INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Caracterização química, eletroquímica e de citotoxicidade do aço inoxidável AISI 316L para uso como biomaterial

LILIAN NINOSKA MURIEL BRAGUIN

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientadora:
Profa. Dra. Mitiko Saiki

São Paulo
2021

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Caracterização química, eletroquímica e de citotoxicidade do aço inoxidável AISI 316L para uso como biomaterial

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

LILIAN NINOSKA MURIEL BRAGUIN

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientadora:
Profa. Dra. Mitiko Saiki

São Paulo
2021

Fonte de Financiamento: CNPq

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

MURIEL BRAGUIN, L. N. ***Caracterização química, eletroquímica e de citotoxicidade do aço inoxidável AISI 316L para uso como biomaterial***. 2021. 138 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: ‹http://repositorio.ipen.br/› (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Muriel Braguin, Lilian Ninoska
Caracterização química, eletroquímica e de citotoxicidade do aço inoxidável AISI 316L para uso como biomaterial / Lilian Ninoska Muriel Braguin; orientadora Mitiko Saiki. -- São Paulo, 2021.
138 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2021.

1. Biomaterial. 2. Liga ISO 5832-1. 3. Análise por Ativação com Nêutrons. 4. Corrosão. 5. Citotoxicidade. I. Saiki, Mitiko, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Mitiko Saiki pela orientação, a qual sou muito grata por ter sido sua aluna, além de sua dedicação integralmente a este trabalho, e a sua disposição a me ajudar em qualquer horário e em qualquer data independente de ser sábado, domingo ou feriado. A senhora é uma inspiração pra mim!

À Profa. Dra. Isolda Costa pelo incentivo e ensinamentos para a interpretação de resultados de corrosão da liga, além da ajuda e sugestões dados a este trabalho.

À minha família pelo carinho, paciência e apoio incondicional, Patricia Muriel C., Regis Ramon B., Clarice Muriel B., Alana Tainã e Matheus Mitsuru I. Também sou grata ao meu *abuelito*: Raul M., minha *abuelita*: Edith, minha vó: Krystyna, minha prima: Diana Stephanie M., e meus tios: Paulo M., Ninoska M. e Raul M.

À MSc. Sizue Ota Rogero pelos ensaios de citotoxicidade e conhecimentos cedidos para interpretação dos resultados.

Ao Prof. Dr Marcos A. Scarpin pelas análises das ligas pela técnica de XRFS.

A todos os pesquisadores, técnicos e professores do CERPq que contribuíram no desenvolvimento do meu trabalho, em especial ao: Dr. Guilherme Zahn, Dr. Paulo Sérgio C. da Silva, Dr. Frederico A. Genezini, Regina Ticianelli, Dr. Edson G. Moreira e Dra. Vera A. Maihara que me ajudaram a sanar dúvidas de diversas origens.

Aos meus colegas do CERPq que fiz durante meu mestrado, mas em especial ao mestrando Gabriel Ishimaru com quem tive boas lembranças apesar dos pesares, mas que sou muito grata por ter passado momentos divertidos nestes dois anos.

Aos meus amigos, Caio Justino e Dr. Iberê Ribeiro, que contribuíram no meu desenvolvimento acadêmico e ajudaram diretamente no meu trabalho de mestrado e na aquisição da bolsa que consegui da IAEA. Obrigada a vocês dois também pelas traduções em inglês, pela amizade com direito a muitas risadas, sorvetes, cafés, e acima de tudo sou grata por terem me motivado em todo esse período de pandemia e na dissertação. Vocês dois são incríveis!

À MSc. Daniele Prado dos Reis, minha amiga, e que é meu exemplo de perseverança e luta para superar os limites. Obrigada pela disposição em me ajudar sempre quando solicitei e, por sinal, com muito entusiasmo. A tua amizade foi um dos melhores acontecimentos na minha vida no decorrer do meu Programa de Mestrado.

À Dra. Caruline M. e as doutorandas Aline Bugarin e Larissa Berbel pela colaboração e ajuda na utilização de equipamentos, preparação de amostras, e nos

ensinamentos de como realizar alguns procedimentos nos ensaios eletroquímicos e de ataque metalográfico.

Aos meus grandes amigos, Juliana S. Dinardi, Alessandra Vicência e Eduardo Oliveira de Queiroz, pelo companheirismo, por sempre estarem comigo e torcendo por mim.

Aos meus professores externos que tive no ano de 2021, Gabriela Sobanski e Guilherme Marsílio, obrigada pela amizade e pela ajuda para melhorar minha saúde mental e física neste período de pandemia.

Ao apoio do Laboratório Multiusuário do Centro de Lasers e Aplicações do IPEN-CNEN/SP.

Ao apoio do Laboratório de Pesquisa Eletroquímica e Revestimentos Protetores do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCETM) do IPEN-CNEN/SP.

Ao apoio do Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Química e Meio Ambiente (CEQMA) do IPEN-CNEN/SP.

Ao apoio do Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica (PMT) da Universidade de São Paulo (USP).

Ao CNPq pelo apoio financeiro dado por meio da bolsa de mestrado e pelo auxilio concedido no Processo No. 303662/2018-2 (Grant).

À Agência Internacional de Energia Atômica pela bolsa concedida no Marie Sklodowska Curie Fellowship Programme.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pelo auxílio financeiro concedido no Projeto Edital 05/2018 – Inter Centros.

A todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para que este trabalho fosse realizado e concluído.

“...Não existe meio certo, nem meia verdade
Nem mais ou menos, nem meia liberdade,
Quando o tema é vida, meio termo não
existe...”

Leandro Roque de Oliveira (Emicida)

RESUMO

BRAGUIN, Lilian N. M. ***Caracterização química, eletroquímica e de citotoxicidade do aço inoxidável AISI 316L para uso como biomaterial***. 2021. 138 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN–CNEN/SP. São Paulo.

O aço inoxidável austenítico produzido de acordo com a norma ISO 5832-1 é muito utilizado para atender a alta demanda para aplicações em próteses ortopédicas no Brasil. Entretanto, este biomaterial em contato com os fluidos corpóreos pode corroer e liberar elementos que causam reações biológicas adversas para o organismo. Consequentemente, estudos sobre biomateriais são de grande importância para o seu desenvolvimento ou aprimoramento. Na presente pesquisa foram avaliados os elementos da liga ISO 5832-1, a sua corrosão em diferentes soluções corpóreas simuladas e a sua citotoxicidade *in vitro*. Para análise elementar da liga e dos seus produtos de corrosão foi aplicada a análise por ativação com nêutrons (NAA). Para o controle analítico destes resultados foram analisados os materiais de referência certificados (MRCs) de ligas e uma solução de referência certificada. Para análise metalográfica foram feitos o ataque eletrolítico e a análise da superfície por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A corrosão da liga foi estudada por meio de ensaios eletroquímicos e de imersão nos meios das soluções corpóreas simuladas de NaCl, fosfato tampão salino (PBS) e fluido corpóreo simulado (SBF). Nos ensaios eletroquímicos foram obtidas as curvas de variação do potencial de circuito aberto (OCP) e de polarização anódica. As superfícies da liga ISO 5832-1 expostas à corrosão foram analisadas por MEV e para avaliar a morfologia da corrosão foi realizado o ataque eletrolítico e posterior análise da superfície por MO, e no caso de PBS por MEV. O ensaio de citotoxicidade foi realizado pelo método incorporação do vermelho neutro. Os resultados do controle da qualidade analítica indicaram a viabilidade de aplicar a NAA, visto que para maioria dos elementos foram obtidos dados com uma boa precisão e exatidão. Na análise da liga foram quantificados Cr, Cu, Mn, Mo e Ni e as suas frações mássicas indicaram que estão dentro das faixas dos valores da ABNT NBR ISO 5832-1 e também As, Co, Fe, V e W que não estão apresentados na especificação foram determinados. Na análise metalográfica foram visualizados os contornos de grãos da fase austenita e maclas. Os resultados das curvas de OCP e de polarização anódica e as análises por MEV mostraram que a liga ISO 5832-1 apresenta uma maior tendência à corrosão localizada (em fresta e por pite) em NaCl do que em PBS

e SBF. Na análise das micrografias por MO e MEV após os ensaios confirmaram que em NaCl, a liga apresentou maior corrosão. Nas soluções corpóreas simuladas contendo os produtos de corrosão da liga dos ensaios eletroquímicos foram identificados os elementos Cr, Fe e Ni. Os resultados dos ensaios de corrosão da liga ISO 5832-1 por imersão não indicaram a ocorrência da corrosão nas soluções de NaCl, PBS e SBF uma vez que na NAA dos produtos de corrosão não foram detectados os elementos da liga e as micrografias por MEV das superfícies da liga não revelaram a corrosão. No ensaio de citotoxicidade a liga ISO 5832-1 apresentou comportamento não citotóxico mostrando a possibilidade desta liga ser biocompatível.

Palavras-chave: Biomaterial, Liga ISO 5832-1, Análise por Ativação com Nêutrons, Corrosão, Citotoxicidade

ABSTRACT

BRAGUIN, Lilian N. M. ***Chemical, electrochemical and of cytotoxicity characterization of AISI 316L stainless steel for use as biomaterial***. 2021. 138 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN–CNEN/SP. São Paulo.

Austenitic stainless steel produced according to the ISO 5832-1 standard is widely used to meet the high demand for applications in orthopedic prostheses in Brazil. However, this biomaterial in contact with bodily fluids can corrode and release elements that cause adverse biological reactions for the human organism. Consequently, studies on biomaterials are of great importance for their development or improvement. In the present research, the elements of the ISO 5832-1 alloy, its corrosion in different simulated body solutions and its *in vitro* cytotoxicity were evaluated. For elemental analysis of the alloy and its corrosion products, the neutron activation analysis (NAA) was applied. For the analytical control of these results, certified reference materials (CRMs) for alloys and a certified reference solution were analyzed. For metallographic analysis, electrolytic etching and surface analysis by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) were performed. Corrosion of the ISO 5832-1 alloy was studied by means of electrochemical and immersion tests in the media of simulated body solutions of NaCl, phosphate buffered saline (PBS) and simulated body fluid (SBF). In the electrochemical tests, the variation of the open circuit potential (OCP) and anodic polarization curves were obtained. The surfaces of the ISO 5832-1 alloy exposed to corrosion were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and to evaluate the morphology of the corrosion, electrolytic etching was carried out and subsequent surface analysis by OM, and in the case of PBS by SEM. The cytotoxicity assay was carried out by the neutral red incorporation method. The analytical quality control of results indicated the feasibility of applying NAA since for most elements the data were obtained with good precision and accuracy. In the analysis of the ISO 5832-1 alloy Cr, Cu, Mn, Mo and Ni were quantified and their obtained mass fractions indicated that they are within the ranges of values of ABNT NBR ISO 5832-1 and also As, Co, Fe, V and W that are not shown in the specification were determined. In the metallographic analysis, the grain contours of the austenite phase and the twins were visualized. The results of the OCP and anodic polarization curves and the analysis by SEM showed that the ISO 5832-1 alloy has a greater tendency to localized

corrosion (crevice and pitting) in NaCl than in PBS and SBF. In the analysis of micrographs by OM and SEM after the tests confirmed that in NaCl, the alloy showed greater corrosion. In the simulated body solutions containing the corrosion products of the alloy from the electrochemical tests, the elements Cr, Fe and Ni were identified. Results of alloy corrosion tests by immersion did not indicate the occurrence of corrosion in NaCl, PBS and SBF since in the NAA of the corrosion products, alloy elements were not detected and SEM micrographs of the alloy surfaces did not reveal of corrosion. In the cytotoxicity test, the ISO 5832-1 alloy showed non-cytotoxic behaviour, showing the possibility of this alloy being biocompatible.

Key words: Biomaterial, ISO 5832-1 alloy, Neutron Activation Analysis, Corrosion, Cytotoxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Radiografias da prótese de quadril de um paciente de 69 anos: (a) radiografia após a cirurgia e (b) após 5 meses. É possível verificar a redução da espessura do osso cortical do fêmur (nas duas setas inferiores) e osteopenia no trocânter maior (seta superior) devido ao *stress-shielding*. 28

Figura 3.2 - Radiografias da prótese ortopédica em um paciente (a) antes e (b) após a fratura da prótese. 29

Figura 3.3 – Imagem de uma radiografia que mostra a falha de um implante de aço inoxidável dentro de um paciente. 30

Figura 3.4 - Fotografias de implante de aço 316L após um tempo médio de uso de 13 anos com corrosão superficial no material retirado do paciente (a) prótese do tipo Charnley (b) prótese do tipo Müller. 32

Figura 3.5 – Ilustração do mecanismo da corrosão em fresta: (a) no início da corrosão e (b) no estágio mais avançado. 37

Figura 4.1 - Esquema ilustrativo do processo de captura de nêutrons por um núcleo alvo, seguida pela emissão de raios gama. 46

Figura 5.1 – Sistema montado para preparo da solução de SBF. 62

Figura 5.2 - Fotografia da célula eletroquímica utilizada para avaliação da resistência à corrosão da liga ISO 5832-1. Identificação das partes da célula: (1) e (2) eletrodo de trabalho, (3) e (4) contra eletrodo, (5) eletrodo de referência e (B) bastão polimérico. 66

Figura 5.3 - Fotografias do arranjo para ensaios eletroquímicos da liga ISO 5832-1 com o sistema da gota séssil sendo (a) fotografia do arranjo completo montado (b) fotografia que mostra a ponta da seringa em que há uma gota na ponta desta seringa que está em contato com a amostra (c) e (d) ampliação do arranjo experimental. 67

Figura 5.4 – Fotografia da liga ISO 5832-1 sendo cortada para obter nas dimensões de 1 cm x 1 cm x 1 mm 68

Figura 5.5 - Fotografias dos materiais utilizados no ensaio de citotoxicidade: (a) preparo do extrato da amostra de aço inoxidável, (b) e (c) microplacas preparadas para o ensaio propriamente dito. 73

Figura 5.6 - Fotografia dos extratos diluídos em série. 73

Figura 5.7 – Fotografia mostrando o procedimento da adição do corante vermelho neutro nos poços da microplaca 74
Figura 5.8 – Fotografias obtidas no microscópio óptico invertido das (a) células controle e (b) das células que ficaram em contato com o extrato da liga de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 75
Figura 5.9 - Fotografias do ensaio de citotoxicidade: (a) microplaca completa para análise quantitativa (b) espectrofotômetro com leitor de ELISA. 76
Figura 6.1 - Valores de |Índice Z| ou |Zscore| para os materiais de referência certificados B.C.S/S.S No. 467 de aço inoxidável austenítico e NIST SRM 363 Chromium-Vanadium Steel (modified). 82
Figura 6.2 - Micrografias (a) e (b) obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) na superfície da liga ISO 5832-1 (não submetida ao ensaio de corrosão) sem ataque eletrolítico. 87
Figura 6.3 – Micrografia das inclusões ricas em Al sobre a superfície da liga ISO 5832-1 com análise de EDS. 88
Figura 6.4 – Micrografia da inclusão rica em Si na superfície da liga ISO 5832-1 com análise pela EDS. 89
Figura 6.5 - Micrografias obtidas por microscopia óptica na superfície da liga ISO 5832-1 (não submetida ao ensaio de corrosão) após ataque eletrolítico com ácido oxálico: (a) aumento de 200x, (b) aumento de 500x. 89
Figura 6.6 - Micrografias (a) e (b) obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) na superfície da liga ISO 5832-1 (não submetida ao ensaio de corrosão) após ataque eletrolítico com ácido oxálico. 90
Figura 6.7 - Curvas da variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do aço inoxidável ISO 5832-1 nas soluções de NaCl, SBF e PBS usando uma célula eletroquímica convencional. 91
Figura 6.8 - Curvas de polarização anódica para o aço ISO 5832-1 em soluções de NaCl, SBF e PBS com uso de uma célula eletroquímica convencional. 93
Figura 6.9 - Micrografias obtidas por MEV das superfícies da liga ISO 5832-1 após ensaio de corrosão eletroquímica usando solução de NaCl. Em (a) superfície com corrosão em fresta devido ao contato com o bastão, (b) ampliação da região ramificada em (a). 95
Figura 6.10 - Micrografias obtidas por MEV de uma região corroída nas superfícies da liga ISO 5832-1 polida após ensaio de polarização em solução de SBF: (a) região

da superfície do aço ISO 5832-1 com corrosão. (b) Aumento da região corroída da Figura 6.10 (a). 95
Figura 6.11 - Micrografias obtidas por MEV de uma região corroída na superfície da liga ISO 5832-1 polida após ensaio de polarização em solução de SBF: (a) região da superfície da liga 5832-1 corroída. (b) e (c) ampliação da região corroída da Figura 6.11 (a). 96
Figura 6.12 - Micrografias obtidas por MEV das superfícies de outra região do aço inoxidável ISO 5832-1 após o ensaio eletroquímico em NaCl. (a) Superfície do aço ISO 5832-1 que mostra corrosão por pite. (b) Região interna do pite. 96
Figura 6.13 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de uma região corroída na superfície da liga ISO 5832-1 polida após ensaio de polarização em solução de PBS: (a) região da superfície da liga com corrosão, (b) ampliação da região corroída.....97
Figura 6.14- Micrografias obtidas por MEV de uma região corroída na superfície da liga ISO 5832-1 polida, após ensaio de polarização em solução de PBS: (a) micrografia de uma região da superfície do aço ISO 5832-1 com corrosão. (b) ampliação da região corroída da Figura 6.14 (a). 97
Figura 6.15 - Micrografias obtidas por microscopia óptica da superfície da liga ISO 5832-1 submetida ao ensaio de corrosão eletroquímica em NaCl e posterior ataque eletrolítico: (a) superfície da corrosão em fresta devido ao contato com o bastão, (b) aumento da Figura 6.15 (a). 99
Figura 6.16 - Micrografias obtidas por microscopia óptica da superfície de uma região da liga ISO 5832-1 submetida ao ensaio de corrosão em SBF e posterior ataque eletrolítico (a) região da superfície do aço ISO 5832-1 com corrosão. (b) Aumento da região corroída da Figura 6.16 (a).....99
Figura 6.17 - Micrografias obtidas por microscopia óptica da superfície da região corroída da liga ISO 5832-1 submetida ao ensaio de corrosão em PBS e posterior ataque eletrolítico: (a) região da superfície da liga com corrosão. (b) com aumento da região corroída da Figura 6.17 (a).....99
Figura 6.18 - Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia por dispersão de energia (EDS) da superfície da liga ISO 5832-1 após a corrosão em PBS (a) região da matriz; (b) região da corrosão.....101

Figura 6.19 - Mapa da composição de elementos da superfície da liga ISO 5832-1 após a corrosão em PBS utilizando EDS acoplado no MEV.....101
Figura 6.20 – Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do aço inoxidável ISO 5832-1 para soluções de NaCl, SBF e PBS utilizando uma minicélula com sistema de gota séssil não convencional. ...102
Figura 6.21 - Curvas de polarização anódica para o aço ISO 5832-1 obtidas em soluções de NaCl, SBF e PBS utilizando uma célula com sistema de gota séssil não convencional.....103
Figura 6.22 – Micrografias das superfícies da liga ISO 5832-1 da microscopia eletrônica de varredura (MEV) antes do ensaio de corrosão por imersão: (a) da face F2 antes da imersão em NaCl, com aumento de 100x, (b) da face F1 antes da imersão em SBF, com aumento de 100x, (c) da face F3, antes da imersão em PBS com aumento de 500x.....105
Figura 6.23 – Micrografias da microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies da liga ISO 5832-1 após ensaio de corrosão: (a) da face F2 da liga após imersão em NaCl, com aumento de 80x. (b) da face F1 da liga após ensaio de imersão em SBF com aumento de 100x. (c) da face F3 da liga após o ensaio de imersão em PBS, com um aumento de 100x. Tempo de imersão = 9 meses, a temperatura ambiente, sem agitação da solução, relação volume da solução/área exposta = 0,040 ml mm^{-2}.....105
Figura 6.24 – Curvas de viabilidade celular do aço inoxidável ISO 5832-1 do ensaio de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro.....111

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1– Lista de elementos encontrados no corpo humano. 25
Tabela 3.2 - Proporção, em porcentagem, dos fluidos corpóreos em indivíduos. 26
Tabela 3.3 – Concentrações, em mEq l^{-1}, de cátions e de ânions presentes nos fluidos corpóreos. 26
Tabela 5.1 - Especificação da composição elementar da liga ISO 5832-1. 52
Tabela 5.2 - Dados das soluções padrão e das massas dos elementos utilizadas na análise por ativação das amostras. 54
Tabela 5.3 – Dados nucleares dos radioisótopos utilizados nas irradiações de curta duração com nêutrons térmicos. 56
Tabela 5.4 – Dados nucleares dos radioisótopos identificados nas amostras das irradiações de 1 h de duração. 58
Tabela 5.5 - Reagentes químicos utilizados no preparo das soluções corpóreas simuladas (SBF, PBS e NaCl) 60
Tabela 5.6 - Reagentes químicos utilizados no preparo da solução de SBF na ordem em que foram utilizados, recipientes utilizados nas pesagens ou medida de volume e quantidades pesadas para preparo de 1000 ml. 61
Tabela 5.7 - Dados das soluções padrão e das massas de elementos dos padrões sintéticos utilizados na análise dos produtos de corrosão. 70
Tabela 6.1 - Frações mássicas de elementos obtidos no material de referência certificado B.C.S/S.S No. 467 de aço inoxidável austenítico. 79
Tabela 6.2 - Frações mássicas de elementos obtidos no material de referência certificado 363 Chromium-Vanadium Steel (modified). 81
Tabela 6.3 – Frações mássicas de elementos obtidos na liga de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 utilizando a NAA. 83
Tabela 6.4 – Limites de detecção e de quantificação dos elementos na análise por ativação com nêutrons do aço inoxidável ISO 5832-1. 86
Tabela 6.5 – Frações mássicas de elementos obtidos para a liga ISO 5832-1 por meio da WD XRFS e da NAA. 86
Tabela 6.6 - Dados eletroquímicos de: potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_{pite}), diferença de potencial do início da nucleação de pites até a quebra do filme passivo (ΔE) para a liga ISO 5832-1. 104

Tabela 6.7 - Concentrações médias de elementos obtidas na solução de referência certificada ICP IV Certipur. 106
Tabela 6.8 - Concentrações de Co, Cr, Fe e Ni (em µg ml^{-1}) das análises dos brancos das soluções corpóreas simuladas de SBF e PBS do ensaio de corrosão eletroquímica 107
Tabela 6.9 - Concentrações de elementos, em µg ml^{-1}, dos produtos de corrosão nas soluções de SBF e PBS dos ensaios eletroquímicos usando uma célula do sistema convencional. 108
Tabela 6.10 – Concentrações de Co, Cr e Fe (em µg ml^{-1}) das análises dos brancos das soluções corpóreas simuladas de SBF, NaCl e PBS do ensaio de imersão. 109
Tabela 6.11 - Concentrações de elementos, em µg ml^{-1}, nos produtos de corrosão presentes nas soluções simuladas corpóreas, SBF, NaCl e PBS dos ensaios de imersão. Condições experimentais: tempo de imersão = nove meses, a temperatura ambiente, sem agitação da solução e relação volume da solução/área exposta=0,040 ml mm^{-2} 110
Tabela 6.12 – Limites de detecção e de quantificação dos elementos na NAA dos produtos de corrosão das soluções corpóreas. 110

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 18

1.1 Conceito e justificativas sobre o desenvolvimento da pesquisa 18

1.2 Análise da liga de aço inoxidável ISO 5832-1 e estudo sobre sua corrosão 19

2 OBJETIVOS 22

2.1 Objetivo geral 22

2.2 Objetivos específicos 22

3 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE BIOMATERIAIS METÁLICOS E SOBRE A SUA CORROSÃO 23

3.1 Mercado de biomateriais 23

3.2 Classificação e resposta biológica de biomateriais 24

3.3 Características das ligas de aços inoxidáveis 31

3.4 Citotoxicidade de biomateriais 34

3.5 Resistência à corrosão de biomateriais 35

3.6 Análise de ligas metálicas e de seus produtos de corrosão 41

4 METODOLOGIA DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS 44

4.1 Considerações gerais sobre análise por ativação com nêutrons 44

4.2 Tipos de análise por ativação com nêutrons 44

4.3 Princípio da análise por ativação com nêutrons 46

4.4 Aplicações da análise por ativação com nêutrons, suas vantagens e limitações ..50

5 PARTE EXPERIMENTAL 52

5.1 Materiais da amostra da liga de aço inoxidável ISO 5832-1 e de referência certificados 52

5.1.1 Amostra da liga de aço inoxidável ISO 5832-1 52

5.1.2 Materiais de referência certificados 53

5.1.3 Preparação de padrões sintéticos de elementos para análise por ativação com nêutrons (NAA) de amostras de ligas 53

5.2 Procedimento da análise por ativação com nêutrons (NAA) 54

5.2.1 Procedimento para análise por meio da Com relação aos dois procedimentos de determinação de Mn por meio de tempos distintos de irradiação de curta duração 55

5.2.2 Procedimento da análise por ativação com nêutrons térmicos por meio das irradiações de uma hora de duração 57

5.3 Procedimento da análise da liga ISO 5832-1 pela espectrometria de fluorescência de raios X (XRFS) 59

5.4 Procedimentos de ensaios de corrosão para a liga ISO 5832-1 59

5.4.1 Preparação das soluções corpóreas simuladas 59

5.4.2 Procedimento do ensaio eletroquímico de corrosão da liga ISO 5832-1 usando uma célula eletroquímica convencional.....65

5.4.3 Procedimento do ensaio eletroquímico de corrosão do aço inoxidável ISO 5832-1 usando uma minicélula com um sistema de gota séssil 67

5.4.4 Procedimento dos ensaios de imersão da liga ISO 5832-1 em soluções corpóreas simuladas 68

5.5 Procedimentos da análise dos produtos de corrosão da liga ISO 5832-1 pela análise por ativação com nêutrons 69

5.6 Procedimento para exame da microestrutura da liga ISO 5832-1 e das ligas após ensaio de corrosão eletroquímica utilizando célula convencional 71

5.6.1 Procedimento do ataque eletrolítico na liga ISO 5832-1 sem corrosão.....71

5.6.2 Procedimento do ataque eletrolítico na liga ISO 5832-1 após corrosão eletroquímica utilizando um sistema convencional 72

5.7 Procedimento do ensaio de citotoxicidade da liga de aço inoxidável ISO 5832-1 72

5.8 Tratamento dos dados obtidos nas determinações de elementos 76

5.8.1 Determinação de limites de detecção e de quantificação de elementos 77

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO 79

6.1 Resultados das determinações de elementos em ligas metálicas pelo método de análise por ativação com nêutrons 79

6.1.1 Frações mássicas de elementos nos materiais de referência certificados 79

6.1.2 Frações mássicas de elementos obtidas na liga de aço inoxidável ISO 5832-1 83

6.2 Frações mássicas de elementos obtidas para a liga de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 pela espectrometria de fluorescência de raios X (XRFS).....86

6.3 Resultados das análises da superfície da liga ISO 5832-1 antes da corrosão e de sua microestrutura obtidos por microscopia óptica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....87

6.4 Resultados dos ensaios de corrosão da liga ISO 5832-1 91

6.4.1 Resultados de ensaios eletroquímicos do aço inoxidável ISO 5832-1 91

6.4.2 Resultados dos ensaios da corrosão por meio da imersão da liga ISO 5832-1 em soluções corpóreas simuladas 104

6.5 Resultados das análises da solução de referência certificada multielementar ICP multi element standard solution IV CERTIPUR e das amostras de produtos de corrosão dos ensaios eletroquímicos e por imersão. 106

6.5.1 Resultados das determinações de elementos na solução de referência certificada multielementar ICP multi element standard solution IV CERTIPUR.....106

6.5.2 Resultados das determinações de elementos nos produtos de corrosão dos ensaios eletroquímicos da liga ISO 5832-1 usando uma célula de um sistema convencional 107

6.5.3 Resultados das determinações de elementos nos produtos de corrosão dos ensaios de imersão da liga ISO 5832-1 em soluções corpóreas simuladas 109

6.6 Resultados do ensaio de citotoxicidade da liga ISO 5832-1 111

7 CONCLUSÕES 112

8 TRABALHOS FUTUROS.....115

9 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 116

10 APÊNDICES.....130

1 INTRODUÇÃO

1.1 Conceito e justificativas sobre o desenvolvimento da pesquisa

Biomateriais são definidos pelos Institutos Nacionais de Saúde (NIH) dos Estados Unidos da América (EUA) como:

> "todas as substâncias, exceto fármacos, de origem natural ou sintética e que podem ser usadas durante qualquer período de tempo, como um todo ou parte dos sistemas que tratam, aumentam ou substituem tecidos, órgãos ou funções do corpo para manter ou melhorar a qualidade de vida" (NIH, 1982, p. 1).

BINYAMIN et al. (2006) relataram que, diversas definições vêm sendo utilizadas para biomateriais, entretanto, a definição dos NIH é comumente a mais aceita.

Devido à grande variedade de dispositivos e de materiais que vêm sendo desenvolvidos para o tratamento de doenças e lesões, o conceito de biomateriais tem se ampliado consideravelmente conforme abordado por PARIDA et al. (2012).

O mercado de biomateriais movimentou, ao nível mundial, 94 bilhões de dólares no ano de 2012, enquanto que, no ano de 2017 a expectativa de movimentação financeira foi de 134,3 bilhões de dólares (PRASAD et al., 2017). Esses fatos indicam o amplo crescimento econômico do mercado dos biomateriais e, portanto, há necessidade de estudos sobre esta classe de materiais.

Sobre a perspectiva do mercado brasileiro de biomateriais (que são amplamente utilizados em tratamentos cardiovasculares, ortopédicos, urológicos e de feridas e em sistemas de liberação de fármacos), a Global Health Intelligence e a A to Z Research previram uma taxa composta de crescimento anual de 18,3 % entre os anos 2017 e 2022, com uma demanda de 1,89 bilhões de dólares em 2016, e de acima de 5,18 bilhões de dólares em 2022 (GHT, 2018; A to Z RESEARCH, s.d.).

Segundo PIRES et al. (2015) o mercado de biomateriais está em crescimento muito acentuado principalmente devido aos fatores como o envelhecimento da população mundial com o aumento da expectativa de vida, do poder aquisitivo, do padrão de vida e melhorias tecnológicas para tratamento de doenças anteriormente consideradas como não tratáveis.

Consequentemente, hoje os temas de projetos envolvendo biomateriais têm sido de caráter multidisciplinar e de grande interesse aos pesquisadores das áreas de medicina, odontologia, química, materiais e da engenharia de materiais.

Diante desta perspectiva da alta demanda de biomateriais e a importância em desenvolver novos tipos ou aprimorar os que já estão em uso, julgou se de grande interesse fazer um estudo sobre um biomaterial muito utilizado pela população. No Brasil, implantes metálicos estão entre os mais utilizados pelo órgão governamental do Sistema Único de Saúde (SUS) para atender a maior parte da população brasileira.

Dentre os diversos biomateriais metálicos foi decidido estudar neste trabalho a liga de aço inoxidável austenítico AISI 316L, produzida de acordo com a norma ISO 5832-1 (ISO, 2007), que é utilizada principalmente para atender a alta demanda nas próteses ortopédicas no Brasil. Este aço inoxidável 316L produzido segundo a norma ISO 5832-1 apresenta na sua composição de 17 a 19 % de Cr, 13 a 15 % de Ni, 2,25 a 3% de Mo, além de outros elementos de liga (ISO, 2007).

As vantagens do uso da liga de aço inoxidável ISO 5832-1 estão na sua biocompatibilidade, baixo custo, bom desempenho mecânico e corrosivo em relação às ligas de titânio e de Cr-Co (DEWIDAR et al., 2006).

Os biomateriais metálicos, além de desempenharem a sua função para os quais foram implantados, eles devem apresentar uma superfície apropriada para não serem rejeitados pelo organismo humano, serem resistentes à corrosão e não serem tóxicos. Por sua vez, a resistência à corrosão e a toxicidade dos produtos de corrosão dependem das concentrações dos elementos químicos no material.

Face ao exposto, decidiu-se nesta pesquisa avaliar a composição de elementos presentes na liga de aço inoxidável austenítico 316L produzido de acordo com a ISO 5832-1, bem como a sua toxicidade e a sua corrosão quando utilizado como biomaterial.

1.2 Análise da liga de aço inoxidável ISO 5832-1 e estudo sobre sua corrosão

Os resultados da análise de um biomaterial são de grande interesse para o aprimoramento e desenvolvimento de novos materiais, assim como para as indústrias para uso de matérias primas adequadas para a sua fabricação. Os biomateriais podem conter impurezas de elementos que podem ser prejudiciais ao organismo humano.

Para análise elementar de ligas metálicas têm sido utilizadas diversas técnicas analíticas, tais como: a espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) (YONGA, 2011), espectrometria de absorção atômica (AAS) (SIPOLA et al., 2016), voltametria de varredura (CHIBA et al., 1997), espectrometria de fluorescência de raios X (XRFS) (BERBEL et al., 2019; TIWARI et al., 2001; TOMA et al., 2010), espectrofotometria na região de UV/visível (ACHARYA et al., 2012) e análise

por ativação com nêutrons (NAA) (ACHARYA et al., 2012; SAIKI et al., 2001; CINCU et al., 2007; SHINDE et al., 2017; ZAIDI et al., 1999).

Dentre as várias metodologias analíticas disponíveis para análise elementar de ligas, neste estudo foi utilizada a análise por ativação com nêutrons (NAA) devido às suas numerosas vantagens para análise deste tipo de matriz. Na NAA não é requerida a dissolução da amostra, permite uma determinação multielementar com boa precisão e exatidão dos resultados e apresenta alta sensibilidade para detecção de vários elementos (SHINDE et al., 2017). Além disso, as ligas metálicas não são amostras de fácil dissolução, de modo que, as técnicas analíticas que requerem uma dissolução prévia tornam um trabalho de análise não trivial, além da necessidade do uso de reagentes que podem interferir nos resultados analíticos com a introdução de impurezas. Com o objetivo de comparar e complementar os resultados da análise da liga 5832-1 obtidos pela técnica de NAA, a análise pela espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD XRFS) foi também realizada. Estas análises foram realizadas no Centro de Química e Meio Ambiente (CEQMA) do IPEN.

A espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica muito utilizada nas análises de ligas metálicas devido às vantagens da possibilidade de uma análise multielementar, sem a dissolução de amostras, além da rapidez e facilidade na análise.

A biocompatibilidade de um biomaterial pode ser avaliada por meio de ensaios de toxicidade, os quais podem ser efetuados pelos métodos de testes *in vitro* e *in vivo*. A toxicidade do aço ISO 5832-1 nesta pesquisa foi avaliada por meio de ensaios de citotoxicidade *in vitro* utilizando o método de incorporação do vermelho neutro conforme metodologia descrita no trabalho de ROGERO et al. (2003). Os ensaios de citotoxicidade da liga ISO 5832-1 foram também realizados no CEQMA do IPEN. Segundo o Órgão Internacional de Padronização (International Standard Organization), ISO 10993, o ensaio de citotoxicidade *in vitro* é o primeiro teste utilizado para avaliar a biocompatibilidade de qualquer material para uso em dispositivos biomédicos.

Sobre a avaliação da resistência à corrosão de um biomaterial, estes estudos são realizados por meio se ensaios de corrosão das técnicas eletroquímicas e de imersão. Estes métodos são os mais comumente utilizados e divulgados na literatura (FIGUEIRA et al., 2009; FONSECA et al., 2012; TALHA et al., 2019; BERBEL et al., 2019).

Neste trabalho o comportamento da corrosão do aço inoxidável ISO 5832-1 em diferentes soluções corpóreas simuladas de cloreto de sódio (NaCl), tampão fosfato salino (PBS) e fluído corpóreo simulado (SBF) foi avaliado por meio de ensaios eletroquímicos e

de imersão. Nos ensaios eletroquímicos foram obtidas as curvas de potencial de circuito aberto (OCP, do inglês *Open Circuit Potential*) (ASRI et al., 2017) e de polarização anódica (ASSIS et al., 2003) e estes experimentos foram realizados no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CECTM) do IPEN.

As análises dos produtos de corrosão dos ensaios eletroquímicos e de imersão, para determinação de teores de elementos da liga ISO 5832-1 liberados nas soluções corpóreas simuladas, foram realizadas pelo método de análise por ativação e, as análises das superfícies das ligas expostas à corrosão foram examinadas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Com relação às determinações de elementos nos produtos de corrosão, no Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica do IPEN, diversos estudos foram realizados aplicando a técnica de NAA. ROGERO et al. (2007) determinaram Co e Cr nos produtos de corrosão do aço inoxidável no meio essencial mínimo (MEM) desenvolvido por Harry Eagle (um dos meios de cultura mais utilizados para ensaios *in vitro* para crescimento celular). Em outro trabalho ROGERO et al. (2005) determinaram Co, Fe, Mo e Zn nos produtos de corrosão de aço inoxidável AISI 444. SAIKI et al. (1999) determinaram As Cr, Fe, Ni e Zn nos produtos de corrosão de brincos perfurantes recobertas de ouro.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Esta pesquisa teve como objetivo geral determinar os elementos da liga de aço inoxidável austenítico AISI 316L produzido de acordo com a norma ISO 5832-1, estudar a sua corrosão em diferentes soluções corpóreas simuladas e avaliar a sua toxicidade quando utilizado como biomaterial.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desta pesquisa foram:

a. análise de materiais de referência certificados pelo método de análise por ativação com nêutrons (NAA) para avaliar a exatidão e a precisão dos resultados;
b. análise por ativação com nêutrons da liga de aço inoxidável ISO 5832-1;
c. análise por ativação com nêutrons dos produtos da corrosão, ou seja, das soluções corpóreas simuladas em que a liga ficou exposta nos ensaios de corrosão eletroquímica e de imersão;
d. análise do comportamento da corrosão em diferentes soluções corpóreas simuladas por meio de ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto (OCP) e de polarização anódica;
e. exame das micrografias das superfícies das ligas expostas à corrosão por microscopia eletrônica de varredura;
f. avaliação da toxicidade da liga pelo ensaio de citotoxicidade *in vitro.*

3 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE BIOMATERIAIS METÁLICOS E SOBRE A SUA CORROSÃO

3.1 Mercado de biomateriais

O mercado mundial de biomateriais no final dos anos 80 foi estimado em mais de 5 bilhões de dólares. No ano de 2000 houve um crescimento para 20 bilhões de dólares (HOFFMAN et al., 2004). No ano de 2021 o mercado global de biomateriais foi estimado em 110 bilhões de dólares (MARKET DATA, 2021) com a expectativa de movimentação financeira no ano de 2027 para 297,08 bilhões de dólares (EMERGEN RESEARCH, 2020).

Em relação ao mercado de biomateriais no Brasil, convém salientar que no ano de 2010 foram movimentados 690 milhões de dólares, enquanto que ao nível mundial foram movimentados 25,6 milhões de dólares no ano de 2008 (PIRES et al., 2015).

No mercado de biomateriais, as aplicações em implantes ortopédicos têm sido as mais bem-sucedidas proporcionando maior impacto econômico em vendas mundiais em comparação a outros tipos de aplicações. No Brasil, em 2009, as aplicações de implantes ortopédicos representaram 37,5 % do mercado total de biomateriais demonstrando maior sucesso econômico dentre os tipos de biomateriais, devido às aplicações cardiovasculares representarem 36 % do total (PIRES et al., 2015). No ano de 2011, no Brasil, as cirurgias ortopédicas atingiram um número próximo de 300 mil ao ano segundo referências do Sistema Único de Saúde, porém este número foi bem menor que as cirurgias realizadas em adultos nos EUA (PIRES et al., 2015). Segundo PIRES et al. (2015) esta demanda menor foi devido à dificuldade ao acesso dos implantes ortopédicos aos pacientes e hospitais pelo alto custo dos materiais implantáveis.Em um trabalho publicado por SANSONE et al. (2013), estes pesquisadores salientaram que nos últimos 30 anos houve uma grande melhoria na qualidade de vida de milhões de indivíduos que realizaram a cirurgia ortopédica proporcionando o restauro da mobilidade ao paciente, além de aliviar a dor.

Com relação aos números globais dos biomateriais, em 2013 foram utilizados cerca de 1 bilhão de cateteres, 150 milhões de lentes de contato e 7 milhões de lentes intraoculares (RATNER et al., 2013). Além disso, por ano são comercializadas de 1 a 2,5 milhões de unidades de biomateriais aplicados em próteses de quadril, joelho e ombro, tubos auriculares e dispositivos intrauterinos, dispositivos para hemodiálise e oxigenação sanguínea, parafusos e placas de fixação óssea, *stents* cardiovasculares; e de 20000 a 700000 unidades de outros dispositivos e implantes constituídos por marca passos,

válvulas cardíacas, implantes de mama, desfibriladores implantáveis, prótese coclear, telas para cirurgia de hérnia discos, próteses para vasos sanguíneos, e dispositivos de fusão para coluna vertebral (RATNER et al., 2013).

Com a crescente utilização dos biomateriais torna-se cada vez maior a necessidade de testar ou melhorar as propriedades destes materiais já existentes, bem como encontrar novos materiais com novas propriedades benéficas com custos mais baixos para suprir a crescente demanda do mercado.

3.2 Classificação e resposta biológica de biomateriais

Os biomateriais podem ser classificados como sendo de origem natural ou sintética. HOFFMAN et al. (2004) relataram que dentre os de origem natural estão o colágeno, as cartilagens, os ossos, a quitosana, e os corais; enquanto que os sintéticos podem ser metais, polímeros, cerâmicas e compósitos.

Com relação ao termo biomaterial, no Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) utiliza os termos produtos para a saúde e produtos de saúde implantáveis nos quais estão incluídos os biomateriais (ANVISA, 2018). Segundo SOARES (2005), os biomateriais constituem uma importante parte de cerca de 300 000 produtos da saúde.

Para a escolha de um biomaterial ideal para uma devida aplicação no corpo deve-se levar em consideração a resposta biológica causada pelo material nos tecidos corpóreos. Desta maneira, os biomateriais têm sido classificados de acordo com estas respostas biológicas que podem ser: bioinertes, biotolerantes, bioativos e bioreabsorvíveis.

Um biomaterial bioinerte não ocasiona reação entre o implante e o organismo e estes tipos de implantes estão em contato direto com o tecido receptor (PIERRETI, 2012). Como exemplos de biomateriais bioinertes têm se o titânio, alumina e zircônia. Os biomateriais biotolerantes são os implantes que não são rejeitados e são envolvidos por uma camada de tecido fibroso (ROCHA, 2010). Entre os exemplos de biomateriais biotolerantes estão os aços inoxidáveis, as ligas de Co-Cr e os polímeros sintéticos. No caso dos biomateriais bioativos segundo ROCHA (2010, p. 7):

> "os biomateriais bioativos são aqueles materiais que permitem a formação de um novo osso e a troca de íons com o tecido, conduzindo as ligações químicas na interface osso-implante, sem que ocorra o encapsulamento fibroso".

Exemplos destes materiais bioativos são: hidroxiapatita (HAp) e biovidros (PIRES et al., 2015). Os biomateriais bioreabsorvíveis sofrem lentamente a degradação por

ações químicas ou biológicas e são gradualmente substituídos por células em crescimento (PIRES et al., 2015). Um exemplo deste biomaterial bioreabsorvível é o fosfato tricálcico (TCP) (PIRES et al., 2015).

Todo biomaterial antes de ser aplicado nos pacientes é submetido a vários testes mecânicos, físicos, químicos, eletroquímicos, de toxicidade e também deve apresentar as propriedades de biofuncionalidade, biocompatibilidade, ou seja, adequadas propriedades mecânicas, de resistência à corrosão e ser esterilizável.

A biocompatibilidade é uma propriedade que está relacionada diretamente ao comportamento de resistência à corrosão do biomaterial nos fluidos corpóreos. Como a corrosão de biomateriais ocorre em meios aquosos, o processo de dissolução de metais ocasiona a liberação de íons metálicos para o organismo humano.

Como neste trabalho os ensaios da corrosão da liga foram realizados *in vitro* usando diferentes soluções corpóreas simuladas de NaCl, tampão fosfato salino (PBS) e fluido corpóreo simulado (SBF), a seguir, estão descritas de maneira resumida sobre as soluções que compõem os fluidos corpóreos.

