

Qualificação da superfície de tanques de bioprocessamento asséptico AISI 316L utilizando medidas eletroquímicas *in situ*

Surface qualification of AISI 316L bioprocessing tanks applying on-site electrochemical measurements

Luís Henrique Guilherme¹ , Cecílio Sadao Fugivara², Assis Vicente Benedetti²

¹ACW Engenharia, Departamento P&D. Av. Armando Correa de Siqueira, 1708, 14802-580, Araraquara, SP, Brasil.

²Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química. Av. Prof. Francisco Degni, 55, 14800-900, Araraquara, SP, Brasil.
e-mail: luisguilherme@acwengenharia.com.br, sadao.fugivara@unesp.br, assis.v.benedetti@unesp.br

RESUMO

Avaliou-se o grau de passivação da superfície de tanques de bioprocessamento em aço AISI 316L com polimento mecânico e rugosidade média de 0,8 μm . Os tanques foram inspecionados após a sua construção e em diferentes condições de superfície: (i) após 12 meses em operação industrial, (ii) com a adesão de biofilme, (iii) após o tratamento de passivação química. O aparelho PassivityScan foi utilizado nas inspeções *in situ* do grau de passivação aplicando as técnicas de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica cíclica. Os resultados indicaram que a superfície interna polida do tanque como fabricado gerou um grau de passivação relativamente baixo ($E_{\text{prot}} - E_{\text{corr}} < 150 \text{ mV}$) e elevada cinética de corrosão. Após 12 meses de operação reduziu-se o grau de passivação da superfície e conseqüentemente sua durabilidade. Notou-se um agravamento com a presença de biofilme, dado que a superfície não possuía mais a capacidade de repassivação. É importante ressaltar que o tratamento de passivação química elevou o grau de passivação para 520 mV(Ag|AgCl|KCl 3 mol/L), reduzindo a densidade de corrente de passivação de 20 para 0,7 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Conclui-se que um tanque passivado quimicamente apresenta melhor confiabilidade operacional, e que o tratamento de passivação a cada 12 meses restaura as propriedades de resistência da superfície.

Palavras-chave: Aço inoxidável 316L; Tanque de bioprocessamento; Inspeção *in situ*; Grau de passivação de superfície.

ABSTRACT

The passivation level of AISI 316L bioprocessing tanks of roughness average of 0.8 μm mechanically polished was assessed. The on-site inspections were performed after tanks manufacturing and in distinct surface conditions: (i) after 12 months of industrial operation, (ii) with biofilm adhesion, (iii) after chemical passivation treatment. The PassivityScan inspection instrument was used in on-site measurements of passivation level applying the open circuit potential and cyclic potentiodynamic polarization techniques. The results showed that the tank inner surface in as-built condition obtained a relative low passivation level ($E_{\text{prot}} - E_{\text{corr}} < 150 \text{ mV(Ag|AgCl|KCl 3 mol/L)}$) and high corrosion kinetic. The passivation level and durability of the surface were reduced after 12 months of operation. A worst-case scenario was noted with biofilm adhesion given that the surface was not able to repassivate. It worth to emphasize that the passivation treatment increased the passivation level to 520 mV(Ag|AgCl|KCl 3 mol/L) and reduced the passivation current density from 20 to 0.7 $\mu\text{A cm}^{-2}$. It was concluded that a passivated AISI 316L tank reach a better operational reliability, and also the chemical passivation treatment should be done every 12 months in order to restorage the passive film resistance.

Keywords: 316L stainless steel; Bioprocessing tank; On-site inspection; Passivation level.

1. INTRODUÇÃO

Plantas industriais que produzem produtos classificados como food-grade ou *life science* estão submetidas a rigorosos requisitos de qualidade relativo ao controle de contaminação e microbiologia. É evidente que o objetivo de uma indústria desse setor deve ser produzir produtos de consumo humano ou animal sem nenhum risco

para o consumidor através de um processo produtivo de alta confiabilidade. Contudo, inúmeros fatores do processo produtivo e a degradação precoce dos equipamentos industriais geram problemas recorrentes de contaminação microbiológica [1].

