

Resistência à corrosão e citotoxicidade de aços inoxidáveis expostos a soluções de cloretos

Corrosion resistance and cytotoxicity of stainless steels exposed to chloride solutions

Resistencia a la corrosión y citotoxicidad de los aceros inoxidables expuestos a soluciones de cloruro

Wagner de Aguiar Júnior^{1*} , Brunela Pereira da Silva² , Aurea Silveira Cruz³ ,
Kazuko Uchikawa Graziano⁴ , Idalina Vieira Aoki⁵ 

RESUMO: Objetivo: Analisar a resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 420 em meio contendo cloretos (solução de NaCl a 0,9 e 3,5%, em massa), assim como sua citotoxicidade, *in vitro*, em amostras com e sem corrosão por pites. **Método:** Estudo experimental. Utilizaram-se técnicas de polarização potenciodinâmica cíclica (PPC) para caracterizar extensão e forma do ataque corrosivo nas amostras. O método de difusão em ágar e avaliação da viabilidade da linhagem celular NCTC clone 929 (CCIAL 020) foi empregado para avaliar a citotoxicidade de amostras dos aços com e sem pites. **Resultados:** O aço AISI 304 apresentou resistência à corrosão superior ao aço AISI 420. Os valores dos potenciais de pite caíram para ambos os aços quando se aumentou a concentração de cloretos na solução agressiva. Houve moderada toxicidade celular (grau 3 — ISO 10993-5) em todas as amostras. **Conclusão:** Os resultados corroboraram as recomendações para evitar a imersão desnecessária dos instrumentais em soluções salinas. A citotoxicidade moderada para esses aços contraindica seu uso em dispositivos implantáveis, apenas em instrumentos cirúrgicos.

Palavras-chave: Aço inoxidável. Corrosão. Cloretos. Toxicidade.

ABSTRACT: Objective: To analyze the pitting corrosion resistance of AISI 304 and AISI 420 stainless steels in chloride-containing medium (0.9 and 3.5% NaCl solution, by weight), as well as their cytotoxicity, *in vitro*, in samples with and without pitting corrosion. **Method:** This is an experimental study. Cyclic potentiodynamic polarization (CPP) techniques were used to characterize the extent and shape of the corrosive attack on the samples. The agar diffusion and viability evaluation method of the NCTC clone 929 cell line (CCIAL 020) was used to evaluate the cytotoxicity of samples of steels with and without pitting. **Results:** The AISI 304 steel showed superior corrosion resistance to the AISI 420 steel. The values of the pitting potentials decreased for both steels when the chloride concentration in the aggressive solution was increased. There was moderate cell toxicity (grade 3 — ISO 10993-5) in all samples. **Conclusions:** The results corroborated the recommendations to avoid unnecessary immersion of the instruments in saline solutions. Moderate cytotoxicity to these steels contraindicates their use in implantable devices, only in surgical instruments.

Keywords: Stainless steel. Corrosion. Chlorides. Toxicity.

RESUMEN: Objetivo: Analizar la resistencia a la corrosión por picaduras de aceros inoxidables AISI 304 y AISI 420 en un medio que contiene cloruros (solución de NaCl al 0,9 y 3,5%, en masa), así como su citotoxicidad, *in vitro*, en muestras con y sin corrosión por picaduras. **Método:** Estudio experimental. Se utilizaron técnicas de polarización potenciodinámica cíclica (PPC) para caracterizar el alcance y la forma del ataque corrosivo a las muestras. Se utilizó el método de difusión en agar y evaluación de la viabilidad de la línea celular NCTC clon 929 (CCIAL 020) para evaluar la citotoxicidad de las muestras de acero con y sin picaduras. **Resultados:** El acero AISI 304 presentó una resistencia a la corrosión superior al acero AISI 420. Los valores de potencial de picadura disminuyeron para ambos aceros cuando aumentó la concentración de cloruros en la solución agresiva. Hubo toxicidad celular moderada (grado 3 — ISO 10993-5) en todas las muestras. **Conclusión:** Los resultados corroboraron las recomendaciones para evitar la inmersión innecesaria de instrumentos en soluciones salinas. La citotoxicidad moderada de estos aceros desaconseja su uso en dispositivos implantables, reservándolos solo para instrumentos quirúrgicos.

Palabras clave: Acero inoxidable. Corrosión. Cloruros. Toxicidad.

¹Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Hospital Universitário – São Paulo(SP), Brasil.

²Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química – São Paulo (SP), Brasil.

³Instituto Adolfo Lutz – São Paulo (SP), Brasil.

⁴Universidade de São Paulo, Escola de Enfermagem – São Paulo (SP), Brasil.

⁵Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química – São Paulo (SP), Brasil.

*Autor correspondente: E-mail: wagnerjunior@hu.usp.br.

Recebido: 08/05/2023. Aprovado: 09/10/2023

<https://doi.org/10.5327/Z1414-4425202328908>



INTRODUÇÃO

Os materiais utilizados na fabricação dos instrumentais cirúrgicos são de aços inoxidáveis, que são ligas metálicas constituídas por ferro (Fe), com porcentagem mínima de 10,50% de cromo (Cr), necessária para formar um filme protetor, denominado camada ou filme passivo, responsável por proteger os aços inoxidáveis contra corrosão, mantendo-os menos reativos com o ambiente em que estão inseridos, ou seja, passivados¹.

De acordo com a *American Iron and Steel Institute* (AISI), os aços inoxidáveis são classificados quanto à sua microestrutura e à concentração dos elementos químicos presentes, em grupos, séries ou famílias².

Dentre os tipos de aços inoxidáveis existentes, as ligas metálicas mais utilizadas na fabricação dos instrumentais cirúrgicos pertencem às séries 300 e 400 da AISI³.

O aço AISI 304 [18%cromo (Cr)-8%níquel (Ni)], de microestrutura austenítica, é utilizado para fabricar afastadores, cânulas, clampes, prendedores, espéculos e tubos de sucção³.

Os materiais feitos com aço AISI 304, por exemplo, os afastadores, são mais resistentes à corrosão, em comparação com os aços AISI 420.