Para se ter uma ideia dos elementos presentes no organismo humano, na Tabela 3.1, são apresentadas as frações mássicas de elementos químicos (SEELEY et al., 2003).

Tabela 3.1– Lista de elementos encontrados no corpo humano.

Elementos	Fração mássica, %	Elementos	Fração mássica, %
C	18,5	Na	0,2
Ca	1,5	O	65,0
Cl	0,2	P	1,0
H	9,5	S	0,3
K	0,4	Elementos traço	
Mg	0,1	(Co, Cr, Cu, F, Fe,	< 0,01
N	3,3	I, Mn, Mo, Se e Zn)	

Fonte: SEELEY et al., 2003.

A proporção do peso corporal composta por água é de aproximadamente 60 % em um homem adulto, de 50 % em mulheres e de 75 % em recém-nascidos (SEELEY et al., 2003). Os principais fluidos corpóreos são o líquido extracelular e o líquido intracelular, e a soma destes líquidos é igual ao total da água corporal (SEELEY et al., 2003). O líquido extracelular fica localizado fora das células do corpo e a sua composição é constituída pelo plasma e pelo fluido intersticial, enquanto que o líquido intracelular é o líquido que está no interior de vários trilhões de células do corpo e que são responsáveis por aproximadamente 40 % do peso corporal total (SEELEY et al., 2003).

Na Tabela 3.2 são apresentadas as quantidades aproximadas dos fluidos corpóreos em indivíduos de diferentes faixas etárias e sexos.

Tabela 3.2 - Proporção, em porcentagem, dos fluidos corpóreos em indivíduos.

Indivíduos	Água total no corpo	Líquido intracelular	Líquido extracelular		
			Plasma	Intersticial	Total
Recém-nascidos	75	45	4	26	30
Homens adultos	60	40	5	15	20
Mulheres adultas	50	35	5	10	15

Fonte: SEELEY et al., 2003.

A corrosão dos metais é acelerada por íons aquosos. Os fluidos corpóreos são constituídos de oxigênio dissolvido, hidróxidos, íons cloreto (que são altamente corrosivos (ASSIS et al., 2003), proteínas (que dependendo de suas concentrações acarretam grande influência sobre a corrosão nos implantes metálicos (TALHA et al., 2019), grandes quantidades de sódio, outros eletrólitos como bicarbonato e pequenas quantidades de potássio, cálcio, magnésio, fosfatos, sulfatos, aminoácidos e plasma (MUDALI et al., 2003a). As concentrações aproximadas de cátions e ânions presentes nos fluidos corpóreos intracelulares e extracelulares são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Concentrações, em mEq l^{-1}, de cátions e de ânions presentes nos fluidos corpóreos.

Cátions	Plasma	Líquido intersticial	Líquido intracelular*
Sódio (Na^+)	153,2	145,1	12,0
Potássio (K^+)	4,3	4,1	150,0
Cálcio (Ca^+)	3,8	3,4	4,0
Magnésio (Mg^+)	1,4	1,3	34,0
Total	162,7	153,9	200,0
Ânions	**Plasma**	**Líquido intersticial**	**Líquido intracelular***
Cloreto (Cl^-)	111,5	118,0	4,0
Bicarbonato (HCO_3^-)	25,7	27,0	12,0
Fosfato (HPO_4^{-2} + HPO_4^-)	2,2	2,3	40,0
Proteína	17,0	0,0	54,0
Outros	6,3	6,6	90,0
Total	162,7	153,9	200,0

*valor referente ao músculo esquelético.
Fonte: SEELEY et al., 2003.

Os fluidos corpóreos apresentam um valor de pH de 7,2 a 7,4 na temperatura de 37 ºC (CHEN et al., 2015). No entanto, quando há inflamação devido a uma cirurgia ou

lesão, causada por secreções de células inflamatórias, o valor de pH do fluido corporal pode diminuir para um valor de 3 a 4 (SUMITA et al., 2003).

A biofuncionalidade é um conjunto de propriedades que os biomateriais devem apresentar e está relacionada ao comportamento funcional do biomaterial implantado no organismo, ou seja, este parâmetro avalia a eficiência do dispositivo em desempenhar a função para substituir de forma semelhante o tecido ou estrutura que estava constituída no corpo humano (MENDES et al., 2019). A biofuncionalidade também depende do tempo em que o biomaterial irá desempenhar a função de maneira adequada no organismo humano. Portanto, os biomateriais também podem ser classificados em função do tempo em que estiverem implantados. Assim, biomateriais que desempenham as suas funções por um longo período de tempo são classificados como biomateriais permanentes, e aqueles que desempenham as suas funções em um curto período de tempo são biomateriais temporários.

Os biomateriais metálicos permanentes mais utilizados são os aços inoxidáveis (316L), ligas de cobalto-cromo (Co-Cr) e de titânio, aplicados principalmente para fixação de fraturas (PRASAD et al., 2017). Entre os biomateriais temporários estão as ligas a base de Mg (Mg puro, liga de Mg-Ca e liga de Mg-Zn), a base de Fe (Fe puro, ligas Fe-Mn) e a base de Zn (puro e suas ligas) (ZHENG et al., 2014).

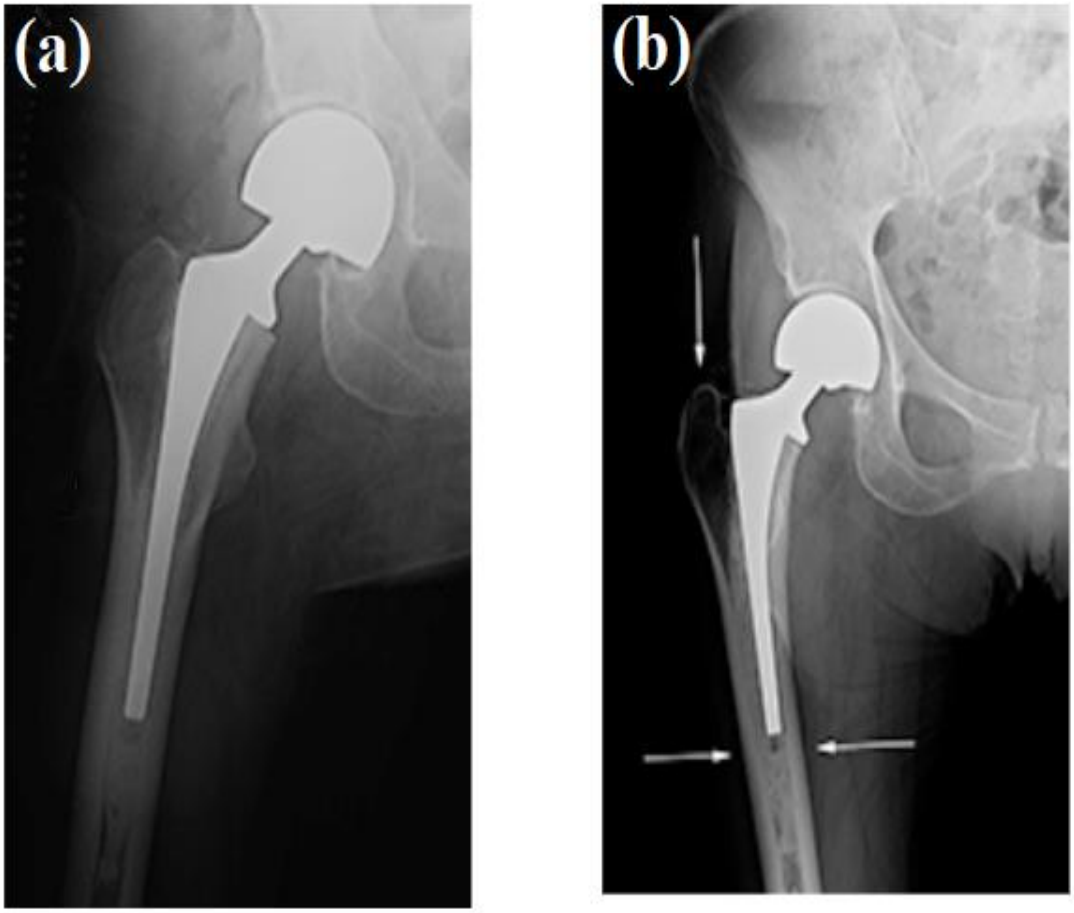
Os implantes ortopédicos estão sujeitos às condições agressivas em termos de corrosão, desgaste e de carga mecânica. Esta classe dos metais e ligas se destaca por apresentar excelente desempenho mecânico como da alta resistência à fratura e fadiga. Consequentemente os biomateriais metálicos têm sido muito utilizados nos componentes estruturais, parafusos, implantes dentários, além da aplicação em *stents* (PIRES et al., 2015).

A desvantagem de alguns biomateriais metálicos é devido aos seus altos valores de módulos de elasticidade em relação ao osso humano. Por exemplo, o aço inoxidável 316L apresenta um módulo de elasticidade (razão entre a tensão aplicada e a deformação) de 210 GPa, enquanto que o osso humano apresenta um módulo de 30 GPa (ESTAMBASSE, 2015).

A diferença do módulo de elasticidade entre o implante e o osso humano pode provocar *stress-shielding* devido à distribuição desproporcional das cargas mecânicas que acarreta na diminuição da densidade óssea ao redor do implante (BRANDÃO e VIANA, 2017). A tensão mecânica aplicada nas regiões do implante e do osso é distribuída em quantidades diferentes. Na região com maior carga mecânica (região do implante) ocorre a

deposição de matéria óssea e o contrário também acontece simultaneamente. Isto é, no local onde recebe a menor tensão mecânica ocorre uma diminuição da massa óssea devido à pouca carga aplicada sobre o osso (BRANDÃO e VIANA, 2017). Na Figura 3.1 é possível verificar as consequências para a estrutura óssea devido ao *stress-shielding*. Assim, as aplicações de cargas mecânicas sobre a região implantada acarretam em modificações no osso em relação ao seu tamanho, forma e estrutura (DINIZ et al., 2005). A proporcionalidade de cargas distribuídas entre o metal e o osso é obtida por meio de um biomaterial que apresenta um valor de módulo de elasticidade próximo ao do osso.

Figura 3.1 - Radiografias da prótese de quadril de um paciente de 69 anos: (a) radiografia após a cirurgia e (b) após 5 meses. É possível verificar a redução da espessura do osso cortical do fêmur (nas duas setas inferiores) e osteopenia no trocânter maior (seta superior) devido ao *stress-shielding*.

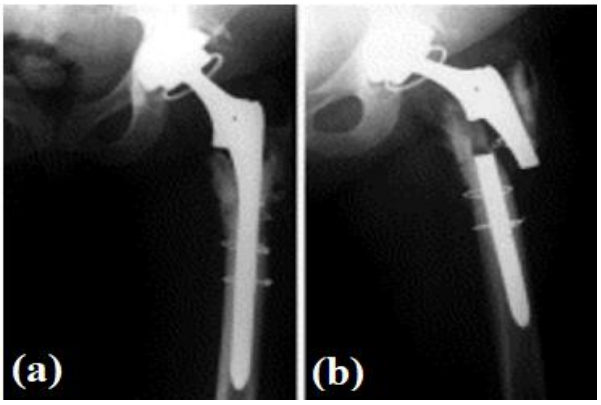


Fonte: HUNTER e TALJANOVIC, s.d.

Além do *stress-shielding*, a diferença do módulo elástico entre o implante e o osso pode gerar, após certo tempo de uso, algumas falhas mecânicas como a da mobilidade

do implante ortopédico no quadril e da possível fratura do implante (BARRABÉS et al., 2008). Na Figura 3.2 é possível visualizar a fratura de uma prótese ortopédica.

Figura 3.2 - Radiografias da prótese ortopédica em um paciente (a) antes e (b) após a fratura da prótese.



Fonte: MACEDO, s.d.

Também tem sido verificado, nos implantes ortopédicos de aço 316L removidos de alguns pacientes, que as ligas apresentaram desgaste, corrosão e danos significativos ao tecido circundante enquanto estiveram implantadas no corpo humano (AKSAKAL et al., 2004).

AKSAKAL et al. (2004) analisaram seis implantes metálicos ortopédicos que foram retirados dos pacientes devido às falhas nos implantes provocadas por processos de desgaste. Foram analisadas as ligas 17Cr-14Ni, 15Cr-10Ni-15Nb, 17Cr-15Ni-3Mn, Ti-6Al-4V e duas ligas de aço 316L. O intervalo de tempo em que estes materiais estiveram implantados nos pacientes foi de 1 a 7 anos. Por meio das análises pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram verificadas que 42 % das falhas dos implantes ocorreram devido à corrosão do tipo erosão, 16,5 % devida às inclusões e lacunas de tensão (*stress gaps*) que podem ter provocada a fadiga do material, 16,5 % apresentaram traços de impurezas e 25 % das falhas foram devidas à ocorrência de fratura dúctil. Por meio destas análises foi concluído que as causas para as falhas nos implantes foram devido ao ataque corrosivo, fabricação inadequada e fadiga.

TAVARES et al. (2010) analisaram as causas para as falhas de sete implantes de aço inoxidável austenítico. A principal falha destes implantes foi devido ao mecanismo de falha por fadiga ocasionada pela carga mecânica que foi iniciada nos furos das placas por causa de um acabamento superficial pobre da usinagem da liga. A corrosão em fresta e

o atrito no contato do parafuso/placa também facilitaram a nucleação de frestas na superfície, local onde pode ocorrer susceptibilidade de falha por fadiga. Estes pesquisadores sugerem que uma maior resistência à fadiga do aço 316L pode ser obtida por meio de um melhor acabamento superficial, a utilização de eletropolimento que reduz a rugosidade perto dos furos das placas de compressão e também a nitretação da superfície.

MUDALI et al. (2003b) e TAVARES et al. (2010) relataram que mesmo que o aço inoxidável 316L seja aplicado como implante temporário não há garantia de ausência de falhas em implantes ortopédicos. Segundo CHEN et al. (2015) a falha do implante dentro do paciente pode ocorrer ao longo de um período de meses até de anos. Na Figura 3.3 pode ser vista a radiografia de um implante que apresentou falha dentro do paciente.

Figura 3.3 – Imagem de uma radiografia que mostra a falha de um implante de aço inoxidável dentro de um paciente.

Fonte: TAVARES et al., 2010

É importante ressaltar que a maioria dos implantes não apresentam falhas durante o tempo em que estão implantadas. Os casos em que há necessidade da retirada do

material por meio de cirurgias são raros. De acordo com POHLER[1] (1986, citado por AKSAKAL et al., 2004, p. 19) e DUMPLETON e MILLER[2] (1993, citado por AKSAKAL et al., 2004, p. 19) existem possibilidades de falhas prematuras nos implantes devido aos fatores de escolha do material, da forma como o material foi fabricado, dos procedimentos médicos, complicações pós-operatórias e mal-uso do implante pelo próprio paciente.

3.3 Características das ligas de aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas à base de Fe que apresentam uma composição de pelo menos 12 % de Cr e podem conter na sua composição outros elementos que são adicionados ao material para adquirir outras propriedades a serem vantajosas para uma determinada aplicação (SUMITA et al., 2004).

No mercado de aços inoxidáveis existem diversos tipos de aços para inúmeras aplicações que vão desde a utilização destas ligas na área espacial, automotiva, em utensílios domésticos, pregos e parafusos, tubulações, cabos, fechaduras e até aplicações em implantes ortopédicos.

Os aços inoxidáveis são classificados conforme a sua microestrutura, composição química e tratamentos térmicos. Estes aços são divididos em: martensíticos, ferríticos, austeníticos, duplex e endurecíveis por precipitação (PIERETTI, 2012).

Os aços inoxidáveis austeníticos são frequentemente empregados na área biomédica devido à sua resistência à corrosão, ductibilidade, biocompatiblidade, ausência de magnetismo, além de ser um material de fácil manuseio e de baixo custo quando comparados com outros tipos de biomateriais metálicos (SUMITA et al., 2004).

Na área médica, estes aços inoxidáveis austeníticos são muito utilizados em placas de fraturas, parafusos (ASRI et al., 2017; DAVIS, 2003), como haste femoral na cirurgia de quadril (FONSECA et al., 2012; DAVIS, 2003), pinos ósseos, próteses totais de articulações, fios, aparelhos ortodônticos fixos, coroas dentárias pré-formadas e em suturas (DAVIS, 2003).

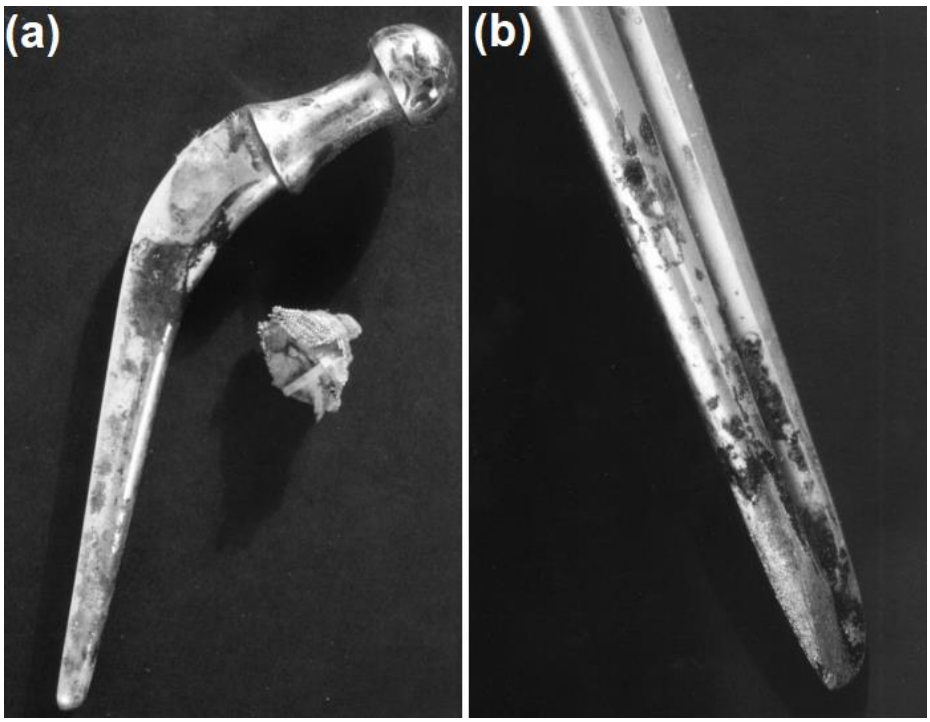
Os biomateriais de aços inoxidáveis têm sido de grande sucesso na área médica para aplicação de implante de quadril (CHEN et al., 2015). A utilização do aço 316 L em

---

[1]POHLER, O. E. M. Failure of Metallic Orthopaedic Implants. ***Materials Characterization***, v. 10, p. 668-694, 1986.
[2]DUMPLETON, J. H.; MILLER, E. H. Failure of Metallic Orthopaedic Implants. ***Metals Handbook***, v. 8, p. 571-580, 1993.

biomateriais permanentes por meio do procedimento ortopédico de artroplastia total de quadril foi iniciado pelo trabalho do Sir John Charnley, e com isso, a aplicação também abrangeu a população jovem que possui uma maior expectativa de vida (CHEN et al., 2015). O design da prótese Charnley consistia de um copo acetabular de polietileno de alta densidade, de uma haste e cabeça femoral de aço inoxidável; e a fixação da prótese ao osso era feita utilizando polimetilmetacrilato (POSPULA, 2004). No entanto, nos estudos como os de ROSTOKER et al. (1978) e WALCZAK et al. (1998) é relatada a incidência de falhas na aplicação do aço inoxidável 316L em aplicações ortopédicas. No trabalho de WALCZAK et al. (1998) foi verificada a corrosão nas próteses do tipo Charnley e Müller. Estas próteses tiveram um uso médio de 13 anos dentro do corpo humano e apresentaram corrosão superficial como pode ser vista na Figura 3.4.

Figura 3.4 - Fotografias de implante de aço 316L após um tempo médio de uso de 13 anos com corrosão superficial no material retirado do paciente (a) prótese do tipo Charnley (b) prótese do tipo Müller.



Fonte: WALCZAK et al., 1998.

As ligas metálicas têm sido apresentadas de diferentes nomenclaturas dependendo da sua classificação seguindo normas para cada aplicação. Como exemplo de algumas destas normas, tem se a da *Society of Automotive Engineers* (SAE), *American Iron and Steel Institute* (AISI), *Unified Numbering System for Metals and Alloys* (UNS) e normas técnicas internacionais (ASTM e ISO).

Conforme já mencionado na presente dissertação foi realizado estudo para o aço AISI 316L com baixo teor de carbono que é aço inoxidável austenítico. As propriedades mecânicas e químicas dos aços inoxidáveis dependem dos elementos adicionados a ele. Como este aço ainda apresenta diversas aplicações e também uma ampla faixa de concentrações de elementos químicos em sua composição tem sido importante especificar as concentrações dos elementos para diferentes aplicações por meio de normas. Estas especificações podem ser por meio de normas da: ASTM A240, ASTM A479, ASTM F138 e ISO 5832-1 (no Brasil: NBR ISO 5832-1). Dentre diversas normas, a norma ISO 5832-1 é aplicada para implantes cirúrgicos.

Segundo BRAGA (2015, p. 169):

> *O aço cirúrgico codificado pela American Society for Testing and Materials (ASTM) como F138/F139 e o identificado pela International Organization for Standardization (ISO) como 5832-1 e pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) como NBR 5832-1, são certificados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) como aços inoxidáveis de utilização em implantes.*

Segundo SABARÁ (2013, p. 18):

> *Os aços inoxidáveis austeníticos são ligas à base de Fe-Cr-Ni e adições, que têm a finalidade de alterar suas propriedades e a microestrutura. Essas ligas têm como microestrutura principal a austenita (γ) com reticulado cúbico de faces centradas (CFC), não magnética e não endurecível por tratamento térmico.*

O aço inoxidável ISO 5832-1 apresenta a seguinte composição química: Cr de 17 a 19 %, Ni de 13 a 15 %, Mo de 2,25 a 3% e demais elementos da liga (ISO, 2007). Os altos teores de Cr proporcionam resistência à corrosão (SUMITA et al., 2004), os de Ni aumentam resistência mecânica, ductibilidade e também a resistência à corrosão (MOREIRA, 2002; OH et al., 2004). Entretanto, o Cr e o Ni são conhecidos como elementos causadores de alergias para os humanos (CHIBA et al., 1997). Além disso, as superfícies das ligas podem apresentar defeitos, impurezas e falta de homogeneidade estrutural devido à variação na sua composição e estes fatores podem interferir na resistência à corrosão favorecendo a troca de elementos do biomaterial para o meio.

Além do Cr e Ni, outros elementos de liga que são adicionados ou removidos de um aço podem promover outras vantagens. Segundo BUSS et al. (2011, p. 3):

> *Durante o processo de fabricação de um aço, a adição de molibdênio, em teores acima de 2%, permite a formação de uma camada de passivação mais resistente a meios salinos agressivos.*

> *Um baixo teor de carbono também inibe a corrosão – na presença de molibdênio, o carbono pode reagir e formar carbonetos de cromo, os quais tendem a precipitar nos contornos dos grãos e enfraquecer a camada de passivação do metal*.

Outro elemento de liga que é adicionado para aumentar a resistência à corrosão é o cobre (MOREIRA, 2002).

Quando a superfície metálica do aço inoxidável está exposta ao ambiente, o Cr reage quimicamente de forma espontânea com o oxigênio do ar formando uma fina película de óxido aderente de cromo (Cr_2O_3) sobre o metal, que é chamada de camada de passivação. Esta camada, no caso do biomaterial, protege o material contra o ataque corrosivo dos íons presentes nos fluidos do corpo humano, como os cloretos (ASSIS et al., 2003; ASRI et al., 2017). Por isso, quanto maior o teor de Cr, maior será a resistência à corrosão (SUMITA et al., 2004).

3.4 Citotoxicidade de biomateriais

A resistência à corrosão e a toxicidade dos produtos de corrosão para o organismo humano dependem das estruturas, composições e concentrações de elementos químicos que compõem os materiais.

Alguns íons liberados dos implantes ortopédicos tais como Al, Co, Cr, Ni, Ti e V causam reações adversas como abordado por SANSONE et al. (2013). Certas quantidades de elementos químicos são essenciais para o organismo humano, no entanto, em altas doses podem se tornar tóxicos. Nos diversos trabalhos nos quais são apresentadas discussões sobre a corrosão que ocorre com a liga de aço inoxidável 316 e 316 L (AKSAKAL et al., 2004; MANIVASAGAM et al., 2010; PAN et al., 2000) é indicada sobre a grande importância da avaliação da citotoxicidade de ligas aplicadas como biomateriais.

Também a avaliação da composição de elementos químicos dos biomateriais e de seus produtos de corrosão é importante para o controle de qualidade das ligas e para avaliação da sua corrosão de modo a fornecer segurança aos pacientes. Além de o biomaterial apresentar o requisito de uma composição elementar de acordo com a especificação, é necessário que ele apresente uma superfície apropriada para que o material implantado não seja rejeitado pelo organismo durante o tempo em que o biomaterial estiver dentro do paciente.

Consequentemente estudos são realizados nos biomateriais para verificar a sua biocompatibilidade com o organismo humano. Para isso, o material pode ser avaliado por meio de métodos de testes *in vitro* e *in vivo*. Os métodos de testes *in vitro* são eficientes e econômicos (MIKULEWICZ et al., 2017). Enquanto que os métodos de testes *in vivo* simulam as condições reais do corpo humano, porém, são caros, demorados e devem ser eticamente aceitos (OMIDI et al., 2017).

Nos trabalhos como os de JAIMES et al. (2010), COSTA et al. (2005), MARQUES et al. (2014) e SOUZA et al. (2016) foi investigada a citotoxicidade de ligas aplicando a metodologia de incorporação do vermelho neutro, a mesma utilizada neste presente trabalho para o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1. O ensaio de citotoxicidade *in vitro* é considerado o primeiro teste aplicado para avaliação da biocompatibilidade. Isto porque caso o material apresentar citotoxicidade ele pode ocasionar a morte celular que promove mudanças morfológicas, danos às proteínas e alterações na expressão proteica (SANSONE et al., 2013).

Um estudo interessante sobre a citotoxicidade *in vitro* em dois materiais diferentes foi realizado por SUMARTA et al. (2011). Neste estudo *in vitro* foram utilizados dois tipos de biomateriais aplicados como placas reconstrutoras, o aço inoxidável 316L e o titânio comercialmente puro. Os resultados obtidos dos ensaios de citotoxicidade indicaram que ambos os materiais não são tóxicos para os fibroblastos e o aço inoxidável tipo 316L pôde ser utilizado com segurança como placa reconstrutora de mandíbula.

3.5 Resistência à corrosão de biomateriais

A resistência à corrosão é uma das propriedades mais importantes para os biomateriais. Segundo GENTIL (2011, p. 1), o conceito de corrosão pode ser definido como "a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos". A corrosão de biomateriais no meio orgânico do organismo humano (meio aquoso) é causada por reações eletroquímicas o que torna necessário entender alguns dos princípios eletroquímicos mais relevantes no mecanismo da corrosão.

A corrosão em metais é causada devido aos processos eletroquímicos em que há ocorrência de reações químicas com transferência de elétrons do ânodo para o cátodo. A oxidação (perda de elétrons), corrosão, pode ser na forma de dissolução do material, em

que ocorre a remoção do metal para a solução ou pela formação de óxido ou hidróxido (RAMANATHAN, 1988).

Como a corrosão em metais são processos eletroquímicos ocorrem reações de redução (no catodo) e de oxidação (no ânodo) (AHMAD, 2006). A reação de oxidação (reação que ocorre no ânodo) transfere os elétrons para o catodo, então, o local onde ocorre a retirada do material (degradação) é no ânodo (AHMAD, 2006).

A superfície do implante pode sofrer corrosão uniforme (sobre toda a superfície) ou localizada (ROBIN, s. d.). A corrosão localizada pode ser dividida entre: corrosão puntiforme ou por pite, em frestas, seletiva, sob tensão e intergranular (ROBIN, s. d.). Todas estas corrosões ocorrem devido à retirada seletiva do metal causada pela corrosão (RAMANATHAN, 1988).

A corrosão por pite ocorre na superfície do material em de forma localizada que provoca uma cavidade muito pequena e que geralmente a profundidade deste ponto é maior que o seu diâmetro (GIRÃO, 2008). Em biomateriais, a corrosão por pite ocorre frequentemente, por exemplo, na parte inferior das cabeças dos parafusos (MUDALI et al., 2003a). As inclusões metálicas e não metálicas são fatores determinantes na iniciação de pites na superfície da liga (ORNBERG, 2007). Por exemplo, inclusões de MnS promovem o início da corrosão por pite devido ao desenvolvimento da corrosão em torno da inclusão que possui uma redução significativa na razão de Fe e Cr da liga (RYAN et al., 2002).

A corrosão em fresta ocorre por causa de um ataque específico em cavidades e em outros espaços causados pela diferença na concentração de oxigênio ou de pH devido a sobreposição de outro material sobre o metal ou de sujeiras sobre a superfície metálica (RAMANATHAN, 1988). Em biomateriais, a corrosão em fresta é frequentemente verificada, por exemplo, abaixo da cabeça do parafuso onde ocorre a fixação com a placa, ou em quaisquer outros locais em que haja intersecção de partes de materiais (MUDALI et al., 2003a).

Os aços inoxidáveis são os metais mais suscetíveis a corrosão em fresta (RAMANATHAN, 1988). É frequente a ocorrência deste tipo de defeito nos parafusos que estão com sua área de contato com a placa óssea (MUDALI et al., 2003a). Aproximadamente 70 % das falhas nos implantes de aço inoxidável 316L são relacionadas à corrosão por pite e em fresta, pite que induz as trincas por fadiga e fragilização por corrosão sob tensão (SCC, do inglês *stress corrosion cracking*) (MUDALI et al., 2003a).

A corrosão em fresta ocorre devido aos pequenos volumes de soluções que estão estagnadas em microambientes (PONTE, 2003). Portanto, a fresta deve ser ampla

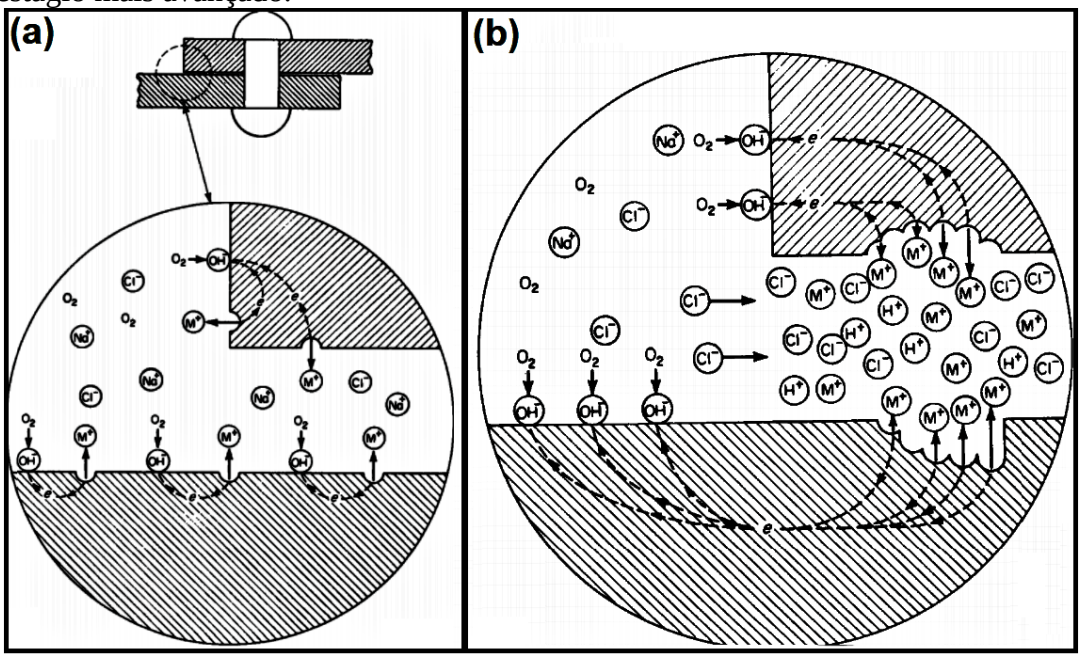
suficiente para permitir que o líquido entre, porém, estreita para que este volume permaneça parado neste local (SMITH e HASHEMI, 2012).

O mecanismo de corrosão em fresta inicia-se com a corrosão generalizada, por meio de reações de oxidação e redução. Considerando o metal (M) imerso em água do mar em meio aerado (pH = 7) (FONTANA, 1986) a reação inicial envolve a dissolução do metal (reação 3.1) e a redução do oxigênio para hidróxidos (reação 3.2) (FONTANA, 1986):

Reação de Oxidação: $$M \rightarrow M^{+} + e^{-} \quad (3.1)$$
Reação de Redução: $$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4HO^{-} \quad (3.2)$$

Após o início da corrosão em fresta devida à alguma falha na camada de óxido, ocorre a diminuição de O_2 na região das frestas (PONTE, 2003). Assim, nessa região ocorre um aumento das concentrações de cátions metálicos na fresta (PONTE, 2003). Na Figura 3.5 pode ser vista uma ilustração do mecanismo de corrosão em fresta.

Figura 3.5 – Ilustração do mecanismo da corrosão em fresta: (a) no início da corrosão e (b) no estágio mais avançado.



Fonte: FONTANA, 1986.

A região com menor teor de oxigênio apresenta um comportamento anódico, ao passo que a região com maior teor de oxigênio apresenta um comportamento catódico (PEDRALLI FILHO e ESCHER, 2015). Portanto, ocorre uma diferença de potencial entre

a região externa (reação catódica) da fresta e a área que está com pouco oxigênio, onde está ocorrendo o ataque localizado e assim, a fresta (reação anódica).

Os haletos, por exemplo como os cloretos, favorecem a dissolução localizada (AL-MAMUN et al., 2020). Se o meio em que o metal estiver imerso conter íons cloretos, estes íons irão se combinar com os íons do metal que reagem com a água formam hidróxidos e ácido clorídrico, conforme apresentado na reação 3.3 (PONTE, 2003):

$$M^{+} + Cl^{-} + H_2O \rightarrow MOH + HCl \qquad (3.3)$$

Este processo de corrosão resulta em uma condição de autocatálise, em que à medida que ocorre a combinação dos ânions com o metal, progressivamente, a velocidade da reação irá aumentar, ocorrendo cada vez mais a corrosão (PONTE, 2003). O pH da região da fresta diminui causando uma oxidação acelerada do metal (CHEN et al., 2015).

Foi também verificado que o fluido (solução de cloreto de sódio diluída e neutra) dentro da fresta apresenta de 3 a 10 vezes mais cloreto do na maior parte da solução (*"bulk solution"*) que apresenta pH de 2 a 3 (FONTANA, 1986).

A intensidade e a profundidade da corrosão em fresta dependem do tempo em que o metal estiver implantado no corpo humano, isto é quanto maior o tempo em que o material estiver implantado, maior será a corrosão em fresta.

A corrosão em fresta pode ser prevenida:

> "pelo uso de junções soldadas, em vez de rebitadas ou aparafusadas, pela utilização, sempre que possível, de buchas não-absorventes, pela remoção frequente de depósitos acumulados e pelo projeto de vasos de contenção que evitem áreas de estagnação e garantam uma drenagem completa" (CALLISTER JUNIOR, 2008, p. 471).

Também a prevenção da corrosão em fresta em biomateriais pode ser feita com um dispositivo implantável que possui um design adequado e pela escolha apropriada do material para determinada aplicação (MUDALI et al., 2003a).

A susceptibilidade do material à corrosão em fresta pode ser analisada por meio de ensaios acelerados (ensaios eletroquímicos) e de exposição natural (OLDFIELD, 1987). A grande parte das reações eletroquímicas ocorre no eletrólito líquido. Os elétrons são transportados pelo metal por meio de um condutor metálico, e a movimentação de partículas carregadas como os íons pelo meio aquoso. Os metais e suas ligas quando utilizados como biomateriais devem ser resistentes ao meio agressivo do corpo humano

devido a solução corpórea estar aerada com um teor de 0,9 % de NaCl e com pH de aproximadamente 7,4 e temperatura de 37 ± 1 ºC (MUDALI et al., 2003a).

Como abordado na Introdução desta dissertação a corrosão e a resistência à corrosão em vários tipos de aço inoxidável têm sido estudadas amplamente por meio de técnicas eletroquímicas e de imersão. Diversos estudos sobre ligas têm sido realizados para avaliar a resistência à corrosão em soluções corpóreas simuladas utilizando técnicas eletroquímicas de potencial de circuito aberto (OCP) e de polarização anódica. Dentre estes trabalhos em que foram aplicadas as técnicas eletroquímicas de corrosão em ligas utilizando diferentes soluções tem se com o uso da solução salina balanceada de Hank (HBSS) (ASSIS et al., 2004; ANTUNES et al., 2008; FIGUEIRA et al., 2009; OH et al., 2003; TERADA, 2008; ZHEN et al., 2014), solução de saliva artificial (MUELLER e HIRTHE, 2000), solução de Ringer com lactato de sódio (JAIMES et al., 2010; HRYNIEWICZ et al., 2009), tampão fosfato salino (PBS) (PAN et al., 2000), solução de NaCl 0,9 % (JAIMES et al., 2010; XU et al., 2018) e fluido corpóreo simulado (SBF) (XIN et al., 2007). Com relação aos trabalhos em que foi estudado especificamente o comportamento da corrosão do aço inoxidável 316L tem se os de GIORDANO et al. (2010) e XU et al. (2018) que estudaram em NaCl 0,9 % e os de TALHA et al. (2019), KARIMI et al. (2012), PAN et al. (2000) e TERADA (2008) que investigaram em solução de tampão fosfato salino (PBS).

Os ensaios de imersão de biomateriais para avaliar a sua resistência à corrosão por perda de massa também têm sido realizados por diversos pesquisadores (HALAMOVÁ et al. (2014); BEDDOES e BUCCI (1999); KOIKE e FUJI (2001); KARIMI et al. (2012); KUMAR (2018); CHEN et al. (2018) e WANG et al. (2008).

Com relação à velocidade ou taxa de corrosão de um material, este parâmetro pode ser obtido de três modos diferentes. Esta determinação pode ser feita por meio da obtenção da perda de massa do material por unidade de área e por unidade de tempo e pela perda de espessura do material por unidade de tempo e por densidade de corrente de corrosão.

Nos ensaios eletroquímicos o potencial de corrosão (E_{corr}) é determinado por meio das medições de potencial de circuito aberto em função do tempo. O potencial de corrosão, também é chamado de potencial de circuito aberto "quase estacionário" (JAIMES, et al., 2010).

Nos ensaios de polarização potenciodinâmica são obtidas informações sobre a taxa de corrosão, passividade e a susceptibilidade do material a corrosão por pite, em fresta

e galvânica (ORNBERG, 2007). Na polarização potenciodinâmica a densidade de corrente é monitorada ao longo de uma faixa de potencial predefinida (ORNBERG, 2007).

A densidade de corrente corresponde as taxas de reações eletroquímicas relacionadas aos processos de corrosão que ocorrem na superfície da matriz no meio (eletrólito) que está sendo estudado sob polarização (ORNBERG, 2007). Para uma alta resistência a corrosão de uma liga verificam se baixas densidades de correntes, visto que a resistência a corrosão é inversamente proporcional a densidade de corrente (ORNBERG, 2007). Assim, a avaliação da biocompatibilidade de um material pode ser aliada a métodos eletroquímicos como polarização potenciodinâmica devido a resistência à corrosão de um material estar diretamente relacionada a quantidade de elementos químicos liberados da matriz. Portanto, uma liga que apresente uma alta resistência à corrosão, consequentemente, um menor teor de elementos é liberado para o organismo humano e devido a isto há vantagens para a propriedade de biocompatibilidade do biomaterial (ORNBERG, 2007).

Um estudo muito interessante e recente foi realizado por XU et al. (2018) que analisaram a corrosão do aço 316L em NaCl 0,9 % com e sem albumina e H_2O_2 por meio de ensaios eletroquímicos e de ensaios de imersão. Estes pesquisadores realizaram a análise dos produtos de corrosão do ensaio de imersão pela técnica analítica de espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e análise da superfície da liga pela microscopia eletrônica de varredura (MEV). Seus resultados mostraram que o aço inoxidável 316L quando foi submerso em solução salina com adição de albumina ou com H_2O_2 apresentou maior liberação de elementos do que na solução salina sozinha. Os resultados desta pesquisa indicaram a necessidade de usar soluções mais realistas para avaliar a corrosão de biomateriais.

No trabalho de ASSIS et al. (2003) foi estudado o comportamento da corrosão e a citotoxicidade *in vitro* do aço inoxidável superferrítico e da liga de titânio (Ti-13Nb-13Zr) utilizando a solução salina balanceada de Hank (HBSS) em meio aerado à temperatura de 37 ºC. O estudo de corrosão foi realizado por meio de métodos de polarização potenciodinâmica e espectrometria de impedância eletroquímica. As amostras de metais estudadas apresentaram comportamentos típicos de materiais passíveis, com baixas densidades de correntes. O aço inoxidável superferrítico apresentou alta resistência à corrosão por pite em HBSS. No estudo de citotoxicidade em ágar-ágar estes dois metais foram atóxicos. No entanto houve a dificuldade de utilizar o aço inoxidável superferrítico como biomaterial por apresentar a propriedade de ferromagnetismo.

Outro estudo em que foram utilizados os métodos de polarização potenciodinâmica e espectrometria de impedância eletroquímica (EIS) foi o de ANTUNES et al. (2010). Estes autores aplicaram estes métodos para avaliar a resistência do aço inoxidável 316L revestido com TiCN (titânio carbonitretado). Também foi realizado o ensaio *in vitro* para verificar a biocompatibilidade deste material. Foi realizada EIS com 1 dia de imersão e após 28 dias em solução salina balanceada de Hank (HBSS) e após esse período foram realizados os ensaios de polarização. Os seus resultados indicaram que o aço 316L revestido com TiCN não apresentou citotoxicidade e nem genotoxicidade. Pelos resultados de ensaios eletroquímicos também foi concluído que o aço 316L sem revestimento foi o mais estável em HBSS do que o aço inoxidável com revestimento de TiCN.

No estudo de GIORDANO et al. (2010) foi analisado o comportamento da corrosão localizada do aço ASTM F138 e do aço ISO 5832-9 em solução de NaCl 0,9 %. Os ensaios de polarização potenciodinâmica destes dois materiais comprovaram que o aço ISO 5832-9 foi mais resistente à corrosão localizada do que o aço ASTM F138.

ATAPOUR et al. (2020) estudaram sobre a corrosão dos aços inoxidáveis AISI 316 L forjado e o fundido a laser seletivo (FSL) (em inglês *selective laser melted* (SLM)) em solução de PBS com adição de proteína (albumina de soro bovino, BSA) e em ácido clorídrico diluído. Foram obtidos os dados de polarizações cíclicas com valores de potenciais de pite para os aços inoxidáveis AISI 316 L de 1,1 V em solução de PBS contendo BSA. Os de resultados indicaram que a suscetibilidade à corrosão por pite pode ser inibida na presença de proteínas de albumina. Esta hipótese foi sugerida devido ao fato do trabalho de LOHDI et al. (2019) afirmarem que os aços 316 L forjados e os fundidos a laser seletivo são mais suscetíveis à corrosão por pite em PBS sem adição de proteínas.

3.6 Análise de ligas metálicas e de seus produtos de corrosão

As análises das ligas e dos seus produtos de corrosão têm sido de grande interesse e para suas análises diversas técnicas analíticas vêm sendo aplicadas.

No estudo de CHIBA et al. (1997) foram analisadas as soluções resultantes da dissolução de três tipos de aços inoxidáveis (SUS 304, 316 e 444) após a imersão em soluções de NaCl de diferentes concentrações. O objetivo deste estudo foi avaliar a liberação de elementos alergênicos destas ligas em função do tempo de imersão. Foram realizados ensaios de imersão das amostras para 30, 60 e 90 dias para as concentrações de solução de NaCl de 0,9; 1, 3; 5 e 10 % (em massa). As soluções contendo os produtos de

corrosão foram analisadas pela técnica de voltametria de varredura. A área exposta da liga à solução foi uma das faces da liga de dimensões de 2 x 2 x 0,05 cm, sendo que a outra face da amostra foi adesivada com fita de teflon para não promover o processo corrosivo. Pelos resultados obtidos foi concluído que a técnica utilizada de voltametria de varredura foi adequada para a análise das soluções com os produtos de corrosão comprovando a liberação de elementos como o Ni, Cr e Fe da liga.