Os equipamentos industriais e utilidades usados na produção de produtos assépticos são normalmente construídos utilizando-se aço inoxidável, principalmente da classe austenítica e duplex. Partindo da premissa de que o processo produtivo industrial não pode ser modificado, os esforços para reduzir a contaminação microbiológica dos produtos têm sido na direção da otimização dos equipamentos e utilidades em aços inoxidáveis e suas superfícies.

Empresas que projetam e fabricam equipamentos para os setores *food-grade* e *life science* têm sistematicamente desenvolvido melhores sistemas de limpeza como *clean in place* (CIP), padrões de superfícies acabadas com o uso de eletropolimento e medidas de controle de contaminação microbiológica durante o processo produtivo. No entanto, o problema ainda persiste nos dias atuais e está relacionado à formação de biofilme, contaminação tipo *rouge* e corrosão localizada na superfície em contato com o produto asséptico [2, 3].

Os aços inoxidáveis são empregados na construção de equipamentos industriais que têm contato com o produto de consumo humano ou animal porque trata-se de um material metálico passivável, i.e., com elevada resistência à corrosão devido à passivação de sua superfície. Os aços passiváveis são aqueles capazes de formar um filme passivo em toda a extensão de sua superfície tornando-os inertes, ou seja, não sofrem reações químicas de oxirredução quando expostos a um meio aquoso. Existem inúmeras pesquisas dedicadas à compreensão do fenômeno de formação do filme passivo [4–6], para a otimização de sua resistência [7], assim como a qualificação e quantificação da resistência do filme passivo na superfície metálica [1, 8, 9].

O grau de passivação pode ser qualificado por meio de ensaios eletroquímicos que determinam as propriedades do filme passivo e a resistência da superfície contra corrosão [10]. A composição química do aço e seu acabamento superficial exercem significativa influência sobre os parâmetros eletroquímicos, assim como tratamentos de passivação química. O PassivityScan é um instrumento portátil de inspeção eletroquímica capaz de quantificar os parâmetros eletroquímicos de superfícies de aços inoxidáveis diretamente na unidade industrial (*in situ*), permitindo o mapeamento da superfície interna de um tanque ou tubulação [9].

O objetivo deste estudo é apresentar conceitos básicos sobre as características e propriedades do filme passivo formado na superfície de aços inoxidáveis, técnicas de inspeção *in situ* para determinar o grau de passivação e demonstrar alguns resultados práticos para diferentes tipos de superfícies acabadas de tanques de aço inoxidável AISI 316L. Esses conceitos são fundamentais para a qualificação de superfícies de ativos industriais em uma indústria de bioprocessamento. Para tanto, apresenta-se uma fundamentação teórica sobre as técnicas eletroquímicas e as respectivas interpretações de resultados que deve servir de base para o entendimento do conteúdo do artigo por profissionais da indústria que não estejam familiarizados com o uso das técnicas eletroquímicas. Em seguida, apresentam-se os resultados de *cases* práticos onde avaliou-se distintas condições de superfície de tanques de aço inoxidável 316L.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aplicações sanitárias e assépticas de tanques e tubulações de aços inoxidáveis

Equipamentos industriais que operam em contato com produtos de grau alimentício requerem cuidados durante a fase de construção e instalação para que atendam aos requisitos construtivos para o bioprocessamento, assim como requerem cuidados de manutenção durante os anos em operação. Durante o período em operação são necessárias limpezas periódicas como *clean in place* (CIP) e o tratamento de passivação química para restaurar as propriedades do filme passivo e conseqüentemente a resistência da superfície, evitando assim a formação de biofilme, *rouge* e corrosão localizada. A Figura 1 (a, b, c) exemplifica equipamentos de bioprocessamento e as principais não-conformidades de superfície que acarretam a contaminação do produto.

