



# **Aplicação de aços inoxidáveis nas indústrias farmacêutica e médica**

**Carolina dos Santos Pereira**

## **Monografia em Engenharia Química**

### **Orientadores**

**Ladimir José de Carvalho, D.Sc., Professor – Escola de Química –  
UFRJ**

**Rodney Santandrea, M. Sc., Engenheiro Metalúrgico**

**Outubro de 2021**

# APLICAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS NAS INDÚSTRIAS FARMACÊUTICA E MÉDICA

*Carolina dos Santos Pereira*

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

---

Simone Louise Delarue Cezar Brasil  
Professora EQ-DPI/UFRJ, D.Sc.

---

Vitor da Silva Liduíno  
Pós-doutorando EPQB-EQ/UFRJ, D.Sc.

---

Carla Reis de Araújo  
Professora EQ-DPO/UFRJ, D.Sc.

Orientado por:

---

Ladimir José de Carvalho  
Professor EQ-DPI/UFRJ, D.Sc.

---

Rodney Santandrea  
Engenheiro Metalúrgico, M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Outubro de 2021

Pereira, Carolina dos Santos.

Aplicação de aços inoxidáveis nas indústrias farmacêutica e médica. Carolina dos Santos Pereira. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2021.

ix, 93 p.;il.

Monografia em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2021.

Orientadores: Ladimir José de Carvalho e Rodney Santandrea.

1.Aço inoxidável. 2. Aplicações. 3. Medicina. 4. Farmacêutica. 5. Monografia (Engenharia Química – UFRJ/EQ). 6. Ladimir José de Carvalho e Rodney Santandrea. I. Aplicação de aços inoxidáveis nas indústrias farmacêutica e médica.

Dedico este trabalho a todos que me apoiaram durante esta jornada árdua, que me incentivaram nos momentos mais difíceis, e que não me deixaram desistir de realizar mais essa etapa da minha caminhada.

A nossa maior glória não reside no fato de nunca cairmos, mas sim em levantarmo-nos  
sempre depois de cada queda.  
**Oliver Goldsmith**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que tornaram possível a realização dessa jornada de graduação.

A Deus, por todas as oportunidades, por todos os aprendizados que tive com as minhas quedas no caminho, pois me permitiram refletir, me aprimorar e melhorar. E pela força e perseverança para levantar e continuar no caminho até o final.

Aos meus pais, pois sem o incentivo e compreensão deles, eu provavelmente não teria chegado até aqui. Em todos os momentos, me apoiaram e deram o suporte que eu precisava para realizar este sonho.

Aos meus orientadores Professor Ladimir Carvalho e Rodney Santandrea por todo o suporte e conhecimento compartilhado, para a realização desse trabalho. E à Professora Leila Reznik, que mesmo não podendo continuar a ser minha orientadora oficial, sempre esteve disposta e disponível para esclarecer dúvidas, dar conselhos e sugestões de melhoria, mesmo à distância.

À Professora Simone Brasil, e aos colegas do Laboratório de Corrosão e Proteção da Escola de Química/UFRJ, pois com eles tive a oportunidade de aprofundar meus conhecimentos na área de materiais, com foco em corrosão, durante meu estágio neste laboratório.

A Tarcísio Reis de Oliveira, gerente do Centro de Pesquisa da empresa APERAM South America, que gentilmente apoiou o trabalho, seja pela cessão de amostras de aço inoxidável como pela disponibilidade para solucionar dúvidas.

Aos orientadores e colegas do CETEM/RJ, que muito agregaram ao meu conhecimento científico, especialmente em mineralogia e hidrometalurgia.

Obrigada!

Resumo da monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheira Química.

## **APLICAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS NAS INDÚSTRIAS FARMACÊUTICA E MÉDICA**

Carolina dos Santos Pereira

Outubro, 2021

Orientador: Prof. Ladimir José de Carvalho, D.Sc., Engenheiro Químico – EQ/UFRJ

Coorientador: Rodney Santandrea, M.Sc., Engenheiro Metalúrgico – UFRJ

A vasta utilização dos aços inoxidáveis em diversos ramos industriais e até mesmo em utilidades domésticas é diretamente relacionada às suas propriedades físicas e químicas. As indústrias médica e farmacêutica requerem materiais com as seguintes propriedades: resistência à corrosão, resistência à fadiga, taxas de deformação sob tensão adequadas às aplicações dessas áreas, biocompatibilidade e comportamento inerte em meios diversificados. Por isso, os aços inoxidáveis se mostram como uma opção favorável, para algumas aplicações, e de custo inferior quando comparados a materiais mais nobres como a platina e o titânio. Este trabalho visa apresentar e discutir a importância dos aços inoxidáveis nas indústrias médica e farmacêutica, com base nas informações levantadas em artigos, livros e sites especializados, além das respectivas normas técnicas. As informações obtidas permitiram identificar as seguintes dificuldades: baixa aplicabilidade dos aços inoxidáveis convencionais em implantes permanentes na medicina e ocorrência de *rouge* e contaminação na indústria farmacêutica. Também foi possível concluir que o desenvolvimento de novas ligas de aço inoxidável e revestimentos se apresentam como alternativas viáveis, e com possível redução de custo, para solucionar estes problemas.

Dissertation abstract presented to Escola de Química as part of the requirements for the obtention of Chemical Engineer degree.

## **APPLICATION OF STAINLESS STEELS IN MEDICAL AND PHARMACEUTICAL INDUSTRIES**

Carolina dos Santos Pereira

October, 2021

Professor advisor: Prof. Ladimir José de Carvalho, D.Sc. Chemical Engineer – EQ/UFRJ

Co-advisor: Rodney Santandrea, M.Sc., Metallurgical Engineer – UFRJ

The vast utilization of stainless steels in several industrial fields and even in domestic appliances is directly related to its physical and chemical properties. The medical and pharmaceutical industries require materials with the following properties: corrosion resistance, fatigue resistance, adequate tensile strength deformation for application in such areas, biocompatibility and inert behaviour in diverse media. Therefore, stainless steels are presented as a favourable option, for some applications, and of lower cost when compared to nobler materials such as platinum and titanium. This paper aims to present and discuss the importance of stainless steels in the medical and pharmaceutical industries, based on information gathered from scientific articles, books and specialized websites, as well as the respective technical standards. The obtained information allowed the identification of the following difficulties: low applicability of conventional stainless steels in permanent implants in medicine and the occurrence of *rouge* and contamination in the pharmaceutical industry. It was also possible to conclude that the development of new stainless steel alloys and coatings present themselves as viable alternatives, and with possible cost reduction, to solve these issues.



# ÍNDICE

<b>1. Introdução.....</b>	<b>10</b>
<b>1.1. Objetivos .....</b>	<b>11</b>
<b>1.2. Metodologia .....</b>	<b>12</b>
<b>2. Aços inoxidáveis .....</b>	<b>13</b>
<b>2.1. Tipos e características dos aços inoxidáveis.....</b>	<b>13</b>
<b>2.1.1. Austeníticos.....</b>	<b>23</b>
<b>2.1.2. Martensíticos.....</b>	<b>26</b>
<b>2.1.3. Ferríticos .....</b>	<b>28</b>
<b>2.1.4. Duplex.....</b>	<b>31</b>
<b>2.1.5. Endurecidos por precipitação (PH) .....</b>	<b>33</b>
<b>2.2. Processo siderúrgico.....</b>	<b>35</b>
<b>3. Aplicações dos aços inoxidáveis na medicina e na indústria farmacêutica .....</b>	<b>37</b>
<b>3.1. Normatização.....</b>	<b>37</b>
<b>3.2. Exigências para utilização dos aços inoxidáveis .....</b>	<b>40</b>
<b>3.3. Aços Inoxidáveis na Medicina.....</b>	<b>45</b>
<b>3.4. Aços Inoxidáveis na Indústria Farmacêutica .....</b>	<b>57</b>
<b>4. Discussão sobre o uso dos aços inoxidáveis.....</b>	<b>63</b>
<b>4.1. Tratamentos Superficiais.....</b>	<b>66</b>
<b>4.2. Recobrimentos .....</b>	<b>71</b>
<b>4.2.1. Novos recobrimentos em aços inoxidáveis na medicina.....</b>	<b>71</b>
<b>4.2.2. Recobrimentos em aços inoxidáveis na indústria farmacêutica.....</b>	<b>74</b>
<b>4.3. Novas ligas.....</b>	<b>75</b>
<b>4.3.1. Novas ligas de aço inoxidável para uso na medicina .....</b>	<b>75</b>
<b>4.3.2. Novas ligas de aço inoxidável na indústria farmacêutica .....</b>	<b>80</b>
<b>5. Conclusões.....</b>	<b>83</b>
<b>6. Referências Bibliográficas .....</b>	<b>85</b>

## 1. Introdução

A utilização de metais pelas civilizações humanas data de eras pré-históricas. Há indícios de artefatos de metal confeccionados no Oriente Médio desde 9000 A.C. (AZEVEDO, C. R. F., USP). A Era do Bronze, que data de 3300 A.C. até 1200 A.C. foi marcada pela produção e utilização de ligas de cobre pelas civilizações. Este material pode ser encontrado em diversos objetos, entre utensílios de cozinha a armas, como espadas e escudos. O ano de 1200 A.C. foi marcado como o ano de transição entre esta era e a Era do Ferro. Apesar de a Era do Ferro ter seu início marcado historicamente em 1200 A.C., o ferro já era conhecido como um metal de propriedades superiores às do cobre desde 4000 A.C. Desde esta época, por mais que o processo de confecção de materiais metálicos fosse arcaico e com base em técnicas termomecânicas, já havia indícios de que o ferro estava sendo utilizado em substituição ao cobre em diversas aplicações, especialmente armas. Pode-se dizer que a história do aço data deste período, e com o passar do tempo novas tecnologias foram surgindo empiricamente para aprimorar os instrumentos e objetos necessários para o desenvolvimento das civilizações (AZEVEDO, C. R. F., USP; Monferrato Blog).

Nos últimos anos, o aumento da preocupação da sociedade em relação à melhora na saúde, bem-estar e qualidade de vida têm recebido grande destaque, além do aumento da expectativa de vida média da população. Para garantir que as expectativas relacionadas a estas preocupações sejam atendidas, é necessário que a tecnologia apresente avanços condizentes, com equipamentos, instrumentos e commodities que atendam às novas necessidades de desempenho e qualidade exigidas. Isto não poderia ser diferente nas indústrias médica e farmacêutica, uma vez que a necessidade por fármacos, implantes e instrumentos são impactados diretamente pelas tecnologias e materiais disponíveis (ASM Handbook, 2012; Nickel Magazine, 2017). Para que a população tenha acesso a medicamentos e atendimento médico especializado de qualidade, é necessária a melhoria contínua dos processos da indústria farmacêutica e das técnicas na medicina. Entretanto, não são menos importantes que os processos e instrumentos, os materiais utilizados em sua construção. Estes necessitam atender os seguintes requisitos especiais: de resistência à corrosão, à fadiga e a temperaturas extremas. Além dos requisitos já citados, também são exigidos: biocompatibilidade no caso de implantes, comportamento inerte em diversos meios, além de facilidade de limpeza e esterilização sem que suas propriedades sofram interferências (ASM Handbook, 2012; GENTIL, V., 2011;

Nickel Magazine, 2010 & 2017). Para atender todos esses requisitos, entre outros, um dos materiais mais utilizados é o aço inoxidável, popularmente conhecido como aço inox.

Aço inoxidável é a denominação utilizada para um conjunto de ligas metálicas nas quais os componentes principais são o ferro e o cromo. Estes aços surgiram na Inglaterra, na década de 1910, durante os estudos de uma liga Fe-Cr por Harry Brearly (CARBÓ, H. M., 2008).

As ligas de aço inoxidável apresentam variações de composição que são responsáveis por sua enorme gama de aplicações. Por exemplo, um aço biocompatível, dúctil e resistente é preferencial para utilização em implantes enquanto um aço ligeiramente diferente, de menor ductilidade e maior dureza é ideal para o desenvolvimento de instrumentos cirúrgicos onde a precisão é um fator crítico. Estas variações, em alguns casos sutis e em outros extremas, são precisamente o que possibilitam suas aplicações em contextos extremamente específicos da ciência. Vale dizer que esta pluralidade de composições de aço é fruto de pesquisas incessantes que buscam a melhoria dos processos existentes, e que estes aços são desenvolvidos especialmente, até as mínimas variações de um único componente, para atender com maior eficácia e eficiência as necessidades da sociedade moderna.

Dependendo de sua composição química, os aços inoxidáveis podem ser separados em diferentes classificações ou famílias. As principais classificações dos aços inoxidáveis são: austeníticos, ferríticos, martensíticos e endurecidos por precipitação. Estas classificações serão tratadas durante este trabalho em relação a suas composições, propriedades e características individuais e sua utilização na medicina e na indústria farmacêutica, discutindo-se os melhores tipos para cada aplicação e tratando de problemáticas inerentes ao uso destes aços nessas indústrias, além de estudos em busca de soluções.

## **1.1. Objetivos**

Os objetivos do presente trabalho são a realização de um levantamento bibliográfico sobre a utilização e importância dos aços inoxidáveis na medicina e na indústria farmacêutica e a avaliação de sua aplicação nestas, com seus benefícios e pontos de melhoria comparados a outros materiais. Com base no levantamento realizado, algumas vertentes serão exploradas para indicação de possíveis oportunidades nestes campos de aplicação.

## 1.2. Metodologia

Para realização deste trabalho foram utilizadas referências de fontes diversas, como livros, artigos, revistas e outras publicações científicas. Handbooks, patentes, normas técnicas, catálogos, fichas técnicas e blogs de fabricantes e fornecedores de materiais também foram utilizados.

A busca por estas referências foi realizada através do Portal de Periódicos CAPES e SciFinder, utilizando o sistema CAFe, e utilizando ferramentas de pesquisa da internet para acesso às informações provenientes dos produtores de aço inoxidável.

Os termos utilizados para pesquisa foram variáveis, baseados em tentativa e erro, com direcionamento à aplicação de aços inoxidáveis na medicina e indústria farmacêutica, utilizando como palavras-chave determinadas técnicas de interesse para estas aplicações, como revestimentos e tratamentos superficiais, somadas à busca por novas ligas de aço inoxidável. Alguns dos termos utilizados foram: “*Stainless steel application medicine*”, “*Stainless steel application pharmaceutical*”, “*Stainless steel application implant*”, “*Stainless steel novel alloys*”, “*Stainless steel coatings*”, “*Stainless steel coatings pharmaceutical*”, “*Stainless steel coatings biomedical*”, entre outros. O operador booleano “AND” foi utilizado como restrição de termos durante o processo de busca no portal CAPES. Adicionalmente, foram realizadas buscas por autores específicos quando estes eram citados em outras publicações de relevância como referências para o assunto ou pesquisas relacionadas de interesse para o trabalho.

## 2. Aços inoxidáveis

### 2.1. Tipos e características dos aços inoxidáveis

Antes de se aprofundar nas características dos aços inoxidáveis e dos benefícios de suas propriedades distintas, deve-se discorrer brevemente sobre os metais e aços não passivados e seu comportamento frente os fenômenos corrosivos, tal como deve-se discutir o fenômeno de passivação, principal responsável pela tão desejada característica de resistência à corrosão que se busca nos aços inoxidáveis.

Os materiais metálicos obtidos diretamente da natureza são, em grande maioria, encontrados em sua forma oxidada, com algumas exceções como ouro e platina. Os exemplos mais comuns são o alumínio, encontrado sob a forma de  $Al_2O_3$ , e o elemento base de todos os aços, o ferro. Este último é mais comumente encontrado na natureza como hematita,  $Fe_2O_3$ , uma das formas oxidadas do ferro de maior estabilidade (GENTIL, V., 2011).

O estado mais estável de qualquer material na natureza é aquele no qual a menor quantidade de energia possível é requerida para que o mesmo se mantenha, quando em determinadas condições de pressão (P) e temperatura (T). Sair desse estado de estabilidade para outro menos estável representaria uma necessidade de consumo energético, ou de acordo com a termodinâmica, causaria uma variação positiva na energia livre de Gibbs (G) deste material, de acordo com a equação:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{Eq (1)}$$

Onde:

H: Entalpia

S: Entropia

De acordo com Vicente Gentil, 2011, no caso da maior parte dos compostos metálicos conhecidos, quando em seu estado de valência zero ( $M^0$ ), estes estão em um estado energético desfavorável e, portanto, natural e espontaneamente sofrerão reações que os levarão ao estado de mais baixa energia, geralmente por meio de processos de oxidação. No caso do ferro, elemento de interesse visto que é a base das ligas de aço, o valor da variação de energia livre de Gibbs para a oxidação do  $Fe^0$ , puro e não passivado em condições de temperatura, pressão e umidade normais, no composto hidróxido de ferro II ( $Fe(OH)_2$ ) é de  $\Delta G^0$  igual a -58,5 kcal,

demonstrando assim que o processo de corrosão, ou oxidação, do ferro metálico em meios oxidantes, é uma ocorrência espontânea, indicado pelo valor negativo.

Na Figura 1 é possível perceber que ao se aumentar o poder oxidante de um meio, a velocidade de corrosão de um material que não é passivado aumenta de acordo com o aumento desta característica oxidante.

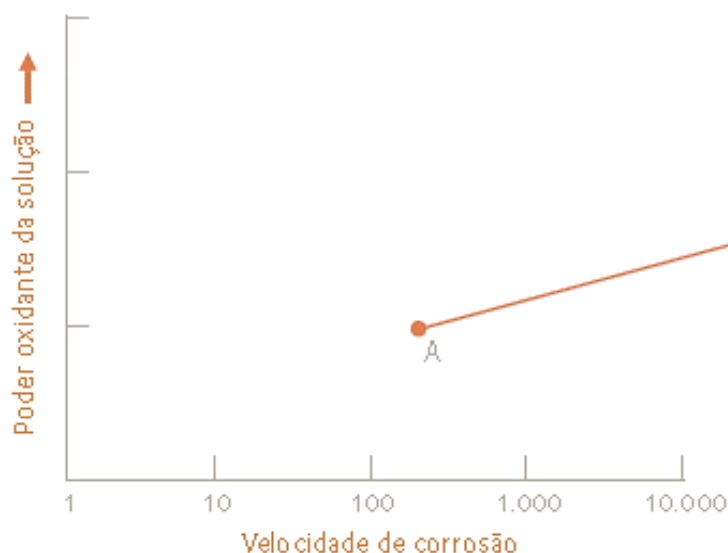


Figura 1: Velocidade de corrosão de materiais que não apresentam passividade. Fonte: CARBÓ, H. M., ArcelorMittal Inox Brasil – Aços Inoxidáveis: Aplicações e especificações. 2008.

Para as aplicações nas indústrias médica e farmacêutica, é inaceitável que os materiais estejam sujeitos a esse tipo de degradação em condições normais de uso ou de processo (ASM Handbook, 2012). Portanto, é necessário falar sobre o processo de passivação de metais, que é a propriedade inerente aos aços inoxidáveis que os torna concorrentes muito atrativos frente aos materiais mais nobres como: titânio (Ti), platina (Pt), Ouro (Au), uma vez que os primeiros apresentam preço de venda bem inferior. A passivação é em si própria uma oxidação, ou pode até mesmo ser considerada uma corrosão controlada do material. No entanto, diferente das oxidações e corrosões comuns, a passivação ocorre na superfície do material, e uma vez que o

filme passivo esteja totalmente formado e cobrindo toda a extensão da superfície do material, o processo cessa e a velocidade/efetividade dos processos corrosivos cai drasticamente. Isso pode ser visto na Figura 2, no que se chama de regiões de atividade e passividade.

A formação de filmes passivos nas superfícies dos materiais depende dos elementos presentes e dos meios nos quais estão imersos. Enquanto alguns metais sofrem passivação em meios específicos, como ácido sulfúrico e ácido nítrico concentrado, nesses casos para o chumbo (Pb) e o ferro puro (Fe), respectivamente, outros metais apresentam passivação ao ar, como por exemplo: o cromo (Cr), o níquel (Ni), o titânio (Ti) e o molibdênio (Mo), incluindo-se neste grupo também os aços inoxidáveis. Este fato os torna materiais extremamente interessantes.

Destes metais, o Cromo é o que apresenta melhores propriedades de passivação por ser extremamente reativo com o oxigênio e formando um filme muito fino - nos aços inoxidáveis costuma apresentar espessura entre 1nm e 2nm (MOISĂ, B., 2011), de Óxido de Cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Geralmente, uma quantidade mínima de 10,5% de Cr é necessária para passivar o aço e para que o mesmo seja considerado como inoxidável, porém o aumento desta proporção e/ou a adição dos outros elementos citados acima promovem maior estabilização do filme, garantindo assim melhores propriedades do filme de passivação. A quantidade máxima de cromo para que uma liga seja considerada um aço inoxidável é 49%, contudo, de acordo com as tabelas de fabricantes, observa-se que na prática o teor deste elemento máximo não costuma ultrapassar 30%.

Outra propriedade extremamente importante dos filmes de Cromo presentes nos aços inoxidáveis, especialmente os que contêm outros elementos de liga, é que a camada passiva se autorregenera quando danificada, desde que o dano não seja muito extenso e o material não esteja imerso em meio inadequado, como, por exemplo, em meios ricos em cloretos. Entretanto, quando a capacidade oxidante do meio, ou a DDP (diferença de potencial) ultrapassa o limite da passividade, é atingida a região de transpassividade, onde o processo de corrosão se reinicia e é possível verificar a ocorrência de pites no metal. Esta saída da passividade também está representada na Figura 2.

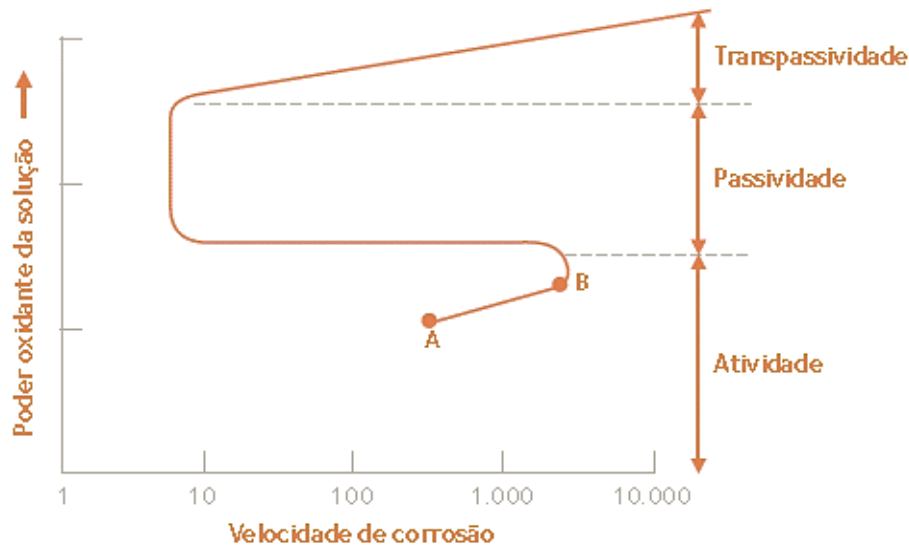


Figura 2: Velocidade de corrosão em aços inoxidáveis. Fonte: CARBÓ, H. M. – Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações. ArcelorMittal Inox Brasil. 2008.

Os pites, originados devido a um dano na camada passiva, são um tipo de corrosão pontual e se formam a partir determinadas situações como, por exemplo, a uma determinada DDP. Este valor de DDP varia e é influenciada pelos elementos de liga presentes na composição química da liga de aço inoxidável. Foram encontrados índices empíricos para a determinação da resistência à corrosão por pites com base nas composições percentuais em peso, denominados PI (Pitting Index) ou PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) (MOISĂ, B., 2011).

Nos aços inoxidáveis ferríticos, que não costumam conter nitrogênio (N) em sua composição, utiliza-se o seguinte índice PREN:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3 * \% \text{Mo} \quad \text{Eq (2)}$$

Já para os aços austeníticos e duplex, que geralmente apresentam nitrogênio, utiliza-se o PREN, dado por:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3 * \% \text{Mo} + \text{K} * \% \text{N} \quad \text{Eq (3)}$$

Onde, K=16 para os aços inoxidáveis duplex, por apresentar uma estrutura austeno-ferrítica, e K=30 para os aços inoxidáveis austeníticos.

Em conjunto, às propriedades de resistência à corrosão proporcionadas pelos filmes passivos, os aços inoxidáveis também se destacam entre outros materiais devido às suas



propriedades físico-químicas. Para cada tipo de aplicação, exigências de resistência mecânica, ductilidade e propriedades térmicas, são selecionados aços inoxidáveis apropriados que diferem entre si por suas características microestruturais, ou seja, sua composição e arranjo cristalino. Dado que as ligas ferrosas podem apresentar uma grande variedade de elementos de liga em suas composições, e que a presença e quantidade destes elementos têm influência direta na microestrutura da liga, afetando, portanto, suas propriedades térmicas, mecânicas e químicas, é importante sempre levar em consideração como suas presenças influenciarão a formação destas microestruturas tanto em temperatura ambiente quanto na temperatura de operação desejada (BONIARDI, 2014). As adições de determinados elementos de liga propiciam a formação de microestruturas ferrítica e austenítica nos aços, e a proporção destas estruturas, somadas a seus estados de estabilidade físico-química determinam a estrutura final do aço.

