

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Polarização cíclica de aços inoxidáveis em soluções eletrolíticas do processo Clean In Place

Renata B. Soares^a, Giselle A. dos Santos^b, Cíntia G. F. Costa^c, Maria das Mercês R. de Castro^d,
Vanessa de F. C. Lins^e

Abstract

In food industries, stainless steel is used because it is a corrosion resistant material and easy to clean and to disinfect, avoiding the accommodation of microorganisms. Tanks and stainless steel pipes, which come into direct contact with food and drink, undergo a process of cleaning and disinfecting called CIP (Clean in Place). This method consists in an automatic recirculation of detergent solution for a controlled time followed by rinsing with water and finally cleaning and sanitizing. This work consists in investigate the corrosion resistance of stainless steels, a ferritic and a austenitic, used in the food industry in the solutions employed in the CIP procedure, by using electrochemical techniques such as potentiodynamic anodic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. The steel AISI 304 was more resistant to corrosion compared to the AISI 444 steel in all media, however the AISI 444 steel showed similar performance against corrosion in relation to the AISI 304 steel in solution containing peracetic acid. The highest corrosion resistance of both steels was obtained in calcium hypochlorite solution.

Keywords: stainless steel, Clean in Place, corrosion, cyclic polarization, electrochemical impedance spectroscopy.

Resumo

Em indústrias alimentícias, o aço inox é utilizado por ser um material resistente à corrosão e de fácil limpeza e desinfecção, evitando o alojamento de microrganismos. Tanques e tubulações de aço inox, que entram em contato direto com alimentos e bebidas, são submetidos a um processo de limpeza e desinfecção denominado CIP (*Clean in Place*). Este método consiste na recirculação automática de uma solução detergente por um tempo controlado, seguida por enxágue com água potável e, finalmente, limpeza com solução sanitizante e reenxague. Este trabalho consiste na investigação da resistência à corrosão de dois aços inoxidáveis, um ferrítico e um austenítico, empregados na indústria alimentícia, nas

^a Doutoranda, Química - UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

^b Mestre, Química - AMBEV

^c Pós-Doutoranda, Química - UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

^d PHD, Engenheira Química - UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

^e PHD, Engenheira Química - UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

soluções empregadas no procedimento CIP, utilizando técnicas eletroquímicas como a polarização cíclica e a espectroscopia de impedância eletroquímica. O aço AISI 304 se mostrou mais resistente à corrosão quando comparado ao aço AISI 444 em todos os meios, porém o aço AISI 444 apresentou comportamento semelhante frente à corrosão em relação ao aço AISI 304 em soluções contendo o ácido peracético. A maior resistência à corrosão de ambos os aços foi obtida no meio eletrolítico de hipoclorito de cálcio.

Palavras-Chave: aço inoxidável, Clean in Place, corrosão, polarização cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica.

Introdução

A contaminação microbiológica pode afetar a qualidade, funcionamento e segurança dos produtos produzidos na indústria de alimentos. O processo Clean-In-Place (CIP) normalmente envolve uma sequência de aplicação de soda cáustica (hidróxido de sódio) e ácido nítrico para limpeza, produtos químicos capazes de remover compostos orgânicos, tais como proteínas e gorduras e de produtos inorgânicos (cálcio, fosfato e outros minerais) e, em seguida, um agente de higienização é aplicado. Tradicionalmente, o hipoclorito de sódio é utilizado para desinfecção, no entanto, uma grande variedade de compostos de amônio quaternário, tais como os ácidos, e compostos à base de cloro podem ser utilizados como higienizadores no processo CIP (1).

Os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 444 são usados em indústrias de alimentos com êxito devido à sua superfície química e à sua condição de serem biologicamente inerte, características essenciais para a manutenção de propriedades, preservação e conservação dos alimentos (1).

No entanto, sabe-se que a corrosão localizada pode ocorrer em aço inoxidável, e este tipo de corrosão depende sensivelmente da concentração de cloreto no meio (2). Métodos eletroquímicos como a espectroscopia de impedância eletroquímica em particular (EIS) têm sido sugeridos como uma ferramenta eficiente para estudar o comportamento frente à corrosão de metais, fornecendo informações sobre a resistência à corrosão e mecanismos de reação (2, 3).

Muitos estudos têm sido realizados sobre a resistência à corrosão do aço AISI 304 em vários meios, mas nenhuma pesquisa foi encontrada especificamente acerca da resistência à corrosão do aço AISI 304 exposto a soluções de limpeza e desinfecção utilizadas no processo CIP (2, 4).

O objetivo deste trabalho é avaliar a resistência à corrosão dos aços AISI 304 e AISI 444 em soluções de limpeza e desinfecção utilizadas no processo CIP, usando técnicas eletroquímicas.

Metodologia

Os eletrólitos utilizados no processo CIP foram: Diverfoam Ca (solução aquosa de 6,0% v/v de hidróxido de sódio, 6,0% v/v de hidróxido de potássio, tensoativo, sabões, dispersante, sequestrante), Divosan (solução aquosa de 0,25% v/v de ácido peracético, 0,25% v/v de ácido acético, 0,25% v/v de peróxido de hidrogênio) e Hipoclorito de Cálcio (3 ppm). O pH e a condutividade de cada eletrólito foram medidos usando um medidor de pH da Metrohm 780 e um módulo de equipamento de condutividade Metrohm 856.