2.2. Propriedades do filme passivo e a determinação do grau de passivação

A capacidade de passivação dos aços inoxidáveis se deve à formação de uma camada passiva, também conhecida por filme passivo, caracterizada por excelente aderência à superfície, muito baixa condutividade elétrica, pequena espessura e alta capacidade de autorregeneração. O filme passivo trata-se de um filme de óxidos hidratados, de estrutura próxima a de um gel, que protege o metal do contato com a solução corrosiva. Ao ocorrer a quebra deste filme e o metal base ficando exposto à solução, haverá a formação de íons metálicos, principalmente de cromo, que tende a formar compostos intermediários do tipo MOH^+ . Este tipo de composto é agregado à camada por moléculas de água e se liga ao filme em forma de gel, ocorrendo à liberação de íons H^+ , e isto marca a regeneração da camada passiva [11]. É ressaltado na literatura que o elemento de liga cromo (Cr) está

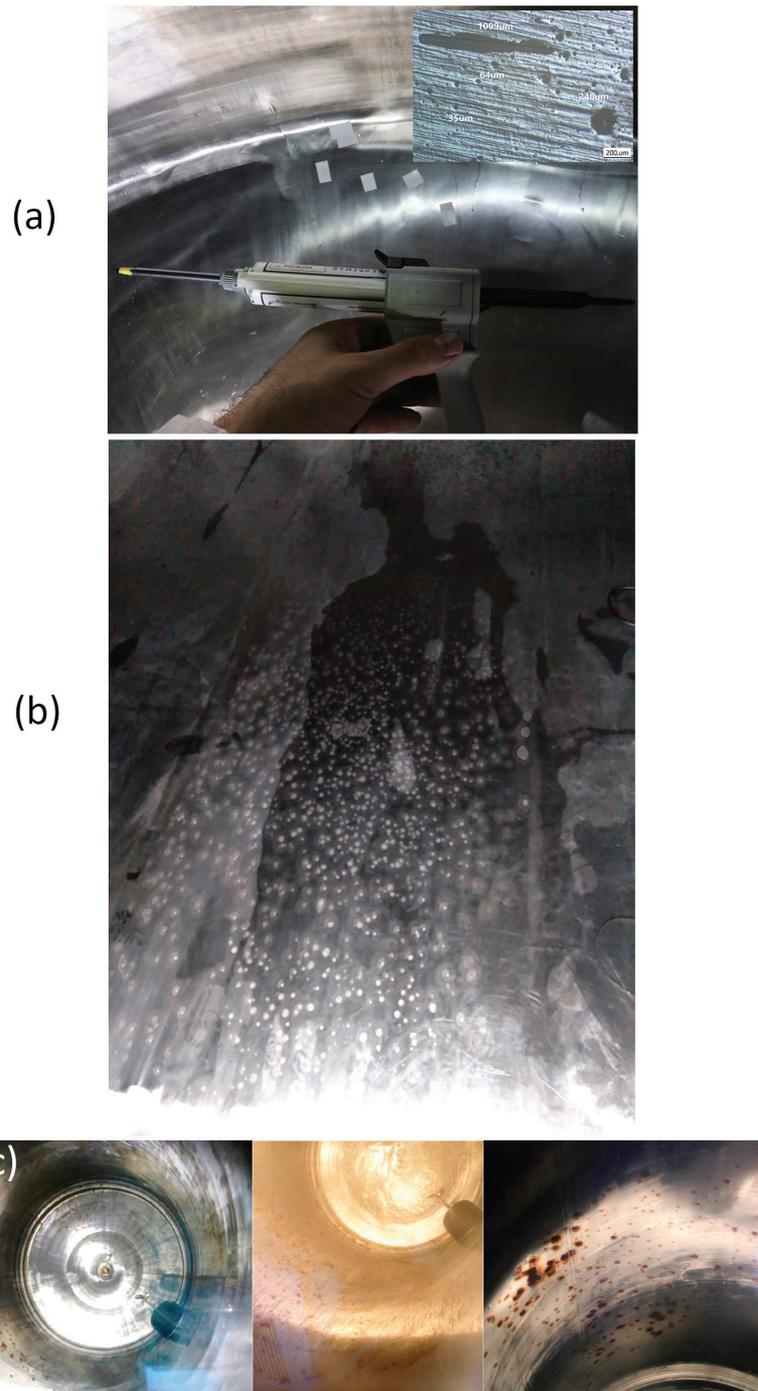


Figura 1: (a) Adesão de biofilme na chapa de fundo de tanque AISI 304L em bioprocessamento de suco de laranja tipo *Not From Concentrate* (NFC); (b) Inspeção por réplica metalográfica evidenciando a ocorrência de corrosão localizada na face interna de tanque de aço inoxidável AISI 304L em bioprocessamento de laticínios. Na foto é possível observar a aplicação da resina metalográfica, enquanto no canto superior direito é mostrada a micrografia da réplica metalográfica obtida em microscópio óptico onde observa-se a corrosão localizada; (c) Fotografias de superfícies internas de tanques de bioprocessamento construídos em aço AISI 316L de indústria farmacêutica onde observou-se a contaminação tipo *rouge*.

Fonte: autor.