Em um estudo realizado por SIPOLA et al. (2016) foram determinados os elementos em amostras de aço inoxidável e suas impurezas. No caso foi aplicado o método de extração eletrolítica para separar as inclusões e as técnicas analíticas aplicadas foram a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS) e espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Os elementos da liga determinados foram Al, Cr, Ti e V e os de impurezas foram As e Cu. Seus resultados comprovaram que esses métodos de GF AAS e FAAS podem fornecer informações detalhadas sobre elementos presentes nas inclusões e em matrizes de aços inoxidáveis.

Outro estudo de grande interesse foi publicado por ACHARYA et al. (2012), no qual foi determinado níquel em produtos finais de ligas e em materiais de referência certificados (MRCs) aplicando as técnicas analíticas de espectrofotometria do UV/visível e análise por ativação com nêutrons. Seus resultados indicaram que o níquel pode ser determinado com exatidão por ambas as técnicas.

ALVES et al. (2016) analisaram os produtos de corrosão de mini implantes ortodônticos da liga de titânio (Ti6Al4V) que ficaram expostos em saliva artificial pelo método de espectrometria de absorção atômica, porém, não foram detectados Al e V, indicando a alta resistência à corrosão da liga de Ti.

CINCU et al. (2007), em um trabalho de comparação internacional de resultados analíticos obtidos por cinco laboratórios, avaliaram a reprodutibilidade e a influência dos diferentes procedimentos de padronizações da técnica de análise instrumental de análise por ativação com nêutrons (INAA) aplicados em diferentes laboratórios na análise de amostras de aço inoxidável. Estes autores também fizeram uma comparação dos resultados da INAA com os obtidos pela técnica analítica de espectroscopia de emissão atômica. A comparação entre os resultados obtidos pelos distintos laboratórios, pelo cálculo do índice Z, indicou uma boa concordância entre os dados obtidos pela INAA, bem como com aqueles obtidos pela espectroscopia de emissão atômica, concluindo que ambas as técnicas são apropriadas para esse tipo de estudo. Além disso, foi verificada que para baixas concentrações de elementos, a técnica INAA permite

obter resultados com menores valores de incerteza do que os obtidos pela técnica de espectroscopia de emissão atômica, assim como uma boa precisão e baixos limites de detecção.

Outro estudo de CINCU et al. (2009) teve como objetivo analisar a composição elementar em quatro biomateriais metálicos aplicados como implantes dentários utilizando a técnica de INAA. Nesse estudo, os autores verificaram a influência dos elementos presentes na composição dos biomateriais na saúde dos pacientes ao longo dos anos de uso. Seus resultados demonstraram que a aplicação da INAA foi viável para a determinação dos elementos nas amostras e dois dos materiais estudados apresentaram uma resposta biológica muito bem tolerada nos pacientes em um período de 5 anos.

No estudo de KARIMI et al. (2012) foram determinadas as perdas de massas das ligas de aço 316L, Co-28Cr-6Mo e Ti-6Al-4V em soluções de tampão fosfato salino (PBS) sem e com albumina de soro bovino em diferentes concentrações. Estas ligas ficaram imersas no máximo por 22 semanas. Neste mesmo trabalho, também foram analisados os produtos de corrosão por espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

Segundo NADA et al. (2001), a INAA apresenta diversas vantagens quando comparadas com as de outros métodos para análise elementar de ligas utilizadas nos motores dos veículos. Neste estudo, foram analisadas seis amostras de ligas de motores de veículos egípcios utilizando a INAA com o objetivo de determinar as concentrações dos elementos constituintes na liga para avaliar a influência de elementos traço na qualidade do material para esta aplicação.

Este levantamento bibliográfico realizado sobre as determinações de elementos químicos em ligas e em seus produtos de corrosão indica que este tipo de pesquisa tem despertado interesse a muitos pesquisadores devido às valiosas informações que podem ser obtidas por meio destas análises.

4 METODOLOGIA DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

4.1 Considerações gerais sobre análise por ativação com nêutrons

A análise por ativação com nêutrons (NAA) é um método utilizado para determinação de elementos por meio da irradiação da amostra por um determinado tempo sob um fluxo de nêutrons de um reator nuclear para a produção de nuclídeos radioativos ou radionuclídeos. A medida da radiação emitida por estes nuclídeos radioativos formados permite a determinação qualitativa e quantitativa de elementos presentes em uma amostra, isto é, ocorre a transformação dos isótopos estáveis em isótopos radioativos que emitem radiação gama e que permitem a quantificação de elementos da amostra.

A princípio pela NAA podem ser analisadas amostras nas formas sólidas, líquidas e gasosas. No caso das amostras líquidas elas são preparadas em suportes sólidos como tiras de papel de filtro para evitar o problema de radiólise durante a irradiação. No caso de amostras gasosas elas são em geral coletadas adsorvidas em líquidos.

4.2 Tipos de análise por ativação com nêutrons

Com relação aos radionuclídeos formados na análise de uma amostra, a análise por ativação com nêutrons pode ser dividida em análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) e análise por ativação com nêutrons com separação radioquímica (RNAA) (WITKOWSKA et al., 2005). Na RNAA é realizada a separação radioquímica, após a irradiação das amostras no reator, para eliminar os radioisótopos interferentes ou concentrar o radioisótopo de interesse (NMI, s. d), enquanto que na INAA a amostra irradiada é medida sem nenhum tratamento. O procedimento para realizar a separação radioquímica é muitas vezes bastante demorado e complicado (WITKOWSKA et al., 2005) quando comparado com a INAA. A INAA é uma técnica mais simples e com uma menor manipulação de amostra irradiada.

A análise por ativação por nêutrons também pode ser classificada em função das energias dos nêutrons que interagem com os núcleos dos átomos da amostra em: análise por ativação com nêutrons térmicos (TNAA), epitérmicos (ENAA) e rápidos (FNAA) (WITKOWSKA et al., 2005). As energias dos nêutrons térmicos são aquelas menores que 0,5 eV, dos epitérmicos de 0,5 eV a 0,5 MeV e rápidos maiores que 0,5 MeV.

A análise por ativação com nêutrons térmicos (TNAA) é comumente chamada somente de NAA e é o principal processo de ativação para a determinação da maioria dos elementos (WITKOWSKA et al., 2005). Em amostras geológicas e biológicas, por

exemplo, os elementos Al, Cl, Cr, K, Mn, Na, Sc e Zn são facilmente ativados por nêutrons térmicos (HOU et al., 1996).

A análise por ativação com nêutrons epitérmicos (ENAA) é comumente utilizada para melhorar a sensibilidade e precisão na quantificação de alguns elementos como As, Au, Br, I, Sb, Th e U (HOU et al., 1996). A irradiação com nêutrons epitérmicos tem como objetivo diminuir a atividade de alguns radionuclídeos que apresentam alta secção de choque para nêutrons térmicos (HOU et al., 1996), uma vez que esta alta atividade dos radioisótopos destes elementos dificultam a determinação de elementos de interesse na análise. Na irradiação com nêutrons epitérmicos, para absorção de nêutrons térmicos, são utilizadas cápsulas de cádmio ou boro (MUNITA et al., 2019). A ENAA é utilizada para determinação de elementos que apresentam alto valor de integral de ressonância (ou um valor de integral de ressonância maior que a sua secção de choque para nêutrons térmicos). A integral de ressonância é a probabilidade de um núcleo capturar um nêutron epitérmico devido as suas ressonâncias. A ENAA é muito utilizada para determinação de elementos como U e alguns elementos de terras raras em amostras geológicas onde os radionuclídeos interferentes (^{24}Na, ^{38}Cl, ^{42}K, ^{46}Sc, ^{51}Cr e ^{59}Fe) são menos ativados e permite obter espectros de raios gama menos complexos (WITKOWSKA et al., 2005).

A análise por ativação com nêutrons rápidos (FNAA) também chamada de NAA com nêutrons de 14 MeV apresenta importante aplicação na determinação de oxigênio em diversos tipos de matrizes. Os elementos tais como Ag, Al, Au, Si, Mn, P, Zn estão os determinados por esta técnica (WITKOWSKA et al., 2005).

Tem se também outros tipos de NAA para quantificação de elementos como a análise por ativação com nêutrons cíclica (CNAA) e a análise por ativação com nêutrons pela medida de raios gama prontos (PGNAA, do inglês *Prompt Gamma Neutron Activation Analysis*).

A CNAA se baseia nas repetições de irradiações de curta duração e realização de medidas em ciclos de modo que as medições sejam somadas para melhorar o limite de detecção. Este tipo de análise é utilizado para elementos que apresentam meias vidas curtas (meia vida menor que 10 s) e sua aplicação tem sido para determinações de elementos como Au, Ag, Cl, F, Hf, Sc (WITKOWSKA et al., 2005).

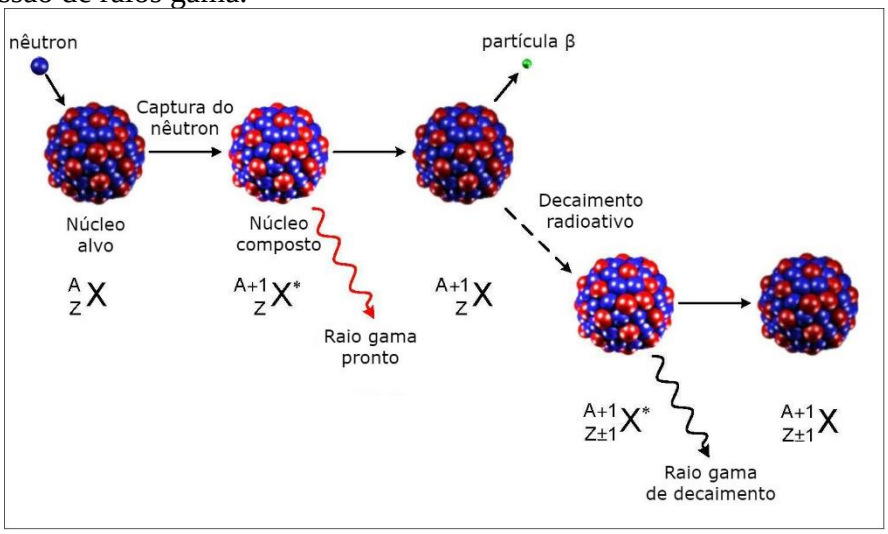
A PGNAA é uma importante técnica que complementa a NAA convencional e se baseia na medida de energias dos raios gama emitidos durante as reações nucleares no lugar de raios gama de decaimento. Quando uma amostra alvo é colocada sob um feixe de

nêutrons, os raios gama emitidos na captura de nêutrons podem ser medidos usando um detector de radiação blindado e possibilitar uma análise elementar quantitativa. A técnica é mais útil para a determinação de elementos leves (H, B, C, N, Si, P, S, Cl) que não podem ser facilmente medidos por outros métodos de NAA (WITKOWSKA et al., 2005).

4.3 Princípio da análise por ativação com nêutrons

A sequência de eventos que ocorre na reação nuclear usada para NAA, ou seja, a captura de nêutrons ou reação (n, gama) é apresentada na Figura 4.1. Nesta Figura a notação ${}^{A}_{Z}X$ significa: X o símbolo do elemento com número de massa A e número atômico Z.

Figura 4.1 - Esquema ilustrativo do processo de captura de nêutrons por um núcleo alvo, seguida pela emissão de raios gama.



Fonte: adaptado de HAMIDATOU et al., 2013.

Na NAA a irradiação do núcleo de cada átomo da amostra ocorre por meio de um fluxo de nêutrons em que o núcleo de um determinado elemento (${}^{A}_{Z}X$) é atingido por um nêutron e ocorre captura neutrônica (RIBEIRO JUNIOR, 2019). Por exemplo, se a amostra contém o elemento ^{59}Co, o núcleo deste átomo ao capturar um nêutron se converte em um núcleo composto (^{60}Co*). Este núcleo composto (${}^{A+1}_{Z}X^{*}$) em estado excitado é instável e perde sua energia por meio da emissão de raios gama prontos. É possível também realizar a determinação de elementos pela medida das energias dos raios gama prontos por meio da metodologia PGNAA. Porém, a metodologia mais comumente utilizada é a NAA também chamada de análise por ativação pela medida de raios gama de

decaimento ou atrasados (DGNAA, do inglês *Delayed Gamma Neutron Activation Analysis*) (VERMA, 2007).

Logo após a emissão dos raios gama “prontos”, para eliminar o excesso de energia, ocorre o decaimento beta menos (β^-), em que o nêutron é transformado em um próton (RIBEIRO JUNIOR, 2019). Então, a carga do núcleo aumenta em 1 unidade positiva, e o ^{60}Co formado pela captura neutrônica resulta em outro nuclídeo ($^{A+1}_{Z+1}X^*$), neste caso o ^{60}Ni. Com o novo radionuclídeo formado ($^{A+1}_{Z+1}X^*$) (que também pode estar em estado excitado), o excesso de energia é liberado pelo radioisótopo por meio da emissão de raios gama denominados atrasados com o objetivo de desexcitar o núcleo (RIBEIRO JUNIOR, 2019). Estes raios gamas "atrasados" ou de decaimento são os detectados pelos detectores e utilizados na técnica de NAA.

Além do decaimento por beta menos, sendo este tipo decaimento o mais recorrente em NAA, o radionuclídeo instável também pode emitir o excesso de energia por beta positivo e captura eletrônica. No decaimento beta menos, “o núcleo perde um nêutron e ganha um próton e emite uma partícula β^- (elétron) e um antineutrino” (RIBEIRO JUNIOR, p. 26, 2019). No decaimento beta mais, “o núcleo perde um próton e ganha um nêutron e emite um pósitron (elétron com carga positiva) e um neutrino” (RIBEIRO JUNIOR, p. 26, 2019). Enquanto que na captura eletrônica “um elétron das camadas mais interiores é capturado pelo núcleo e um próton e o elétron capturado se combinam para gerar um nêutron, resultando na emissão de um neutrino” (RIBEIRO JUNIOR, p. 26, 2019).

Os raios gama são emitidos pelo decaimento radioativo devido ao estado excitado do radioisótopo, sendo que qualquer elemento tende a retornar ao seu estado estável. A emissão do excesso de energia que existe no núcleo de cada átomo de um radioisótopo pode ser feita por decaimentos radioativos dentre os alfas, betas e gamas.

Em geral, as reações nucleares em que há a formação de um radioisótopo e posterior emissão de raios gama pode ser representada pela reação (4.1):

$$^{A}_{Z}X\ (\mathrm{n}, \gamma)\ ^{A+1}_{Z+1}X* \qquad (4.1)$$

A medida da radiação gama emitida pelo radionuclídeo formado permite a quantificação do elemento na amostra. Desta maneira a análise qualitativa é feita pela identificação dos radionuclídeos pela meia vida e energias dos raios gama característicos.

Após certo tempo de irradiação, a atividade gama induzida a um elemento pode ser representada pela relação (4.2) (DE SOETE et al., 1972):

$$A = \frac{\{\epsilon \ \phi \ N \ m \ f \left[1 - e^{-\frac{0,693 \ t_i}{t_{1/2}}}\right]\}}{M} \tag{4.2}$$

em que A = atividade; ϵ = coeficiente de detecção ou eficiência do detector; ϕ = fluxo de nêutrons, em n $cm^{-2}s^{-1}$; σ = secção de choque em cm^2; N = constante de Avogadro; m = massa do elemento; f = abundância isotópica do nuclídeo alvo; M = massa atômica do elemento; t_i = tempo de irradiação; $t_{1/2}$ = tempo de meia-vida do radionuclídeo considerado.

Se todos os dados dos parâmetros nucleares (meia vida, abundância isotópica, secção de choque de nêutrons, fluxo de nêutrons, massa atômica, intensidade de raios gama, etc.) são disponíveis é possível determinar a massa m da relação (4.2). Porém nem sempre, estes parâmetros são disponíveis ou determinados com uma boa exatidão. Para evitar estas dificuldades pode se utilizar o método comparativo em que as amostras e os padrões dos elementos são irradiados nas mesmas condições e após a irradiação são medidos na mesma geometria.

Considerando um mesmo elemento da amostra e do padrão, os quais foram irradiados e medidos na mesma geometria, a relação (4.2) pode ser escrita pelas relações (4.3) e (4.4). Nas relações (4.3) e (4.4) as atividades são para tempo de decaimento t = 0, ou seja, no final da irradiação:

$$A_{a,0} = \frac{\{\epsilon \ \phi \ N \ m_a \ f \left[1 - e^{-\frac{0,693 \ t_i}{t_{1/2}}}\right]\}}{M} \tag{4.3}$$

$$A_{p,0} = \frac{\{\epsilon \ \phi \ N \ m_p \ f \left[1 - e^{-\frac{0,693 \ t_i}{t_{1/2}}}\right]\}}{M} \tag{4.4}$$

em que os índices a e p se referem a amostra e padrão, respectivamente. $A_{a,0}$ e $A_{p,0}$ são as atividades do radionuclídeo considerado na amostra e padrão respectivamente.

Dividindo a relação (4.3) por (4.4), e para o tempo de decaimento t = t_0 = 0, obtém-se a relação (4.5) dada por:

$$\frac{A_{a,0}}{A_{p,0}} = \frac{m_a}{m_p} \tag{4.5}$$

Nesta relação (4.5) $A_{a,0}$ e $A_{p,0}$ são os valores das atividades em taxas de contagens da amostra e padrão medidos para um mesmo tempo de decaimento t=0. Porém,

na prática a amostra e o padrão são medidos em diferentes tempos de decaimento, t_{da} e t_{dp}, respectivamente.

Pode se obter a atividade de um radionuclídeo para um mesmo tempo de decaimento aplicando a equação da lei de decaimento (4.6) (FRIEDLANDER et al., 1964).

$$A = A_0\, e^{-\frac{0{,}693\, td}{t_{1/2}}} \tag{4.6}$$

em que A e A_0 são as taxas de contagens para tempos de decaimento t_d e t=0, respectivamente. Escrevendo a relação (4.6) para amostra e padrão tem se as relações (4.7) e (4.8), respectivamente

$$A_a = A_{0a}\, e^{-\frac{0{,}693\, tda}{t_{1/2}}} \tag{4.7}$$

$$A_p = A_{0p}\, e^{-\frac{0{,}693\, tdp}{t_{1/2}}} \tag{4.8}$$

Com a substituição das equações (4.7) e (4.8) na equação (4.5), obtém-se a equação (4.9) dada por:

$$m_a = \frac{[m_p\, .\, A_a .\, e^{\frac{-\,0{,}693\,(tdp)}{t_{1/2}}}]}{[A_p .\ e^{\frac{-\,0{,}693\,(tda)}{t_{1/2}}}]} \tag{4.9}$$

A concentração ou fração mássica C_a do elemento na amostra pode ser dada pela equação (4.10):

$$C_a = \frac{m_a}{M_a} \tag{4.10}$$

em que M_a é massa total da amostra.

Substituindo m_a da equação (4.10) na equação (4.9), obtém se as equações (4.11) e (4.12):

$$C_a = \frac{[m_p\, .\, A_a\, .\, e^{\frac{-\,0{,}693\,(tdp)}{t_{1/2}}}]}{[M_a\, .\, A_p\, .\ e^{\frac{-\,0{,}693\,(tda)}{t_{1/2}}}]} \tag{4.11}$$

Ou seja,

$$C_a = \frac{[m_p\, .\, A_a\, .\, e^{\frac{0{,}693\,(tda-tdp)}{t_{1/2}}}]}{[M_a\, .\, A_p]} \tag{4.12}$$

em que os índices a e p se referem a amostra e padrão, respectivamente; M_a = massa total da amostra; m_p = massa do elemento no padrão; C_a = concentração ou fração mássica do elemento na amostra; $t_{1/2}$ = meia vida do radioisótopo considerado; td = tempo de

decaimento. O termo $e^{\frac{0,693\,(tda-tdp)}{t_{1/2}}}$ da relação (4.12) permite o cálculo das taxas de contagens da amostra e do padrão para o mesmo tempo de decaimento.

A relação (4.12) foi utilizada no presente trabalho para o cálculo das concentrações ou fração mássicas dos elementos na amostra.

Com relação à instrumentação utilizada para NAA, em geral, ela consiste de um sistema constituído de detector semicondutor acoplado a dispositivos eletrônicos que analisam os sinais de saída do detector (analisador de pulso ou analisador multicanal). Na NAA são muito utilizados os detectores semicondutores intrínsecos, como de germânio de alta pureza ou denominado também de germânio intrínseco (HPGe), que operam em temperatura de nitrogênio líquido (77 ^{o}K). As duas características principais para avaliar o desempenho de um detector são a resolução e a eficiência. A resolução do detector é uma medida de sua capacidade de separar picos próximos em um espectro de raios gama e a eficiência é capacidade do detector registrar a radiação.

A alta resolução dos detectores de Ge é atribuída ao seu número atômico ser maior do que comparado aos outros tipos de detectores (como por exemplo, os detectores de Si). O alto número atômico aumenta a probabilidade de interação, assim, melhora a resolução energética (OLIVEIRA, 2001). O desenvolvimento de detectores de germânio de alta pureza possibilitou a maior aplicação da INAA.

4.4 Aplicações da análise por ativação com nêutrons, suas vantagens e limitações

A análise por ativação com nêutrons é uma ferramenta analítica importante para as pesquisas de diversas áreas tais como na geoquímica, nas ciências da saúde, de materiais, do meio ambiente, arqueologia, agricultura, nutrição e na certificação de materiais de referência para a quantificação de elementos químicos nos mais diversos tipos de amostras. As diversas aplicações desta técnica são descritas nos trabalhos da literatura (WITKOWSKA et al., 2005; IAEA, 1990; HAMIDATOU et al., 2013).

Estas inúmeras aplicações da NAA se devem ao fato da técnica apresentar as vantagens de:

a) ser uma técnica multielementar sendo possível determinar diversos elementos numa mesma amostra em uma única análise;
b) é um método não destrutivo, isto é, não é necessário fazer a separação química de elementos, ou seja, fazer a dissolução da amostra. Isto torna

a viabilidade da aplicação de NAA na análise de amostras sólidas difíceis de dissolver como os plásticos e ligas;

c) é obtida alta precisão e exatidão dos resultados para maioria dos elementos;
d) apresenta alta sensibilidade que permite a determinação de elementos em concentrações muito baixas da ordem de ng g^{-1} dependendo do elemento e da composição na amostra;
e) requer uma pequena quantidade de amostra;
f) o elemento pode ser determinado independente da sua forma química e
g) para elementos em que os radionuclídeos formados apresentam meias vidas curtas, o tempo de análise pode ser muito rápido e, além disso após o decaimento a amostra pode ser analisada novamente.

Como todas as técnicas analíticas, a NAA apresenta algumas desvantagens e como limitações desta técnica tem-se:

a) alguns elementos como N, O, C, Pb, Li não são possíveis de serem determinados pela NAA devido as suas características nucleares não serem favoráveis a ativação;
b) ocorrência de reações nucleares de interferência que podem ocasionar dificuldades na determinação de alguns elementos;
c) não é possível identificar a forma química ou estado de oxidação do elemento na amostra;
d) exposição do analista à dose de radiação;
e) necessidade de um reator nuclear, instalação adequada para manuseio de amostras radioativas e serviço de proteção radiológica e
f) tempo requerido para determinação de elementos cujos radionuclídeos correspondentes apresentam meias vidas longas devido à necessidade de efetuar as medidas após o decaimento de radioisótopos de meias vidas curtas devido ao problema de interferências espectrais.

5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Materiais da amostra da liga de aço inoxidável ISO 5832-1 e de referência certificados

5.1.1 Amostra da liga de aço inoxidável ISO 5832-1

A amostra da liga de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 estudada neste trabalho foi adquirida da Villares Metals S/A na forma de tarugo com as dimensões de 12 x 3,8 x 1,8 cm. Na Tabela 5.1 é apresentada a especificação com relação à composição elementar desta liga ISO 5832-1.

Tabela 5.1 - Especificação da composição elementar da liga ISO 5832-1.

Elementos	Concentração, %
Carbono	0,03 máx
Cobre	0,50 máx
Cromo	17,0 – 19,0
Enxofre	0,010 máx
Ferro	Balanço
Fósforo	0,02 máx
Manganês	2,0 máx
Molibdênio	2,25 – 3,0
Níquel	13,0 – 15,0
Nitrogênio	0,10 máx
Silício	1,0 máx

Fonte: ABNT NBR ISO 5832-1, 2017.

Para a determinação da composição elementar da liga ISO 5832-1 foi necessário obter a amostra em um tamanho menor. Para isso, foi realizado no Laboratório do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CECTM) do IPEN-CNEN/SP o corte transversal da amostra usando uma cortadora metalográfica da marca Fortel, modelo (60 mm) CFII. Inicialmente, obteve-se a amostra no formato de um paralelepípedo com comprimento, largura e espessura de aproximadamente 38 x 18 x 6 mm. A seguir, esta amostra foi lixada utilizando uma politriz metalográfica da marca Struers, com lixas de SiC de granulometrias #320, #600, #1200, #2000 e #4000, sucessivamente e polidas com pasta de diamante de 1µm. A notação, por exemplo, "*granulometria #325"* indica que os grânulos de carbeto de silício da lixa eram de tamanhos menores que 325 mesh que corresponde abertura ou tamanho médio das partículas de 44 micrometros (µm).

Para análise pelo método de ativação com nêutrons, foram obtidas amostras do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 na forma de lascas. Para esta obtenção da amostra

em fragmentos menores foi utilizada uma furadeira de mesa com broca de aço rápido. As dimensões das lascas utilizadas na análise foram menores que 1 cm.

Para eliminar eventuais impurezas originárias dos equipamentos utilizados para a obtenção da amostra na forma de lascas, estes fragmentos foram submetidos a uma limpeza. Para este processo, as lascas foram colocadas em um béquer no qual foi adicionada acetona p.a. Merck. Com o auxílio de um bastão de vidro foi feita a agitação do material na solução, seguida de limpeza com água purificada pelo sistema de purificação da Millipore. Posteriormente, as lascas foram separadas da acetona por meio de uma etapa de filtração em papel filtro. Em seguida, as amostras foram colocadas em uma placa de Petri para secagem à temperatura ambiente no interior da cabine de fluxo laminar.

5.1.2 Materiais de referência certificados

A qualidade dos resultados analíticos da análise por ativação com nêutrons foi avaliada por meio das análises de dois materiais de referência certificados, SRM 363 Steel Chromium-Vanadium Steel (modified), procedente do National Institute of Standards and Technology (NIST), USA (NIST, 2012) e o B.C.S/ S.S No. 467 Austenitic Stainless Steel, procedente do British Chemical Standards (BCS, s.d). Ambos os materiais de referência certificados (MRCs) foram adquiridos na forma de lascas.

5.1.3 Preparação de padrões sintéticos de elementos para análise por ativação com nêutrons (NAA) de amostras de ligas

Os padrões sintéticos dos elementos foram preparados para uso na NAA pelo método comparativo. As soluções padrão certificadas adquiridas da Spex CertiPrep Chemical, USA foram utilizadas conforme recebidas ou foram diluídas e preparadas as soluções simples e multielementares.

Cinquenta microlitros de cada umas destas soluções padrão conforme adquiridas ou diluídas foram pipetadas em tiras de papel filtro Whatman nº 40 usando um pipetador automático da marca Eppendorf, em que previamente foi verificado quanto a sua calibração. As dimensões de cada tira de papel foram de aproximadamente 5,0 x 1,5 cm.

As tiras de papel filtro com as soluções pipetadas foram mantidas na posição vertical com o uso de bastões de vidro e colocadas em um dessecador para secagem da alíquota pipetada a temperatura ambiente por um período de cerca de 24 h. Após a secagem, estas tiras de papel foram cortadas nas suas bases, devidamente dobradas e colocadas em invólucros de polietileno. Para a preparação dos invólucros de polietileno, as

folhas de polietileno incolor utilizadas foram previamente desmineralizadas com solução de ácido nítrico p.a diluído e água purificada, seguida de secagem a temperatura ambiente tomando-se o devido cuidado para que não ocorresse contaminação. Estes invólucros de polietileno foram confeccionados com o auxílio de uma seladora elétrica e folha de celofane. Na Tabela 5.2 são apresentadas as concentrações das soluções padrão e massas dos elementos utilizados.

Para determinação de ferro e silício, foram utilizados padrões metálicos destes elementos. No caso do padrão de ferro foram utilizados 50 mg de ferro metálico em lascas com pureza de 99,9 % adquirido da Baker Analyzed pesados em invólucro de polietileno usando a balança analítica da marca Shimadzu, modelo AUW-220D, com a precisão de 0,00001 g. Não foi utilizado padrão sintético pipetado de Fe para sua determinação nas amostras de ligas, visto que usando a solução concentrada da Spex CertiPrep foi possível preparar este padrão sintético, contendo 0,5 mg de Fe, o qual apresentou baixas taxas de contagens de ^{59}Fe com a irradiação de 1 h.

Tabela 5.2 - Dados das soluções padrão e das massas dos elementos utilizadas na análise por ativação das amostras.

Código do padrão	Elementos	Concentrações dos elementos das soluções padrão, µg ml^{-1}	Massas dos elementos em 50 µl de solução, µg
As	As	30	1,5
CZ	Co	400,80	20,04
	Zn	4004,40	200,22
Cr	Cr	1002	50,1
Mn	Mn	1000	50,0
Mo	Mo	502	25,1
Ni	Ni	10040	502,0
Ta	Ta	100	5,0
V	V	999	49,95
W	W	201	10,05

Fonte: autora da dissertação.

Para o padrão de silício foram utilizados 20 mg de silício metálico em pó com pureza de 99,9999 % adquirido da Shin-Etsu Handotai. As pesagens foram feitas em invólucros de polietileno usando a balança analítica da marca Shimadzu, modelo AUW-220D, com a precisão de 0,00001 g.

5.2 Procedimento da análise por ativação com nêutrons (NAA)

Neste estudo foram realizadas irradiações de curta e de longa duração com o objetivo de determinar maior número de elementos químicos presente nas amostras. O procedimento da NAA consistiu das etapas de preparação dos padrões, pesagem das

amostras e dos materiais de referência certificados (MRCs), irradiação no reator, realização das medidas, processamento de dados e interpretação dos resultados.

No preparo da amostra da liga ISO 5832-1 e dos MRCs para as irradiações, foram pesados cerca de 50 mg de cada material em invólucro de polietileno usando a balança analítica Modelo AUW-220D da Shimadzu.

5.2.1 Procedimento para análise por meio da Com relação aos dois procedimentos de determinação de Mn por meio de tempos distintos de irradiação de curta duração

O procedimento de irradiação de curta duração foi aplicado para análise por ativação com nêutrons térmicos (NAA) e com nêutrons epitérmicos (ENAA). Estas irradiações foram realizadas na estação pneumática nº 4 do reator nuclear de pesquisa IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) sob fluxo de nêutrons térmicos de 1,9 x 10^{12} n cm^{-2} s^{-1}.

No caso do procedimento da análise por ativação com nêutrons térmicos (NAA), a amostra e os padrões foram colocados em um novo invólucro de polietileno maior e posicionados no interior de um dispositivo de polietileno, chamado de "coelho" e irradiados por um período de 5 s para a determinação de Mn e V.

Para efetuar a correção do tempo de decaimento durante a realização da contagem no cálculo das frações mássicas dos elementos, foi utilizado um cronômetro para registrar os tempos do final da irradiação e dos tempos inicial e final das contagens.

Após a irradiação, o “coelho” de polietileno foi aberto utilizando luvas e os invólucros de polietileno contendo a amostra e os padrões removidos foram fixados individualmente em suportes de aço inoxidável de diâmetro de 3 cm chamados de “panelinhas”. Para esta fixação neste suporte foi utilizada a fita adesiva com a identificação do código da amostra ou do padrão.

As medições de atividade gama dos radioisótopos foram realizadas usando um detector semicondutor de Germânio Hiperpuro Modelo GC3019 acoplado a um analisador digital de espectro DAS 1000, ambos da marca Canberra e a um microcomputador. A resolução do sistema (FWHM) do sistema utilizado foi de 0,92 keV para pico de 121,97 keV de ^{57}Co e de 1,69 keV para pico de 1332,49 keV do ^{60}Co. Para aquisição dos dados e seu processamento foi utilizado o software Genie 2000 versão 3.1 da Canberra. Este programa fornece os dados da resolução dos fotopicos (keV), energias dos raios gama

(keV) dos fotopicos, taxas de contagens com percentagem da incerteza e áreas sob os picos detectados.

A verificação do funcionamento do sistema de contagem utilizado foi feita diariamente por meio da contagem de uma fonte de $^{57}Co + ^{60}Co$.

Foram realizadas medidas/contagens em dois tempos de decaimento diferentes para a amostra e padrões. A primeira contagem foi realizada com aproximadamente 3 min de decaimento e o tempo de contagem foi de 300 s para determinação de Mn e V. A segunda contagem foi realizada após 30 min do tempo de decaimento e tempo de contagem de 600 s para determinação de Mn.

A identificação dos radioisótopos dos espectros gama obtidos foi feita pelas energias dos raios gama e tempos de meia vida. Na Tabela 5.3 são apresentados os dados dos radioisótopos utilizados na NAA por meio das irradiações de curta duração.

As frações mássicas dos elementos foram calculadas pelo método comparativo de análise por ativação aplicando a relação (4.12).

Tabela 5.3 – Dados nucleares dos radioisótopos utilizados nas irradiações de curta duração com nêutrons térmicos.

Elementos	Radioisótopos medidos	Energias dos raios gama, keV	Tempos de meia vida
Mn	^{56}Mn	846,76	2,58 h
V	^{52}V	1434,08	3,75 min

Fonte: IAEA, 1990.

Para a determinação do Si foi utilizada a irradiação com nêutrons epitérmicos (ENAA) para posterior medida da atividade do ^{29}Al formado na reação nuclear $^{29}Si(n,p)^{29}Al$ pela energia dos raios gama de 1273,36 keV e meia vida de 6,56 min. Foi realizada irradiação epitérmica (ENAA) no lugar de NAA para evitar o problema de interferências espectrais e também devido ao fato do ^{28}Si com 92,2 % de abundância isotópica não apresentar características favoráveis para ativação com nêutrons.

Nesse procedimento de ENAA a amostra e o padrão de silício foram colocados em um invólucro de polietileno maior o qual foi inserido dentro de uma cápsula de cádmio. Esta cápsula de cádmio foi colocada no interior de um dispositivo de polietileno ("coelho" de polietileno) e posicionada usando um calço de espumas de nylon para evitar a movimentação e abertura da cápsula. As irradiações foram feitas por um período de 60 s sob fluxos de nêutrons térmicos de 1,9 x 10^{12} n cm^{-2} s^{-1}, de epitérmicos de 5,43 x10^{10} n cm^{-2} s^{-1} e de rápidos de 3,7 x10^{11} n cm^{-2} s^{-1}.

O dispositivo de polietileno após a irradiação foi aberto e a cápsula de cádmio e as espumas de nylon foram removidas com o auxílio de pinças. Da cápsula de cádmio, a amostra e o padrão foram removidos e fixados em suportes de aço inoxidável ("panelinhas"). Para esta fixação, foi utilizada fita adesiva com a identificação da amostra e do padrão. A cápsula de cádmio e as espumas de nylon utilizadas foram colocadas em um castelo de chumbo para posterior uso após decaimento de suas atividades.

As contagens foram feitas no mesmo de sistema de espectrometria de raios gama utilizado nas irradiações de curta duração com nêutrons térmicos.

As medidas foram realizadas em dois tempos diferentes de decaimento tanto para a amostra como para o padrão. A primeira medida foi realizada com aproximadamente 3 min e a segunda com 10 min de tempos de decaimento, e os tempos de contagem em ambos os casos foi de 300 s. Para a determinação de Si, foi utilizada a atividade do ^{29}Al formado pela reação nuclear ^{29}Si (n,p) ^{29}Al de meia vida de 6,56 min e energia de raios gama de 1273,36 keV. Quando o radioisótopo ^{29}Al não foi detectado nos espectros gama da amostra da liga foram calculados os limites de detecção e de quantificação para o Si conforme descrito no item 5.8.1 deste Capítulo.

5.2.2 Procedimento da análise por ativação com nêutrons térmicos por meio das irradiações de uma hora de duração

Nas irradiações de 1 h, as amostras e os padrões sintéticos dos elementos colocados em invólucros de polietileno foram individualmente envoltos com folha de alumínio. Para que estes materiais sejam irradiados sob mesmo fluxo de nêutrons eles foram agrupados na sequência: padrões, material de referência certificado (MRC), amostra e padrões. Este conjunto de amostras e padrões envolto em uma nova folha de alumínio foi colocado em um dispositivo de alumínio para irradiação chamado de "coelho". A irradiação foi realizada no reator nuclear de pesquisa, IEA-R1 sob fluxo de nêutrons térmicos da ordem de 4,5 x 10^{12} n cm^{-2} s^{-1} por um período de 1 h. para determinação de elementos As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Ta e W.

A abertura do dispositivo de alumínio contendo a amostra e os padrões irradiados foi realizada sob a supervisão de um técnico do Laboratório de Radioproteção do IPEN-CNEN/SP após cerca de 1 d de decaimento. Para a montagem das amostras e padrões para as medidas das atividades gama, as folhas de alumínio foram removidas com o auxílio de pinças e descartadas. A identificação dos códigos das amostras e do MRC feita com caneta retroprojetor no invólucro de polietileno foi removida com algodão embebido

de álcool etílico. Para as contagens, cada uma das amostras e padrões foi fixada em suporte de aço inoxidável com o uso de fita crepe.

As contagens das amostras e dos padrões foram realizadas no mesmo sistema de espectrometria gama utilizado para contagem das irradiações de curta duração. Estas contagens foram feitas para diferentes tempos de decaimento para evitar o problema de interferências espectrais e para determinar um maior número de elementos. A primeira medida da atividade foi realizada com um dia do tempo de decaimento para determinação dos elementos As, Cu, Mn, Mo e W. Os tempos de contagem da primeira contagem tanto para as amostras como para os padrões foram de 3600 s.

A segunda contagem foi realizada aproximadamente com uma semana do tempo de decaimento para determinação dos elementos Co, Cr, Fe, Ni e Ta. Os tempos de contagens utilizados para cada padrão, amostra e o MRCs variaram de 7200 a 10000 s. As exceções foram para as contagens do padrão de ferro cujo tempo de contagem foi de 5400 s e para o padrão de níquel que foi de 10000 s.

A identificação dos radioisótopos dos espectros gama foi feita pelas energias dos raios gama e tempo de meia vida. Na Tabela 5.4 são apresentados os dados dos radioisótopos utilizados na quantificação dos elementos na amostra e nos MRCs das irradiações de 1 h de duração.

As frações mássicas dos elementos foram calculadas pelo método comparativo de análise por ativação utilizando a relação (4.12).

Tabela 5.4 – Dados nucleares dos radioisótopos identificados nas amostras das irradiações de 1 h de duração.

Elementos	Radioisótopos Medidos	Energias dos raios gama, keV	Tempos de meia vida
As	^{76}As	559,10	26,32 h
Co	^{60}Co	1173,24	5,27 a
Cr	^{51}Cr	320,08	27,7 d
Fe	^{59}Fe	1099,25	44,5 d
Mn	^{56}Mn	846,76	2,58 h
Mo	^{99}Mo	739,58	65,94 h
Ni	^{58}Co	810,77	70,82 d
Ta	^{182}Ta	1221,41	114,5 d
W	^{187}W	479,57	23,9 h

Fonte: IAEA, 1990.

5.3 Procedimento da análise da liga ISO 5832-1 pela espectrometria de fluorescência de raios X (XRFS)

Para complementar com os resultados de elementos como P e Si que não puderam ser quantificados pelo método de NAA bem como para um estudo comparativo entre os resultados de elementos como o As, Co e V que puderam ser quantificados pela NAA, mas os seus teores não constam na especificação da liga em estudo, foi realizada a análise da liga por meio da espectrometria de fluorescência de raios X.

Para o caso da análise da liga pela espectrometria de fluorescência de raios X foram utilizadas amostras de dimensões de aproximadamente 38 x 18 x 1 mm as quais foram lixadas com lixas de SiC de granulometrias #320, #600, #1200, #2000 e #4000, sucessivamente e polidas com pasta de diamante de 1µm. Para a sua limpeza, as amostras foram colocadas em um béquer contendo álcool etílico p.a. Este béquer foi submetido a agitação ultrassônica por cerca de 10 minutos a temperatura ambiente. Em seguida as amostras foram removidas do líquido e secadas com jato de ar quente.

A análise elementar da liga de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 pela espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD XRF) foi realizada no laboratório de Fluorescência de Raios X do Centro de Química e Meio Ambiente (CEQMA) do IPEN-CNEN/SP usando o espectrômetro de raios X Modelo RIX 3000 da Rigaku Co.

5.4 Procedimentos de ensaios de corrosão para a liga ISO 5832-1

O estudo da resistência à corrosão do aço inoxidável ISO 5832-1 foi realizado por meio dos ensaios de corrosão eletroquímica e de imersão em três tipos de soluções corpóreas simuladas, sendo estas soluções: solução de fluído corpóreo simulado (SBF), cloreto de sódio 0,90 % e solução tampão fosfato salino (PBS).

5.4.1 Preparação das soluções corpóreas simuladas

As soluções utilizadas foram de fluido corpóreo simulado (SBF) (KOKUBO e TAKADAMA, 2006), NaCl 0,90 % em massa e tampão fosfato salino ou fosfato tamponado salino (PBS) (AAT BIOQUEST, 2020). O preparo da solução de fluido corpóreo simulado (SBF) foi realizado seguindo o procedimento descrito por KOKUBO e TAKADAMA (2006), porém com o uso da água purificada no lugar da água destilada. O preparo de PBS foi realizado seguindo o procedimento de AAT BIOQUEST, Inc. (2020) e

para a solução de NaCl 0,90 % foram utilizados 1000 ml de água purificada e 9,0 g de NaCl.

Todos os reagentes utilizados foram com pureza superior a 96 % e a água utilizada foi a purificada no sistema de purificação da Millipore, Milli-Q®. Foram utilizados reagentes de alta pureza para evitar a interferência das impurezas no processo de corrosão, bem como na quantificação dos elementos nos produtos de corrosão. Isto é após o término dos ensaios de corrosão, as soluções contendo os produtos de corrosão serão analisadas pela NAA e, portanto, não devem conter impurezas de elementos provenientes dos reagentes que possam afetar na determinação dos elementos provenientes da corrosão da liga.

Os recipientes utilizados para o preparo das soluções corpóreas simuladas, foram submetidos a uma limpeza por meio das etapas de imersão em Extran neutro 1:10, solução de ácido nítrico diluído 1:10 e água deionizada.

As pesagens dos reagentes sólidos foram realizadas em recipientes de plásticos e utilizando a balança analítica da marca Shimadzu, modelo AUW-220D com a precisão de 0,00001 g.

Os reagentes químicos utilizados no preparo das soluções corpóreas simuladas são apresentados na Tabela 5.5 e estes reagentes, exceto o ácido clorídrico e soluções tampão, foram mantidos no dessecador para evitar a absorção de umidade.

