

Studiul coroziunii oțelului inoxidabil 316L în condiții cvasibiologice

BOGDAN TUTUNARU, ADRIANA PĂTRU SAMIDE*, MIRCEA PREDĂ

Universitatea din Craiova, Facultatea de Chimie, Calea București, Nr. 107i, 200515, România

This work is aimed to a better understanding of the biocompatibility of 316L stainless steel in the human body, where various biomolecules are able to bind metal ions and transport them from the surface of orthopaedic implant to various parts of the body. The passivation behavior of orthopaedic 316L implant was studied in natural plasma and plasma modified with different artificial media by using the electrochemical methods. The electrochemical behaviour of steel in natural plasma with: Physiological serum, Glucose, Dextran 70, Aminosteryl, Vamin, Intralipid and Kabiven in the concentrations corresponding to the administration dosages was investigated. The results were discussed in the context of the formation of passive film for which the stability strongly depends on the corrosive activity of the physiological media.

Keywords: stainless steel, corrosion, electrochemical behaviour, quasi-biological media

Materialele metalice folosite ca implanturi trebuie să fie biocompatibile, în special să fie rezistente la coroziune. Eșecurile folosirii implanturilor din oțel inoxidabil s-au datorat unor fenomene semnificative de coroziune localizată. Coroziunea ca test de biocompatibilitate este un factor important, care produce ioni metalici în mediul biologic și în același timp degradarea implanturilor. S-au efectuat studii electrochimice “in vitro” pentru a elucidă reacțiile de coroziune, ale căror rezultate previzionează comportarea materialelor folosite în implantologie. Degradarea metalelor și aliajelor în corpul uman este o combinație de efecte datorate coroziunii și activităților mecanice [1-16]. Ioni metalici rezultați în urma proceselor corosive au efecte alergice, cancerigene și citotoxice.

Astfel, Takeda [17] afirmă că efectul citotoxic al metalelor componente ale diferitelor aliaje utilizate ca implanturi respectă următoarea ordine: Cr > Co > V > Fe > Mn > Cu > Ni > Mo. Pe plan internațional s-au efectuat numeroase studii referitoare la comportarea oțelurilor inoxidabile în medii biologice [18-31].

Studiul de față analizează comportarea electrochimică a implanturilor din oțel inox 316L în plasmă umană și plasmă modificată cu diferite soluții fiziologic artificiale de aminoacizi, glucide și lipide.

Partea experimentală

Implanturile metalice studiate au fost confecționate din oțel inoxidabil austenitic de grad chirurgical, de tipul 316L; compoziția oțelului este: Cr 16-18%; Ni 10-15%; Mo 2-3%; Mn 2%; P 0,04%; C 0,035%; Si 0,03%; S 0,03%; restul până la 100% Fe.

Măsurătorile experimentale s-au realizat utilizând o celulă electrochimică standard cu trei electrozi; un electrod de lucru, cilindric confecționat din oțel inoxidabil 316L cu suprafața de 1 cm², un electrod auxiliar, placă din platină lăcioasă (1 cm²), iar ca electrod de referință s-a utilizat electrodul saturat de calomel (SCE). Înainte de fiecare determinare, electrodul de lucru a fost ștefuit cu hârtie metalografică foarte fină, spălat cu apă distilată, degresat cu acetonă și uscat în aer cald.

Aparatura utilizată a inclus un multimetru electronic de tip Keithley, model 2420 3A SourceMeter, care poate genera și măsura curenți și/sau tensiuni în diferite trepte. Potențialul electrodului de lucru s-a determinat față de

electrodul de referință, cu ajutorul unui milivoltmetru digital de tipul MS8221C, MASTECH.