presente no filme passivo principalmente na forma de Cr_2O_3 , o que é crucial para a resistência à corrosão [12]. A resistência à corrosão de um aço inoxidável é fortemente influenciada pela composição química da camada de óxido da superfície (camada passiva). Recentes estudos demonstram que o filme passivo de óxido possui uma estrutura duplex que consiste em uma primeira camada de óxido rica em cromo e em contato com o substrato

metálico; enquanto que a camada mais externa do filme passivo, formada por óxidos e hidróxidos, é rica em ferro [4, 13–15]. Na Figura 2 são apresentados os perfis de profundidade de concentração obtidos por espectroscopia de elétrons Auger (AES) do filme passivo dos aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 316, perfis obtidos por HAKIKI *et al.* [15], que mostram essa característica do filme passivo. Pesquisas comprovaram que a camada do filme passivo rica em cromo (Cr_2O_3) pode ter sua espessura aumentada por procedimentos de passivação eletroquímica [4]. Inúmeros trabalhos científicos têm investigado a camada passiva dos aços inoxidáveis sob critérios de espessura, composição e respectiva resistência à corrosão [4, 5, 7, 14, 17–19].

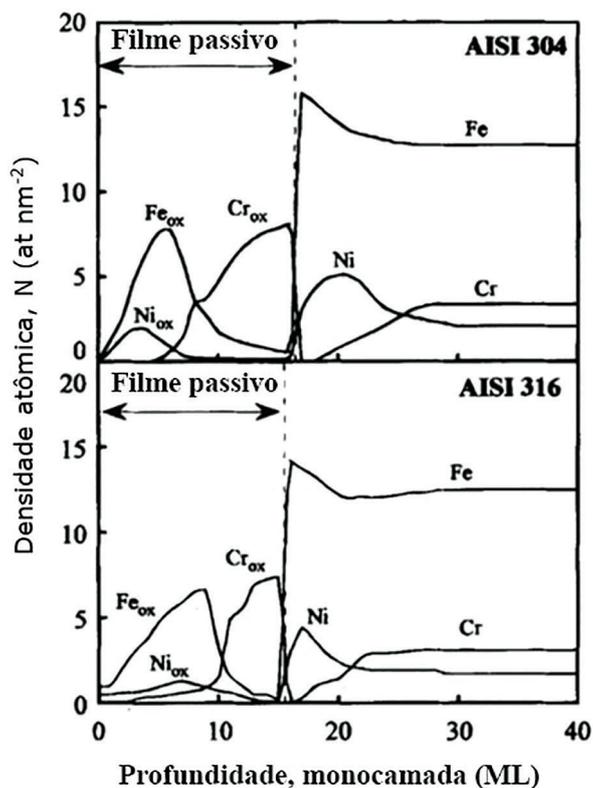


Figura 2: Perfis de profundidade de concentração obtidos por espectroscopia de elétrons Auger (AES) do filme passivo dos aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 316 em Angstrom (Å) [16].

A norma ASME BPE utiliza o termo grau de passivação (tradução livre para *level of passivation*) para descrever requisitos relativos à propriedade do filme passivo da superfície de um aço inoxidável. Segundo a norma, o grau de passivação deve ser qualificado com base na razão Cr:Fe utilizando-se técnicas avançadas capazes de caracterizar filmes de óxidos em superfície, conforme critérios apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Critério de qualificação de procedimento de passivação ASME BPE com base na razão Cr:Fe.