A formação da estrutura ferrítica nos aços pode ser representada pela equação conhecida como Cromo-equivalente, ou  $Cr_{eq}$ , enquanto que a formação da estrutura austenítica pode ser representada pela equação Níquel-equivalente, ou  $Ni_{eq}$  (KAIN, V. 2011).

$$Cr_{eq} = \%Cr + 2*\%Si + 1.5*\%Mo + 5*\%V + 5.5*\%Al + 1.75*\%Nb + 1.5*\%Ti + 0.75*\%W \quad \text{Eq (4)}$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + \%Co + 30*\%C + 25*\%N + 0.5*\%Mn + 0.3*\%Cu \quad \text{Eq (5)}$$

Visando uma melhor visualização de como a formação das estruturas ferrítica e austenítica influenciam na estrutura final do aço, foi desenvolvido um diagrama de estruturas, originalmente proposto por Schaeffler e subsequentemente melhorado por outros pesquisadores, que permite a identificação da estrutura metalúrgica do aço inoxidável à temperatura ambiente após sua solidificação (BONIARDI, 2014). A versão mais tradicional do Diagrama de Schaeffler, é apresentada na Figura 3, e pode-se ver que as equações que representam a formação das estruturas ferríticas e austeníticas são diferentes das apresentadas anteriormente. Estas equações variam de acordo com o autor/pesquisador, ou mesmo fabricante do aço inoxidável, sendo constantemente atualizadas.

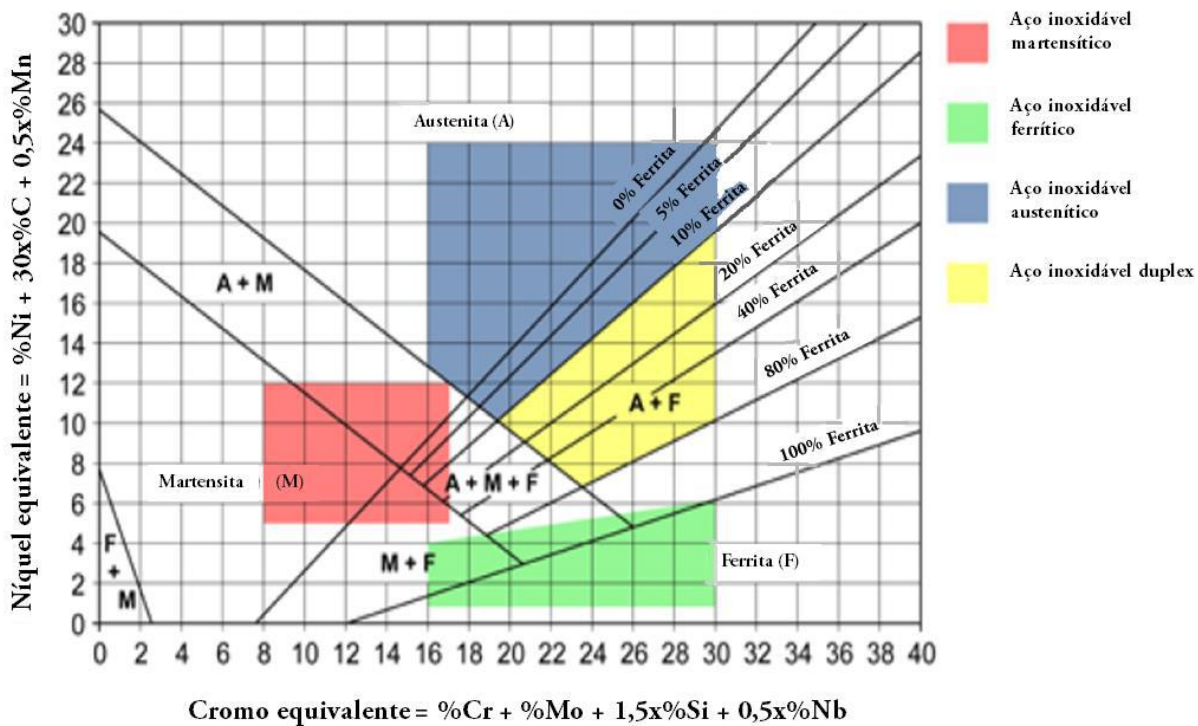


Figura 3: Diagrama de Schaeffler (Adaptado). Fonte: BONIARDI, M.; CASAROLI, A.. Stainless Steels. Politecnico di Milano. Dipartimento di Meccanica. Gruppo Lucefin – Research and Development.

Tendo como base o diagrama de Schaeffler apresentado anteriormente para demonstrar como as características microestruturais dos aços se comportam e a partir do diagrama ilustrado na Figura 4, pode-se visualizar de forma genérica essas mudanças de propriedades e famílias que ocorrem nos aços inoxidáveis de acordo com os elementos de liga utilizados. É tomado como material inicial o aço inoxidável austenítico de classificação 304, um dos aços mais populares em utilização. Este diagrama apresenta de forma sucinta quais são os elementos-chave para que um aço se tenha suas propriedades modificadas e ou melhoradas.

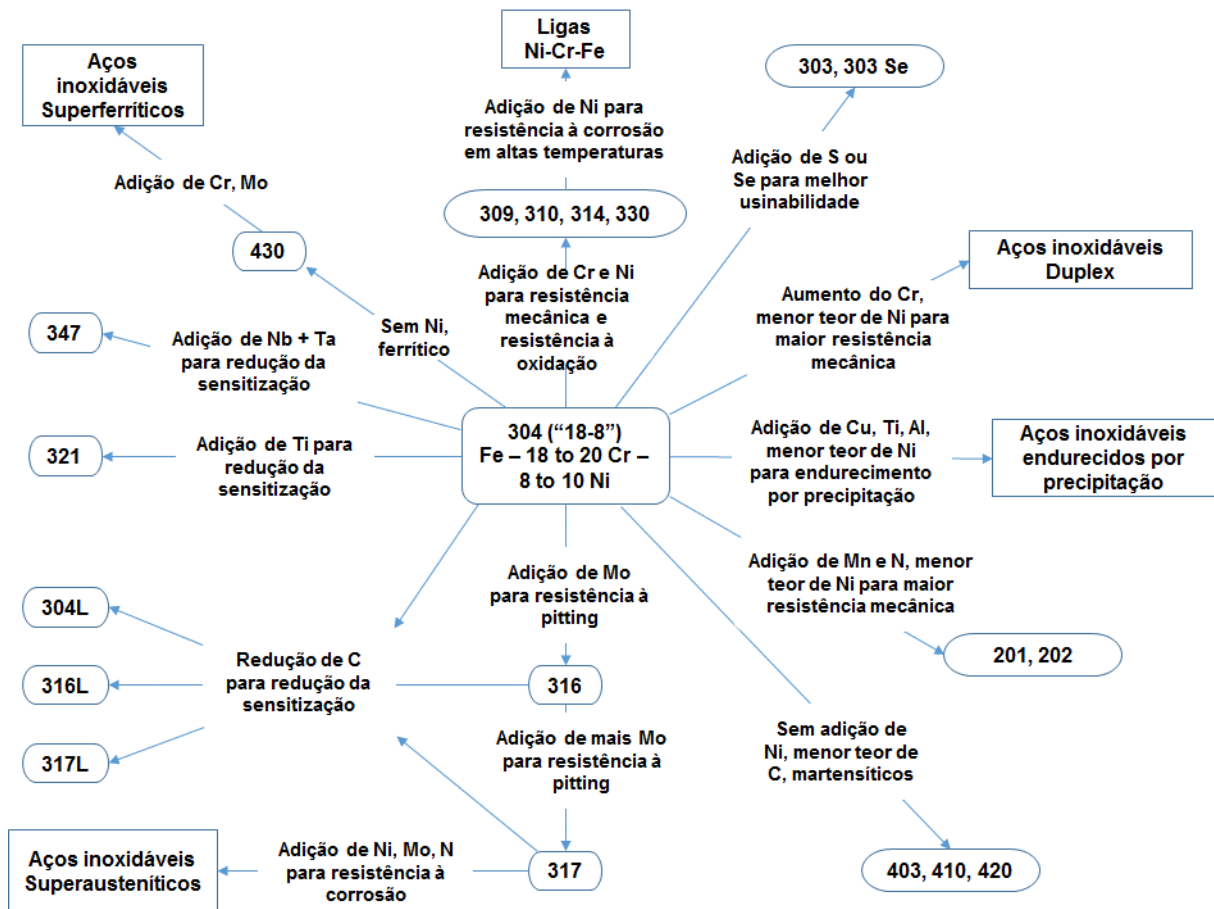


Figura 4: Diagrama de propriedades com base em elementos de liga e relação entre as famílias de aços inoxidáveis (Adaptado). Fonte: ASM Handbook. Volume 23: Materials for medical devices. First Edition. Ohio. ASM International, 2012.

Para se entender melhor as influências dos elementos de liga nos aços inoxidáveis, é necessário comentar sobre sua interação química nas ligas ferrosas. Alguns dos elementos, não formam compostos químicos com o ferro e o carbono da liga, e por isso somente podem existir na forma de soluções sólidas com o ferro. Estes elementos são classificados como não-formadores de carbeto e são Ni, Si, Co, Al, Cu e N. O cobre e o nitrogênio são exceções quando adicionado à liga em altas quantidades, pois o primeiro se apresenta na forma de inclusões metálicas na liga e o segundo formando nitretos com outros elementos. Já os elementos de liga que formam carbeto estáveis no aço (Cr, Mn, Mo, W, V, Ti, Zr, Nb) podem ser encontrados tanto na forma de compostos químicos de carbono e ferro, como em solução sólida na liga (MOISĂ, B. 2011).

Os principais elementos de liga, estão destacados abaixo, com suas respectivas influências nas propriedades dos aços inoxidáveis (ASM Handbook, 2012; Environment and Human Health Series, 2009; MOISĂ, B. 2011):

- Cromo (Cr): além do ferro, é o principal constituinte das ligas de aços inoxidáveis. Responsável pela formação da camada passiva que promove a característica “inoxidável” destes aços. Para garantir a formação de um filme passivo estável e que cubra toda a superfície do metal é necessário que a liga apresente um teor de no mínimo 10,5% de Cromo em peso. De uma forma geral, quanto maior o percentual de Cromo adicionado à liga, maior a estabilidade do filme passivo e menores as chances de que este seja prejudicado pela remoção do Cromo da solução da liga causada pela formação de carbeto de cromo. Quantidades muito elevadas de Cromo, quando em ligas que contém elevado teor de Carbono, podem levar a redução da resistência mecânica do aço inoxidável e comprometer algumas de suas funcionalidades devido à precipitação de carbeto de cromo nos contornos de grão da microestrutura.
- Níquel (Ni): Principal elemento responsável pela formação dos aços inoxidáveis austeníticos (conforme Diagrama de Schaeffler). Propicia melhoras nas características de ductilidade, soldabilidade, resistência mecânica “à quente” e resistência à corrosão por frestas ou pites. As propriedades obtidas pela adição de Níquel à liga também se mantêm em temperaturas criogênicas porque a austenita (CFC) não apresenta modificações significativas na ductilidade do material a temperaturas mais baixas.
- Molibidênio (Mo): Torna os aços inoxidáveis mais resistentes à corrosão por pites e por frestas, mesmo quando adicionado em pequena quantidade, permitindo a sua utilização em meios que apresentem cloretos, por exemplo. Sua presença ajuda a diminuir a tendência de rompimento da camada passiva formada.
- Carbono (C): É um elemento que favorece a formação da microestrutura austenítica (diagrama de Schaeffler). Sua adição promove o aumento da resistência mecânica e dureza dos aços, entretanto, deve ser utilizado em baixas quantidades nos aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e duplex, para que as propriedades mecânicas desejadas se mantenham e para que não ocorra precipitação excessiva de carbeto de cromo e conseqüentemente diminui a resistência à corrosão (fenômeno de sensibilização). Nos aços inoxidáveis martensíticos, o Carbono é adicionado em maiores quantidades pois sua adição é essencial para que sejam alcançadas as propriedades mecânicas necessárias a este aço, por meio de tratamentos térmicos (formação da estrutura martensítica).

- Nitrogênio (N): Costuma se apresentar principalmente nos aços inoxidáveis austeníticos e duplex, enquanto nos ferríticos e martensíticos seu percentual em peso costuma não ser superior a 0,0035%. Este elemento promove e estabiliza a formação de austenita, melhorando suas propriedades mecânicas e resistência à corrosão localizada, como pites ou corrosão intergranular. A melhora da resistência à corrosão se dá pela precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$  ao invés de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , preservando assim o Cromo da liga que forma o filme passivo. Há diversos estudos sobre sua utilização em conjunto, ou em substituição ao Níquel para a produção de aços inoxidáveis anti-alérgicos com destino à medicina.
- Titânio (Ti): É o elemento de liga estabilizador mais comumente utilizado nos aços inoxidáveis. É um elemento extremamente reativo em solução, que quando adicionados ao aço inoxidável, evitam a precipitação de carbeto de cromo, devido à apresentarem afinidade química com o Carbono muito maior do que a afinidade Cr-C. Desta forma, sua adição evita a sensitização do aço. Também reage com o Nitrogênio e eventual Enxofre na liga, precipitando nitretos e sulfetos de titânio. Na prática, o nível de Titânio necessário para totalmente estabilizar o aço inoxidável segue o critério:

$$\text{Ti} \geq 0,15 + 4*(\%C + \%N) \quad \text{Eq (6)}$$

- Nióbio (Nb): Também é um elemento utilizado como estabilizador nos aços inoxidáveis e sua presença ajuda a prevenir corrosões intergranulares em áreas do aço afetadas por tratamentos térmicos. O Nióbio também reage com o Carbono e com o Nitrogênio preferencialmente ao Cromo. Nos aços inoxidáveis ferríticos, sua adição contribui significativamente para a melhoria da resistência à fadiga causada por ação térmica. Assim como o Titânio, há uma equação para a quantidade mínima teórica para promover total estabilização do aço. Esta é dada pelo critério:

$$\text{Nb} \geq 0,2 + 5*(\%C + \%N) \quad \text{Eq (7)}$$

- Manganês (Mn): É um elemento de liga muito utilizado em todos os tipos de aços. Sua adição promove o endurecimento do aço, e quando realizada em grandes quantidades torna a estrutura do aço austenítica à temperatura ambiente (diagrama de Schaeffler).
- Silício (Si): Além de ser um elemento de liga que permite a estabilização da estrutura ferrítica, o Silício é geralmente adicionado aos aços inoxidáveis para promover sua

resistência à oxidação e prevenção de formação de cementita. Quando adicionado com Cobre em pequenas quantidades nos aços inoxidáveis austeníticos que contêm Molibdênio, o Silício melhora as propriedades de resistência à corrosão em meios que contêm ácido sulfúrico.

- Enxofre (S): É adicionado em pequenas quantidades para conferir uma melhora na usinabilidade do aço inoxidável através da formação de sulfetos.
- Selênio (Se): Assim como o Enxofre, sua adição contribui para a melhora da usinabilidade do aço inoxidável, porém, é um elemento que aumenta significativamente o custo do aço inoxidável.
- Fósforo (P): Este elemento promove o aumento da força e da dureza do aço inoxidável, e causa redução da ductilidade e tenacidade. Quando adicionado em teores entre 0,04% e 0,12% em peso, o Fósforo também ajuda a melhorar a usinabilidade do aço inoxidável.
- Alumínio (Al): O Alumínio é amplamente utilizado como um elemento de liga desoxidante, em decorrência da formação de óxido de alumínio, servindo para reduzir o teor de oxigênio dissolvido na liga. Sua adição também auxilia no controle do tamanho de grãos da estrutura, sendo especialmente efetivo no retardo do crescimento dos grãos de estrutura austenítica. Desta forma, também contribui para melhora na tenacidade do material.
- Cobre (Cu): É adicionado aos aços inoxidáveis com o propósito de melhorar a resistência do mesmo à corrosão atmosférica. Quando se pretende produzir aços inoxidáveis endurecidos por precipitação (Precipitation Hardened), sua adição é realizada em alto percentual, em torno de 3%.
- Tungstênio (W): É um elemento formador de carbeto e apresenta comportamento similar ao do Molibdênio quando adicionado em aços mais simples. Seu efeito é mais pronunciado em aços que contêm mais de 0,5% de Carbono em peso.
- Vanádio (V): A adição de Vanádio é um elemento com alta tendência à formação de carbeto e promove um aumento na tensão de ruptura do aço, correspondente de ductilidade em aços inoxidáveis austeníticos.

Duas das propriedades mais importantes dos aços inoxidáveis são referentes à sua resistência à tração e deformação mecânica, e podem ser identificadas no diagrama representado na Figura 5. A tensão de ruptura, que pode ser identificada através da leitura do

gráfico, e a ductilidade, que é obtida ao se calcular o módulo de elasticidade pelo gráfico, influenciam diretamente em que tipos de aplicação um determinado aço inoxidável poderá ser utilizado. Por exemplo, mesmo desconsiderando sua resistência à corrosão, aços martensíticos não seriam adequados para confecção de implantes ou peças de geometrias complexas, por não conseguirem ser moldados sem se romperem. Ao mesmo tempo, aços austeníticos não conseguiriam apresentar o desempenho exigido para instrumentos cirúrgicos de corte, uma vez que são muito dúcteis e não seriam capazes de gerar lâminas rígidas e cortantes o suficiente.

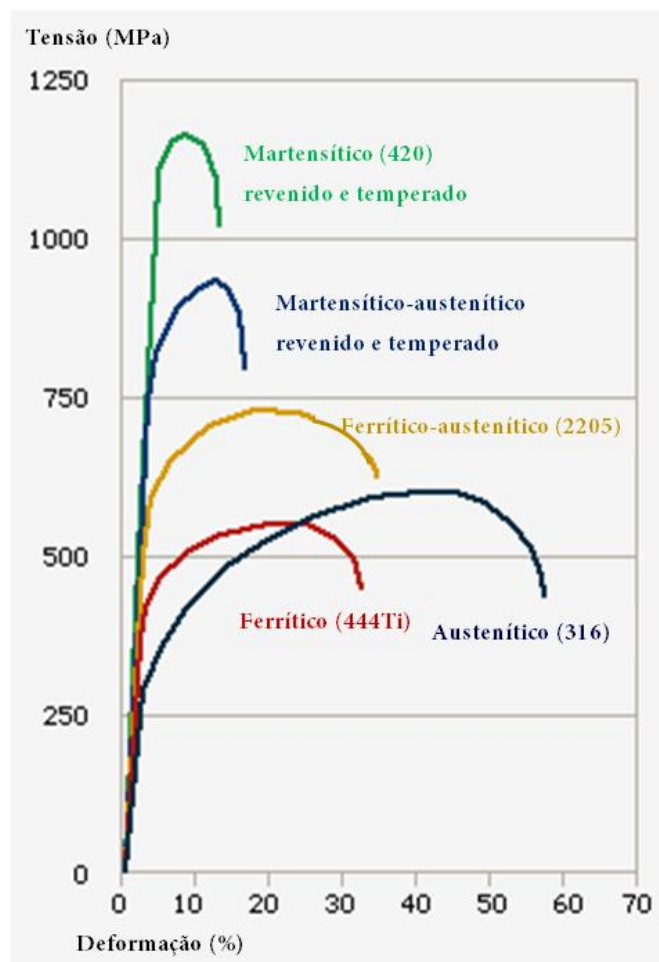


Figura 5: Diagrama de Tensão (Stress -  $\sigma$ ) vs. Deformação (Strain -  $\epsilon$ ) para diferentes tipos de aços inoxidáveis (Adaptado).

Fonte: What is Stainless Steel. Disponível em <https://metallurgyfordummies.com/whai-is-stainless-steel.html>.

### 2.1.1. Austeníticos

Um dos tipos de aço mais conhecidos, o aço inoxidável austenítico pode ser encontrado nas aplicações mais variadas. A família dos aços austeníticos é a maior dentre todos os tipos de aços inoxidáveis, e este tipo de aço é extremamente popular devido às suas excelentes

propriedades de resistência a corrosão, ductilidade e soldabilidade, além de suas propriedades criogênicas e resistência mecânica sob altas temperaturas, quando comparado aos outros tipos de aços inoxidáveis de custo semelhante. Esse tipo de aço é não-magnético quando produzidos com etapa de recozimento (*annealing*) e somente podem ser endurecidos através de processos “à frio”. Estes aços apresentam excelente conformação, propriedade essencial para confecção de peças, instrumentos e implantes de geometrias complexas, e esta propriedade é controlada de acordo com a quantidade de níquel adicionado à liga (ASM Handbook, 2012; BONIARDI, 2014).

De forma geral, dentre os tipos de aços inoxidáveis, os austeníticos apresentam as melhores propriedades de resistência à corrosão (ASM Handbook, 2012; BONIARDI, 2014) entre os aços inoxidáveis comerciais mais comuns, e por isso são preferidos para a maioria das aplicações que necessitam de contato prolongado com o corpo humano.

A microestrutura destes aços, a austenita, está representada na Figura 6 e é obtida através da adição de elementos de liga conhecidos como austenitizantes (equação 4). A austenita é uma estrutura cúbica de face centrada (CFC), e os principais elementos que propiciam a austenitização das ligas de aço inoxidável são o Níquel, Manganês e Carbono.

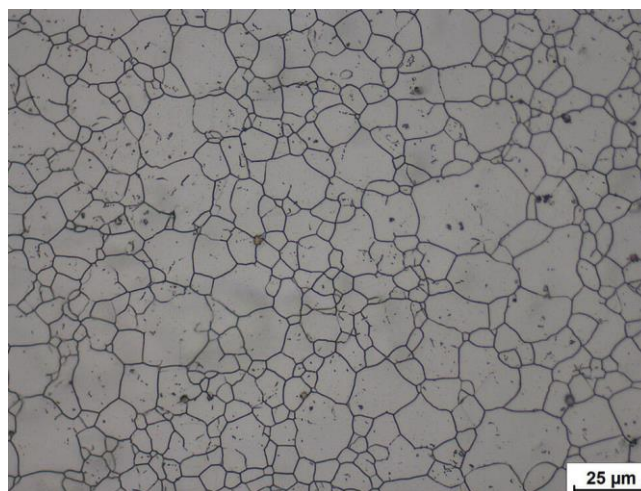


Figure 6: Aço inoxidável austenítico, decapado eletroliticamente em solução de ácido nítrico, apresentando apenas contornos de grãos e sem simetria. Fonte: Struers. Disponível em <https://www.struers.com/en/Knowledge/Materials/Stainless-Steel#structure> - THE MAIN CHARACTERISTICS OF STAINLESS STEEL.

Outros elementos de liga podem ser adicionados ao aço inoxidável austenítico para aprimorar suas propriedades.

No que concerne à propriedade do aço inoxidável austenítico em relação à resistência à corrosão, esta pode ser melhorada através de procedimentos como: a redução do percentual de



Carbono na liga, aumento do percentual de Cromo, e adição de uma pequena quantidade de Molibdênio. Por exemplo, no caso do aço inoxidável AISI 316L, o teor de Carbono na liga é reduzido e Molibdênio é adicionado para melhorar a resistência à corrosão intergranular (ASM Handbook, 2012).

A composição típica e as principais propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos está representada abaixo pelas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1: Composição química de alguns dos principais tipos de aços inoxidáveis austeníticos [EM 10088] (Traduzida). Fonte: BONIARDI, M.; CASAROLI, A.. Stainless Steels. Politecnico di Milano. Dipartimento di Meccanica. Gruppo Lucefin – Research and Development. 2014.

Designação simbólica EN	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	Outros	Correspondência AISI aproximada
X10CrNi18-8 (1.4310)	0,05-0,15	≤2,00	≤2,00	≤0,045	≤0,015	16,0-19,0	8,0-9,5	≤0,80	1	AISI 301
X8CrNiS18-9 (1.4305)	≤0,10	≤1,00	≤2,00	≤0,045	0,15-0,35	17,0-19,0	8,0-10,0	---	1,2	AISI 303
X5CrNi18-10 (1.4301)	≤0,07	≤1,00	≤2,00	≤0,045	≤0,015	17,5-19,5	8,0-10,5	---	1	AISI 304
X2CrNi18-9 (1.4307)	≤0,03	≤1,00	≤2,00	≤0,045	≤0,015	17,5-19,5	8,0-10,5	---	1	AISI 304L
X6CrNiTi18-10 (1.4541)	≤0,08	≤1,00	≤2,00	≤0,045	≤0,015	17,0-19,0	9,0-12,0	---	3	AISI 321
X6CrNiNb18-10 (1.4550)	≤0,08	≤1,00	≤2,00	≤0,045	≤0,015	17,0-19,0	9,0-12,0	---	4	AISI 347
X8CrNi25-21 (1.4845)	≤0,10	≤1,50	≤2,00	≤0,045	≤0,015	24,0-26,0	19,0-22,0	---	1	AISI 310S
X5CrNiMo17-12-2 (1.4401)	≤0,07	≤1,00	≤2,00	≤0,045	≤0,015	16,5-18,5	10,0-13,0	2,00-2,50	1	AISI 316
X2CrNiMo17-12-2 (1.4404)	≤0,03	≤1,00	≤2,00	≤0,045	≤0,015	16,5-18,5	10,0-13,0	2,00-2,50	1	AISI 316L
X2CrNiMoN17-13-3 (1.4429)	≤0,03	≤1,00	≤2,00	≤0,045	≤0,015	16,5-18,5	11,0-14,0	2,50-3,00	5	AISI 316LN
X6CrNiMoTi17-12-2 (1.4571)	≤0,08	≤1,00	≤2,00	≤0,045	≤0,015	16,5-18,5	10,5-13,5	2,00-2,50	3	316Ti*
X1NiCrMoCu25-20-5 (1.4539)	≤0,02	≤0,70	≤2,00	≤0,030	≤0,010	19,0-21,0	24,0-26,0	4,00-5,00	6	904 L*
X1CrNiMoCuN20-18-7 (1.4547)	≤0,02	≤0,70	≤1,00	≤0,030	≤0,010	19,5-20,5	17,5-18,5	6,00-7,00	7	254 SMO*

Tabela 2: Características físicas indicativas de alguns dos principais tipos de aços inoxidáveis austeníticos [EN 10088] (Traduzida). Fonte: BONIARDI, M.; CASAROLI, A.. Stainless Steels. Politecnico di Milano. Dipartimento di Meccanica. Gruppo Lucefin – Research and Development. 2014.