Mediile corosive au fost constituite din plasmă și plasmă cu diferite soluții perfuzabile; Ser fiziologic (NaCl 0,9 %), Glucoză 11%, Dextran 70, Aminosteril (g/L: Glicină 15,95; Alanină 15,00; Prolină 15,00; Valină 5,92; Treonină 4,21; Izoleucină 4,67; Leucină 7,06; Acid malic 8,08; Lizină monohidrat 7,46; Lizină 5,97; Metionină 4,10; Histidină 2,88; Fenilalanină 4,82; Arginină 10,64; Triptofan 1,82; NaOH 1,200; KCl 0,683; KOH 85% 0,716; MgCl₂·6H₂O 1,017.), Vamin (g/L: Glicină 8,00; Alanină 16,00; Serină 4,66; Prolină 6,66; Valină 7,33; Treonină 5,66; Izoleucină 5,66; Leucină 8,00; Acid aspartic 3,33; Lizină 9,00; Acid glutamic 5,66; Metionină 5,66; Histidină 6,66; Fenilalanină 8,00; Arginină 11,33; Tirozină 0,23; Glicerofosfat de sodiu anhid. 5,00; Triptofan 1,90; KCl 6,00; CaCl₂ 0,73; MgSO₄ 1,60; CH₃COONa 5,00), Intralipid (g/L: ulei de soia 200; fosfolipide din ou 12; glicerol 22; NaOH până la pH = 8) și Kabiven (61,46% Glucoză 11% + 20,83% Vamin + 17,71% Intralipid). Plasma umană este constituită în cea mai mare parte din apă (90%), cantități mari de substanțe organice proteice (azotate și neazotate, 7,5%) și mai puțin din substanțe organice neproteice, lipide, glucide (1,5%) și săruri minerale (1%). Componentii biologici activi, constituenți ai plasmelor, au în structura lor grupe funcționale ca: -OH, -SH, -NH₂, -COOH, >C=O, -X, >NH, =NH, -S-, -CHO, compuși ciclici și heterociclici care dau reacții de oxidare, conduc la produși oxidabili (inhibitori sau acceleratori ai coroziunii) care influențează direct fenomenele de oxidare, adsorbție și pasivare a biomaterialelor metalice [32].

Experimentele au fost realizate la temperatura camerei (22 ± 2°C). Testele de coroziune în plasmă s-au desfășurat într-un timp maxim de 2-3 h de la decongelarea pungilor sterile. Plasma a fost procurată prin comandă de la Spitalul Clinic Județean, Craiova.

A fost studiată influența factorului de grupă al plasmelor O(I) Rh+ asupra proceselor corosive ale oțelului 316L. Pentru a observa modul în care este influențată stabilitatea electrochimică a filmelor formate în condiții cvasibiologice și extrapolarea rezultatelor la condiții in vivo, în plasmă s-au introdus medii fiziologice artificiale în doze perfuzabile: ser fiziologic (15%), glucoză (20%), dextran 70 (20%), aminosteril (amestec de aminoacizi - 15%), vamin (amestec de aminoacizi și glicerofosfat de sodiu - 12%),

* email: samide_adriana@yahoo.com

intralipid (ulei de soia și fosfolipide - 8%), kabiven (amestec de aminoacizi, glucoză, ulei de soia, fosfolipide - 20%).

Rezultate și discuții

În vederea elucidării influenței factorului de grupă a fost analizat comportamentul oțelului 316L în plasmă umană pentru grupele de sânge O, A, B și AB.

S-au trasat curbele de polarizare anodică a oțelului 316L în condiții potențiodinamice în plasmă umană de grup sanguin diferit (fig. 1).