O aço AISI 420 [(12%cromo (Cr)-0,35%carbono(C)], de microestrutura martensítica, por sua maior dureza e conseqüente maior resistência mecânica, relacionada à maior concentração de carbono em sua composição, é destinado à fabricação de alveolótomos, saca-bocados, curetas, tesouras, pinças, afastadores, sondas e pinças articuladas³.

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material metálico, por ação eletroquímica ou química do meio no qual está inserido, relacionada ou não com esforços mecânicos⁴.

Dentre os principais tipos de corrosão, por pites é uma das mais frequentes formas de ataque corrosivo localizado em metais passivos, como os aços inoxidáveis⁵⁻⁷. Ela consiste na formação de pequenas cavidades, com profundidades variáveis, dependendo da espessura do metal, podendo causar, por exemplo, falhas e quebras nos instrumentais durante o intraoperatório^{5,6}.

Esse tipo de corrosão está associado aos baixos valores de pH, assim como à presença de ânions cloretos tanto nas soluções fisiológicas (NaCl a 0,9%) quanto nos fluidos corpóreos, e na água utilizada para limpeza e esterilização dos instrumentais cirúrgicos no Centro de Material Esterilizado (CME)⁶⁻⁹.

Durante o processo corrosivo, são liberados produtos de corrosão, que são sais metálicos dos componentes da liga capazes de oferecer risco (citotoxicidade), conforme o nível de exposição dos pacientes a esses compostos químicos, por meio de instrumentais oxidados (corroídos)⁶⁻⁹.

Por isso, a compreensão do fenômeno corrosivo é imprescindível para que o enfermeiro do perioperatório possa atuar na sua prevenção e controle, reduzindo, dessa forma, os riscos de eventos adversos para os pacientes, como processos inflamatórios e alérgicos relacionados ao uso de instrumentais cirúrgicos corroídos^{5,6}.

OBJETIVO

Analisar a resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 420, em meios contendo cloretos: solução de NaCl a 0,9%, em massa (m/m), simulando o soro fisiológico e, NaCl a 3,5%, em massa (m/m), sendo esta a concentração padrão internacional (cloretos na água do mar), que permite a comparação de estudos de corrosão, bem como avaliar a citotoxicidade *in vitro* desses metais com e sem a presença de corrosão por pites em sua superfície.

MÉTODO

Estudo experimental, conduzido no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e no Núcleo de Cultura de Células do Instituto Adolfo Lutz.

Foram utilizadas como corpos de prova, para as medidas eletroquímicas, a fim de avaliar a resistência à corrosão, chapas laminadas de aço inoxidável do tipo AISI 304 (seis amostras) e AISI 420 (cinco amostras), empregados na fabricação de instrumentais cirúrgicos, medindo 30 mm X 50 mm e 2,0 mm de espessura, com acabamento fosco.

A diferença das duas chapas, além da sua microestrutura, está na composição química descrita no Quadro 1.

A resistência à corrosão foi avaliada por meio da técnica eletroquímica de polarização potenciodinâmica cíclica (PPC). Todas as etapas do experimento obedeceram aos protocolos estabelecidos pela ASTM G61-86¹⁰, que determina os procedimentos-padrão para análise da corrosão por pites.

Para execução dessa técnica, utilizou-se uma célula eletroquímica (Figura 1), posicionada dentro de uma gaiola de

Quadro 1. Especificação da composição química dos aços utilizados na fabricação dos corpos de prova (% em massa) usados neste estudo, de acordo com a norma da ASTM F899-12b³.

Corpo de prova	Carbono (C)	Manganês (Mn)	Fósforo (P)	Enxofre (S)	Silício (Si)	Cromo (Cr)	Níquel (Ni)	Outros elementos
AISI 304	0,07 máx.	2,00 máx.	0,045 máx.	0,030 máx.	1,00 máx.	17,00–19,00	8,00–11,00	Nitrogênio (N) 0.10 máx.
AISI 420	0,16–0,25	1,00 máx.	0,04 máx.	0,030 máx.	1,00 máx.	12,00–14,00	1,00 máx.	-----

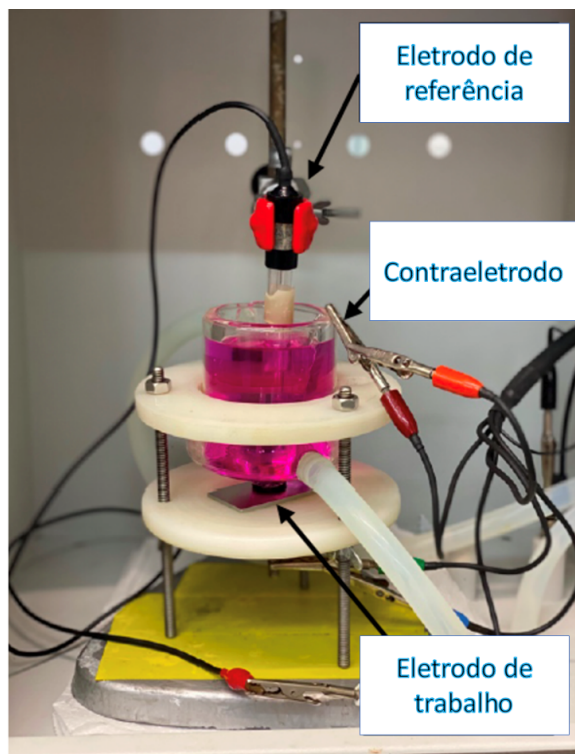


Figura 1. Célula eletroquímica utilizada no estudo.

Faraday[®], cuja função principal é a de isolar todo o sistema das interferências elétricas e magnéticas do meio externo.

A célula eletroquímica (Figura 1) é composta por três eletrodos:

- Eletrodo de referência: potencial conhecido e que se mantém constante em relação ao potencial do eletrodo de trabalho que se quer medir ou impor.
- Contraeletrodo: sofre a reação contrária àquela que se impõe ao eletrodo de trabalho. Se o eletrodo de trabalho é polarizado anodicamente, o contraeletrodo será polarizado catodicamente^{4,10,11}.
- Eletrodo de trabalho: material a ser estudado, no qual ocorre oxidação ou redução do material de interesse (chapas de aço inoxidável)^{4,10,11}.