Designação EN	Densidade [kg/dm <sup>3</sup> ]	Calor específico à 20°C [J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Resistência elétrica à 20°C [W.mm <sup>2</sup> .m <sup>-1</sup> ]	Condutividade térmica [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Expansão térmica linear [10 <sup>-6</sup> .K <sup>-1</sup> ]		Módulo de elasticidade [GPa]		Correspondência AISI aproximada
					De 20°C à 100°C	De 20°C à 200°C	Até 20°C	Até 200°C	
X10CrNi18-8 (1.4310)	7,9	500	0,73	15	16,0	17,0	200	186	AISI 301
X8CrNiS18-9 (1.4305)	7,9	500	0,73	15	16,0	16,5	200	186	AISI 303
X5CrNi18-10 (1.4301)	7,9	500	0,73	15	16,0	16,5	200	186	AISI 304
X2CrNi18-9 (1.4307)	7,9	500	0,73	15	16,0	16,5	200	186	AISI 304L
X6CrNiTi18-10 (1.4541)	7,9	500	0,73	15	16,0	16,5	200	186	AISI 321
X6CrNiNb18-10 (1.4550)	7,9	500	0,73	15	16,0	16,5	200	186	AISI 347
X8CrNi25-21 (1.4845)	7,9	500	0,85	15	---	15,5	---	---	AISI 310S
X5CrNiMo17-12-2 (1.4401)	8,0	500	0,75	15	16,0	16,5	200	186	AISI 316
X2CrNiMo17-12-2 (1.4404)	8,0	500	0,75	15	16,0	16,5	200	186	AISI 316L
X2CrNiMoN17-13-3 (1.4429)	8,0	500	0,75	15	16,0	16,5	200	186	AISI 316LN
X6CrNiMoTi17-12-2 (1.4571)	8,0	500	0,75	15	16,5	17,5	200	186	316Ti*
X1NiCrMoCu25-20-5 (1.4539)	8,0	450	1,00	12	15,8	16,1	195	182	904 L*
X1CrNiMoCuN20-18-7 (1.4547)	8,0	500	0,85	14	16,5	17,0	195	182	254 SMO*

Desde eletrodomésticos, panelas e pias, equipamentos industriais como caldeiras, equipamentos para construção civil, indústria aeronáutica, farmacêutica, instrumentos médicos e até alguns tipos de próteses, os aços inoxidáveis da família dos austeníticos são os mais utilizados quando o principal requisito é resistência à corrosão. Destes, os mais conhecidos e aplicados com frequência na indústria farmacêutica são: 304, 304L, 316, 316L. Dentre estes, o 316L está entre um dos mais utilizados na medicina, junto do 316LVM, por sua superior propriedade de resistência à corrosão, sendo este último o aço específico para próteses e implantes cirúrgicos devido a processos diferenciados de acabamento de superfície como fusão por indução à vácuo (*Vacuum Induction Melting*), processo de refusão de arco à vácuo (*Vacuum Arc Remelting*), refino por técnica de Electroslag (*Electroslag Refining (ESR)*) e refino por eletropolimento (*Electropolishing*) (ASM Handbook, 2012).

Recebem a classificação como aços auteníticos os da família 2XX e 3XX, sendo estes últimos com teor de Ni mais baixos e austenitização garantida por outros elementos como o Mn.

### 2.1.2. Martensíticos

Estes aços são constituídos principalmente de Cromo e Carbono e sua microestrutura é, como o nome do aço indica, a martensítica, que está representada na Figura 7, característica por apresentar uma estrutura acicular. Esta estrutura é constituída por cristais tetragonais de corpo centrado (TCC). Isto ocorre porque a martensita é criada quando a estrutura austenítica se torna tão instável no aço inoxidável que sua estrutura cristalina se modifica por meio de

transformação de difusão por cisalhamento, que causa movimentação dos blocos de átomos simultaneamente em pequenas distâncias. A martensita é uma fase metaestável do aço que não é conseguida em condições de equilíbrio químico que é basicamente o resultado de uma tentativa de transformar a austenita (CFC) em ferrita (CCC). Esta transformação é incompleta justamente pelo alto teor de Carbono presente na liga, estando muito acima do seu limite de solubilidade na ferrita. De acordo com o ASM Handbook, uma possível causa da distorção é causada pela tentativa da estrutura ferrítica (CCC) de “acomodar” todo o Carbono em excesso (ASM Handbook, 2012; BONIARDI, 2014).

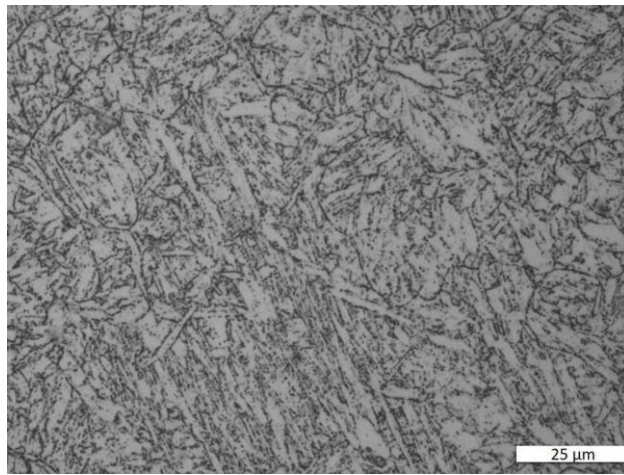


Figura 7: Aço inoxidável martensítico, com polimento eletrolítico e laminação A2. Bright field. Fonte: Struers. Disponível em: <https://www.struers.com/en/Knowledge/Materials/Stainless-Steel#structure> - THE MAIN CHARACTERISTICS OF STAINLESS STEEL.

Este tipo de aço é procurado especialmente por sua dureza, que permite a confecção de lâminas afiadas, precisas e resistentes. Este tipo de aço inoxidável é magnético, permite tratamentos térmicos, e quando elementos como Nióbio, Silício, Tungstênio e Vanádio são adicionados, sua resposta de têmpera pode ser modificada de acordo com as necessidades de aplicação. Sua resistência à corrosão é considerada moderada e sua aplicação não é adequada em meios agressivos. Isto ocorre devido à supersaturação da solução da liga com Carbono (ASM Handbook, 2012; BONIARDI, 2014).

No caso dos aços martensíticos, pode-se observar as principais composições e propriedades gerais nas Tabelas 3 e 4, e são classificados como aços inoxidáveis da família 4XX.

Tabela 3: Composição química de alguns dos principais tipos de aços inoxidáveis martensíticos [de EN 10088] (Traduzida).  
 Fonte: BONIARDI, M.; CASAROLI, A.. Stainless Steels. Politecnico di Milano. Dipartimento di Meccanica. Gruppo Lucefin – Research and Development. 2014.

Designação EN	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	Outros	Correspondência AISI aproximada
X12Cr13 (1.4006)	0,08-0,15	≤1,00	≤1,50	≤0,040	≤0,015	11,5-13,5	1	AISI 410
X12CrS13 (1.4005)	0,08-0,15	≤1,00	≤1,50	≤0,040	0,15-0,35	12,0-14,0	2	AISI 416
X20Cr13 (1.4021)	0,16-0,25	≤1,00	≤1,50	≤0,040	≤0,015	12,0-14,0	---	AISI 420 (420A*)
X30Cr13 (1.4028)	0,26-0,35	≤1,00	≤1,50	≤0,040	≤0,015	12,0-14,0	---	AISI 420 (420B*)
X39Cr13 (1.4031)	0,36-0,42	≤1,00	≤1,00	≤0,040	≤0,015	12,5-14,5	---	AISI 420 (420C*)
X29CrS13 (1.4029)	0,25-0,32	≤1,00	≤1,50	≤0,040	0,15-0,25	12,0-13,5	3	AISI 420F
X17CrNi16-2 (1.4057)	0,12-0,22	≤1,00	≤1,50	≤0,040	≤0,015	15,0-17,0	4	AISI 431
X105CrMo17 (1.4125)	0,95-1,20	≤1,00	≤1,00	≤0,040	≤0,015	16,0-18,0	5	AISI 440C
X3CrNiMo13-4 (1.4313)	≤0,050	≤0,70	≤1,50	≤0,040	≤0,015	12,0-14,0	6	---
X4CrNiMo16-5-1 (1.4418)	≤0,060	≤0,70	≤1,50	≤0,040	≤0,015	15,0-17,0	7	---

Tabela 4: Diretriz de propriedades físicas de alguns dos principais tipos de aços inoxidáveis martensíticos [de EN 10088] (Traduzida).  
 Fonte: BONIARDI, M.; CASAROLI, A.. Stainless Steels. Politecnico di Milano. Dipartimento di Meccanica. Gruppo Lucefin – Research and Development. 2014.

Designação EN	Densidade [kg/dm <sup>3</sup> ]	Calor específico à 20°C [J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Resistência elétrica à 20°C [W.mm <sup>2</sup> .m <sup>-1</sup> ]	Condutividade térmica [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Expansão térmica linear [10 <sup>-6</sup> .K <sup>-1</sup> ]		Módulo de elasticidade [GPa]		Correspondência AISI aproximada
					De 20°C à 100°C	De 20°C à 200°C	Até 20°C	Até 200°C	
X12Cr13 (1.4006)	7,7	460	0,60	30	10,5	11,0	215	205	AISI 410
X12CrS13 (1.4005)	7,7	460	0,60	30	10,5	11,0	215	205	AISI 416
X20Cr13 (1.4021)	7,7	460	0,60	30	10,5	11,0	215	205	AISI 420 (420A*)
X30Cr13 (1.4028)	7,7	460	0,65	30	10,5	11,0	215	205	AISI 420 (420B*)
X39Cr13 (1.4031)	7,7	460	0,55	30	10,5	11,0	215	205	AISI 420 (420C*)
X29CrS13 (1.4029)	7,7	460	0,55	30	10,5	---	215	205	AISI 420F
X17CrNi16-2 (1.4057)	7,7	430	0,70	25	10,0	10,5	215	205	AISI 431
X105CrMo17 (1.4125)	7,7	460	0,80	15	10,4	10,8	215	205	AISI 440C
X3CrNiMo13-4 (1.4313)	7,7	430	0,60	25	10,5	10,9	200	185	--
X4CrNiMo16-5-1 (1.4418)	7,7	430	0,80	15	10,3	10,8	200	185	--

### 2.1.3. Ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos são aqueles cuja estrutura é a ferrítica, uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), como mostrado na Figura 8. Eles são constituídos de uma liga contendo como elementos principais o Ferro e o Cromo, além de pequenas quantidades de elementos como Molibdênio, Silício, Alumínio, Nióbio e Titânio que podem

ser adicionadas para conferir características específicas para a aplicação desejada (ASM Handbook, 2012; BONIARDI, 2014).

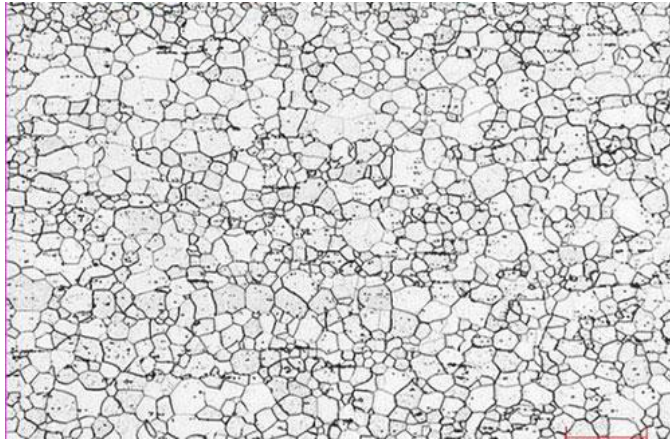
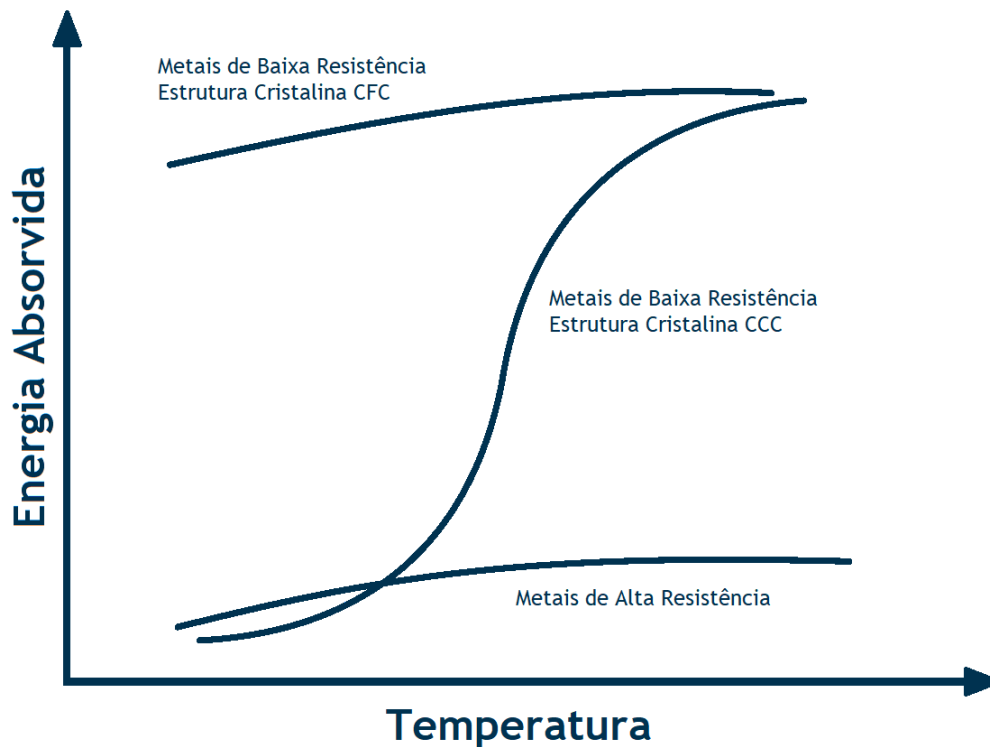


Figura 8: Estrutura de grão típica do aço inoxidável ferrítico. Fonte: Maxime Ferrum. Disponível em: <https://www.maximeferrum.com.br/aco-inox-ferritico.php> - Aço Inoxidável Ferrítico.

Esse tipo de aço é ferromagnético, e apresenta excelente conformação e boa ductilidade. A maioria dos aços inoxidáveis ferríticos apresenta uma propriedade de soldabilidade razoável e sua ductilidade à baixas temperaturas é bem limitada devido à sua estrutura CCC, como pode ser visto na Figura 9. Este aço também não pode ser endurecido por tratamentos térmicos. Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam resistência à corrosão moderada, mas esta propriedade pode ser melhorada com a adição de Molibdênio, Nióbio e Titânio à liga (ASM Handbook, 2012).



Figura

9: Diagrama de Ductilidade vs. Temperatura. Fonte: Introdução ao Ensaio de Impacto. Disponível em: <https://armsfind.com.br/pendulos-de-impactos/introducao-ao-ensaio-de-impacto-2/>

As composições e propriedades de alguns desses aços inoxidáveis é apresentada nas Tabelas 5 e 6. São conhecidos, assim como os martensíticos, como aços da família 4XX.

Tabela 5: Composição química de alguns dos principais tipos de aços inoxidáveis ferríticos [de EN 10088] (Traduzida). Fonte: BONIARDI, M.; CASAROLI, A.. Stainless Steels. Politecnico di Milano. Dipartimento di Meccanica. Gruppo Lucefin – Research and Development. 2014.

Designação EN	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Mo	Outros	Correspondência AISI aproximada
X2CrTi12 (1.4512)	≤0,03	≤1,00	≤1,00	≤0,040	≤0,015	10,5-12,5	---	1	AISI 409
X6Cr17 (1.4016)	≤0,08	≤1,00	≤1,00	≤0,040	≤0,015	16,0-18,0	---	--	AISI 430
X6CrMoS17 (1.4105)	≤0,08	≤1,50	≤1,50	≤0,040	0,15-0,35	16,0-18,0	0,20-0,60	--	AISI 430F
X3CrTi17 (1.4510)	≤0,05	≤1,00	≤1,00	≤0,040	≤0,015	16,0-18,0	---	2	AISI 439 (430Ti*)
X6CrMo17-1 (1.4113)	≤0,08	≤1,00	≤1,00	≤0,040	≤0,015	16,0-18,0	0,90-1,40	--	AISI 434
X2CrMoTi17-1 (1.44513)	≤0,025	≤1,00	≤1,00	≤0,040	≤0,015	16,0-18,0	0,80-1,40	3	AISI 436
X2CrMoTi18-2 (1.4521)	≤0,025	≤1,00	≤1,00	≤0,040	≤0,015	17,0-20,0	1,80-2,50	4	AISI 444
X2CrTiNb18 (1.4509)	≤0,03	≤1,00	≤1,00	≤0,040	≤0,015	17,5-18,5	---	5	441*
X10CrAlSi25 (1.4762)	≤0,12	0,70-1,40	≤1,00	≤0,040	≤0,015	23,0-26,0	---	6	AISI 446
X2CrMoTi29-4 (1.4592)	≤0,025	≤1,00	≤1,00	≤0,030	≤0,010	28,0-30,0	3,50-4,20	7	29-4C*

Tabela 6: Diretriz de propriedades físicas de alguns dos principais tipos de aços inoxidáveis ferríticos [de EN 10088] (Traduzida). Fonte: BONIARDI, M.; CASAROLI, A.. Stainless Steels. Politecnico di Milano. Dipartimento di Meccanica. Gruppo Lucefin – Research and Development. 2014.

Designação EN	Densidade [kg/dm <sup>3</sup> ]	Calor específico à 20°C [J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Resistência elétrica à 20°C [W.mm <sup>2</sup> .m <sup>-1</sup> ]	Condutividade térmica [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Expansão térmica linear [10 <sup>-6</sup> .K <sup>-1</sup> ]		Módulo de elasticidade [GPa]		Correspondência AISI aproximada
					De 20°C à 100°C	De 20°C à 200°C	Até 20°C	Até 200°C	
X2CrTi12 (1.4512)	7,7	460	0,60	25	10,5	11,0	220	210	AISI 409
X6Cr17 (1.4016)	7,7	460	0,60	25	10,0	10,0	220	210	AISI 430
X6CrMoS17 (1.4105)	7,7	460	0,70	25	10,0	10,5	220	210	AISI 430F
X3CrTi17 (1.4510)	7,7	460	0,60	25	10,0	10,0	220	210	AISI 439 (430Ti*)
X6CrMo17-1 (1.4113)	7,7	460	0,70	25	10,0	10,5	220	210	AISI 434
X2CrMoTi17-1 (1.4513)	7,7	460	0,70	25	10,0	10,5	220	210	AISI 436
X2CrMoTi18-2 (1.4521)	7,7	430	0,80	23	10,4	10,8	220	210	AISI 444
X2CrTiNb18 (1.4509)	7,7	460	0,60	26	10,0	10,0	220	210	441*
X10CrAlSi25 (1.4762)	7,7	500	1,10	17	---	10,5	220	210	AISI 446
X2CrMoTi29-4 (1.4592)	7,7	440	0,67	17	11,5	---	220	210	29-4C*

#### 2.1.4. Duplex

Estes aços inoxidáveis receberam o nome de “Duplex” pois sua estrutura apresenta duas fases distintas, a austenita e a ferrita, como pode ser visto na Figura 10. Idealmente, foi projetado para conter 50% em peso de cada uma dessas fases em equilíbrio (CHARLES, J., 2014). Eles foram desenvolvidos para atender às aplicações que necessitavam das melhores características tanto dos aços inoxidáveis ferríticos quanto dos austeníticos. Os aços inoxidáveis duplex apresentam propriedades de resistência mecânica melhoradas em relação ao aço ferrítico, boa soldabilidade, ductilidade e conformação, além de alta resistência à corrosão.



Figura 10: Aço inoxidável duplex apresentando ferrita em azul e austenita em marrom claro à marrom escuro. Decapagem eletrolítica dupla; inicialmente em ácido oxálico 10%, em água, seguida de decapagem em hidróxido de sódio 20%, em água. DIC. Fonte: Struers. Disponível em <https://www.struers.com/en/Knowledge/Materials/Stainless-Steel#structure> - THE MAIN CHARACTERISTICS OF STAINLESS STEEL.

Os aços inoxidáveis duplex apresentam, em sua composição, percentuais significantes dos elementos de liga responsáveis pela formação das estruturas austenítica e ferrítica, Níquel, Nitrogênio e Manganês para a austenita, e Cromo e Molibdênio para a ferrita. Como nas ligas de aço inoxidável duplex somente 50% da estrutura austenita precisa ser formada quando comparada a uma liga puramente austenítica, o consumo de Níquel necessário para a austenitização é reduzido. O mesmo é válido para a quantidade de Molibdênio utilizada para a formação da estrutura ferrítica para alguns aços inoxidáveis, classificados como lean-duplex. Nestes casos, os custos das ligas de aço inoxidável duplex são semelhantes ou inferiores aos custos das ligas ferríticas e austeníticas tradicionais (CHARLES, J, 2014 ; Aperam: Stainless Steel – Technical Specifications).

Nas Tabelas 7 e 8 abaixo estão representadas composições típicas de aços inoxidáveis duplex.

Tabela 7: Composição química de alguns dos principais tipos de aço inoxidável austenítico-ferrítico (ou duplex) [from EN 10088] (Traduzida). Fonte: BONIARDI, M.; CASAROLI, A.. Stainless Steels. Politecnico di Milano. Dipartimento di Meccanica. Gruppo Lucefin – Research and Development. 2014.

Designação EN	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	%N	Denominação Sandvik
X2CrNiN23-4 (1.4362)	≤0,03	≤1,00	≤2,00	≤0,035	≤0,015	22,0-24,0	3,50-5,50	0,10-0,60	0,05-0,20	2304
X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462)	≤0,03	≤1,00	≤2,00	≤0,035	≤0,015	21,0-23,0	4,50-6,50	2,50-3,50	0,10-0,22	2205
X2CrNiMoN25-7-4 (1.4410)	≤0,03	≤1,00	≤2,00	≤0,035	≤0,015	24,0-26,0	6,00-8,00	3,00-4,50	0,24-0,35	2507



Tabela 8: Características físicas indicativas de alguns dos principais tipos de aço inoxidável austenítico-ferrítico (ou duplex) [de EN 10088]. Fonte: BONIARDI, M.; CASAROLI, A.. Stainless Steels. Politecnico di Milano. Dipartimento di Meccanica. Gruppo Lucefin – Research and Development. 2014.

Designação EN	Densidade [kg/dm <sup>3</sup> ]	Calor específico à 20°C [J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Resistência elétrica à 20°C [W.mm <sup>2</sup> .m <sup>-1</sup> ]	Condutividade térmica [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Expansão térmica linear [10 <sup>-6</sup> .K <sup>-1</sup> ]		Módulo de elasticidade [GPa]		Denominação Sandvik
					De 20°C à 100°C	De 20°C à 200°C	Até 20°C	Até 200°C	
X2CrNiN23-4 (1.4362)	7,8	500	0,80	15	13,0	13,5	200	186	2304
X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462)	7,8	500	0,80	15	13,0	13,5	200	186	2205
X2CrNiMoN25-7-4 (1.4410)	7,8	500	0,80	15	13,0	13,5	200	186	2507

### 2.1.5. Endurecidos por precipitação (PH)

Esta família é composta por aços inoxidáveis que contém elementos como Cobre, Alumínio, Nióbio ou Titânio, que sofrem endurecimento por precipitação (ASM, 2012). Estes aços foram desenvolvidos com o propósito de melhorar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos aços martensíticos, e são obtidos através de tratamentos térmicos de recozimento. Os aços endurecidos por precipitação podem ser classificados como austeníticos, semi-austeníticos ou martensíticos, e esta classificação é originária da estrutura característica do aço antes do seu primeiro tratamento térmico (BONIARDI, 2014).

Sua microestrutura típica está representada na Figura 11.

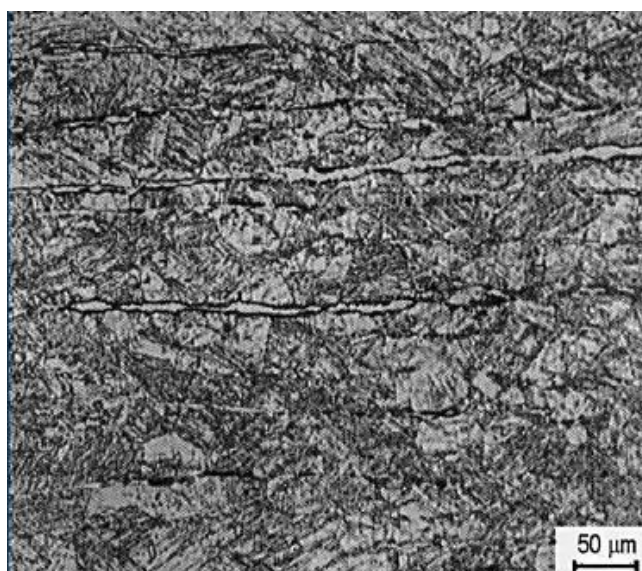


Figura 11: Aço inoxidável endurecido por precipitação 17-7 PH, resfriado e revenido a 510°C. Microscopia ótica evidenciando ferrita em linhas e carbonetos finamente disperso em uma matriz martensítica, ataque Villela. Fonte: Repositório USP. Disponível em [https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4137244/mod\\_resource/content/0/aula09-a%C3%A7o\\_inoxid%C3%A1vel.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4137244/mod_resource/content/0/aula09-a%C3%A7o_inoxid%C3%A1vel.pdf) – Aços inoxidáveis: Tipos, propriedades, microestruturas.

