleados nesta liga (Figura 63D). Para o aço F138, em solução de Ringer lactato, o aumento da concentração de pites mostrado na Figura 63C, essa imagem de MEV está em consonância com a medida de E_C mostrado na Figura 61, cujos valores são mais baixos – 110 ± 15 mV(ECS), que para solução de NaCl 0,9 mol.L⁻¹ – 568 ± 15 mV(ECS). Uma região da haste femoral 1, no estado como recebido, é apresentada na Figura 63E, onde a imagem obtida pelo MEV evidencia o acentuado processo de corrosão no aço F138 com significativa perda de material metálico na forma iônica que foi, possivelmente, deslocado para o organismo do paciente. Já a Figura 63F mostra a imagem de MEV, do aço ISO5832-9

da placa de autodinâmica, conforme o recebimento, e caracteriza uma área onde pites foram desenvolvidos. Porém em quantidades inferiores às observadas na liga F138. Não foram encontradas em nenhuma região do aço ISO5832-9 processos corrosivos tão intensos como o apresentado na Figura 63E, que corresponde ao aço F138 da haste femoral 1 em intenso processo de corrosão generalizada.

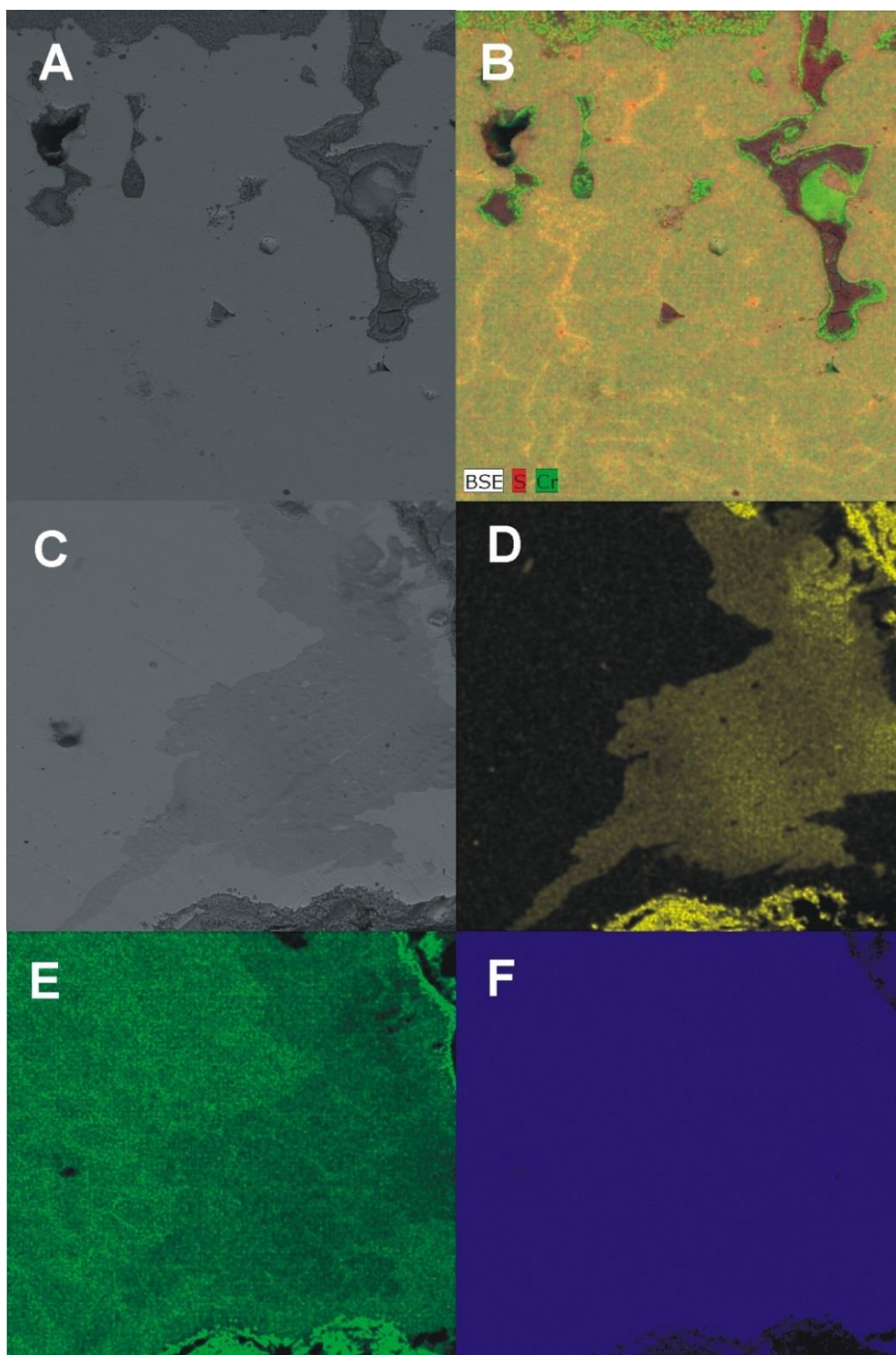


Figura 64 Corrosão generalizada na amostra em aço F138 ensaiado em solução de Ringer Lactato. A) – Mapa desenvolvido por EDS. Em destaque região escura indicando corrosão generalizada. B) – Mapeamento para o cromo e o enxofre desenvolvido por EDS. A cor verde foi estabelecida para indicação de cromo e a vermelha para o enxofre. C) – Mapa

desenvolvido por EDS. Em destaque região escura indicando corrosão generalizada. D) – Mapeamento para o oxigênio desenvolvido por EDS. A cor amarela foi estabelecida para indicação de concentração de oxigênio. E) – Na mesma região da Figura 3D, mapeamento para o cromo desenvolvido por EDS. A cor verde foi estabelecida para indicação de cromo. F)– Na mesma região da Figura 3D, mapeamento para o ferro desenvolvido por EDS. A cor azul foi estabelecida para indicação de ferro.