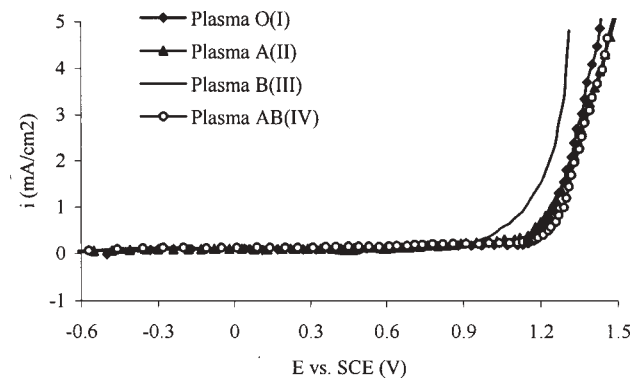


Fig. 1. Curbele de polarizare anodică ale oțelului inoxidabil 316L (1 cm²) în plasmă umană de grup sanguin O, A, B și AB

Se observă că în mediile cu plasmă O, A, și AB oțelul 316L se comportă asemănător, fără diferențe semnificative. Densitățile de curent se mențin aparent constante, la valori mici, de aproximativ 100-150 μA/cm², pe un domeniu de potențiale destul de larg; 0 ÷ 1200 mV. La potențiale mai puțin pozitive decât 1200 mV oțelul este pasivat, iar filmele formate pe suprafață sunt rezistente, stabile și compacte.

Un comportament diferit se observă în plasma de grup B, domeniul de pasivitate fiind mai restrâns cu 200 mV (0 ÷ 1000 mV). Caracterul corosiv mai puternic al plasmăi de grup B poate fi explicat pe baza diferențelor de compoziție față de alte plasmă.

Reprezentarea comparativă a curbelor de polarizare ciclică ale oțelului 316L în ser fiziologic, ca soluție de bază și în plasmă umane de diferite grupuri sanguine, este redată în figura 2.

Oțelul 316L în plasmă O, A și AB prezintă parametri electrochimici aproape identici. Înregistrarea potențialului critic de pitting, în condițiile experimentale date, la valoarea de 1000 mV, iar cel de repasivare la aproximativ 600 mV, indică faptul că în plasma B oțelul are rezistența la coroziunea generalizată cea mai mică.

Sistematizarea parametrilor electrochimici obținuți experimental pentru oțelul inoxidabil 316L, în cele patru grupuri sanguine de plasmă umană (O, A, B și AB) este prezentată în figura 3.