Os aços inoxidáveis estudados foram os AISI 304 e 444, os aços cuja composição química é mostrada na Tabela 1. As amostras de aço e a composição química destas foram fornecidas pela indústria Aperam South America.

Tabela 1 - Composição química dos aços inoxidáveis (% m/m)

Aço	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Al
304	0,043	1,16	0,41	0,032	0,0018	18,15	8,03	0,073	0,003
444	0,011	0,14	0,48	0,027	0,0006	17,64	0,19	1,826	0,006

Aço	Co	V	Nb	Ti	B	N	O	Cu	Sn
304	0,130	0,041	0,014	0,003	0,0005	0,0471	0,0035	0,10	0,005
444	0,021	0,041	0,184	0,143	-	0,0122	0,0032	0,02	0,001

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizada na faixa de frequência de 100 kHz a 1 MHz usando amplitude de potencial de 10 mV. O potencial de circuito aberto foi medido inicialmente durante uma hora, ou até a sua estabilização deste antes de cada medida de EIE. A polarização cíclica foi realizada em um potencial de -20 mV abaixo do potencial de corrosão da amostra até 1,3 V. As curvas de polarização cíclica foram geradas a uma velocidade de 0,167 mV/s e revertidas a uma corrente menor que $5 \cdot 10^{-3}$ A/cm² após o potencial de transpassivação.

Todas as medidas foram realizadas usando um potenciostato Princeton Applied Research (Versa Stat 3). A coleta, armazenamento e processamento de dados de impedância e polarização cíclica foram realizados utilizando o software Versa Studio. O Tratamento de dados foi realizado através da execução do programa ZView.

Resultados

Os resultados de pH e condutividade dos eletrólitos utilizados são mostrados na Tabela 2. Os eletrólitos que contêm hidróxido de sódio apresentaram uma maior condutividade entre os eletrólitos estudados.

Tabela 2 - Valores de pH e condutividade dos eletrólitos

Eletrólito	Concentration (% v/v)	pH	Condutividade (mS)
Diverfoam Ca	6,00 (hidróxido de sódio)	12,9	27,00
Divosan	0,25 (ácido peracético)	3,1	0,15
Hipoclorito de Cálcio	solução 3 µg/1g	7,4	0,12

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram um arco capacitivo no diagrama de Nyquist para ambos os aços em todos os meios (Figuras 1, 2 e 3).