Na Figura 64 podem ser observados os resultados de EDS em regiões de um parafuso maleolar (aço F138), atacado eletroliticamente em solução de Ringer lactato. A Figura 64A identifica um sítio com corrosão generalizada próxima a um pite. Nesta região foi feito um mapeamento EDS para enxofre e cromo, como mostra a Figura 64B. Os valores percentuais também foram obtidos por análise quantitativa através de EDS, na região de interesse da amostra, como consta na Tabela 8. Comparando os valores da Tabela 8, na coluna HF1 (haste femoral 1) com os valores observados pela técnica de EDS, após o ensaio eletroquímico, observa-se que houve uma variação significativa em todos os elementos químicos mensurados. Dentre as alterações, o cromo apresentou um acréscimo de mais de 250% na concentração; já o ferro e o níquel apresentaram uma redução de 26% e 63%, respectivamente, em seus teores. Tal redução nos teores de ferro e níquel é um forte indicativo de que ambos os elementos foram liberados na forma iônica da superfície da liga para o meio (solução Ringer lactato), onde, por efeitos físico-químicos, houve formação de precipitados envolvendo provavelmente os íons Ni(II), Fe(II) e lactato. Quanto ao cromo, o acréscimo identificado na análise deve-se à redução percentual dos elementos ferro e níquel.

Na Figura 64C pode ser observado o mapa EDS de outra região da amostra em relação à presença de oxigênio, e neste sítio foi detectada a presença generalizada do mesmo; já a Figura 64D representa o mapeamento por EDS feito para o oxigênio e ferro, onde nota-se uma grande concentração desses elementos que muito provavelmente estão combinados na forma

de FeO (ou Fe₂O₃) impregnado na superfície. As Figuras 62E e 62F mostram o mapeamento por EDS para os elementos cromo e ferro na amostra do aço F138 ensaiado em Ringer lactato. Através dos resultados expressos nas Figuras 62E e 62F tem-se a comprovação de que o enriquecimento do teor de cromo se deve à perda na composição do ferro, que foi deslocado do material na forma iônica para a solução eletrolítica.

Um fato curioso observado durante os ensaios eletroquímicos, após a aplicação dos ciclos de oxidação-redução, foi o aparecimento de um precipitado amarelo-esverdeado que variou em quantidade conforme o tempo de ensaio eletroquímico, na solução de Ringer lactato. Este efeito está em consonância com Afonso (Afonso, 2006) que afirma ser o precipitado a dissolução do filme passivo provocado pela formação de oxigênio em potenciais mais elevados.

A Tabela 10 mostra o resultado das análises dos precipitados, bem como análise da solução de Ringer lactato correspondente ao tempo de ensaio estabelecido para os aços em estudo e mostra ainda o pH medido em cada ciclo de ensaio. Estes resultados comprovam que houve intenso deslocamento de elementos químicos das próteses para a solução de Ringer lactato. Dentre os íons metálicos deslocados para o precipitado, o níquel proveniente do aço F138 se destaca pela elevada porcentagem presente no precipitado, da ordem de 35 vezes maior que a quantidade de níquel deslocado da liga ISO 5832-9, enquanto que os demais íons importantes, como por exemplo ferro e cromo, apresentaram valores da ordem de 5 vezes maior para o ferro e o cromo 7 vezes maior no F138 que o ISO 5832-9. Walzack *et al.*, 1998, estudaram a morfologia do aço inoxidável 316L e não encontraram a presença de níquel dentre os produtos da corrosão desse material; por outro lado, Kim *et al.*, 2005, determinaram a presença de íons molibdênio e níquel dentre os produtos da corrosão do aço 316L. Estudo semelhante foi desenvolvido por Staffolani *et al.*, 1999, que investigaram por espectrofotometria de emissão atômica, o desprendimento diário desses íons por fios

ortodônticos de aço 304 e 316 em meio ácido e concluíram que os teores de íons metálicos, notadamente o níquel e o cromo liberados, apresentaram valores inferiores aos ingeridos por uma pessoa em uma dieta normal que corresponde a 150µg/dia. Os resultados encontrados no presente trabalho contradizem as pesquisas anteriores (Walzack et al., 1998); (Staffolani *et al.*, 1999) onde foi observado os teores de níquel do aço F138, liberados para a solução de Ringer lactato, sofrerem acréscimo com o tempo de ensaio, atingindo valores que possivelmente provocaram o comprometimento biológico, físico e químico do sistema implante-tecidos dos pacientes dos quais os implantes foram removidos. Kim *et al.*, 2005, identificaram, *in vitro*, um aumento no índice de citotoxicidade do aço inoxidável com a liberação de íons de níquel. Os íons liberados pelo processo de corrosão têm a capacidade de interagir com os tecidos por meio de diferentes mecanismos; conseqüentemente, funções biológicas são afetadas, o que pode levar ao aparecimento de efeitos sistêmicos e locais. As reações biológicas acontecem pela interação do íon liberado com os tecidos adjacentes, cujos efeitos aparecem principalmente devido à alergia aos íons metálicos liberados. Eliades *et al.*, 2004, observaram níveis de níquel e cromo liberados por ligas de aço inoxidável e destacaram especial atenção ao níquel, devido ao fato de que esse elemento tem efeitos carcinogênicos, mutagênicos e citotóxicos.