MATERIAL	MÉTODO DE TESTE	RAZÃO Cr:Fe	PROFUNDIDADE DO ÓXIDO
316 / 316L	AES	$\leq 1,0$	15 Å, min [#]
316 / 316L	GD-OES	$\leq 1,0$	15 Å, min [#]
316 / 316L	XPS	$\leq 1,3$	15 Å, min [#]

[#] Critério para uma camada passiva aceitável conforme tabela E-3.2-1 da norma ASME BPE [10].

Ainda, o ASME BPE classifica os ensaios eletroquímicos *in situ* como avançadas técnicas de qualificação e monitoramento do grau de passivação, sugerindo a aplicação de ensaios eletroquímicos como potencial de circuito aberto, polarização cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Estudos indicam que o grau de passivação da superfície diminui em função do tempo de uso do equipamento no processamento industrial e que tratamentos de passivação química restauram o grau de passivação, desde que realizados periodicamente [1, 20, 21]. Após a ocorrência de *rouge*, formação de biofilme ou corrosão localizada, é provável que haja a necessidade de ações de manutenção mecânica no equipamento [10].

2.3. Técnicas para inspecionar o grau de passivação

Na literatura define-se que o ciclo de vida de um equipamento construído em aço é determinado pelo tempo de duração em serviço previamente à ocorrência de uma falha do equipamento metálico exposto à determinado eletrólito [22]. Considerando equipamentos de bioprocessamento, a redução do grau de passivação deve ser classificada como uma falha que compromete seu ciclo de vida, uma vez que a redução do grau de passivação causa efeitos que ocasionam a contaminação do produto.

O grau de passivação é, portanto, uma característica crítica a ser monitorada de modo a garantir a confiabilidade de um equipamento ou sistema de bioprocessamento. Atualmente as principais técnicas eletroquímicas on-site são:

- a) Potencial de circuito aberto.
- b) Polarização potenciodinâmica.
- c) Polarização cíclica.

2.3.1. Técnica de potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto (OCP) consiste em um ensaio eletroquímico que mede o potencial em Volts (E/V) versus tempo, em que o potencial do eletrodo de trabalho é medido em relação a um eletrodo de referência, ambos expostos a determinado meio, por exemplo, aquoso. O eletrodo de trabalho consiste na superfície do material em estudo, i.e., aço inoxidável em contato com a umidade ou com meio aquoso.

O valor de OCP da superfície de aço inoxidável se altera quando o material é inicialmente exposto a um eletrólito porque é requerido uma quantidade limitada de tempo até que a superfície atinja a estabilidade. Neste processo o filme passivo formado na superfície do aço inoxidável transforma-se na dupla camada metal-óxido, que torna a superfície mais resistente às reações de oxirredução. Considera-se um OCP estável quando não há variação do valor de potencial em função do tempo, inclusive podendo-se estabelecer um critério de estabilidade com base na variação do potencial em função do tempo (mV/s).

Recomenda-se que o OCP seja medido até que o estado estacionário (somatório das velocidades dos processos de oxidação e redução tende a zero) seja atingido, e para tanto aconselha-se estabelecer um critério de estabilidade. Estudos *in situ* aplicaram um critério combinando a duração do ensaio (entre 10 e 60 min) e variação máxima do potencial inferior a 1 mV s⁻¹.

2.3.2. Técnica de polarização potenciodinâmica

A técnica de polarização potenciodinâmica consiste na aplicação de uma varredura de potencial com o tempo no eletrodo de trabalho e medida simultânea da resposta em corrente elétrica. A corrente elétrica (I/A) é medida em relação à área da amostra exposta, caracterizando então a densidade de corrente i (A/cm²), sendo que as inspeções de campo empregando o instrumento PassivityScan utilizam normalmente a densidade de corrente em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Portanto, a curva de polarização potenciodinâmica é dada pelo potencial aplicado (E) em relação ao potencial do eletrodo de referência (Ag|AgCl|KCl 3,0 mol/L) versus densidade de corrente, conforme esquema mostrado na Figura 3, em que são apresentadas três regiões típicas de uma curva deste tipo: região catódica, região anódica ativa e região anódica passiva.