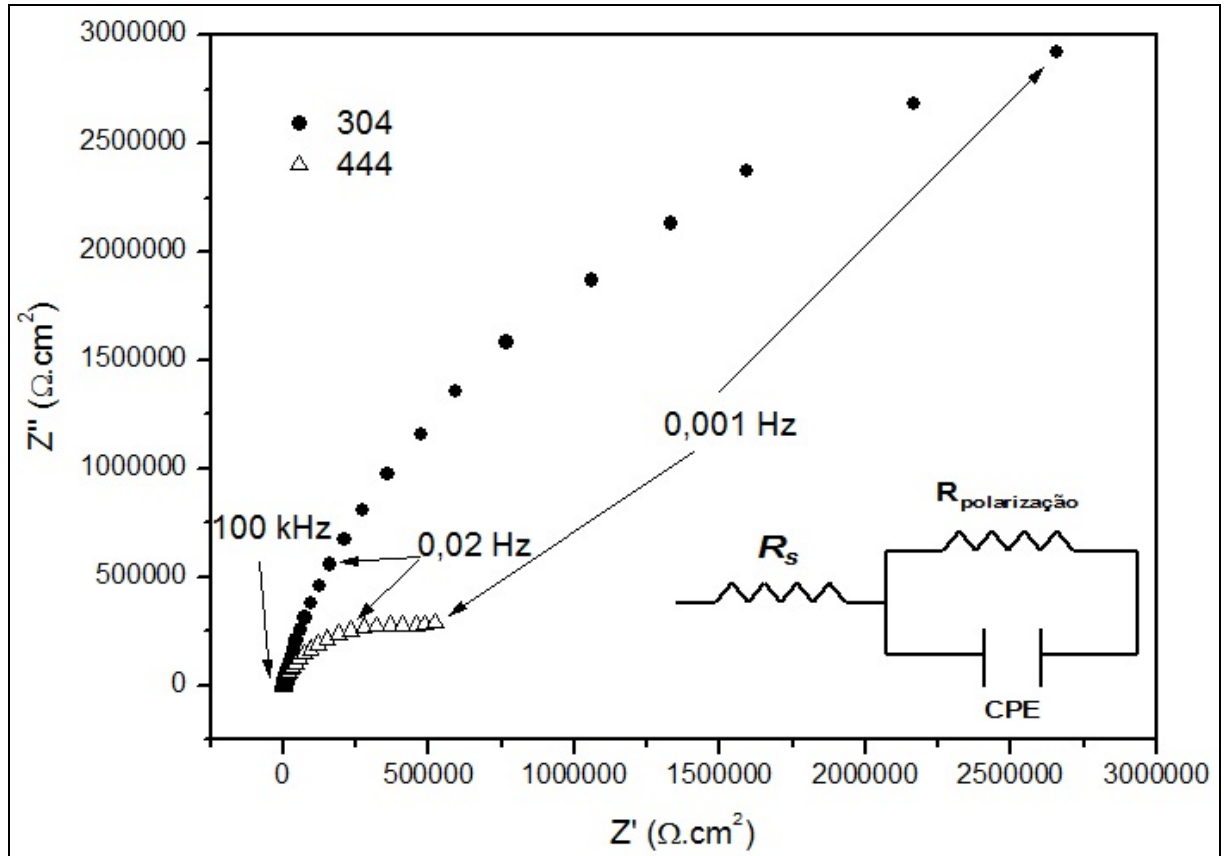


Figura 1 – Diagrama de Nyquist dos aços AISI 304 e 444 em solução de Diverfoam Ca