As composições típicas de aços endurecidos por precipitação são apresentadas na Tabela 9 e suas propriedades na Tabela 10. Estes aços recebem a classificação endurecíveis por precipitação, ou *Precipitation Hardenable* (PH)

Tabela 9: Composição química de alguns dos principais tipos de aço inoxidável endurecidos por precipitação (de EN 10088). Fonte: BONIARDI, M.; CASAROLI, A.. Stainless Steels. Politecnico di Milano. Dipartimento di Meccanica. Gruppo Lucefin – Research and Development. 2014.

Designação EN	Nome convencional	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	Outros	Correspondência AISI aproximada
X5CrNiCuNb16-4 (1.4542)	17-4 PH	≤0,07	≤0,70	≤1,50	≤0,040	≤0,015	15,0 17,0	3,50 5,00	≤0,60	1	AISI 630
X7CrNiAl17-7 (1.4568)	17-7 PH	≤0,09	≤0,70	≤1,00	≤0,040	≤0,015	16,0 18,0	6,50 7,80	---	2	AISI 631
X5NiCrTiMoVB25-15-2 (1.4606)	A-286	≤0,08	≤1,00	1,00 2,00	≤0,025	≤0,015	13,0 16,0	24,00 27,00	1,00 1,50	3	AISI 600

Tabela 10: Características físicas indicativas de alguns dos principais tipos de aço inoxidável endurecidos por precipitação (de EN 10088). Fonte: BONIARDI, M.; CASAROLI, A.. Stainless Steels. Politecnico di Milano. Dipartimento di Meccanica. Gruppo Lucefin – Research and Development. 2014.

Designação EN	Common name	Densidade [kg/dm <sup>3</sup> ]	Calor específico à 20°C [J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Resistência elétrica à 20°C [W.mm <sup>2</sup> .m <sup>-1</sup> ]	Condutividade térmica [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Expansão térmica linear [10 <sup>-6</sup> .K <sup>-1</sup> ]		Módulo de elasticidade [GPa]		Correspondência AISI aproximada
						De 20°C à 100°C	De 20°C à 200°C	Até 20°C	Até 200°C	
X5CrNiCuNb16-4 (1.4542)	17-4 PH	7,8	500	0,71	16	10,9	---	200	185	AISI 630
X7CrNiAl17-7 (1.4568)	17-7 PH	7,8	500	0,80	16	13,0	13,5	200	185	AISI 631
X5NiCrTiMoVB25-15-2 (1.4606)	A-286	7,9	460	0,91	14	16,5	16,8	211	200	AISI 600

## 2.2. Processo siderúrgico

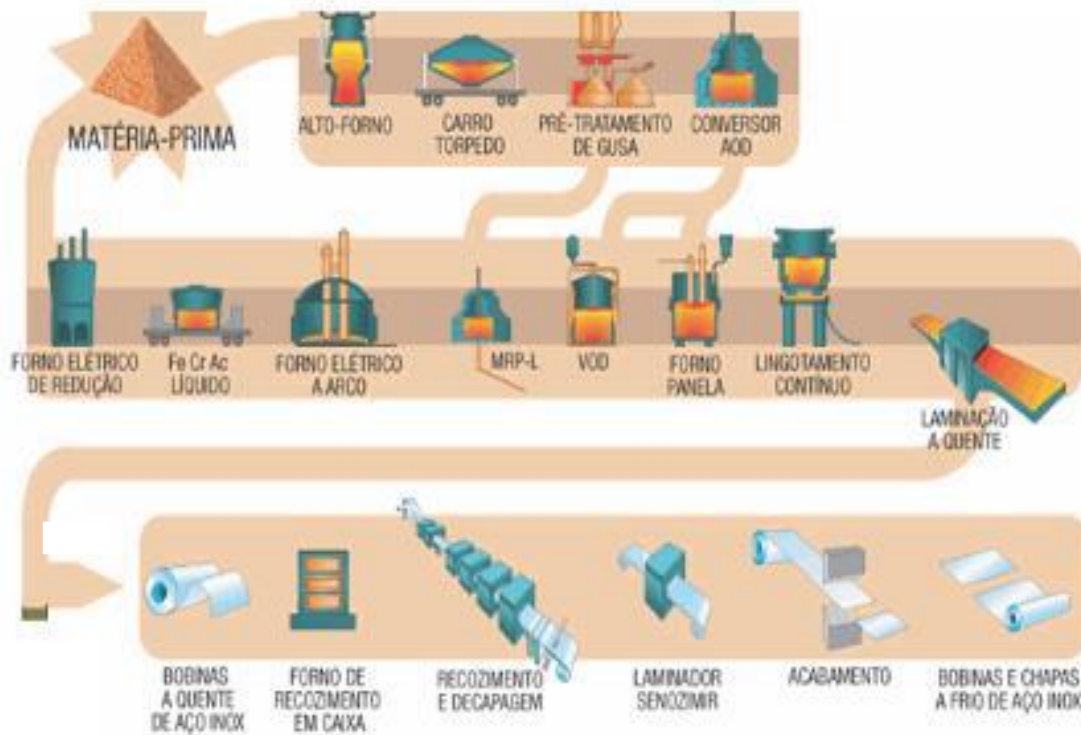


Figura 12: Fluxograma do processo de produção de aço inoxidável da Acesita. Fonte: FERREIRA, J. S. Efeito da fração volumétrica de martensita, formada no resfriamento após recozimento intercrítico, no grau de estriamento, propriedades mecânicas e estampabilidade de um aço tipo AISI 430. Dissertação de mestrado em Metalurgia Física, UFMG. 2005.

A Figura 12, (FERREIRA, J. S., 2005), apresenta resumidamente o fluxograma produtivo da siderúrgica APERAM South America, produtora de aços inoxidáveis localizada na cidade de Timóteo-MG, no Vale do Aço. Pode-se observar as principais etapas do processo, desde a separação das matérias-primas, que variam em composição de acordo com o tipo aço inoxidável desejado como vimos anteriormente, até a etapa final de laminação à quente/frio e subsequentes tratamentos e acabamentos dos aços. A APERAM, atualmente, produz aços inoxidáveis austeníticos, como 201, 304L, 316L e 317L, ferríticos, como 409, 430, 439 e 444, martensíticos, como o 420, e duplex, como o 2304 (lean duplex) e 2205.

A indústria siderúrgica pode utilizar dois tipos principais de matérias-primas, sendo elas o minério de ferro e sucata de aço. De acordo com a matéria-prima utilizada, as siderúrgicas são geralmente separadas em dois grupos: usinas integradas e usinas semi-integradas. As usinas integradas são aquelas que utilizam minério de ferro (também conhecido como ferro primário), material este que será transformado em ferro-gusa por um alto-forno. Este ferro-gusa é a matéria-prima que será convertida à aço. Já as usinas semi-integradas são também conhecidas

como recicladoras de aço, uma vez que utilizam como matéria-prima sucatas de aço, conhecidas como ferro secundário. Além do ferro, a indústria siderúrgica tem como matérias-primas básicas carvão e calcário, fundentes, refratários, entre outros, somados a utilidades industriais e compostos químicos adicionais necessárias para conferir ao aço as propriedades específicas desejadas, por exemplo compostos que contenham Cromo, Níquel e Manganês (MOURÃO, M. B., 2007).

De forma simplificada, pode-se dizer que, além do processamento em alto-forno e pré-tratamentos de gusa, as ligas de aço inoxidável precisam passar por diversas etapas térmicas de conversão, em fornos de características específicas, até chegar às etapas de lingotamento contínuo, onde são produzidas as placas de aço inoxidável, além de etapas posteriores de laminação a quente, laminação a frio, recozimento e decapagem, produzindo chapas/bobinas do aço.

A possibilidade de reutilização de sucata de aço como matéria-prima em usinas semi-integradas o tornam um material mais sustentável em relação ao seu processo “end-to-end”, especialmente se além de sucatas resultantes do próprio processo produtivo também for possível utilizar sucatas obtidas através de logística reversa.

### 3. Aplicações dos aços inoxidáveis na medicina e na indústria farmacêutica

#### 3.1. Normatização

Para que os aços inoxidáveis possam ser utilizados nas suas diversas aplicações, é imprescindível que apresentem composição, propriedades físico-químicas e processos de fabricação adequados. Para que isto seja possível e para garantir que os aços produzidos em diferentes lugares no mundo sigam o mesmo padrão, foram criadas diversas normas, ou *standards*, que determinam exatamente cada método de produção e composição específica de um aço para uma dada aplicação. Especialmente nas indústrias farmacêutica e médica, nas quais a exigência de desempenho é extremamente rígida, estas normas precisam ser seguidas adequadamente para que um aço inoxidável seja aprovado para utilização.

Entre as normas internacionais mais utilizadas encontram-se as normas ASTM (*American Society for Testing and Materials*) e ISO (*International Organization for Standardization*). No Brasil, além das normas internacionais, também são utilizadas como referência as normas do INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia), ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) e Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Uma organização internacional que serve como excelente referência para utilização de materiais em equipamentos industriais com foco em bioprocessos é a ASME (*The American Society of Mechanical Engineers*).

Muitas destas normas referenciam umas às outras, de forma que uma norma ASTM compreenda e referencie uma norma ISO, ou um guia do INMETRO referencie normas ABNT, por exemplo.

Para este trabalho, as referências normativas mais relevantes encontradas foram:

- ASME BPE:2016 (*The American Society of Mechanical Engineers Bioprocess Equipment*), que trata dos requerimentos e componentes sujeitos à processos de esterilização e sanitização, e referencia diversas normas ASTM;
- Regulamentações Anvisa RDC 134 e RDC 301, que são duas das principais resoluções sobre exigências de qualidade para a indústria farmacêutica;

- INMETRO: A guide to Brazil's Medical Device Requirements, que trata do quadro regulatório do Brasil relacionado a equipamentos médicos, e referencia normas próprias somadas às normas da Anvisa e ABNT;
- Diversas normas ASTM associadas à confecção de implantes e equipamentos para uso na medicina.

Abaixo são apresentadas algumas das normas mais utilizadas, entre as inúmeras existentes e específicas para cada aplicação:

### **3.1.1. Normas utilizadas na Medicina (com foco em implantes)**

- ASTM F138-19 - Standard Specification for Wrought 18 Chromium-14 Nickel-2.5 Molybdenum Stainless Steel Bar and Wire for Surgical Implants (UNS S31673)
- ASTM F139-19 - Standard Specification for Wrought 18 Chromium-14 Nickel-2.5 Molybdenum Stainless Steel Sheet and Strip for Surgical Implants (UNS S31673)
- ASTM F621-12 - Standard Specification for Stainless Steel Forgings for Surgical Implants
- ASTM F1079-87 (2014) - Standard Specification for Inserted and Noninserted Surgical Scissors
- ASTM F1314 - Standard Specification for Wrought Nitrogen Strengthened 22 Chromium–13 Nickel–5 Manganese–2.5 Molybdenum Stainless Steel Alloy Bar and Wire for Surgical Implants (UNS S20910)
- ASTM F1350-15 - Standard Specification for Wrought 18Chromium-14Nickel-2.5Molybdenum Stainless Steel Surgical Fixation Wire (UNS S31673)
- ASTM F1586-13 - Standard Specification for Wrought Nitrogen Strengthened 21Chromium-10Nickel-3Manganese-2.5Molybdenum Stainless Steel Alloy Bar for Surgical Implants (UNS S31675)
- ASTM F2181-14 - Standard Specification for Wrought Seamless Stainless Steel Tubing for Surgical Implants

- ASTM F2229-12 - Standard Specification for Wrought, Nitrogen Strengthened 23Manganese-21Chromium-1Molybdenum Low-Nickel Stainless Steel Alloy Bar and Wire for Surgical Implants (UNS S29108)
- ASTM F2581-12 (2017) - Standard Specification for Wrought Nitrogen Strengthened 11Manganese-17Chromium-3Molybdenum Low-Nickel Stainless Steel Alloy Bar and Wire for Surgical Implants (UNS S29225)
- ASTM F543-17 - Standard Specification and Test Methods for Metallic Medical Bone Screws
- ASTM F1357-14 (2019) - Standard Specification for Articulating Total Wrist Implants
- ASTM 2180-17 - Standard Specification for Metallic Implantable Strands and Cables

Avaliando-se as normas ASTM para aplicação na medicina com destaque para implantes, pode-se notar que a maior parte das normas para instrumentos e implantes em aço inoxidável indicam utilizações temporárias, nas quais estes não estarão em contato com o corpo humano e seus fluidos por longos períodos de tempo. Contudo, isto não é uma restrição, visto que há normas para fios de sutura de caráter mais duradouro ou até permanente.

Para comparação, alguns exemplos de normas para implantes cirúrgicos podem ser citados, as quais pode-se perceber que existe uma tendência à utilização de materiais mais caros e nobres como, por exemplo, Titânio e Cobalto. É válido mencionar que nas normas ASTM que tratam de especificações para parafusos ósseos (ASTM F543-17), especificações para implantes articuláveis para punho (ASTM F1357-14) e especificações para fios e cabos metálicos implantáveis (ASTM 2180-17), por sua vez, referenciam majoritariamente normas ASTM relacionadas à implantes cirúrgicos à base de Titânio, Cobalto, Vanádio e Cromo, e poucas normas referentes à implantes/instrumentos específicos em aço inoxidável. As normas acima citadas referentes a utilização de aços inoxidáveis têm foco na utilização em barras e fios (ASTM F138, ASTM F1314, ASTM F1586), sendo que nenhuma delas é mencionada na norma ASTM referente à implantes para punho. Outro ponto que chama atenção é que, nas normas referentes à utilização de ligas metálicas mais nobres, são tratadas aplicações em “implantes cirúrgicos” de forma geral, diferentemente das normas que envolvem aços inoxidáveis que

costumam apontar uma utilização específica como: tesouras, fórceps, afastadores e outros instrumentos que não são implantados permanentemente.

### **3.1.2. Normas utilizadas na Indústria farmacêutica**

As normas ASTM relacionadas à indústria farmacêutica tratam de aspectos de processo produtivo. Normas relativas às questões de qualidade são tratadas mais a fundo pelas RDCs (Resolução da Diretoria Colegiada) da ANVISA e pela ASME BPE, e a definição de materiais para atendimento a estas normas pode ser encontrada de forma especificada no *Pharmaceutical Manufacturing Handbook – Production and Processes*, 2007.

### **3.2. Exigências para utilização dos aços inoxidáveis**

Como discutido no Capítulo 1 deste trabalho, as diversas propriedades dos aços inoxidáveis os tornam materiais extremamente desejáveis para aplicação em diversos setores industriais, seja por suas características termo-mecânicas ou devido a não ser um material de alto custo quando comparado à metais mais nobres e ligas destes, como o titânio. Entretanto, as aplicações médicas e da indústria farmacêutica apresentam exigências muito específicas relacionadas à limpeza e contaminação.

Na medicina, as principais exigências para utilização dos materiais envolvem não só desempenho mecânico diferenciado (normalmente maior resistência mecânica, módulo de elasticidade, torção ou flexão, e resistência à fadiga), além de baixa rugosidade, taxa de permeação e absorção de água, de acordo com a aplicação desejada, como também capacidade de esterilização, biocompatibilidade e bioatividade, sendo esta última uma característica muito desejada em implantes, uma vez que favorece a integração da prótese no corpo (Silva, M. H. P., Apostila de Biomaterias).

Materiais que apresentam biocompatibilidade são aqueles que mesmo quando em contato com, ou dentro do corpo humano, não apresentarão perda de funcionalidade nem causarão reações adversas no paciente (como toxicidade, reações alérgicas) que possam levar à impactos de saúde como morte celular e necrose de tecidos, tumores e inflamações na região do implante (ASM Handbook, 2012). Um material pode ser classificado como bioativo se for



capaz de interagir com os tecidos em seu entorno e promover crescimento e fixação celular, regeneração de tecidos, fixação e aceitação de implantes.

Com base em referências como o ASM Handbook, 2012, Nickel Magazine, 2010 & 2017 e Environment and Human Health Series, 2009 é possível concluir que aplicações médicas apresentam diversas exigências de desempenho dos materiais utilizados em seus vários setores, sendo uma das principais e geralmente a mais aparente, a necessidade de elevados níveis de higienização aos quais estes devem ser submetidos. Facilidade e capacidade de limpeza de materiais são características básicas dentre as muitas exigidas, e isto se deve ao fato de ser imprescindível para prevenir a contaminação das pessoas envolvidas, sejam elas profissionais da área da saúde ou os próprios pacientes, isso por conta das instalações, equipamentos e aparelhos. Somando as informações obtidas destas referências às informações apresentadas por fabricantes de aços inoxidáveis, como a Marlin Steel Wire e a APERAM, percebe-se que, apesar de muitos aparatos encontrados em ambientes médicos ainda serem feitos de plástico (ou até mesmo madeira), como por exemplo: seringas, canudos de sucção de saliva e abaixadores de língua, sendo estes prontamente descartados após o uso, a maioria dos instrumentos encontrados em uma clínica, hospital e especialmente salas de cirurgia são usados de forma constante até que apresentem algum tipo de dano que impeça a continuidade do uso. Exemplos dessa prática são: suportes de soro e medicações intravenosas, bandejas e instrumentos médicos (ASM Handbook, 2012; Nickel Magazine, 2010 & 2017; Environment and Human Health Series, 2009; Marlin Wire). Esta necessidade de higiene na área médica sempre foi evidente, porém se tornou muito mais nítida para a sociedade em meio à pandemia de COVID-19. Um dos procedimentos de limpeza de superfícies mais comuns de combate à COVID-19 é a realizada com álcool 70% devido à rapidez e praticidade. Entretanto, a maioria dos instrumentos médicos precisam passar por processos de desinfecção/esterilização muito mais agressivos e efetivos, que envolvam altas pressões e temperaturas, como o processo de autoclavação, ou imersão em soluções próprias para limpeza, pois apresentam contaminação biológica.

De acordo com o site The World Bank, acerca da expectativa de vida da população mundial nas últimas décadas, com a publicação “Aço inoxidável – Benefícios para as pessoas da 3ª idade” da Abinox e com o ASM Handbook, 2012, é possível associar o aumento da expectativa de vida aos avanços tecnológicos na medicina e indústria farmacêutica, em relação a procedimentos médicos, instrumentação e robótica, e pesquisas contínuas sobre fármacos, fatos que vêm sendo cada vez mais divulgados e evidentes nas mídias.

Com as pessoas chegando a idades cada vez mais avançadas, doenças reumáticas como artrite e artrose, além de osteoporose e osteopenia, terminam por afligir um maior número de pessoas. Na maioria dos casos, tratamentos à base de medicações são os indicados para tratar destas enfermidades, porém, em algumas situações nas quais os danos aos ossos e articulações já não apresentam mais solução, a intervenção cirúrgica para substituição de partes muito danificadas do corpo pode ser necessária. Outro caso de destaque é referente à saúde dentária que, com o passar dos anos, também pode ser prejudicada, com decaimento dos dentes e muitas vezes necessidade de reconstruções ou remoções totais. Diante disto, o desenvolvimento da tecnologia de uso de materiais metálicos em implantes e próteses, dentárias e corporais, somado a pinos de sustentação, tornou-se cada vez mais necessário para atender à demanda (ASM Handbook, 2012).

Os implantes corporais para substituição de ossos e juntas são considerados como uma das maiores conquistas na área de artroplastia e para pacientes com maiores limitações de movimento, sendo a forma mais indicada para aliviar dores e auxiliar a mobilidade por tempo prolongado. Já os implantes e próteses dentários apresentam uma particularidade quando comparados aos implantes ósseos: geralmente têm contato com o tecido interno da gengiva, com os tecidos externos e com o ambiente interior da boca, onde estão sujeitos ao contato com alimentos, bebidas e saliva. Por conta disto, para garantir sua integridade por um maior período, a escolha do material utilizado para a confecção das próteses precisa ser feita cuidadosamente (ASM Handbook, 2012).

De acordo com ASM Handbook, 2012, Nickel Magazine, 2010 & 2017 e Environment and Human Health Series, 2009, é possível concluir que a escolha dos materiais a serem utilizados na confecção destes implantes leva em consideração alguns fatores chave, como a biocompatibilidade em relação ao ambiente onde será utilizado, por exemplo: dentro da boca, dentro do corpo em substituição à um osso como o fêmur, em substituição à uma junta como a da bacia, ou apenas como pino de sustentação temporário após um procedimento cirúrgico. Junto à questão de biocompatibilidade, a localização do implante vai impactar diretamente na escolha do material, uma vez que é necessário levar em conta todo o impacto mecânico que será causado nessa região. Por exemplo, um implante de substituição de joelho sofrerá muito mais impacto por movimentação e atrito do que um pino de sustentação utilizado em uma cirurgia de um osso longo fraturado, que precisará suportar maior carga sem que a fratura ocorra novamente. Outra propriedade extremamente importante a ser verificada é a capacidade de conformação do material que será utilizado, uma vez que a confecção de próteses de geometrias

complexas é necessária. É imprescindível que a seleção do material seja realizada de maneira muito criteriosa, para evitar casos nos quais a prótese quebre por falha mecânica, ou sofra processo corrosivo, levando à liberação de substâncias nocivas para o paciente, por conta de sua biocompatibilidade não ser adequada. Os aços inoxidáveis se apresentam como uma boa opção, pois na maioria dos casos atendem à estas exigências.

A literatura como um todo indica que a indústria farmacêutica, assim como a médica, possui exigências de limpeza, durabilidade, resistência à corrosão e comportamento inerte de suas instalações compatíveis com os padrões exigidos pelas indústrias alimentícias e de bebidas. Nos processos industriais farmacêuticos, a contaminação das matérias primas e produtos finais, por conta de degradação das linhas por processos corrosivos ou deficiência nos processos de limpeza aplicados, não é uma situação aceitável. Diferentemente da indústria médica, na qual a bioatividade é uma propriedade desejada, na indústria farmacêutica o mesmo não é verdade, e os materiais desenvolvidos já estão mais consolidados no mercado e dentro da própria indústria. A revista *Environment and Human Health Series*, 2009, por exemplo, fala sobre exigências de qualidade e aponta a utilização de materiais como os aços inoxidáveis, que mantêm um comportamento inerte excelente sob condições agressivas, resistindo à corrosão por soluções salinas e ácidas e que ainda possuem excelentes propriedades termomecânicas enquanto apresentam custo moderado dentro desta indústria.

Os materiais selecionados precisam sempre estar de acordo com as exigências dos órgãos reguladores da saúde e produção de fármacos. No caso do Brasil, sendo o órgão regulador a Anvisa, há necessidade de atendimento às RDCs e ao SQF (Sistema de Qualidade Farmacêutico).

No caso da indústria farmacêutica, a necessidade de esterilidade e limpeza não se aplica somente a instrumentos encontrados dentro da indústria, de acordo com a RDC 134 da Anvisa, como também em toda sua infraestrutura no que concerne a: tubulações, tanques de armazenagem e mistura, reatores, válvulas, refrigeradores e câmaras criogênicas, bombas, sistemas de trocadores de calor e unidades de depuração (Figuras 13 e 14). O *Pharmaceutical Manufacturing Handbook – Production and Processes*, por SHAYNE, C. G., 2007, apresenta uma visão profunda sobre o processo farmacêutico, suas características e exigências, e aponta os aços inoxidáveis como sendo os principais materiais utilizados nas unidades de processamento.



Figura 13: Planta industrial farmacêutica construída em aço inoxidável. Fonte: ME Tenders. Disponível em [https://metenders.com/project\\_cms/project/pharmaceutical-manufacturing-plant-project](https://metenders.com/project_cms/project/pharmaceutical-manufacturing-plant-project).



Figura 14: Tubulação em aço inoxidável para indústria farmacêutica. Fonte: Marlin Wire. Disponível em <https://www.marlinwire.com/blog/stainless-steel-vs.-plastic-piping-for-pharmaceutical-industry>

As diversas famílias de aços inoxidáveis disponíveis no mercado permitem que sua seleção seja precisa e de acordo com as características da produção da indústria farmacêutica em questão, como o regime de limpeza da planta industrial e dos agentes de limpeza utilizados. Desta forma, é possível otimizar a durabilidade das instalações, garantindo-se que as matérias-primas e produtos obtidos se manterão íntegros e sem contaminações, normalmente causadas por degradação das instalações e dos equipamentos, durante todo o processo produtivo.

### 3.3. Aços Inoxidáveis na Medicina

Anteriormente neste trabalho discorreu-se sobre instrumentos, implantes e outras ferramentas e estruturas que são utilizadas na medicina, e que muitas vezes podem ser produzidas a partir de aços inoxidáveis, porém, é também importante mencionar alguns equipamentos utilizados para a prática médica. Com a modernização das técnicas utilizadas em exames, cirurgias e tratamentos, muitos equipamentos foram desenvolvidos para auxiliar os profissionais de saúde em suas tarefas, de forma a diagnosticar e sanar as enfermidades que afligem os pacientes da maneira mais eficiente e indolor possível. Alguns exemplos muito conhecidos de equipamentos são os de diagnóstico por Ressonância Magnética, cujo equipamento é apresentado na Figura 15, e o equipamento utilizado em cirurgias minimamente invasivas, que está representado na Figura 16, com várias peças e partes feitas em aço inoxidável austenítico (Willis MRI Safety, 2009).



Figura 15: Equipamento de ressonância magnética. Os aços inoxidáveis são utilizados na estrutura interna do equipamento.

Fonte: Richet Ressonância Magnética. Disponível em <https://www.richet.com.br/clientes/novidades/o-que-e-e-para-que-serve-ressonancia-magnetica/>.