Uma vez dentro da gaiola de Faraday[®], a célula eletroquímica foi acoplada ao potenciostato (Referência 600, Gamry[®],

EUA). A técnica de PPC é utilizada para avaliar a suscetibilidade de um metal à corrosão localizada (por pites) e frestas (corrosão localizada, que ocorre em regiões de frestas, com baixa aeração, pobres em oxigênio)⁹⁻¹².

A curva de PPC começa no potencial de circuito aberto (OCP), depois, pelo aumento de potencial (polarização anódica), atravessa uma região de corrosão ativa (nem sempre presente, como neste estudo) e, posteriormente, a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) diminui ordens de grandeza para um potencial crítico, chamado potencial de Flade ou potencial de passivação primária^{11,12}.

O tempo necessário para obtenção do valor de OCP foi de 3.600 segundos (1 hora)¹⁰. Conforme a polarização anódica avança, aumenta o potencial na região passiva e, num dado potencial, aumenta bruscamente a densidade de corrente¹¹.

Esse aumento pode resultar da evolução do oxigênio pela decomposição da água ou quebra do filme passivo (corrosão localizada). Se o aumento da densidade de corrente decorre da decomposição da água e da evolução do gás oxigênio, a região e o potencial atingido são chamados, respectivamente, de região transpassiva e potencial transpassivo (E_{transp})^{11,12}.

O aumento da densidade de corrente anódica (polarização anódica) no potencial abaixo do potencial de evolução do oxigênio marca o início da corrosão localizada, determinado pelo valor do potencial de pite (E_{pite})^{11,12}.

As taxas de varredura utilizadas neste estudo foram de 0,167 mV/s (anódica) e 1,0 mV/s (catódica), limitando-se o fim da polarização catódica no potencial de 300 mV acima do OCP.

A corrente limite, *threshold current density* (i_s), para inversão da varredura da direção anódica (polarização anódica) para a catódica (polarização catódica) foi de 5 mA/cm², de acordo com a norma ASTM G61-86¹⁰.

Todos os ensaios foram realizados em réplica e, em caso de não reprodutibilidade das primeiras duas curvas de PPC, o ensaio foi repetido tantas vezes quanto necessárias, até que houvesse um padrão de similaridade e concordância das curvas obtidas.

Com relação ao total de ensaios, no meio contendo NaCl a 3,5%, em massa (m/m), para o aço AISI 304, foram feitas réplicas (duas repetições) e, para o aço AISI 420, as medidas foram realizadas em tréplica. No meio contendo NaCl a 0,9%, em massa (m/m), as medidas foram realizadas em réplica para ambos os aços.

Para efeito de apresentação gráfica dos resultados, dentre as curvas de PPC, escolheu-se uma.

Todos os ensaios foram conduzidos utilizando-se uma célula eletroquímica, com solução de teste a 40°C, temperatura frequentemente recomendada pelos fabricantes dos detergentes enzimáticos, cujo uso é o mais prevalente nos CMEs do Brasil.

Antes e depois dos ensaios de polarização, os valores de pH das soluções foram mensurados, usando-se um pHmetro previamente calibrado (PG1800, Gehaka®, BR).

As soluções eletrolíticas utilizadas nos grupos experimentais deste estudo, tanto para o aço AISI 304 quanto para o AISI 420, foram: soro fisiológico (NaCl 0,9 %, em massa) e solução de NaCl a 3,5%, em massa.

Ao término dos ensaios de PPC, os corpos de prova foram fotografados com câmera fotográfica digital e encaminhados para caracterização morfológica da superfície, por meio da microscopia eletrônica de varredura, MEV (Vega 3, TESCAN, CZ).

Além da caracterização eletroquímica e morfológica dos aços inoxidáveis, este estudo teve como objetivo analisar a resposta biológica *in vitro*, usando cultura de células, que foram expostas aos aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 420, com e sem corrosão por pites, seguindo os protocolos da norma internacional ISO 10993-5¹³.

Para os ensaios de citotoxicidade, foram usados 20 corpos de prova do aço AISI 304 e AISI 420, assim distribuídos:

- Grupo A — AISI 304 com pites: cinco corpos de prova;
- Grupo B — AISI 304 sem pites: cinco corpos de prova;
- Grupo C — AISI 420 com pites: cinco corpos de prova;
- Grupo D — AISI 420 sem pites: cinco corpos de prova.

Todos os corpos de prova de aço inoxidável com pites foram cortados, por eletroerosão a fio, em formato quadrado, medindo 3 mm, na área interna do o'ring, anel de borracha utilizado para evitar vazamentos e delimitar a área exposta do aço, durante os ensaios eletroquímicos (Figura 2).

Todas as amostras com e sem pites foram encaminhadas para limpeza e esterilização no Centro de Material Esterilizado (CME) do Hospital Universitário da Universidade de São Paulo (HU-USP). O material foi lavado em lavadora ultrassônica, a

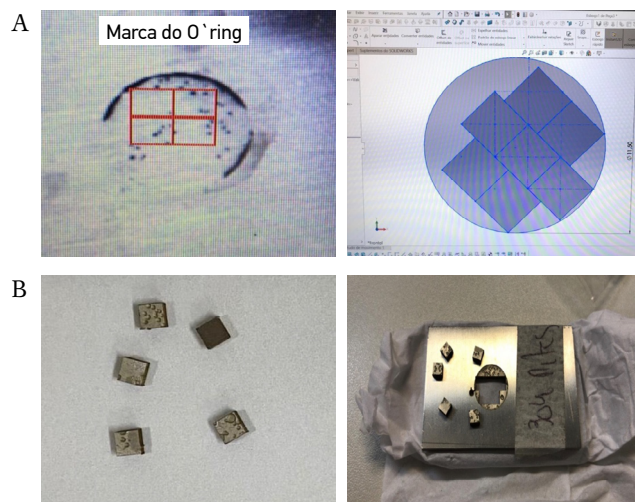


Figura 2. Medida sobre a área delimitada pelo o'ring (A) e cortes por eletroerosão a fio (B) dos corpos de prova (3 mmx3 mm) utilizados para análise da citotoxicidade.

40°C, por 20 minutos, com detergente enzimático (Neozime 50) a 2%, enxaguado com água de osmose reversa e secado manualmente com ar comprimido.