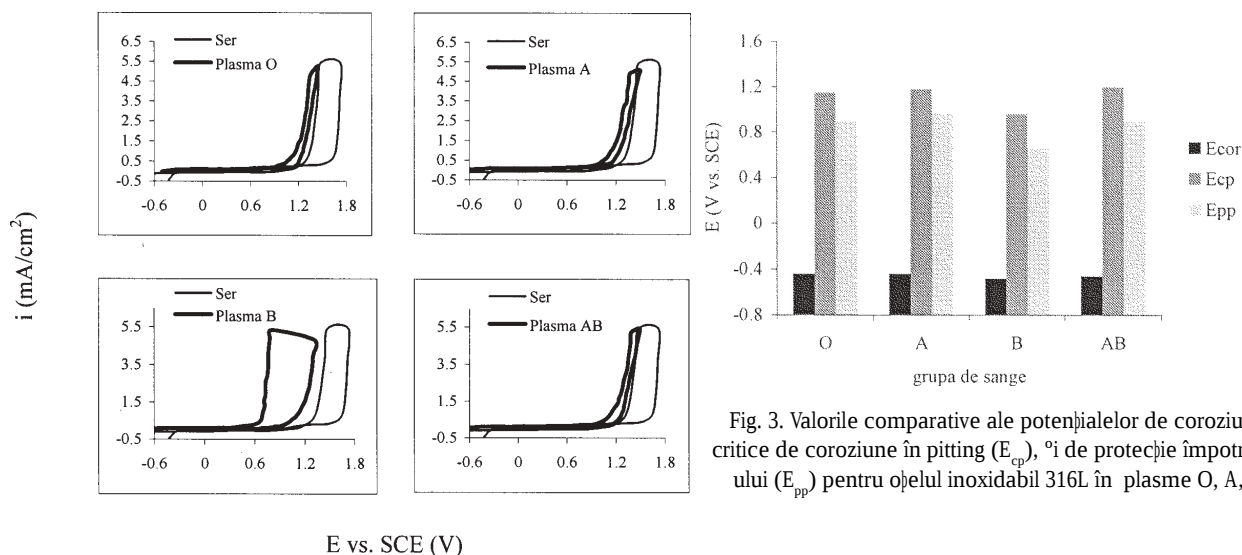


Fig. 2. Curbele de polarizare ciclică ale oțelului inoxidabil 316L (1 cm²) în ser fiziologic și plasmă umane O, A, B și AB; viteza de baleiaj 5 mV/s

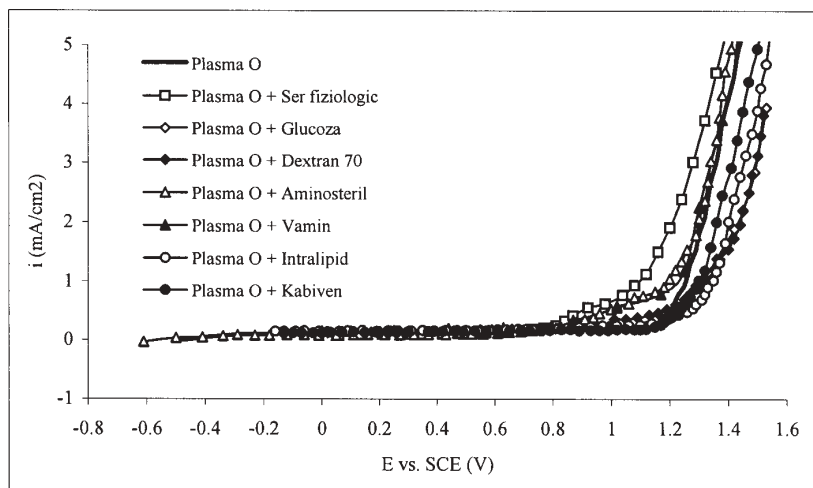


Fig. 4. Curbele de polarizare anodică ale oțelului inoxidabil 316L (1 cm²) în plasmă O(I) Rh⁺ modificate

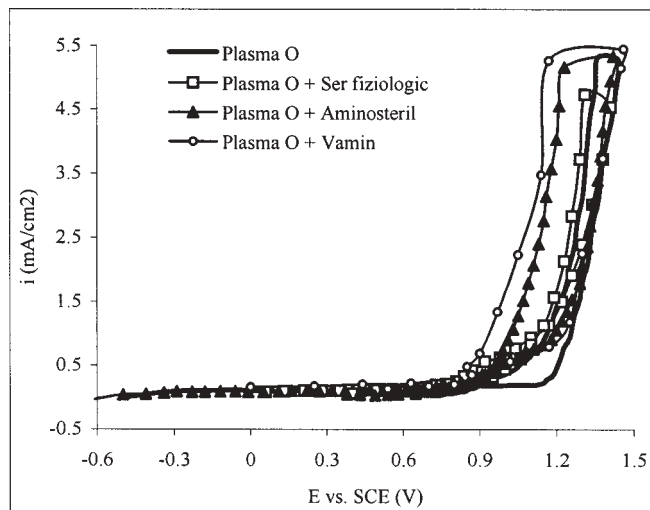


Fig. 5: Curbele de polarizare ciclică ale oțelului inox 316L (1 cm²) în plasmă și plasmă modificată cu aminoacizi; v = 5 mV/s

Administrarea intravenoasă a unor soluții, ca medii fiziologice artificiale de restabilire a echilibrului homeolitic la pacienții cu diferite afecțiuni și care prezintă implantate materiale ortopedice sau dentare confecționate din oțel inoxidabil este importantă, deoarece astfel de soluții influențează procesele de coroziune care au loc la suprafața metalică.