A Tabela 9 mostra ainda que o aço F138 se mostrou muito mais reativo que o ISO 5832-9, comportamento confirmado pelos resultados expressos nas Figuras 62C e 62D, que retratam a intensa formação de pites na solução de Ringer lactato. A literatura consultada não apresentou nenhuma conclusão a respeito do comportamento corrosivo da solução de Ringer Lactato, mais acentuado que o da solução de NaCl no ensaio eletroquímico. Todos os trabalhos que estudaram comparativamente as duas soluções, apresentaram os mesmos resultados da presente pesquisa, ou seja, a solução de Ringer Lactato se mostrou mais corrosiva que a solução NaCl 0,11 mol.L⁻¹ (Villamil *et al.*, 2004). Preliminarmente pode-se

associar esse resultado aos efeitos do lactato de sódio presente na solução, cuja função é corrigir o pH do sangue, e que durante o ensaio eletroquímico dos aços teve uma ação desestabilizadora do pH da solução, devido provavelmente à concentração de oxigênio no eletrólito, fato confirmado pelas medidas apresentadas na Tabela 10 onde se vê que a solução acidificou-se com o aumento do tempo de ensaio eletroquímico. A solução de Ringer lactato aproxima-se estreitamente daquela dos líquidos extracelulares, sendo freqüentemente usada, por exemplo, na reposição de líquidos no caso de pré-eclâmpsia grave, na desidratação, quando acompanhada de quadros de hemorragia, na reposição de perdas plasmáticas, na prevenção do edema pulmonar, em traumatismos cranioencefálicos, entre outros. A literatura recomenda cautela ao se administrar lactato de sódio aos pacientes, uma vez que o principal uso do medicamento é a diluição do sangue, em casos onde há perda desse fluido, de modo a evitar o choque hipovolêmico. Em virtude da diluição do sangue deve-se preocupar com a sua concentração de oxigênio, visto que esse fator pode alterar a acidez do mesmo. A acidose metabólica, que é a acidez excessiva do sangue caracterizada pela concentração patologicamente baixa de íons bicarbonato (HCO_3) no sangue, supera o sistema tampão do pH do corpo, fazendo com que o sangue se torne realmente ácido (pH menor que 7) e assim provocando um sério desequilíbrio homeostático. O lactato de sódio presente na solução de Ringer lactato se dissocia, e o lactato livre liga-se ao íon hidrogênio livre no plasma sanguíneo, formando ácido láctico que, ao chegar no fígado, é metabolizado em glicose, por uma via chamada Ciclo de Cori, importante no combate à acidose metabólica (Trissel, 1996; Drug Facts and Comparisons, 1998). O lactato de sódio da solução de Ringer lactato (portanto não metabolizado) mostrou-se agressivo ao aço inoxidável dos implantes com destaque para o F138 onde a formação de resíduo sólido após o ensaio eletroquímico foi superior ao da liga ISO 5832-9.

Os resultados de polarização cíclica potenciodinâmica obtidos neste trabalho apontam

para a necessidade de um cuidado extremo com o uso de alguns tipos de aços em próteses, principalmente em pacientes com problemas de acidose, pois tal quadro pode resultar em uma rápida oxidação superficial da mesma, e conseqüente início de rejeição da prótese pelo paciente.

Por fim, a literatura afirma que o íon níquel no organismo humano é prejudicial, devido ao grande potencial cancerígeno desse elemento, (Villamil *et al.*, 2002) o que faz com que o aço F138 seja contra-indicado como material para implante ortopédico permanente. Tal liga além da liberação de íons níquel, também permite uma grande liberação de íons ferro, que podem causar reações biológicas adversas ao paciente levando-o ao insucesso da cirurgia e a necessária remoção do implante antes do tempo mínimo previsto. Desta forma, os resultados aqui descritos indicam uma necessidade premente de estabelecer-se uma normatização das regras acerca do uso de ligas em próteses cirúrgicas.

A falta de uma legislação específica que determine que os implantes sejam acompanhados de certificados de qualidade onde constem análise química e metalográfica do material tem contribuído para que sejam negligenciadas as características metalográficas e químicas do aço inoxidável empregado em próteses ortopédicas cujas inconformidades podem, em alguns casos, desencadear irritação que requerem a remoção cirúrgica da prótese. Ao se considerar os critérios de seleção de um implante recomenda-se que os hospitais assegurem-se de que a qualidade desses aços se encontrem comprovadamente em conformidade com as normas NBR ISO 5832-9:2008 ou ASTM F138-92, mediante certificados apropriados.

Assim, faz-se urgente que os hospitais de nosso país, ao optarem por uma determinada liga de aço inoxidável, estejam cientes da necessidade de estabelecerem como mais uma metodologia a ser adotada: a exigência de que essas próteses sejam acompanhados dos seus respectivos certificados de qualidade de fabricação fornecidos pelos fabricantes ou

responsável técnico, procedimento que poderá reduzir significativamente os riscos de rejeição de um implante por reações alérgicas adversas, além de minimizarem a possibilidade em curto ou médio prazo de falhas mecânicas nestas peças.

Tabela 10 Resultados analíticos por Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Induzido do precipitado e da solução RL correspondentes aos períodos de ensaio de Polarização Ciclica Potenciadinâmica.

| | Solução de Ringer Lactato- ug/L | | | | | | Precipitado - % em massa | | | | | |
|----|---------------------------------|------|------|------------|---------|---------|--------------------------|------|------|------------|------|------|
| | F 138 | | | ISO 5832-9 | | | F 138 | | | ISO 5832-9 | | |
| | 4 h | 16 h | 64 h | 4 h | 16 h | 64 h | 4 h | 16 h | 64 h | 4 h | 16 h | 64 h |
| Cr | 20,3 | 14,4 | 18,8 | 58,6 | 19,6 | 20,8 | 1,2 | 2,2 | 1,9 | 657mg/kg | 0,3 | 0,53 |
| Fe | 243 | 34,9 | 97,7 | 60,6 | 61,5 | 64,2 | 0,85 | 1,7 | 1,4 | 0,17 | 0,31 | 0,4 |
| Ni | 336 | 68,6 | 49,9 | 1,4mg/L | 2,7mg/L | 2,9mg/L | 8,9 | 17,5 | 14,7 | 0,25 | 1,6 | 3,3 |
| pH | 6 | 5,7 | 5,5 | 6 | 5,7 | 5,5 | | | | | | |

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados 12 implantes de aço inoxidável removidos cirurgicamente de pacientes que apresentaram reações adversas. Para tanto, utilizou-se técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmicas, espectroscopia de emissão ótica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva.