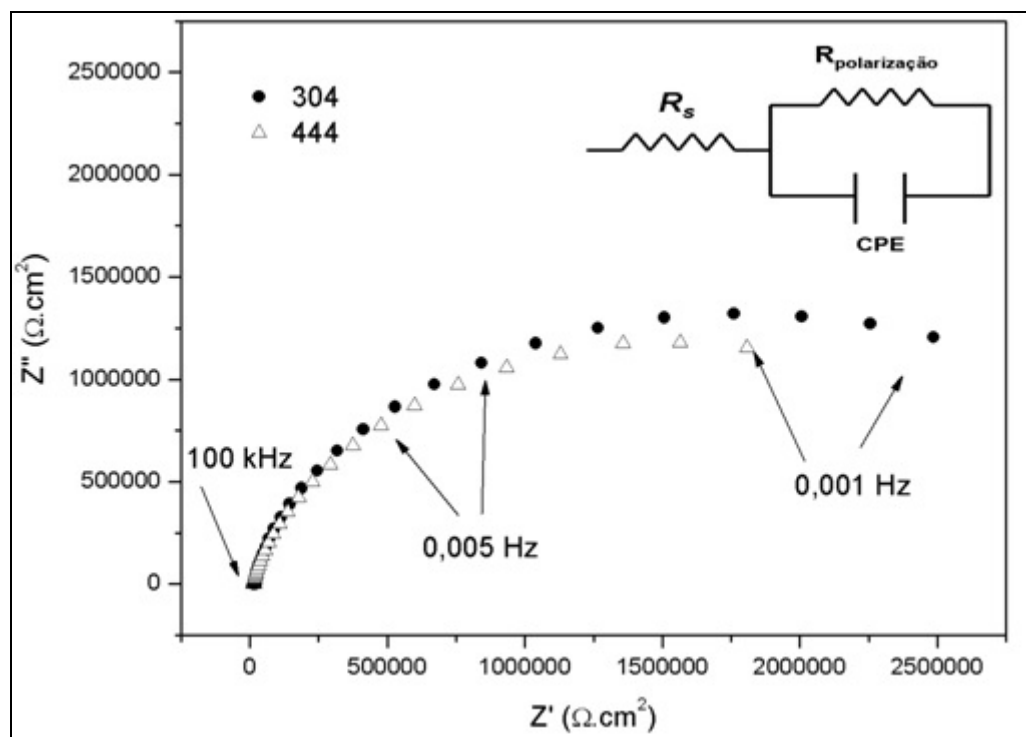


Figura 2 – Diagrama de Nyquist dos aços AISI 304 e 444 em solução de Divosan

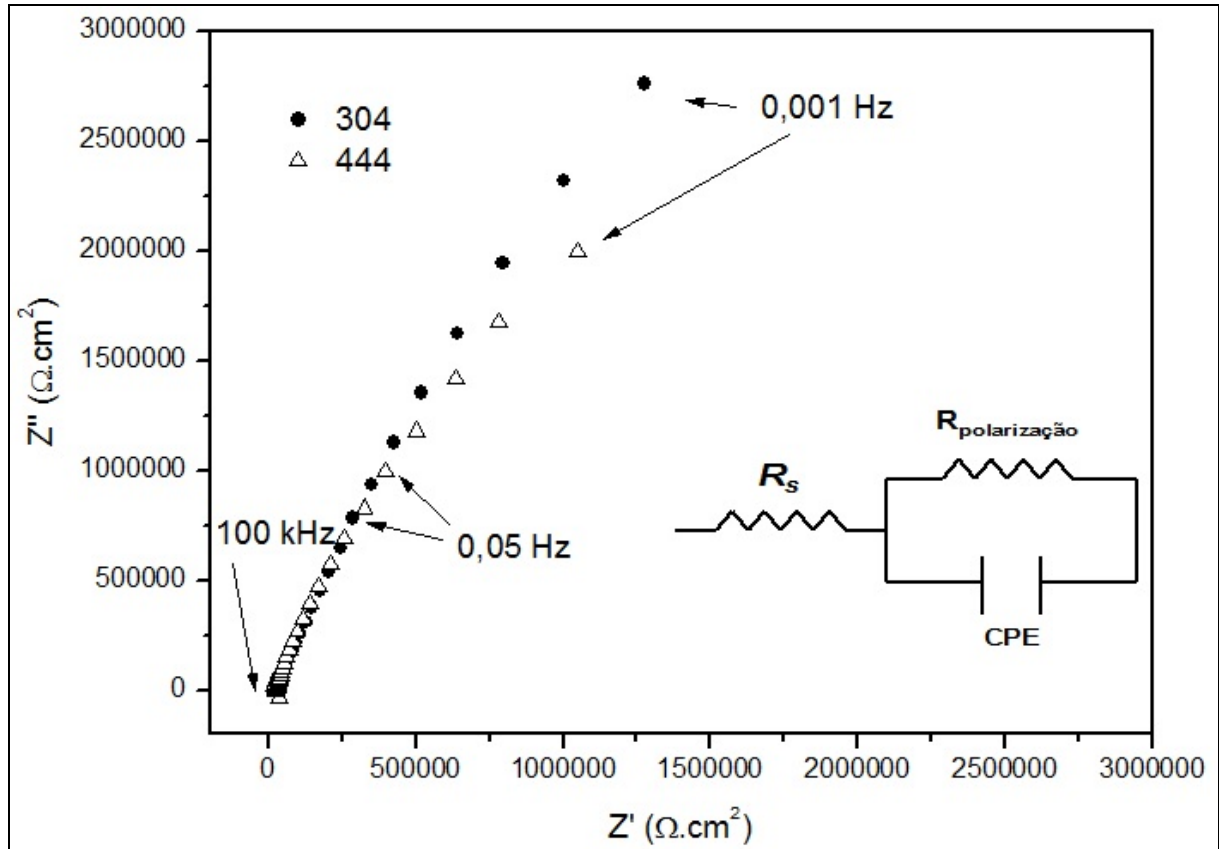


Figura 3 – Diagrama de Nyquist dos aços AISI 304 e 444 em solução de Hipoclorito de Cálcio

No diagrama de Bode (Figura 4), foram identificados um máximo na curva do ângulo de fase em função da frequência e um ponto de inflexão na curva do módulo de impedância em função da frequência. O circuito equivalente assim como o diagrama de Nyquist real e simulado é mostrado na Figura 5. Analisando o diagrama de Nyquist, os resultados de resistência de polarização dos aços nos eletrólitos estudados foram obtidos e apresentados na Tabela 3.