Curbele de polarizare anodică, în condiții potențiodinamice, ale oțelului 316L în plasmă umană în care s-au introdus mediile artificiale (Ser fiziologic, Glucoză, Dextran 70, Aminosteril, Vamin, Intralipid, Kabiven) sunt prezentate în figura 4.

Figura 4 arată că densitățile de curent se mențin constante în intervalul de potențial 0 ÷ 700 mV, și faptul că oțelul 316L se pasivează spontan în plasmă modificată. În competiția dintre viteza de difuzie și afinitatea pentru suprafața electrodului se poate interpreta că anionii de clor și aminoacizii, deși prezintă o viteză de difuzie mare au afinități mici, conducând la creșterea domeniului de depasivare (800 – 1200 mV respectiv 900 – 1200 mV). Prezența suplimentară a glucidelor (soluție glucoză 5%, soluție Dextran 70) în plasmă conduce la formarea unor filme stabile, ce au rezistența la coroziune cea mai mare.

Un alt scop al acestui studiu a fost evaluarea potențialelor critice de pitting (E_{cor}) și a potențialelor de protecție împotriva pitting-ului (E_{pp}) în plasmă modificată prin înregistrarea curbelor de polarizare ciclică ale oțelului analizat, la o viteză de baleiere de 5 mV/s (fig. 5 și 6).

Curbele de polarizare ciclică reprezentate în figurile 5 și 6 indică scăderea rezistenței la coroziune în pitting în ordinea: plasmă + ser fiziologic < plasmă + Aminosteril ≈ plasmă + Vamin ≈ plasmă O < plasmă + Kabiven < plasmă + Intralipid < plasmă + Glucoză ≈ plasmă + Dextran. Parametrii de coroziune ai oțelului inox 316L determinați din curbele de polarizare ciclică în plasmă modificate sunt redați în tabelul 1.

Acest comportament se explică prin faptul că influența unui component al soluției depinde substanțial de concentrația altor componenți prezenți în biolichid. Fosfolipidele și uleiul de soia din Intralipid prezintă afinitate mare pentru metal, se adsorb pe suprafața acestuia și conduc la frânarea procesului de dizolvare. În Aminosteril, timpul de inducție pentru pitting este explicat în parte de procesul lent de adsorbție competitivă a aminoacizilor pe suprafața oțelului, iar din cauza diferenței de polaritate, influența lor asupra cineticii de dizolvare a metalului este diferită față de Intralipid. Kabivenul conține atât aminoacizi

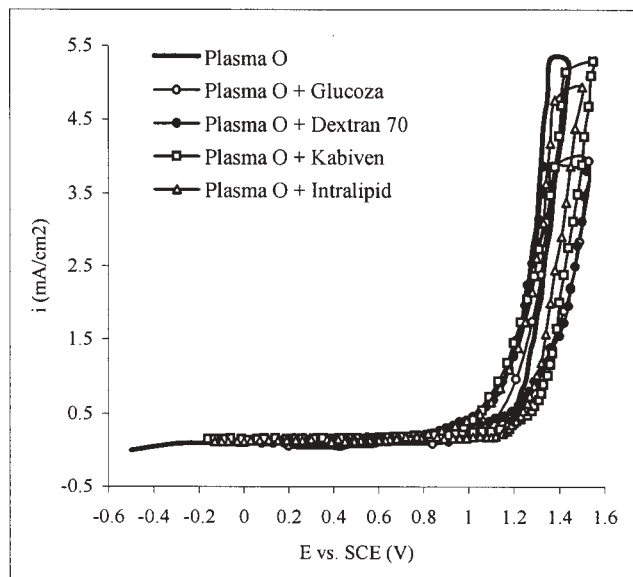


Fig. 6: Curbele de polarizare ciclică ale oțelului inox 316L (1 cm²) în plasmă și plasmă modificată cu glucide, aminoacizi și lipide; v = 5 mV/s