Tabela 5.5 - Reagentes químicos utilizados no preparo das soluções corpóreas simuladas (SBF, PBS e NaCl)

Nome do Reagente	Fórmula molecular	Pureza (%)	Procedência
Cloreto de sódio	$NaCl$	≥ 99,0	Sigma-Aldrich
Cloreto de potássio	KCl	≥ 99,0	Sigma-Aldrich
Fosfato de sódio dibásico	Na_2HPO_4	≥ 99,0	Sigma-Aldrich
Fosfato de potássio monobásico	KH_2PO_4	≥ 99,0	Sigma-Aldrich
Hidrogenocarbonato de sódio ou bicarbonato de sódio	$NaHCO_3$	≥ 99,7	Sigma-Aldrich
Hidrogenofosfato dipotássico tri hidratado ou fosfato de potássio dibásico trihidratado	$K_2HPO_4.3H_2O$	≥ 99,0	Sigma-Aldrich
Cloreto de magnésio hexahidratado	$MgCl_2.6\ H_2O$	≥ 99,0	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico	HCl	37	Química Moderna
Cloreto de cálcio anidro	$CaCl_2$	≥ 96,0	Sigma-Aldrich
Sulfato de sódio	Na_2SO_4	≥ 99,0	Sigma-Aldrich
Tris (hidroximetil) aminometano (abreviatura Tris)	$(HOCH_2)_3CNH_2$	≥ 99,0	Sigma-Aldrich
Soluções tampão pH 4, 7 e 9	Utilizadas na calibração do medidor de pH		KASVI

Fonte: Autora da dissertação, adaptado do KODAMA e TAKADAMA (2006)

5.4.1.1 Procedimento para preparo da solução do fluido corpóreo simulado (SBF)

Inicialmente foi preparada a solução de ácido clorídrico 1,0 M necessária para o preparo da solução de SBF. Para o preparo de 100 ml desta solução, 8,4 ml do ácido clorídrico 37 %, densidade 1,18 g ml^{-1}, foram diluídos com água purificada.

A seguir foram realizadas as pesagens dos reagentes necessários para o preparo de 1000 ml de SBF, conforme a Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Reagentes químicos utilizados no preparo da solução de SBF na ordem em que foram utilizados, recipientes utilizados nas pesagens ou medida de volume e quantidades pesadas para preparo de 1000 ml.

Ordem de adição	Reagente químico	Recipiente para pesagem ou preparo	Quantidade (g) para preparo de 1000 ml
1	NaCl	Pote plástico	8,035
2	$NaHCO_3$	Pote plástico	0,355
3	KCl	Pote plástico	0,255
4	$K_2HPO_4.3H_2O$	Pote plástico	0,231
5	$MgCl_2.6H_2O$	Pote plástico	0,255
6	HCl 1,0 M	Cilindro graduado de vidro	39 ml
7	$CaCl_2$	Pote plástico	0,292
8	Na_2SO_4	Pote plástico	0,072
9	Tris	Pote plástico	6,118
10	HCl 1,0 M	Pipeta conta gotas	0-5 ml

Fonte: Autora da dissertação, adaptado do KODAMA e TAKADAM (2006).

O béquer de plástico (polipropileno) utilizado foi aquele sem ranhuras/arranhões de fundo arredondado para evitar a formação de precipitados. O medidor de pH utilizado foi da marca KASVI com eletrodo de vidro modelo K38-1465 e precisão de medição de ± 0,02 unidades de pH. O termômetro digital utilizado foi da marca INCOTERM com a precisão de ± 0,1 ºC.

Para preparo de 1000 ml da solução de SBF, 700 ml de água purificada foram adicionados em um béquer de plástico de 1000 ml contendo uma barra para agitação magnética. Este béquer de plástico foi colocado em banho maria que consistiu em submergir o béquer plástico em um béquer de vidro contendo água para aquecimento do banho e com o uso de um agitador magnético com aquecimento (Vide Figura 5.1). O sensor do termostato foi imerso na água do banho. O béquer de plástico foi coberto com um vidro de relógio ou um envoltório (folha) de plástico e a água purificada foi aquecida a temperatura de 36,5 ± 1,5 ºC, sob agitação.

Em seguida, cada reagente foi adicionado um por um na água purificada obedecendo a ordem de 1 a 8 conforme a Tabela 5.6. Nesta preparação, os reagentes não

podem ser dissolvidos ao mesmo tempo, isto é, um reagente foi adicionado somente depois que o anterior tenha sido completamente dissolvido. Com a temperatura da solução em 36,5 ± 1,5 ºC, o volume da solução deve ser completado até 900 ml com água purificada caso o volume da solução for menor que 900 ml no total.

Figura 5.1 – Sistema montado para preparo da solução de SBF.

Fonte: autora da dissertação.

O pH após a adição dos reagentes de 1 a 8, exceto o Tris, deve apresentar pH = 2,0 ± 1,0. Com a solução entre 35 e 38 ºC (preferencialmente para 36,5 ± 0,5 ºC) foi adicionada uma pequena quantidade do reagente Tris pouco a pouco tomando o cuidado a variação de pH. Uma nova porção de Tris só foi realizada quando o reagente adicionado estava completamente dissolvido e com o pH mantido constante.

Quando a solução apresentou pH igual a 7,30 ± 0,05 foi verificada sua temperatura que deve estar em 36,5 ± 0,5 °C (temperatura recomendada por KOKUBO e TAKADAMA (2006)) e assim, o reagente Tris continuou sendo adicionado até o pH atingir 7,45 ± 0,01.

Neste pH de 7,45, foi cessada a adição de Tris e foram adicionadas gotas de HCl 1,0 M para diminuir o pH e dissolver o reagente, Tris, remanescente na solução. Então, foi adicionado HCl novamente e adicionado Tris alternadamente mantendo a faixa de pH de 7,42 ± 0,01 até 7,45. Com toda a quantidade de Tris dissolvida e com a temperatura da solução de 36,5 ± 0,2, o pH foi ajustado finalmente para 7,40 com a adição de mais algumas gostas de HCl.

A seguir, a chapa aquecedora foi desligada e o eletrodo do medidor de pH foi removido da solução e enxaguado com água purificada e esta água das lavagens foi adicionada à solução. Após o término desta etapa, a solução foi transferida para um balão volumétrico de vidro de 1000 ml, e o béquer de plástico foi enxaguado várias vezes com água purificada. O volume deste balão foi completado com água purificada até o menisco e este balão foi mantido em água para resfriar à temperatura de 20 ºC. Com o resfriamento do balão houve uma redução do volume da solução tornando necessário adicionar água purificada a solução até o menisco do balão novamente. A solução de SBF do balão volumétrica foi transferida para um frasco de polietileno com capacidade de 1000 ml o qual foi fechado e mantido na geladeira (temperatura de 5 a 10 ºC) para uso dentro de um prazo de 30 dias. Após este prazo, a solução foi descartada.

As seguintes precauções que devem ser tomadas no preparo da solução de SBF foram apresentadas por KOKUBO e TAKADAMA (2006):

(a) Como o SBF é uma solução supersaturada em apatita (mineral do grupo dos fosfatos, com hidroxiapatita, fluorapatita, e clorapatita) uma preparação inadequada pode ocasionar a precipitação da apatita na solução. Para evitar isto deve se assegurar que a solução é mantida incolor e transparente e sem depósito na superfície do frasco. Se ocorrer uma precipitação, parar a preparação, descartar a solução e recomeçar a lavagem do aparato e iniciar a nova preparação.

(b) O uso de recipientes de vidro deve ser evitado. Fazer o uso de recipientes de plástico com superfície lisa e sem arranhões. Pode ocorrer a “nucleação” da apatita que pode ser induzida na superfície do recipiente de vidro ou na borda de arranhões. Se o recipiente apresentar arranhões deve ser substituído por um novo.

(c) Nunca efetuar dissoluções dos vários reagentes simultaneamente. A dissolução de um reagente deve ser feita somente após o anterior estiver completamente dissolvido.

(d) O reagente $CaCl_2$, que apresenta grande efeito para precipitação de apatita, geralmente na forma granular leva muito tempo para se dissolver o grânulo. Deve se dissolver completamente um reagente antes do início da dissolução (adição) do próximo.

(e) Realizar medida do volume de HCl 1,0 M utilizado no preparo do SBF em um cilindro graduado após sua lavagem com HCl 1,0 M.

(f) Efetuar determinação de umidade dos reagentes KCl, $K_2HPO_4 . 3H_2O$, $MgCl_2 . 6H_2O$, $CaCl_2$, Na_2SO_4 em curto tempo possível. Armazenar estes reagentes em dessecadores.

(g) Não adicionar uma grande quantidade de Tris na solução de cada vez, porque o aumento brusco no pH local da solução pode levar à precipitação de fosfato de cálcio. Para adição de Tris para aumentar o pH para 7,30 ± 0,05, se a temperatura da solução não estiver dentro 36,5±0,5 ºC parar de adicionar e esperar que a temperatura da solução atinja 36,5 ± 0,5 ºC.

O pH não deve aumentar acima de 7,45 para 36,5 ± 0,5 ºC considerando que ocorre a redução do pH com o aumento da temperatura da solução (o pH cai cerca 0,05 / ºC a 36,5 ± 0,5 ºC).

5.4.1.2 Preparação da solução de cloreto de sódio 0,90 % (em massa)

Para preparo de 1000 ml da solução de NaCl 0,90 % em massa, 9,0 g de NaCl pesados em um béquer de vidro de 100 ml foram dissolvidos com água purificada. A solução dissolvida foi transferida para balão volumétrico e ajustado o volume para 1000 ml com água purificada. A solução de NaCl 0,90 % colocada em frasco de polipropileno foi guardada no refrigerador e seu uso foi dentro de dois meses. No caso da solução de cloreto de sódio injetável o prazo de validade deste produto é de 24 meses após a data de fabricação, conforme impresso na embalagem (EQUIPLEX, s.d.).

5.4.1.3 Preparação da solução tampão fosfato salino (PBS)

Para preparar 1000 ml da solução de PBS foram realizadas as pesagens de: 8,0 g de NaCl, 200 mg de KCl, 1,44 g de Na_2HPO4 e 245 mg KH_2PO_4 em potes plásticos. A balança utilizada para a pesagem dos reagentes foi a mesmo para do caso do preparo de SBF.

Em um béquer de vidro contendo 800 ml de água purificada foram adicionados na sequência os reagentes NaCl, KCl, Na_2HPO4 e KH_2PO_4. A seguir, o pH foi verificado com o auxílio de um medidor de pH (o mesmo utilizado para o preparo de SBF). A solução apresentou um valor de pH = 7,4, sendo assim, não foi necessária a adição de HCl para o ajuste do pH. Após esta etapa, a solução foi transferida para um balão volumétrico de vidro de 1000 ml, e a solução foi ajustada com adição de água purificada.

O preparo da solução foi a temperatura ambiente, e a solução preparada colocada em um frasco de polietileno foi armazenada no refrigerador e ela foi utilizada dentro de um prazo de dois meses. A validade das soluções de PBS comercializadas é de um ano após a produção desde que guardadas à temperatura de 15 a 30 ºC.

5.4.2 Procedimento do ensaio eletroquímico de corrosão da liga ISO 5832-1 usando uma célula eletroquímica convencional

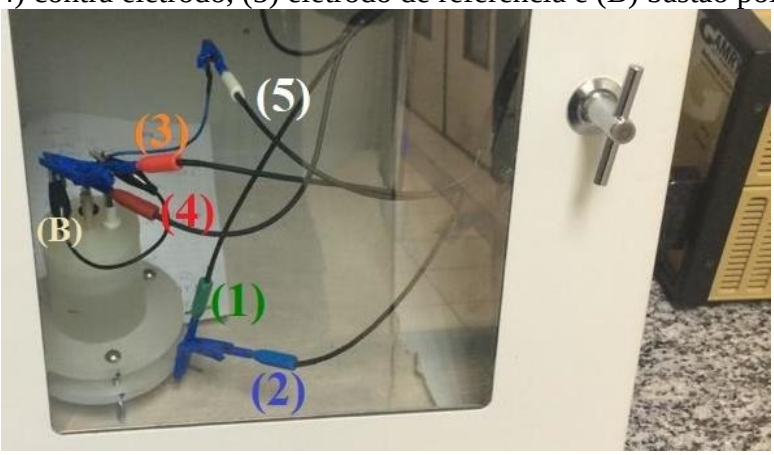
Os ensaios eletroquímicos usando uma célula eletroquímica convencional foram realizados no Laboratório do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CECTM) do IPEN-CNEN/SP. Para estes ensaios a amostra de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 foi cortada para a obtenção de amostras no formato de um paralelepípedo com comprimento, largura e espessura de aproximadamente 38 mm x 18 mm x 6 mm, respectivamente.

Para eliminar os riscos e marcas mais profundas das superfícies destas amostras de aço, elas foram inicialmente lixadas sucessivamente com lixas de carbeto de silício (SiC) de granulometrias #320, #500, #1200, #2000 e #4000 e, em seguida, foram polidas com pasta de diamante de 1 μm. Após estes tratamentos de acabamento das amostras da liga, elas foram colocadas em um béquer no qual foram adicionados aproximadamente 150 ml de álcool etílico p.a com o objetivo de remover partículas originárias das lixas, ou no processo de polimento. Este béquer com álcool foi colocado em banho ultrasônico a temperatura ambiente por 10 minutos. Em seguida, as amostras da liga foram submetidas a secagem com jato de ar quente.

Os ensaios de corrosão do aço inoxidável ISO 5832-1 foram realizados usando um potenciostato da marca Gamry Instruments modelo Reference 600+. O arranjo experimental da célula eletroquímica foi aquele composto por três eletrodos, contra-eletrodo de platina, eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3M) e o eletrodo de trabalho (amostra da liga) com área de exposição de 0,25 cm^2. Também foi colocado um bastão de material polimérico em contato com a amostra dentro da célula eletroquímica para avaliar a susceptibilidade à corrosão por fresta.

Cada amostra de aço inoxidável foi imersa em um volume de 40 ml de cada tipo de solução eletrolítica, a temperatura ambiente. As soluções eletrolíticas utilizadas foram as soluções corpóreas simuladas. Na Figura 5.2 é mostrada uma fotografia da célula eletroquímica utilizada neste trabalho para o estudo da resistência à corrosão da liga ISO 5832-1. A amostra é colocada no fundo da célula eletroquímica, em que somente a superfície da amostra (área de trabalho) estava exposta a solução (dentro da célula).

Figura 5.2 - Fotografia da célula eletroquímica utilizada para avaliação da resistência à corrosão da liga ISO 5832-1. Identificação das partes da célula: (1) e (2) eletrodo de trabalho, (3) e (4) contra eletrodo, (5) eletrodo de referência e (B) bastão polimérico.



Fonte: autora da dissertação.

Nas análises eletroquímicas foram obtidas as curvas de potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo e de polarização anódica. As medições de OCP foram realizadas por um período de 2 h, quando ocorreu a estabilização do potencial. Os ensaios eletroquímicos foram feitos a temperatura ambiente (temperatura de aproximadamente 25 ºC). As polarizações anódicas foram realizadas na faixa de -0,02 V até 2,0 V com a taxa de varredura de 1 mV s^{-1}.

Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas nas superfícies das amostras após exposição ao meio corrosivo (soluções corpóreas simuladas). O microscópio eletrônico de varredura modelo TM3000 da marca HITACHI foi utilizado neste estudo. Esta análise teve como objetivo verificar se havia diferença entre as micrografias da superfície da liga, antes e após corrosão. Por meio de análise por MEV é possível obter informações detalhadas sobre a superfície da liga que possam auxiliar no estudo da resistência a corrosão da liga bem como servir como uma segunda análise para comprovação da corrosão dos ensaios eletroquímicos, visto que se o ensaio eletroquímico indicar que em certa solução a liga apresentar uma alta corrosão, a sua superfície também deve ser mais corroída.

As soluções resultantes destes ensaios de corrosão eletroquímica (em SBF e em PBS), bem como, as soluções corpóreas simuladas foram guardadas em tubos Falcon para posterior análise. As soluções corpóreas simuladas foram guardadas para análise do branco. O procedimento para análise dos elementos nestas soluções foi realizado conforme descrito no item 5.5 deste Capítulo.

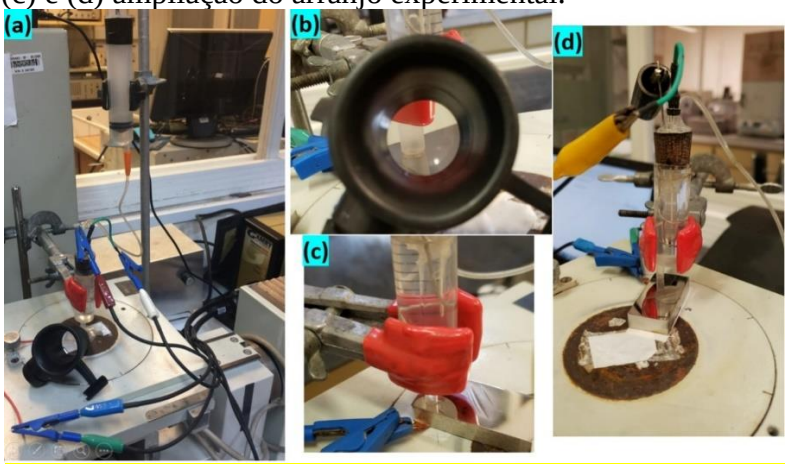
5.4.3 Procedimento do ensaio eletroquímico de corrosão do aço inoxidável ISO 5832-1 usando uma minicélula com um sistema de gota séssil

Os ensaios eletroquímicos usando uma minicélula eletroquímica com um sistema de gota séssil foram realizados no Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica (PMT) da Universidade de São Paulo (USP). As amostras de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 utilizadas foram do mesmo formato que as amostras utilizadas no procedimento dos ensaios eletroquímicos utilizando uma célula convencional, assim como o procedimento de limpeza e tratamento para eliminar riscos e partículas. A única exceção foi que para procedimento eletroquímico usando minicélula com um sistema de gota séssil as amostras não foram polidas com pasta de diamante de 1 μm.

Os ensaios de corrosão usando uma minicélula com um sistema de gota séssil para a liga de aço inoxidável ISO 5832-1 foram realizados usando um potenciostato da marca Gamry Instruments modelo 600P-38066. O potencial de circuito aberto foi monitorado durante 10 minutos. As polarizações anódicas foram realizadas na faixa de -0,1 V até 1,0 V com taxa de varredura de 1 mV s^{-1}, e a área de exposição foi de 0,125 cm^2.

O arranjo experimental da célula eletroquímica foi composto por três eletrodos, contra-eletrodo de platina, eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl saturado) e o eletrodo de trabalho (amostra da liga). Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente. Foi utilizada uma seringa que continha o eletrólito usado para o respectivo eletrólito. Os eletrólitos utilizados foram as soluções corpóreas simuladas. Na Figura 5.3 é mostrado o arranjo utilizado nos ensaios eletroquímicos com o sistema da gota séssil.

Figura 5.3 - Fotografias do arranjo para ensaios eletroquímicos da liga ISO 5832-1 com o sistema da gota séssil sendo (a) fotografia do arranjo completo montado (b) fotografia que mostra a ponta da seringa em que há uma gota na ponta desta seringa que está em contato com a amostra (c) e (d) ampliação do arranjo experimental.



Fonte: autora da dissertação.

Os ensaios eletroquímicos para cada solução corpórea simulada foram realizados em triplicatas para avaliação da reprodutibilidade dos resultados.

5.4.4 Procedimento dos ensaios de imersão da liga ISO 5832-1 em soluções corpóreas simuladas

A corrosão da liga ISO 5832-1 foi avaliada pelo ensaio de imersão expondo a amostra em cada uma das soluções corpóreas simuladas (PBS, NaCl 0,90 % e SBF) para determinação dos elementos da liga nos produtos de corrosão e exame da superfície da liga por MEV.

Para estes ensaios de imersão foram utilizadas amostras da liga ISO 5832-1 com as dimensões de aproximadamente 1 cm x 1 cm x 1 mm em cada uma das três soluções corpóreas simuladas. As dimensões de cada amostra foram medidas por meio de um paquímetro para obtenção da área a ser exposta à solução.

Para a obtenção das amostras nestas dimensões, a liga foi cortada usando uma serra de precisão da marca Buehler, modelo Isomet 4000, com velocidade de rotação de 1200 rpm. Na Figura 5.4 é mostrada a liga sendo cortada pela Isomet 4000.

Figura 5.4 – Fotografia da liga ISO 5832-1 sendo cortada para obter nas dimensões de 1 cm x 1 cm x 1 mm

Fonte: autora da dissertação

Após o corte, as amostras foram lixadas, polidas e limpas utilizando o mesmo procedimento e condições utilizados no preparo das amostras para os ensaios

eletroquímicos em célula eletroquímica convencional.

Para imersão das ligas em soluções corpóreas simuladas foram utilizados tubos Falcon de plástico da marca Corning com capacidade de 15 ml previamente limpos usando soluções de Extran neutro 1:10, ácido nitríco p.a diluído 1:10 e água deionizada.

Foram preparadas três amostras da liga ISO 5832-1 com as áreas de 2,6808, 2,5608 e 2,932 cm² a serem expostas à corrosão em soluções de SBF, NaCl 0,90% e PBS, respectivamente. As amostras das ligas foram pesadas antes da imersão usando balança da marca Shimadzu com precisão de 0,00001 g. Para o ensaio de corrosão cada amostra da liga foi colocada no tubo Falcon de 15 ml onde foi adicionada a solução corpórea simulada. Cada amostra da liga foi submetida à imersão em volume de solução determinado de modo que a relação entre este volume da solução e a área exposta fosse igual a 0,040 ml mm^{-2}.

Nesta etapa foram também reservadas cerca de 10 ml de cada uma das soluções corpóreas simuladas em tubos Falcon para posterior determinação de elementos do branco destas soluções.

O tempo de imersão da liga na solução foi de 274 d (cerca de 9 meses), à temperatura ambiente e sem agitação, e as amostras da liga permaneceram no fundo cônico do tubo sem entrar em contato com a parede do tubo. Decorrido o tempo de imersão, as amostras da liga foram removidas das soluções com o auxílio de uma pinça com as pontas cobertas com fita de teflon.

As amostras da liga removidas das soluções corpóreas simuladas foram limpas com álcool etílico p.a e submetidas à secagem a temperatura ambiente.

As micrografias de uma das faces da liga, antes e após a imersão por 9 meses, foram obtidas por meio de MEV para avaliar o efeito da corrosão nas superfícies.

5.5 Procedimentos da análise dos produtos de corrosão da liga ISO 5832-1 pela análise por ativação com nêutrons

As soluções corpóreas simuladas nas quais as amostras da liga ISO 5832-1 ficaram imersas por 9 meses (em NaCl, PBS e SBF), bem como aquelas contendo produtos de corrosão dos ensaios eletroquímicos (em PBS e SBF) foram analisadas pelo método de NAA. No preparo destas amostras líquidas para irradiação, alíquotas destas foram pipetadas e secas em tiras de papel de filtro. Ao pipetar estas alíquotas estas soluções contendo os produtos de corrosão da liga foram agitadas por serem soluções muito saturadas. Três alíquotas de 100 µl de cada solução corpórea simulada, contendo os

produtos de corrosão, foram pipetados em tira de papel filtro Whatman nº 40 de dimensões de cerca de 5,5 x 2,5 usando um pipetador automático da marca Eppendorf, previamente verificada a sua calibração. A segunda e a terceira alíquotas foram pipetadas após a secagem da alíquota pipetada anteriormente. Foram feitas análises de branco de cada uma das soluções de NaCl, SBF e PBS para eliminar a contribuição das impurezas de elementos provenientes dos reagentes utilizados e da tira de papel de filtro utilizada como suporte para irradiação destas amostras.

No caso da análise dos produtos de corrosão dos ensaios eletroquímicos foram analisadas somente as soluções contendo os produtos de corrosão em SBF e em PBS. A análise dos produtos de corrosão em NaCl 0,90 % não foi realizada devida aos problemas de interferência NAA devido alto teor de sódio..

O procedimento para o preparo dos padrões sintéticos de elementos para irradiação foi o mesmo daquele descrito no item 5.1.3 deste Capítulo. Na Tabela 5.7 são apresentados os dados das soluções padrão dos elementos e de suas massas dos elementos nos padrões sintéticos.

Tabela 5.7 - Dados das soluções padrão e das massas de elementos dos padrões sintéticos utilizados na análise dos produtos de corrosão.

Código do padrão	Elementos	Concentrações dos elementos das soluções padrão, µg ml^{-1}	Massa do elemento em 50 µl de solução, µg
FC	Cr	40,20	2,01
	Co	8,016	0,4008
	Fe	4003,2	200,16
Ni9	Ni	9998	499,9

Fonte: autora da dissertação.

Para o controle da qualidade dos resultados analíticos dos produtos de corrosão presentes nas soluções corpóreas simuladas foi analisada a solução certificada de referência multielementar, ICP Multi Element Standard Solution IV CertiPUR, procedente da Merck (ICP, 2009). Desta solução, 50 µl foram pipetados para análise.

Os procedimentos de irradiações utilizados para análise dos produtos de corrosão foram os mesmos daqueles utilizados para análise da liga, com exceção do tempo de irradiação de curta duração, que foi de 20 s, sob fluxo de nêutrons térmicos de 1,9 x 10^{12} n cm^{-2} s^{-1} e de 16 h para irradiação de longa duração, sob fluxo de nêutrons térmicos de 4,5 x 10^{12} n cm^{-2} s^{-1}. Devido à alta atividade do ^{24}Na nas amostras da irradiação de longa duração, a primeira medida foi realizada após duas semanas do tempo de

decaimento. O tempo de contagem para cada padrão sintético foi de 7200 s, para a amostra de 60000 s, e para a amostra pipetada da solução de referência certificada foi de 25000 s.

O sistema de contagem utilizado para as contagens das amostras destes produtos de corrosão foi o mesmo daquele utilizado nas análises da liga. As concentrações dos elementos foram calculadas pelo método comparativo da análise por ativação com nêutrons.

5.6 Procedimento para exame da microestrutura da liga ISO 5832-1 e das ligas após ensaio de corrosão eletroquímica utilizando célula convencional

5.6.1 Procedimento do ataque eletrolítico na liga ISO 5832-1 sem corrosão

Este procedimento foi aplicado para análise da microestrutura da liga. Amostras de dimensão 38 x 18 x 6 mm foram cortadas usando uma cortadora metalográfica da marca Fortel, modelo (60 mm) CFII, sendo em seguida lixadas até a lixa #4000 mesh de granulometria e, subsequentemente, polidas usando pano com pasta de diamante de 1 µm.

Em seguida, estas amostras foram colocadas em um béquer contendo álcool etílico p.a. Este béquer foi submetido a agitação ultrassônica por cerca de 10 minutos a temperatura ambiente. Após decorrido este tempo, as amostras foram removidas do líquido e secadas com jato de ar quente.

Para revelar a microestrutura da liga ISO 5832-1 foi realizado o ataque eletrolítico usando uma solução de ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) 10 % que foi preparada dissolvendo 10 g de ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) em 100 ml de água destilada.

Para caracterizar a microestrutura afim de analisar a propensão de um material a corrosão por pites ou intergranular são realizados ensaios eletrolíticos com ácido oxálico (RODRIGUES, 2018).

Para o ataque eletrolítico, a amostra ficou imersa em solução de ácido oxálico 10 % por um período de 20 s sendo utilizada uma densidade de corrente de 1,0 A/cm², com uma fonte de alimentação da marca Instrutherm, modelo FA-3005 digital do Laboratório do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CECTM) do IPEN-CNEN/SP. O material foi ligado ao polo positivo da fonte, e um metal de “sacrifício” ao polo negativo.

Após ataque eletrolítico, as amostras foram analisadas em microscópio óptico da marca Leica modelo DMLM e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) modelo TM3000 da marca HITACHI.

5.6.2 Procedimento do ataque eletrolítico na liga ISO 5832-1 após corrosão eletroquímica utilizando um sistema convencional

Após os ensaios de corrosão, um novo ataque foi realizado para revelar a microestrutura e avaliar a morfologia do ataque sofrido pelas regiões submetidas aos ensaios. As amostras foram atacadas com solução de ácido oxálico 10 %, conforme o mesmo procedimento realizado para revelar a microestrutura da liga ISO 5832-1 sem corrosão.

No caso dos ensaios de corrosão da liga ISO 5832-1 em PBS foi realizada também a análise de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) do Laboratório do Centro de Lasers e Aplicações (CLA) do IPEN-CNEN/SP.

5.7 Procedimento do ensaio de citotoxicidade da liga de aço inoxidável ISO 5832-1

A toxicidade da liga de aço inoxidável ISO 5832-1 foi avaliada pelo ensaio de citotoxicidade utilizando o método de incorporação do vermelho neutro, sendo este um ensaio quantitativo.

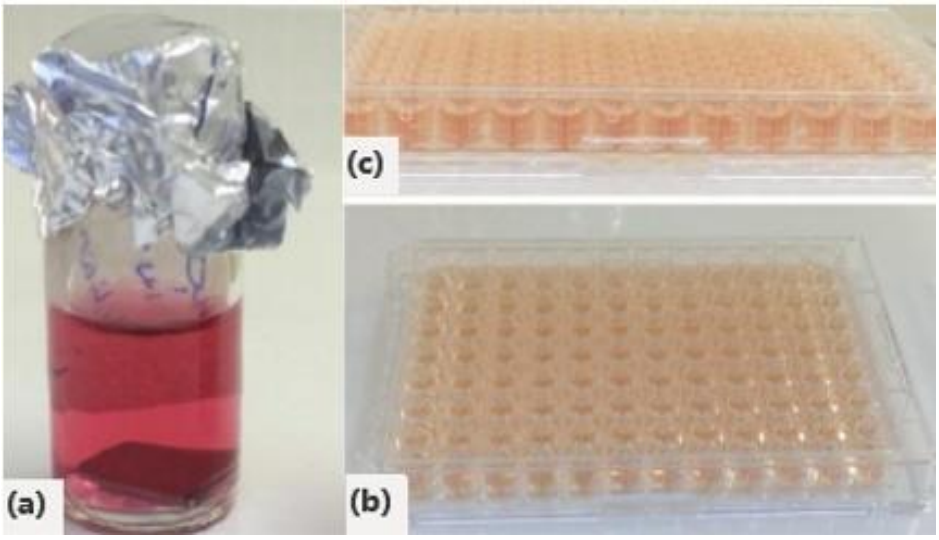
O procedimento do ensaio *in vitro* de citotoxicidade foi realizado conforme a norma da International Standard Organization ISO 10993 – 5 (ISO, 2009), cuja metodologia está também descrita no trabalho de ROGERO et al. (2003). O ensaio de citotoxicidade foi realizado no Centro de Química e Meio Ambiente (CEQMA) do IPEN-CNEN/SP e todos os reagentes químicos utilizados foram de grau p.a, da marca Sigma Aldrich.

Para a realização dos ensaios, foram utilizadas amostras com área superficial de 1,0 cm^2, totalizando uma área de 2,0 cm^2. Duas amostras de aço inoxidável (portanto totalizando 4,0 cm^2 de área superficial) e o controle negativo foram mergulhados em 4,0 ml de meio de cultura celular MEM-uso (MEM com adição de 5 % de soro fetal bovino (SFB), 0,1 mM de aminoácidos não essenciais e 1,0 mM de piruvato de sódio) em frascos de vidro estéril e foram colocadas durante 10 dias em estufa à 37 ºC. Na Figura 5.6 (a) é mostrada as duas amostras de aço inoxidável mergulhadas no MEM-uso. Como controle negativo foi utilizado placa de titânio (Multi Alloy Ltda) com 4,0 cm^2 de área superficial e

como controle positivo 0,1 g de tira de látex de borracha natural. A proporção de volume de MEM-uso para a imersão das amostras foi de 1 cm^2 ml^{-1}. O controle positivo foi colocado em frasco de vidro contendo 8 ml de MEM-uso e deixado por 24 h para extração, em estufa 37 ºC.

A linhagem celular utilizada neste estudo foi NCTC Clone 929, células de tecido conectivo de camundongo, (CCIAL 020), cultivada em MEM-uso. Um volume de 200 µl da suspensão contendo $3,5 \times 10^5$ células ml^{-1} foram distribuídas em cada poço da microplaca de 96 poços, preparada e fornecida pelo Núcleo de Culturas Celulares do Instituto Adolfo Lutz. A microplaca preparada está mostrada na Figura 5.5 (b) e (c).

Figura 5.5 - Fotografias dos materiais utilizados no ensaio de citotoxicidade: (a) preparo do extrato da amostra de aço inoxidável, (b) e (c) microplacas preparadas para o ensaio propriamente dito.



Fonte: autora da dissertação.

Com os extratos e microplacas prontos foi iniciado o ensaio de citotoxicidade propriamente dito, foram realizadas as diluições em série dos extratos da amostra, do controle positivo e do controle negativo, 100, 50, 25, 12,5 e 6,25 % Este procedimento é mostrado na Figura 5.6.

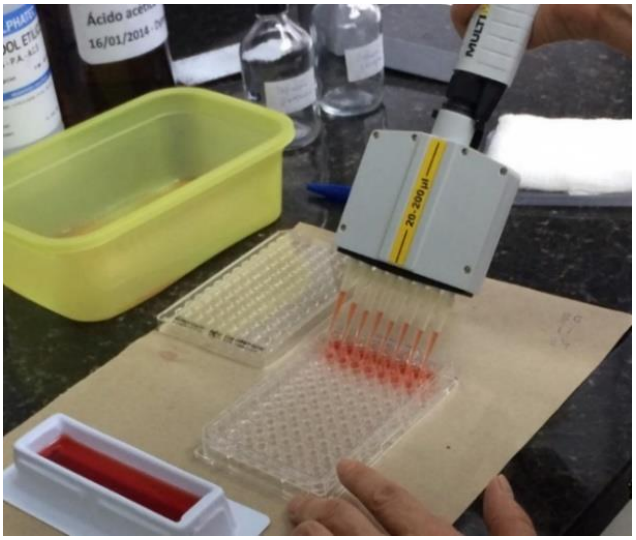
Figura 5.6 - Fotografia dos extratos diluídos em série.

Fonte: autora da dissertação.

O meio de cultura MEM-uso da microplaca foi substituído por 200 µl de cada diluição dos extratos, em triplicata e, nos poços correspondentes ao controle de células, foram adicionados somente o meio MEM-uso. Após a distribuição dos extratos, a microplaca foi colocada em incubadora úmida, modelo CB150 da marca Binder, com 5 % CO_2, na temperatura de 37º C por um período de 24 h.

Em sequência, foi preparada uma solução com 0,5 ml de corante vermelho neutro em 25 ml de meio MEM-uso que deve ser mantida em estufa a 37 ºC até o momento de uso. Após 24 h, a solução dos poços da microplaca foi descartada e substituída por 200 µl da solução do corante vermelho neutro em cada poço da microplaca. A partir desta etapa, não houve mais a necessidade de ambiente estéril. Na Figura 5.7 pode ser vista a substituição da solução de vermelho neutro nos poços da microplaca.

Figura 5.7 – Fotografia mostrando o procedimento da adição do corante vermelho neutro nos poços da microplaca

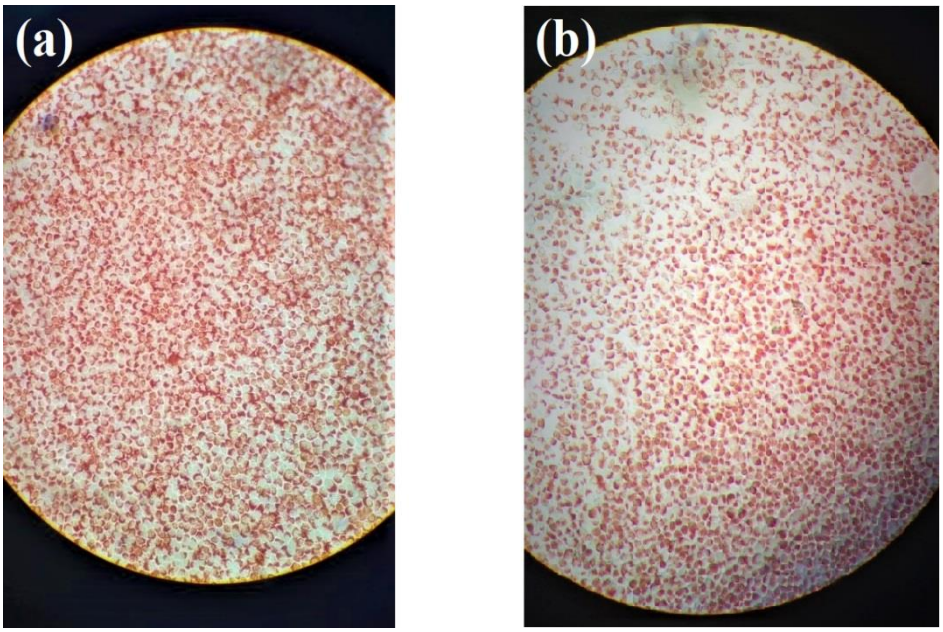


Fonte: autora da dissertação.

A microplaca com o corante vermelho neutro foi novamente colocada na estufa em atmosfera de CO_2 a 37 ºC por um período de 3 h para incorporação do corante nas células.

Após este tempo, foi descartado o corante e a microplaca foi lavada duas vezes com solução tampão fosfato salino (PBS), e uma vez com solução de 1 % $CaCl_2$ em formaldeído 0,5 %. Terminado o processo de lavagem da microplaca foi realizada uma análise qualitativa do ensaio por meio de um microscópio invertido modelo CK40 da marca Olympus. A incorporação do vermelho neutro nas células de controle e no extrato da liga ISO 5821-1 pode ser observada na Figura 5.8 (a) e (b).

Figura 5.8 – Fotografias obtidas no microscópio óptico invertido das (a) células controle e (b) das células que ficaram em contato com o extrato da liga de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1



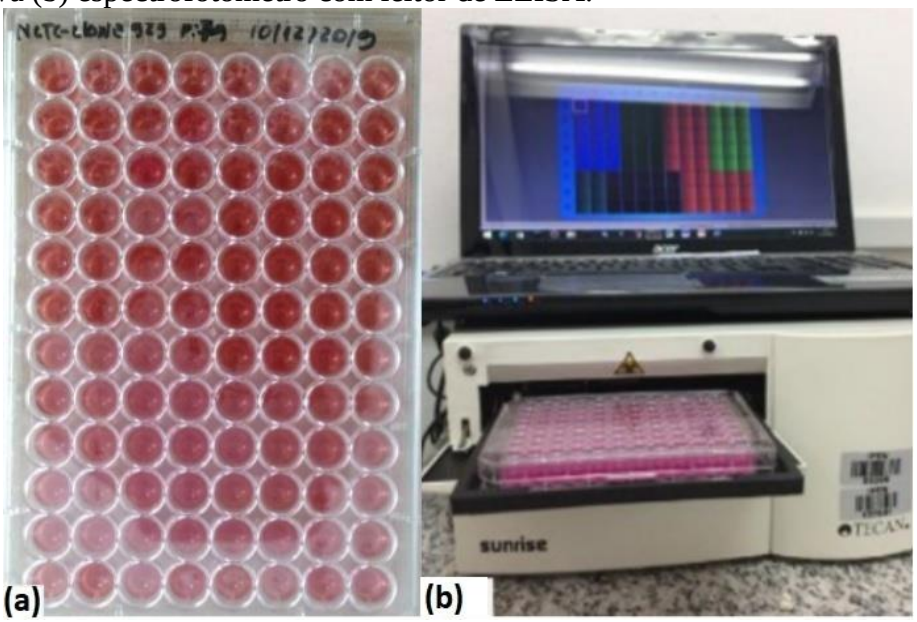
Fonte: autora da dissertação.

Depois deste procedimento foram pipetados 200 µl da solução extratora (etanol 50 % em ácido acético 2%) em todos os poços para liberação do corante vermelho neutro incorporado nas células, foto apresentada na Figura 5.9 (a) onde pode ser vista a microplaca completa e pronta para a leitura das densidades ópticas (DO) da microplaca. A análise quantitativa do ensaio de citotoxicidade foi realizada pela leitura das DO no espectrofotômetro leitor de ELISA modelo RD Sunrise da Tecan, após agitação de 10 min em 540 nm e filtro de referência em 620 nm, como é mostrado na Figura 5.9 (b).

O percentual de viabilidade celular foi obtido pelo cálculo em relação ao controle das células considerando a sua viabilidade celular de 100 %. Tendo os valores da porcentagem da viabilidade celular em função da concentração do extrato foram obtidas as curvas de viabilidade da amostra, do controle negativo e do positivo. Para se obter o índice de citotoxicidade (IC 50%), concentração do extrato que provoca danos ou morte em 50% da população celular no ensaio, foi realizado traçando um gráfico do percentual de viabilidade celular em função da concentração do extrato no programa ORIGIN. As curvas que estão acima da linha de 50% de viabilidade celular são consideradas não citotóxicas e as que estão abaixo são citotóxicas. Quando a curva de viabilidade celular cruza a linha limite de 50% tem se o índice de citotoxicidade IC 50%. O IC 50% é a concentração do

extrato que provoca dano ou morte em 50% da população celular no ensaio (ROGERO et al., 2006).

Figura 5.9 - Fotografias do ensaio de citotoxicidade: (a) microplaca completa para análise quantitativa (b) espectrofotômetro com leitor de ELISA.



Fonte: autora da dissertação.

5.8 Tratamento dos dados obtidos nas determinações de elementos

Aos resultados obtidos nas análises dos materiais de referência certificados, da liga e de seus produtos de corrosão pela NAA foi realizado seu o tratamento por meio de cálculos de média aritmética, desvio padrão, desvio padrão relativo, erro relativo e diferença padronizada ou Índice Z (KONIECZKA e NAMIEŚNIK, 2009)

A precisão dos resultados foi avaliada, pelo cálculo do desvio padrão relativo. Para isso, foram utilizadas as equações (5.1) e (5.2) para cálculo do desvio padrão e desvio padrão relativo, respectivamente.

$$DP = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \overline{X})^2}{N - 1}} \tag{5.1}$$

$$DPR\ (\%) = 100\ x \left(\frac{DP}{\overline{X}}\right) \tag{5.2}$$

em que o desvio padrão (DP) é o desvio padrão em relação a média dos dados obtidos, $\overline{X}$ é a média das determinações, X_i são os valores individuais obtidos, N é o número de determinações e DPR é o desvio padrão relativo.

O controle de qualidade dos resultados com relação à exatidão da análise da liga e de seus produtos de corrosão pela NAA foi realizado pela análise dos materiais de referência certificados de ligas e de uma solução multielementar de referência certificada. Para os resultados destas análises foram calculados os parâmetros Índice Z ou diferença padronizada por meio da equação (5.3) (KONIECZKA e NAMIEŚNIK, 2009) e o erro relativo usando a equação (5.4). Se |Índice Z| ≤ 2, o resultado obtido é considerado satisfatório; se 2 < | Índice Z | < 3 o resultado é questionável e se | Índice Z | ≥ 3 o resultado é insatisfatório (KONIECZKA e NAMIEŚNIK, 2009).

$$\text{Índice Z} = \frac{\overline{X} - X_{ref}}{\sqrt{DP^2 + u_{ref}^2}} \tag{5.3}$$

$$ER(\%) = 100 \text{ x} \left(\frac{\overline{X} - X_{ref}}{X_{ref}} \right) \tag{5.4}$$

sendo, $\overline{X}$ o valor da concentração ou fração mássica média obtida experimentalmente, X_{ref} o valor certificado do material de referência, DP o desvio padrão do valor obtido na análise e u_{ref} a incerteza combinada do valor certificado, e ER é o erro relativo.

No caso do MRC B.C.S/S.S No 467 (BCS, s.d), como no valor certificado não foi apresentado com o valor de incerteza, foi utilizado o desvio padrão calculado. Neste MRC foi realizado o cálculo do desvio padrão com os resultados individuais para cada elemento apresentados no certificado e estes resultados estão no Apêndice A na Tabela A.2.

No caso do SRM 363 Chromium - Vanadium Steel (modified) (NIST, 2012) como o valor certificado foi apresentado com o valor da incerteza expandida (U) foi utilizada a incerteza combinada calculada dada na equação (5.5):

$$u_{ref} = \frac{U}{2} \tag{5.5}$$

sendo u_{ref} a incerteza combinada, U a incerteza expandida dada no certificado do material de referência com fator de abrangência k =2 para nível de confiança de 95%.