Em seguida, foi inspecionado visualmente e embalado em papel grau cirúrgico/filme e esterilizado em autoclave a vapor saturado sob pressão validada em ciclo de 134°C por cinco minutos e monitorada por controle de indicador químico tipo 6 e indicador biológico de leitura de três horas.

O próximo passo foi encaminhar as amostras para o Núcleo de Cultura de Células do Instituto Adolfo Lutz.

A linhagem celular NCTC clone 929 (CCIAL 020) foi cultivada em meio mínimo de Eagle, suplementado com 0,1 mM de aminoácidos não essenciais, 1,0 mM de piruvato de sódio e 10% de soro fetal bovino sem antibiótico (MEM c/10%SFB).

As células ressuspensas foram semeadas em volumes de 5 mL em placas de Petri (concentração $3,0 \times 10^5$ cel/mL) e incubadas por 48 horas a 37°C em atmosfera úmida, contendo 5% de gás carbônico (CO₂).

A monocamada de células já formada foi adicionada na placa de Petri 5 mL, de meio composto, de volumes iguais de MEM duas vezes concentrado e ágar 1,8%, contendo 0,01% de corante vital vermelho neutro. O ágar foi fundido e misturado com o MEM, a 44 ± 1 °C.

Utilizando técnica asséptica, os cortes das chapas de aço inoxidável AISI 304 e AISI 420 com e sem pites foram depositados sobre o ágar nas placas de Petri a fim de avaliar possível citotoxicidade.

As placas de Petri foram incubadas novamente em estufa em atmosfera com 5% de CO₂ a 37°C por 24 horas.

Como controles positivos, usaram-se fragmentos de 0,5 cm de borracha de látex, material reconhecidamente citotóxico, e como controle negativo, fragmentos de 0,5 cm de papel de filtro atóxico.

Todos os ensaios foram realizados em quintuplicata e os resultados interpretados de acordo com os graus de reatividade biológica para o método de difusão em ágar (ISO 10.993-5)¹³, conforme o Quadro 2.

RESULTADOS

Serão apresentados os resultados em solução fisiológica (0,9% de NaCl m/m), solução de 3,5% de NaCl m/m e testes de (ci)toxicidade.

- a) Resultados obtidos em meio de solução fisiológica (0,9% de NaCl m/m), conforme Figura 3.

Por meio da análise das curvas de polarização (Figura 3), foram obtidos os valores médios de potencial de corrosão ($E_{\text{corr médio}}$) e pites ($E_{\text{pite médio}}$) e o desvio-padrão (dp) para o aço AISI 304 de, respectivamente, $E_{\text{corr médio}}=0,077 \text{ V x Ag/AgCl/KCl sat}$ ($\text{dp}=0,033\text{V}$) e $E_{\text{pite médio}}=0,567 \text{ V x Ag/AgCl/KCl sat}$ ($\text{dp}=0,047 \text{ V}$).

Para o aço AISI 420, os valores encontrados foram: $E_{\text{corr médio}}=0,118\text{VxAg/AgCl/KCl sat}$ ($\text{dp}=0,059\text{V}$) e $E_{\text{pite médio}}=0,331 \text{ VxAg/AgCl/KCl sat}$ ($\text{dp}=0,036\text{V}$).

A análise fotográfica da superfície dos aços AISI 304 e AISI 420, depois dos ensaios de polarização, está apresentada na Figura 4.

Não se observaram pites na superfície dos aços AISI 304 e AISI 420 (Figura 4), porém estes foram detectados por meio de microscopia eletrônica (MEV), conforme apresentado na Figura 5.

Pela análise das imagens de MEV (Figura 5), num mesmo aumento, observam-se pites em maior número, aparentemente mais profundos e localizados na superfície do aço

AISI 420. Para detectar os pites no aço AISI 304, foi necessário aumento maior (Figura 6).

Com aumento maior, verifica-se um ataque corrosivo por pites expressivo na superfície do aço AISI 420 em comparação com o AISI 304.

Para o aço AISI 304, os valores de pH, na solução de NaCl a 0,9%, em massa (m/m), foram de pH=6,05 (antes do ensaio de polarização) e pH=6,45 (posteriormente ao ensaio de polarização). Para o aço AISI 420, os valores de

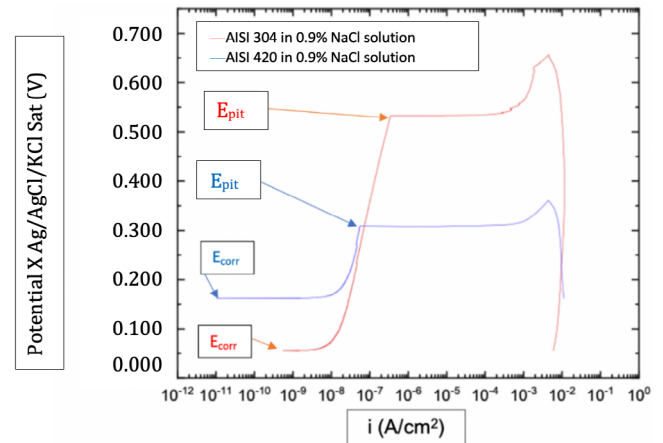


Figura 3. Curvas de polarização potenciodinâmica para os aços AISI 304 e AISI 420 em solução de NaCl 0,9%, em massa, a 40°C.

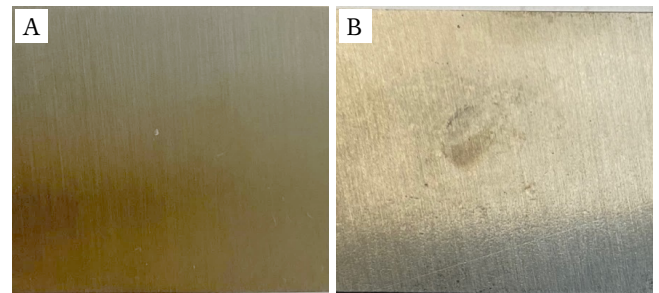


Figura 4. Aspecto dos corpos de prova depois do ensaio de polarização potenciodinâmica dos aços inox A) AISI 304 e B) AISI 420 em solução de NaCl a 0,9%, em massa, a 40°C.