As análises permitiram concluir que a tecnologia utilizada na produção dos implantes estudados levou ao crescimento de grão da microestrutura austenítica a valores acima do recomendado pelas normas internacionais de referência, bem como ao aparecimento da ferrita delta, comprovadamente nociva a um biomaterial dessa natureza. Quanto à metalurgia de fabricação dos aços empregados como materiais desses implantes, não foi detectada nenhuma inconformidade química, já que todos os elementos apresentaram composição dentro dos limites estabelecidos pelas normas.

O ensaio de polarização cíclica revelou que o aço ISO 5832-9 apresenta resistência à corrosão por pites muito superior à do aço F138. Esta constatação relaciona-se ao fato de que ocorre um aumento da estabilidade do filme passivo, favorecido pela presença do nitrogênio em solução sólida no aço ISO 5832-9. As propriedades eletroquímicas, como a elevada resistência à corrosão por pites e a baixa densidade de corrente de corrosão passiva apresentadas pelo aço ISO 5832-9, conferem a esse material uma menor liberação de íons metálicos, sejam íons de níquel, presentes em menor porcentagem, atualmente classificados como cancerígenos pela *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH), ou íons de ferro, que são decorrentes dos processos de degradação química, através da corrosão localizada ou da generalizada.

A partir dos dados obtidos nesta pesquisa concluiu-se que implantes ortopédicos permanentes, produzidos com o aço inoxidável ISO 5832-9, possuem maior estabilidade química e mecânica, em meios como os dos fluídos corpóreos.

A principal conclusão deste trabalho, e que se torna uma proposição aos órgãos competentes, é que os hospitais em nosso país, ao optarem por usar aço inoxidável como material base para próteses, especifiquem o aço ISO 5832-9 como o melhor para este tipo de aplicação, acrescentando como protocolo de aquisição que tais materiais sejam acompanhados por um certificado de qualidade de fabricação que ateste as características metalográficas e a composição química do aço. Desta forma, este procedimento poderá reduzir significativamente os riscos de rejeição de pacientes por reações adversas, além de minimizarem a possibilidade, em médio ou curto prazo, de falhas mecânicas nestas peças, que resultem na necessidade da realização de frequentes cirurgias ortopédicas para manutenção, ocasionado traumas aos pacientes e maiores custos ao sistema de saúde.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os principais resultados deste trabalho apontam para algumas possibilidades futuras, em termos de continuação da pesquisa, que envolvem os seguintes passos:

- Estudar a influência das proteínas tais como a albumina e soro fetal bovino na resistência à corrosão da camada passiva do aço inoxidável ISO 5832-9.
- Avaliar por análise química como se forma a camada passiva obtida em meio de Ringer lactato nos aços ISO 5832-9.
- Estudo detalhado da camada passiva dos aços inoxidáveis utilizando a técnica da espectroscopia Auger (*Auger Emission Spectroscopy* – AES).
- Estudo detalhado dos produtos de corrosão dos aços inoxidáveis ISO 5832-9 e F 138, em solução de Ringer lactato, com vistas a obter-se maiores esclarecimentos sobre a causa da citotoxicidade.
- Realização de ensaios de desgaste em meio de solução de Ringer lactato, à temperatura de 37°C, acompanhando a variação do potencial eletroquímico *in situ*.

Além disso, pretende-se continuar a campanha para que a questão principal investigada neste trabalho, ou seja, a qualidade das próteses usadas em implantes ortopédicos, seja legalizada pelos órgãos competentes, minimizando assim a dor e o sofrimento de inúmeros pacientes por todo o Brasil.

8. REFERÊNCIAS

- Abreu, C.M.; Cristóbal, M.J.; Losada, R.; Nóvoa, X.R.; Pena, G.; Perez, M.C. *The effect of nickel in the electrochemical properties of oxide layers grown on stainless steels*, *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 2991-3000, 2006.
- Afonso, M. L. C. A. *Caracterização do aço inoxidável austenítico UNS S 31254 em meio de NaCl 0,11 mol L⁻¹ visando seu emprego em implantes ortopédicos*, 2006, 142f. Tese, (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Arumugam, T. K.; Rajeswari, S.; Subbaiyan, M. *Electrochemical behavior of advanced stainless Steel implant material in saline physiological solution with calcium and phosphate ions and serum protein*, *Transactions of Indian Institute of Metallurgy*, v. 51, n. 5, p. 417-420, 1998.
- Asami, K.; Hashimoto, K.; Masumoto, T.; Shimodara, S. *ESCA study of the passive film on an extremely corrosion-resistant amorphous ironalloy*. *Corrosion Science*, v. 16, n. 12, p. 909-914, 1976.
- ASTM E 112-96 (2004) e 2, *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*.
- ASTM F138-08. *Standard Specification for wrought 18 chromium-14 Nickel 2,5 Molybdenum. Stainless Steel Bar and wire for surgical implants (UNS S31673)*.
- Azevedo, C. R. F.; Hippert Jr. E. *Failure analysis of surgical implants in Brazil*. *Engineering Failure Analysis*, v. 9, n. 6, p.621-633, 2002.
- Bailey, L.; Lippiat, S.; Binacanello, F.S.; Ridder, S.D.; Washburn, N.R. *The quantification of cellular viability and inflammatory response to stainless steel alloys*, *Biomaterials*, v. 26, p. 5296-5302, 2005.
- Bardos, D. I. *Stainless steels in medical devices*. *Handbook of Stainless Steel*, cap. 42, 1977.

Bastos, A. C.; Ferreira, M. G.; Simões, A. M. Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET. Corrosion Science, v. 48, n. 6, p. 1500-1512, 2006.