5.8.1 Determinação de limites de detecção e de quantificação de elementos

Para a avaliação da sensibilidade da técnica de NAA foram calculados os limites de detecção e de quantificação. Os limites de detecção (LD) e de quantificação

(LQ) foram calculados para os elementos As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Si, V e W na liga ISO 5832-1 e para os elementos Co, Cr, Fe, Mn e Ni nos produtos de corrosão. Estes limites foram avaliados segundo o critério de Curie (CURRIE, 1999). Foram calculados os valores da quantidade mínima detectável (LDT) e quantificável (LQT) em unidades de taxas de contagens calculados usando as equações (5.6) e (5.7) respectivamente. Tendo os valores de LDT e LQT, os limites das concentrações mínimas dos elementos foram calculados pelo método comparativo usando a equação 4.12.

$$\mathrm{LDT} = 3{,}29 \text{ x} \left(\frac{\sqrt{\mathrm{BG}}}{\mathrm{LT}} \right) \tag{5.6}$$

$$\mathrm{LQT} = 10 \text{ x} \left(\frac{\sqrt{\mathrm{BG}}}{\mathrm{LT}} \right) \tag{5.7}$$

sendo LDT e LQT as taxas de contagens correspondentes às concentrações mínimas detectáveis e quantificáveis, respectivamente; BG é a taxa de contagem referente a área sob o pico (background) e LT é o tempo de medida ou contagens. O valor do BG foi obtido na saída do processamento do espectro gama usando o programa de computação Genie. Quando o espectro não apresentou o pico, para obter este valor de BG a amostra foi contada sobreposta ao padrão.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Resultados das determinações de elementos em ligas metálicas pelo método de análise por ativação com nêutrons

6.1.1 Frações mássicas de elementos nos materiais de referência certificados

Nas Tabelas 6.1 e 6.2 são apresentados os resultados obtidos nas análises dos materiais de referência certificados (MRCs) B.C.S/S.S No. 467 de aço inoxidável austenítico e SRM 363 - Chromium-Vanadium Steel (modified) respectivamente utilizando a NAA. São apresentadas na Tabela 6.1 as frações mássicas médias dos elementos com seus desvios padrão, desvios padrão relativos, erros relativos, valores do índice Z e valores do certificado (BCS, s.d). As frações mássicas individuais de elementos obtidos nestas determinações estão apresentadas na Tabela A.1 do Apêndice A.

Tabela 6.1 - Frações mássicas de elementos obtidos no material de referência certificado B.C.S/S.S No. 467 de aço inoxidável austenítico.

Elementos	Este trabalho					Valor do certificado (BCS, s.d)
	N	$\overline{X}$ ± DP	DPR, %	Erro relativo, %	Índice Z	
As, µg g^{-1}	6	83,9 ± 8,5	10,1			
Co, µg g^{-1}	4	374,6 ± 2,5	0,67			
Cr, %	6	18,4 ± 1,0	5,5	1,9	0,33	18,05 ± (0,06)[c]
Cu, µg g^{-1}	3	388 ± 18	4,6			
Fe, %	6	72,9 ± 1,9	2,7			
Mn[a], %	3	0,619 ± 0,048	7,8	8,9	-1,21	0,68 ± (0,01)
Mn[b], %	5	0,697 ± 0,018	2,5	2,5	0,77	0,68 ± (0,01)
Mo, µg g^{-1}	3	258 ± 51	19,6			
Ni, %	5	8,75 ± 0,25	2,8	-2,3	-0,82	8,92 ± (0,02)
Ta, µg g^{-1}	5	14,4 ± 1,0	7,1	-20,3	-0,99	18,2 ± (3,5)
V, µg g^{-1}	3	364 ± 18	4,9			
W, µg g^{-1}	6	19,8 ± 2,3	11,6			

N = número de determinações, $\overline{X}$ = média aritmética, DP = desvio padrão, DPR = desvio padrão relativo, a = resultado das irradiações de 5 s, b = resultado das irradiações de 1 h, c = números entre parênteses são os valores de DP calculados usando dados individuais apresentados no certificado do material (BCS, s.d).
Fonte: autora da dissertação.

No MRC B.C.S/S.S No. 467 foram determinados os elementos As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Ta, V e W. Como pode ser visto na Tabela 6.1, os resultados obtidos para a maioria dos elementos apresentaram uma boa precisão e exatidão, com desvios padrão relativos entre 0,67 e 11,6 % e erros relativos menores que 9,0 %. No caso dos resultados

de Ta, o erro relativo obtido foi de 20,3 %, provavelmente, devido à baixa concentração deste elemento ou a não homogeneidade deste elemento na amostra. O desvio padrão relativo para Ta calculado com os resultados individuais apresentados no certificado foi de 19,4 %, superior ao obtido neste trabalho que foi de 7,1 %. Os resultados individuais apresentados no certificado do MRC B.C.S/S.S No. 467 (BCS, s.d.) são apresentados na Tabela A.2 do Apêndice A.

Neste trabalho, foram quantificados os elementos As, Co, Cu, Fe, Mo, W e V os quais não são certificados e estes resultados indicam boa precisão com desvios padrão relativos (DPRs) inferiores a 11,6 % com exceção do Mo. No caso dos resultados de Mo, o desvio padrão relativo foi de 19,6 %, isto se deve às baixas taxas de contagens e à dificuldade de detecção do pico de 739,58 keV do ^{99}Mo. Estes dados obtidos para As, Co, Cu, Fe, Mo, W e V podem constituir uma contribuição para certificação destes elementos neste material de referência certificado.

Na Tabela 6.2 são apresentados os resultados obtidos na análise do MRC 363 - Chromium-Vanadium Steel (modified). São apresentadas as frações mássicas médias dos elementos com seus desvios padrão, desvios padrão relativos, erros relativos, valores do índice Z e valores do seu certificado. As frações mássicas individuais de elementos determinados para o MRC 363 - Chromium-Vanadium Steel (modified) estão na Tabela A.3 do Apêndice A.

No MRC 363 Chromium-Vanadium Steel (modified) foram quantificados os elementos As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Ta, V e W cujos resultados para a maioria dos elementos indicaram boa precisão e exatidão, com desvios padrão relativos menores que 15,0 % e erros relativos menores que 9,0 %. No caso dos resultados de Mo, o desvio padrão relativo obtido foi de 17,7 %, devido às baixas taxas de contagens obtidas para o pico de 739,58 keV do ^{99}Mo.

Na quantificação de Co e Mn, as suas frações mássicas foram calculadas utilizando as taxas de contagens de dois picos de energias de raios gama de cada um dos radionuclideos correspondentes destes elementos, isto é, a fração mássica de Co no MRC 363 Chromium-Vanadium Steel (modified) foi calculada usando as taxas de contagens das transições gama de 1173,24 keV e de 1332,50 keV do ^{60}Co. O índice Z obtido usando as taxas de contagens do pico de 1173,24 keV de ^{60}Co (pico recomendado pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA, 1990) foi de 2,3 enquanto que este índice Z calculado usando o pico de 1332,50 keV foi de 1,0, indicando uma maior exatidão na determinação desse elemento por este segundo pico. Entretanto, com relação à precisão dos

resultados, usando as taxas de contagens do pico de 1173,24 keV de ^{60}Co foi obtido um desvio padrão relativo de 4,0 % e para o caso do pico de 1332,50 keV este desvio foi de 5,7 %, isto é, os dois picos apresentaram resultados com desvios padrão relativos da mesma ordem de grandeza. Foi verificado que nenhum dos radioisótopos formados na ativação dos elementos presentes nesta liga apresentou interferência para o pico de 1332,50 keV do ^{60}Co. Na Tabela 6.2 está apresentada a fração mássica obtida usando o pico de 1332,50 keV.

Tabela 6.2 - Frações mássicas de elementos obtidos no material de referência certificado 363 Chromium-Vanadium Steel (modified).

Elementos	Este trabalho					Valor do certificado (NIST, 2012) Fração mássica ± U
	N	$\overline{X}$ ± DP	DPR, %	ER, %	Índice Z	
As, µg g^{-1}	6	93 ± 12	12,5	-7,2	-0,57	100 ± 10
Co, µg g^{-1}	4	454 ± 26	5,7	-5,5	-1,0	480 ± 10
Cr, %	7	1,293 ± 0,083	6,4	-1,3	-0,21	1,31 ± 0,01
Cu, µg g^{-1}	3	927 ± 42	4,5	-7,3	-1,1	1000 ± 100
Fe, %	7	95,7 ± 4,8	5,0			94,4[c]
Mn[a], %	3	1,453 ± 0,063	4,4	-3,1	-0,74	1,50 ± 0,01
Mn[b], %	5	1,489 ± 0,069	4,6	-0,7	-0,16	1,50 ± 0,01
Mo, µg g^{-1}	3	305 ± 54	17,7	9,0	0,46	280 ± 10
Ni, %	5	0,287 ± 0,041	14,2	-4,4	-0,32	0,30 ± 0,01
Ta, µg g^{-1}	5	512 ± 64	12,4			530[c]
V, %	3	0,309 ± 0,018	5,9	-0,20	-0,033	0,31 ± 0,01
W, µg g^{-1}	6	446 ± 56	12,6	-3,1	-0,25	460 ± 10

N = número de determinações, $\overline{X}$ = média aritmética, DP = desvio padrão, DPR = desvio padrão relativo, ER = erro relativo, U = incerteza expandida com k = 2 para nível de confiança de 95 %, a = resultado das irradiações de 5 s, b = resultado das irradiações de 1 h, c = valor informativo.
Fonte: autora da dissertação.

No caso da quantificação do Mn pela medida da atividade de ^{56}Mn, foi utilizado o pico de 846,76 keV apesar do pico de 1810,72 keV ser o recomendado pela IAEA (IAEA, 1990). A interferência espectral do pico de 843,76 keV do ^{27}Mg no pico de 846,76 keV do ^{56}Mn foi desprezível nas condições experimentais utilizadas para as contagens.

Como pode ser visto nas Tabelas 6.1 e 6.2 foi possível determinar Mn pela irradiação de curta duração (5 s) e de 1 h em ambos MRCs. Por meio destes dois procedimentos distintos, para a determinação deste elemento, é possível verificar que ambos apresentaram uma boa exatidão com | Índice Z | < 2. A precisão não pôde ser comparada, visto que os números de determinações são diferentes entre as duas condições

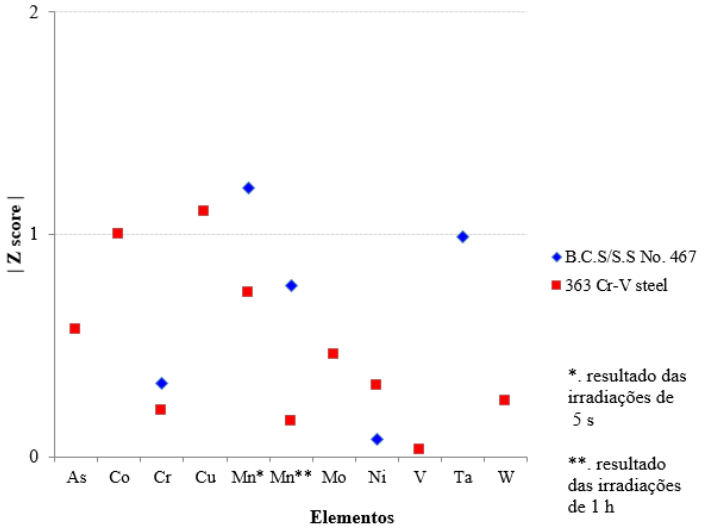
de irradiação, sendo que foram realizadas 3 determinações na irradiação de curta duração e 5 determinações na de 1 h.

Com relação aos dois procedimentos de determinação de Mn por meio de tempos distintos de irradiação convém salientar que o de 1 h permite a determinação de um número maior de elementos além do Mn, e o procedimento de irradiação de curta duração apresenta uma rapidez na análise e a possibilidade da reutilização da amostra para uma nova irradiação de curta ou longa duração após os elementos que foram ativados não apresentarem atividade. Em algumas análises, a reutilização das amostras é de grande importância quando há disponibilidade de somente uma pequena quantidade.

Os desvios padrão relativos (DPRs) obtidos nas determinações de Mo nos materiais de referência certificados foram relativamente altos (DPR= 19,6 % no MRC B.C.S/S.S No. 467 e de DPR= 17,7 % no MRC SRM 363), devido às frações mássicas de Mo nestes matérias serem da mesma ordem de grandeza dos seus respectivos limites de detecção (LD = 125 µg g^{-1} no MRC B.C.S/S.S No. 467 e LD = 206 µg g^{-1} no MRC SRM 363).

Para uma melhor visualização, os valores de | Índice Z | obtidos nas análises dos materiais de referência certificados foram apresentados na Figura 6.1 que indicam que os resultados apresentaram uma boa exatidão segundo o critério de KONIECZKA e NAMIEŚNIK (2009), com valores de | Índice Z | ≤ 2 para os elementos com valores de frações mássicas certificados.

Figura 6.1 - Valores de |Índice Z| ou |Zscore| para os materiais de referência certificados B.C.S/S.S No. 467 de aço inoxidável austenítico e NIST SRM 363 Chromium-Vanadium Steel (modified).



Fonte: autora da dissertação.

6.1.2 Frações mássicas de elementos obtidas na liga de aço inoxidável ISO 5832-1

Na Tabela 6.3 são apresentadas as médias das frações mássicas de elementos obtidas para a liga de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1, juntamente com seus desvios padrão, desvios padrão relativos e os dados da especificação da liga ISO 5832-1 (ABNT NBR ISO 5832-1, 2017). As frações mássicas individuais de elementos determinados na liga de aço inoxidável ISO 5832-1 estão na Tabela A.4 do Apêndice A.

Os resultados da Tabela 6.3 indicam que a liga de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 contém em teores mais elevados os elementos Fe (62,6 %), Cr (17,06 %) e Ni (13,3 %). Além destes três elementos foram determinados os elementos As, Co, Cu, Mn, Mo, V e W cujos resultados apresentaram desvios padrão relativos menores que 14,0 % indicando uma boa precisão dos dados obtidos e uma boa homogeneidade destes elementos na liga.

Tabela 6.3 – Frações mássicas de elementos obtidos na liga de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 utilizando a NAA.

Elementos	Este trabalho			Valores da especificação (ABNT NBR ISO 5832-1, 2017)
	N	Média aritmética ± DP	DPR, %	
As, $\mu g\ g^{-1}$	5	15,0 ± 1,5	10,2	A
Co, $\mu g\ g^{-1}$	4	213,8 ± 4,3	2,0	A
Cr, %	5	17,06 ± 0,61	3,6	17,0 – 19,0
Cu, %	3	0,0427 ± 0,0025	5,8	0,5 máx
Fe, %	5	62,6 ± 2,1	3,3	A
Mn[a], %	3	1,60 ± 0,12	7,6	2,0 máx
Mn[b], %	5	1,764 ± 0,025	1,4	2,0 máx
Mo, %	5	2,49 ± 0,33	13,3	2,25 – 3,00
Ni, %	5	13,3 ± 1,3	9,5	13,0 – 15,0
Si, %		n.d.		1,0 máx
V, $\mu g\ g^{-1}$	3	352,5 ± 7,9	2,2	A
W, $\mu g\ g^{-1}$	5	110 ± 15	13,7	A

N = número de determinações, DP = desvio padrão, DPR = desvio padrão relativo, a = resultado das irradiações de 5 s, b = resultado das irradiações de 1 h, n.d. = não detectado, A = indica que o valor não está apresentado na especificação.

Fonte: autora da dissertação.

Verifica-se também, nesta Tabela 6.3, que as frações mássicas dos elementos Cr, Cu, Mn, Mo e Ni obtidas para esta liga ISO 5832-1 estão dentro da faixa dos valores apresentados na especificação da ABNT NBR ISO 5832-1 (2017). Neste trabalho, também foram quantificados os elementos As, Co, V e W que não estão apresentados na especificação deste material. A quantificação destes elementos, pela NAA, é de grande

importância à especificação e à fabricação desta liga, visto que, estes elementos (As, Co, V e W) podem ser atribuídos como impurezas e podem interferir na resistência à corrosão da liga e provocar toxicidade.

O elemento Si não foi detectado na análise por ativação com nêutrons epitérmicos devido ao isótopo alvo deste elemento não apresentar características nucleares (secção de choque para ativação com nêutrons, abundancia isotópica do isótopo alvo) favoráveis para determinação por esta técnica. O limite de detecção de Si obtido foi de 1,8 %, muito superior a fração mássica máxima de 1 % indicada na especificação desta liga.

Os elementos Fe e Mn estão presentes na liga ISO 5832-1 na ordem de percentagens e, portanto, estes elementos podem ocasionar problemas na NAA da liga devido às reações nucleares de interferência. A principal reação nuclear para determinação de Cr é $^{50}Cr(n, \gamma)^{51}Cr$, que pode apresentar interferência do Fe devida à reação nuclear $^{54}Fe(n, \alpha)^{51}Cr$ que forma o mesmo radionuclideo utilizado na determinação do Cr. Com relação à determinação de Mn, a principal reação utilizada na análise é $^{55}Mn(n, \gamma)^{56}Mn$, entretanto pode ocorrer a interferência do Fe devido à reação $^{56}Fe(n, p)^{56}Mn$.

Sobre a interferência de Fe na determinação de Cr foi verificado neste trabalho que esta interferência devida à reação $^{54}Fe(n, \alpha)^{51}Cr$ é desprezível. Por meio da irradiação de 50 mg de padrão de Fe metálico em pó de pureza 99,9% foi verificado que nas condições de irradiação utilizadas neste trabalho não há formação do ^{51}Cr resultante da reação $^{54}Fe(n, \alpha)^{51}Cr$, isto é no espectro de raios gama deste padrão de Fe não foi identificado o pico de ^{51}Cr. A ocorrência da interferência do Fe na quantificação do Cr devido a reação $^{54}Fe(n, \alpha)^{51}Cr$ depende das condições experimentais de irradiação e principalmente das relações entre os fluxos de nêutrons térmicos e rápidos e entre os teores de Fe e Cr na amostra.

Também para o caso da reação nuclear da interferência do Fe na quantificação de Mn foi verificado experimentalmente que a contribuição desta interferência pode ser considerada desprezível. Isto é, não foi identificada a formação de ^{56}Mn na irradiação de um padrão de 50 mg Fe. Os altos teores de Fe das ligas analisadas não interferiram na determinação de Mn devido ao fato do Mn também estar presente em altos teores.

Relativamente aos elementos quantificados é importante ressaltar que determinados elementos presentes na liga ISO 5832-1 são os que proporcionam certas propriedades à liga para que ela possa ser utilizada como biomaterial. Sobre os elementos Cr, Cu, Mo e Ni presentes no aço, estes apresentam a propriedade de aumentar a

resistência à corrosão da liga (MIT, 1999). O elemento Mn é adicionado como agente desoxidante (CUNAT, 2004; BUDYNAS e NISBETT, 2016) e também para aumentar a resistência mecânica (DA-COL, 2014). O Ni também é adicionado na liga para aumentar a ductilidade, a resistência mecânica, resistência à corrosão em frestas e a resistência à erosão (OH et al., 2004), porém, o Ni é um elemento tóxico para humanos quando adicionado na liga utilizada como biomaterial (PIRES et al., 2015).

Quando ocorre a corrosão do biomaterial, determinados íons metálicos, mesmo quando liberados em quantidades baixas, podem causar reações nocivas ao organismo do paciente. Além do Ni, o elemento V é relacionado às reações teciduais adversas (MORAIS et al., 2007). O elemento Co limita a produção de vitamina B12 e causa anemia inibindo a absorção de ferro na corrente sanguínea (ELIAZ, 2019). O Cr pode ocasionar úlceras e distúrbios no sistema nervoso central (ELIAZ, 2019; MANIVASAGAM, 2010) e é carcinogênico. O Mo, em altos teores é tóxico causando diarreia, insuficiência cardíaca e coma (ELIAZ, 2019). O Cu, em doses excessivas pode causar problemas gastrointestinais, doença de Alzheimer e insuficiência cardíaca e renal (FDA, 2019).

6.1.2.1 Resultados de limites de detecção e de quantificação dos elementos na análise por ativação com nêutrons do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1

Na Tabela 6.4 são apresentados os limites de detecção e de quantificação obtidos na análise por ativação com nêutrons do aço inoxidável austenítico ISO 5832-1. Com exceção do Si, os limites de detecção para As, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Mo, V e W da Tabela 6.4 indicam a viabilidade da aplicação da NAA na determinação destes elementos neste tipo de liga utilizado como biomaterial. Os limites de detecção são muito menores que as frações mássicas dos elementos da liga ISO 5782-1, indicando que a NAA é uma técnica bastante apropriada para análise deste tipo de matriz de liga.

O limite de detecção de Mn obtido para a liga ISO 5832-1 (vide Tabela 6.4) mostra que a irradiação de 1 h apresenta maior sensibilidade.

Tabela 6.4 – Limites de detecção e de quantificação dos elementos na análise por ativação com nêutrons do aço inoxidável ISO 5832-1.

Elementos	Limite de detecção	Limite de quantificação
As, µg g^{-1}	0,42	1,3
Co, µg g^{-1}	2,5	7,9
Cr, µg g^{-1}	42,9	131,0
Cu, µg g^{-1}	46,1	147,1
Fe, µg g^{-1}	156,4	475,4
Mn[a], µg g^{-1}	13,8	42,1
Mn[b], µg g^{-1}	8,8	26,8
Mo, µg g^{-1}	230,2	699,6
Ni, µg g^{-1}	1005,4	3056,1
Si, µg g^{-1}	18048,6	54860,2
V, µg g^{-1}	6,3	19,1
W, µg g^{-1}	0,64	2,0

a. resultados das irradiações de 5 s; b. resultados das irradiações de 1 h.

Fonte: autora da dissertação

6.2 Frações mássicas de elementos obtidas para a liga de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 pela espectrometria de fluorescência de raios X (XRFS)

Para a determinação de elementos que não foram possíveis de serem quantificados pela NAA, como P e Si, foi aplicada a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD XRF) e estes resultados são apresentados na Tabela 6.5 juntamente com os dados obtidos pela NAA, e também com os dados da especificação da liga (ABNT NBR ISO 5832-1, 2017).

Tabela 6.5 – Frações mássicas de elementos obtidos para a liga ISO 5832-1 por meio da WD XRFS e da NAA.

Elementos	WD XRFS	NAA	Valores da especificação
	F ± U	$\overline{X}$ ± DP	(ABNT NBR ISO 5832-1, 2017)
As, µg g^{-1}	-	15,0 ± 1,5	A
Co, µg g^{-1}	300 ± 10	213,8 ± 4,4	A
Cr, %	16,9 ± 0,2	17,06 ± 0,61	17,0 – 19,0
Cu, %	0,06 ± 0,01	0,0427 ± 0,0025	0,5 máx
Fe, %	-	62,6 ± 2,1	A
Mn, %	1,9 ± 0,1	1,764 ± 0,025	2,0 máx
Mo, %	2,7 ± 0,1	2,49 ± 0,33	2,25 – 3,00
Ni, %	15,5 ± 0,1	13,3 ± 1,3	13,0 – 15,0
P, %	0,026 ± 0,003	-	0,02 máx
Si, %	0,30 ± 0,02	-	1,0 máx
V, %	0,06 ± 0,01	0,03522 ± 0,00074	A
W, µg g^{-1}	-	110 ± 15	A

F = fração mássica do elemento; U = Incerteza calculada para um nível de confiança de 95 % (ou seja, fator de abrangência k = 2); $\overline{X}$ = média aritmética da fração mássica, DP = desvio padrão; - = indica que o elemento não foi determinado, A = indica que o valor não é apresentado na especificação.

Fonte: autora da dissertação.

Pela técnica analítica de espectrometria de fluorescência de raios X foram determinadas as frações mássicas de Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, P, Si e V na liga ISO 5832-1. As frações mássicas dos elementos Cr, Cu, Mn, Mo e Si obtidas estão dentro das faixas de valores da sua especificação (ABNT NBR ISO 5832-1, 2017). A fração mássica dos elementos Ni e P obtidos pela WD XRFS estão ligeiramente acima das faixas de sua especificação. Conforme já foi salientado neste trabalho, a quantificação de Ni é de grande interesse, visto que ele é um elemento tóxico para humanos podendo causar efeitos mutagênicos, citotóxicos (PIRES et al., 2015), carcinogênicos (IARC, 1990) e alergias (MORAIS et al., 2007).

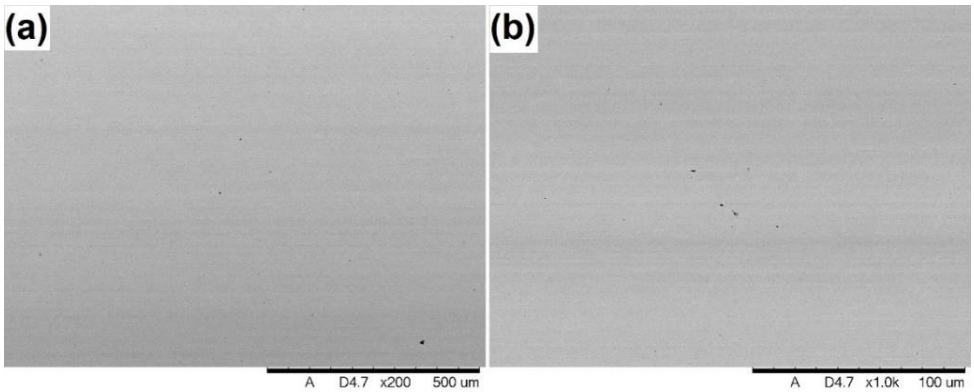
Neste trabalho, por meio da técnica analítica de WD XRFS também foram determinados os elementos Co e V que não estão na especificação deste material.

A comparação entre resultados obtidos por WD XRFS e NAA mostra que há uma boa concordância para Co, Cr, Cu, Mn e Mo. Por meio da NAA, foi possível determinar na liga ISO 5872-1 os elementos As, Fe e W que não quantificados pela WD XRFS. Por outro lado, pela WD XRFS foram determinados P e Si. O teor de P obtido está ligeiramente superior e para teor Si dentro da faixa dos respectivos valores dados na especificação da liga.

6.3 Resultados das análises da superfície da liga ISO 5832-1 antes da corrosão e de sua microestrutura obtidos por microscopia óptica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 6.2 podem ser vistas micrografias da superfície da liga ISO 5832-1 antes dos ensaios eletroquímicos de corrosão. Nesta Figura são observados pontos escuros na superfície que correspondem às inclusões.

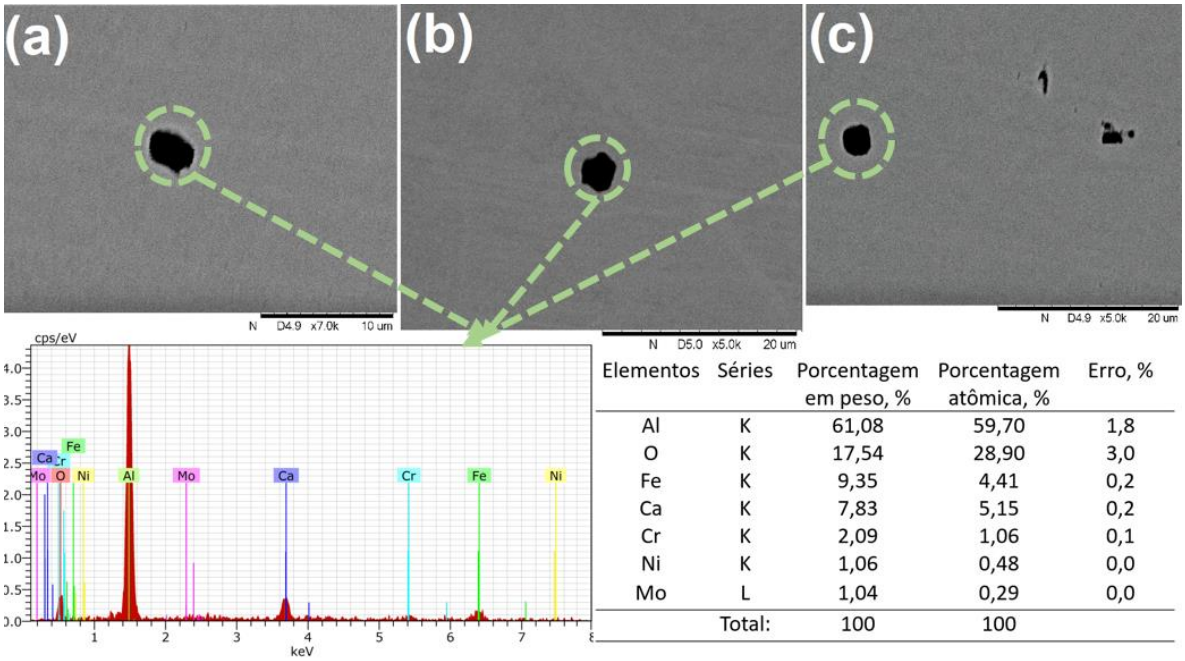
Figura 6.2 - Micrografias (a) e (b) obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) na superfície da liga ISO 5832-1 (não submetida ao ensaio de corrosão) sem ataque eletrolítico.



Fonte: autora da dissertação.

Nas Figuras 6.3 e 6.4 são apresentadas as micrografias por MEV das inclusões encontradas na superfície da liga ISO 5832-1. As caracterizações das inclusões foram realizadas por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e os resultados também são apresentados nas Figuras de 6.3 e 6.4.

Figura 6.3 – Micrografia das inclusões ricas em Al sobre a superfície da liga ISO 5832-1 com análise de EDS.



Elementos	Séries	Porcentagem em peso, %	Porcentagem atômica, %	Erro, %
Al	K	61,08	59,70	1,8
O	K	17,54	28,90	3,0
Fe	K	9,35	4,41	0,2
Ca	K	7,83	5,15	0,2
Cr	K	2,09	1,06	0,1
Ni	K	1,06	0,48	0,0
Mo	L	1,04	0,29	0,0
	Total:	100	100	

Fonte: autora da dissertação.

Na Figura 6.3 pode ser vista que a composição química desta inclusão se caracteriza pelos altos teores de Al, Ca e O, sendo os elementos Cr, Fe, Mo, Mn e Ni constituintes da matriz metálica. Pode ser sugerido que esta inclusão se trata de uma inclusão de óxidos mistos destes elementos (alumina e óxido de cálcio). Segundo BIELEFELDT et al. (2008, p. 1) a adição de cálcio na liga é realizada “para promover a desoxidação, dessulfuração, controle da forma de inclusões, e para o aumento da lingotabilidade dos aços no lingotamento contínuo”.

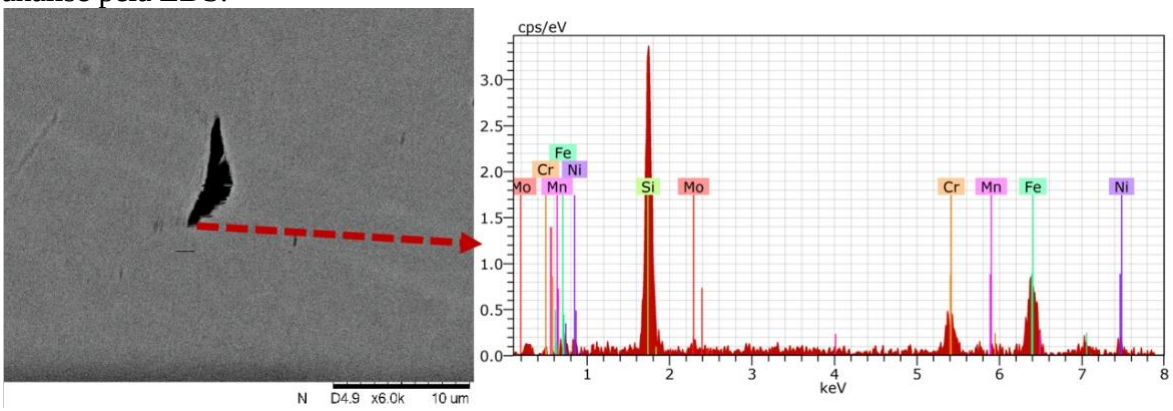
As inclusões encontradas na superfície desta liga ISO 5832-1 são de mesma morfologia e este tipo de inclusão foi predominante na superfície da liga, como podem ser vistas na Figura 6.3.

No trabalho de MARQUES (2014) também foi notada a presença de inclusões de morfologia variável na liga ISO 5832-1 com uma composição de Fe, Cr, Al e O.

Na Figura 6.4 pode ser vista que esta inclusão é rica em Si, e os elementos Cr e Fe estão presentes em altas quantidades devido à interferência da matriz. Não foi possível

quantificar os elementos nesta inclusão devido à limitação do equipamento e tamanho da partícula.

Figura 6.4 – Micrografia da inclusão rica em Si na superfície da liga ISO 5832-1 com análise pela EDS.

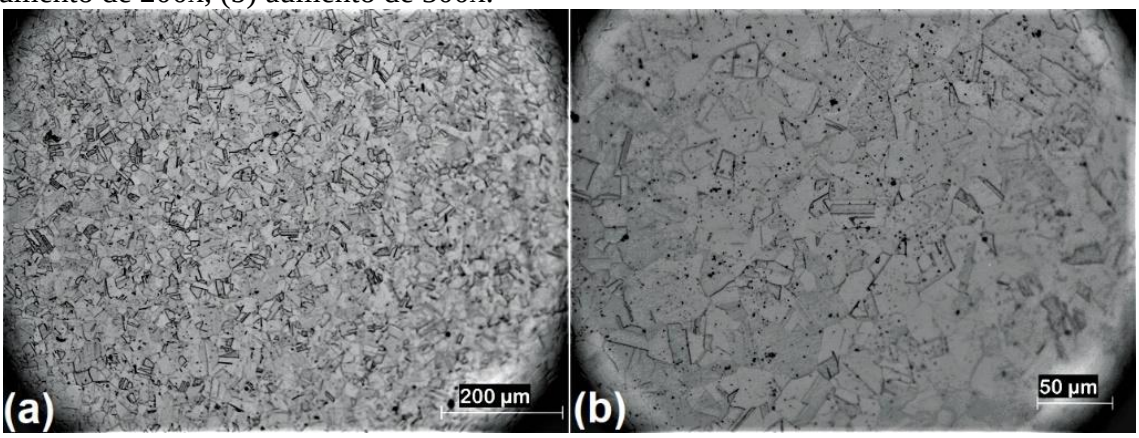


Fonte: autora da dissertação.

No setor da usina siderúrgica onde são realizados o processo de fusão do ferro e o tratamento do metal líquido, os elementos Al, Ca e Si são adicionados para a desoxidação do metal líquido (SOARES, 2014).

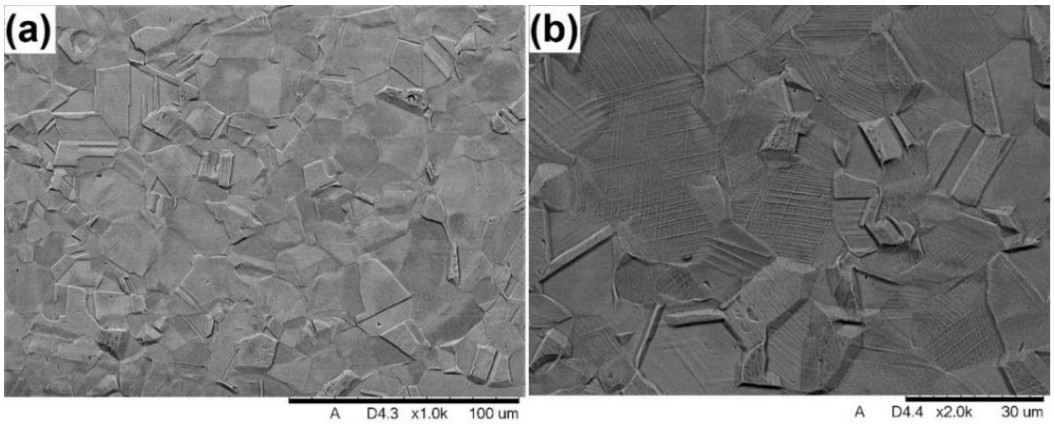
Na Figura 6.5 e 6.6 são apresentadas as micrografias da superfície das amostras da liga ISO 5832-1 submetidas a ataque eletrolítico para revelar a microestrutura da liga.

Figura 6.5 - Micrografias obtidas por microscopia óptica na superfície da liga ISO 5832-1 (não submetida ao ensaio de corrosão) após ataque eletrolítico com ácido oxálico: (a) aumento de 200x, (b) aumento de 500x.



Fonte: autora da dissertação.

Figura 6.6 - Micrografias (a) e (b) obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) na superfície da liga ISO 5832-1 (não submetida ao ensaio de corrosão) após ataque eletrolítico com ácido oxálico.



Fonte: autora da dissertação.

Nas Figuras 6.5 e 6.6 pode ser verificado que o procedimento do ataque eletrolítico com ácido oxálico 10 % foi eficaz para revelar a microestrutura da liga ISO 5832-1. Nestas Figuras (6.5 e 6.6) foram observados os contornos de grão típicos de aços inoxidáveis austeníticos (MARQUES, 2014). É possível observar que a superfície apresenta grãos “equiaxiais” e uma grande quantidade de maclas (MARQUES, 2014).

Contornos de maclas são definidos segundo CALLISTER (2008) como “um tipo especial de contorno de grão através do qual existe uma simetria espelhada específica da rede cristalina”. O local entre estes contornos é denominado de macla (CALLISTER, 2008) e que podem ser visualizadas na superfície da Figura 6.5 e 6.6. Estes defeitos cristalinos podem ser classificados em dois tipos de maclas: deformação ou recozimento (CÂNDIDO e GODEFROID, s. d.). As maclas de deformação se originam no processo de fabricação das ligas durante a deformação plástica, enquanto que as maclas de recozimento são criadas em um material pré-formado e submetido a um tratamento térmico em que ocorre a recristalização e crescimento dos grãos (CÂNDIDO e GODEFROID, s. d.).

No caso da liga ISO 5832-1 do presente trabalho, as maclas encontradas na superfície são causadas pela deformação plástica, visto que, este material foi adquirido no formato de uma barra metálica que passou pelo processo de trefilação.

O ataque eletrolítico com ácido oxálico 10 % foi efetivo para revelar a presença de maclas e os contornos de grãos da liga ISO 5832-1. A presença de maclas e os contornos de grãos da liga ISO 5832-1 têm sido relatados nos trabalhos da literatura.

Nos estudos de RAMIREZ et al. (2013), NAVILLE (2019) e MARQUES (2014) foram obtidas micrografias da superfície da liga ISO 5832-1 como recebida da

fábrica, sem nenhuma alteração da superfície. Estes pesquisadores observaram grãos da fase austenita e maclas.

6.4 Resultados dos ensaios de corrosão da liga ISO 5832-1

O estudo da corrosão da liga ISO 5832-1 foi realizado por meio de ensaios eletroquímicos e por imersão em três soluções corpóreas simuladas sendo estas soluções de SBF, de NaCl e de PBS.

Os resultados de corrosão eletroquímica da liga consistiram na apresentação das curvas de potencial de circuito aberto (OCP), curvas de polarização anódica, as micrografias das superfícies das ligas após o ensaio da corrosão e da determinação de elementos dos produtos de corrosão (em PBS e SBF).

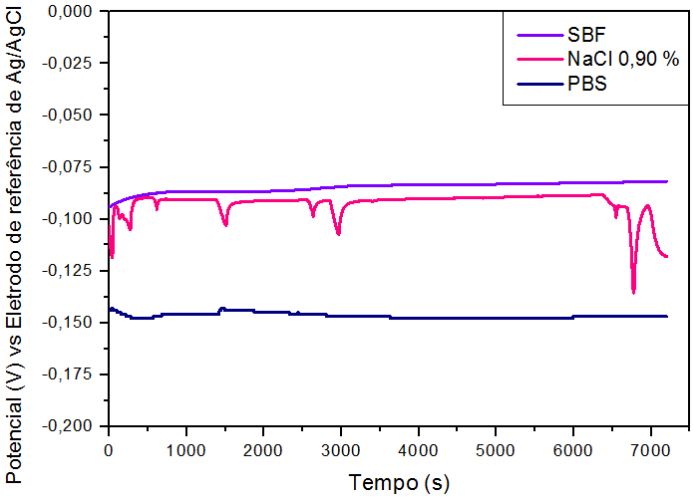
Nos experimentos de corrosão por imersão foram obtidas as micrografias das superfícies das ligas expostas à corrosão e as quantidades de elementos nos produtos de corrosão da liga em soluções corpóreas simuladas.

6.4.1 Resultados de ensaios eletroquímicos do aço inoxidável ISO 5832-1

6.4.1.1 Curvas de potencial de circuito aberto e de polarização anódica da liga ISO 5832-1 usando uma célula eletroquímica com um sistema convencional.

As curvas de variação do potencial de circuito aberto para o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 usando célula eletroquímica convencional para cada uma das soluções corpóreas simuladas (NaCl, SBF e PBS) são apresentadas na Figura 6.7.

Figura 6.7 - Curvas da variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do aço inoxidável ISO 5832-1 nas soluções de NaCl, SBF e PBS usando uma célula eletroquímica convencional.



Fonte: autora da dissertação.

Na Figura 6.7, pode ser observado que para as soluções de SBF e PBS foram obtidos valores de potenciais estáveis ao longo do tempo, porém, para solução de NaCl as curvas apresentaram oscilações de potenciais, e tais oscilações podem ser atribuídas a corrosão localizada. Além disso, conforme a Figura 6.7, para solução de NaCl pode ser observada tendência na diminuição do potencial com o tempo de ensaio indicando a ocorrência de ataque corrosivo da solução ao filme passivo. O filme passivo está presente inicialmente na superfície do aço. Este comportamento pode ser explicado devido à corrosão em fresta ocorrida neste material, considerando que um bastão polimérico foi colocado sobre a superfície do aço para provocar a condição de fresta. Esta reação é promovida por pilhas de aeração diferencial. A Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO, s.d.) explica que:

> "Esta pilha é formada por concentrações diferentes de oxigênio. De forma idêntica à pilha de concentração iônica diferencial, esta pilha também ocorre com frequência corrosão em frestas. Apenas as áreas anódicas e catódicas são invertidas em relação àquela. Assim, o interior da fresta, devido a maior dificuldade de renovação do eletrólito, tende a ser menos concentrado em oxigênio (menos aerado), logo, área anódica. Por sua vez a parte externa da fresta, onde o eletrólito é renovado com facilidade, tende a ser mais concentrada em oxigênio (mais aerada), logo, área catódica. O desgaste se processará no interior da fresta." (ABRACO, s.d., p. 3)

No caso dos ensaios eletroquímicos da liga ISO 5832-1, na região embaixo do bastão polimérico colocado para provocar a condição de fresta, o teor de oxigênio foi menor, enquanto na parte externa o teor de oxigênio era significativamente maior, o que causou uma diferença de potencial entre as duas regiões e, consequentemente, uma pilha de corrosão. Embaixo do bastão, na região da fresta, ocorrem reações de oxidação com geração de cátions que promovem a hidrólise da água e, consequentemente tornam esta região mais ácida.

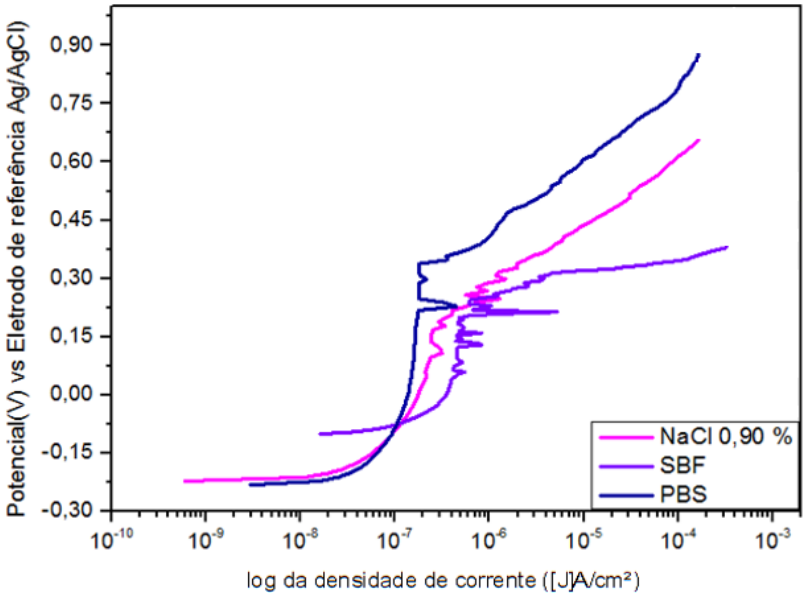
A corrosão em fresta é um grande problema para os biomateriais o que torna interessante investigar esta condição de corrosão para o aço ISO 5832-1. Esta liga é aplicada como biomaterial, principalmente como parafusos e placas. Estas aplicações facilitam o surgimento da corrosão em fresta, uma vez que, neste caso a corrosão se inicia entre o biomaterial metálico em contato com outro material, metálico ou não.