Quadro 2. Graus de reatividade biológica para o teste de citotoxicidade pelo método de difusão em ágar, conforme a norma ISO 10993-5¹³.

Grau	Reatividade	Descrição da zona de reatividade	Efeito citotóxico
0	Nenhuma	Zona não detectável sob ou ao redor da amostra.	Negativo
1	Leve	Algumas células malformadas ou degeneradas sob a amostra.	Negativo
2	Branda	Zona limitada à área sob a amostra.	Negativo
3	Moderada	Zona estabelecendo-se até 1 cm da amostra.	Positivo
4	Grave	Zona estabelecendo-se por mais de 1 cm da amostra.	Positivo

pH, na solução de NaCl a 0,9%, em massa (m/m), foram de pH=6,05 (antes do ensaio de polarização) e pH=6,46 (posteriormente ao ensaio de polarização).

Deve-se salientar que é esperado o aparecimento de pites nos dois aços, depois do levantamento das curvas de PPC, as quais mostram o E_{pite}, potencial em que aumenta bruscamente a densidade de corrente.

- b) Resultados obtidos em solução 3,5% de NaCl. A caracterização eletroquímica do comportamento dos aços AISI 304 e AISI 420 em meio contendo concentração maior de cloretos (NaCl a 3,5%, em massa) está demonstrada na Figura 7.

De acordo com a análise das curvas de polarização (Figura 7) para o aço AISI 304, os valores médios dos potenciais foram: E_{corr médio} = 0,052 VxAg/AgCl/KCl sat (dp=0,006 V) e E_{pite médio} = 0,543 VxAg/AgCl/KCl sat (dp=0,011 V).

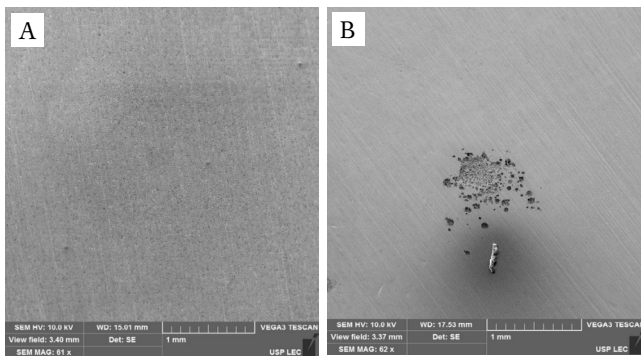


Figura 5. Imagens de MEV da superfície das amostras dos aços inoxidáveis depois do ensaio de polarização potenciodinâmica, sendo A) AISI 304 e B) AISI 420, em solução de cloreto de sódio (NaCl) a 0,9%, em massa.

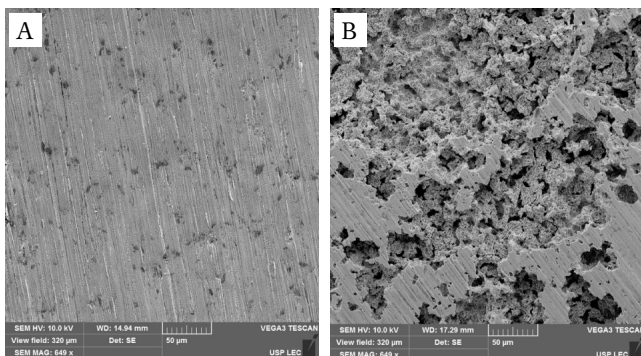


Figura 6. Imagens de MEV, depois de ensaio de polarização potenciodinâmica nos aços inox, sendo A) AISI 304 e B) AISI 420, em solução de cloreto de sódio (NaCl) a 0,9%, em massa, a 40°C.

Para o aço AISI 420, temos os valores médios de potenciais iguais a E_{corr médio} = -0,338 VxAg/AgCl/KCl sat (dp=0,018V) e E_{pite médio} = -0,170VxAg/AgCl/KCl sat (dp=0,042V).

Depois da análise das curvas de polarização, da histerese positiva existente e dos potenciais de pite, verificou-se que o aço AISI 304 é mais resistente à corrosão (E_{pite médio} = 0,543 V, dp=0,011V) do que o aço AISI 420 (E_{pite médio} = -0,170 V, dp=0,042V), por apresentar valor mais positivo de E_{pite médio}, revelando que a camada de passivação só é quebrada localmente em potencial mais elevado, resistindo melhor ao desafio imposto pelo ensaio.

Para o aço AISI 304, os valores de pH, na solução de NaCl a 3,5%, em massa (m/m), foram de pH=6,57 (antes do ensaio de polarização) e pH=9,99 (posteriormente ao ensaio de polarização).

Para o aço AISI 420, os valores de pH, na solução de NaCl a 3,5%, em massa (m/m), foram de pH=6,99 (antes do ensaio de polarização) e pH=6,75 (posteriormente ao ensaio de polarização).

- c) Testes de citotoxicidade. Com relação à citotoxicidade, o resultado dos testes evidenciou um halo de morte celular maior do que 0,1 mm, correspondente ao grau de número 3, reatividade moderada¹³, em todas as amostras do aço AISI 304 com e sem pites (Figura 8).

Pela análise das amostras (Figuras 8 e 9), verificam-se células vivas, coradas pelo vermelho neutro e de áreas claras, formadas por células mortas, que não incorporaram o

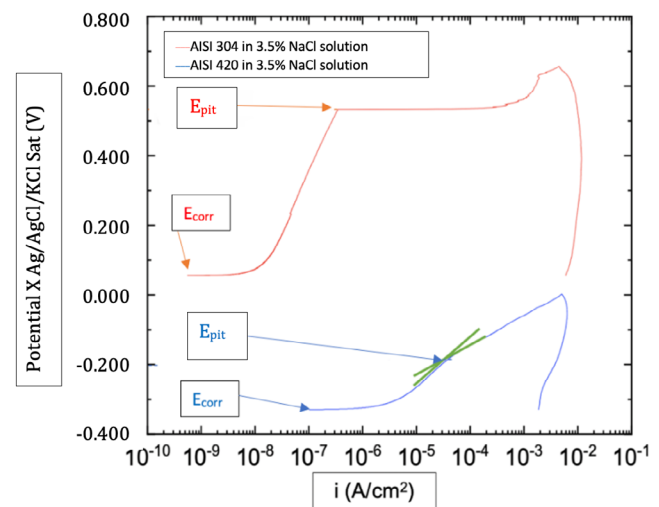


Figura 7. Curvas de polarização potenciodinâmica cíclicas para os aços AISI 304 e AISI 420 em solução de NaCl a 3,5%, em massa, à temperatura de 40°C.