Beder, O. E.; Eade, G. An investigation of tissue tolerance to titanium metal implants in dogs. Surgery, v. 39, n. 3, p. 470-473, 1956.

BIOMATERIALS Science – An introduction to materials in medicine. San Diego: Academic Press, Inc, 1996. p. 1-41.

Boshi, A. O. O que é necessário para que um material possa ser considerado um biomaterial? Encontro Nacional de Biomateriais, 2. ed. 1993, São Paulo. Resumos... São Paulo: IPEN-CNEN/SP, 1996.

Boyan, B. D. et al. Bone and cartilage tissue engineering. Clin. Plast. Surg., Philadelphia, v.26, n.4, 629-641, Oct. 1999.

_____; Hummert, T.W.; Dean, D.D.; Schwartz, Z. 1996, Role of Material Surface in Regulating Bone and Cartilage Cell Response. Biomaterials, 17, p. 137.

Branemark, P. I.; Adell, R.; Albrektsson, T.; Lekholm, U.; Lundkvist, S.; ROCKLER, B. Osseo integrated titanium fixtures in the treatment of edentulous ness. Biomaterials, v. 4, n. 1, p. 25-28, 1983.

Brown, S. A.; Merritt, K. Fretting corrosion in saline and serum. Journal of Biomedical Materials Research, v. 15, n. 4, p. 479-488, 1981.

Bundy, K. J.; Dillard, J.; Luedemann, R. Use of a.c. impedance methods to study the corrosion behaviour of implant alloys. Biomaterials. v.14, n.7, pp.529-536, 1993.

Cahoon, J. R.; Bandyopadhyaya, R.; Tennese, L. The concept of protection potenti applied to the corrosion of metallic orthopedic implants. Journal of Biomedical Material Research, v. 6, p. 259264, 1975.

Callister, W. D. Jr. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. 5. ed. São Paulo: LTC, 2008. 589 p.

_____. Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais, 2. ed. 2006. 724 p.

Cook, S. D.; Renz, E. A.; Barrack, R. L.; Thomas, K. A.; Harding, A. F.; Haddad, R. J.; MILICIC, M. *Clinical and metallurgical analysis of retrieved internal fixation devices*. Clinical Orthopaedics and Related Research, v. 194, 1985.

Da Silva Prado, M.H.. Recobrimento de Titânio com Hidroxiapatita: Desenvolvimento do Processo de Deposição Eletrolítica e Caracterização Biológica In Vitro. 1999. 166f.. Tese (Doutorado em Engenharia Metalurgia e de Materiais) – COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

Danzig, L. A.; WOO, S. L-Y.; Akesson, W. H.; Jemmott, G. F.; Wickham, M. G. *Internal fixation plates after fifty - six years of i implantation: Report of a case*. Clinical Orthopedics and Related Research, v. 149, junho, p. 201-206, 1980.

Devge, C.; Tjellström, A.; Nellström, H. *Magnetic Resonance Imaging in patients with dental implants: a clinical report*. The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants, v. 12, n. 3, 1997.

Disegi, J.A.; Eschbach, L. *Stainless Steel in bone surgery*, Injury, v. 31, S-D2-6, 2000.

Drug Facts and Comparisons. 52 ed. St. Louis: facts and Comparisons, 1998.

Ducheyne, P. & Hastings. G. W. (1984), Functional Behavior of orthopedic biomaterials, ed. CRC Press, Florida: USA, v. 1, p. 3.

_____, P.; Kohn, D. H. (1992). "Materials for Bone and Joint Replacement", Materials Science and Technology-A Comprehensive Treatment, v. 14, p. 29-109.

Eliades, T.; Pratsinis, H.; Kletsas, D.; Eliades, G.; Makou, M. *Characterization and cytotoxicity of ions released from stain-less steel and nickel-titanium orthodontic alloys*. *Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop.*, St. Louis, v. 125, p. 24-29, 2004.

Enckevort, H. J.; Dass, D. V.; Langdon, A. G. The absorption of bovine serum albumin at the stainless-steel/Aqueous solution interface. *Journal of colloid and interface science*, v. 98, n. 1, p. 138-143, 1984.

Evans, E. J.; Benjamin, M. The effect of grinding conditions on the toxicity of cobalt chrome-molybdenum particles in vitro. *Biomaterials*, v. 8, n. 5, p. 377-384, 1987.

Fazano, C. A. T. V. *A Prática Metalográfica*. São Paulo: Hemus, 1980. 453p.

Fernandes, M. H. Effect of stainless steel corrosion products on in vitro biomineralization, *Journal of Biomaterials Applications*, v. 14, p. 113-168, 1999.

Fontana, M. G. *Corrosion Testing*, Third Edition, IVICGraw-Hill, p. 398-399, 1987.

Frateur, I.; Lartundo-Rojas, L.; Méthivier, C.; Galtayries, A.; Marcus, P. Influence of bovine serum albumin in sulphuric acid aqueous solution on the corrosion and the passivation of an ironchromium alloy. *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 8-9, p. 1550-1557, 2006.

Gallardo, G.; Duran, A.; De Damborenea, J. J. Electrochemical and in vitro behaviour of sol-gel coated 316L stainless steel. *Corrosion Science*, v. 46, n. 4, p. 795-806, 2004.

Gentil, V. *Corrosão*. 5. ed. São Paulo: LTC, 2007. 368 p.

Giné, M. F. *Espectrometria de Emissão atômica: Plasma Acoplado Indutivamente – (ICP-AES) Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA*. Universidade de São Paulo, Piracicaba.

Giordani, E. J. et al. Effect of precipitates on the corrosion-fatigue crack initiation of ISO 5832-9 stainless steel biomaterials. *International Journal of Fatigue*, v. 26, n. 10, p. 1129-1136, 2004.

Granchi, D.; Cenni, E.; Ciapetti, G.; Savarino, L.; Steza, S.; Gamberini, S.; Gori, A.; Pizzoferrato, A. Cell death induced by metal ions: necrosis or apoptosis? *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 9, p. 31-37, 1998.