Tabelul 1
PARAMETRII DE COROZIUNE AI OȚELULUI INOX 316L ÎN PLASME MODIFICATE

Mediu coroziv	E_{cor} (mV)	E_{cp} (mV)	E_{pp} (mV)
Plasmă O	-450	1200	1100
Plasmă A	-440	1200	1100
Plasmă B	-570	1100	700
Plasmă AB	-460	1200	1100
Plasmă O + Ser fiziologic	-400	1100	950
Plasmă O + Glucoză 5%	-280	1350	1100
Plasmă O + Dextran 70	-300	1350	1100
Plasmă O + Aminosteril	-400	1200	1000
Plasmă O + Vamin	-370	1200	900
Plasmă O + Intralipid	-220	1300	1200
Plasmă O + Kabiven	-270	1250	1100

cât și ulei de soia și fosfolipide; astfel procesul competitiv de adsorbție necesită o depasare a potențialului critic de pitting în direcție pozitivă față de cel al Aminosterilului, care să permită aminoacizilor să atingă o concentrație în stratul dublu, capabilă să instabilizeze filmul la suprafață și să distrugă local pasivitatea [33-34].

În cazul curbelor de polarizare ciclică ale oțelului 316L în plasmă modificată cu glucide (soluție glucoză 5%, soluție Dextran 70) sunt înregistrate potențiale critice de pitting de 1350 mV și de repasivare (protecție împotriva pitting-ului) de 1100 mV. Susceptibilitatea la coroziune scăzută în cazul adaosului de glucide comparativ cu plasma nemodificată indică faptul că adsorbția prioritară a glucidelor pe suprafața oțelului împiedică acțiunea corosivă a speciilor ionice anorganice și/sau organice.

Concluzii

Comportarea oțelului inoxidabil 316L în plasma umană și plasma modificată cu diferite medii fiziologice (Ser fiziologic, Glucoză, Dextran 70, Aminosteril, Vamin, Kabiven, Intralipid) a fost studiată prin trasarea curbelor de polarizare ciclică. Rezultatele indică pasivarea spontană a oțelului 316L, cu formarea unor filme pasive stabile și compacte.

Prin analiza valorilor obținute pentru potențialele critice de pitting și potențialelor de repasivare s-a demonstrat că oțelul are o comportare diferită în plasma B, față de plasmă corespunzătoare grupelor de sânge O, A și AB;

acest lucru se datorează aglutininelor α conținute de plasma B. Valori mari pozitive ale potențialului critic de pitting în toate mediile arată că nu există riscuri în condițiile de utilizare *in vivo* ale acestui aliaj, deoarece astfel de potențiale nu pot fi atinse în mediile fiziologice, în organismul uman.

Stabilitatea filmelor pasive la plasmă modificate cu mediile fiziologice menționate crește în seria: plasmă + ser fiziologic < plasmă + Aminosteril $\approx$ plasmă + Vamin $\approx$ plasmă O < plasmă + Kabiven < plasmă + Intralipid < plasmă + Glucoză $\approx$ plasmă + Dextran.