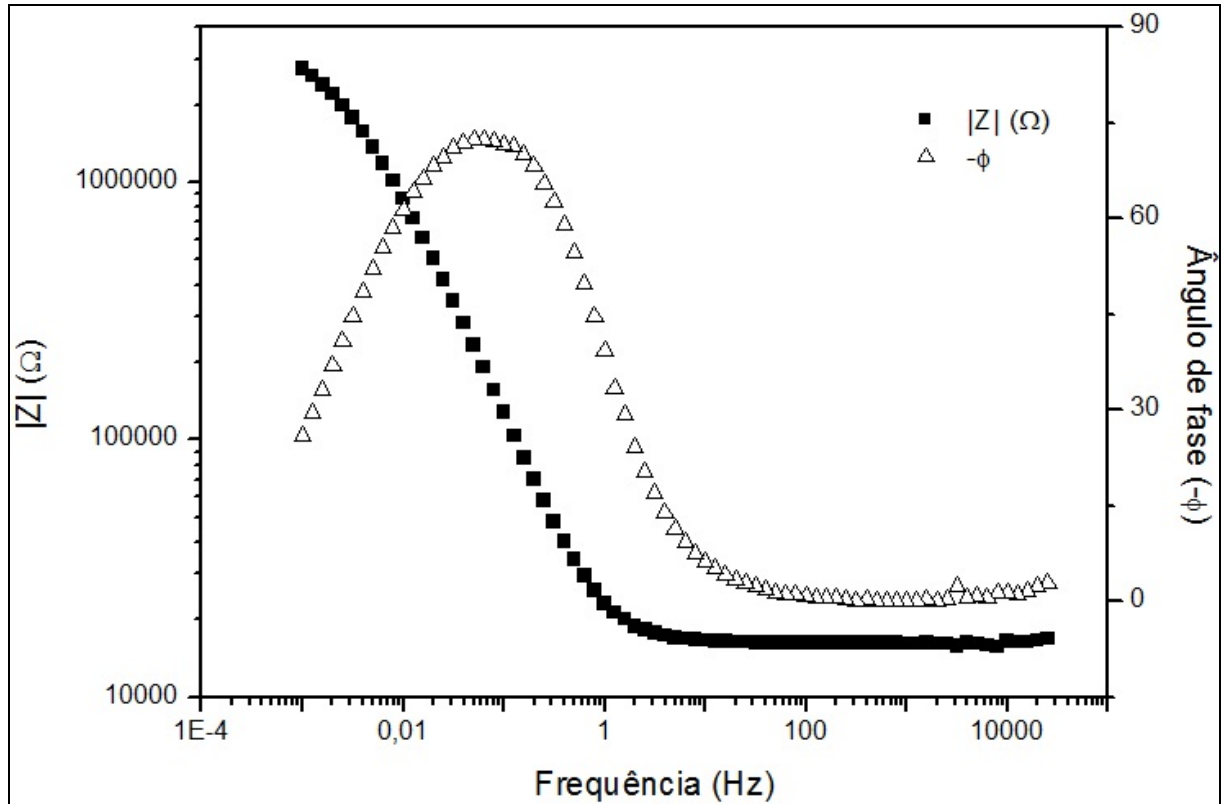


Figura 4 – Diagrama de Bode do aço AISI 304 em solução de Divosan

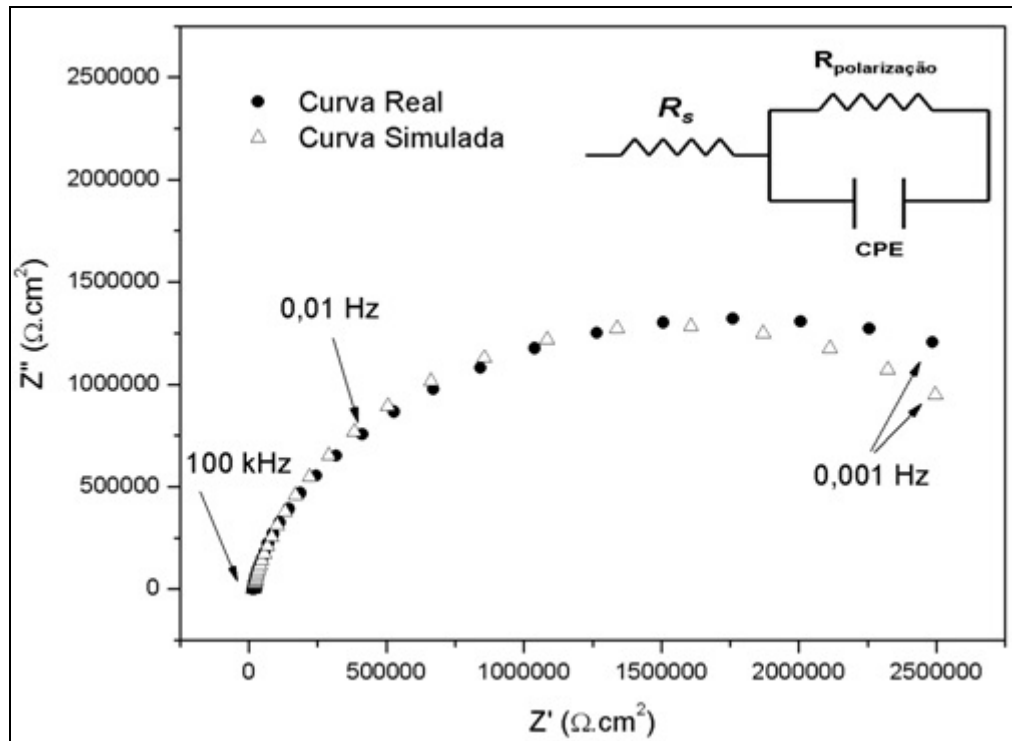


Figura 5 – Diagrama de Nyquist real e simulado e circuito equivalente do aço 304 em solução de Divosan

Tabela 3 – Parâmetros eletroquímicos obtidos através da espectroscopia de impedância eletroquímica

Eletrólitos	$R_s/(k\Omega.cm^{-2})$	$R_s/(k\Omega.cm^{-2})$	$R_p/(M\Omega.cm^{-2})$	$R_p/(M\Omega.cm^{-2})$
	AISI 304	AISI 444	AISI 304	AISI 444
Diverfoam Ca	$(115,167 \pm 1,450) \times 10^{-3}$	$(116,467 \pm 0,305) \times 10^{-3}$	$6,202 \pm 0,407$	$0,6442 \pm 0,0336$
Divosan	$16,501 \pm 0,247$	$12,818 \pm 0,138$	$3,048 \pm 0,165$	$2,718 \pm 0,087$
Hipoclorito de cálcio	$17,873 \pm 0,751$	$23,696 \pm 0,805$	$26,047 \pm 4,82$	$6,799 \pm 0,673$

As Figuras 6, 7 e 8 mostram as curvas de polarização cíclica obtidas para os aços AISI 304 e AISI 444 no meio de Diverfoam Ca, Divosan e Hipoclorito de Cálcio, respectivamente.