Griucich, I.; Regner, A.; Rocha, A.B. Morte celular por apoptose. Revista Brasileira de cancerologia, v. 53, n. 3. 2007 <www.inca.gov.br/rbcn-53/v03/pdf/revisão_04.pdf > acesso em 19 de jul.2010.

Guidugli-Neto, J. Elementos de Patologia Geral. São Paulo: Santos, 1997.

Gurappa, I. Characterization of different biomaterials of corrosion resistance under simulated body fluid conditions, Materials Characterizations, v.49, p.73-79, 2002.

Hanawa, T. Metal ion release from metal implants. Materials Science and Engineering C, v. 24, n. 6-8, p. 45-752, 2004.

Harris, D.C. Análise química quantitativa. 6. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.876 p.

Helmus, M. N.; Tweden K. Encyclopedic handbook of biomaterials and bioengineering, Part A - D. L. Wise, D. J. Trantolo, D. E. Altobelli, M. J. Yaszemski, J. D. Gresser, E. R. Schwartz - (NewYork: Marcel Dekker) – 1995.

Hench, L. L.; Ethridge, E. C. Biomaterials: the interfacial problem. Advances in Biomedical Engineering, v. 5, p. 35-150, 1975.

Hiromoto, S.; Nöda, K.; Hanawa, T. Development of electrolytic cell with cell-culture for metallic biomaterials. Corrosion Science, v. 44, n. 5, p. 955-965, 2002.

Hobkirk, J. A.; Watson, R. M. Implantologia dental e maxilofacial. São Paulo: Artes Médicas, 1996.

Ileubare, G.O.; Bernstew, G.T. The inhibition of pitting corrosion of stainless steels by choromate and molybdate ions. Corrosion science, v. 45. p. 1545-1569, 2003.

Jaimes, R. F. V. V.; Afonso, M. L. C. A.; Agostinho S. M. L. and Barbosa, C. A. REM: Revista Escola de Minas, v. 60, 1, p. 63-68, 2007.

Jang, H.; Kwon, H. In situ study on the effects of Ni and Mo on the passive film formed on Fe-20Cr alloys by photoelectrochemical and Mott-Schottky techniques . Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 590, p. 120-125, 2006.

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, n. 7, p. 631-637, 1999.

Kim, Y. S.; Yoo, Y. R.; Sohn, C. G.; Oh, K. T.; Kim, K. N.; Yoon, J. H.; Kim, H. S. Role of alloying elements on the cytotoxic behavior and corrosion of austenitic stainless steels. materials Science Forum, v. 475-479, p. 2295-2298, 2005.

King, D. *The physician's bookshelf.* California Medicine, v. 91, n. 5, p. 303-304, 1959.

Kruger, J. *Fundamental Aspect of the corrosion of Metallic Implants,* In: RUBIN, R. Biomaterials in Reconstructive Surgery, EUA, 1983, c.14, p.145-157.

Landoulsi, J.; Genet, M. J.; Richard, C. El Kirat, K.; Pulvin, S.; Rouxhet, P. G. *Evolution of the passive film and organic constituents at the surface of stainless steel immersed in fresh water.* Journal of Colloid and Interface Science, v. 318, n. 2, p.278-289, 2008.

Lavos-Valereto, I. C ; Wolyneec, S.; Ramires, I.; Guastaldi, A. Costa, C., I. *Electrochemical impedance spectroscopy characterization of passive film formed on implant Ti-6Al-7Nb alloy in Hank's solution.* Journal of Materials Science: Materials in Medicine, v. 15, n. 1, p. 55-59, 2004.

Lee, A. J. *Clinical Applications of Biomaterials.* European Conference on Biomaterials Staff. 4. ed. 1982.

Lister, T. E.; Pinhero, P. J. *The effect of localized electric fields on the detection of dissolved sulfur species from Type 304 stainless steel using scanning electrochemical microscopy.* Electrochimica Acta, v. 48, n. 17, p. 2371-2378, 2003.

Lula R.A. (1989). *Stainless Steel.* In: PARR J.G. & HANSON, A. An Introduction to Stainless Steel. Ohio-USA, ASM, p. 3.

Magnabosco R. Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205), Tese (Doutorado em Engenharia), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, 1995, 181 p.

Malmonge, S. N. Avaliação da citotoxicidade de hidrogéis de polihema: um estudo in vitro.

Revista Brasileira de Engenharia Biomédica, Rio de Janeiro, v. 15, n. 1-2, p. 49-54, 1999.

Mears, D. C. Metals in medicine and surgery. International Metals Reviews, v. 128, p. 119-155, 1977.

Milosev, I; Strehblow, H-H. The behavior of stainless steels in physiological solution containing complexing agent studied by X-ray photoelectron spectroscopy. Journal of Biomedical Materials Research, v. 52, n. 2, p. 404-412, 2000.

Morais S.; Sousa, J.P.; Fernandes, M.H.; Carvalho, G.S.; De Bruijn, J.D.; van Blitterswijk, C.A. Effects of AISI 316L corrosion products in in vitro bone formation, Biomaterials, v. 19, p. 999-1007, 1998.

Murty, B. S.; Ranganathan, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. International Materials Reviews, v. 43, p. 101-141, 1998.

Mutlu, S.; Qokeliler, D.; Mutlu, M. Modification of food contacting surfaces by plasma polymerization technique. Part II: static and dynamic adsorption behavior of a model protein "bovine serum albumin " on stainless steel surface. Journal of Food Engineering, v. 78, n. 2, p. 494-499, 2007.

Nielsen, K. Corrosion of metallic implants. British Corrosion Journal, v. 22, n. 4, p. 272-278, 1987.

Nunes, L. P.; Fundamentos de Resistência à Corrosão. Interciência, 2007. 330p.