Os resultados da estabilidade do potencial do aço em soluções de SBF e PBS, observados na Figura 6.7, indicam que o filme passivo foi preservado ao longo do ensaio.

Isto é, os meios de SBF e de PBS não foram suficientemente agressivos para causar danos à camada de óxido.

As curvas de polarização anódica, obtidas potenciodinamicamente, para o aço ISO 5832-1 em soluções de NaCl, SBF e PBS são apresentadas na Figura 6.8. Estas curvas de polarização anódica mostram comportamentos típicos de materiais passivos. Estes resultados foram considerados qualitativos devido ao fato do aço ISO 5832-1 apresentar alta tendência à corrosão em fresta. Era esperado que neste ensaio de corrosão em fresta ocorresse somente ataque corrosivo embaixo do bastão. Entretanto, o ataque também foi observado ao redor da área delimitada, isto é, foi além da área do *o-ring*; ocasionando a corrosão na área que estava protegida pela cera. Portanto, a medição de corrente obtida não foi somente devido à região da fresta provocada pelo bastão polimérico, mas também pela região de fresta delimitada pela cera.

Figura 6.8 - Curvas de polarização anódica para o aço ISO 5832-1 em soluções de NaCl, SBF e PBS com uso de uma célula eletroquímica convencional.



Fonte: autora da dissertação.

As oscilações de corrente que se iniciam em potenciais de 0,10 V são regiões de tentativa de quebra do filme passivo. A quebra do filme passivo é observada pelo aumento gradual da corrente, que é indicado em potenciais da ordem de 0,30 V para a solução de NaCl, de 0,25 V para a solução de SBF, e de 0,39 V para solução de PBS. Foi observado, em alguns ensaios eletroquímicos, que a corrosão por pite ocorreu na superfície deste aço inoxidável dentro da área do *o-ring* onde também foi verificada corrosão em fresta (tipo de corrosão predominante nos ensaios). Portanto, as correntes indicadas para

quando ocorre a tentativa e quebra do filme passivo são devidas à corrosão por fresta e por pite.

No estudo de LOHDI et al. (2019) foi realizada a polarização cíclica do aço inoxidável 316 L forjado nas soluções de PBS, sérum e 0,9 M de NaCl. Foi discutido que em solução 0,9 M, o aço inoxidável é propenso à corrosão por pite dependente do teor de cloreto, e que ocorre a migração de Cl^- em direção à superfície durante a polarização anódica com afinidade para reagir com o filme de óxido.

O estudo da resistência à corrosão do aço 316 L tem sido muito importante devido ao fato dos implantes deste tipo de liga apresentarem corrosão por pite e em fresta na superfície. O efeito da corrosão e da fadiga sobre o material utilizado como implante pode levar à falha do biomaterial (ANTUNES et al., 2010). Quando um material implantado é corroído, ocorre uma mudança em torno do implante, uma vez, que o metal passa a liberar elementos químicos, como cátions metálicos, ao redor do implante induzindo um pH ácido e elevando a probabilidade de corrosão (WILLER[3] et al. 1996, p. 51-57 citado por AKSAKAL et al., 2004, p. 18).

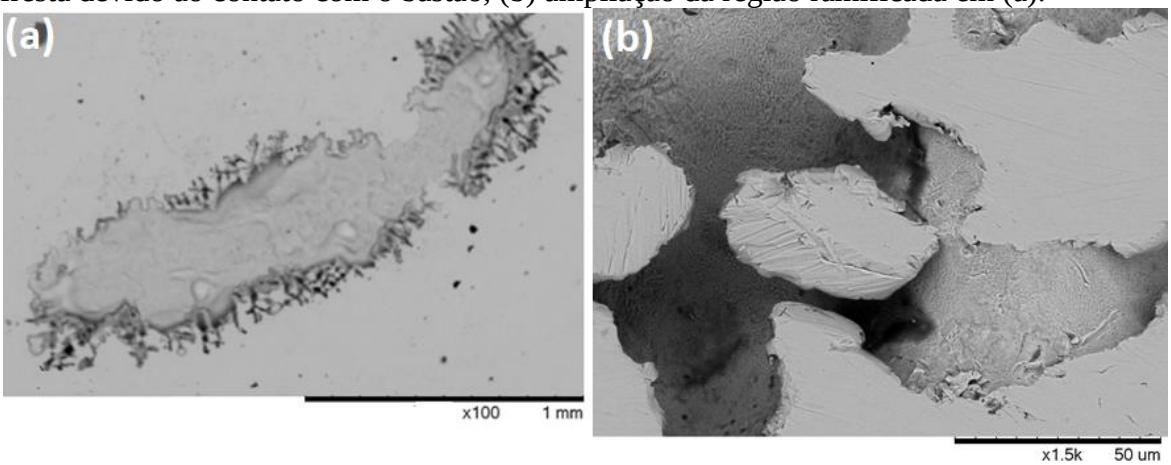
Conforme descrito no item 3.5 do Capítulo 3 desta dissertação a prevenção da corrosão em fresta em biomateriais pode ser feita por meio da escolha apropriada do material para determinada aplicação e pelo uso de um dispositivo implantável que possua um design adequado (MUDALI et al., 2003a).

6.4.1.1.1 Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies da liga ISO 5832-1 submetidas à corrosão eletroquímica em célula eletroquímica convencional

As superfícies das amostras da liga ISO 5832-1 submetidas aos ensaios eletroquímicos utilizando uma célula eletroquímica convencional foram analisadas por MEV e as micrografias obtidas são apresentadas nas Figuras 6.9 a 6.14. As análises da superfície tiveram como objetivo caracterizar a morfologia e os tamanhos das áreas corroídas. As análises das superfícies destas amostras por MEV após o ensaio de polarização confirmaram a corrosão em frestas nestas superfícies, além de corrosão por pite.

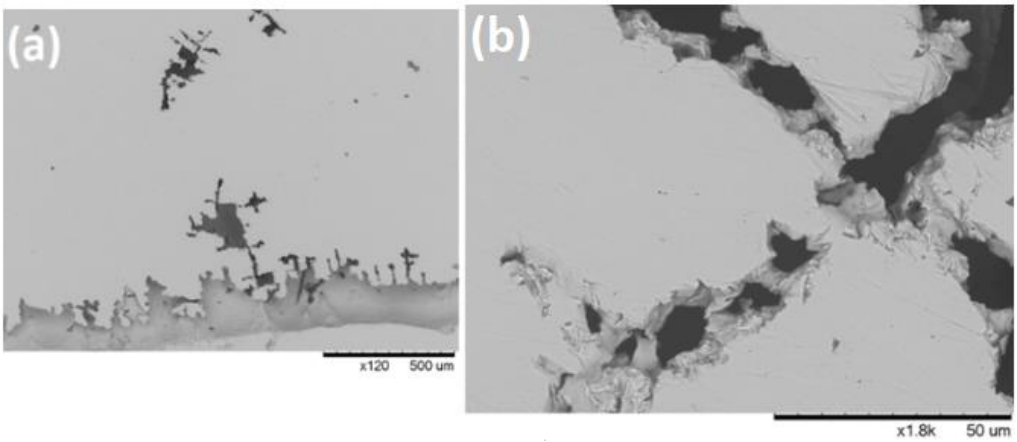
[3]WILLER, H. G.; BROBACK, L. G.; BUCHORN, G. H. Crevice corrosion of cemented titanium hip implants. ***Clinical Orthopaedics and Related Research***, v. 23, p. 51-57, 1996.

Figura 6.9 - Micrografias obtidas por MEV das superfícies da liga ISO 5832-1 após ensaio de corrosão eletroquímica usando solução de NaCl. Em (a) superfície com corrosão em fresta devido ao contato com o bastão, (b) ampliação da região ramificada em (a).



Fonte: autora da dissertação.

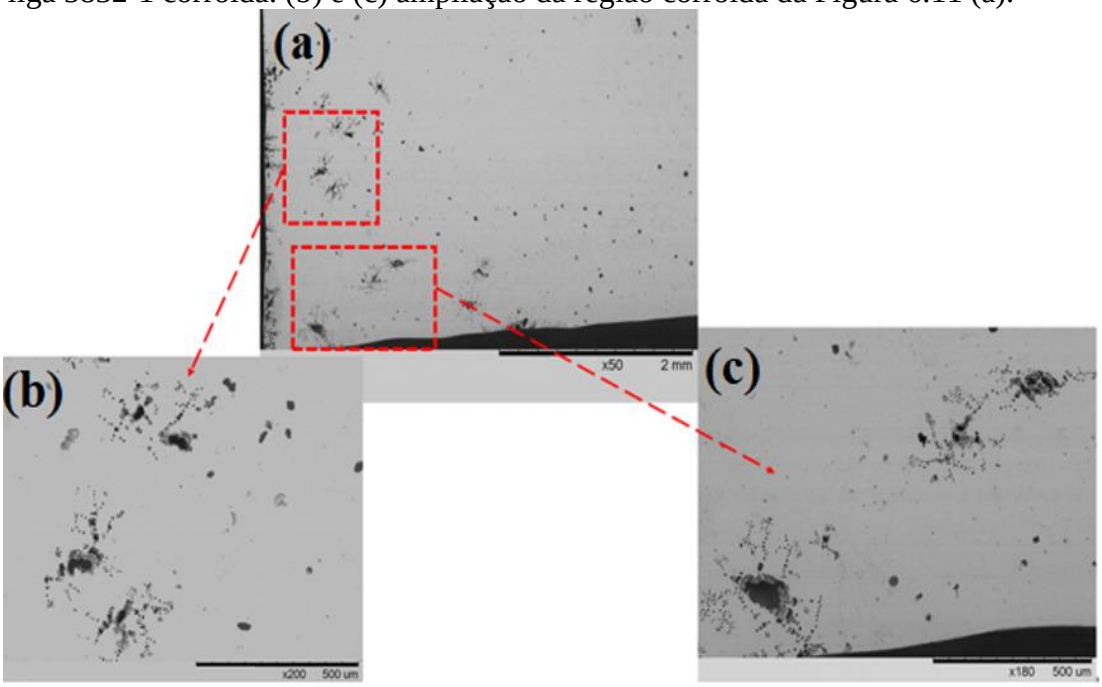
Figura 6.10 - Micrografias obtidas por MEV de uma região corroída nas superfícies da liga ISO 5832-1 polida após ensaio de polarização em solução de SBF: (a) região da superfície do aço ISO 5832-1 com corrosão. (b) Aumento da região corroída da Figura 6.10 (a).



Fonte: autora da dissertação.

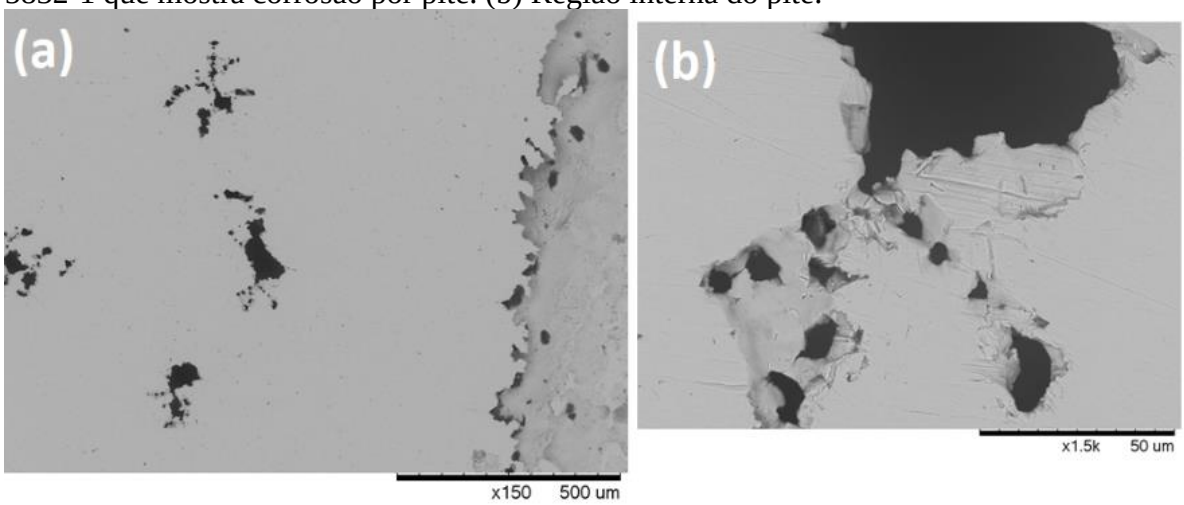
Na Figura 6.9 é mostrada a corrosão em fresta que ocorreu em meio de NaCl 0,90 %. Nestes ensaios de corrosão, também foi verificada a ocorrência de corrosão por pite nas superfícies das amostras. Nas Figuras 6.10, 6.11 e 6.12 são mostradas micrografias da superfície da liga ISO 5832-1 após os ensaios em solução de SBF e NaCl nas quais foi verificada a corrosão por pite. Na Figura 6.12 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV de outra região da superfície após o ensaio eletroquímico em NaCl em que pode ser observado que a corrosão por pite ocorre por caminhos preferenciais.

Figura 6.11 - Micrografias obtidas por MEV de uma região corroída na superfície da liga ISO 5832-1 polida após ensaio de polarização em solução de SBF: (a) região da superfície da liga 5832-1 corroída. (b) e (c) ampliação da região corroída da Figura 6.11 (a).



Fonte: autora da dissertação.

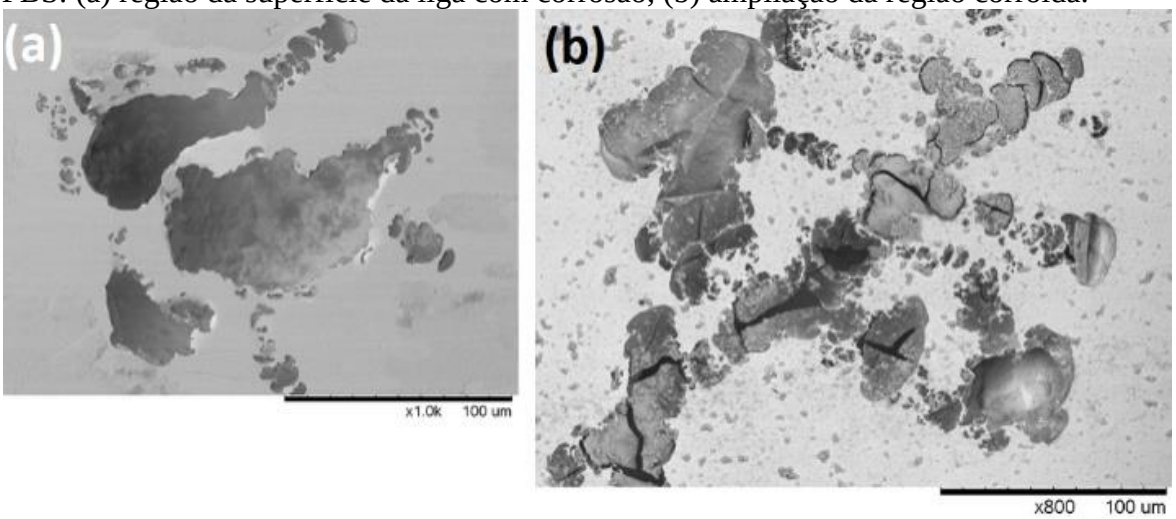
Figura 6.12 - Micrografias obtidas por MEV das superfícies de outra região do aço inoxidável ISO 5832-1 após o ensaio eletroquímico em NaCl. (a) Superfície do aço ISO 5832-1 que mostra corrosão por pite. (b) Região interna do pite.



Fonte: autora da dissertação.

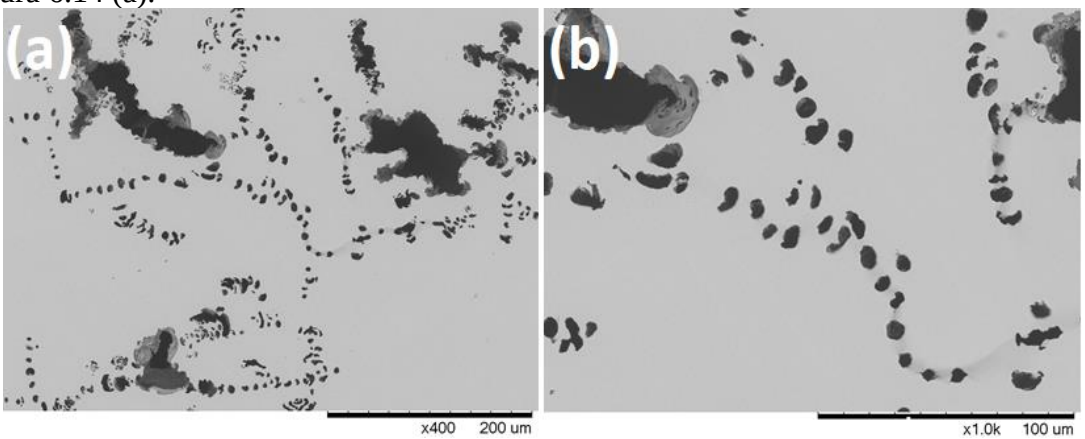
A seguir, são apresentadas as micrografias da superfície da liga ISO 5832-1 do ensaio realizado em solução de PBS (Figuras 6.13 e 6.14) em que pode ser vista diferença no comportamento de corrosão em comparação aos meios SBF e NaCl.

Figura 6.13 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de uma região corroída na superfície da liga ISO 5832-1 polida após ensaio de polarização em solução de PBS: (a) região da superfície da liga com corrosão, (b) ampliação da região corroída.



Fonte: autora da dissertação.

Figura 6.14- Micrografias obtidas por MEV de uma região corroída na superfície da liga ISO 5832-1 polida, após ensaio de polarização em solução de PBS: (a) micrografia de uma região da superfície do aço ISO 5832-1 com corrosão. (b) ampliação da região corroída da Figura 6.14 (a).



Fonte: autora da dissertação.

Em todas as micrografias apresentadas nas Figuras 6.9 a 6.14 podem ser observadas ramificações na área corroída. Estas ramificações são propagações da corrosão. Por exemplo, na Figura 6.9, a corrosão em fresta é corresponde à própria curva do bastão. Neste caso, a condição de fresta ocorre pelo bastão estar em contato com a superfície metálica que dificultou a penetração da solução, mas que também, permitiu a penetração do líquido por baixo do bastão. Assim, como já foi explicado nas curvas de polarização, na região embaixo do bastão o teor de oxigênio é baixo, e na região externa é alto gerando uma pilha de aeração diferencial. O meio ácido gerado pela corrosão ataca as bordas revelando a microestrutura do aço inoxidável ISO 5832-1.

Conforme apresentada nas micrografias da Figura 6.9 a área atacada por corrosão em fresta em solução de NaCl indica ser maior do que das áreas corroídas em soluções de SBF (Figuras 6.10 e 6.11) e PBS (Figuras 6.13 e 6.14).

Além da alta susceptibilidade da liga à corrosão em fresta, nas micrografias pode ser observado que o aço inoxidável ISO 5832-1 apresentou maior tendência à corrosão por pite em soluções de PBS e SBF. Isto pode suceder devido às soluções de PBS e SBF apresentarem em sua composição íons fosfato e cloreto. No caso de SBF, esta solução também é composta por sulfatos. Estas complexas composições das soluções possivelmente permitem que ocorra a repassivação quando acontece a tentativa da quebra do filme e uma maior tendência à corrosão por pite do que em fresta. Há um ataque menos intenso em soluções de PBS e SBF, e, desta maneira, o filme que protege a superfície do aço inoxidável ISO 5832-1 é preservado. Na solução de NaCl, mais agressiva, o ataque dos íons Cl^- quebra o filme sem que haja a passivação novamente no local de ataque, ocorrendo a corrosão em fresta. Desta maneira, em solução de NaCl, a corrosão em fresta foi observada com o bastão polimérico que esteve em contato com a superfície metálica.

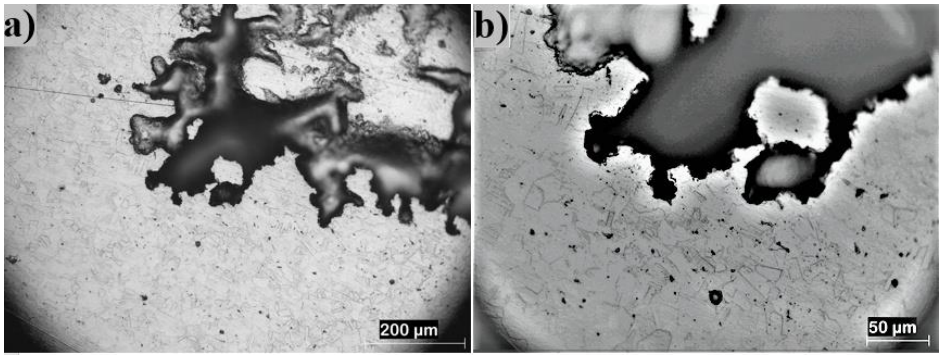
Nos trabalhos de AL-MAMUN et al. (2020) e de TERADA (2008) foi observado corrosão por pites com comportamento similar ao obtido neste trabalho em solução de PBS com a liga ISO 5832-1.

6.4.1.1.2 Resultados da microscopia óptica (MO) das superfícies da liga ISO 5832-1 submetida à corrosão eletroquímica seguida de ataque metalográfico.

As micrografias por microscopia óptica das ligas ISO 5832-1 expostas a corrosão eletroquímica e posterior ataque metalográfico são apresentadas nas Figuras 6.15, 6.16 e 6.17 para as soluções de NaCl, SBF e PBS, respectivamente. Nestas micrografias pode ser observada que há diferença na morfologia do ataque corrosivo entre os diferentes meios estudados.

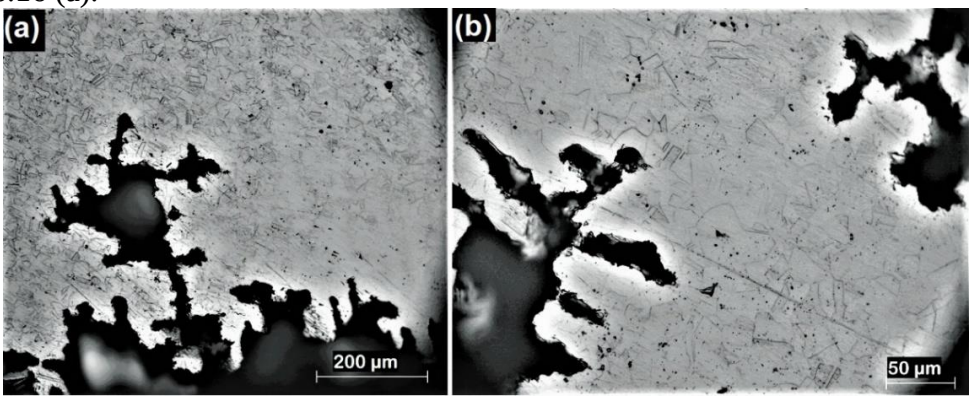
Como pode ser visto na Figura 6.15, em solução de NaCl o ataque corrosivo não acompanhou a área dos contornos de grão. O ataque corrosivo seguiu um caminho preferencial em que a corrosão ataca preferencialmente o grão mais deformado, que é mais susceptível ao ataque.

Figura 6.15 - Micrografias obtidas por microscopia óptica da superfície da liga ISO 5832-1 submetida ao ensaio de corrosão eletroquímica em NaCl e posterior ataque eletrolítico: (a) superfície da corrosão em fresta devido ao contato com o bastão, (b) aumento da Figura 6.15 (a).



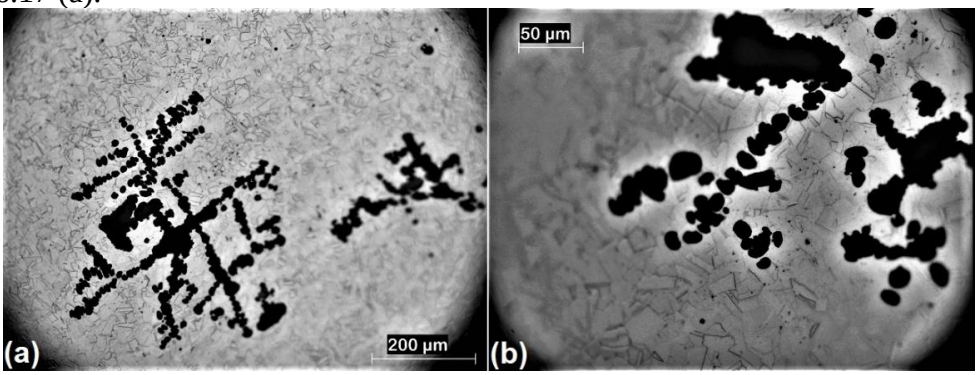
Fonte: autora da dissertação.

Figura 6.16 - Micrografias obtidas por microscopia óptica da superfície de uma região da liga ISO 5832-1 submetida ao ensaio de corrosão em SBF e posterior ataque eletrolítico (a) região da superfície do aço ISO 5832-1 com corrosão. (b) Aumento da região corroída da Figura 6.16 (a).



Fonte: autora da dissertação.

Figura 6.17 - Micrografias obtidas por microscopia óptica da superfície da região corroída da liga ISO 5832-1 submetida ao ensaio de corrosão em PBS e posterior ataque eletrolítico: (a) região da superfície da liga com corrosão. (b) com aumento da região corroída da Figura 6.17 (a).



Fonte: autora da dissertação.

A corrosão da liga ISO 5832-1 em solução de NaCl indicou que ela se propaga por uma direção preferencial que pode ser atribuída ao ataque cristalográfico. Existem

grãos com maior deformação que são mais fáceis de serem atacados. O grão mais deformado apresenta maior tendência à corrosão, portanto, a corrosão avança no grão até atingir outro grão que apresenta uma direção diferente e, possivelmente, mais resistente à corrosão.

Em meios menos agressivos, especificamente SBF e PBS, a corrosão não se alastrou tanto como em solução de NaCl. Nestes meios foi possível verificar a corrosão localizada devido à passivação de algumas regiões e, portanto, a quebra ocorreu nas regiões mais frágeis. Se no meio aquoso, o oxigênio presente não causar a passivação de algumas regiões da superfície, a corrosão ocorre de forma mais uniforme, como no caso da solução de NaCl.

Como pode ser visto na Figura 6.17, algumas áreas ficaram preservadas e isto pode ocorrer devido ao ataque ter acontecido nas regiões mais frágeis da microestrutura da liga ISO 5832-1. Cada pite pode ser sugerido que se refere, aproximadamente, ao mesmo tamanho de grão. Em soluções intermediárias, como em PBS, é sugerido que o ataque corrosivo ocorre nos grãos com maior deformação.

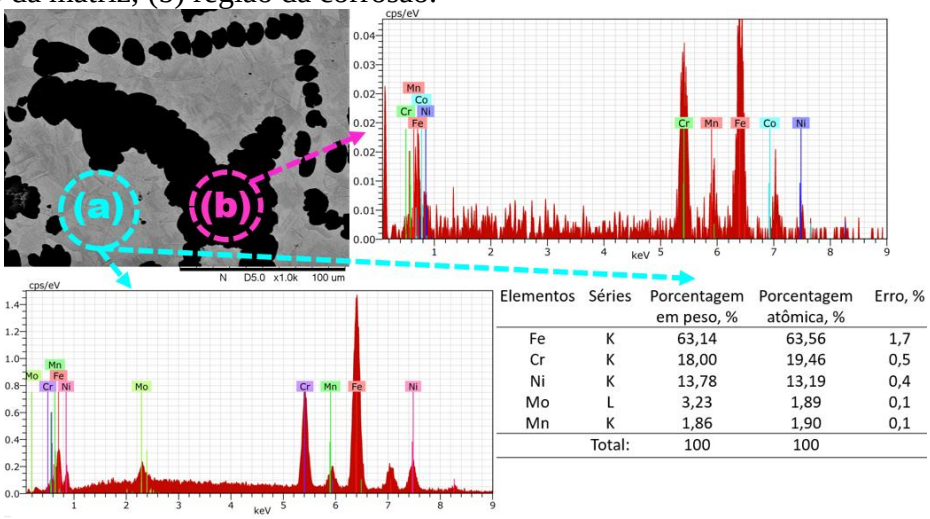
Em todas as soluções, o principal agente agressivo na corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos foi o cloreto que ataca a camada de óxido. Pelo fato de ter fosfatos na composição, o comportamento das soluções de PBS e SBF é caracterizado por uma competição entre os processos de corrosão (ataque) e de inibição (proteção).

Para cada solução corpórea simulada foi observado que o material irá se comportar de uma forma diferente, com morfologias de ataque específicas para certas características microestruturais da amostra. Com isso, pode ser concluído que mesmo com uma solução simulada que se aproxima mais da solução real do corpo humano, pode apresentar limitações em uma avaliação da corrosão, pois em cada análise, diferentes efeitos da corrosão podem ser observados.

Na Figura 6.18 pode ser visto, por meio da análise semiquantitativa por espectroscopia por dispersão de energia (EDS) das regiões (a) e (b), que a comparação dos elementos possui uma composição similar entre a região da matriz e da corrosão, com exceção de Co que foi detectado na região da corrosão, e de Mo da região da matriz, portanto, a região (b) não pode ser atribuída a composição da inclusão.

Na Figura 6.19 é mostrado um mapa de composição da superfície da liga ISO 5832-1. Na Figura 6.19, assim como na Figura 6.18, é visualizada uma similaridade na composição para a região (a) da Figura 6.18.

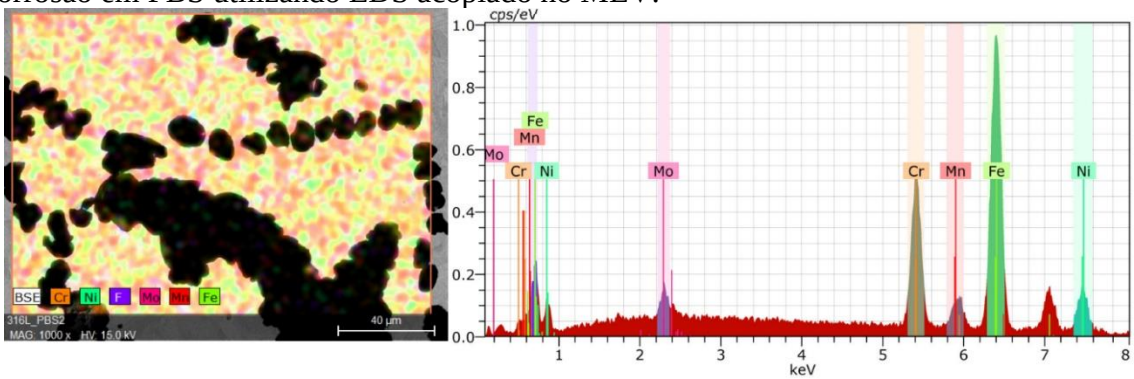
Figura 6.18 - Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia por dispersão de energia (EDS) da superfície da liga ISO 5832-1 após a corrosão em PBS (a) região da matriz; (b) região da corrosão.



Elementos	Séries	Porcentagem em peso, %	Porcentagem atômica, %	Erro, %
Fe	K	63,14	63,56	1,7
Cr	K	18,00	19,46	0,5
Ni	K	13,78	13,19	0,4
Mo	L	3,23	1,89	0,1
Mn	K	1,86	1,90	0,1
	Total:	100	100	

Fonte: autora da dissertação.

Figura 6.19 - Mapa da composição de elementos da superfície da liga ISO 5832-1 após a corrosão em PBS utilizando EDS acoplado no MEV.



Fonte: autora da dissertação.

Análise semiquantitativa dos elementos na superfície da liga ISO 5832-1 da Figura 6.18 (b) e 6.19 não foi possível ser realizada, mas os resultados de EDS indicaram altas quantidades de Fe e Cr que indicam ser os principais elementos constituintes da matriz.

No trabalho de JAIMES et al. (2010) a análise semiquantitativa com EDS da superfície da região da matriz da liga ISO 5832-9, após os ensaios eletroquímicos em NaCl 0,9 % mostrou uma porcentagem de 22,63 % de Cr, 61,18 % de Fe, 4,56 % de Mn, 1,5 % de Mo, 9,32 % de Ni e 0,81 % de Si.

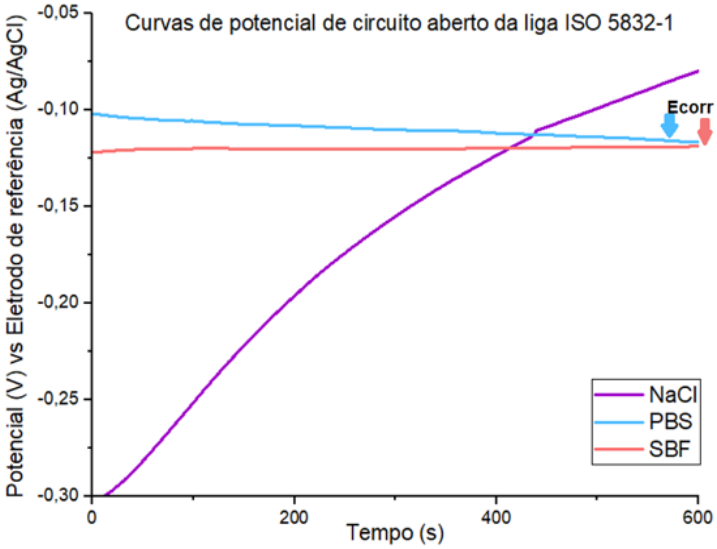
6.4.1.2 Curvas de potencial de circuito aberto e de polarização anódica da liga ISO 5832-1 obtidas nos ensaios eletroquímicos com uso de minicélula com sistema de gota séssil

As curvas de variação do potencial de circuito aberto (OCP) e as de polarização potenciodinâmica para a liga ISO 5832-1 obtidas usando uma minicélula com sistema de gota séssil em cada uma das soluções de NaCl, SBF e PBS são apresentadas nas Figuras 6.20 e 6.21. As curvas de OCP e de polarização potenciodinâmica obtidas para cada solução individualmente são apresentadas no Apêndice B (para NaCl nas Figuras B.1 e B.2, para PBS nas Figuras B.3 e B.4 e para SBF nas Figuras B.5 e B. 6).

As curvas de OCP e de polarização potenciodinâmica foram obtidas utilizando um arranjo não convencional de uma minicélula com um sistema de gota séssil para impedir o contato da amostra com outro material, e assim evitar a corrosão em frestas.

Na Figura 6.20 pode ser observado que usando a solução de SBF e PBS foram obtidos valores de potenciais estáveis ao longo do tempo. Em um intervalo de 10 min de ensaio, os potenciais permaneceram estáveis, isto é, o filme passivo foi preservado na superfície do aço indicando que estes meios não foram suficientemente agressivos para causar dano à camada de óxido. No gráfico da Figura 6.20, pode ser verificado que com solução de NaCl, o potencial aumenta durante o tempo do ensaio indicando que há tendência de ataque ao filme passivo.

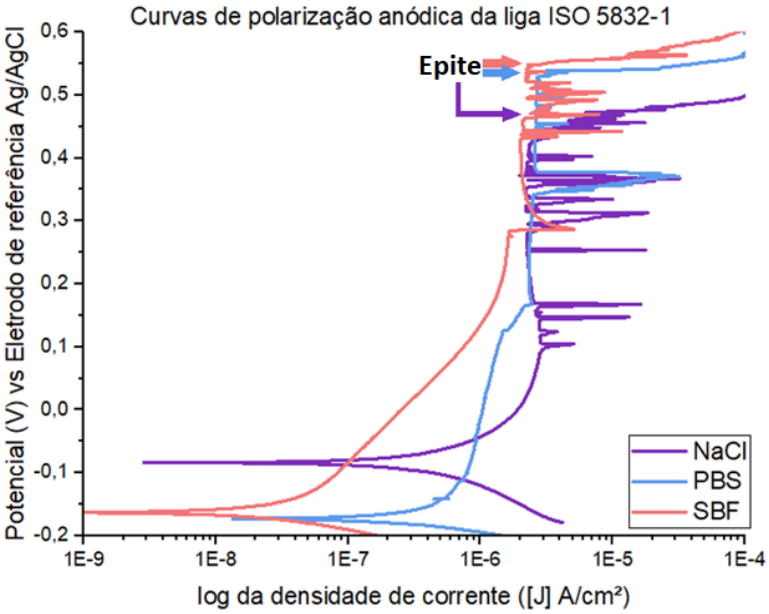
Figura 6.20 – Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do aço inoxidável ISO 5832-1 para soluções de NaCl, SBF e PBS utilizando uma minicélula com sistema de gota séssil não convencional.



Fonte: autora da dissertação.

As curvas de polarização anódica obtidas potenciodinamicamente para o aço ISO 5832-1 em soluções de NaCl, SBF e PBS são apresentadas na Figura 6.21.

Figura 6.21 - Curvas de polarização anódica para o aço ISO 5832-1 obtidas em soluções de NaCl, SBF e PBS utilizando uma célula com sistema de gota séssil não convencional.



Fonte: autora da dissertação.

Na Figura 6.21 a quebra do filme passivo pode ser observada no potencial (E_{pite}) em cerca de 0,45 V para NaCl, 0,55 V para PBS e de 0,60 V para SBF. Nestes ensaios foram verificados potenciais de pite devido ao aumento da densidade de corrente de forma abrupta (típica de corrosão por pite), e não de forma gradual (típica de corrosão em fresta). Estas curvas de polarização potenciodinâmica apresentaram oscilações na forma de serrilhados, anterior a quebra do filme passivo, indicando a nucleação de pites metaestáveis e a re-passivação durante o ensaio (KANG, 2019). A diferença de potencial de quando é iniciada a nucleação de pites até a quebra do filme passivo é de 0,72 V para SBF, 0,66 V para PBS e 0,52 V para NaCl. Na Tabela 6.6 são apresentados os dados eletroquímicos obtidos para a liga ISO 5832-1 para as soluções de PBS, SBF e NaCl.

No estudo de JAIMES et al. (2010) foram obtidos valores de potencial de corrosão (Ecorr) da liga ISO 5832-1 em NaCl 0,9 % de -0,70 mV, enquanto que no estudo de XU et al. (2018) em que estudaram o aço 316 L foi obtido um valor aproximado de -0,130 V. O potencial de pite em NaCl 0,90 % obtido por XU et al. (2018) foi de cerca de 0,340 V. No aço 316 L estudado por AL-MAMUN et al. (2020) foram obtidos potenciais de pite em solução de PBS de 0,347 V, enquanto que nos estudos de LOHDI et al. (2019) e TERADA (2008) foram obtidos os valores respectivamente de 0,403 V e de 0,276 V.

Tabela 6.6 - Dados eletroquímicos de: potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_{pite}), diferença de potencial do início da nucleação de pites até a quebra do filme passivo (ΔE) para a liga ISO 5832-1.

Soluções dos ensaios eletroquímicos da liga ISO 5832-1	E_{corr}, V	E_{pite}, V	ΔE, V ($\Delta E = E_{pite} - E_{corr}$)
PBS	-0,11	+0,55	0,66
SBF	-0,12	+0,60	0,72
NaCl 0,90 %	-0,07	+0,45	0,52

Fonte: autora da dissertação.

O comportamento típico de material passivo pode ser visto desde o potencial de circuito aberto até a quebra do filme passivo. Antes da quebra do filme passivo, é observado um “serrilhado” que envolve a ruptura da película passiva e sequencialmente o reparo do filme passivo (KANG, 2019). Este comportamento é atribuído aos pites metaestáveis. O crescimento do pite metaestável ocorre com o aumento da corrente, logo após uma acentuada diminuição da corrente implicando em repassivação do filme (KANG, 2019).

Na solução de SBF as correntes foram as mais baixas para os mesmos potenciais em relação às soluções de PBS e NaCl, e isto indica que o filme passivo foi mais resistente na solução de SBF. Em potenciais na ordem de 0,250 V, em SBF, foi iniciada a nucleação de pite, e este potencial (0,250 V) foi mais alto do que nas outras soluções corpóreas simuladas (Exemplo: em NaCl a nucleação de pites se iniciou na ordem de 0,100 V).

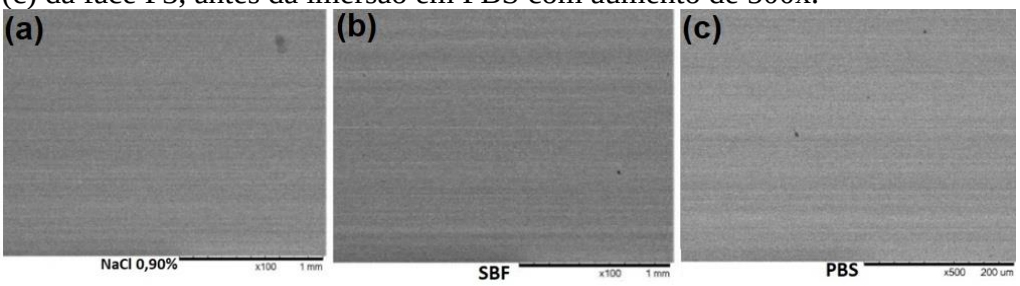
Pelos resultados das curvas de polarização anódica, (Figura 6.21), foi observado que o aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 apresentou uma maior tendência à corrosão localizada em meio de NaCl do que nos meios de PBS e de SBF. As análises das curvas de polarização anódica mostraram menor potencial de pite em meio de NaCl do que em relação aos meios de SBF e PBS.

6.4.2 Resultados dos ensaios da corrosão por meio da imersão da liga ISO 5832-1 em soluções corpóreas simuladas

6.4.2.1 Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies da liga de ISO 5832-1 submetidas aos ensaios de corrosão por imersão

As micrografias das superfícies da liga ISO 5832-1 obtidas por MEV antes dos ensaios de corrosão por imersão são mostradas na Figura de 6.22 e aquelas obtidas após exposição à corrosão de 9 meses em soluções corpóreas simuladas são mostradas na Figura 6.23. As micrografias da Figura 6.22 foram das superfícies de cada uma das faces da amostra (faces F1 a F3), e as da Figura 6.23 são das faces correspondentes (faces F1 a F3).

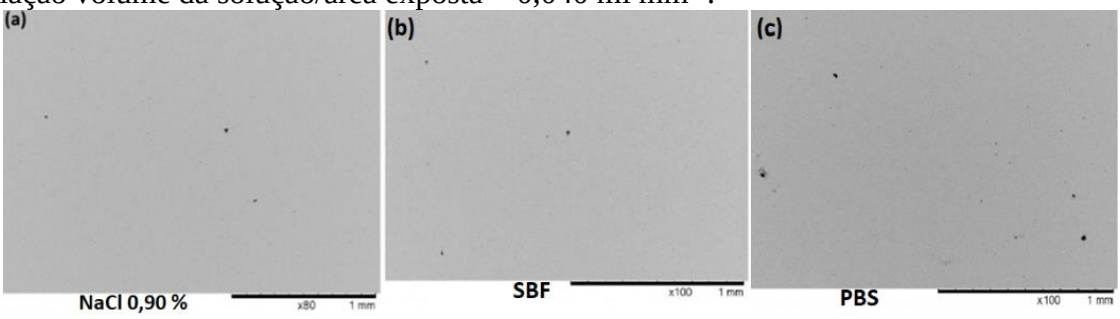
Figura 6.22 – Micrografias das superfícies da liga ISO 5832-1 da microscopia eletrônica de varredura (MEV) antes do ensaio de corrosão por imersão: (a) da face F2 antes da imersão em NaCl, com aumento de 100x, (b) da face F1 antes da imersão em SBF, com aumento de 100x, (c) da face F3, antes da imersão em PBS com aumento de 500x.



Fonte: autora da dissertação.

Como pode ser visto na Figura 6.23 as amostras após a imersão não apresentaram corrosão localizada indicando que o aço inoxidável ISO 5832-1 não sofreu ataque pelas soluções corpóreas simuladas (NaCl, PBS e SBF). Foram observadas inclusões sobre as superfícies nas Figuras 6.22 e 6.23.