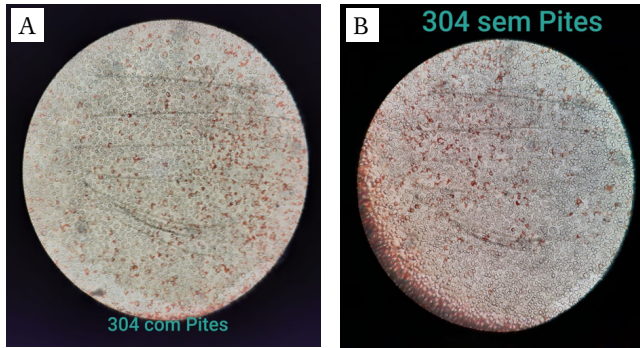


Figura 8. Teste de citotoxicidade *in vitro* de amostras do aço AISI 304, sendo A) com pites e B) sem pites, evidenciando reatividade biológica (citotoxicidade) grau 3 em células NCTC Clone 929, pelo método de difusão em ágar.

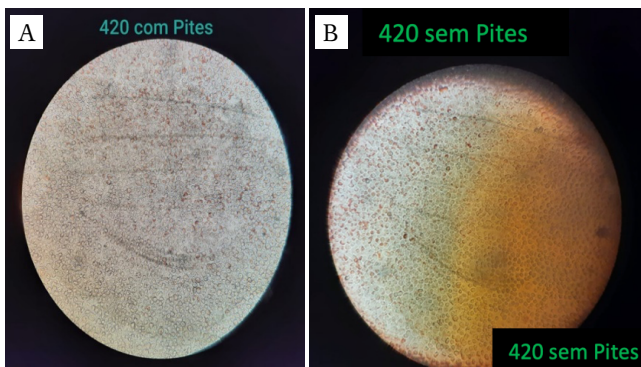


Figura 9. Teste de citotoxicidade *in vitro* de amostras do aço AISI 420, sendo A) com pites e B) sem pites, evidenciando reatividade biológica (citotoxicidade) grau 3 em células NCTC Clone 929, pelo método de difusão em ágar.

corante vital. Esse halo, por sua dimensão (de 0,1 cm até 1,0 cm), foi classificado como grau 3 (citotoxicidade moderada) para os dois aços.

DISCUSSÃO

A corrosão por pites está frequentemente ligada a defeitos na superfície do metal, falhas na camada de óxidos e à presença de ânions agressivos nos meios, como cloretos nas soluções salinas utilizadas no intraoperatório, matéria orgânica e fluidos corporais^{14,15}. Esses ânions rompem a camada de óxido localizada em pontos fracos pré-existentes na camada passiva, iniciando-se, dessa forma, a corrosão localizada¹⁴⁻²⁰.

Por isso, manter as boas práticas de instrumentação cirúrgica é essencial. Os profissionais de saúde devem manter os

instrumentais cirúrgicos limpos, retirando o excesso de matéria orgânica com água destilada estéril, no intraoperatório, evitando deixar esses materiais imersos em solução fisiológica, quando desnecessário.

Analisando-se os valores mais positivos dos potenciais de pites do aço AISI 304, tanto em meio contendo solução de NaCl a 0,9%, em massa (m/m), quanto em solução mais concentrada, NaCl a 3,5%, em massa (m/m), estes demonstram maior resistência à corrosão por pites quando comparados ao aço AISI 420. Quanto maior, mais positivo, for o valor do E_{pite} , mais resistente será o aço inoxidável, no meio analisado, à corrosão por pites.

A quebra localizada da camada passiva em valores de E_{pite} mais positivos, para o aço AISI 304, corrobora os achados da literatura, que evidenciam maior resistência do aço austenítico (AISI 304), que possui, em sua composição química, porcentagens maiores de cromo (12,00–14,00%) e níquel (8,00–11,00%), que são elementos de liga protetores contra corrosão, quando comparados ao aço martensítico (AISI 420), cuja concentração dos elementos de liga são menores: cromo (12,00–14,00%) e níquel (1,00%)³.

Para o aço AISI 304, a análise das evidências também demonstrou, durante ensaio de imersão, uma redução nos valores nos potenciais de pite, de $E_{\text{pite}} = 400$ mV, na concentração de 1 M de NaCl a 30 °C para $E_{\text{pite}} = 100$ mV, quando a concentração da solução aumentou para 5 M de NaCl a 30 °C¹⁷.

Foi analisado o efeito das soluções salinas (NaCl 0,9%) e dos fluoretos (NaCl 0,9%+NaF 0,05%) no processo corrosivo de um aço inoxidável do tipo AISI 316 L¹⁹. Depois de testes de imersão de 42 dias, as curvas de PPC foram realizadas à temperatura de 37 °C, com taxa de varredura de 1 mV/s e valor de $E_{\text{pite}} = 0,300$ mVx E_{ref} ECS (eletrodo de calomelano saturado) no meio contendo (NaCl 0,9%+NaF 0,05%)¹⁹.

Apesar de o aço inoxidável analisado ser mais resistente à corrosão (AISI 316 L), em comparação com o AISI 304, a presença fluoretos, além do NaCl 0,9%, justifica o baixo potencial de pites encontrado pelos autores ($E_{\text{pite}} = 0,300$ mVx E_{ref} ECS)¹⁹.

Em geral, em se tratando de acabamento de superfície, em materiais foscos é maior a rugosidade do que nos polidos, o que aumenta a possibilidade de corrosão por pites²⁰. Os aços analisados neste estudo apresentavam acabamento fosco, fator que poderia levar a valores menores de potencial de pites.