A região catódica caracteriza-se por reações de redução como, por exemplo, a evolução de hidrogênio e, conseqüentemente, baixa dissolução do metal devido à aplicação de um sobrepotencial catódico. Com o aumento do potencial, até atingir o potencial de corrosão (E_{corr}) quando ocorre reversão do sentido da corrente, marcando o início do trecho anódico ativo. Nesta região ativa, caracterizada pelo aumento da densidade de corrente com o aumento do potencial até que o potencial crítico (E_{crit}) e a densidade de corrente crítica (i_{crit}) sejam atingidos, há predominância de reações anódicas do metal que podem ocasionar sua oxidação.

Na região anódica, após o E_{crit} , a densidade de corrente decresce consideravelmente caracterizando o início da transição ativo-passiva em que ocorre a formação do filme passivo, que diminui bastante a dissolução do metal. Nesta região, encontra-se a densidade de corrente passiva (i_{pass}) que corresponde à menor densidade de corrente atingida na camada passiva, que nos aços inoxidáveis corresponde à densidade de corrente inferior a 10⁻⁵ A/cm². Aumentando-se o potencial para valores mais elevados atinge-se um novo aumento bastante acentuado na densidade de corrente que pode ser caracterizado por diferentes mecanismos em aços inoxidáveis, dependendo das características do meio aquoso. Em uma solução livre de cloretos como, por exemplo, solução de ácido sulfúrico, este potencial de quebra representa a evolução do oxigênio, devido à eletrólise da água, sendo classificado como potencial de transpassivação (E_{trans}). A presença de íons cloreto pode causar a dissolução localizada do filme passivo, dando origem à corrosão por pite. O potencial em que este fenômeno ocorre