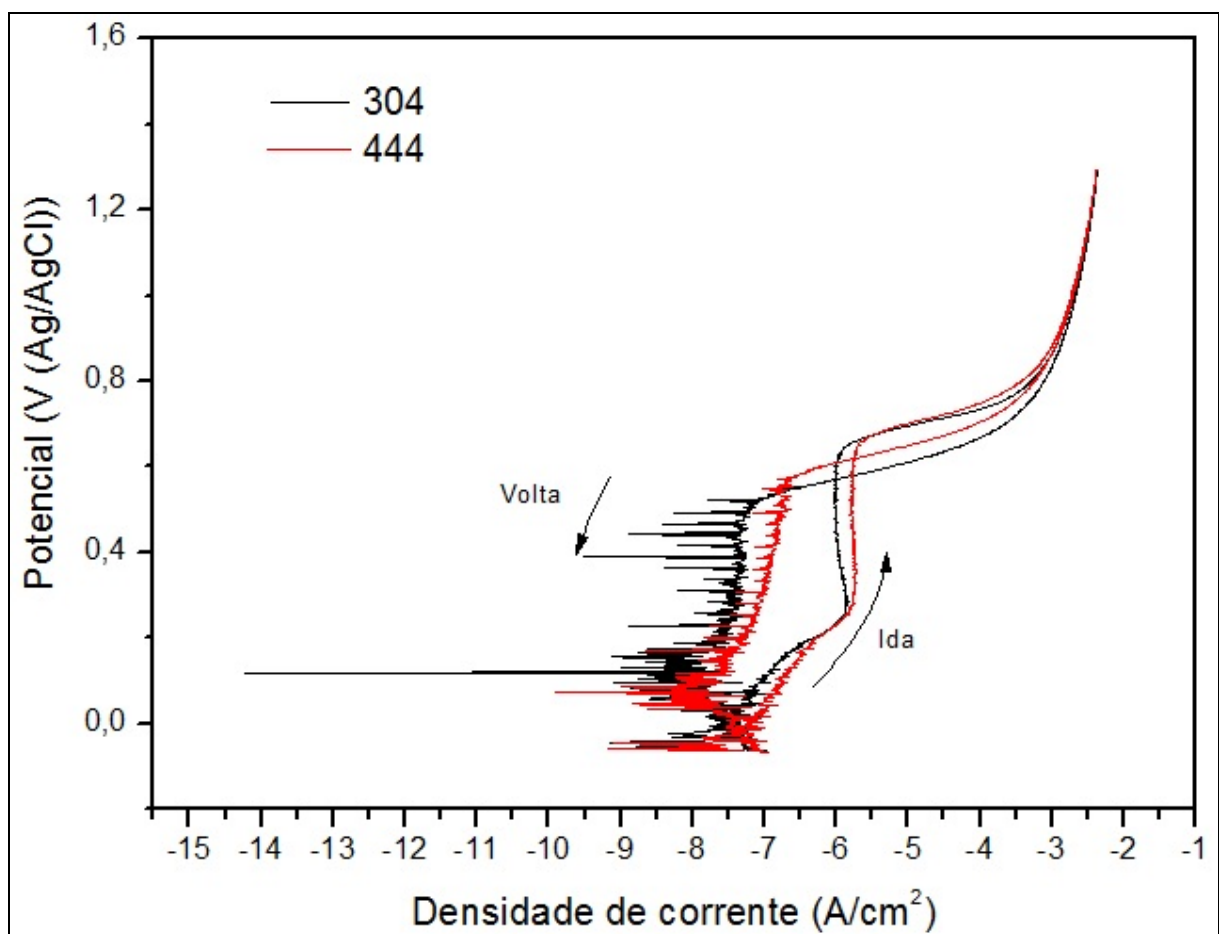


Figura 6 – Curvas de polarização cíclica obtidas para os aços AISI 304 e 444 no meio de Diverfoam Ca