A resistência à corrosão de uma liga Ni-Cr, num meio contendo cloreto de sódio (100 ppm) e lágrimas artificiais (0,5% de sal de sódio de carboximetilcelulose), a 37 °C, foi analisada por pesquisadores indianos, por meio do levantamento de curvas de polarização e espectroscopia de impedância

eletroquímica⁹. No meio contendo lágrimas artificiais, o potencial de corrosão (E_{corr}) apresentou valores mais negativos ($E_{corr} = -269 \text{ mV} \times E_{ref}$ ECS) do que a solução contendo cloreto de sódio ($E_{corr} = -94 \text{ mV} \times E_{ref}$ ECS)⁹. Todavia, quando analisamos o i_{corr} , que representa a velocidade de corrosão, verificamos valor menor no meio contendo lágrimas artificiais ($i_{corr} = 1,306 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$) em comparação com o meio contendo cloreto de sódio ($i_{corr} = 1,617 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$), corroborando o poder destrutivo dos cloretos nas ligas metálicas⁹.

A degradação de instrumentais cirúrgicos *versus* a qualidade da água foi objeto de estudo de pesquisadores japoneses⁸, para isso analisou-se a corrosão por pites em 279 instrumentais cirúrgicos e mensurou-se a concentração de cloreto (Cl) e sílica (SiO_2) nos dois tipos de água utilizadas no hospital: água de osmose reversa e água de torneira⁸. A concentração de Cl na água de torneira foi maior (0,7 mg/L) do que a água de osmose reversa (0,1 mg/L). A concentração de SiO_2 foi igual em ambas (0,3 mg/L). A corrosão por pites foi observada em 71% dos 279 instrumentais analisados e diretamente associada à maior concentração de cloretos⁸.

Por isso destacamos a necessidade do controle de qualidade da água empregada nos serviços de saúde quanto à concentração de cloretos para limpeza e desinfecção e esterilização dos instrumentais cirúrgicos.

Analisando-se as curvas de polarização no meio contendo NaCl a 3,5%, em massa (m/m), a curva obtida para o aço AISI 420 revela não ser muito fácil determinar o potencial de pites, uma vez que a densidade de corrente não aumenta de forma tão brusca ($E_{pite\ médio} = -0,170 \text{ V} \times \text{Ag/AgCl/KCl sat}$, $dp = 0,042 \text{ V}$). Por isso, utilizou-se a intersecção da reta definida pela curva de polarização ($E \times \log i$) antes do aumento brusco da densidade de corrente, com a reta definida pela curva depois desse aumento — retas em verde (Figura 7).

Ademais, no meio contendo NaCl a 3,5%, em massa, evidenciou-se tendência à corrosão em frestas, por isso, tendo em vista a existência de frestas, a corrosão por pites e frestas pode ocorrer simultaneamente e, em vez de classificar o potencial encontrado como sendo de pites (E_{pite}), preferimos denominá-lo como potencial de quebra.

Uma das hipóteses para o aparecimento das frestas pode estar relacionada ao longo período em que o corpo de prova permaneceu polarizado durante os ensaios.

Para os aços AISI 304 e AISI 420, no meio contendo NaCl a 0,9%, em massa (m/m), a determinação do E_{pite} se deu de forma muito clara, pois o aumento brusco de corrente indicou, inequivocamente, o potencial de quebra da camada passiva, concentração esta de maior interesse para os CMEs.

Com relação à maior variação do pH no ensaio do AISI 304 (pH inicial=6,57/pH final=9,99), uma das hipóteses levantadas foi o maior tempo de ensaio sob polarização pois, durante a oxidação do metal, o oxigênio do meio é reduzido (reação catódica) à hidroxila (OH^-), que aumenta o pH do meio.

Quanto à citotoxicidade, os resultados de grau 3 (moderada) reforçam a empregabilidade dos aços AISI 304 e AISI 420 apenas como instrumental cirúrgico, conforme foram projetados, e não como implantes permanentes.

Mesmo que os ensaios de citotoxicidade tenham apresentado valores similares nas amostras com e sem pites, o uso de instrumentais corroídos pode trazer eventos adversos graves aos pacientes, uma vez que ligas metálicas corroídas estão fragilizadas mecanicamente, podendo ter trincas iniciadas dentro dos pites, acarretando em quebra.

Por isso, se for necessário contato prologado com o tecido humano, como no caso de órteses e próteses, a indicação é usar o aço AISI 316L [16% cromo-0,03% carbono e 2% de molibdênio], que apresenta maior biocompatibilidade e resistência à corrosão¹⁸.

Este estudo apresentou como limitação a impossibilidade de testar aços inoxidáveis de diversos fabricantes e graus de temperatura.

CONCLUSÃO

O aço austenítico AISI 304 apresentou maior resistência à corrosão do que o aço AISI 420 nos dois meios estudados.

Na presença de cloretos, os valores médios dos potenciais de pite em solução de soro fisiológico a 0,9% de NaCl, em massa (m/m), para o aço AISI 304 foram maiores do que para o aço AISI 420.

Aumentando-se a concentração da solução de NaCl de 0,9%, em massa, para NaCl 3,5% em massa, observou-se queda no valor médio do potencial de pites para ambos os aços, evidenciando um ataque corrosivo maior nesse meio.

Na solução salina mais concentrada (NaCl a 3,5%, em massa), observou-se tendência à corrosão por frestas tanto para o aço AISI 304 quanto para o AISI 420, corroborando a maior agressividade desse meio.

Os resultados dos testes de caracterização eletroquímica e morfológica corroboram as recomendações para evitar a imersão prolongada, quando desnecessária, dos instrumentais cirúrgicos em soluções salinas.

No intraoperatório, recomenda-se usar água destilada estéril, em vez de de soro fisiológico, para remover bridas e sujidades dos instrumentais. Ademais, deve-se encaminhar os instrumentais cirúrgicos para o processo

de limpeza, no CME, de forma rápida a fim de remover os cloretos.

A análise dos resultados de citotoxicidade celular *in vitro* demonstrou que os aços AISI 304 e AISI 420 apresentam moderada toxicidade celular (grau 3), independentemente da presença de corrosão por pite.