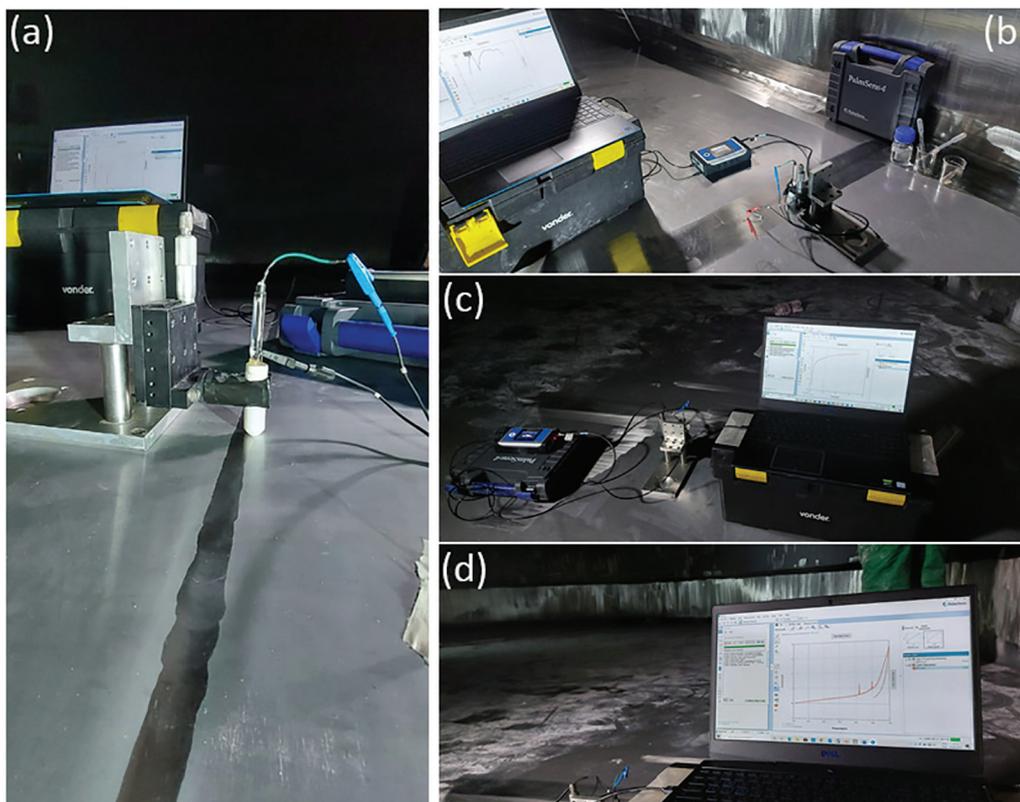


Figura 3: Microcélula eletroquímica portátil mostrando a inspeção on-site da face interna de um tanque de aço inoxidável, podendo-se observar em (a) a inspeção do grau de passivação de soldas, (b) o conjunto composto por microcélula, suportes, deslocador, potenciostato portátil e laptop, (c) inspeção do grau e passivação do material de base e em (d) é observado a obtenção da curva de polarização cíclica durante a inspeção.

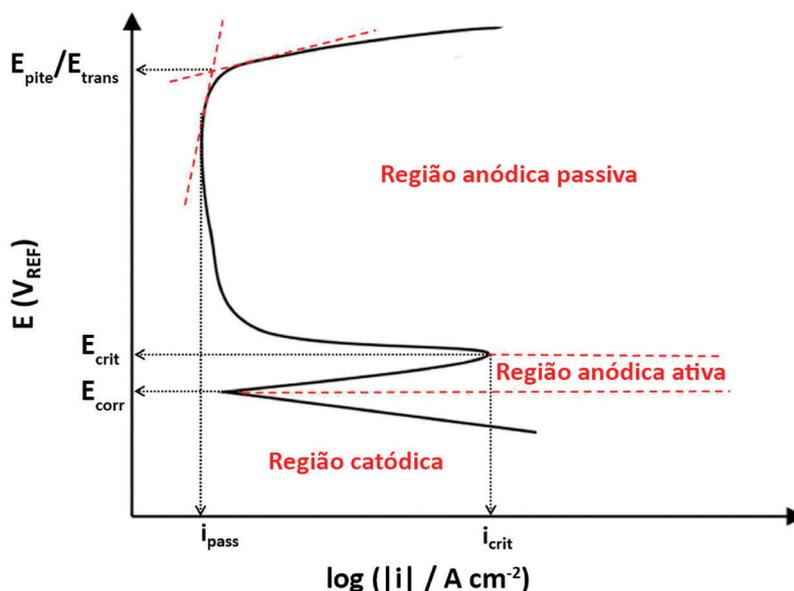


Figura 4: Curva de polarização esquemática de um aço inoxidável, destacando os potenciais de corrosão (E_{corr}), crítico (E_{crit}), de pite (E_{pite}) e de transpassivação (E_{trans}) e também as densidades de corrente crítica (i_{crit}) e passiva (i_{pass}) [23].

é classificado como potencial de pite (E_{pit}). Este parâmetro representa a resistência do material ao início da formação de pites (nucleação), sendo que quando estes se iniciam e começam a crescer, a densidade de corrente aumenta rapidamente, conforme apresentado na Figura 4 [25].

2.3.3. Técnica de polarização potenciodinâmica cíclica

A técnica de polarização cíclica possui procedimento semelhante à polarização potenciodinâmica. A diferença consiste no fato de que ao atingir a densidade de corrente de 1 mA/cm² ou o potencial de +1 V(Ag|AgCl|KCl 3 mol/L), ocorre a reversão da direção de varredura do potencial na mesma velocidade de varredura. Assim, a densidade de corrente anódica tende a diminuir e a varredura na direção catódica é continuada até o potencial de circuito aberto. O diferencial da técnica de polarização potenciodinâmica cíclica está no fato de permitir determinar o potencial de proteção (E_{prot}), o grau de passivação ($E_{prot} - E_{corr}$) e a capacidade do material em repassar pites metaestáveis e pites nucleados [26]. A Figura 4 apresenta o esquema de uma curva típica de polarização cíclica de um aço inoxidável em uma solução que contém íons cloreto.

