

# **CARACTERIZAÇÃO DE PRODUTOS DE CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 444 PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS**

**Sizue Ota Rogero, Isolda Costa e Mitiko Saiki**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)  
Av. Professor Lineu Prestes 2242  
05508-900 São Paulo, SP  
[sorogero@ipen.br](mailto:sorogero@ipen.br)

## **RESUMO**

Os aços inoxidáveis apresentam distintas propriedades mecânicas e resistência à corrosão dependendo da composição de suas ligas. Conseqüentemente, torna-se de grande interesse a caracterização da composição química dos aços inoxidáveis, pela estreita relação entre esta e suas propriedades de corrosão e mecânicas. A análise dos elementos liberados em solução como resultado da corrosão é também de grande importância como método investigativo do processo corrosivo, permitindo avaliar se ocorreu dissolução seletiva do material. O objetivo deste estudo foi aplicar o método de análise por ativação com nêutrons (NAA) na análise dos produtos de corrosão do aço AISI 444 que são aços ferríticos utilizados em sistemas de exaustão e em convertedores catalíticos. Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar a possibilidade de uso deste aço como biomaterial. Foram analisados os produtos de corrosão nos extratos (meios de cultura celular onde as amostras de aço ficaram imersas por 10 dias a 37°C). Os mesmos extratos foram utilizados no ensaio de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro. Os resultados obtidos indicaram a liberação dos elementos Co, Fe, Mo e Zn do aço inoxidável 444, que nas concentrações presentes não apresentaram toxicidade. Apesar do aço não mostrar citotoxicidade, este metal não pode ser utilizado como biomaterial por ser ferromagnético e apresentar susceptibilidade à corrosão localizada. Os resultados obtidos indicaram a viabilidade do uso da técnica de NAA em estudos de corrosão do aço inoxidável 444 devido a sua alta sensibilidade e a possibilidade de uma análise multielementar.

## **1. INTRODUÇÃO**

Os aços inoxidáveis por apresentarem distintas propriedades mecânicas e resistência à corrosão, de acordo com a sua composição química, são muito utilizados como biomateriais metálicos. Biomaterial é um material não vivo usado num dispositivo médico com o objetivo de interagir com sistemas biológicos. Conseqüentemente torna-se de grande interesse a caracterização da composição química destes aços inoxidáveis, pela estreita relação entre esta e suas propriedades mecânicas e de corrosão [1].

O aço inoxidável AISI 444 é um aço ferrítico utilizado em sistemas de exaustão e em convertedores catalíticos. Entre os aços inoxidáveis ferríticos é um dos que apresenta mais elevada resistência à corrosão, com a vantagem de mais baixo custo em relação aos austeníticos. A resistência à corrosão de materiais metálicos, todavia, é um dos fatores mais

críticos para sua aplicação como biomaterial, uma vez que, mesmo pequenas quantidades de íons metálicos no organismo, podem eventualmente causar reações prejudiciais à saúde. Torna-se, portanto, de grande importância analisar os elementos liberados em solução como resultado da corrosão nos meios fisiológicos. Esta análise também permite avaliar se ocorreu dissolução seletiva do material.

O objetivo deste estudo foi aplicar o método de análise por ativação com nêutrons (NAA) para quantificar os produtos de corrosão do AISI 444 e verificar a toxicidade dos mesmos com a intenção de avaliar a potencialidade de uso deste aço como biomaterial.

## 2. METODOLOGIA

A composição química do aço inoxidável AISI 444 utilizado neste trabalho foi fornecida pelo fabricante (ACESITA) [2] e está apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1. Composição química (% massa) do aço inoxidável AISI 444.**

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Co	V	Nb	Ti
0,014	0,16	0,38	0,025	0,002	17,46	0,180	1,740	0,009	0,035	0,023	0,052	0,17	0,15

Foi aplicado o método de ativação por nêutrons para a análise dos produtos de corrosão deste aço em meio de cultura celular. Para isto, foi preparado um extrato colocando-se o metal em imersão em meio de cultura celular MEM (meio mínimo de Eagle), na proporção de 1cm<sup>2</sup> de área superficial do metal por mL do MEM, durante 10 dias em estufa à 37°C. Este mesmo extrato foi utilizado para o ensaio de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro.

### 2.1. Análise Instrumental por Ativação com Nêutrons

500 microlitros do extrato foram pipetados em cápsulas de polietileno de alta pureza e secos. Estas cápsulas foram irradiadas juntamente com os padrões dos elementos por 5 min sob fluxo de nêutrons térmicos de  $5 \times 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  e por 16 h sob fluxo de  $5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  do reator IEA-R1. Após tempos adequados de decaimento as amostras e padrões foram medidos usando um detector de Ge hiperpuro da Canberra Modelo GGX2020 acoplado a um processador integrado de sinais modelo 1510 e placa analisadora multicanal sistema 100 também da marca Canberra. Os radioisótopos formados foram identificados pelas energias dos raios gama e meia vida. A concentração dos elementos foi calculada pelo método comparativo.