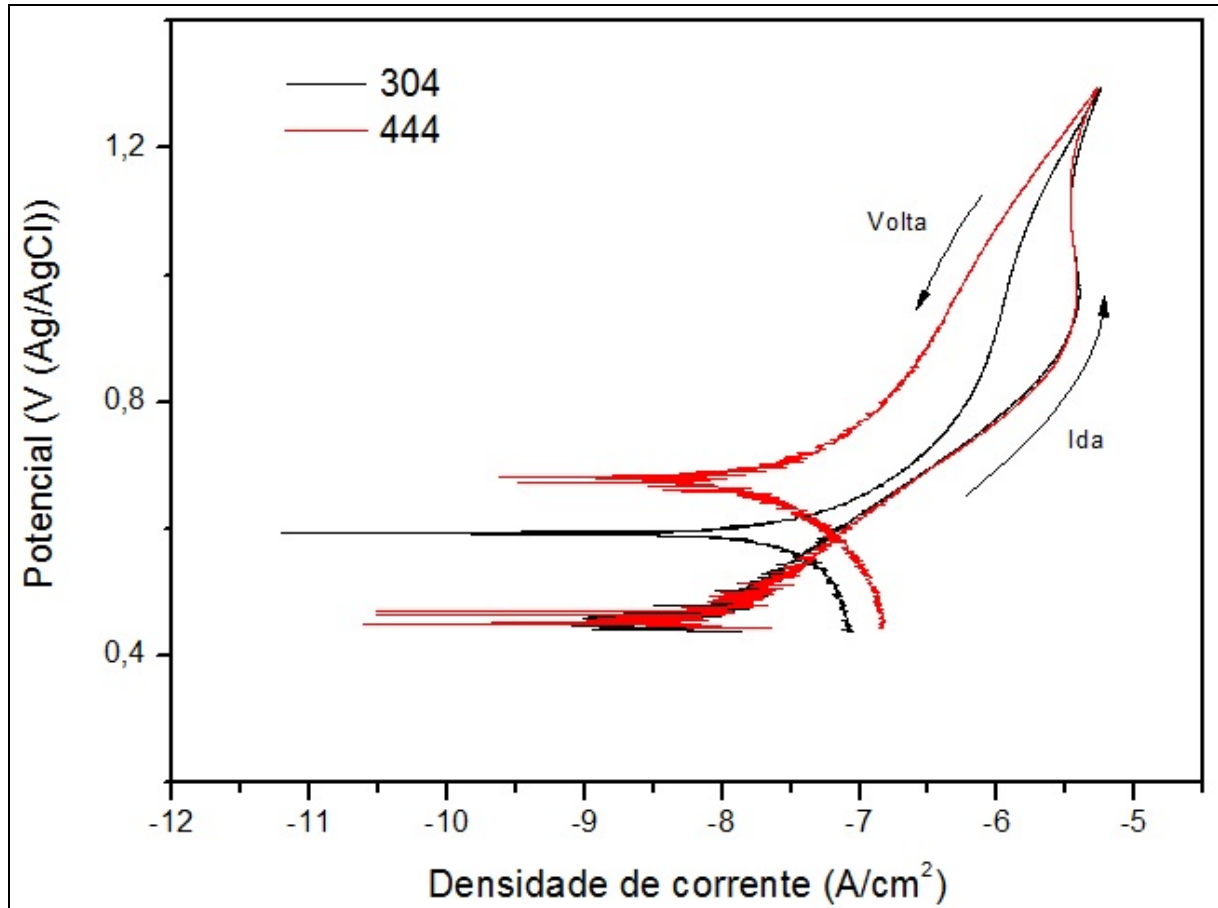


Figura 7 – Curvas de polarização cíclica obtidas para os aços AISI 304 e 444 no meio de Divosan

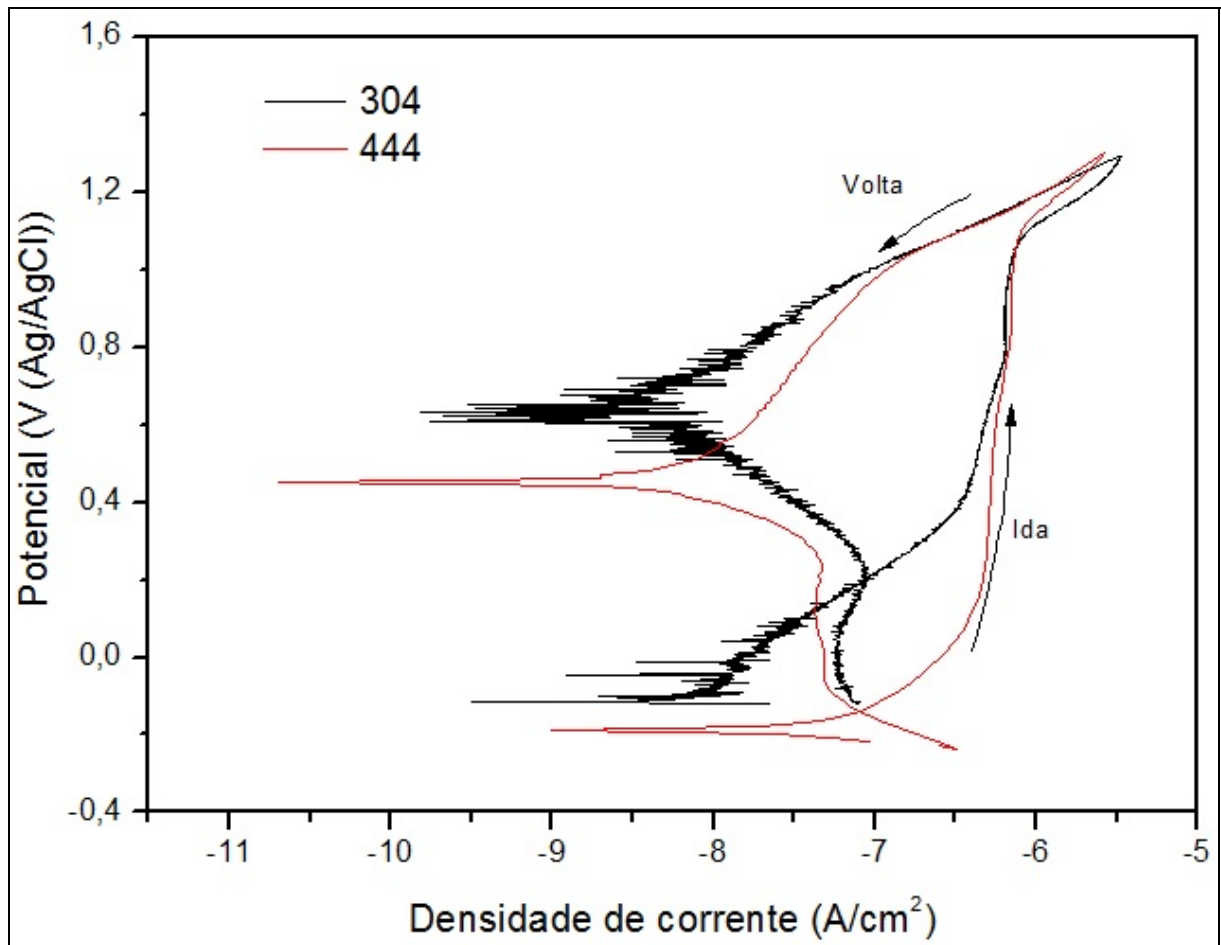


Figura 8 – Curvas de polarização cíclica obtidas para os aços AISI 304 e 444 no meio de Hipoclorito de Cálcio