Bibliografie

1. TUTUNARU, B., PĂTRU, A., PREDA, M., Rev. Chim. (București), **55**, nr. 10, 2004, p. 757
2. TUTUNARU, B., PĂTRU, A., PREDA, M., Rev. Chim. (București), **56**, nr. 9, 2005, p. 934
3. WORCH, H., SCHARNWEBER, D., Z. für Metallkunde, **89**, 1998, p. 153
4. VAN NOORT, R., J. Mater. Sci., **22**, 2002, p. 3801.
5. BORN R., SCHARNWEBER, D., ROSSLER S., STOLZEL M., THIEME, FRESSENIUS, M., J. Anal. Chem. **361**, 2001, p. 697.
6. PUGH, E.N., Encyclopedia of Materials Science and Engineering, Pergamon Press, 1992.
7. WATERHOUSE, R.B., Fetting Corrosion, Pergamon Press, 1992
- [8] SLATTER, L.E., PIEHLER, H.R., Corr. and Degr. of Impl. Mat., STP 684, American Society for Testing and Materials, 2003 p. 173.
9. SYRETT, B.C., DADIS, E.E., Corr. and Degr. of Impl. Mat., STP 684, American Society for Testing and Materials, 2003 p. 229
10. SURY, P., SEMLITSCH, M., J. Biomed. Mater. Res., **12**, 2001, p. 723
11. LEVINE, D.L., STAEBLE, R.W., J. Biomed. Mater. Res., **11**, 2001, p. 553
12. YU, J., ZHAO, J., LI, L.X., Corr. Sci. **35**, 2001, p. 587
13. SYRETT, B.C., Corrosion, **33**, 2000, p. 221
14. SYRETT, B.C., Corrosion, **34**, 2000, p. 138
15. LUCAS, L.C., BUCHANAN, R.A., LEMONS, J.E., GRIFFIN, C.D., J. Biomed. Mater. Res., **16**, 2004, p. 799
16. HODGE, F.G., LEE, T.S., Corrosion, **31**, 1999, p. 111
17. TAKEDA, S., KAKIUCHI, H., DOI, H., NAKAMURA, M., J. Jpn. Soc. Dent. Mater. Dev., **8**, 2002, p. 648
18. HANAWA, T., HIROMOTO, S., YAMAMOTO, A., MARUYAMA, N., NAKAZAWA, N., The Minerals, Metals & Materials Society, 2001, p. 145
19. HANAWA, T., Recent Research Development in Biomaterials, 2002, p. 11
20. HANAWA, T., Corrosion Engineering, **49**, 2000, p. 687
21. HANAWA, T., Sci. and Tech. of Adv. Mat., **3**, 2002, p. 289
22. MUDALI, U.K., SRIDHAR, T.M., SADHANA, B. RAJ, **28**, 2003, p. 601
23. BRUNEEL, N., HELSEN, J.A., J. Biomed. Mater. Res., **22**, 2000, p. 203
24. SHRIKHANZADEH, M., AZADEGAN, M., LIU, G.Q., Mater. Lett., **24**, 2001, p. 7
25. BROWN, S.A., MERRITT, K., J. Biomed. Mater. Res., **15**, 2001, p. 479
26. MERRITT, K., BROWN, S.A., J. Biomed. Mater. Res., **22**, 2000, p. 111
27. YAMAMOTO, R., KOBAYASHI, R., MARUYAMA, N., SUMITA, Y., Setai Zairyo (Bio-materials), **14**, 1996, p. 158
28. YAMAMOTO, R., KOBAYASHI, R., MARUYAMA, N., NAKAZAWA, K., SUMITA, Y., J. Jpn. Inst. Met., **59**, 1995, p. 463
29. GOLDBERG, J.R., GILBERT, J.L., J. Biomed. Res., **37**, 1997, p. 421
30. SOUTO, R.M., BURSTEIN, G.T., J. Mater. Sci. Mater. Med., **7**, 2004, p. 337
31. WILLIAMS, R.L., BROWN, S.A., MERRITT, K., Biomaterials, **9**, 2004, p. 181
32. MOISESCU, V., ANASTASATU, C., BARBU, Z., BERCEA, O., BUNGEPIANU, GH., DUMITRU, A.T., IONESCU, C., Tratat de fiziologie, Editura Dacia, Cluj, 1977
33. TUTUNARU, B., PĂTRU, A., BIBICU, I., PREDA, M., J. of Optoelectronics and Advanced Materials, acceptată pentru publicare, nov. 2007
34. BIBICU, I., PĂTRU, A., TUTUNARU, B., PREDA, M., ICAM Conference, India, sept 2007

Intrat în redacție: 27.04.2007