Ohgushi,H.; Dohi,Y.; Katuda,T.; Tamai,S.; TABata, S.; Suw A, Y. 1996, "In Vitro Bone Formation by Rat Marrow Cell Culture", Journal of Biomaterials, Mater. Research, v. 32, p. 333-340.

Okazaki, Y. Effect of friction on anodic polarization properties of metallic biomaterials. Revista Biomaterials, v. 23, p. 2071-2077, 2002.

_____, Y.; Gotoh, E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. Biomaterials, v. 26, n. 1, p. 11-21, 2005.

Oldfield, J. W.; Lee, T. S.; Kain, R. M. Corrosion and Corrosion Protection, 1981.

Oréfice, R. L.; Pereira, M. M.; Mansur, H. S. Biomateriais - Fundamentos e Aplicações. Cultura Médica, p. 1-58, 185-531, 2006.

Padilha, A. F. Aços inoxidáveis: histórico e desenvolvimento. In: Aços: Perspectivas para os próximos 10 anos, Rio de Janeiro. Organizado por I. Bott (P U C - R J), p. 126-139, 2002.

_____, A. F.; Guedes, L.C. Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestruturas e Propriedades. São Paulo: Hemus, 1994.

Park, J.B.(Ed.); Bronzino, J. D(Ed.). Biomaterials: principles and applications. New York: CRC Press, p. 250, 2003

_____, J.B.(Ed); Lakes, R. S. Biomaterials - an introduction. 2. ed. New York: CRC Press, p 296, 2007.

Paschoal, A. L. O nitreto de titânio: uma alternativa contra a corrosão de metais implantáveis. Primeira Página: São Carlos, p. D7, 4. jun. 2000.

Pereira, M.L.; Abreu, A.M.; Sousa, J.P.; Carvalho, G. S. Chromium accumulation and ultrastructural changes in the mouse liver caused by stainless steel corrosion products, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, v. 6, p. 523-527, 1995.

Poleunis, C.; Rubio, C.; Compère, C.; Bertrand, P. ToF-SIMS chemical mapping study of protein adsorption onto stainless steel surfaces immersed in saline aqueous solutions. Applied Surface Science, v. 203-204, p. 693-697, 2003.

Pollo, J. L.; Cano, E.; Bastidas, J.M. An impedance study on the influence of molybdenum in stainless steel pitting corrosion. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 537, p. 183-187, 2002.

Rae, T. *The biological response to titanium and titanium, aluminum, vanadium alloy particles* II. *Biomaterials*, v. 7, n. 1, p. 37-40, 1986.

Ratner, B. D.; Hoffman, A.S.; Schoen, F. J.; Lemons, J.E. *Biomaterials Science: an introduction to materials in medicine*, Academic Press, c. 2, p. 37-50, 1996.

Reclaru, L. et. al. *Corrosion behavior of a welded stainless steel orthopedic implant*. *Revista Biomaterials*, [s.l.], v. 22, p. 269-279, 2001.

Reimer, L.; *Scanning Electron Microscopy: physics of Image Formation and Microanalysis*. 4 ed. Berlin: Springer, 1998. 527

Rondelli, G.; Torricelli, P.; Fini, M.; Giardino, R. *In vitro corrosion study by EIS of a nickel-free stainless steel for orthopedic applications*. *Biomaterials*, v. 26, n. 7, p. 739-744, 2005.

Rubio, C., Costa, D., Bellon-Fontaine, M. N., Relkin, P., Pradier, C. M.; Marcus, P. *Characterization of bovine serum albumin adsorption on chromium and AISI 304 stainless steel, consequences for the Pseudomonas tragi K1 adhesion*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 24, n. 3-4, p. 193-205, 2002.

Sakiyama, T.; Tomura, J.; Imamura, K.; Nakanishi, K. *Adsorption characteristics of bovine serum albumin and its peptide fragments on a stainless steel surface*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 33, n. 2, p. 77-84, 2004.

Scales, J. T., Winter, G. D., Shirley, H. T. *Corrosion of Orthopaedic implants*. *Journal of Bone and Joint Surgery*, v. 41B, n. 4, p p .810-820, 1959.

Sedriks, A. J. *Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels*. *Corrosion*, n. 7 v. 42, jul.1986, p. 376-89.

_____, A. J. *Corrosion of stainless steels*. Wiley-Interscience: New York, 1996, p. 13-24.

Semlitsch, M.F.; Weber, H.; Streicher R.M.; Schon, R. (1992). *Joint Replacement Components Made of Hot-forged and Surface-treatad Ti-6AL-7Nb alloy*, *Biomaterials*, v. 13, n. 11, p. 781-8.

Shellock, F. G.; Curtis, J. S. MR. *Imaging and biomedical implants, materials, and devices: an update review.* Radiology, v. 180, p. 541-550, 1991.

Shih, C.; Su, Y.; Su, L.H.J.; Chang, M.; Lin, S. *Effect of surface oxide properties on corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications.* Corrosion Science, v. 46, n. 2, p. 427-441, 2004.

Silva, A.L.C.; Mei, P.R., Aços e ligas especiais, 2. ed. Sumaré: São Paulo, Eletrometal S.A. Metais Especiais, 1988, p. 302-309.

Sivakumar M.; Mudali, U. K.; Rajeswari, S. *Compatibility of ferric and duplex stainless Steel as implant materials: in vitro corrosion performance,* Journal of Materials Science, v. 28, p. 6081-6086, 1993.

Solomon, H. D. Devine Jr. T. M. *Duplex stainless steels – a tale of two phases.* In: *Duplex Stainless Steels* CONFERENCE PROCEEDING. ASM Metals Park: Ohio, 1982, p. 693-756.

Sousa, S. R.; Barbosa, M. A. *Corrosion resistance of titanium CP in saline physiological solutions with calcium phosphate and proteins.* Clinical Materials, v. 14, n. 4, p. 287-294, 1993.