Figura 6.23 – Micrografias da microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies da liga ISO 5832-1 após ensaio de corrosão: (a) da face F2 da liga após imersão em NaCl, com aumento de 80x. (b) da face F1 da liga após ensaio de imersão em SBF com aumento de 100x. (c) da face F3 da liga após o ensaio de imersão em PBS, com um aumento de 100x. Tempo de imersão = 9 meses, a temperatura ambiente, sem agitação da solução, relação volume da solução/área exposta = 0,040 ml mm^{-2}.



Fonte: autora da dissertação.

6.5 Resultados das análises da solução de referência certificada multielementar ICP multi element standard solution IV CERTIPUR e das amostras de produtos de corrosão dos ensaios eletroquímicos e por imersão.

6.5.1 Resultados das determinações de elementos na solução de referência certificada multielementar ICP multi element standard solution IV CERTIPUR

A solução de referência certificada multielementar (ICP multi element standard solution IV Certipur) da Merck foi analisada para avaliar a exatidão e precisão dos resultados das análises dos produtos de corrosão pelo método de NAA.

Na Tabela 6.7 estão os resultados das concentrações médias dos elementos com seus desvios padrão, desvios padrão relativos, erros relativos, valores de Índice Z e dados do certificado (ICP, 2009) desta solução de referência certificada. Na Tabela C.1 do Apêndice C estão os resultados individuais destas concentrações de elementos obtidos na análise da solução de referência certificada.

Tabela 6.7 - Concentrações médias de elementos obtidas na solução de referência certificada ICP IV Certipur.

Elementos	Este trabalho					Valor do certificado (ICP, 2009)
	N	$\overline{X} \pm DP$	DPR, %	ER, %	Índice Z	
Co, µg ml^{-1}	5	914 ± 50	5,4	-9,2	-1,8	1007 ± 10
Cr, µg ml^{-1}	5	845 ± 65	7,7	-16,1	-2,5	1008 ± 10
Fe, µg ml^{-1}	5	932 ± 42	4,5	-7,6	-1,8	1009 ± 10
Ni, µg ml^{-1}	5	889 ± 61	6,8	-11,9	-2,0	1010 ± 10

N = número de determinações, $\overline{X}$ = média aritmética, DP = desvio padrão, DPR = desvio padrão relativo, ER = erro relativo.
Fonte: autora da dissertação.

Na solução de referência certificada ICP IV Certipur foram determinados Co, Cr, Fe e Ni os quais foram encontrados nas amostras dos produtos de corrosão, e os seus resultados indicam uma boa precisão com desvios padrão relativos variando de 4,5 % a 7,7 %. Em relação à exatidão para Co, Fe e Ni, os erros relativos variaram de 7,6 a 11,9 %. No caso dos resultados de Cr, o erro relativo foi de 16,1 %.

Os resultados de Co, Fe e Ni apresentaram uma boa exatidão, com valores de | Índice Z | ≤ 2. No caso do Cr, obteve-se um | Índice Z | de 2,5 indicando resultados questionáveis de acordo com o critério de KONIECZKA e NAMIEŚNIK (2009).

Nestes resultados da análise da solução certificada ICP IV Certipur, foram obtidos os valores de Índice Z negativos, isto é, as concentrações médias obtidas são

menores que as dos valores certificados. Uma das causas da obtenção de concentrações mais baixas pode ser devido à utilização de solução certificada fora da sua validade.

6.5.2 Resultados das determinações de elementos nos produtos de corrosão dos ensaios eletroquímicos da liga ISO 5832-1 usando uma célula de um sistema convencional

Foram analisados os brancos das soluções corpóreas simuladas (SBF e PBS) para examinar se os elementos neles presentes estariam afetando nos resultados dos elementos provenientes da corrosão da liga. As concentrações de elementos obtidos nos brancos destas duas soluções foram utilizadas para calcular teores de elementos provenientes somente da corrosão da liga. Na Tabela 6.8 são apresentadas as concentrações de Co, Cr, Fe e Ni determinadas nos brancos das soluções corpóreas simuladas SBF e PBS. Nas Tabelas C.2 e C.3 do Apêndice C estão os resultados individuais das concentrações de elementos nas soluções dos brancos das soluções corpóreas simuladas.

Tabela 6.8 - Concentrações de Co, Cr, Fe e Ni (em µg ml^{-1}) das análises dos brancos das soluções corpóreas simuladas de SBF e PBS do ensaio de corrosão eletroquímica

Elementos	Solução de SBF	Solução de PBS
	$\overline{X}$ ± DP	$\overline{X}$ ± DP
Co	0,02480 ± 0,00079	*(0,0217 ± 0,0016)**
Cr	0,180 ± 0,093	*(0,0379 ± 0,044)**
Fe	2,7 ± 2,4	n.d.
Ni	n.d.	n.d.

Fonte: autora da dissertação.

O Co foi identificado nos brancos das soluções de SBF e de PBS. Entretanto, devido as suas concentrações nos brancos serem muito baixas e também da mesma ordem das concentrações dos produtos de corrosão foi considerado o Co como elemento não decorrente da corrosão da liga. As concentrações de Co encontrado dos produtos de corrosão foram, em µg ml^{-1}, de 0,0209 e 0,0242 nas soluções de SBF e PBS respectivamente.

Nas análises dos produtos de corrosão dos ensaios eletroquímicos usando um sistema convencional foram quantificados Cr, Fe e Ni e estes resultados da Tabela 6.9 confirmam a ocorrência da corrosão eletroquímica da liga para três soluções corpóreas simuladas utilizadas. Nesta Tabela 6.9, são apresentadas as concentrações médias dos elementos com seus desvios padrão. Os resultados individuais destas análises estão na Tabela C.2, Tabela C.3 do Apêndice C.

O Cr, Fe e Ni detectados nos produtos de corrosão são elementos que se encontram em altos teores na liga. Dentre os resultados obtidos nas diferentes soluções corpóreas (Tabela 6.9) é possível verificar que na solução de SBF foram determinadas as mais altas concentrações para os elementos Cr, Fe e Ni.

Tabela 6.9 - Concentrações de elementos, em µg ml^{-1}, dos produtos de corrosão nas soluções de SBF e PBS dos ensaios eletroquímicos usando uma célula do sistema convencional.

Elementos	Concentrações elementos dos produtos de corrosão nas soluções corpóreas simuladas	
	SBF	PBS
Cr	5,3 ± 1,1 (20,1)	*3,941 ± 0,019**
Fe	24,1 ± 6,5 (26,9)	*15,2 ± 1,4**
Ni	7,00 ± 0,52 (7,4)	*5,21 ± 0,72**

Os resultados são as médias e desvios padrão de 2 a 3 determinações. Números entre parênteses são desvios padrão relativos; * - Os resultados em itálico são de uma única determinação com suas incertezas.
Fonte: autora da dissertação.

Como podem ser vistas, na Tabela 6.9, as concentrações de elementos obtidos nos produtos de corrosão em SBF e em PBS foram da mesma ordem de grandeza. Com relação à precisão dos resultados obtidos nas análises dos produtos de corrosão dos ensaios eletroquímicos em soluções de SBF, verifica-se que há uma grande variação dos resultados das análises realizadas em réplicas, com exceção dos dados obtidos para Ni nos produtos de corrosão no SBF. A não reprodutibilidade destas determinações se deve principalmente a) aos baixos teores de elementos presentes nas soluções dos produtos de corrosão, b) a dificuldade no preparo da amostra pipetada para irradiação no reator devido a não homogeneidade da solução que é bastante saturada e c) ao problema da interferência da contribuição das impurezas de elementos presentes nas soluções do branco de SBF e de PBS, e também na tira de papel de filtro utilizada como suporte para irradiação das soluções.

Estas soluções corpóreas simuladas são saturadas de reagentes químicos que contém elementos como Na e P, interferentes na NAA. Por exemplo, o Mn e o Mo são elementos presentes na liga de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 da ordem de percentagens, mas as suas determinações nos produtos de corrosão foram dificultadas devido às interferências de Na e Cl presentes em altas concentrações nas soluções corpóreas simuladas. A alta atividade do ^{24}Na interferiu nas medidas de ^{56}Mn e ^{99}Mo e a do ^{38}Cl interferiu na medição de ^{56}Mn.

6.5.3 Resultados das determinações de elementos nos produtos de corrosão dos ensaios de imersão da liga ISO 5832-1 em soluções corpóreas simuladas

Conforme já descrito na parte experimental, as condições experimentais dos ensaios de imersão foram com tempo de imersão de 9 meses, a temperatura ambiente, sem agitação da solução e relação volume da solução/área exposta de 0,040 ml mm^{-2}.

Na Tabela 6.10 são apresentadas as concentrações dos elementos nos brancos das soluções de PBS, NaCl e SBF. Foram realizadas estas análises do branco dos ensaios de imersão em soluções permaneceram por 9 meses nas mesmas condições das soluções de imersão sem a imersão da liga.

A Tabela 6.10 mostra que apesar de terem sido utilizados reagentes de alta pureza com percentagens de pureza superiores a 96% e uma pequena tira de papel de filtro Whatman No.40 como suporte para irradiação das alíquotas das amostras foram encontrados os elementos Co, Cr e Fe nos brancos das soluções corpóreas simuladas, os quais deverão ser considerados na avaliação das concentrações destes elementos provenientes apenas da corrosão da liga.

Tabela 6.10 – Concentrações de Co, Cr e Fe (em µg ml^{-1}) das análises dos brancos das soluções corpóreas simuladas de SBF, NaCl e PBS do ensaio de imersão.

	Concentrações elementos nos brancos das soluções corpóreas simuladas		
Elementos	Solução de SBF	Solução de NaCl	Solução de PBS
	$\bar{X}$ ± DP	$\bar{X}$ ± DP	$\bar{X}$ ± DP
Co	0,120 ± 0,060 (49,8)	0,030 ± 0,027 (92,5)	0,0207 ± 0,0050 (23,9)
Cr	0,0524 ± 0,0091 (17,3)	0,029 ± 0,015 (52,5)	0,048 ± 0,024 (50,4)
Fe	*1,32 ± 0,26****	1,32 ± 0,27 (20,8)	2,3 ± 1,7 (76,1)

$\bar{X}$ ± DP = Média aritmética e desvio padrão de 2 determinações; Números entre parênteses são desvios padrão relativos; * - O resultado em itálico é de uma única determinação com sua incerteza calculada considerando erro nas contagens da amostra e padrão.
Fonte: autora da dissertação.

Na Tabela 6.11 são apresentadas as concentrações dos elementos nos produtos de corrosão presentes nas soluções de PBS, NaCl e SBF em que a liga ficou imersa por 9 meses.

Na Tabela 6.11 as concentrações de elementos obtidos nos produtos de corrosão são, em geral, da mesma ordem de grandeza daquelas obtidas para os respectivos brancos das soluções corpóreas simuladas. Em alguns casos a concentrações de elementos

no branco foram ligeiramente superiores às dos produtos de corrosão nas soluções. Como o caso do Co e Fe na solução de SBF.

Estes resultados indicam que a corrosão por imersão da liga ISO 5832-1 nas soluções estudadas foi muito baixa não permitindo distinguir entre os teores de elementos provenientes da corrosão da liga e os presentes nos brancos das soluções.

Tabela 6.11 - Concentrações de elementos, em µg ml^{-1}, nos produtos de corrosão presentes nas soluções simuladas corpóreas, SBF, NaCl e PBS dos ensaios de imersão. Condições experimentais: tempo de imersão = nove meses, a temperatura ambiente, sem agitação da solução e relação volume da solução/área exposta=0,040 ml mm^{-2}.

Elementos	Solução de SBF	Solução de NaCl	Solução de PBS
	$\overline{X}$ ± DP	$\overline{X}$ ± DP	$\overline{X}$ ± DP
Co	0,044 ± 0,014 (31,7)	0,0479 ± 0,006 (13,7)	0,046 ± 0,029 (62,9)
Cr	0,036 ± 0,001 (3,3)	0,065 ± 0,018 (27,3)	0,0476 ± 0,0002 (0,40)
Fe	1,01 ± 0,27 (26,4)	1,65 ± 0,66 (40,0)	1,62 ± 0,41 (25,5)

$\overline{X}$ ± DP = Média aritmética e desvio padrão de 2 determinações; Números entre parênteses são desvios padrão relativos.

Fonte: autora da dissertação.

Pelos resultados obtidos nas determinações de elementos nos produtos de corrosão presentes em soluções estudadas verifica se que a liga ISO 5832-1 não apresentou uma corrosão significativa que pudesse ser determinada pela técnica analítica de NAA.

Para se ter uma idéia da sensibilidade da técnica de NAA na análise de produtos de corrosão da liga ISO 5832-1 nas soluções corpóreas simuladas foram determinados os limites de detecção e de quantificação apresentados na Tabela 6.12. Nesta Tabela os limites de detecção obtidos para elementos Co, Cr, Fe e Ni são inferiores às concentrações encontradas nas soluções de amostras contendo os produtos de corrosão. Isto indica a viabilidade de aplicar a NAA na análise deste tipo de matriz, entretanto a contribuição dos elementos presentes nos brancos (das soluções corpóreas simuladas mais da tira de papel de filtro) impediu a quantificação.

Tabela 6.12 – Limites de detecção e de quantificação dos elementos na NAA dos produtos de corrosão das soluções corpóreas.

Elementos	Solução de SBF		Solução de NaCl		Solução de PBS	
	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ
Co, µg ml^{-1}	0,0010	0,0031	0,00094	0,0029	0,0010	0,0031
Cr, µg ml^{-1}	0,0060	0,018	0,0058	0,018	0,0086	0,026
Fe, µg ml^{-1}	0,42	1,27	0,42	1,29	0,41	1,24
Mn, µg ml^{-1}	0,88	2,67	0,83	2,52	1,04	3,16
Ni, µg ml^{-1}	0,78	2,38	0,20	0,60	1,17	3,55

LD = limite de detecção, LQ = limite de quantificação

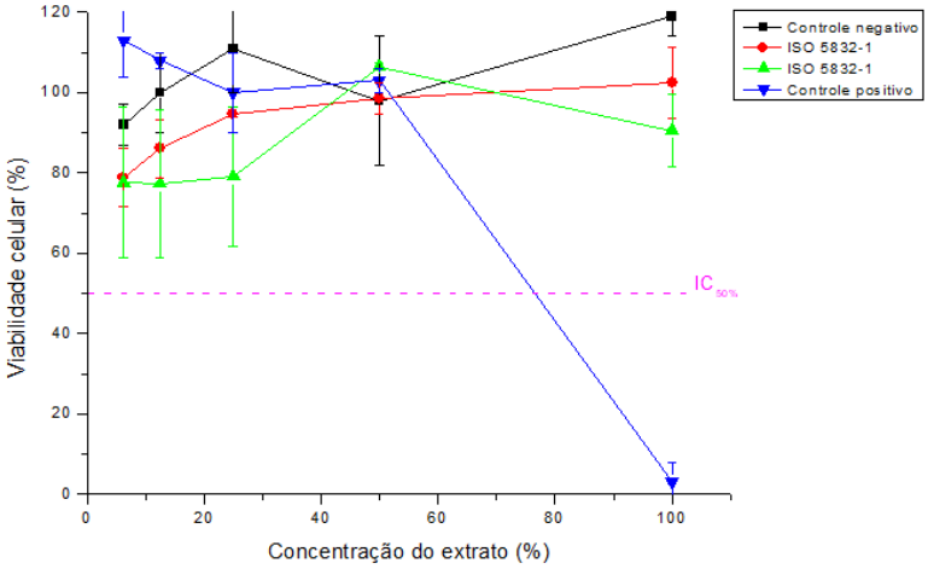
Fonte: autora da dissertação

6.6 Resultados do ensaio de citotoxicidade da liga ISO 5832-1

Para determinar a viabilidade celular foi realizada a leitura da densidade óptica dos poços da microplaca. Na Figura 6.24 são apresentadas as curvas de viabilidade celular do ensaio de citotoxicidade do aço inoxidável ISO 5832-1 obtidas pelo método de incorporação do vermelho neutro.

As curvas da viabilidade desta Figura 6.24 mostram que a amostra de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 apresentou comportamento similar ao do controle negativo, indicando que a liga não é considerada citotóxica. As curvas de viabilidade celular da duplicata da amostra de aço inoxidável ISO 5832-1 estão acima da linha de 50 % de viabilidade celular ($IC_{50\%}$), ou seja, semelhantes ao controle negativo. Este índice $IC_{50\%}$ indica que a concentração do extrato induz a 50 % de morte celular, e assim, inibição de incorporação do vermelho neutro.

Figura 6.24 – Curvas de viabilidade celular do aço inoxidável ISO 5832-1 do ensaio de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro.



Fonte: autora da dissertação.

7 CONCLUSÕES

Conforme proposto nesta pesquisa o objetivo foi realizar, para a liga de aço inoxidável AISI 316L produzido de acordo com a norma ISO 5832-l, a caracterização de seus elementos químicos, da sua corrosão eletroquímica em diferentes soluções corpóreas simuladas e da sua citotoxicidade *in vitro*. Na caracterização química de elementos pela NAA desta liga ISO 5832-1 foi possível concluir que o procedimento desta técnica aplicado foi adequado para determinação de diversos elementos obtendo se resultados com uma boa precisão. Também os resultados das análises dos MRCs de ligas pela NAA, para a maioria dos elementos, demonstraram boa precisão e exatidão com desvios padrão relativos abaixo de 15,0 % e |Índice Z| $\leq$ 2. Além disso, os limites de detecção de elementos foram muito inferiores às frações mássicas da liga, indicando que a técnica é bastante apropriada para análise deste tipo de matriz. Também os resultados do controle de qualidade analítica obtidos pela análise de uma solução certificada multielementar indicaram uma boa exatidão e precisão.

A aplicação da WD XRFS na análise da liga foi importante para a quantificação de Si e P que não puderam ser determinados pela NAA. Comparando os resultados das análises da liga ISO 5832-1 obtidos pela NAA e pela WD-XRFS com os valores da especificação concluiu-se que os teores de elementos (Cr, Cu, Mn, Mo, Ni e Si) quantificados estão dentro das suas faixas apresentadas na especificação da liga. Convém ainda salientar que aplicando a NAA foram determinados os elementos As, Co, Fe, V e W que não são apresentados nesta especificação. Os elementos As e V são conhecidos como elementos tóxicos, mas as suas frações mássicas na liga foram muito baixas inferiores a 352 $\mu g\ g^{-1}$.

O comportamento da corrosão foi estudado por meio de ensaios de imersão e de ensaios eletroquímico da liga ISO 5832-1 usando uma célula eletroquímica convencional e também uma minicélula com sistema de gota séssil em cada uma das soluções corpóreas simuladas de NaCl, SBF e PBS.

Os resultados das curvas do potencial de circuito aberto (OCP) dos ensaios de corrosão eletroquímica usando uma célula eletroquímica convencional indicaram uma maior tendência a ocorrência de corrosão localizada em NaCl do que em solução de PBS e de SBF. Destes ensaios eletroquímicos, os resultados das curvas de polarização anódica apresentaram ocorrência de corrosão por fresta em NaCl, PBS e SBF na liga ISO 5832-1.

Com relação às micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura e por microscopia óptica das superfícies da liga ISO 5832-1 foi verificada a ocorrência de corrosão nos ensaios eletroquímicos usando uma célula convencional nas soluções de NaCl, SBF, e PBS sendo que em solução de NaCl a liga apresentou menor resistência à corrosão em fresta e pite do que em SBF e PBS. O fato das soluções de PBS e de SBF serem compostas por fosfatos promovem certa proteção a superfície quando ocorre o ataque corrosivo.

Nos ensaios eletroquímicos usando uma célula convencional não foram possíveis obter resultados quantitativos para as curvas de polarização potenciodinâmica. A alta tendência a corrosão em fresta da liga acarretou em fresta também em toda a região delimitada pela cera. Esta limitação foi contornada por meio de ensaios eletroquímicos com um sistema não convencional de uma minicélula com um sistema de gota séssil para impedir o contato da amostra com outro material, e assim evitar a corrosão em frestas.

As curvas obtidas dos ensaios eletroquímicos usando uma minicélula com sistema de gota séssil para a liga ISO 5832-1 mostraram maior susceptibilidade à corrosão em solução de NaCl 0,90 % (em massa). Portanto, o aço ISO 5832-1 é mais resistente à corrosão em SBF e em PBS do que em NaCl 0,90 %.

Neste estudo da corrosão por meio de ensaios eletroquímicos usando as soluções corpóreas simuladas foi indicado que o Cl^- é o principal agente agressivo na corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos. A presença de fosfatos, sulfatos e de outros íons nas soluções corpóreas interferem na corrosão de ligas. Dessa forma dependendo da composição da solução, diferentes efeitos na corrosão do biomaterial poderão ser investigados. É importante investigar a corrosão da liga em diferentes soluções corpóreas simuladas para avaliar os seus efeitos, sendo que o ideal é estudar a corrosão de biomateriais em solução que se aproxime mais da solução real do corpo humano. No caso deste trabalho, a solução de SBF indica ser a solução mais apropriada para uso devido a sua composição ser mais próxima a do fluido do corpo humano.

Na NAA dos produtos de corrosão resultantes dos ensaios eletroquímicos usando uma célula eletroquímica convencional nas soluções corpóreas simuladas (PBS e SBF) foram determinados os elementos Cr, Fe e Ni, e estes resultados indicam a ocorrência da corrosão da liga, uma vez que foram encontrados estes três elementos que estão presentes em altos teores na liga.

Nos ensaios de corrosão por imersão nas soluções corpóreas simuladas de NaCl, PBS e SBF por um período de 9 meses e usando a relação entre área exposta e

volume da solução de 0,040 ml mm^{-2} não foi verificada a ocorrência da corrosão da liga. Os resultados da NAA dos produtos de corrosão da liga ISO 5832-1 nas três soluções corpóreas simuladas não indicaram a presença dos elementos da liga, bem como, as micrografias por MEV das superfícies da liga ISO 5832-1 após o ensaio de corrosão não revelaram corrosão localizada mostrando que a liga não sofreu ataque pelas soluções de NaCl, PBS e SBF. Os resultados da NAA dos produtos de corrosão das soluções estão em concordância com os da análise por MEV.

A limitação da aplicação da NAA na análise dos produtos de corrosão neste estudo foi na determinação de elementos como Cu, Mn e Mo cujos radionuclídeos formados apresentam meias vidas curtas ou intermediarias devido às altas concentrações de Cl e Na que estão presentes nestas soluções corpóreas simuladas. As altas atividades do ^{38}Cl e ^{24}Na formados na irradiação impedem a medição das atividades logo após a irradiação no reator. Entretanto para determinação de elementos como Cr, Fe e Ni que formam radionuclídeos de meias vidas longas, esta dificuldade pôde ser sanada realizando as medidas após o decaimento de ^{38}Cl e ^{24}Na.

Os ensaios de citotoxicidade indicaram que liga de aço inoxidável austenítico ISO 5832-1 não é citotóxica e que pode se concluir que ela foi aprovada no primeiro teste de biocompatibilidade.

8 TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios de imersão com um arranjo para provocar a condição de fresta na liga ISO 5832-1.

- Realizar ensaios eletroquímicos analisando a superfície da liga por meio de MEV antes e após a corrosão da região específica submetida ao ensaio de modo a verificar se há diferença entre as micrografias.

- Verificar se há formação de precipitados nos contornos de grão da liga ISO 5832-1 por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para avaliar a susceptibilidade à corrosão intergranular.

- Investigar a susceptibilidade à corrosão em fresta da liga ISO 5832-1 por meio de técnicas eletroquímicas locais (técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET) e técnica de varredura do eletrodo seletivo de íons (SIET))

9 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AAT BIOQUEST, Inc. ***PBS (Phosphate buffered saline) (1X, pH 7.4.) Preparation and recipe,*** 2020. Disponível no https://www.aatbio.com/resources/buffer-preparations-and-recipes/pbs-phosphate-buffered-saline. Acesso em 19 jan. 2021.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ***Implantes para cirurgia – Materiais metálicos – Parte 1: Aço inoxidável conformado***. ABNT NBR ISO 5832-1: 2017, Brasil: ABNT, 2017. (NBR ISO 5832-1).

ABRACO. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROSÃO. ***Corrosão: uma abordagem geral***, s.d. Disponível em: <http://paginapessoal.utfpr.edu.br/israel/teoria/Teoria%20-%20Corrosao.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2021.

ACHARYA, R.; KOLAY, S.; REDDY, A.V.R. Determination of nickel in finished product alloys by instrumental neutron activation analysis and spectrophotometry. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 294, p. 309-313, 2012.

AKSAKAL, B.; YILDIRIM, O. S.; GUL, H. Metallurgical failure analysis of various implant materials used in orthopedic applications. ***Journal of Failure Analysis and Prevention***, v. 4, p. 17-23, 2004.

AHMAD, Z. ***Principles of corrosion engineering and corrosion control***. Oxford, Butterworth-Heinemann, 2006.

ALVES, C. B.; SEGURADO M.N.; DORTA M. C.; DIAS F. R.; LENZA M. G.; LENZA M. A. Evaluation of cytotoxicity and corrosion resistance of orthodontic mini-implants. ***Dental Press Journal of Orthodontics***, v. 21, n. 5, p.39-46, 2016.

AL-MAMUN, N. S.; DEEN, K. M.; HAIDER, W.; ASSELIN, E. Corrosion behavior *and* biocompatibility *of* additively manufactured 316L stainless steel *in a* physiological environment*: the* effect *of* citrate ions. ***Additive Manufacturing****, v. 34*, 101237, aug. 2020. DOI: https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101237. Disponível em: https://www.cmich.edu/colleges/se/Engi_Tech/fac_staff/Haider%20Research%20Lab%20Documents/Corrosion%20behavior%20and%20biocompatibility%20of%20additively%20manufactured%20316%20L%20stainless%20steel.pdf. Acesso em: 31 mai. 2021.

DE SOETE, D.; GIBJELS, R.; HOSTE, J. ***Neutron activation analysis***. London, Wiley Interscience, 1972.

ANTUNES, R. A.; LORENZETTI, S. G.; HIGA, O. Z.; COSTA, I. Corrosion and cytotoxic behaviour of passivated and TIN-coated 316L stainless steel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18th, November 24-28, 2008, Porto de Galinhas, PE. ***Anais do 18º Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais - CBECIMat***, p. 5372-5382.

ANTUNES, R. A.; RODAS, A. C. D.; LIMA, N. B.; HIGA, O. Z.; COSTA, I. Study of the corrosion resistance and in vitro biocompatibility of PVD TiCN-coated AISI 316L austenitic stainless steel for orthopedic applications. ***Surface and Coatings Technology***, v. 205, p. 2074-2081, 2010.

ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. ***Relatório de definição e análise do problema regulatório***. Contribuições para revisão normativa da RDC no. 185/2006. Brasília: 2018. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33884/4468619/Relatório_Definição+e+Análise_Problema_RDC_185_2006_25_05_2018.pdf/1d4e5c9b-42fb-407e-9f83-5d733fe9f086> Acesso em: 13 mai. 2020.

ASRI, R. I. M.; HARUN, W. S. W.; SAMYKANO, M.; LAH, N. A. C.; GHANI, S. A. C.; TARLOCHAN, F.; RAZA, M. R. Corrosion and surface modification on biocompatible metals: a review. ***Materials Science and Engineering: C***, v. 77, p. 1261–1274, 2017.

ASSIS, S. L.; ROGERO, S. O; PADILHA, A. F.; COSTA, I. *In vitro* corrosion resistance of a superferritic stainless steel in Hank's solution. ***Anais do 17º International Congress of Mechanical Engineering – COBEM***, 2003.

ASSIS, S. L.; ROGERO, S. O.; ANTUNES, R. A.; PADILHA, A. F.; COSTA, I. A comparative study of the *in vitro* corrosion behavior and cytotoxicity of a superferritic stainless steel, a Ti-13Nb-13Zr alloy, and an austenitic stainless steel in Hank's solution. ***Journal of Biomedical Materials Research***, v. 73, p. 109-116, 2004.

ASSIS, S. L.; WOLYNEC, S.; COSTA, I. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. ***Electrochimica Acta***, v. 51, p. 1815-1819, 2006.

ASSIS, S. L. ***Investigação da resistência à corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr por meio de técnicas eletroquímicas e de análise de superfície***. 2008. 199 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

ASTM G1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS INTERNATIONAL. ***Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens***. ASTM international designation: G1, 1999.

ASTM G31-72. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS INTERNATIONAL. ***Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals.*** ASTM international designation: G31-72. USA, 2004.

ATAPOUR, M.; WEI, Z.; CHAUDHARY, H.; LENDEL, C.; WALLINDER, I. O.; HEDBERG, Y. Metal release from stainless steel 316L in whey protein - And simulated milk solutions under static and stirring conditions. ***Food Control***, v. 101, p. 163-172, 2019.

ATAPOUR M.; WANG, X.; FARNLUND, K.; WALLINDER, I. O.; HEDBERG, Y. Corrosion and metal release investigations of selective laser melted 316L stainless steel in a synthetic physiological fluid containing proteins and in diluted hydrochloric acid. ***Electrochimica Acta***, v. 354, 136748, sep. 2020. DOI: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136748. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468620311415?via%3Dihub>. Acesso em: 7 jun. 2021.

A TO Z RESEARCH. Biomaterials market (cardiovascular biomaterials, orthopedic biomaterials, wound care biomaterials, urological biomaterials plastic surgery biomaterials

and gastrointestinal biomaterials) forecast, 2016 – 2022. ***A to Z Research.*** s. d. Disponível em: <http://atozresearch.com/healthcare-it/biomaterials-market-brazil-industry-perspective-by-2022/>. Acesso em: 13 maio 2020.

BANDEIRA, M. F.; CONDE, N.; TODA, C.; CASAROTO, A. R.; LIMA, G.; VASCONCELLOS, M.; BENTES, L.; SILVA, L.; LUNGAREZE, S.; MEIRA; J. Biopharmaceutical products and biomaterials of the Amazon region used in dentistry. In: BARBECK, M.; JUNG, O.; SMEETS, R.; KORŽINSKAS, T. ***Biomaterial-supported tissue reconstruction or regeneration***. Intechopen, 2018, p. 1-19.

BARRABÉS, M.; SEVILLA, P.; PLANELL, J. A.; GIL, F. J. Mechanical properties of nickel–titanium foams for reconstructive orthopaedics. ***Materials Science and Engineering: C***, v. *28*, p. 23-27, 2008.

BCS. BRITISH CHEMICAL STANDARDS. ***Certificate of analysis***. BCS/SS No. 467, austenitic stainless steel, s.d.

BEDDOES, J.; BUCCI, K. The influence of surface condition on the localized corrosion of 316L stainless steel orthopedic implants. ***Journal of Materials Science Materials in Medicine***, v. 10 p. 389-394, 1999.

BERBEL, L.; BANCZEK, E. P.; KAROUSIS, I. K.; KOTSAKIS, G. A.; COSTA, I. Determinants of corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy dental implants in an *In Vitro* model of peri-implant inflammation. ***PLOS ONE***, v. 14, p. 1-17, 2019.

BIELEFELDT, W. V.; MARCON, L.; VILELA, A. C. F. Estudo experimental do tratamento de inclusões com cálcio em escala laboratorial. ***Tecnologia em Metalurgia e Materiais***, v. 5, p. 77-82, 2008.

BINYAMIN, G.; SHAFI, B. M.; MERY, C. M. Biomaterials: a primer for surgeons. ***Seminar in Pediatric Surgery***, v. 15, p. 276-283, 2006.

BRAGA, F. J. C. ***Materiais aplicados na medicina e odontologia***. São Paulo: Artliber Editora, 2015.

BRANDÃO, M. H.; VIANA, N. K. F. **Ligas de titânio como biometal em aplicações ortopédicas e o fenômeno *stress shielding*.** Joinville: CASC, 2017. Disponível em: < http://app.catolicasc.org.br/imagens_biblio/000091/0000919B.pdf>. Acesso em: 8 ago. 2020.

BUDYNAS, R. G.; NISBETH, J. K. ***Elementos de máquinas de shigley***. Brasil: McGraw Hill, 2016. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=ekN4CwAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false>. Acesso em: 13 fev. 2020.

BUSS, G. A. M.; DONATH, K. S.; VICENTE, M. G. Utilização de aços inoxidáveis em implantes. ***Boletim Informativo de Tecnovigilância***. Brasília, Número especial, p. 1-6, 2011. Disponível em:

<https://docplayer.com.br/6649432-Utilizacao-de-acos-inoxidaveis-em-implantes.html> Acesso em: 15 jan. 2020.

CALLISTER JUNIOR, W. D. ***Ciência e engenharia dos materiais, uma introdução***. Rio de Janeiro, LTC Livros técnicos e científicos editora S. A, 2008.

CÂNDIDO, L. C.; GODEFROID, L. B. Mecanismos de deformação plástica. ***Maclagem***. Universidade Federal de Ouro Preto. s. d. Disponível em: <https://pt.slideshare.net/AntonioDaSilva17/deformao-por-maclao>. Acesso em: 11 jun. 2021.

CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. ***Materials Science and Engineering R***, v. 87, p. 1-57, 2015.

CHEN, W.; YIN, G.; HUANG, Z.; FENG, Z. Effect of the particle size of 316L stainless steel on the corrosion characteristics of the steel fabricated by selective laser melting. ***International Journal of Electrochemical Science***, v. 13 p. 10217-10232, 2018.

CHIBA, A.; SAKAKURA, S.; KOBAYASHI, K.; KUSAYANAGI, K.; Dissolution amounts of nickel, chromium and iron from SUS 304, 316, 444 stainless steels in sodium chloride solutions. ***Journal of Materials Science***, v. 32, n. 8, p. 1995-2000, 1997.

CINCU, E.; MANCA, I; MANU, V; BARBOS, D; SIMA, O; GUSTAVSSON, I; VERMAERCKE, P; VAJDA, V; MOLNAR, J, POLOWSKA-MOTRENKO, H. Comparative performance of INAA and other spectroscopy techniques in the elemental analysis of stainless steel materials. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 274, n. 1, p.199-205, 2007.

CINCU, E.; CRACUYN, L.; MANEA-GRIGORE, I.; CAZAN, I. L.; MANU, V.; BARBOS, D.; COCIS, A. Application of the INAA technique for elemental analysis of metallic biomaterials used in dentistry. ***Radiation and Isotopes***, v. 67, p. 2133-2136, 2009.

COSTA, I.; ROGERO, S. O.; CORREA, O. V.; KUNIOSHI, C. T.; SAIKI, M. Corrosion and cytotoxicity evaluation of AISI 316L stainless steel produced by powder injection molding (pim) technology. ***Materials Science Forum***, v. 498-499, p. 86-92, 2005.

CUNAT, P. Alloying elements in stainless steel and other chromium-containing alloys. ***Euro Inox***, v.1, p. 1-24, 2004. Disponível em: <https://www,bssa,org,uk/cms/File/Euro%20Inox%20Publications/Alloying%20Elements,pdf> Acesso em: 13 fev. 2020.

CURRIE, L. A. International recommendations offered on analytical detection and quantification concepts and nomenclature. ***Analytica Chimica Acta***. v. 391, p. 127-134, 1999.

DA-COL, J. A. Uma breve visão sobre a determinação de metais em ligas metálicas e matrizes semelhantes: alguns métodos clássicos e espectroscópicos modernos. ***Revista Virtual de Química***, v. 6, p. 989-1009, 2014.

DAVIS, J. R. ***Handbook of materials for medical devices***. Ohio: ASM International, 2003. Cap. 1, overview of biomaterials and their use in medical devices. p. 1-11. Disponível em: <http://edge.rit.edu/content/P10022/public/team_docs/technical_literature/Overview%20of%20Biomaterials%20and%20Their%20Use%20in%20Midical%20Devices.pdf>. Acesso em: 9 abr. 2021.

DE SOETE, D.; GIBJELS, R.; HOSTE, J. ***Neutron activation analysis***. London, Wiley Interscience, 1972.

DEWIDAR, M. M.; YOON, H.; LIM, J. K. Mechanical properties of metals for biomedical applications using powder metallurgy process: a review. ***Metals and Materials International***, v. 12, p.193-206, 2006.

DIAS, B. L. N.; OLIVEIRA, D. F.; ANJOS, M. J. A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X. ***Revista Brasileira de Ensino de Física***, v. 39, n. 4, 2017.

DINIZ, J. S.; DIONÍSIO, V. C.; NICOLAU, R. A.; PACHECO, M. T. T. Propriedades mecânicas do tecido ósseo: uma revisão bibliográfica. Vale do Paraíba. ***Anais eletrônicos do IX encontro latino americano de iniciação científica.*** Vale do Paraíba: UNIVAP, 2005. Disponível em: <http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2005/epg/EPG4/EPG4-13_a.pdf>. Acesso em: 12 ago. 2020.

ELIAZ, N. Corrosion of metallic biomaterials: a review. ***Materials,*** v. 12, p. 91, 2019.

EMERGEN RESEARCH. Biomaterials Market By Type (Ceramic, Metallic, Polymeric, Natural, Others), By Application (Cardiovascular, Ophthalmology, Orthopedic, Plastic Surgery, Neurology, Others), and Regions Forecasts to 2027. ***Emergen Research***, set. 2020. Disponível em: < https://www.emergenresearch.com/industry-report/biomaterials-market>. Acesso em: 30 ago 2021.

EQUIPLEX. ***Cloreto de sódio injetável***, Equiplex Indústria Farmacêutica Ltda, Farmacêutico Responsável: Patrice Perillo Louly, Aparecida de Goiânia, GO, Bula para paciente, s.d

ESTAMBASSE, E. C. ***Análise de materiais para sistemas de fechamento ósseo através da caracterização superficial e comportamento mecânico.*** 2015. 96 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Estadual Paulista“ Julio De Mesquita Filho”, Bauru. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/132584/000846960.pdf?sequence=1&isAllowed=y> Acesso em: 13 maio 2020.

FDA. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. ***Biological responses to metal implants***. 2019. Disponível em: < https://www.fda.gov/media/131150/download> Acesso em: 13 mai. 2020.

FIGUEIRA, N.; SILVA, T. M.; CARMEZIM, M. J.; FERNANDES, J. C. S. Corrosion behaviour of NiTi alloy. ***Electrochimica Acta***, v. 54, p. 921-926, 2009.

FONSECA, K. B.; PEREIRA, H. H.; SILVA, S. N. Evaluation of failed metallic knee and femoral implants. ***Revista Matéria***, v. 10, p. 472-480, 2012.

FONTANA, M. G. ***Corrosion engineering***. 3. ed. Michigan: McGraw-Hill, 1986.

FRIEDLANDER, G.; KENNEDY, J.W.; MILLER, J. M., ***Nuclear and radiochemistry.*** *2 nd* edition, London, John Wiley & Sons, 1964.

GENTIL, V. ***Corrosão***. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GIORDANO, E. J.; ALONSO-FALLEIROS, N.; FERREIRA, I.; BALACIN, O. Eletrochemical behaviour of two austenitic stainless steel biomaterials. ***Revista Escola de Minas***, v. 63, p. 159-166, 2010.

GIRÃO, I. F. ***Caracterização da resistência a corrosão por pite do aço UNS S31803 após soldagem.*** 2008. 50 p. Trabalho de conclusão de curso (Título de Engenheiro), Fundação Educacional Inaciana Pe. Sabóia de Medeiros, São Bernardo do Campo.

GHT. Perspectiva para mercado brasileiro de saúde em 2018. ***Global Health Intelligence***, 12 mar. 2018. Disponível em: <https://globalhealthintelligence.com/pt-br/analise-de-ghi-pt-br/perspectiva-para-o-mercado-brasileiro-de-saude-em-2018/>. Acesso em: 13 maio 2020.

HALAMOVÁ, M.; ALASKARI, A.; LIPTAKOVA, T. Corrosion resistance of the welded AISI 316L after various surface treatments. ***Materials Engineering***, v. 21, n. 1, p. 16-23, 2014.

HAMIDATOU, L.; SLAMENE, H.; AKHAL, T.; ZOURANEN, B. Concepts, Instrumentation and techniques of neutron activation analysis. In: ***Imaging and Radioanalytical Techniques in Interdisciplinary Research-Fundamentals and Cutting Edge Applications***. InTech, 2013. Disponível em <https://www.intechopen.com/books/imaging-and-radioanalytical-techniques-in-interdisciplinary-research-fundamentals-and-cutting-edge-applications>. Acesso em: mar. 2021

HASTINGS, G. W. ***Definitions in biomaterials***. In: progress in biomedical engineering. Editor D.F. Williams, Elsevier, Amsterdam, 1987.

HOFFMAN, A. S.; RATNER, B. D.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. ***Biomaterials Science***. California: USA*:* Ed. Elsevier Academic Press, 2004.

HOU, X.; WANG, K.; CHAI, C. Epithermal neutron activation analysis and its application in the miniature neutron source reactor. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 210, p. 137-147, 1996.

HRYNIEWICZ, T.; ROKOSZ, K.; FILIPPI, M. Biomaterial studies on AISI 316l stainless steel after magnetoelectropolishing. ***Materials***, v. 2, p. 129-145, 2009.

HUNTER, T. B.; TALJANOVIC, S. M. Gallery of orthopedic medical devices – complications. ***Medical Apparatus Imaging Guide to Orthopedic Devices***, USA, s. d.

Disponível em: <http://orthoapparatus.com/Gallery/Gallery_Complications_JointArthroplasty_Page2.html > Acesso em: ago. 2020.

IAEA. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. ***Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory***. IAEA-TECDOC-564, Vienna, 1990.

IARC. INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. ***IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to human.*** v. 49, p. 1-687, 1990.

ICP. Multi Element Stantard Solution IV CertiPur. ***Certificate of analysis.*** CertiPUR reference material, Merck, 2009.

ISO. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ***Implants for surgery.*** Metallic materials – Part 1: wrought stainless steel. Switzerland. Reference number ISO 5832-1:2007(E), 2007.

ISO. INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION, ISO 10.993. ***Biological evaluation of medical devices***, Part 5: Tests for cytotoxicity in vitro methods, p 1-34, 2009.

JAIMES, R. F. V. V.; AFONSO, M. L. C.; ROGERO, S. O.; BARBOSA, C. A.; SOKOLOWSKI, A.; AGOSTINHO, S. M. L. Estudo eletroquímico comparativo do aço ISO 5832-9 em diferentes meios de interesse biológico. ***Revista Escola de Minas***, v. 63, p. 167-172, 2010.

JUNIOR ROCHA, E. R. V. ***Comportamento de terras raras e outros elementos-traço em soleiras e derrames da região norte-nordeste da província magmática do Paraná***. 2006. 95 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, São Paulo.

KANG, H. S. ***Estudo da influência do teor de íons sulfato na corrosão do alumínio em meios de cloreto***. 2019. 74p. Trabalho de conclusão de curso (Título de Engenheiro Metalurgista), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

KARIMI, S.; NICKCHI, T.; ALFANTAZI, A. M. Long-term corrosion investigation of AISI 316L, Co-28Cr-6Mo, and Ti-6Al-4V alloys in simulated body solutions. ***Surface Science***, v. 258, p. 6087-6096, 2012.

KOIKE, M.; FUJI, H. *In vitro* assessment of corrosive properties of titanium as a biomaterial. ***Journal of Oral Rehabilitation***. v. 28, p. 540-548, 2001.

KOKUBO T.; TAKADAM H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? ***Biomaterials***, v. 27, p. 2907-2915, 2006.

KONIECZKA, P.; NAMIEŚNIK, J. ***Quality assurance and quality control in the analytical chemical laboratory***: a practical approach, New York: CRC Press, 2009.

KUMAR, D. B. Characterization of corrosion tests on metals. ***International Journal of Pure and Applied Mathematics***, v. 118, p. 951-956, 2018.

LOHDI, M. J. K.; DEEN, K. M.; GREENLEE-WACKER, M. C.; HAIDER, W. Additively manufactured 316L stainless steel with improved corrosion resistance and biological response for biomedical applications. ***Additive Manufacturing***, v. 27, p. 8-19, 2019.

MACEDO, C. Troca de prótese: entenda os problemas, quando e porque é necessária a substituição da prótese de quadril. ***Carlos Macedo***. s. d. Disponível em: <https://www.cirurgiadequadril.com.br/troca-de-proteses-quadril-porto-alegre-rs>. Acesso em: 15 ago. 2020.