Figura 16: Equipamento de cirurgia robótica para cirurgia minimamente invasiva (CMI). Fonte: Revista online: Nickel Magazine – Healthcare. Nickel Institute.

Os aços inoxidáveis se mostram uma excelente escolha para diversas das aplicações citadas acima, especialmente em relação ao custo. Estes aços apresentam propriedades variadas e são desenvolvidos com composições específicas para se adequarem às mais diversas exigências.

Para que os aços inoxidáveis possam realmente exercer funções como biomateriais, é necessário garantir que contaminantes dos processos de produção dos mesmos não reduzam sua resistência à corrosão. Uma forma efetiva de garantir que suas funcionalidades sejam preservadas é através da utilização de técnicas de passivação específicas que promovam eliminação dos contaminantes após a confecção final da peça. Isso pode ser feito por meio de limpeza da superfície, seguida de imersão em soluções oxidantes como o  $\text{HNO}_3$ , diluído, ou em solução com sais oxidantes para potencialização do efeito. Desta forma, os resquícios de produção deixados na superfície das peças são dissolvidos e é garantida uma camada passiva mais uniforme e em seu melhor estado (ASM Handbook, 2012).

Os aços inoxidáveis austeníticos são os mais utilizados na indústria médica. Quando se fala próteses, equipamentos, instrumentos cirúrgicos e aparelhagens de salas de exames e salas de cirurgias, estes aços têm a preferência. Isto se deve à excelente propriedade de resistência a corrosão e à adequação às exigências de esterilização necessárias para a medicina, de acordo com as normas existentes. Técnicas de passivação final são aplicadas às peças finais para

garantir a eficácia da proteção contra a corrosão, sendo uma das mais utilizadas a passivação em solução 20% v/v de HNO<sub>3</sub>. No caso dos aços inoxidáveis da série 3XX utilizados em procedimentos cirúrgicos, o processo de passivação é realizado de acordo com a norma ASTM F 86. Além da resistência à corrosão, as excelentes propriedades de ductilidade, conformação e soldagem também são levadas em consideração.

De acordo com os estudos realizados a partir de ASM Handbook, 2012; Nickel Magazine, 2010 & 2017 e BONIARDI, 2014, outra propriedade crucial para aplicação dos aços inoxidáveis austeníticos é o fato destes serem não-magnéticos. São extremamente adequados como materiais de construção de equipamentos que não podem sofrer interferência magnética em determinadas partes do sistema e/ou construção, uma vez que estas interferências podem apresentar efeitos deletérios para o funcionamento, podendo gerar resultados incorretos ou afetar de forma negativa o paciente tratado. Os equipamentos de Ressonância Magnética e robôs utilizados em procedimentos cirúrgicos são exemplos relacionados à aplicação de aços inoxidáveis austeníticos. Para que esses equipamentos sejam considerados seguros, é imprescindível que não ocorra formação de áreas magnéticas no aço, devido à tratamentos térmicos incorretos ou trabalho mecânico “à frio” e conseqüente formação de martensita na estrutura do aço. Esta característica dos aços inoxidáveis austeníticos também é crítica quando se pensa na utilização como material para próteses e implantes. Isto se deve ao fato de pacientes que possuem estes implantes poderem ser submetidos a procedimentos de ressonância magnética ou que envolvam a utilização de Raios-X. Desta forma, para garantir a segurança destas pessoas, somente materiais não-ferromagnéticos podem ser utilizados na confecção de implantes. Isto se torna evidente quando se pensa nos procedimentos padrão de segurança que exigem que pacientes que serão submetidos a qualquer destes exames mencionados, entre outros, retirem quaisquer objetos metálicos que tenham no corpo como: anéis, relógios, cordões, brincos e piercings.

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam uma boa relação custo-benefício, quando avaliado junto a metais nobres, como o titânio por exemplo, para utilização em implantes. Além de um processo produtivo que não é extremamente oneroso, quando comparado a outros materiais, as técnicas de conformação de peças também são convencionais, devido às excelentes propriedades de ductilidade e conformação. Alguns exemplos de aplicações dos aços inoxidáveis austeníticos podem ser apresentados (ASM Handbook, 2012; Nickel Magazine, 2010 & 2017; Environment and Human Health Series, 2009):

- Cânulas dentais, nasais, para traqueostomia, entre outras;
- Bandejas dentais para confecção de dentaduras e moldes de arcada dentária;
- Pinos guia para cirurgias;
- Fios guia para cirurgias;
- Fios de sutura para esterno;
- Fios Kirschners para fixação óssea (Kirschners Wires);
- Agulhas hipodérmicas;
- Esterilizadores a vapor;
- Afastadores torácicos, para cirurgias cardíacas;
- Implantes dentais;
- Bandejas para autoclavagem de materiais e vidrarias;
- Câmaras criogênicas e aparelhos utilizados para manipulação nestas temperaturas.

Dos exemplos apresentados, aqueles que não estão relacionadas à implantes cirúrgicos ou dentais podem ser produzidos utilizando aços inoxidáveis austeníticos conhecidos como comerciais ou de aplicações diversas, como o aço inoxidável ASTM A240 316L (ASM Handbook, 2012; Nickel Magazine, 2010 & 2017 e Environment and Human Health Series, 2009), pois apresentam desempenho adequado e atendem aos requisitos necessários para aplicações médicas de curto período, ou transientes. Por sua vez, quando se deseja confeccionar implantes, pinos, fios, entre outros, que necessitam de contato ou imersão no corpo humano por períodos prolongados de tempo, ou até mesmo permanentes, os aços inoxidáveis utilizados devem atender à critérios de produção diferenciados para garantir que suas propriedades se mantenham mesmo quando submetidos à meios considerados agressivos, como: sangue, fluidos salinos, temperaturas acima da temperatura ambiente, impacto e atrito mecânico.





Figura 17: Implantes ósseos, feitos em aço inoxidável 316 LVM, aço adequado para produção de implantes. Fonte: Nickel Magazine – Healthcare – Nickel Institute, NICKEL, VOL. 32, NO. 3, 2017

Dentre os aços inoxidáveis austeníticos utilizados na medicina, o mais adequado para a produção de implantes é o aço 316LVM (ASM Handbook, 2012), como mostrado na Figura 17. Apesar de ser muitas vezes confundido com o aço 316L e referenciado por este nome, quando mencionado em sua aplicação em implantes cirúrgicos, o 316LVM é o único que é de fato adequado e aceito para a confecção deste tipo de prótese. O aço inoxidável 316LVM é semelhante ao 316L em relação ao seu baixo teor de Carbono, porém, o primeiro passa por um processo de produção chamado de refusão à vácuo (*low carbon vacuum remelted*) (ASM Handbook, 2012). De acordo com os estudos de Weldon et al., referenciados no ASM Handbook, o aço inoxidável 316LVM apresenta maior resistência à corrosão que o aço inoxidável 316L quando submetidos à ensaios em líquidos de composição e pH semelhantes aos fluidos do corpo humano. O aço 316LVM, é muitas vezes denominado pelas normas internacionais como Fe-18Cr-14Ni-2,5Mo, e suas principais propriedades físicas e mecânicas de interesse estão apresentadas nas Tabelas 11 e 12 (ASM Handbook, 2012). Adicionalmente às informações do ASM Handbook, é possível notar que as normas ASTM como ASTM F2229 e ASTM F2581 tratam da utilização de aços inoxidáveis com baixo teor de nitrogênio e níquel, mas que outras ASTM mencionam especificamente o aço inoxidável 316LVM (Fe-18Cr-14Ni-2,5Mo), como a ASTM F138, ASTM F139, ASTM F1350 e ASTM F2257. Isto é uma comprovação de que este é o tipo de aço mais adequado dentre os aços inoxidáveis austeníticos tradicionais para utilização em implantes cirúrgicos.

Observa-se que o ASM Handbook indica Fe-17Cr-14Ni-2.5Mo como composição geral para o aço inoxidável 316L, entretanto, ao confrontar-se esta especificação com as ofertadas

para este mesmo aço inoxidável por empresas como APERAM, Outokumpu, EuroInox e Sandvik, percebe-se que o 316L (EN 4404) comercial convencional apresenta composição Fe-17Cr-10Ni-2Mo. A composição Fe-17Cr-14Ni-2.5Mo é utilizada por estes fabricantes para o 316L (EN 4435), que é um aço inoxidável alternativo de especificações superiores. Contudo, utilizando-se como base as informações do ASM Handbook, ao comparar-se as propriedades físicas dos aços inoxidáveis 316L e 316LVM nota-se que não há diferença nas propriedades de densidade, calor específico e resistividade elétrica, e que no 316LVM há uma pequena variação em relação à condutividade térmica e um suave aumento no coeficiente de expansão térmica. Já as propriedades mecânicas dos materiais são significativas, e pode-se observar que o 316LVM possui resistência à tração e resistência à deformação superiores às do 316L, o que indica que este material apresentaria melhor desempenho como um implante, que não pode se deformar com o uso, por exemplo.

Tabela 11: Propriedades físicas dos aços inoxidáveis 316LVM (Fe-18Cr-14Ni-2.5Mo) e 316L (Fe-17Cr-14Ni-2.5Mo) (Traduzida e adaptada). Fonte: ASM Handbook.

<b>Propriedades físicas</b>		
<b>Propriedade</b>	<b>Fe-18Cr-14Ni-2.5Mo (316LVM)</b>	<b>Fe-17Cr-14Ni-2.5Mo (316L)</b>
<b>Densidade</b>	8030 kg/m <sup>3</sup>	8030 kg/m <sup>3</sup>
<b>Calor específico</b>	461–502 J/kg K	461–502 J/kg K
<b>Condutividade térmica</b>	13,8–16,4 W/m K	14,5–16,3 W/m K
<b>Coeficiente de expansão térmica</b>	16,9–18,7 $\mu$ strain/ C	15,8–18,2 $\mu$ strain/ C
<b>Resistividade elétrica</b>	72,4–96,4 m $\Omega$ cm	72,4–96,4 m $\Omega$ cm
<p>As propriedades físicas para Fe-18Cr-14Ni-2.5Mo foram resumidas a partir dos seguintes graus específicos do fabricante: ASTM F1350 (18Cr-14Ni-2.5Mo), ASTM F138 (18Cr-14Ni-2.5Mo), ASTM F139 (18Cr-14Ni- 2.5Mo), Carpenter BioDur 316LS, Fort Wayne 316LVM, Sandvik Bioline 316LVM.</p> <p>As propriedades físicas para Fe-17Cr-14Ni-2.5Mo foram resumidas a partir dos seguintes graus específicos do fabricante: AK Steel 316L, Allegheny Ludlum Type 316L, Allvac Ultra-High-Purity 316L, ASTM F1350 (18Cr-14Ni-2.5Mo), ASTM F138 (18Cr-14Ni-2.5Mo), ASTM F139 (18Cr-14Ni- 2.5Mo), Carpenter 316L-SCQ.</p> <p>Fonte: ASM Handbook.</p>		

Tabela 12: Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis 316LVM (Fe-18Cr-14Ni-2.5Mo) e 316L (Fe-17Cr-14Ni-2.5Mo) (Traduzida e adaptada). Fonte: ASM Handbook.

<b>Propriedades mecânicas</b>		
<b>Propriedade</b>	<b>Fe-18Cr-14Ni-2.5Mo (316LVM)</b>	<b>Fe-17Cr-14Ni-2.5Mo (316L)</b>
Resistência à tração	496–1340 MPa	341–1000 MPa
Módulo de Young	192–201 GPa	192–201 GPa
Deformação	7,9–45,6%	22,3–57,7%
Dureza Rockwell B	86,3–94,4	78,9–80,1
Dureza Rockwell C	23,1–42,9	36
Razão de Poisson	0,265–0,275	0.265–0.275
Resistência à deformação (limite de elasticidade)	146–998 MPa	22,8–767 MPa
<p>As propriedades mecânicas para Fe-18Cr-14Ni-2.5Mo foram resumidas a partir dos seguintes graus específicos do fabricante: ASTM F1350 (18Cr-14Ni-2.5Mo), ASTM F138 (18Cr-14Ni-2.5Mo), ASTM F139 (18Cr-14Ni -2,5Mo), Carpenter BioDur 316LS, Fort Wayne 316LVM, Sandvik Bioline 316LVM.</p> <p>As propriedades mecânicas para Fe-17Cr-14Ni-2.5Mo foram resumidas a partir dos seguintes graus específicos do fabricante: AK Steel 316L, Allegheny Ludlum Type 316L, Allvac Ultra-High-Purity 316L, ASTM F1350 (18Cr-14Ni-2.5Mo), ASTM F138 (18Cr-14Ni-2.5Mo), ASTM F139 (18Cr-14Ni- 2.5Mo), Carpenter 316L-SCQ.</p>		

As figuras de 18 a 20 mostram algumas das aplicações nas quais os aços inoxidáveis austeníticos podem ser encontrados na medicina.

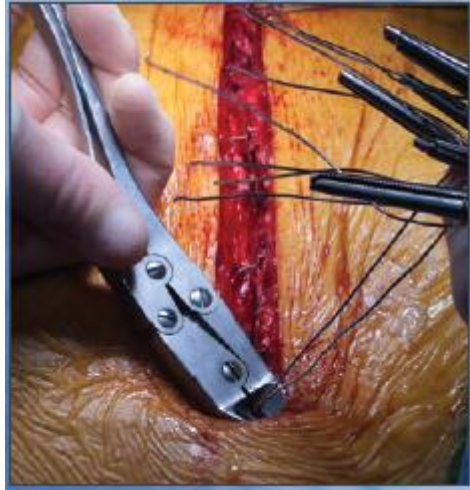


Figura 18: Fios de sutura para cirurgia de esterno, feitos em aço inoxidável 316L. Fonte: Nickel Magazine – Healthcare – Nickel Institute. NICKEL, VOL. 32, NO. 3, 2017

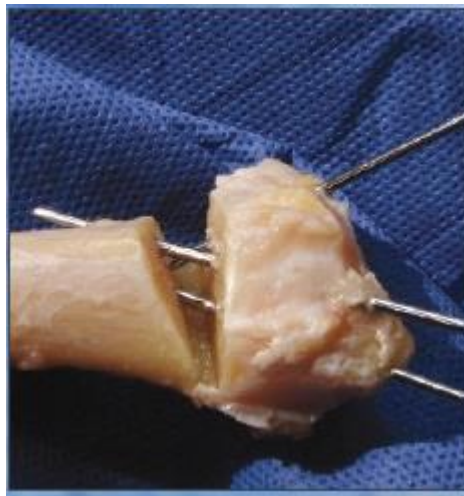


Figura 19: Kirschners Wires (K-wires) para fixação óssea, feitos em aço inoxidável 316L. Fonte: Nickel Magazine – Healthcare – Nickel Institute. NICKEL, VOL. 32, NO. 3, 2017



Figura 20: Afastadores cirúrgicos, feitos em aço inoxidável austenítico. Fonte: Teleflex. Disponível em <https://www.teleflexsurgicalcatalog.com/pilling/product/165137-extra-wire-lateral-blades-only-for-improved-balfour-retractor>

Além dos aços inoxidáveis austeníticos, na medicina são também utilizados os aços martensíticos e endurecidos por precipitação. Estes aços inoxidáveis são especialmente procurados para aplicações que necessitam de alta dureza e/ou propriedades de corte de alta precisão, associada à resistência à corrosão.

Devido à resistência à corrosão dos martensíticos mais comuns comercialmente ser considerada adequada para ambientes pouco agressivos, a utilização destes aços se dá principalmente em instrumentos que não estarão em contato prolongado com os fluidos do corpo humano. De forma geral, os aços martensíticos comerciais, devido às suas características de soldagem, conformação e ductilidade não se mostrarem tão boas quanto as dos austeníticos, não costumam ser utilizados na confecção de peças e instrumentos que possuam geometrias mais complexas. São normalmente aplicados na produção de peças cujos formatos sejam simples, como hastes e lâminas, e que exijam elevada tensão de ruptura, ou seja, que não quebrem quando submetidos a forças moderadas, como por exemplo, a força exercida para cortar tecidos musculares e ossos.

Já os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação, que apresentam estrutura final majoritariamente martensítica, também são muito utilizados na medicina em aplicações como parafusos e peças utilizadas em procedimentos cirúrgicos ósseos (Figura 21), porém, apresentam propriedades de resistência à corrosão superiores. As aplicações mais tradicionais

dos aços inoxidáveis martensíticos na medicina estão associadas a instrumentos dentais e cirúrgicos como: bisturis, serras e cutelos cirúrgicos, tesouras, pinças, agulhas de sutura, espátulas, cinzéis, brocas, fórceps, alicates, entre outros (Figuras 22, 23 e 24). (ASM Handbook, 2012; Nickel Magazine, 2010 & 2017; Environment and Human Health Series, 2009).



Figura 21: À esquerda, aço inoxidável Custom 465 da Carpenter Technology utilizado em parafusos médicos canulados produzidos por Veridian Medical. À direita, punção óssea confeccionada em aço inoxidável 465 da Carpenter Technology utilizadas como parte de enxertos ósseos. Fonte: Technical Spotlight – Medical Device OEMs – Take Advantage of Custom 465 Age Hardenable. ADVANCED MATERIALS & PROCESSES. March, 2011.



Figura 22: Instrumentos cirúrgicos (Tesoura, Bisturi, Pinça) feitos em aço inoxidável martensítico. Fonte: <https://www.vectormedical.com/pages/custom-surgical-blades-specialty-medical-knives>



Figura 23: Instrumentos odontológicos produzidos em aço inoxidável martensítico. Fonte: Stainless Steel – When Health Comes First. Euro Inox. Environment and Human Health Series, Volume 2.

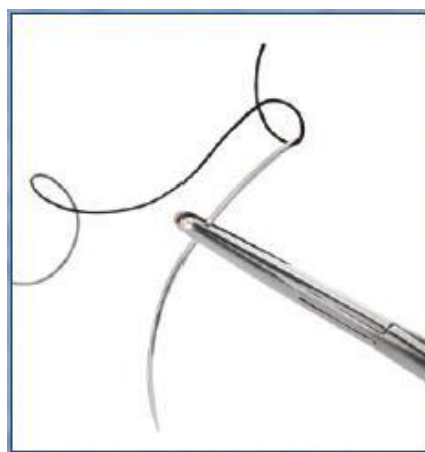


Figura 24: Agulha de sutura em aço inoxidável martensítico UNS S45500 (455/470). Fonte: Nickel Magazine – Healthcare – Nickel Institute. NICKEL, VOL. 32, NO. 3, 2017

Os aços inoxidáveis ferríticos, em contrapartida aos aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos/endurecidos por precipitação, e junto aos aços inoxidáveis duplex, não apresentam muitas aplicações diretas na medicina.

O aço inoxidável ferrítico não é utilizado diretamente em instrumentos médicos e tem sua presença em meio à estrutura hospitalar e suas instalações. É possível encontrar esse material nos bastidores de clínicas e hospitais, em forma de pias (Figura 25), revestimentos de elevadores e materiais estruturais como escadas (Figura 26) (Abinox - ISSF).



Figura 25: Pia hospitalar, feita em aço inoxidável ferrítico. Fonte: AFC Inox. Disponível em:

<https://www.afcinox.com.br/pia-inox-hospitalar>



Figura 26: Escada com piso confeccionado em aço inoxidável ferrítico, para uso pela terceira idade. Fonte: Aço inoxidável – Benefícios para as pessoas da 3ª idade. Abinox – Associação Brasileira do Aço Inoxidável. ISSF – International Stainless Steel Forum.

Os aços inoxidáveis Duplex são encontrados na medicina em aplicações que possuem exigências de resistência à corrosão e alta resistência mecânica, por isso, podem ser encontrados na confecção de elevadores, cadeiras de rodas e higiênicas (Figura 27), além de suportes e apoios para elevados pesos (Figura 28), também chamados de aplicações bariátricas (Abinox – ISSF).





Figura 27: Cadeira higiênica feita em aço inoxidável. Fonte: Fonte: Aço inoxidável – Benefícios para as pessoas da 3ª idade. Abinox – Associação Brasileira do Aço Inoxidável. ISSF – International Stainless Steel Forum.



Figura 28: Suportes para aplicações bariátricas em aço inoxidável. Fonte: Fonte: Aço inoxidável – Benefícios para as pessoas da 3ª idade. Abinox – Associação Brasileira do Aço Inoxidável. ISSF – International Stainless Steel Forum.

### **3.4. Aços Inoxidáveis na Indústria Farmacêutica**

Os processos farmacêuticos fazem parte de um mercado antigo e extremamente consolidado, sendo a indústria farmacêutica considerada conservadora perante outras quando o assunto é o material a ser utilizado em infraestrutura e equipamentos. Majoritariamente, sua construção é baseada nos aços inoxidáveis austeníticos 304L e 316L, devido a suas propriedades apresentarem desempenho satisfatório em diversas aplicações, aliado ao fato de serem materiais de grande disponibilidade comercial e de custo moderado (WHITCRAFT, P. K., 2006).

Na indústria farmacêutica, os aços inoxidáveis austeníticos são, da mesma forma que na indústria médica, tradicionalmente os aços mais utilizados de acordo com os resultados obtidos durante as pesquisas nesse trabalho. Como apresentado no capítulo 2 deste trabalho, isto pode ser associado principalmente ao fato de apresentarem as melhores propriedades de resistência à processos corrosivos dentro os tipos de aços inoxidáveis mais comuns disponíveis comercialmente. Estes aços são utilizados preferencialmente em tubulações, tanques de mistura e de estocagem, além de equipamentos de processo que não estejam submetidos a condições de operação extremamente severas, como teor de cloreto e temperaturas muito elevados.

Além dos elementos estruturais, pequenos objetos utilizados principalmente nas áreas laboratoriais da indústria, como bandejas, suportes para tubos de ensaio, e outros materiais autoclaváveis são produzidos utilizando-se aço inoxidável austenítico (Figura 29).

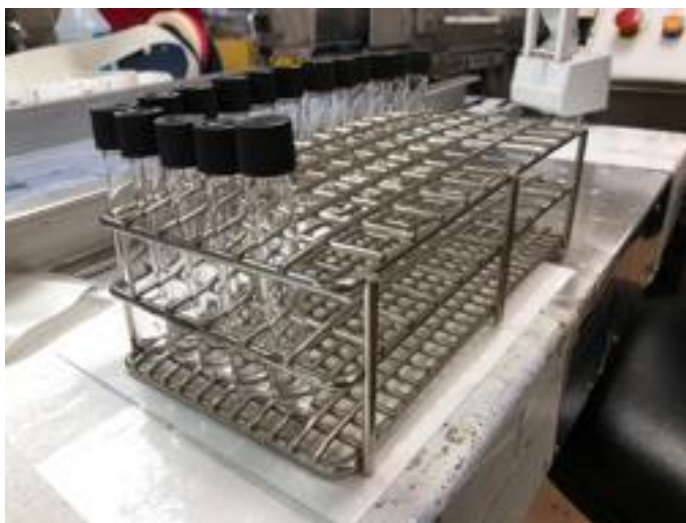


Figura 29: Suporte para autoclavação em aço inoxidável austenítico 304L. Fonte: Marlin Wire. Disponível em: <https://www.marlinwire.com/blog/improving-autoclave-medical-sterilization-methods-with-stainless-steel>

Os equipamentos farmacêuticos são, em sua maioria, constituídos de aços inoxidáveis da família 3XX, ou seja, são austeníticos (SHAYNE, C. G., 2008). Em alguns casos específicos aços superausteníticos como o AL-6XN e duplex como o 2205 também podem ser encontrados (WHITCRAFT, P. K., 2006).

A preferência pelos aços 304 e 304L geralmente está relacionada à instrumentos e estruturas que não estão em contato direto com as matérias-primas e produtos, sendo então os materiais preferenciais para estruturas de suporte à operação e revestimentos. Por outro lado, as aplicações onde o contato entre o aço inoxidável e as matérias-primas e produtos é inevitável,

a preferência de utilização é direcionada para os aços 316 e 316L. Estes dois aços possuem um teor superior de molibdênio em suas composições, tornando-se desta forma mais duráveis e resistentes a processos corrosivos, especialmente por pites e frestas. Por este motivo, estes aços inoxidáveis também são mais adequados do que o 304 e o 304L para aplicações em meios salinos ou que contenham presença de ácido sulfúrico (Environment and Human Health Series, 2009). A Tabela 13 apresenta o comparativo entre algumas ligas, entre elas o aço inoxidável Duplex 2205, o aço inoxidável superaustenítico AL-6XN, de composição aproximada Fe-22Cr-25Ni-7Mo, e a liga C-276, também chamada de Hastelloy, que é uma liga metálica de Ni-Cr-Mo com uma camada de revestimento em Tungstênio. A liga C-276 é utilizada como base de comparação com outros tipos de ligas.

Tabela 13: Valores característicos de corrosão típicos para materiais de construção na indústria farmacêutica (Traduzida).  
Fonte: WHITCRAFT, P. K. Material Issues in the Pharmaceutical Industry. 2006.

Liga	UNS N°	Pitting resistance equivalent number (PREN) (a)	Temperatura crítica de pitting (b), °C	Temperatura crítica de fissura (c), °C	Fratura por corrosão sob tensão, em fervura à 25% de NaCl
304L	S30403	19,8	0 (d)	<3	Fratura em <72h
316L	S31603	24,9	15	3	Fratura em <72h
2205	S32205	37,6	40	17	Resiste
AL-6XN	N08367	47,2	80	43	Resiste
C-276	N10276	65,0	>110	75	Resiste

(a) Utilizando  $PREN = \%Cr + 3,3.\%Mo + 30.\%N$ . (b) ASTM Standard G 48, método C, teste de temperatura crítica de pitting. (c) ASTM Standard G 48, método D, teste de temperatura crítica de fissura. (d) Valor estimado.