Analisando as curvas de polarização cíclica, os parâmetros eletroquímicos dos aços nos eletrólitos estudados foram obtidos e apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros eletroquímicos obtidos através da polarização cíclica

Eletrólitos	Etransp.	Etransp.	Ip _{pass} .	Ip _{pass} .	Eprot.	Eprot.
	V(Ag/AgCl)	V(Ag/AgCl)	A/cm ²	A/cm ²	V(Ag/AgCl)	V(Ag/AgCl)
	AISI 304	AISI 444	AISI 304	AISI 444	AISI 304	AISI 444
Diverfoam ca	0,65	0,66	1 x 10 ⁻⁶	2 x 10 ⁻⁶	0,57	0,62
Divosan	-	-	-	-	-	-
Hipoclorito de Cálcio	1,07	1,09	6 x 10 ⁻⁷	7 x 10 ⁻⁷	-	-

Discussão

O eletrólito que contém hidróxido de sódio apresentou a maior condutividade dentre os eletrólitos estudados, enquanto que o valor mais elevado de condutividade foi observado para o eletrólito de hipoclorito de cálcio (0,12 mS).

O aço austenítico (AISI 304) apresentou uma maior resistência de polarização em todos os eletrólitos em relação ao aço AISI 444. A adição de níquel ao aço 304 promove um benefício à corrosão porque o níquel é eficaz na promoção de repassivação (5, 6).

No eletrólito com ácido peracético e acético e peróxido de hidrogênio, o aço AISI 304 mostrou superior resistência de polarização em relação ao aço AISI 444. No entanto, ambos os aços mostraram valores de resistência de polarização na mesma ordem de grandeza neste ambiente ácido.

A maior resistência à polarização dos dois aços foi obtido no meio de hipoclorito de cálcio, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. Este meio é neutro com baixa condutividade (0,12 mS).

A menor resistência à polarização foi encontrada para o aço AISI 444, em solução de hidróxido de sódio.

Os aços AISI 444 e AISI 304 em solução de hipoclorito de cálcio apresentaram uma região passiva superior com potencial de transpassivação de 1,07 V/(Ag/AgCl) a 1,9 V/(Ag/AgCl), e valores de densidade de corrente passiva da ordem de 10^{-7} A/cm². A natureza oxidante da solução de hipoclorito de cálcio contribui para a formação de uma camada protetora de óxido/hidróxido na superfície do aço.

Nos meio de Diverfoam Ca, os aços mostraram um potencial de transpassivação inferior, e uma região passiva inferior, com potencial de proteção de 0,6 V/(Ag/AgCl).

Os maiores valores de densidade de corrente de passivação, 10^{-6} A/cm², foram obtidos para os aços em solução de hidróxido de sódio. Em meio alcalino com uma solução de hidróxido de sódio, o aço AISI 444 apresentou o menor valor da resistência polarização e o aço AISI 304 também mostrou um valor baixo de resistência de polarização. Esta solução alcalina não contém agentes oxidante tais como peróxido de hidrogênio e hipoclorito de cálcio.

Os aços AISI 444 e AISI 304 em solução de Divosan não mostraram uma região passiva.

Conclusões

Os resultados de EIE indicaram maior resistência à corrosão dos aços em soluções aquosas de hipoclorito de cálcio. Os aços AISI 444 e AISI 304 mostraram maiores valores de resistência de polarização em solução de hipoclorito de cálcio de uma ordem maior de magnitude do que a obtida em outros eletrólitos.

De acordo com as curvas de polarização cíclica, os aços AISI 304 e 444 apresentaram maiores potenciais de passivação e densidades de corrente de passivação mais baixa (10^{-7} A/cm²) em solução de hipoclorito de cálcio em relação às outras soluções. No entanto, a maior densidade de corrente passiva foi observada para os dois aços em solução de hidróxido de sódio.

Referências bibliográficas

- (1) BREMER, P. J.; FILLERY, S.; MCQUILLAN, J. Laboratory scale Clean-In-Place (CIP) studies on the effectiveness of different caustic and acid wash steps on the removal of dairy biofilms. **International Journal of Food Microbiology**, v. 106, n. 3, p. 254-262, 2006.
- (2) HONG, T.; NAGUMO, M. The effect of chloride concentration on early stages of pitting for 304 stainless steel revealed by the AC impedance method. **Corrosion Science**, v. 39, n. 2, p. 285-293, 1997.
- (3) FARIAS, C. A.; LINS, V. F. C. Corrosion Resistance of Steels Used in Alcohol and Sugar Industry. **Chemical Engineering & Technology**, v. 34, n. 9, p. 1393-1401, 2011.
- (4) HERMAS, A. A.; MORADM, S. A comparative study on the corrosion behaviour of 304 austenitic stainless steel in sulfamic and sulfuric acid solutions. **Corrosion Science**, v. 50, p. 2710-2717, 2008.
- (5) ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. New York: McGraw-Hill, 2000. 1125p.
- (6) JONES, S.; LI, Y.; COLEY, K, S.; KISH, J. R.; IVES, M. B. Corrosion potential oscillations of nickel – containing stainless steel in concentrated sulphuric acid: II Mechanism and Kinetic modeling. **Corrosion Science**, v.52, p.250-254, 2010.