MANIVASGAM, G.; DHINASEKARAN, D.; RAJAMANICKAM, A. Biomedical implants: corrosion and its prevention - a review. ***Recent Patents on Corrosion Science***, v. 2, p. 40-54, 2010.

MARKET DATA. Global Biomaterials Market Size, Share, Trends, COVID-19 Impact & Growth Analysis Report - Segmented By Material Type, Application and Region - Industry Forecast (2021 to 2026). ***Market Data Forecast***, abr. 2021. Disponível em: < https://www.marketdataforecast.com/market-reports/biomaterials-market>. Acesso em: 30 ago 2021.

MARQUES, R. A. Estudo da resistência à corrosão do aço inoxidável ferrítico AISI 444para aplicação como biomaterial. 2014. 147 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

MARQUES, R. A.; ROGERO, S. O.; TERADA, M.; PIERETTI, E. F.; COSTA, I. Localized corrosion resistance and cytotoxicity evaluation of ferritic stainless steels for use in implantable dental devices with magnetic connections. ***International Journal of Electrochemical Science***, v. 9, p. 1340-1354, 2014.

MENDES, L. C.; GONÇALVES, V. L.; PEREIRA, A. A. Biomateriais: propriedades, classificações e aplicações. ***Anais do XII simpósio de engenharia biomédica – IX simpósio de instrumentação e imagens médicas***, Uberlandia: UFU, 2019. Disponível em: < https://zenodo.org/record/3459633#.X05RFKLQjIU> Acesso em: 20 ago. 2020.

MIKULEWICZ, M.; CHOHNACKA, K.; KAWALA, B.; GREDES, T. Trace elements in living systems: from beneficial to toxic effects. ***Biomed Research International***, v. 2017, p. 1-2, 2017. Disponível em: < https://www.hindawi.com/journals/bmri/2017/8297814/> Acesso em: ago. 2020.

MIT. MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY. ***Chemical composition of structural steels, 1.51 design of steel structures***. Department of civil and environmental engineering. EUA. 1999. Disponível em: <http://web,mit,edu/1,51/www/pdf/chemical,pdf> Acesso em: 13 fev. 2020.

MORAIS, L, S.; GUIMARÃES, G, S.; ELIAS, C, N. Liberação de íons por biomateriais metálicos. ***Revista Dental Press Ortodon Facial***, v. 12, n. 6, p. 48-53, 2007.

MOREIRA, E. G. ***Aplicação da análise por ativação com nêutrons ao estudo da composição química de materiais metálicos***. 2002. 121 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

MUELLER, H. J.; HIRTHE, R. W. Electrochemical characterization and immersion corrosion of a consolidated silver dental biomaterial. ***Biomaterials***, v. 22, p. 2635-2646, 2000.

MUDALI, U.; SRIDHAR, T. M.; RAJ, B. Corrosion of bio implants. ***Sadhana***, v. 28, p. 601-637, 2003a.

MUDALI, U. K.; SRIDHAR, T. M.; ELIAZ, N.; RAJ, B. Failures of stainless steel orthopedic devices - causes and remedies. ***Corrosion Reviews***, v. 21, p. 231-267, 2003b.

MUNITA, C.; GLASCOK, M.; HAZENFRATZ, M. R. Neutron activation analysis: an overview. In: ATTA-UR-RAHMAN**;** OZKAN, S. A. ***Recent advances in analytical techniques.*** Sharjah, UAE: Bentham Science Publishers, 2019, v. 3, p. 179-227.

NADA, A.; EL-BAHIA, S. M.; ABDEL-GHANYA, H. A.; HASSAN, A. M. Elemental investigation of some Egyptian vehicle motor alloys using neutron activation analysis, ***Applied Radiation and Isotope***, v. 55, p. 575–580, 2001.

NAVILLE, W. ***Efeito da deformação plástica uniaxial na resistência a corrosão-fadiga do aço inoxidável ISO 5832-1***. 2019. 121 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

NIELSEN, K.; Corrosion of metallic implants; ***British Corrosion Journal***, v. 22, n. 4, 272-278, 1987.

NIH. NATIONAL INSTITUTES OF HEALTH. ***Consensus development conference statement.*** Clinical applications of biomaterials, p. 1-3, 1982.

NIST. NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. ***Certificate of analysis***. Standard reference material 363 chromium-vanadium steel (modified). p. 1-3, 2012.

NMI. ***For chemical analysis: neutron activation analysis.*** Disponível em: <Neutron Activation Analysis - Chemical analysis - Techniques for ... - Neutron research - The NMI3 information portal>. Acesso em: 18 mar. 2021.

OH, K. T.; KIM, K.; KANG, D. K.; SOHN, C. G.; YOO, Y. R.; KIM, Y. S. Cytotoxicity and corrosion behavior of austenitic stainless steels in acidic chloride solution and simulated bio-solution. In: ASIAN-PACIFIC CORROSION CONTROL CONFERENCE, 13th, November 16-21, 2003. ***Anais do 13º Asian-Pacific Corrosion Control Conference***.

OH, K. T.; KIM, Y. S.; PARK, Y. S.; KIM K. N. Properties of super stainless steels for orthodontic applications, ***Journal of Biomedical Materials Research***, v. 69, p. 183-194, 2004.

OLDFIELD, J. W. Test techniques for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and nickel-base alloys in chloride-containing environments. ***International Materials Reviews***, v. 32, p. 153-172, 1987.

OLIVEIRA, I. B. ***Desenvolvimento e caracterização do detector semicondutor de iodeto de chumbo***. 2001. 94 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

OMIDI M.; FATEHINYA, A.; FARAHANI, M.; AKBARI, Z.; SHAHMORADI, S.; YAZDIAN, F.; TAHRIRI, M.; MOHARAMZADEH, K.; TAYEBI, L.; VASHAEE, D. Characterization of biomaterials. In: TAYEBI, L.; MOHARAMZADEH, K. ***Biomaterials for oral and dental tissue engineering***. Cambridge, US: Elsevier Ltd, 2017. Cap. 7, Characterization of biomaterials. p. 97-115.

ORNBERG, A. ***Study of electrochemical behaviour and corrosion resistance of materials for pacemaker lead applications***. 2007. 46 p. Licentiate thesis, School of Chemical Science and Engineering Royal Institute of Technology, Stockholm. Disponível em: https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:13246/FULLTEXT01.pdf. Acesso em: 7 jun. 2021.

PAN, J.; KARLÉN, C.; ULVIN, C. Electrochemical study of resistance to localized corrosion of stainless steels for biomaterials applications. ***Journal of the Electrochemical Society***, v. 147, n. 3, p. 1021-1025, 2000.

PARIDA, P; BEHERA, A.; MISHRA, S.C. Classification of biomaterials used in medicine. ***International Journal of Advances in Applied Sciences***, v.1, n. 3, p. 125-129, 2012.

PEDRALLI FILHO, J.; ESCHER, K. C. K. ***Estudo da corrosão por fresta no aço inoxidável AISI 409 tratado por SHTPN.*** 2015. 66 p. Trabalho de conclusão de curso (Título de Engenheiro Mecânico) Universidade Tecnológica do Paraná, Paraná.

PIERETTI, E. F. ***Efeito da marcação na resistência à corrosão de implantes ortopédicos produzidos em aço inoxidável ABNT NBR ISO 5832-1.*** 2012. 128 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, A. M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. ***Química Nova***, v. 38, n. 7, 2015.

PONTE, H. A. **Fundamentos da corrosão**: disciplina eletroquímica aplicada e corrosão TQ-417. Curitiba: UFPR, 2003. Disponível em: <http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Apostila%20Corrosao.pdf> Acesso em: 20 ago. 2020.

POSPULA, W. Total hip replacement: past, present and future. ***Kuwait Medical Journal,*** v. 36, p. 250-255, 2004.

PRASAD, K.; BAZAKA, O.; CHUA, M.; ROCHFORD, M.; FEDRICK, L.; SPOOR, J.; SYMES, R.; TIEPPO, M.; COLLINS, C.; CAO, A.; MARKWELL, D.; OSTRIKOV, K.; BAZAKA, K. Metallic biomaterials: Current challenges and opportunities. ***Materials***, v. 10, p. 1-33, 2017.

RAMANATHAN, L. V. ***Corrosão e seu controle***. São Paulo, Hemus editora limitada, 1988.

RAMIREZ, A. H. ***Influência dos íons brometo e cloreto sobre a resistência à corrosão por pite de diferentes aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos.*** 2011. 170 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

RAMIREZ, A. H.; RAMIREZ, C. H.; COSTA, I. Cold rolling effect on the microstructure and pitting resistance of the NBR ISO 5832-1 austenitic stainless steel. ***International Journal of Electrochemical Science***, v. 8 p. 12801–12815, 2013.

RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. ***Biomaterials science – an introduction to materials in medicine.*** Oxford: Academic Press, 2013.

RIBEIRO JUNIOR, I. ***Uso de sistema de coincidência gama-gama associado à espectroscopia simples em medidas de análise por ativação neutrônica***. 2019. 152 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

ROCHA, M. N. ***Estudo de revestimento de fosfato de cálcio em substratos de titânio denso e poroso***. 2010. 169 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Universidade Federal do Rio de Janeiro.

ROBIN, A. L. M. ***Apostila de degradação e proteção de materiais.*** s. d. Disponível em: https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840747/216/ApostilaDPMparte1.pdf. Acesso em: 7 jun. 2021.

RODRIGUES, R. S. ***Estudo da resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável austenítico F138 - perspectiva de desempenho após deformação plástica severa (DPS).*** 2018. 123 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

ROGERO S.O.; LUGÃO A.B.; IKEDA I.; CRUZ A.S. Teste *in vitro* de citotoxicidade: estudo comparativo de duas metodologias. ***Material Research***, v. 6, p.317-320, 2003.

ROGERO, S.O.; COSTA, I.; SAIKI, M. Caracterização de produtos de corrosão do aço inoxidável AISI 444 pelo método de análise por ativação com nêutrons. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, August 28 - September 2, 2005, Santos, SP. ***Proceedings of the International Nuclear Atlantic Conference, INAC,*** 2005.

ROGERO, S. O.; SAIKI, M.; CRUZ, A. S.; SANTOS, R. P.; ROGERO, J. R.; COSTA, I. Estudo da citotoxicidade de elementos de ligas metálicas utilizadas como biomateriais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17th, November 15-19, 2006, Foz do Iguaçu, PR. ***Anais do 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMat***.

ROGERO, S. O.; SAIKI, M.; COSTA, I. Citotoxicidade de ligas metálicas utilizadas como biomateriais. ***Anais do Latino Americano de Corrosão – Latincorr***, 2006.

ROGERO, S.O.; AMARAL, R.H.; COSTA, I.; SAIKI, M. Application of INAA in the study of metallic ions related to toxicity. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, September 30 - October 5, 2007, Santos, SP. ***Proceedings of the International Nuclear Atlantic Conference, INAC,*** 2007.

ROSTOKER, W.; CHAO, E. Y. S.; GALANTE, J. O. Defects in failed stems of hip prostheses. ***Journal of Biomedical Materials Research***, v. 12, p. 635-651, 1978.

RYAN, M.; WILLIAMS, D. E.; CHATER, R. J.; HUTTON, B. M.; MCPHAIL, D. S. Why stainless steel corrodes. ***Nature***, v. 415, p. 770-774, 2002.

SABARÁ, E. W. F. ***Caracterização microestrutural e avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis austeníticos utilizados em aplicações como biomateriais***. 2013. 121 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal de São João Del Rei, Minas Gerais.

SAIKI, M; ROGERO, S. O.; COSTA, I.; CORREA O. V.; HIGA, O. Z. Neutron activation analysis of corrosion products from gold coated ear piercing studs. ***Radiation Physics and Chemistry***, v. 55. p.753-756, 1999.

SAIKI, M.; ROGERO, S. O.; COSTA, I.; CORREA, O. V.; HIGA, O. Z. Characterization of ear piercing studs and their corrosion products by neutron activation analysis, ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 248, p.133-136, 2001.

SANSONE, V.; PAGANI, D.; MELATO, M. The effects on bone cells of metal ions released from orthopaedic implants. A review. Clinical cases in mineral and bone metabolism, ***Journal of the Italian Society of Osteoporosis, Mineral Metabolism, and Skeletal Diseases,*** v. 10, p. 34-40, 2013.

SANTOS, S. V. B. ***Caracterização química, microestrutural e mecânica dos aços inoxidáveis ASTM F138 e ABNT NBR ISSO 5832-9 usados na fabricação de próteses de quadril***. 2019. 80p. Projeto de graduação (Título de Engenheiro de Materiais) Escola Politécnica da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SEELEY, R. R.; STEPHENS, T. D.; TATE, P. ***Anatomy and physiology***. Boston, MA: McGraw Hill, 2003.

SHINDE, A. D.; ACHARYA, R.; REDDY, A. V. R. Analysis of zirconium oxides by relative and internal monostandard neutron activation analysis methods, ***Nuclear Engineering and Technology***, v. 49, p. 562-568, 2017.

SIPOLA, T.; ALATARVAS, T.; FABRITIUS, T.; PERAMAKI, P. Determination of alloying and impurity elements from matrix and inclusions from a process sample of a double stabilized stainless steel, ***ISIJ International***, v. 56, p. 1445-1451, 2016.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. ***Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais***. Porto Alegre, Brasil, AMGH editora, 2012.

SOARES, G. A. Biomaterials. In: CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. Dezembro, 2005. ***Fórum de biotecnologia materiais do programa de engenharia metalúrgica e de materiais***. Disponível em: <http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/2166002/LOM3092/GL0RIA_biomateriais.pdf>. Acesso em: 13 mai. 2020.

SOARES, T. F. ***Resistência à corrosão dos aços inoxidáveis em soluções contendo íons cloreto e piridina ou benzimidazol como inibidores de corrosão.*** 2014. 130 p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

SOUZA, K. S.; JAIMES, R. F. V. V.; ROGERO, S. O.; NASCENTE, P. A. P.; AGOSTINHO, S. M. L. *In vitro* cytotoxicity test and surface characterization of CoCrW alloy in artificial saliva solution for dental applications. ***Brazilian Dental Journal***, v. 27, p. 181-186, 2016.

SUMARTA, N. P. M.; DANUDININGRAT, C. P.; RACHMAT, E. A.; SOESILAWATI, P. Cytotoxicity difference of 316L stainless steel and titanium reconstruction plate. ***Dental Journal***, v. 44, n. 1, p. 7-11, 2011.

SUMITA, M. HANAWA, T.; OHNISHI, I.; YONEYAMA, T. Failure Processes in biometallic materials. Comprehensive structural integrity. ***Bioengineering***, v. 9, p. 131-167, 2003.

SUMITA, M.; HANAWA, T.; TEOH, S. H. Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials—review. ***Materials Science and Engineering: C***, v. 24, p. 753–760, 2004.

TALHA, M.; MA, Y.; LIN, Y.; SINGH, A.; LIU, W.; KONG, X. Corrosion behaviour of austenitic stainless steels in phosphate buffer saline solution: synergistic effects. ***New Journal of Chemistry***, v. 43, p. 1943-1995, 2019.

TAVARES, S. S. M.; MAINIER, F. B.; ZIMMERMAN, F.; FREITAS, R.; AJUS, C. M. I. Characterization of prematurely failed stainless steel orthopedic implants. ***Engineering Failure Analysis***, v. 17, p. 1246–1253, 2010.

TERADA, M**.** ***Corrosão de aços inoxidáveis avançados em meios fisiológicos***. 2008. 187 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

TIWARI, M. K.; SINGH, A. K.; SAWHNEY, K. J. S. Analysis of stainless steel samples by energy dispersive X-ray fluorescence (ED XRF) spectrometry. ***Bulletin of Materials Science***, v. 24, p. 633–638, 2001.

TOMA, L. G.; ION, R. M.; FIERASCU, R. C.; ION, N.; POPESCU, I. N. Energy dispersive x-ray fluorescence (ED XRF) analysis of steels. ***Journal of Science and Arts***, n. 2, p. 385-390, 2010.

VERMA, H. R. ***Atomic and nuclear analytical methods***. Berlin: Springer, 2007.

WALCZAK, 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.

WANG, Y.; WEI, M.; GAO, J.; HU, J.; ZHANG, Y. Corrosion process of pure magnesium in simulated body fluid. ***Materials Letters***, v. 62, p. 2181–2184, 2008.

WITKOWSKA, E.; SZCZEPANIAK, K.; BIZIUK, M. Some applications of neutron activation analysis: a review. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 265, n. 1, p.141-150, 2005.

XIN, Y.; LIU C.; ZHANG X.; TANGA G.; TIAN X.; CHUB P. K. Corrosion behavior of biomedical AZ91 magnesium alloy in simulated body fluids. ***Journal of Materials Research***, v. 22, p. 2004-2011, 2007

XU, W.; YU, F.; YANG, L.; ZHANG, B.; HOU, B.; LI, Y. Accelerated corrosion of 316L stainless steel in simulated body fluids in the presence of H_2O_2 and albumin. ***Materials Science and Engineering***, v. 92 p. 11-19, 2018.

YONGA, C. ICP-AES determination of 15 kind of impurity elements in the vanadium-aluminum alloy. ***Procedia Engineering***, v. 24, p. 447-453, 2011.

ZAIDI, J. H.; WAHEED, S.; AHMED, S. Determination of trace impurities in nickel-based alloy using neutron activation analysis. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 242, v. 2, p. 259-263, 1999.

ZHEN, Z.; XI, T.; ZHENG, Y.; LI, L.; LI, L. *In vitro* study on Mg-Sn-Mn alloy as biodegradable metals. ***Journal of Materials Science and Technology***, v. 30, p. 675-685, 2014.

ZHENG, Y. F.; GU, X. N.; WITTE, F. Biodegradable metals. ***Materials Science and Engineering R***, v. 77, p. 1-34, 2014.

10 APÊNDICES

APÊNDICE A – Resultados individuais das frações mássicas de elementos nos materiais de referência certificados e no aço inoxidável ISO 5832-1.

Tabela A.1 - Resultados individuais das frações mássicas de elementos obtidos no MRC da liga de aço inoxidável austenítico BCS /SS No. 467 (BCS, s.d).

Elementos	N[a]	Resultados individuais C[b] ± I[c]
As, µg g^{-1}	6	90,67 ± 0,55; 68,87 ± 0,31; 84,84 ± 0,40; 91,56 ± 0,46; 87,43 ± 0,43; 79,74 ± 0,40
Co, µg g^{-1}	4	378,3 ± 2,2; 372,9 ± 2,4; 374,3 ± 2,3; 373,0 ± 2,4
Cr, %	6	17,68 ± 0,11; 19,980 ± 0,076; 19,007 ± 0,069; 18,651 ± 0,075; 17,681 ± 0,064; 17,296 ± 0,068
Cu, µg g^{-1}	3	409 ± 31; 378 ± 28; 379 ± 23
Fe, %	6	70,44 ± 0,28; 72,69 ± 0,20;76,05 ± 0,20; 71,62 ± 0,19;72,49 ± 0,19; 73,87 ± 0,21
Mn[d], %	3	0,6466 ± 0,0074; 0,5634 ± 0,0061; 0,6475 ± 0,0065
Mn[e], %	5	0,7082 ± 0,0015; 0,6998 ± 0,0019; 0,7173 ± 0,0018; 0,6873 ± 0,0018; 0,6722 ± 0,0013
Mo, µg g^{-1}	3	201 ± 61; 278 ± 101; 298 ± 87
Ni, %	5	8,888 ± 0,091; 8,825 ± 0,085; 8,694 ± 0,094; 8,983 ± 0,094; 8,347 ± 0,090
Ta, µg g^{-1}	5	15,33 ± 0,88; 14,95 ± 0,63;14,87 ± 0,39; 13,72 ± 0,35; 12,89 ± 0, 37
V, µg g^{-1}	3	366,7 ± 7,2; 345,3 ± 6,5; 381,1 ± 5,8
W, µg g^{-1}	6	20,41 ± 0,37; 15,20 ± 0,24; 20,75 ± 0,31; 20,11 ± 0,29; 21,49 ± 0,33; 20,70 ± 0,37

a. número de determinações; b. fração mássica do elemento, c. incerteza calculada considerando os erros das medições das taxas de contagens, d. frações mássicas obtidas para irradiação de 5 s, e. frações mássicas obtidas para irradiações de 1 h.
Fonte: autora da dissertação.

Tabela A.2 – Dados do certificado das frações mássicas de elementos do material de referência certificado do aço inoxidável austenítico B.C.S/S.S No. 467 (BCS, s.d.).

Elementos	Número de determinações	Frações mássicas individuais	Média ± Desvio Padrão*	Desvio Padrão Relativo*
C, %	8	0,068; 0,073; 0,069; 0,068; 0,072; 0,069; 0,068; 0,068	0,069 ± 0,0015	2,25
Cr, %	8	17,99; 18,06; 17,97; 18,08; 18,18; 18,02; 18,03; 18,05	18,05 ± 0,07	0,36
Mn, %	8	0,67; 0,67; 0,66; 0,69; 0,69; 0,7; 0,68; 0,68	0,68 ± 0,01	1,93
Nb, %	8	1,04; 1,05; 1,1; 1,05; 1,06; 1,04; 1,07; 1,08	1,06 ± 0,02	1,98
Ni, %	7	8,97; 8,95; 8,94; 8,91; 8,97; 8,95; 8,92	8,95 ± 0,02	0,26
P, %	8	0,015; 0,016; 0,016; 0,014; 0,016; 0,014; 0,016; 0,015	0,015 ±0,001	5,81
S, %	8	0,017; 0,021; 0,017; 0,020; 0,018; 0,018; 0,019; 0,021	0,019 ± 0,002	8,14
Si, %	8	0,44; 0,44; 0,45; 0,47; 0,45; 0,43; 0,46; 0,46	0,45 ± 0,01	2,91
Ta, %	6	0,0018; 0,0015; 0,0017; 0,0018; 0,0025; 0,0016	0,0018 ± 0,0004	19,51

*valores de desvio padrão e de desvio padrão relativo calculados no presente trabalho usando dados de frações mássicas apresentados no certificado.

Fonte: BCS (s.d.)

Tabela A.3 - Resultados individuais das frações mássicas de elementos obtidos no MRC SRM 363 Chromium-Vanadium Steel (modified) (NIST, 2012).

Elementos	N[a]	Resultados individuais C[b] ± I[c]
As, %	6	0,010234 ± 0,000062; 0,007305 ± 0,000033; 0,009393 ± 0,000042; 0,010478 ± 0,000054; 0,009609 ± 0,000046; 0,008643 ± 0,000044
Co, %	4	0,04381 ± 0,00020; 0,04596 ± 0,00025; 0,04167 ± 0,00021; 0,04348 ± 0,00024
Cr, %	7	1,3665 ± 0,0051; 1,2371 ± 0,0076; 1,3364 ± 0,0053; 1,3293 ± 0,0049; 1,3891 ± 0,0057; 1,1748 ± 0,0044; 1,2156 ± 0,0049
Cu, %	3	0,0963 ± 0,0040; 0,0881 ± 0,0036; 0,0938 ± 0,0034
Fe, %	7	100,8 ± 1,5; 91,77 ± 0,35; 90,12 ± 0,22; 99,67 ± 0,22; 99,79 ± 0,23; 90,38 ± 0,21; 97,11 ± 0,26
Mn[d], %	3	1,415 ± 0,014; 1,287 ± 0,014; 1,393 ± 0,014
Mn[e], %	5	1,4700 ± 0,0030; 1,4896 ± 0,0038; 1,6022 ± 0,0039; 1,4686 ± 0,0035; 1,4146 ± 0,0026
Mo, %	3	0,0303 ± 0,0063; 0,0252 ± 0,0005; 0,0360 ± 0,0057
Ni, %	5	0,301 ± 0,013; 0,330 ± 0,033; 0,310 ± 0,014; 0,266 ± 0,013; 0,227 ± 0,013
Ta, %	5	0,04204 ± 0,00029; 0,05120 ± 0,00039; 0,05401 ± 0,00048; 0,05944 ± 0,00047; 0,04951 ± 0,00044
V, %	3	0,3153 ± 0,0021; 0,2888 ± 0,0022; 0,3240 ± 0,0024
W, %	6	0,04712 ± 0,00016; 0,033246 ± 0,000085; 0,04650 ± 0,00012; 0,04759 ± 0,00014; 0,04777 ± 0,00013; 0,04530 ± 0,00014

a.número de determinações; b. fração mássica do elemento no MRC 363 Cr-V, c. incerteza calculada considerando os erros das medições das taxas de contagens, d. frações mássicas obtidas na irradiação de 5 s, e. frações mássicas obtidas na irradiações de 1 h.

Fonte: autora da dissertação.

Tabela A.4 - Resultados individuais das frações mássicas de elementos obtidos no aço inoxidável ISO 5832-1 (ABNT NBR ISO 5832-1, 2017).

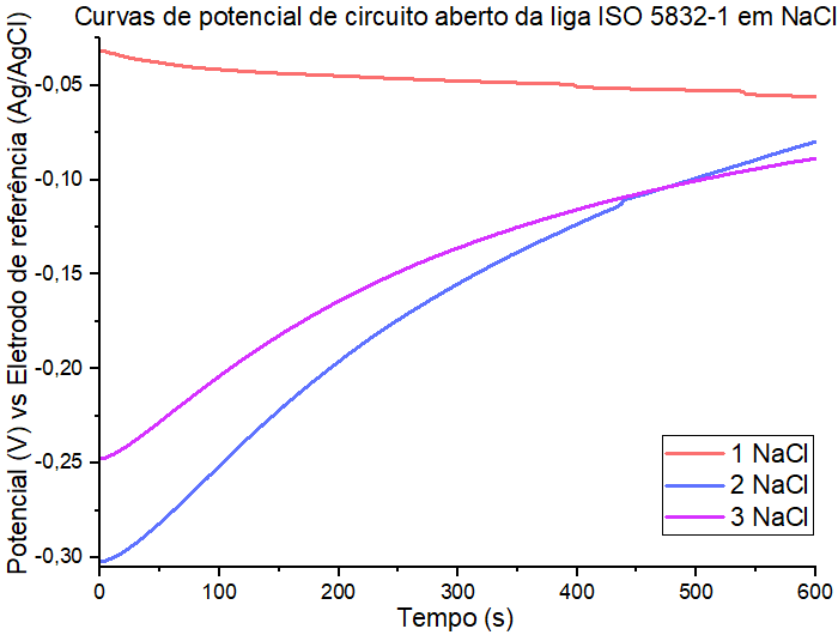
Elementos	N[a]	Resultados individuais C[b] ± I[c]
As, µg g^{-1}	5	12,63 ± 0,13; 15,15 ± 0,13; 15,82 ± 0,16; 16,67 ± 0,16; 14,55 ± 0,17
Co, µg g^{-1}	4	210,2 ± 1,4; 210,0 ± 1,7; 218,0 ± 1,6; 217,1 ± 1,7
Cr, %	5	18,036 ± 0,069; 17,200 ± 0,062; 16,954 ± 0,068; 16,568 ± 0,060; 16,531 ± 0,065
Cu, %	3	0,0455 ± 0,0041; 0,0409 ± 0,0031; 0,0417 ± 0,0036
Fe, %	5	60,09 ± 0,17; 63,45 ± 0,17; 59,73 ± 0,17; 62,64 ± 0,17; 64,60 ± 1,96
Mn[d], %	3	1,493 ± 0,011; 1,577 ± 0,015; 1,732 ± 0,018
Mn[e], %	5	1,7625 ± 0,0034; 1,7473 ± 0,0041; 1,7474 ± 0,0040; 1,8075 ± 0,0041; 1,7565 ± 0,0031
Mo, %	7	2,74 ± 0,17; 2,61 ± 0,15; 1,79 ± 0,33; 2,68 ± 0,15; 2,38 ± 0,12; 2,53 ± 0,18; 2,70 ± 0,16
Ni, %	5	13,70 ± 0,13; 13,76 ± 0,12; 11,09 ± 0,11; 14,37 ± 0,14; 13,48 ± 0,14
V, µg g^{-1}	3	360,9 ± 9,0; 351,3 ± 5,7; 345,2 ± 6,5
W, µg g^{-1}	5	84,50 ± 0,43; 115,61 ± 0,52; 109,07 ± 0,55; 122,37 ± 0,61; 118,20 ± 0,69

a.número de determinações; b. fração mássica do elemento no aço ISO 5832-1, c. incerteza calculada considerando os erros das medições das taxas de contagens, d. frações mássicas obtidas nas irradiações de 5 s, e. frações mássicas obtidas nas irradiações de 1 h.

Fonte: autora da dissertação.

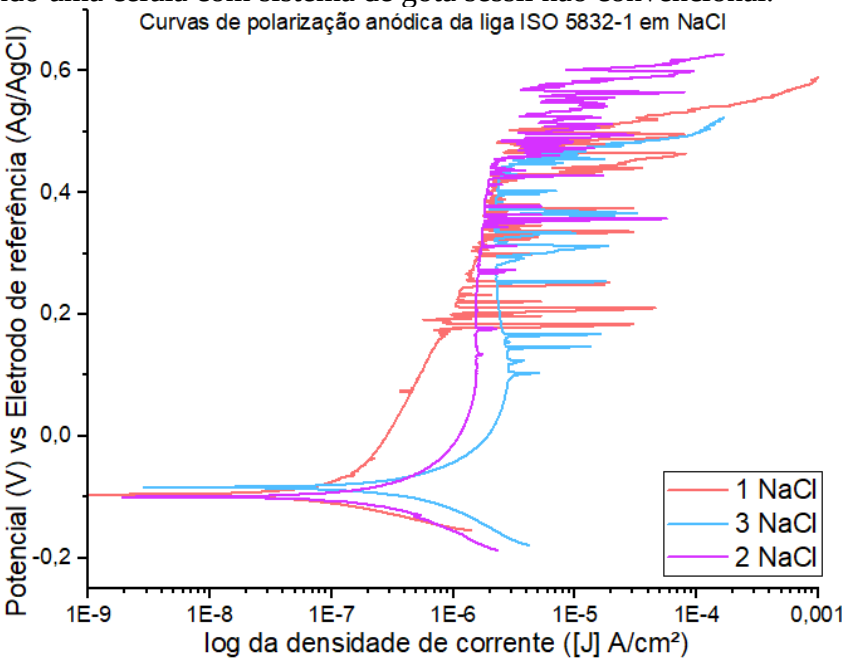
APÊNDICE B – Curvas de potencial de circuito aberto e de polarização anódica da liga ISO 5832-1 nas soluções corpóreas simuladas obtidas nos ensaios eletroquímicos com uso de uma minicélula com sistema de gota séssil

Figura B.1 – Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do aço inoxidável ISO 5832-1 para a solução de NaCl utilizando uma minicélula com sistema de gota séssil não convencional.



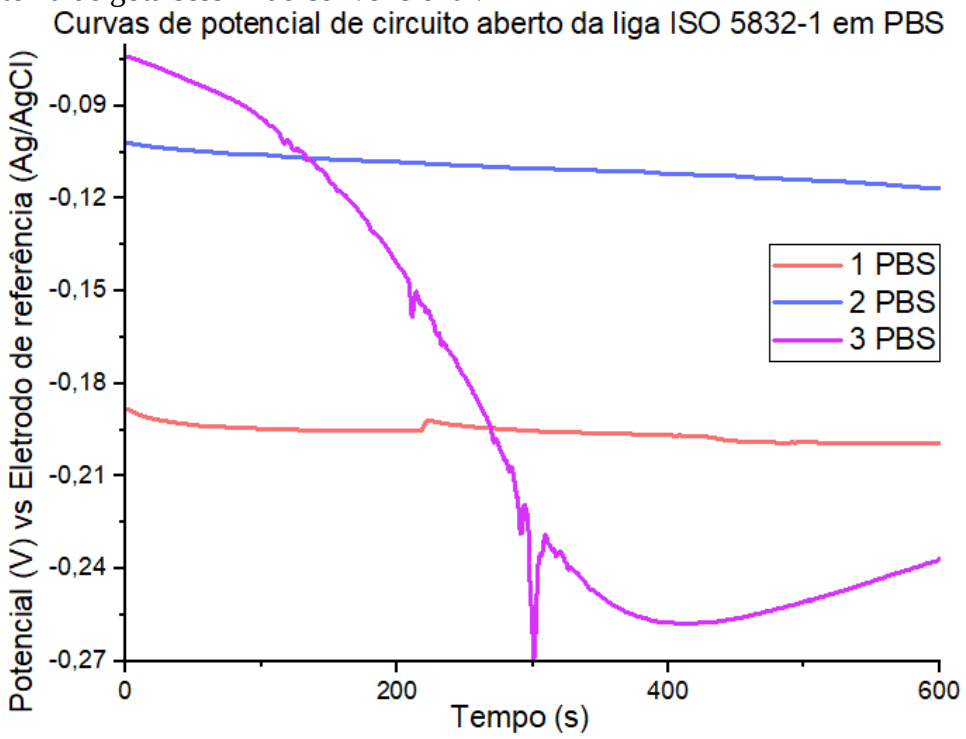
Fonte: autora da dissertação.

Figura B.2 – Curvas de polarização anódica para o aço ISO 5832-1 obtidas na solução de NaCl utilizando uma célula com sistema de gota séssil não convencional.



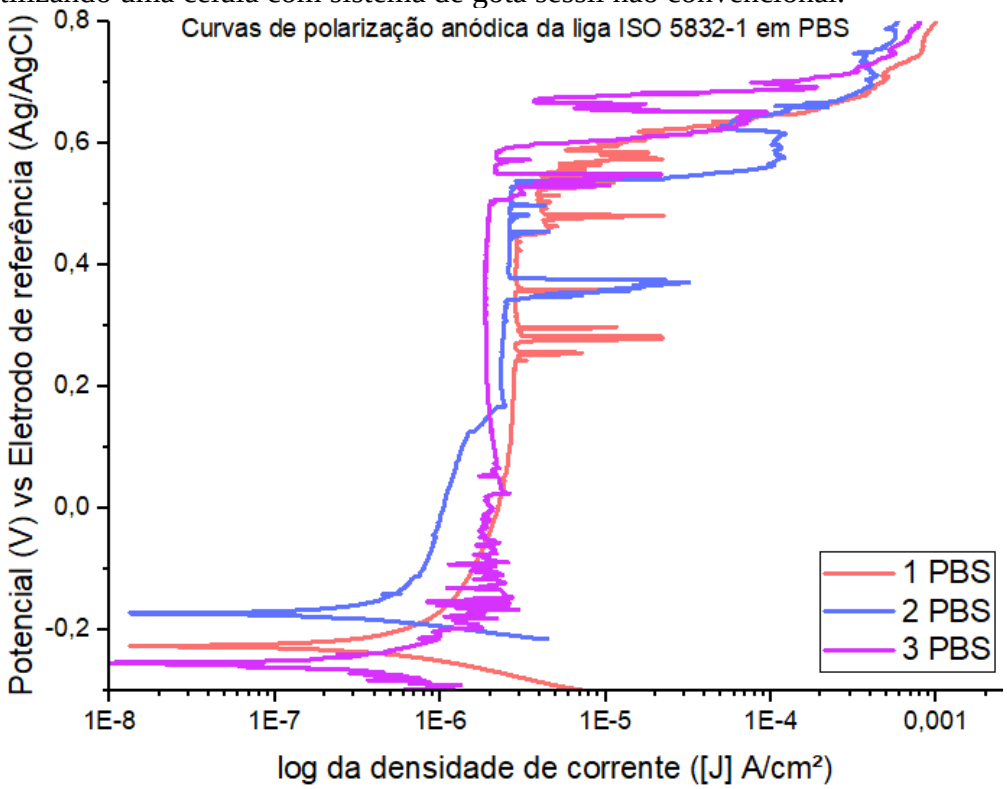
Fonte: autora da dissertação.

Figura B.3 – Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do aço inoxidável ISO 5832-1 para a solução de PBS utilizando uma minicélula com sistema de gota séssil não convencional.



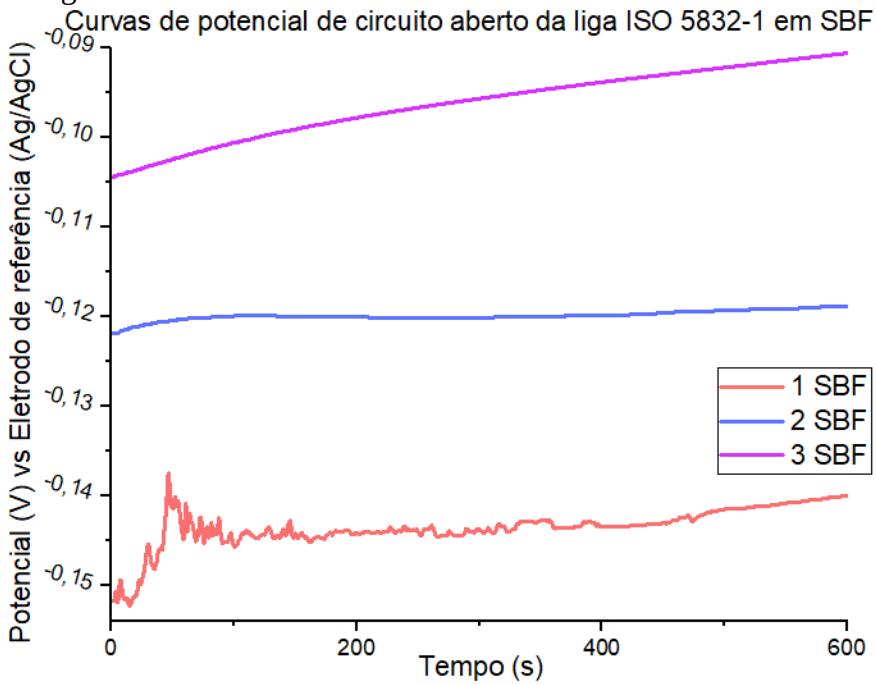
Fonte: autora da dissertação.

Figura B.4 – Curvas de polarização anódica para o aço ISO 5832-1 obtidas na solução de PBS utilizando uma célula com sistema de gota séssil não convencional.



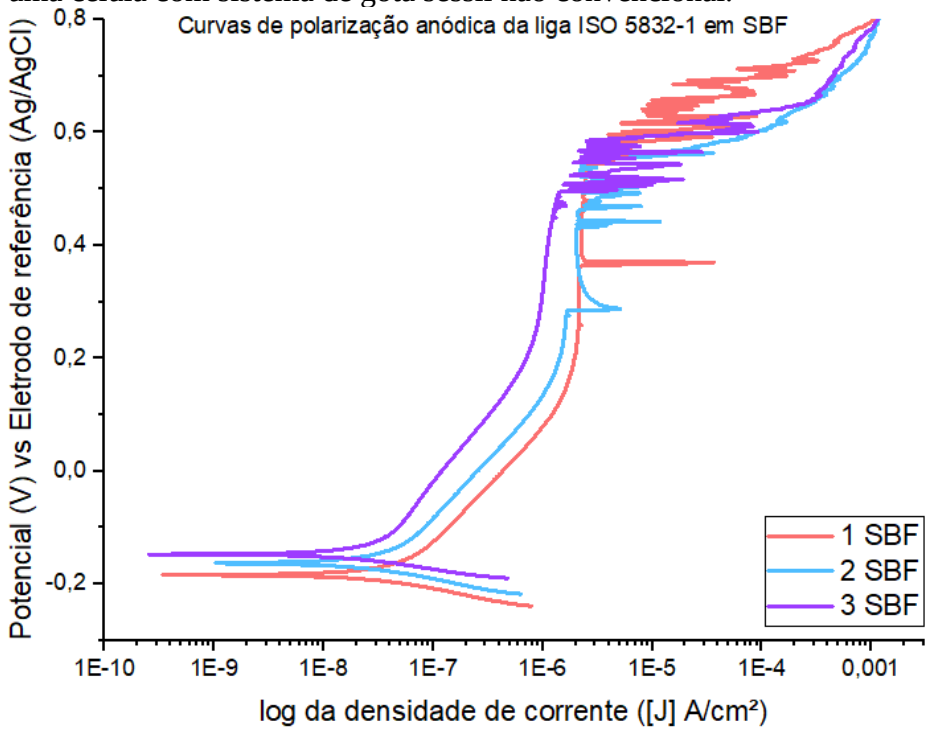
Fonte: autora da dissertação.

Figura B.5 – Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão do aço inoxidável ISO 5832-1 para a solução de SBF utilizando uma minicélula com sistema de gota séssil não convencional.



Fonte: autora da dissertação.

Figura B.6 – Curvas de polarização anódica para o aço ISO 5832-1 obtidas na solução de SBF utilizando uma célula com sistema de gota séssil não convencional.



Fonte: autora da dissertação.

APÊNDICE C – Resultados individuais das concentrações de elementos obtidos na solução de referência certificada e nos produtos de corrosão do aço inoxidável ISO 5832-1 dos ensaios eletroquímicos

TABELA C.1 – Resultados individuais das concentrações de elementos obtidos na solução de referência certificada multielementar (ICP multi element standard solution IV Certipur) (ICP, 2009).

Elementos	N[a]	Resultados individuais $C^b \pm I^c$
Co, µg ml^{-1}	5	889,0 ± 6,6; 863,8 ± 5,5;932 ± 10; 991 ± 12; 894,8 ± 6,4
Cr, µg ml^{-1}	5	815,5 ± 4,1; 774 ± 3,8; 849,6 ± 8,6; 950 ± 11; 839,7 ± 4,3
Fe, µg ml^{-1}	5	985 ± 25; 909 ± 26; 922 ± 112; 962 ± 129; 881 ± 27
Ni, µg ml^{-1}	5	826 ± 10; 869 ± 11; 990 ± 19; 883 ± 62; 879 ± 28

a. número de determinações; b. concentração do elemento na solução de referência certificada, c. incerteza calculada considerando os erros das medidas das taxas de contagens.
Fonte: autora da dissertação.

TABELA C.2 – Resultados individuais das concentrações de elementos na solução de fluido corpóreo simulado (SBF) com os produtos de corrosão eletroquímica do aço ISO 5832-1 e na solução do branco de SBF.

Elementos	N[a]	Produto de corrosão da liga $C^b \pm I^c$	Branco SBF $C^d \pm I^c$
Co, µg ml^{-1}	3	0,0276 ± 0,0013; 0,0603 ± 0,0031; 0,0493 ±0,0057	0,02422 ± 0,00079; 0,0257 ± 0,0016; 0,0245 ± 0,0031
Cr, µg ml^{-1}	3	4,24 ± 0,021; 6,152 ± 0,033; 5,964 ± 0,027	0,2466 ± 0,0041; 0,2201 ± 0,0056; 0,0731 ± 0,0065
Fe, µg ml^{-1}	3	30,5 ± 1,4 19,85 ± 0,67 30,0 ± 2,4	3,51 ± 0,67 4,62 ± 0,35
Mn, µg ml^{-1}	1	0,752 ± 0,045	*
Ni, µg ml^{-1}	3	6,70 ± 0,13; 6,70 ± 0,39; 7,60 ± 0,91	*

a. número de determinações; b. concentração do elemento na solução com os produtos de corrosão do aço ISO 5832-1 em meio de SBF; c. incerteza calculada considerando os erros das medidas das taxas de contagens; d. concentração do elemento na solução branco de SBF; *não determinado.
Fonte: autora da dissertação.

TABELA C.3 – Resultados individuais das concentrações de elementos na solução fosfato tamponado salino (PBS) com os produtos de corrosão eletroquímica do aço ISO 5832-1 e da solução do branco de PBS.

Elementos	N[a]	Produtos de corrosão da liga $C^b_{am} \pm I^c$	Branco de PBS $C^d \pm I^c$
Co[e], µg ml^{-1}	1	0,0460 ± 0,0027	0,0217 ± 0,0016
Cr, µg ml^{-1}	1	3,979 ± 0,018	0,0379 ± 0,0044
Fe, µg ml^{-1}	1	15,15 ± 1,43	*
Ni, µg ml^{-1}	1	5,21 ± 0,72	*

a. número de determinações; b. concentração do elemento na solução com os produtos de corrosão do aço ISO 5832-1 em meio de PBS; c. incerteza calculada considerando os erros das medições das taxas de contagens; d. concentração do elemento na solução do branco de PBS; *não detectado; e. concentração calculada pelo pico 1332,50 keV do ^{60}Co.

Fonte: autora da dissertação.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
http://www.ipen.br

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.