Staffolani, N.; Damiani, F.; Lilli, C.; Guerra, M.; Staffolani, N. J.; Belcastro, S.; LOCCI, P. *Ion release from ortodontic appliances,* Journal of Dentistry, v. 27, p. 449-454, 1999.

Tang, Y – C.; Katsuma, S.; Fujimoto, S.; Hiromoto, S. *Electrochemical study of Type 304 and 316L stainless steels in simulated body fluids and cell cultures.* Acta Biomaterialia, v. 2, n. 6, p. 709-715, 2006.

Terada, M. Corrosão de aços inoxidáveis avançados em meios fisiológicos: 165f. Tese (Doutorado em Ciências Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. 2008.

Tracana, R.B.; Pereira, M.L.; Abreu, A.M.; Sousa, J.P.; Carvalho, G. S. *Stainless steel corrosion products cause alterations on mouse spleen cellular populations*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, v. 6, p. 56-61, 1995.

Trissel, L. A. *Handbook on injectable drugs*. 9 ed. Bethesda: American society of Hospital Pharmacists, 1996.

Villamil, R. F. V.; Barbosa, C. A.; Sokolowski, A.; Agostinho S.M.L. *XXI CONBRASCORR-Congresso Brasileiro de Corrosão*. Anais do Congresso, 2001.

_____; Aranha, H.; Afonso, M. L. C. A.; Mercadante, M. T.; Agostinho, S. M. L. *Aços inoxidáveis em implantes ortopédicos: fundamentos e resistência à corrosão*. Revista Brasileira de Ortopedia e Traumatologia, v. 37, p. 471-476, 2002.

_____; Barbosa, C. A.; Sokolowski, A.; Agostinho, S. M. L. *Estudo comparativo dos aços inoxidáveis ISO 5832-9 e F138 aplicados em implantes ortopédicos, em meio de solução fisiológica*. VII SEMINÁRIO BRASILEIRO DO AÇO INOXIDÁVEL, São Paulo, Brasil, 2004.

Walzack, J.; Shahgaldi, F.; Heatley, F. *In vivo corrosion of 316L stainless-steel hip implants: morphology and elemental compositions of corrosion products*. Biomaterials, v. 19, p. 229-237, 1998.

Wennerberg, A.; Albrektsson, T.; Andersson, B. et al. *A histomorphometric and removal torque study on screw-shaped titanium implants with three different surface topographies*. Clin Oral Impl Res 1995; 6, p. 24-30.

Williams, D. F. Corrosion of implant materials, p. 238 - 266, 1976.

_____. *Implantable prostheses*. Physics in Medicine and Biology, v. 25, n. 4, p. 611-636, 1980.

_____. *Review: Tissue-biomaterial interactions. Journal of Materials Science, v. 22, n. 11, p. 3421-3445, 1987.*

_____ ; BROWN, S.A.; MERRITT K. *Electro chemical studies on the influence of proteins on the corrosion of implant alloys. Biomaterials, v. 9, n. 3, p. 181-186, 1988.*

_____ ; WILLIAMS, D. F. *Albumin adsorption on metal surfaces. Biomaterials, v. 9, n. 3, p. 206-212, 1988.*

Windler, M.; Macdougall, J. E.; Schenk, R. *Investigation into wear-induced corrosion of orthopaedic implant materials. Stainless steels for Medical and Surgical Applications, ASTM STP 1438, G. L. Winters and M. J. Nutt, Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.*

Xullin, S.; Itto, A.; Tateishi T.; Hoshino, A. *Fretting corrosion resistance and fretting corrosion product cytocompatibility of ferritic stainless steel, Biomedical Materials Research, v. 34, n. 1, p. 9-14, 1997.*

Zarb G. A. (Ed.), Albrektsson T. (Ed.), Baker G. (Ed.), *Osseointegration: On Continuing Synergies in Surgery, Prosthodontics, Biomaterials, p. 190, 2008.*

9. APÊNDICE

PRODUÇÃO CIENTÍFICA DESENVOLVIDA A PARTIR DA PESQUISA DE DOUTORAMENTO

1. Comunicações científicas submetidas:

Título: Caracterização química e metalográfica dos aços inoxidáveis de implantes removidos de pacientes.

Periódico: Acta Ortopédica Brasileira.

Aceito para publicação.

Título: Avaliação da resistência à corrosão de próteses em aços inoxidáveis ISO 5832-9 e F138 removidas de pacientes.

Periódico: Química Nova.

2. Projetos de iniciação científica – Júnior – UFJF/FAPEMIG.

Título do Projeto: Recristalização de um aço inoxidável austenítico/ uma abordagem estatística. 2008-2009.

Alunos: Willian de Souza Morais e Rafael Ferreira da Silva

Título do Projeto: Análise química e estrutural de implantes ortopédicos de aço inoxidável. 2008-2009.

Alunos: Maicon Kirchmaier e Rosa Maria Sales da Silveira.

Título do Projeto: Influência do tamanho de grão na corrosão por pite de aço inoxidável austenítico SAE 316L e F 138. 2008-2009.

Alunas: Ana Paula Bonatto de Aguiar e Talita Machado.

Projeto premiado pela UFJF como o melhor projeto da área tecnológica no ano de 2008.

Título do Projeto: Análise metalográfica de aço inoxidável F136 – 316L.

Aluna: Ana Paula Bonato e Raiza de Souza Muller.

3. Treinamento profissional – Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Sudeste de Minas Gerais.

Título do Projeto: Propriedades de corrosão de dois aços inoxidáveis austeníticos utilizados como biomateriais. (Em andamento).

Alunas: Edmila de Souza Semedo e Mariana Batista Oliveira.

Título do Projeto: Avaliação da adesão do hidróxido de apatita em ligas de titânio implantes dentários removidos de pacientes. (Em andamento).

Alunos: Ana Flavia de Seixas Salomão, Debora Rafael de Almeida e Matheus Morais Ramos.