A utilização dos aços inoxidáveis martensíticos é relativamente limitada na indústria farmacêutica. Estes aços podem ser encontrados em instrumentos de corte utilizados durante o processo ou nos testes laboratoriais do controle de qualidade de produtos, porém, em aplicações estruturais e em equipamentos sua presença não é comum. Apesar de este tipo de aço não estar muito presente na infraestrutura da indústria farmacêutica ou em seus equipamentos, de acordo com a Revista do Aço, Revista Pesquisa da FAPESP, Revista RPA News – Cana & Indústria, e o site da Abinox (Associação Brasileira do Aço Inoxidável) recentemente ele vem sendo

utilizado em outras indústrias, em especial em equipamentos de recebimento de cana-de-açúcar na indústria sucroalcooleira, devido à suas excelentes propriedades de resistência à abrasão, somadas à resistência à corrosão. Como mencionado anteriormente, a indústria farmacêutica não tem uma tendência muito proativa a mudar seus materiais de construção, entretanto, as possibilidades associadas à aplicação dos aços martensíticos se apresenta promissora e vale ser considerada, principalmente tendo em vista que são aços inoxidáveis de fácil disponibilidade no mercado.

Com base nas diversas referências bibliográficas utilizadas, notou-se que aços inoxidáveis ferríticos tradicionais disponíveis comercialmente, de forma semelhante aos martensíticos, não são citados com muita frequência e aparentam não ter uma presença muito marcante na estrutura de processo da indústria farmacêutica. Entretanto, esta família de aços ainda pode ser encontrada como material de peças estruturais como portas, pias, bancadas de trabalho, entre outros. Adicionalmente, como mencionado para os aços inoxidáveis martensíticos, o aço inoxidável ferrítico 410D da APERAM também vem sendo utilizado na indústria sucroalcooleira no recebimento de matéria-prima, mostrando que estes aços inoxidáveis apresentam possibilidades de aplicação em etapas iniciais, ou que não tenham contato direto com os fármacos e ativos, do processo farmacêutico. Sugere-se que estudos de viabilidade em relação à contaminação sejam realizados a fim de avaliar a possibilidade de utilização destes aços inoxidáveis sem comprometimento do processo.

A principal aplicação dos aços inoxidáveis duplex na indústria farmacêutica ocorre quando os processos de produção necessitam de ambientes agressivos, com elevado teor de cloreto (superiores à 500 mg/L) e temperaturas e pressões moderadas, até 160°C e 6bar, nos quais os aços inoxidáveis austeníticos não conseguiriam desempenhar a função adequadamente (Environment and Human Health Series, 2009).

Avaliando as informações obtidas a partir das referências bibliográficas ASM Handbook, 2012 e Environment and Human Health Series, 2009, entre outras, chegou-se à conclusão que os aços inoxidáveis duplex, devido a serem projetados para ter excelentes propriedades mecânicas que abrangem tensão de ruptura elevada e excelentes propriedades de ductilidade, conformação e soldabilidade, somadas à uma resistência à corrosão comparável aos aços austeníticos tradicionais (ou até mesmo superiores, quando se tratam dos aços inoxidáveis superduplex), podem ser escolhidos para aplicação na construção de tanques,

válvulas e reatores que estarão sujeitos à condições de trabalho mais agressivas do que o normal como ambientes ricos em cloretos, exemplificado na Figura 30.

Utilizando-se os aços duplex como materiais de construção, espera-se manter a integridade dos produtos no que é referente à contaminação por corrosão ao mesmo tempo que a vida útil do equipamento também é prolongada. No caso de equipamentos que utilizam “cladding” – uma técnica na qual é realizado um revestimento sobre o material utilizando outro como camada externa – e que na indústria é tipicamente encontrada na forma de uma estrutura em aço-carbono com um clad em aço inoxidável austenítico, sugere-se a utilização de aços inoxidáveis duplex no lugar dos austeníticos, evitando assim o descolamento da camada causada por exposição a elevadas temperaturas. Isto se deve à maior proximidade entre os coeficientes de dilatação térmica do aço-carbono, um ferrítico, e do aço inoxidável duplex, que apresenta matriz ferrítica junto à austenítica.



Figura 30: Tanques de armazenagem de água quente, feitos em aço inoxidável duplex. Fonte: Western Stainless. Disponível em: <http://www.westernstainless.com.au/understanding-duplex-stainless-steel/>

A utilização dos aços inoxidáveis endurecidos por precipitação na indústria farmacêutica é associada ao ferramental utilizado na manutenção de equipamentos, tubulações e válvulas, sendo preferível por suas superiores propriedades mecânicas e de resistência à corrosão por abrasão. Sua aplicação em ferramentas, como por exemplo SteriTools (Figura 31), visa reduzir a contaminação do sistema farmacêutico com elementos de liga como Cromo, Níquel e Ferro liberados pelas ferramentas ao se desgastarem durante o uso em manutenção. (Emerald Group, 2001).



Figura 31: Ferramentas SteriTools, confeccionadas em aço inoxidável endurecido por precipitação 465 da Carpenter Technology. Fonte: Hand tools for service in corrosive environments, Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol.48 No.5. 2001.

#### 4. Discussão sobre o uso dos aços inoxidáveis

Na medicina, a preocupação com o desempenho de implantes data desde a década de 60, uma vez que fraturas eram observadas com muita frequência devido à materiais de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão inadequadas para suportar a fadiga causada por diversas causas biomecânicas como posicionamento, afrouxamento e geometrias desfavoráveis (PIERS, J. Yates, 2008).

Diversos materiais nobres como Platina e Titânio, além de suas ligas, e ligas de Cromo-Cobalto são amplamente utilizados em diversas aplicações relacionadas à implantes médicos devido à suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, além de excelente biocompatibilidade, com base nas normas ATSM encontradas para confecção de implantes permanentes, porém, tais metais e ligas são muito mais onerosos do que os aços inoxidáveis, que acabam sendo preferidos em muitos casos. Quando se trata da aplicação dos aços inoxidáveis como implantes, os aços inoxidáveis austeníticos são os que apresentam as propriedades adequadas, tanto mecanicamente quanto em relação à corrosão, contudo, questionamentos podem ser feitos a respeito de seu uso na indústria médica e farmacêutica.

Desde a década de 70, pesquisas como as de Kanerva et al., 1994, Cross et al., 1999, Köster et al., 2000 e Ijima et al., 2005, atentam para o fato de que a utilização dos aços inoxidáveis como implantes pode ser prejudicial à saúde, por conta de alergias causadas pelo Níquel contido nas ligas austeníticas. Entretanto, estudos como os de Samitz and Katz, 1975 e Haudrechy et al, 1994, indicam que a liberação de Níquel por aços inoxidáveis autênticos que contém teores de Enxofre em sua composição abaixo de 0.03% m/m, incluindo, portanto, o aço 316L, pode ser considerada negligenciável e inferior à taxa de 0,5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semana}$ . Esta taxa é considerada como limite máximo pela Diretriz Européia 94/27/EC, também conhecida como a “Diretriz do Níquel”. Um relatório apresentado pela LGC Limited em 2003 cita alguns destes trabalhos, entre muitos outros, e evidencia da necessidade de se avaliar os tratamentos de superfícies dos aços inoxidáveis, além da revisão da taxa limite de liberação de Níquel para 0,5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semana}$ . O Níquel, em pequenas quantidades, não é tóxico para o corpo humano e pode inclusive ser encontrado em diversos alimentos como nozes, grãos e chocolate (Environment and Human Health Series, 2009), entretanto, algumas pessoas podem apresentar reações alérgicas a este elemento e, segundo Köster R et al., 2000, no caso de stents coronários, estas reações alérgicas podem levar a trombos e inflamações em torno do implante e finalmente a

reestenose “in-stent”. Ainda são muitas as divergências sobre esta questão, e diversas são as pesquisas desenvolvidas em torno deste tema.

É imprescindível mencionar que em vista da película passiva e estável de Óxido de Cromo que reveste todo o aço e que o torna “inoxidável”, como mencionado anteriormente neste trabalho, os outros componentes metálicos da liga (Ferro, Níquel, Manganês, Carbono, entre outros) estariam totalmente isolados de contato com os tecidos humanos, e, portanto, não deveriam ser causadores de reações alérgicas. Então, o que acontece?

Uma hipótese razoável seria que a película de Óxido de Cromo se desestabiliza e sofreria degradação, possivelmente do tipo pite, quando exposta a fluidos corporais, levando à liberação de íons metálicos da liga para o corpo. O trabalho de Manivasagam G. et al., 2010, trata do processo corrosivo em implantes e aponta as causas como desequilíbrio da região adjacente ao implante causado por moléculas biológicas como proteínas, íons presentes nos fluidos corporais (fosfatos, cloretos e cátions diversos), além de possíveis alterações no valor de pH fisiológico. Desgaste e abrasão causados por fricção nos implantes também podem levar à destruição da película protetora passiva dos aços inoxidáveis e propiciar a corrosão, somada às outras falhas mecânicas decorrentes. Neste caso, tratamentos de superfície que garantam a integridade da película e desempenho com mínima abrasão possível são indicados.

É possível concluir, então, que a causa raiz do problema é a corrosão sofrida pelos aços inoxidáveis, e sendo assim, é necessário buscar novos meios de evitá-la.

A utilização de outros materiais biocompatíveis como ligas de metais mais nobres como o titânio, ou até poliméricos, em substituição aos aços inoxidáveis austeníticos para confecção de implantes é realizada em diversos países, e em alguns casos são os materiais indicados. Porém, como mencionado anteriormente, a utilização destes metais é muito mais onerosa e, portanto, deixa de ser acessível a todos. Para contornar o problema do custo, e de forma a manter a utilização dos aços inoxidáveis austeníticos possível, diversos estudos referentes a recobrimentos a serem usados em aços inoxidáveis, além de pesquisas focadas no desenvolvimento de ligas inovadoras, vêm tomando espaço no campo das pesquisas médicas. Vários resultados são facilmente encontrados quando se realiza um levantamento simples destes temas.

Estudos acerca de recobrimentos, por exemplo, envolvem materiais metálicos como a Prata, Zircônio, materiais cerâmicos, polímeros, Chitosan/Diclofenaco e até mesmo materiais



bioativos como Fibronectina e Osteopontina. As referências encontradas (U.S. Patent: US 6,509,026 B1. 2003 e Chen, D. W., 2019, por exemplo) indicam que recobrimentos apresentam objetivos variados, seja o foco na melhora das propriedades anticorrosivas do implante ou em propriedades como osseointegração, citocompatibilidade, e bioatividade do material. Com bases na bibliografia, de forma geral, percebe-se que os estudos sobre novas ligas para implantes trabalham principalmente com o conceito de biocompatibilidade e resistência à corrosão, enquanto os estudos relacionados à recobrimentos de superfície tem atualmente buscam ir além desta característica, trazendo aos materiais a bioatividade para transformá-los em dispositivos quase “inteligentes”, capazes de ir além das funções primárias de um implante convencional, promovendo inclusive a regeneração dos tecidos aos quais estão conectados.

Propriedades como biocompatibilidade e bioatividade muitas vezes tem seus significados intercambiados.

Segundo o apresentado no ASM Handbook – Vol 23, 2012, percebe-se que nas últimas décadas, uma das maiores preocupações era a compatibilidade de dispositivos cardiovasculares com sangue, especialmente em relação à problemas como coagulação ou hemólise, e era considerado um dos maiores desafios da biomedicina.

Atualmente, já foram desenvolvidos diversos materiais que apresentam biocompatibilidade superior, alguns até bioativos. Referenciando PEREIRA, A. P. V., 1999, materiais bioativos são considerados como a solução para diversos impasses da biomedicina. Disto, pode-se concluir que materiais bioativos de interesse na medicina são também sempre biocompatíveis, contudo, o oposto não é necessariamente verdade, e é causa de discussões científicas e acerca dos melhores materiais para fins biomédicos. Os materiais preferenciais para construção na indústria farmacêutica são os aços inoxidáveis austeníticos 304, 304L, 316 e 316L por suas excelentes propriedades de resistência à corrosão, e ocasionalmente os aços inoxidáveis duplex, quando as características de processo exigem desempenho mecânico superior ou ambientes mais agressivos. Contudo, mesmo estes materiais tão consolidados no mercado industrial podem apresentar fenômenos como o “rouging”, e outros tipos mais convencionais como pitting, corrosão galvânica e corrosão por frestas.

O Rouging é um fenômeno muito encontrado na indústria farmacêutica, e é ocasionado pela corrosão de aços inoxidáveis em sistemas de água em temperaturas acima de 60°C e vapor para troca de calor, de alta pureza e/ou deionizados. É caracterizado pela formação de um óxido de ferro coloidal, que pode conter alguns traços de outros produtos de corrosão como Níquel e

Cromo, de coloração vermelho-marrom-violeta e pode ser visto na Figura 32 (FAWLER, M. - Grupo Humma; WHITCRAFT, P. K., 2006). No artigo publicado pelo Grupo Humma, Fawler está explicado que algumas das possíveis causas do rouging nas tubulações da indústria farmacêutica, e entre estas estão relacionadas à presença de Ferrita Delta, um tipo de microestrutura do aço que pode ser encontrada na matriz metálica austenítica, tornando a estrutura mais suscetível à corrosão. Isso pode ser especialmente encontrado quando associado a bombas centrífugas por conta de possível cavitação. Outras causas de corrosão que podem levar ao aparecimento do rouging como também dos outros tipos de corrosão, como o pitting, é a ocorrência de possíveis falhas na camada passiva, tipo de acabamento de superfície realizado, soldas ou fontes externas, como válvulas ou outros dispositivos de material diferente que possam levar à corrosão galvânica (GENTIL, 2011).



Figura 32: Aparecimento de Rouging em impelidor de bomba centrífuga feita em aço inoxidável. Fonte: FAWLER, M. - Grupo Humma)

Pode-se concluir, da mesma forma que para os aços inoxidáveis aplicados na medicina, que os processos corrosivos estão entre os maiores problemas da indústria farmacêutica, podendo inclusive levar à contaminação de produtos e perdas financeiras. Além disto, também como nas aplicações médicas, a liberação de contaminantes que pode ocorrer por conta da corrosão dos aços inoxidáveis utilizados não é aceitável.

#### **4.1. Tratamentos Superficiais**

Como forma de garantir que as superfícies dos instrumentos, peças e implantes produzidos estarão livres de inclusões, ranhuras, vincos e outros danos que possam prejudicar

suas funções e/ou propiciar a ocorrência de processos corrosivos, os aços inoxidáveis podem passar por processos de acabamento de superfície responsáveis por garantir a integridade da película passiva em suas superfícies. São diversos os tipos de tratamentos de superfície possíveis de serem aplicados para as indústrias médica e farmacêutica, e os mais importantes estão descritos abaixo segundo o ASM Handbook, 2012.

Modificações de superfície que influenciam as propriedades biológicas, de superfície e redução da degradação:

- Anodização: Usada para suavizar a superfície e passivar stents de aço inoxidável 316L. Isso pode reduzir a incidência de corrosão, que por sua vez diminui a trombogenicidade e a citotoxicidade de íons metálicos. A anodização pode remover uma camada superficial deformada, reduzir a rugosidade, alterar a natureza hidrofóbica / hidrofílica da superfície e resultar na formação de uma fina película passiva. Selvaduray e Bueno observaram uma diminuição na tensão superficial crítica do aço inoxidável 316L quando anodizado, o que é indicativo de uma diminuição na trombogenicidade. Quando a anodização é conduzido em alta tensão (ou potencial), por exemplo, resulta em uma resistência à corrosão aprimorada.
- Decapagem: Quando realizado com ácido nítrico no aço inoxidável 316L resulta na formação de uma camada de óxido mais uniforme e estável do que a superfície nativa; demonstra diminuir a tensão superficial crítica do aço inoxidável 316L, diminuindo assim a trombogenicidade. Observa-se um aumento no teor de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  superficial na superfície do material como resultado da passivação com ácido nítrico (30% v / v). Isso também resulta em uma diminuição da tensão superficial crítica, que também foi positivamente correlacionada com a trombogenicidade.
- Tratamentos térmicos: Experimentos de contato direto com fibroblastos diplóides humanos normais (HEL 299), permitiram verificar que a quantidade de células ligadas ao aço inoxidável 316L era dependente da espessura da camada de óxido formada na superfície do 316L. Foi demonstrado que a autoclavagem aumenta a espessura da camada de óxido, que por sua vez aumenta a resistência à corrosão e diminui a quantidade de íons de níquel citotóxicos liberados. A concentração de níquel na camada de óxido de 316L autoclavado é menor do que na camada de óxido de amostras não autoclavadas. A eficácia do procedimento de passivação depende das propriedades do filme de óxido, que podem ser controladas por vários tratamentos. A oxidação térmica é conduzida em uma atmosfera

contendo oxigênio a uma temperatura elevada. Usando esta metodologia, tempo, temperatura e pressão parcial de oxigênio são três fatores que determinam a espessura e a composição química da camada de óxido térmico formada no aço inoxidável 316L. As dimensões das partículas de óxido que compõem a camada de óxido influenciam a resistência à corrosão e, como consequência, a uniformidade do revestimento era mais importante do que a espessura.

- Implantação iônica: A implantação de íons resulta em grandes aumentos na dureza da superfície, com a implantação de íons N<sub>2</sub>, zircônio e amostras revestidas com TiN, em relação ao 316L não tratado. Essas mudanças na dureza também resultaram em uma redução significativa na taxa de desgaste volumétrico de amostras implantadas com íons de N<sub>2</sub> (87%) e zircônio (88%) e revestidas com TiN (90%). Uma redução na rugosidade da superfície também foi observada em amostras implantadas com íons de N<sub>2</sub> (96%) e zircônio (4%) e revestidas com TiN (52%) em relação ao 316L não tratado. Da mesma forma, em uma simulação de articulação de quadril e joelho, o aço inoxidável 316L implantado com íons foi encontrado para exibir resistência ao desgaste substancialmente maior do que suas contrapartes não tratadas após vários milhões de ciclos. Observa-se uma diminuição na corrosão em amostras tratadas versus não tratadas.
- Aspersão térmica: Além de melhorar a bioatividade, a camada de hidroxiapatita pulverizada com plasma demonstrou reduzir a corrosão do aço inoxidável 316L.
- Jateamento com granalhas de aço e jateamento laser: Observa-se que o jateamento a laser resulta em menor tensão residual e endurecimento por trabalho do que o jateamento com granalha de aço. Isso é atribuído pelos autores do ASM Handbook à falta de transformação da martensita de superfície. Em soro fisiológico, o 316L jateado a laser demonstra uma resistência melhorada à corrosão, que é atribuída à redução ou eliminação dos sítios ativos responsáveis pela corrosão em potenciais eletroquímicos mais baixos.
- Nitretação: Na nitretação a plasma de 316L sinterizados em uma mistura de H<sub>2</sub>-20% N<sub>2</sub> por 3 ou 4 h em temperaturas entre 400 e 500 C (750 e 930 F), difração de raios-x de geometria de ângulo de visão mostra que Fe<sub>4</sub>N é o nitreto predominante e que há pequenas quantidades de Fe<sub>2</sub>N, CrN, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e uma fase de nitrogênio gama. Observou-se que a fase CrN diminuiu com a temperatura de processamento, enquanto o nitrogênio gama foi igual a 10%, independente da temperatura. O tratamento de nitretação de íon por descarga luminosa foi realizado em aço inoxidável 316L sinterizado a uma temperatura de 773 K por 4 e 8 h.

Observa-se que o tratamento resulta em um perfil de superfície modificado, consistindo em camadas modificadas com alta microdureza sobrepondo a matriz menos dura.

Na indústria farmacêutica, técnicas de acabamento de superfícies são muito empregadas e, ao contrário do encontrado na indústria médica, tubulações e equipamentos não são desenvolvidos visando necessidade de bioatividade e biocompatibilidade, e sim esterilidade, facilidade de limpeza e resistência a condições de processo como acidez e salinidade, entre outras. Além das técnicas tradicionais de passivação de aços inoxidáveis, existem diversas empresas especializadas em aços inoxidáveis para uso na indústria farmacêutica e que fornecem serviços de acabamento de superfície como os apresentados na Tabela 14 abaixo, adaptada do site da AMF Technologies:

Tabela 14: Acabamentos em Aço Inoxidável para Aparência e Textura (Traduzida). Fonte: AMF Technologies.

	<b>Descrição</b>	<b>Aplicações</b>
Acabamento por laminação	Base de comparação com os outros acabamentos. Aço sem acabamento de aparência fosca e/ou cinza opaca.	Não atende aos requisitos sanitários para acabamentos.
Acabamento 2B	Folhas com resistência à corrosão comuns, lisas, brilhantes e sem defeitos.	Manipulação de material, processamento, contato direto com alimentos.
Acabamento N°3	Acabamento semi-polido obtido através de abrasivos de grau 120.	Frequentemente utilizado em equipamentos de processamento de alimentos que não tem contato direto com o alimento, além de equipamentos utilizados em cervejarias e restaurantes.
Acabamento N°4	Acabamento brilhante com granulação reta e consistente e não reflexiva.	Utilizada em “salas limpas” e equipamentos de processamento de alimentos.
Acabamento 4A	Acabamento brilhante com um fino polimento de grão e não reflexivo.	Utilizada em “salas limpas”, equipamentos de processamento, indústrias farmacêuticas e em conformidade com a USDA.

Jateamento	Utilização de vidro, pérolas cerâmicas ou gelo seco para produzir uma textura superficial uniforme, não-direcional, com aparência suave e acetinada de baixa refletividade.	Utilizado em manipulação e materiais estruturais, manipulação de alimentos e outras aplicações. Valor de rugosidade da superfície é determinado pelo tipo de granalha e meio utilizados no processo.
Decapagem	Um tratamento químico que remove o excesso de Ferro ou de compostos de Ferro da superfície para formar um filme passivo protetor com aparência fosca.	A maior parte dos aços inoxidáveis é passivado, polido ou tratado de alguma forma de modo à prevenir corrosão; passivação também pode ser uma especificação federal nos EUA.
Passivação	Uma solução decapante remove incrustações e deixa um acabamento fosco limpo e livre de contaminação.	Utilizado em indústrias farmacêuticas como especificação federal nos EUA e na indústria alimentícia para reduzir riscos de segurança alimentar.
Eletropolimento	Processo eletroquímico que remove material superficial e contaminantes embutidos, resultando em um acabamento suave espelhado.	Utilizado em indústrias farmacêuticas como especificação federal nos EUA e na indústria alimentícia para prevenir adesão de bactérias e reduzir riscos de segurança alimentar.

No artigo “Material Issues in the Pharmaceutical Industry” de 2006, Whitcraft sugere tanto as técnicas de passivação quanto de tratamento da superfície por eletropolimento como possíveis formas de aumentar a resistência de um sistema farmacêutico à formação do rouging. Isto se daria pelo aumento do potencial de pitting que ocorre quando estas técnicas levam a uma maior proporção de Cromo/Ferro e camadas passivas mais espessas. Este apontamento foi realizado com base em dados empíricos e estudos de polarização potenciodinâmica que demonstram que o aumento da proporção de Cromo na camada passiva está relacionado à resistência ao rouging. Contudo, Whitcraft aponta que mesmo com a utilização destas técnicas

o forte efeito ionizante da água ultrapura pode causar a ruptura da camada passiva dos aços inoxidáveis.

Outras soluções viáveis para o problema da corrosão também estão relacionadas à pesquisa de recobrimentos para os aços inoxidáveis ou ao desenvolvimento de novas ligas, de forma a reduzir a possibilidade de corrosão do sistema, evitando assim a contaminação.

## 4.2. Recobrimentos

### 4.2.1. Novos recobrimentos em aços inoxidáveis na medicina

Os recobrimentos em materiais metálicos são estudados desde o início da década de 70, e têm como objetivo tornar a superfície porosa o suficiente para melhorar a integração óssea das próteses metálicas, devido ao surgimento de diversas pesquisas sobre materiais porosos que pudessem ser utilizados como implantes (ASM Handbook, 2012), e da mesma forma, recobrimentos podem ser aplicados em aços inoxidáveis, austeníticos no caso de implantes, aprimorando suas propriedades.

Atualmente, o desenvolvimento de recobrimentos para implantes tem foco em promover não só a osseointegração da prótese, como apresentar bioatividade que propicie crescimento celular dos tecidos ao redor do implante e aderência, além de biocompatibilidade mais elevada. Também se busca a regeneração de tecidos ao redor do implante, por meio de ação deste.

As Tabelas 15 abaixo apresenta alguns dos recobrimentos de utilização já consolidada no mercado e outros em estudo e em desenvolvimento, compilados na Tabela 16 com base nas diversas referências utilizadas no presente trabalho.

Tabela 15: Biomateriais e Suas utilizações (Adaptada). Fonte: Apostila de Biomaterias – SILVA, M. H. P.

<b>Recobrimentos utilizados atualmente</b>		
<b>Atuação</b>	<b>Tipo de recobrimento</b>	<b>Objetivo principal</b>
Passiva	Albumina	Tromboresistência
Passiva	Fluorcarbonos	Arraste reduzido para cateteres
Passiva	Hidrogels	Arraste reduzido para cateteres

Bioativa	Hidroxiapatita	Recobrimentos em implantes ósseos
Bioativa	Angicoagulantes (ex.: heparina e hirudina)	Tromboresistência
Bioativa	Antimicrobianas	Resistência à infecção
Bioativa	Superfícies carregadas negativamente	Tromboresistência

Tabela 16: Recobrimentos para aço inoxidável em estudo.