### 2.2. Ensaio de citotoxicidade

O teste de citotoxicidade foi realizado em cultura de células de tecido conectivo de camundongo da linhagem NCTC clone 929 da ATCC (American Type Culture Collection) seguindo metodologia descrita em publicação anterior [3]. A % de viabilidade celular foi calculada em relação ao controle de células no ensaio, medindo-se a incorporação do corante

vital vermelho neutro pelas células vivas e não lesadas, em espectrofotômetro Sunrise para microplacas de 96 poços (leitor de ELISA) em 540nm.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

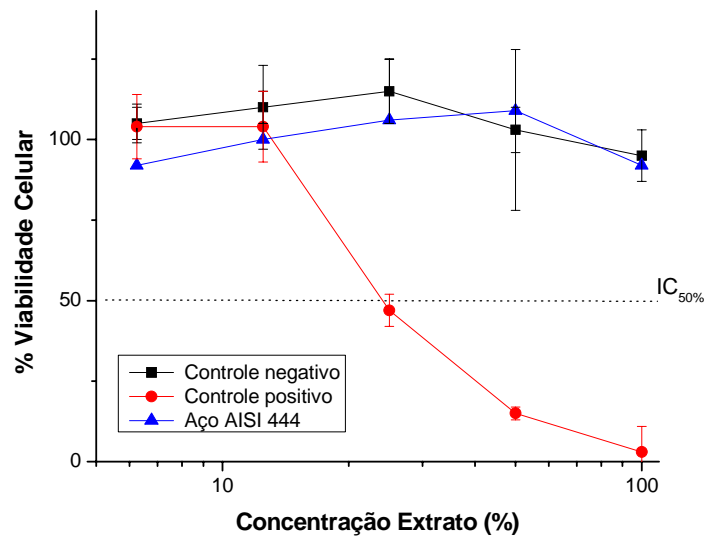
Na Tabela 2 estão os resultados das análises do extrato resultante do ensaio de corrosão e resultados da análise do branco (meio de cultura utilizado como extrator). Estes resultados indicam a liberação de quantidades muito pequenas dos elementos Co, Fe, Mo e Zn do aço inoxidável AISI 444. Apesar do aço 444 apresentar alto teor de Cr (17,5%) não foi possível determinar a quantidade deste metal no extrato, devido à insignificante corrosão desta liga no MEM, que pode ser comprovado pela concentração muito baixa do Fe, principal elemento deste aço. A análise de Cr nos produtos de corrosão sofreu a interferência da contribuição do branco da cápsula de polietileno adquirida da Vrije Univesiteit, Amsterdam que contém como impureza traço este elemento. Isto pode se observado na Tabela 2, onde a concentração do Cr no extrato foi praticamente igual a do branco. A presença de altas concentrações de Na no extrato resultou na saturação do detector devido à alta atividade do  $^{24}\text{Na}$  formado, impedindo a realização das medidas da amostra logo após a irradiação. Conseqüentemente, Cu e Mn não puderam ser determinados, pois os radioisótopos correspondentes  $^{64}\text{Cu}$  e  $^{56}\text{Mn}$  apresentam meias vidas relativamente curtas.

**Tabela 2. Concentrações dos elementos nos extratos de corrosão e no branco.**

Elemento	Extrato do Aço 444/MEM (*)	Branco MEM
As, ng mL <sup>-1</sup>	27 ± 5(**)	n.d.
Ca, µg mL <sup>-1</sup>	78 ± 5	7,5 ± 0,2
Cl, µg mL <sup>-1</sup>	4550 ± 107	5975 ± 119
Co, ng mL <sup>-1</sup>	15,8 ± 0,6	4,8 ± 0,3
Cr, ng mL <sup>-1</sup>	900 ± 10	853 ± 8
Fe, ng mL <sup>-1</sup>	748 ± 207	n.d.
Mo, ng mL <sup>-1</sup>	56 ± 10	n.d.
Na, µg mL <sup>-1</sup>	2863 ± 44	3254 ± 61
Zn, µg mL <sup>-1</sup>	2,20 ± 0,05	0,41 ± 0,01

(\*) - Contribuição devida ao branco não foi descontada; (\*\*) - Incerteza calculada considerando erros nas medidas das taxas de contagens da amostra e padrão.  
n.d. – indica não detectado

Na Fig.1 estão apresentadas as curvas de viabilidade celular do ensaio de citotoxicidade. Neste gráfico pode-se obter o índice de citotoxicidade (IC<sub>50%</sub>) que no caso do controle positivo é de 24 indicando que o extrato do controle positivo (solução de fenol 0,02%) na concentração de 24% lesou ou eliminou 50% da população celular no ensaio. O aço inoxidável AISI 444 mostrou um comportamento semelhante ao controle negativo (placa de Ti), isto é, não apresentou citotoxicidade.



**Figura 1. Curvas de viabilidade celular obtidas no ensaio de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro dos produtos de corrosão do aço inoxidável AISI 444.**

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicaram a viabilidade de utilização da análise por ativação com nêutrons para determinação dos produtos de corrosão, do aço inoxidável AISI 444 em MEM, podendo ser quantificados os elementos As, Ca, Co, Fe, Mo e Zn, principalmente devido à sua alta sensibilidade, facilidade e possibilidade de uma análise multielementar. Os elementos detectados no extrato mostraram a alta resistência à corrosão do aço 444 no meio fisiológico usado (MEM), na temperatura de 37°C. O aço não mostrou toxicidade no ensaio de citotoxicidade provavelmente devido à presença de baixas concentrações dos elementos resultantes da corrosão, no extrato.

Posteriormente serão investigados os elementos tais como Co, Cr, Cu e Ni e suas concentrações mínimas no extrato que podem provocar toxicidade.

#### AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa DTI-RHAE concedida à pesquisadora voluntária Sizue Ota Rogero.

#### REFERÊNCIAS

1. Buddy Ratner, Allan Hoffman, Frederic Schoen e Jack Lemons, *Biomaterials Science. An Introduction to Materials in Medicine*. Ed., Academic Press, 1996.
2. ACESITA, comunicação pessoal.
3. S.O. Rogero; M. Saiki; E.S.K. Dantas.; M.C. L. Oliveira; A.S. Cruz, T.I. Ikeda, I. Costa, "Corrosion performance and cytotoxicity of sintered Nd-Fe-B magnets". *Materials Science Forum*, **416-18**, pp. 76-80 (2003).