AGRADECIMENTOS

À empresa Quinelato[®], que gentilmente cedeu as amostras de aço inoxidável.

À equipe do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica-USP pelo auxílio na condução dos testes eletroquímicos.

Ao Departamento de Enfermagem do Hospital Universitário da USP por apoiar este estudo.

Ao Núcleo de Cultura de Células do Instituto Adolfo Lutz pela realização dos testes de citotoxicidade.

Ao CNPq pelas bolsas concedidas (processos 140187/2017-0 e 310504/2020-1).

FONTE DE FINANCIAMENTO

Nenhuma.

CONFLITO DE INTERESSES

Os autores declaram que não há conflito de interesses.

CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

WAJ: Administração do projeto, Análise formal, Conceituação, Curadoria de dados, Investigação, Metodologia, Recursos, Redação — rascunho original, Redação — revisão e edição, Software, Supervisão, Validação, Visualização. BPS: Administração do projeto, Análise formal, Conceituação, Curadoria de dados, Investigação, Metodologia, Redação — rascunho original, Redação — revisão e edição, Software. ASC: Administração do projeto, Análise formal, Conceituação, Curadoria de dados, Investigação, Metodologia, Recursos, Redação — rascunho original, Redação — revisão e edição. KUG: Análise formal, Conceituação, Curadoria de dados, Investigação, Metodologia, Redação — rascunho original, Redação — revisão e edição, Supervisão, Validação. IVA: Administração do projeto, Análise formal, Conceituação, Curadoria de dados, Investigação, Metodologia, Recursos, Redação — rascunho original, Redação — revisão e edição, Software, Supervisão, Validação, Visualização.

REFERÊNCIAS

1. Dalmau A, Richard C, Igual-Muñoz A. Degradation mechanisms in martensitic stainless steels: wear, corrosion and tribocorrosion appraisal. *Tribol Int.* 2018;121:167-79. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.01.036>
2. American Iron and Steel Institute. AISI STANDARD: North American specification for the design of cold formed steel structural members. Canada: ANS; 2016.
3. American Society for Testing and Materials. F899-12b: Standard specification for wrought stainless steels for surgical instruments. Pennsylvania: West Conshohocken; 2012.
4. Wolyneć S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo: Edusp; 2013.
5. Lucas TC, Souza MX, Guedes HM, Braga EVO, Oliveira TC, Martins DA. Identificação de deteriorações físicas e químicas nos instrumentais cirúrgicos após reprocessamentos. *Rev Enferm Cent-Oeste Min.* 2018;8:e1926. <https://doi.org/10.19175/recom.v7i0.1926>
6. Munakomi S, Shah R, Shrestha S. A pilot study comparing pattern of damage sustained among instruments from different surgical units in a tertiary care center in Nepal — reappraising the role of instrument reprocessing in retaining their value. *F1000Res.* 2018;7:102. <https://doi.org/10.12688/f1000research.13699.1>
7. Xu Y, Huang Z, Corner G. A study of the effect of clinical washing decontamination process on corrosion resistance of martensitic stainless steel 420. *Biomed Mater Eng.* 2016;27(4):341-51. <https://doi.org/10.3233/BME-161590>
8. Nakayama H, Kawaguchi K, Kato A, Morishima H, Nagashima G, Yagioka S, et al. Quality control of medical instruments and cleaning water. *No Shinkei Geka.* 2019;47(8):845-50. <https://doi.org/10.11477/mf.1436204035>

9. Gowsika N, Vijaya N, Aarthi J, Kumaran SS, Rajendran S. Corrosion resistance of Ni-Cr alloy in artificial tears in the presence of excess of glucose and sodium chloride. *Int J Corros Scale Inhib.* 2019;8(4):1138-48. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-4-20>
10. American Society for Testing and Materials. ASTM G61-86: Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based alloys. West Conshohocken, 2018. <https://doi.org/10.1520/G0061-86R18>
11. Esmailzadeh S, Aliofkhaezai M, Sarlak H. Interpretation of cyclic potentiodynamic polarization test results for study of corrosion behavior of metals: a review. *Prot Met Phys Chem Surf.* 2018;54(5):976-89. <https://doi.org/10.1134/S207020511805026X>
12. Bellezze T, Giuliani G, Roventi G. Study of stainless steels corrosion in a strong acid mixture. Part 1: cyclic potentiodynamic polarization curves examined by means of an analytical method. *Corros Sci.* 2018;130:113-25. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.10.012>
13. International Standard. ISO 10993-5: biological evaluation of medical devices — part 5: tests for in vitro cytotoxicity. Switzerland: ISO; 2009.
14. Pan H, Pang K, Cui F, Ge F, Man C, Wang X, et al. Effect of alloyed Sr on the microstructure and corrosion behavior of biodegradable Mg-Zn-Mn alloy in Hanks' solution. *Corros Sci.* 2019;157(15):420-37. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.06.022>
15. McElligott J, Shi Z, Li Y, Wen C, Atrens A. Corrosion of Ti35Zr28Nb in Hanks' solution and 3.5 wt% NaCl solution. *Mater Corros.* 2018;69(2):197-206. <https://doi.org/10.1002/maco.201709684>
16. Akpanyung KV, Loto RT. Pitting corrosion evaluation: a review. *J Phys Conf Ser.* 2019;1378(2):022088. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1378/2/022088>
17. Vera Cruz RP, Nishikata A, Tsuru T. Pitting corrosion mechanism of stainless steels under wet-dry exposure in chloride-containing environments. *Corros Sci.* 1998;40(1):125-39. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)00124-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00124-8)
18. Asri RIM, Harun WSW, Samykano M, Lah NAC, Ghani SAC, Tarlochan F, et al. Corrosion and surface modification on biocompatible metals: a review. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.* 2017;77:1261-74. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.102>
19. Zatkalíková V, Markovicová L, Oravcová M. The effect of fluoride on corrosion behaviour of austenitic stainless steel. *Mater Sci Non-Equilibrium Phase Transformation.* 2016;4(2):56-8.
20. Lyczkowska-Widlak E, Lochyński P, Nawrat G. Electrochemical polishing of austenitic stainless steels. *Materials (Basel).* 2020;13(11):2557. <https://doi.org/10.3390/ma13112557>