<b>Recobrimentos em desenvolvimento / estudo</b>		
<b>Tipo de recobrimento</b>	<b>Objetivo principal</b>	<b>Referência</b>
Fluorapatita substituída com Mg	Melhoria na resistência à biocorrosão de implantes de aço inoxidáveis 316L.	Sharifnabi, A., 2013
Nanopartículas de Prata/Poly(ácido DL-lactic-co-glycolic)	Melhora nas propriedades antimicrobiana e de osteoindução de aços inoxidáveis.	Liu, Y., 2012
Recobrimentos em fase-S	Melhora na resistência à corrosão de implantes de aço inoxidável tipo Ortron 90.	Dearnley, P. A., 2008
Compósito de PVA/ZrO <sub>2</sub>	Melhoria nas propriedades de resistência à corrosão e biocompatibilidade de implantes de aço inoxidável.	Lee, P-J., 2014
Composito de Phosphocholine-Grafted 2-Methacryloyloxyethyl	Biocompatibilidade com osteoblastos e efeitos antibacterianos em implantes.	Chen, D. W., 2019
Fibronectina	Melhoria na osseointegração de parafusos de aço inoxidável em ossos saudáveis e ossos com osteoporose.	Agarwal, R., 2015
Materiais híbridos de metil-silica com grupos funcionais em Prata	Recobrimento antibacteriano para implantes de aço inoxidável de grau cirúrgico.	Procaccini, R., 2015



Recobrimentos de Chitosan/Diclofenaco	Melhoria na biocompatibilidade e nas propriedades de resistência à corrosão, osseointegração, prevenção de inflamações em implantes de aço inoxidável 316LVM para cirurgias de quadril.	Finsgar, M., 2016
Osteopontina	Alta biocompatibilidade e bioatividade. Melhoria nas propriedades de osseointegração, migração, adesão, diferenciação e proliferação celular, síntese e mineralização da matriz óssea em implantes.	U.S. Patent: US 6,509,026 B1. 2003

Os recobrimentos são amplamente utilizados, em especial o recobrimento cerâmico de Hidroxiapatita, que facilita processos de osseointegração por sua semelhança com a fase mineral dos ossos, como complemento de próteses metálicas como o aço inoxidável, entretanto, a aplicação de um recobrimento em um material metálico deve ser realizada com muito cuidado, pois falhas na superfície recoberta causarão problemas de corrosão por frestas ao invés de ajudar a impedir a ocorrência de corrosão.

Um ponto interessante que se pode discutir é que existem diversos estudos que falam sobre a Hidroxiapatita como recobrimento conhecido e amplamente utilizado que mencionam a existência Fluorapatita, uma variante desta que se apresenta mais resistente à ataques ácidos. Não há muitos estudos que tratem com mais profundidade da sua utilização e comparação da Fluorapatita com a Hidroxiapatita como revestimento em aços inoxidáveis. A Fluorapatita é conhecida e muito estudada no campo da saúde bucal, mas poucos trabalhos na literatura avaliam o seu desempenho como revestimento de implantes comparada à Hidroxiapatita, e a diferença de performance ainda é inconclusiva visto que alguns trabalhos não encontraram divergência significativa e outros encontraram (SILVA, M. H. P.; OVERGAARD, S.,1997).

No caso da legislação brasileira, não há referências ou indicações de recobrimentos de Fluorapatita nas normas ABNT ou no manual do INMETRO que regula a importação de materiais para uso na medicina no Brasil. Existem estudos que comprovam que a

biocompatibilidade e resistência à corrosão dos recobrimentos de Fluorapatita substituída com Magnésio é superior à do aço inoxidável 316L sem recobrimento (SHARIFNABI, A., 2013), porém, há oportunidades de melhoria neste campo em relação à comparação do desempenho destes dois tipos de apatita e avaliando assim sua aplicação como revestimento de implantes ortopédicos e dentais.

Uma das contribuições mais importantes no estudo de revestimentos de aços inoxidáveis para aplicação na medicina, em especial em implantes, é a melhoria significativa em suas propriedades de biocompatibilidade e bioatividade, enquanto suas propriedades mecânicas, evidenciadas ao longo deste trabalho, são preservadas, e o custo final do material é muito inferior ao custo de implantes constituídos de metais e ligas mais nobres. A Osteopontina, dentre os recobrimentos acima, se mostra como um dos mais inovadores e promissores.

#### **4.2.2. Recobrimentos em aços inoxidáveis na indústria farmacêutica**

Os recobrimentos em equipamentos de aço inoxidável datam do início do Século XX, onde indústrias fabricantes de equipamentos, especialmente tanques e reatores, aplicam recobrimentos à base de borosilicatos complexos nos aços inoxidáveis buscando melhorar suas propriedades superficiais e resistência à corrosão (BARNES, P. S., 1933). Este tipo de técnica de recobrimento já é consolidada no mercado e se mantém até a atualidade, sendo possível encontrar diversos fabricantes, para reatores, tanques, e outros equipamentos, que trabalham com vitrificação, como por exemplo a De Dietrich, a Büchiglasuster e Pfaudler.

Os recobrimentos vitrificados à base de borosilicatos apresentam excelente resistência à ataques químicos e altas temperaturas, e por isso são materiais muito utilizados no revestimento de tubulações industriais, fornos e reatores (Materiais Cerâmicos, PUC Goiás).

Existem estudos sobre o comportamento de recobrimentos vítreos. Mei-Rong Yuan et al., 2009, avaliaram a resistência à corrosão de recobrimentos à base de Silicatos de Sódio em aços galvanizados, e concluíram que sua adição, até uma razão máxima, melhora as propriedades protetoras do recobrimento, aumentando assim a resistência à corrosão, e podem também ser uma opção para os aços inoxidáveis.

O estudo de Jiajie Yu et al., 2016, acerca da resistência à corrosão em soluções contendo cloretos e oxidação em alta temperatura de aços inoxidáveis tipo 304 revestidos por um

compósito vitro-cerâmico, avalia a melhora na resistência à corrosão do aço quando um recobrimento vítreo de Silicato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) é aplicado sobre um recobrimento cerâmico de Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), numa tentativa de “selar” os poros da camada cerâmica sobre o aço. Da mesma forma, Ibragimov, N. Yu. (2020) avaliou a fragmentação em recobrimentos vítreos destinados a tubulações em processos de alta temperatura, nas indústrias térmicas e petroquímicas.

Sobre recobrimentos vítreos com foco na indústria farmacêutica, foram encontrados grandes fabricantes de equipamentos, como PFAUDLER e De Dietrich, que fornecem equipamentos que possuem este tipo de recobrimento, corroborando com sua presença no mercado em relação à resistência à corrosão e proteção dos sistemas industriais.

A utilização de equipamentos vitrificados é indicada no Pharmaceutical Manufacturing Handbook – Production and Processes (2007) para determinadas etapas de processo de fabricação na indústria farmacêutica. As regulações RDC da Anvisa e normas ABNT e ASTM não tratam de forma específica sobre materiais ou necessidade de recobrimento vítreo de tubulações e equipamentos, e a ASME BPE deixa claro que a utilização de determinados tipos de materiais está sujeita à avaliação do processo em questão. Visto que os recobrimentos vítreos suportam ambientes de trabalho extremamente agressivos como os de indústrias térmicas e petroquímicas sujeitos a elevadas temperaturas e compostos altamente corrosivos, como mencionado anteriormente, é possível concluir que este tipo de recobrimento apresenta grande potencial de estudos de melhoria para sua utilização na indústria farmacêutica, visando o aprimoramento de etapas de processo nas quais essa técnica não é aplicada, inclusive para aços inoxidáveis.

### **4.3. Novas ligas**

#### **4.3.1. Novas ligas de aço inoxidável para uso na medicina**

Entre as soluções para os problemas relacionados à biocompatibilidade de materiais e corrosão, está o desenvolvimento de novas ligas especialmente projetadas para atender as mesmas exigências mecânicas dos aços inoxidáveis 316LVM de grau para implantes, ou até exigências superiores, enquanto apresentam melhor resistência à corrosão e biocompatibilidade mais elevada quando comparadas às ligas de aço inoxidável tradicionais.

Os estudos acerca de novas ligas podem apresentar grande distinção, mas de forma geral, o foco dos estudos é a adição de novos elementos à composição original dos aços inoxidáveis buscando melhorar suas propriedades. Alguns estudos avaliam a adição de íons de Prata à liga através de implantação de íons por imersão em plasma de fonte de prata (Ag-PIII), enquanto outros avaliam o desenvolvimento de ligas extremamente inovadoras com lantanídeos como Cério (Ce) e Lantânio (La), incorporados aos componentes tradicionais dos aços inoxidáveis. Qin Hui et al., 2015, avaliaram as propriedades antimicrobianas e osteogênicas, além da biocompatibilidade de aços inoxidáveis 316LVM que passaram pela implantação de íons de Prata, e a liga resultante de fato apresentou processo osteogênico melhorado, inibição de processos bacterianos como formação de biofilmes, sem apresentar níveis aparentes de citotoxicidade.

Yuan et al., 2012, utilizando como base um estudo sobre os efeitos antibacterianos da adição do Cério em ligas de aço inoxidável 304 e em filmes de TiO<sub>2</sub> sobre aço inoxidável 304 no qual concluiu-se que a adição deste elemento proporcionou excelentes propriedades antibacterianas quando comparados ao mesmo aço que não continha Cério, avaliaram os efeitos da adição de Lantânio à liga de 316L e verificou-se que ao elevar os teores de La adicionados, a propriedade antibacteriana da liga melhora, contudo, a resistência à corrosão e as propriedades de processamento da liga são prejudicadas e o teor máximo possível de La na liga era 0,15% p/p para que os danos à capacidade de processamento e resistência à corrosão fossem mínimos.

Outra linha de estudo extremamente extensa, difundida e já incluída nas normas internacionais ASTM, na ABNT e no guia do INMETRO para materiais médicos no Brasil, é a de ligas de aço inoxidável austeníticas ricas em Nitrogênio e de baixo teor de Níquel. Há uma enorme quantidade de artigos cujo foco é o desenvolvimento e estudo das propriedades e desempenho destas ligas de aço inoxidável, conhecidas como High-N-Low-Ni desde a década de 90. Esta linha de estudo foi influenciada especialmente pelos crescentes relatos de casos de alergia ao Níquel presente no aço inoxidável, como discutido anteriormente ao longo deste trabalho. Em 1996, Menzel et al. discutiram sobre aplicação das ligas ricas em Nitrogênio na medicina e verificaram que de fato a adição de Nitrogênio e Molibdênio, mesmo em baixas quantidades, já favorecia a resistência à corrosão da liga austenítica, em concordância com a fórmula empírica do PREN para aços inoxidáveis austeníticos (Equação 3).

Yang Ke e Yibin Ren (2010) estudaram diversos aços inoxidáveis austeníticos ricos em Nitrogênio e sem Níquel (como Biodur 108, Biodur 734, Biodur Type 316L, BIOSSN4,

PANACEA P558, entre outras) em comparação ao 316L para aplicação em implantes, avaliando suas propriedades mecânicas e de corrosão, chegando à conclusão de que as novas ligas apresentam resistência mecânica muito superior à do 316L, com alongamento comparável, além de melhores propriedades de resistência à corrosão e de trabalho “à frio”, além da melhor biocompatibilidade. Eles também indicam que, devido a essas propriedades, há numerosas possibilidades para a utilização destas ligas em implantes com tamanhos reduzidos como: stents microvasculares, implantes dentais, e implantes de substituições ósseas e articulações. Yang Ke, Ren Yibin e Wan Peng (2011) continuaram o estudo com foco na aplicação das ligas ricas em Nitrogênio para aplicação em stents coronários, e através de vários testes realizados em fluidos como sangue e plasma, novamente concluíram que estas ligas apresentam excelentes propriedades mecânicas, de corrosão, biocompatibilidade e hemocompatibilidade, que as tornam adequadas para utilização em stents e implantes, além de não apresentarem ao provável risco de reações alérgicas ao Níquel já comentado.

Outros trabalhos como os de Tianchi Ma et al. (2011) e Mohd Talha et al. (2013) também avaliaram a utilização de ligas ricas em Nitrogênio e livres de Níquel e concluíram que estas ligas apresentam propriedades superiores e são adequadas para substituir os aços inoxidáveis 316L, mas que novos estudos são necessários acerca da aplicação como implante de longo prazo em relação à resistência a fadiga prolongada, desgaste e propriedades de osseointegração e adesão celular. Menghua Li et al. (2014) estudaram a biocompatibilidade *in vitro* de ligas de aço inoxidável austenítico ricas em Nitrogênio e livres de Níquel e também concluíram que esta liga apresenta melhores propriedades de citocompatibilidade, hemocompatibilidade e resposta celular quando comparadas com o Nitinol (material à base de Níquel utilizado para confecção de stents coronários). Em 2016, Yiqiang Yu et al. avaliaram ainda os efeitos de osteoindução e osseointegração de ligas de aço inoxidável austenítico ricas em Nitrogênio e sem Níquel comparadas ao aço 316L convencional e concluíram que a presença de Nitrogênio e Manganês, em substituição ao níquel nas ligas, promoveu diferenciação de osteoblastos, a osteoindução, formação de novos ossos e osseointegração de implantes, corroborando com as pesquisas de Tianchi Ma e Mohd Talha, e indicando o potencial destas ligas para utilização em implantes ortopédicos.

Constatou-se que, por mais que os aços inoxidáveis austeníticos tradicionais apresentem excelente biocompatibilidade em seu estado íntegro, processos corrosivos são inevitáveis quando no corpo humano, seja por conta dos fluidos agressivos ou por desgaste, de forma que a liberação de íons potencialmente nocivos é um dos grandes fatores pelos quais o aço

inoxidável teve seu uso em implantes questionado. Por esta razão, o desenvolvimento de novas ligas que apresentem melhor resistência à corrosão e à fadiga é extremamente interessante para aplicações médicas, especialmente considerando redução de custos. Este é o caso das ligas ricas em Nitrogênio e com baixo Níquel, uma vez que apresentam propriedades mecânicas de resistência a corrosão, fadiga e desgaste, além de resistência mecânica e ductilidade superiores aos austeníticos tradicionais, permitindo assim a confecção de materiais com menor espessura, mais leves e de igual, ou superior, desempenho mecânico. Convém ressaltar, porém, que a adição indiscriminada de Nitrogênio nas ligas leva à necessidade metalúrgica do aumento do teor de outros elementos, como Manganês e Molibdênio. Mesmo o que os dois primeiros elementos, N e Mn, estejam relacionados à formação da estrutura austenítica junto ao Níquel, o Molibdênio está diretamente relacionado à formação da estrutura ferrítica (equações 4 e 5) e, portanto, precisam ter suas adições realizadas de forma a não causar grandes alterações na estrutura da liga.

Apesar de vários trabalhos indicarem as excelentes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão das ligas ricas em Nitrogênio, tanto as normas ASTM quanto as normas ABNT contemplam estas ligas majoritariamente para sua utilização como barras, fios, pinos, e outras aplicações semelhantes, e não tratam da utilização destas ligas para confecção de implantes ortopédicos, dando preferência a ligas de materiais mais nobres e onerosos, como Titânio. Esta pode ser uma área interessante para novos estudos, com foco no desenvolvimento de implantes de aço inoxidável que possam substituir seus equivalentes feitos de outras ligas. A combinação destas ligas com revestimentos bioativos adequados também pode proporcionar grandes melhorias na área da saúde no que se refere ao custo-benefício de implantes ortopédicos.

Uma forma simples de evidenciar, de forma aproximada, a redução de custo em uma liga de aço inoxidável austenítica de alto Nitrogênio e baixo Níquel, com redução de espessura, em relação às ligas convencionais como o 316LVM é apresentada abaixo, com base nos dados obtidos de suas respectivas normas ASTM e custos aproximados. Foi utilizada como fonte para consulta de custos de elementos a Wikipedia, pois no momento é a plataforma que compila os custos por elementos químicos mais atualizada.

ASTM F138 - Liga 316LVM (Fe-18Cr-14-Ni-2,5Mo):

Resistência à tração mínima (Recozido): 490 MPa

Composição aproximada: 65,5Fe + 18Cr + 14Ni +2.5Mo

ASTM F2229 - Liga reforçada com N e sem Ni (Fe-23Mn-21Cr-1Mo):

Resistência à tração mínima (Recozido): 827 MPa

Composição aproximada: 53,9Fe + 23Mn + 21Cr + 1Mo + 1,1N

Considerando os preços abaixo para os elementos químicos (Fonte: Wikipedia):

Fe = USD 0,42/kg

Cr = USD 9,40/kg

N = USD 0.14/kg

Ni = USD 13,90/kg

Mn = USD 1,82/kg

Mo = USD 40,00/kg

Para 1kg de 316LVM (Fe-18Cr-14Ni-2,5Mo):

$(0,655*0,42)+(0,180*9,40)+(0,140*13,90)+(0,025*40,00) \cong$  **USD 4,91/kg**

Para 1kg de liga reforçada em 1,1% N (Fe-23Mn-21Cr-1Mo):

$(0,539*0,42)+(0,230*1,82)+(0,210*9,40)+(0,010*40,00)+(0,011*0,14) \cong$  **USD 3,02/kg**

Pode-se perceber que as ligas reforçadas com Nitrogênio de baixo ou nenhum teor de Níquel apresentam custo inferior quando comparadas às ligas de 316LVM por quilograma de liga. Contudo, como mencionado anteriormente, as ligas reforçadas em Nitrogênio permitem a confecção de peças de menor espessura que apresentarão igual, ou superior, desempenho comparadas às ligas convencionais. Assim, pode-se ainda aplicar as resistências à tração indicadas pelas respectivas normas técnicas para avaliar uma redução de custo ainda maior, usando como base a propriedade de resistência à tração, que se comportará de forma inversamente proporcional à espessura necessária da peça.

(Fe-18Cr-14Ni-2,5Mo): 490 Mpa, de espessura L

(Fe-23Mn-21Cr-1Mo): 827 Mpa, que terá espessura:  $\frac{490}{827} \cdot L \cong 0,593L$

Assim, para um desempenho semelhante à uma peça de espessura L de aço produzido utilizando 316LVM (Fe-18Cr-14Ni-2,5Mo), seria produzida uma peça de liga reforçada em N (Fe-23Mn-21Cr-1Mo) com aproximadamente 59,3% da espessura.

Considerando-se o custo proporcional à espessura:

Peça de espessura L de (Fe-18Cr-14Ni-2,5Mo):

USD 4,91/kg

Peça de espessura 0,593L de de liga reforçada em N (Fe-23Mn-21Cr-1Mo):

USD 3,02/kg \* 0,593 = USD 1,79/kg

Contudo, o exemplo acima toma como base somente os custos dos elementos utilizados para formação da liga, contudo, a adição de elementos e aumento/redução de quantidades utilizadas implicará em mudanças de processo de fabricação do aço inoxidável, seja na aciaria, em etapas como laminação a quente/frio ou no acabamento superficial final, que influenciarão o preço final da liga. Sendo assim, é necessária uma avaliação econômica mais profunda para que seja possível determinar o benefício da produção de novas ligas.

#### **4.3.2. Novas ligas de aço inoxidável na indústria farmacêutica**

Devido à carência de referências no que tange a pesquisas de novos materiais para a aplicação na indústria farmacêutica, é possível extrapolar os resultados de pesquisas gerais acerca de materiais com melhores desempenhos para utilização nessa indústria. Por mais que não sejam pesquisas dedicadas às farmacêuticas, as considerações mais importantes a serem feitas são referentes à facilidade de higienização/esterilização e resistência à corrosão do material. Propriedades específicas como as exigidas para aplicação médica são dispensáveis, e em muitos casos não devem ser consideradas como, por exemplo, o caso de ligas que facilitam adesão e crescimento celular em sua superfície, uma vez que podem causar contaminação microbiológica indesejada no processo farmacêutico. Portanto, este estudo irá focar nas ligas que apresentam resistência à corrosão superior à do aço inoxidável 316L como um de seus principais benefícios.

Assim como no caso das aplicações na medicina, também foram encontradas pesquisas acerca do uso de elementos da família dos lantanídeos em ligas, assim como estudos sobre o efeito da adição de Nitrogênio para melhoria em propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

Em 1994, Zhang Tonghe et al. avaliaram a melhora nas propriedades de resistência à corrosão, desgaste e oxidação em altas temperaturas em aços H13, Fe-Cr-Mo-V, que sofreram



implantação de Ítrio, e implantações combinadas de Ítrio-Carbono e Ítrio-Cromo. Apesar de realizado com materiais diferentes dos aços inoxidáveis, os resultados encontrados pelo estudo podem ser considerados como um ponto de partida, sendo bastante promissores. Noli, F. et al. (2010) avaliaram os benefícios da implantação de íons de Ítrio em relação à corrosão em meio aquoso do aço inoxidável, incentivados por pesquisas anteriores, do próprio autor e de outros, sobre os efeitos do Ítrio na oxidação de aços em temperatura elevada. O Ítrio é considerado um elemento de interesse devido à sua afinidade para formação de óxidos, e aço inoxidável utilizado no estudo foi o 321. Os autores verificaram que a implantação acima de determinados valores de pressão se mostra efetivo e aumenta de forma significativa a resistência à corrosão associada ao Óxido de Ítrio ( $Y_2O_3$ ) e favorecimento da formação de  $Cr_2O_3$ .

Os estudos sobre a inclusão de Ítrio nas ligas de aço apontam um caminho para a melhoria das propriedades das ligas de aço inoxidável utilizadas pela indústria farmacêutica. O Ítrio é um metal de transição, considerado por muitos como um elemento de terras raras, e apresenta propriedades químicas semelhantes às dos lantanídeos. Mais estudos são necessários para comprovar o desempenho da adição deste elemento, ou lantanídeos, em ligas de aço inoxidável destinadas ao uso industrial em condições de alta sanitização. Os lantanídeos, de forma geral, são elementos de terras raras majoritariamente encontrados na Ásia e existem estudos sobre a existência e processabilidade de terras raras no Brasil, inclusive realizados pelo CETEM-RJ, porém mais informações são necessárias para avaliar a possibilidade de mineração e processamento destes elementos no território brasileiro, além de necessidade de comparação do custo-benefício da importação destes elementos para aplicação em aços inoxidáveis estruturais em relação à outras ligas já utilizadas ou em estudo.

Em 2007, Tomonori Nakanishi et al. avaliaram os efeitos da adição de Nitrogênio em ligas de aço inoxidável 316L por meio de nitretação. Sua pesquisa teve como foco a avaliação das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão para aplicação da liga como implante. Apesar desta intenção não ser referente à aplicação industrial, da mesma forma que as ligas ricas em Nitrogênio e livres de Níquel mencionadas no item de aplicações na medicina, a liga com adição de Nitrogênio em sua superfície estudada por Tomonori apresentou melhora substancial da resistência mecânica e resistência à corrosão, além de o estudo também apontar a possibilidade de confecção de peças mais finas e de desempenho mecânico elevado.

Pode-se dizer que os estudos acerca das ligas ricas em Nitrogênio, sejam elas isentas ou não de Níquel, podem ser extrapolados para a aplicação farmacêutica, mesmo que

originalmente não o sejam. As propriedades observadas nos estudos as tornam potenciais materiais para aplicação industrial com foco em desempenho. É importante mencionar que a utilização destas ligas pode levar à redução de custos, não só referente à espessura dos materiais utilizados na confecção de tubulações e equipamentos, por exemplo, como também em relação à diminuição dos gastos com manutenção decorrentes de danos ocasionados por processos corrosivos da estrutura industrial.

## 5. Conclusões

Este trabalho teve como objetivo avaliar a utilização dos aços inoxidáveis na medicina e na indústria farmacêutica com base nas propriedades físico-químicas e de resistência à corrosão, advindas das variadas composições químicas, associadas às diversas famílias de aços inoxidáveis existentes. Foram levantadas para discussão aprofundada somente algumas dentre as diversas aplicações existentes para cada tipo de aço inoxidável na medicina e na indústria farmacêutica, assim como suas respectivas problemáticas e soluções, reduzindo o escopo do trabalho a algumas aplicações de maior interesse, especialmente no que se refere à custo-benefício. A indústria farmacêutica, por possuir inúmeros processos relativos a diversos tipos de medicamentos, foi estudada de forma mais genérica.

Percebeu-se que na medicina quase todas as famílias de aços inoxidáveis têm aplicação, sejam elas nos bastidores, como os ferríticos, ou diretamente, como os martensíticos e austeníticos. No caso de implantes, conclui-se que somente o aço inoxidável austenítico 316LVM poderia ser utilizado para esta finalidade sem apresentar problemas. Isto se deve às melhores propriedades mecânicas, resistência à corrosão e biocompatibilidade quando comparado aos outros aços inoxidáveis. Apesar disso, o 316LVM ainda está sujeito à corrosão quando exposto à ambiente corrosivo como sangue, plasma e até mesmo suor e, desta forma, a utilização deste aço pode levar à liberação de compostos potencialmente tóxicos para os seres humanos, além de estar mais suscetível a fraturas causadas por desgaste.

Foram levantados estudos acerca de possíveis soluções para este problema e, dentre os encontrados, os recobrimentos à base de variações da apatita e as novas ligas ricas em Nitrogênio e livres de Níquel se mostram muito interessantes tanto do ponto de vista de biocompatibilidade, resistência à corrosão e custo-benefício. O estudo das variantes da apatita como recobrimento bioativo para aços inoxidáveis, com destaque para a Fluorapatita, apesar de não prevista na ABNT, é promissor. A avaliação de ligas contendo lantanídeos apresenta oportunidades para aplicação na medicina e é válida para estudos futuros.

Outra solução seria o uso de novas ligas de aço inoxidável, que apresentam inúmeras possibilidades, visto que é possível a confecção de implantes menores, permitindo utilização em locais cujo uso de implantes mais espessos não é possível ou pode ser prejudicial, além da redução do custo. A realização de estudos conjuntos de novas ligas recobertas com materiais bioativos também é uma possibilidade muito interessante para o futuro.

Para a indústria farmacêutica verificou-se também que o material indicado é o aço inoxidável. Foi possível constatar que somente os aços inoxidáveis austeníticos e duplex apresentariam desempenho de proteção à corrosão adequados para a estrutura da indústria farmacêutica, em especial os aços austeníticos 304L e 316L. Assim como na medicina, a liberação de compostos presentes na liga por conta de corrosão dos aços inoxidáveis estruturais não é aceitável, uma vez que leva à contaminação do processo e perdas financeiras associadas ao descarte dos produtos contaminados, além de manutenção corretiva do equipamento ou linha corroída.

A corrosão na indústria farmacêutica também leva em consideração técnicas de melhoria de superfície, incluindo recobrimentos, e avaliação de novas ligas de aço inoxidável. Foi verificado que dentre os recobrimentos, por exemplo, a vitrificação de equipamentos já é consolidada inclusive entre fabricantes de reatores e tanques.

Também foi observada a utilização das ligas de alto Nitrogênio, neste caso com ou sem Níquel, a fim de aumentar as propriedades mecânicas como também as de resistência à corrosão, possibilitando também uma redução de custo de manutenção e possivelmente de aquisição.

Com base nas experiências de outros setores industriais, como o da indústria sucroalcooleira, além das novas ligas de aço inoxidável em desenvolvimento, pode-se sugerir avaliar a possibilidade de utilização de aços inoxidáveis martensíticos e ferríticos no processo industrial farmacêutico, visando melhorar a vida útil dos equipamentos por diminuição do desgaste causado por abrasão. Neste caso, são necessários testes simulando ambientes agressivos específicos desta indústria para verificar a resistência à corrosão apresentada pelos aços inoxidáveis martensíticos e ferríticos e, portanto, sua viabilidade para esta indústria.

Há diversas oportunidades de novos estudos de materiais visando a melhoria de qualidade de vida e de processos industriais referentes à utilização do aço inoxidável, que como apresentado neste trabalho, é um material de excelentes propriedades físico-químicas, resistência à corrosão, de custo moderado e de boa disponibilidade no mercado.

## 6. Referências Bibliográficas

ASM Handbook. Volume 23: Materials for medical devices. Chapters 1-3 and 16. First Edition. Ohio. ASM International, 2012.

MOURÃO, M. B., et al. Introdução à Siderurgia. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. 2007.

SHAYNE, C. G. Pharmaceutical Manufacturing Handbook – Production and Processes. Wiley, 2007.

BONIARDI, M.; CASAROLI, A.. Stainless Steels. Politecnico di Milano. Chapter 1-10. Dipartimento di Meccanica. Gruppo Lucefin – Research and Development. 2014.

CALLISTER, W. D. Materials Science and Engineering: An introduction. Chapters 6 and 17. 9th Ed. WILEY, 2014.

GENTIL, V. Corrosão. Capítulos 1,2,5-7,9,14-16. 5ª Edição. LTC, 2011.

YANG, Ke; REN, Yibin. Nickel-free austenitic stainless steels for medical applications. Science and Technology of Advanced Materials. National Institute for Materials Science, 2010.

WHITCRAFT, P. K. Material Issues in the Pharmaceutical Industry. 2006.

MARIOTTO, S. de F. F.; GUIDO, V.; CHO, L. Y.; SOARES, C. P.; CARDOSO, K. R.. Porous stainless steel for biomedical applications. Scielo Brazil. Materials Research. São Paulo, 2011.

Nickel Magazine – Healthcare – Nickel Institute. NICKEL, Vol. 32, No. 3, 2017.

Nickel Magazine – Stainless Steel – Nickel Institute. NICKEL, Vol. 25 No. 2, 2010.

CARBÓ, H. M. – Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações. ArcelorMittal Inox Brasil. 2008.

AZEVEDO, C. R. F.; CAMPOS, B. A.. Breve História da Metalografia. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

MOISĂ, B. Influence of chemical composition on stainless steels mechanical properties. Department of Materials Science, Mechatronics and Robotics, University Valahia Târgoviste. România. 2011.

Stainless Steel – When Health Comes First. Euro Inox. Environment and Human Health Series, Volume 2. 2009.

CHARLES, J. Duplex families and applications: a review. Duplex World Seminar & Summit 2014.

FERREIRA, J. S. Efeito da fração volumétrica de martensita, formada no resfriamento após recozimento intercrítico, no grau de estriamento, propriedades mecânicas e estampabilidade de um aço tipo AISI 430. Dissertação de mestrado em Metalurgia Física, UFMG. 2005.

Stainless Steel - Technical Specifications. Aperam South America.

Aço inoxidável: a solução perfeita para o desenvolvimento sustentável. APERAM South America. KAIN V., Stress corrosion cracking (SCC) in stainless steels, 2011. De: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/schaeffler-diagram> - Acessado em 08/06/2021 às 19:00h

YATES, P. J.; QURAIISHI N. A.; KOP, A.; HOWIE, D. W.; MARX, C.; SWARTS, Eric. Fractures of modern high nitrogen stainless steel cemented stems. *The Journal of Arthroplasty* Vol. 23 No 2. Elsevier Inc. 2008.

KANERVA, L., SIPILÄNEN M. T., ESTLANDER T., ZITTING, A. JOLANKI, R. TARVAINEN K.. Nickel release from metals, and a case of allergic contact dermatitis from stainless steels. *Contact Dermatitis*, 1994.

CROSS, H. J., BEACH, J., Levy, L. S., SADHRA, S., SORAHAN, T., MCROY, C.. Manufacturing, processing and use of stainless steel: A review of the health effects. *EUROFER*, 1999.

KÖSTER, R., BIELUF, D., KIEHN, M., SOMMERAUER, M., KÄHLER, J., BALDUS, S., MEINERTZ, T.. Nickel and molybdenum contact allergies in patients with coronary in-stent restenosis. *The Lancet*, Vol. 356. 2000.

IJIMA, R., IKARI, Y., AMIYA, E., TANIMOTO, S., NAKAZAWA, G., KYONO, H., HATORI, M., MIYAZAWA, A., NAKAYAMA, T., AOKI, J., NAKAJIMA, H., HARA, K.. The impact of metallic allergy on stent implantation: Metal allergy and recurrence of in-stent restenosis. *International Journal of Cardiology* 104. 2005.

SAMITZ, MH, KATZ, SA. Nickel dermatitis hazard from prostheses – In vivo and in vitro solubilisation studies. *British Journal of Dermatology*, 92. 1975.

HAUDRECHY, P., FOUSSEREAU, J., MANTOUT, B., BAROUX, B.. Nickel release from nickel-plated metals and stainless steels. *Contact Dermatitis*, 1994.

MANIVASAGAM, G., DHINASEKARAN, D., RAJAMANICKAM, A.. Biomedical implants: Corrosion and its Prevention – A review. *Recent Patents on Corrosion Science*, 2010.

PEREIRA, A. P. V., VASCONCELOS, W. L., OREFICE, R. L. Novos biomateriais: Híbridos Orgânico-Inorgânicos Bioativos. Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG. 1999.

SHARIFNABI, A., FATHI, M. H., YEKTA, B. E., HOSSAINALIPOUR, M.. The structural and bio-corrosion barrier performance of Mg-substituted fluorapatite coating in 316L stainless steel human body implant. *Applied Surface Science*. Elsevier, 2013.

LIU, Y., ZHENG, Z., ZARA, J. N., HSU, C., SOOFER, D. E., LEE, K. S., SIU, R. K., MILLER L. S., ZHANG, X., CARPENTER, D., WANG, C., TING, K., SOO, C.. The antimicrobial and osteoinductive properties of silver nanoparticle/poly (DL-lactic-co-glycolic acid)-coated stainless steel. *Biomaterials*. Elsevier, 2012.

DEARNLEY, P. A., PINA, C. G. F., FISHER, J.. Assessment of S-phase coated medical grade stainless steel (Ortron 90) for use in the human joint replacement corrosion-wear environment. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008.

LEE, P.-J., HO, C.-C., HWANG, C.-S., DING, S.-J.. Improved physicochemical properties and biocompatibility of stainless steel implants by PVA/ZrO<sub>2</sub>-based composite coatings. *Surface & Coatings Technology*. Elsevier, 2014.

CHEN, D. W., YU, H.-H., LUO, L.J., KUMAR, S. R., CHEN, C.-H., LIN, T-Y., LAI, J.-Y., LUE, S. J.. Osteoblast biocompatibility and antibacterial effects using 2-methacryloyloxyethyl phosphocholine-grafted stainless steel composite for implant applications. *Nanomaterials*. MDPI. 2019.

AGARWAL, R., GONZÁLEZ-GARCÍA, C., TORSTRICK, B., GULDBERG, R. E., SALMERÓN-SANCHEZ, M., GARCÍA, A. J.. Simple coating with fibronectin fragment enhances stainless steel screw osseointegration in healthy and osteoporotic rats. *Biomaterials*. Elsevier, 2015.

PROCACCINI, R., BOUCHET, A., PASTORE, J. I., STUDDERT, C., CÉRE, S., PELLICE, S.. Silver-functionalized methyl-silica hybrid coatings on surgical-grade stainless steel. *Progress in Organic Coatings*. Elsevier, 2016.

FINŠGAR, M., UZUNALIĆ, A. P., STERGAR, J., GRADIŠNIK, L., MAVER, U.. Novel chitosan/diclofenac coatings on medical grade stainless steel for hip replacement applications. *Scientific reports*. Nature, 2016.

United States Patent. USOO6509026B1. ASHKAR, S.; SALCEDO, J.. Osteopontin coated surfaces and methods of use. 2003.

YUAN, J. P., LI, W., WANG, C.. Effect of the La alloying addition on the antibacterial capability of 316L stainless steel. *Materials Science and Engineering C*. 2012.

MENZEL, J., KIRSCHNER, W., STEIN, G.. High nitrogen containing Ni-free austenitic steels for medical applications. *ISI International*, Vol. 36. 1996.

YANG, K., REN, Y.. Nickel-free austenitic stainless steels for medical applications. *Science and technology of advanced materials*. 2010.

YANG, K., REN, Y., WAN P.. High nitrogen nickel-free austenitic stainless steel: A promising coronary stent material. *Technological Sciences*. Science China, 2012.

MA, T., WAN, P., CUI, Y., ZHANG, G., LI, J., LIU, J., REN, Y., YANG, K., LU, L.. Cytopatibility of high nitrogen nickel-free stainless steel for orthopaedic implants. *JMST*. Elsevier, 2011.

TALHA, M., BEHERA, C. K., SINHA, O. P.. A review on nickel-free nitrogen containing austenitic stainless steels for biomedical applications. *Materials Science and Engineering*. Elsevier, 2013.

LI, M., YIN, T., WANG, Y., DU, F., ZOU, X., GREGERSEN, H., WANG, G.. Study of biocompatibility of medical grade high nitrogen nickel-free austenitic stainless steel in vitro. *Materials Science and Engineering*. Elsevier, 2014.

YU, Y., DING, T., XUE, Y., SUN, J.. Osteoinduction and long-term osseointegration promoted by combined effects of nitrogen and manganese elements in high nitrogen nickel-free stainless steel. *Journal of Materials Chemistry B*. 2016.

BARNES, P. S. Glass-lined steel equipment in chemical industry. The Pfauder Company, 1933.

YUAN, M.-R., LU, J.-T., KONG, G.. Effect of SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O molar ratio of sodium silicate on the corrosion resistance of silicate conversion coatings. *Surface & Coatings Technology*. Elsevier, 2009.

YU, J., LIU, S., LI, F., WANG, T.. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings on 304 stainless steels for enhanced high temperature oxidation inhibition and chlorine-induced corrosion resistance. *Surface & Coatings Technology*. Elsevier, 2016.

OVERGAARD, S., LIND, M., GLERUP, H., GRUNDTVIG, S., BÜNGER, C., SØBALLE, K.. Hydroxiapatite and Fluorapatite Coatings for Fixation of Weight Loaded Implants. *Clinical Orthopaedics and Related Research*. Lippincott-Raven Publishers. Number 336 pp 286-296. 1997.

IBRAGIMOV, N. Y. Thermal spalling resistance of glass coatings on pipes. *Glass and Ceramics*, Vol. 77, Nos. 3-4. 2020.

ZHANG, T., XIE, J., JI, C., CHEN, J., XU, H., LI, J., SUN, G., ZHANG, H.X.. Influence of the structure of implanted steel with Y, Y+C and Y+Cr on the behaviours of wear, oxidation and corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*. Elsevier, 1994.

NOLI, F., MISAEILIDES, P., PAVLIDOU, E.. The beneficial role of Y-implantation on the aqueous corrosion of stainless steel. *Surface & Coatings Technology*. Elsevier, 2010

TOMONORI, N. TOSHIHIRO, T., HIROMICHI, M., YUKIHIDE, I., SETSUO, T. Effect of partial nitriding on mechanical properties and corrosion resistance in a type 316L austenitic stainless steel plate. *Materials and Science Engineering*. Elsevier, 2007.

ASME BPE:2016 (The American Society of Mechanical Engineers Bioprocess Equipment)

INMETRO: A guide to Brazil's Medical Device Requirements

ASTM F138-19 - Standard Specification for Wrought 18 Chromium-14 Nickel-2.5 Molybdenum Stainless Steel Bar and Wire for Surgical Implants (UNS S31673)

ASTM F139-19 - Standard Specification for Wrought 18 Chromium-14 Nickel-2.5 Molybdenum Stainless Steel Sheet and Strip for Surgical Implants (UNS S31673)

ASTM F621-12 - Standard Specification for Stainless Steel Forgings for Surgical Implants

ASTM F1079- 87 (2014) - Standard Specification for Inserted and Noninserted Surgical Scissors

ASTM F1314 Standard Specification for Wrought Nitrogen Strengthened 22 Chromium–13 Nickel–5 Manganese–2.5 Molybdenum Stainless Steel Alloy Bar and Wire for Surgical Implants (UNS S20910)



ASTM F1350-15 - Standard Specification for Wrought 18Chromium-14Nickel-2.5Molybdenum Stainless Steel Surgical Fixation Wire (UNS S31673)

ASTM F1586-13 - Standard Specification for Wrought Nitrogen Strengthened 21Chromium-10Nickel-3Manganese-2.5Molybdenum Stainless Steel Alloy Bar for Surgical Implants (UNS S31675)

ASTM F2181-14 - Standard Specification for Wrought Seamless Stainless Steel Tubing for Surgical Implants

ASTM F2229-12 - Standard Specification for Wrought, Nitrogen Strengthened 23Manganese-21Chromium-1Molybdenum Low-Nickel Stainless Steel Alloy Bar and Wire for Surgical Implants (UNS S29108)

ASTM F2581-12 (2017) - Standard Specification for Wrought Nitrogen Strengthened 11Manganese-17Chromium-3Molybdenum Low-Nickel Stainless Steel Alloy Bar and Wire for Surgical Implants (UNS S29225)

ASTM F543-17 - Standard Specification and Test Methods for Metallic Medical Bone Screws

ASTM F1357-14 (2019) - Standard Specification for Articulating Total Wrist Implants

ASTM 2180-17 - Standard Specification for Metallic Implantable Strands and Cables

Anvisa RDC 134

Anvisa RDC 301

Apostila de Biomaterias – Marcelo Henrique Prado da Silva. Departamento de Mecânica. UFPR. Disponível em: <http://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/TM314/Material%20Guia%20da%20disciplina%20de%20Aspers%C3%A3o%20T%C3%A9rmica/ApostilaBiomateriais.pdf> - Acesso em 02/06/2021 às 11:00h.

FAWLER, Morellato. Rouge: Conheça melhor este problema de corrosão em sistemas de água purificada. Grupo Humma. Disponível em: <https://www.grupohumma.com.br/biblioteca/rouging.pdf>. Acesso em 07/06/2021.

AMF Technologies – Finishing stainless steel for sanitary applications - Disponível em: <https://www.amftechnologies.com/finishing-stainless-steel-for-sanitary-applications/>. Acesso em 08/06/2021 às 18:20h.

Aço inoxidável – Benefícios para as pessoas da 3ª idade. Abinox – Associação Brasileira do Aço Inoxidável. ISSF – International Stainless Steel Forum. Disponível em: [https://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/ISSF\\_Stainless\\_Steel\\_Benefits\\_for\\_elderly\\_people\\_Portuguese.pdf](https://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/ISSF_Stainless_Steel_Benefits_for_elderly_people_Portuguese.pdf). Acesso em: 07/10/2021 às 11:45h.

Hand tools for service in corrosive environments, Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol.48 No.5. 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1108/acmm.2001.12848ead.011>. – Acesso em: 07/10/2021 às 11:32h.

Technical Spotlight – Medical Device OEMs – Take Advantage of Custom 465 Age Hardenable. ADVANCED MATERIALS & PROCESSES. March, 2011. Disponível em: <https://www.asminternational.org/c/portal/pdf/download?articleId=AMP16903P32&groupId=10192>. – Acesso em: 07/10/2021 às 11:26h.

Materiais Cerâmicos, PUC Goiás. Disponível em: <http://professor.pucgoias.edu.br/SiteDocente/admin/arquivosUpload/17341/material/Cer%C3%A2micas.pdf>. Acesso em 08/06/2021 às 19:50h.

An Introduction to Duplex Stainless Steels. Disponível em: <https://www.unifiedalloys.com/blog/what-is-duplex-stainless/>. Acesso em: 01/02/2021 às 20:46h.

Stainless steel applications for medical devices. Disponível em: <https://www.clintonaluminum.com/stainless-steel-applications-for-medical-devices/> - Acesso em: 01/02/2021 às 11:26h.

Monferrato Blog. A História do Aço e Suas Aplicações. <https://monferrato.com.br/a-historia-do-aco-e-suas-aplicacoes>. – Acesso em 29/03/2021 às 20:37h.

Stainless Steel - Disponível em: <https://www.struers.com/en/Knowledge/Materials/Stainless-Steel#main>. – Acesso em 27/02/2021 às 11:37h.

Willis MRI Safety – Magnetic Resonance Imaging Hazards and Safety Guidelines (2009) [https://koppdevelopment.com/articels/Willis%20MRI\\_Safety.pdf](https://koppdevelopment.com/articels/Willis%20MRI_Safety.pdf) – Acesso em 06/10/2021 às 21:40h.

How is stainless steel made? - Disponível em: <https://www.marlinwire.com/blog/how-is-stainless-steel-made> - Acesso em: 01/02/2021 às 11:20h.

5 Benefits of passivating stainless steel for pharma applications. Disponível em: <https://www.marlinwire.com/blog/5-benefits-of-passivating-stainless-steel-for-pharma-applications> - Acesso em: 01/02/2021 às 11:20h.

Benefits of resistance welding - Stainless-steel. Disponível em: <https://www.marlinwire.com/blog/benefits-of-resistance-welding-stainless-steel> - Acesso em: 01/02/2021 às 11:20h.

What is the Best Material for the Pharmaceutical Industry? Disponível em: <https://www.marlinwire.com/blog/stainless-steel-types-and-uses-for-the-pharmaceutical-industry> - Acesso em: 01/02/2021 às 11:20h.

How Stainless Steel Surgical Trays Reduce Total Cost of Ownership. Disponível em: <https://www.marlinwire.com/blog/stainless-steel-surgical-trays-cost-of-ownership> - Acesso em: 01/02/2021 às 11:21h.

Stainless steel vs. Plastic piping for pharmaceutical industry. Disponível em: <https://www.marlinwire.com/blog/stainless-steel-vs.-plastic-piping-for-pharmaceutical-industry> - Acesso em: 01/02/2021 às 11:21h.

Stainless Steel Trays for Medical and Pharmaceutical Applications. Disponível em: <https://www.marlinwire.com/blog/medical-and-pharmaceutical-applications-for-stainless-steel-trays> - Acesso em: 01/02/2021 às 11:21h.

Your guide to stainless steel passivation. Disponível em: <https://www.marlinwire.com/blog/nitric-acid-passivation-pickling-electropolishing> - Acesso em: 01/02/2021 às 11:21h.

How to Choose the Right Stainless Steel Medical Instrument Tray . Disponível em: <https://www.marlinwire.com/blog/how-to-choose-the-right-stainless-steel-medical-instrument-tray> - Acesso em: 01/02/2021 às 11:23h.

Stiffness vs. Strength vs. Hardness in Metal Manufacturing. Disponível em: <https://www.marlinwire.com/blog/difference-between-stiffness-and-strength-in-metal-manufacturing> - Acesso em: 01/02/2021 às 11:23h.

Improving Autoclave Medical Sterilization Methods with Stainless Steel . Disponível em: <https://www.marlinwire.com/blog/improving-autoclave-medical-sterilization-methods-with-stainless-steel> - Acesso em: 01/02/2021 às 11:23h.

4 Types of Stainless Steel. Disponível em: <https://www.gpss.com/types-stainless-steel/> - Acesso em: 01/02/2021 às 11:25h.

The pros and cons of 304 vs 316 stainless steel. Disponível em: <https://arthurharris.com/news/304-vs-316-stainless-steel/> - Acesso em: 01/02/2021 às 11:25h.

Premium Quality Stainless Steel For Pharmaceutical Applications. Disponível em: <https://suncitysheets.com/2018/08/23/premium-quality-stainless-steel-for-pharmaceutical-applications/> - Acesso em: 01/02/2021 às 11:25h.

Different types of stainless steel for pharmaceuticals. Disponível em: <https://www.pharmaguideline.com/2015/02/different-types-of-stainless-steels-in-pharma.html> - Acesso em: 01/02/2021 às 11:25h.

Stainless steel in the pharmaceutical and cosmetic sector: Commodity or special steel? Disponível em: <https://www.metalbulletin.com/events/download.ashx/document/speaker/7608/a0ID000000X0kAiMAJ/Presentation> - Acesso em: 01/02/2021 às 11:25h.

Stainless steel its types and use in pharmaceutical industry. Disponível em: <https://pharmastate.blog/stainless-steel-its-types-and-use-in-pharmaceutical-industry/> - Acesso em: 01/02/2021 às 11:25h.

Pharmaceutical Stainless Steel – Types, Composition & Difference. Disponível em: <https://pharmapathway.com/pharmaceutical-stainless-steel-types-composition-difference-2/> - Acesso em: 01/02/2021 às 11:25h.

Medical Applications of Stainless Steel 304 (UNS S30400). Disponível em: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6641#:~:text=Medical%20Applications%20for%20Stainless%20Steel,hygiene%20is%20of%20particular%20importance> - Acesso em: 01/02/2021 às 11:26h.

Types of stainless steel used in medical instruments. Disponível em: <https://medical-tools.com/shop/blog/post/types-of-stainless-steel-used-in-medical-instruments/> - Acesso em: 01/02/2021 às 11:26h.

Medical applications of stainless steel. Disponível em: <https://www.shanghaimetal.com/1199-1199.htm> - Acesso em: 01/02/2021 às 11:26h.

Whai is Stainless Steel? Disponível em: <https://metallurgyfordummies.com/whai-is-stainless-steel.html>. Acesso em: 01/02/2021 às 20:57h.

Pharmaceutical Manufacturing Plant Project. Disponível em: [https://metenders.com/project\\_cms/project/pharmaceutical-manufacturing-plant-project](https://metenders.com/project_cms/project/pharmaceutical-manufacturing-plant-project). Acesso em 02/02/2021 às 12:01h.

Pia de inox hospitalar. Disponível em: <https://www.afcinox.com.br/pia-inox-hospitalar>. Acesso em 02/02/2021 às 21:04h.

Understanding Duplex Stainless Steel. Disponível em: <http://www.westernstainless.com.au/understanding-duplex-stainless-steel/>. Acesso em 02/02/2021 às 21:00h.

Surgical Instruments Catalog. Disponível em: <https://www.teleflexsurgicalcatalog.com/pilling/product/165137-extra-wire-lateral-blades-only-for-improved-balfour-retractor>. Acesso em 02/02/2021 às 21:00h.

Surgical blades: which scalpels are right for your operating room? Disponível em: <https://www.usamedicalsurgical.com/blog/surgical-blades-which-scalpel-is-right-for-your-operating-room>. Acesso em 27/02/2021 às 11:44h.

Custom Surgical Blades & Specialty Medical Knives. Disponível em: <https://www.vectormedical.com/pages/custom-surgical-blades-specialty-medical-knives>. Acesso em 27/02/2021 às 11:49h.

Aço Inoxidável Ferrítico. Disponível em: <https://www.maximeferrum.com.br/aco-inox-ferritico.php> – Acesso em 28/02/2021 às 17:06h.

O que é e para que serve a Ressonância Magnética? Disponível em: <https://www.richet.com.br/clientes/novidades/o-que-e-e-para-que-serve-ressonancia-magnetica/> – Acesso em 28/02/2021 às 17:06h.

Aços inoxidáveis: Tipos, propriedades, microestruturas. Disponível em: [https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4137244/mod\\_resource/content/0/aula09-a%C3%A7o\\_inoxid%C3%A1vel.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4137244/mod_resource/content/0/aula09-a%C3%A7o_inoxid%C3%A1vel.pdf) – Acesso em 11/05/2021 às 19:00h.

The World Bank, 2019. Disponível em: <https://data.worldbank.org/indicator/SP.DYN.LE00.IN?end=2019&start=1960&view=chart> – Life Expectancy – Acesso em 11/05/2021 às 21:41h.

Introdução ao ensaio de impacto. Disponível em: <https://armsfind.com.br/pendulos-de-impactos/introducao-ao-ensaio-de-impacto-2/>. – Acesso em 05/10/2021 às 21:52h.

Prices of Chemical Elements. Disponível em:  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Prices\\_of\\_chemical\\_elements](https://en.wikipedia.org/wiki/Prices_of_chemical_elements). – Acesso em 07/10/2021 às  
22:15h.