O potencial de proteção (E_{prot}) é obtido durante a varredura no sentido de potenciais decrescentes (após inversão do sentido da varredura de potencial) e representa o potencial em que os pites nucleados são repassivados e, conseqüentemente, o crescimento do pite é interrompido. Na região entre o E_{pit} e E_{prot} ocorre o crescimento dos pites e, portanto, quanto menor a diferença entre esses potenciais maior será a resistência à corrosão por pite do aço. No intervalo entre E_{corr} e E_{prot} não ocorre a nucleação e propagação de pites [27, 28]. Esse parâmetro representa o intervalo de potencial no qual o material está totalmente protegido contra corrosão.

Outra característica importante da resistência do material é obtida pela histerese da curva durante a reversão da varredura do potencial, podendo ser a histerese: (i) negativa ou (ii) positiva. A Figura 5a apresenta uma curva com histerese positiva que indica que pites nucleados se tornaram estáveis e continuaram seu crescimento mesmo depois da reversão da varredura do potencial e, conseqüentemente, aumentando a degradação da superfície. Contudo, quando a curva em loop durante a varredura reversa de potencial atinge o mesmo valor da densidade de corrente anódica passiva (ocorre o cruzamento das curvas direta e inversa), define-se que foi alcançado o E_{rep} e, a partir desse ponto, o crescimento do pite é interrompido e a superfície repassivada. A Figura 5b mostra a histerese negativa indicando que não ocorreu a nucleação de pites ou pites instáveis nucleados foram abruptamente repassivados pelo material. Para ambos os casos, a histerese negativa mostra forte capacidade de repassivação da superfície. A Figura 5c mostra a performance de uma superfície de aço inoxidável sem capacidade de repassivação, dado que o potencial de proteção é menor que o potencial de corrosão [1]. Nesse caso, os defeitos de superfície são continuamente oxidados e crescem em função do tempo [22].

A curva de polarização cíclica pode não apresentar a região anódica passiva devido à presença de fatores que causaram a degradação e dissolução do filme passivo formado na superfície e à incapacidade do material em formar um filme passivo estável e uniforme. Desse modo, considera-se que o potencial de pite é igual ao potencial de corrosão ($E_{pit} = E_{corr}$) e, na prática, o aço sofrerá corrosão assim que for exposto ao meio aquoso [27]. A Figura 6 mostra uma curva de polarização típica para tal condição.

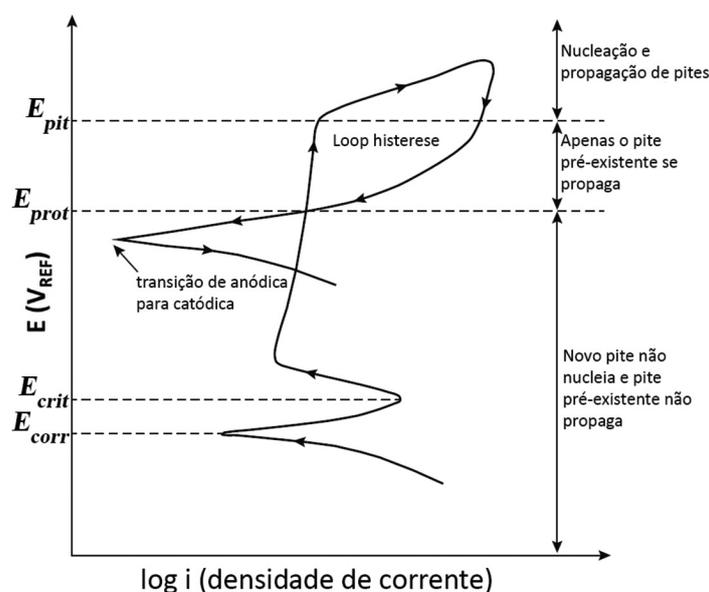


Figura 5: Curva de polarização cíclica e respectivos parâmetros de corrosão. As setas indicam a direção da polarização [24]. E_{corr} : potencial de corrosão; E_{crit} : potencial crítico; E_{rep} : potencial de repassivação; E_{pit} : potencial de pite.

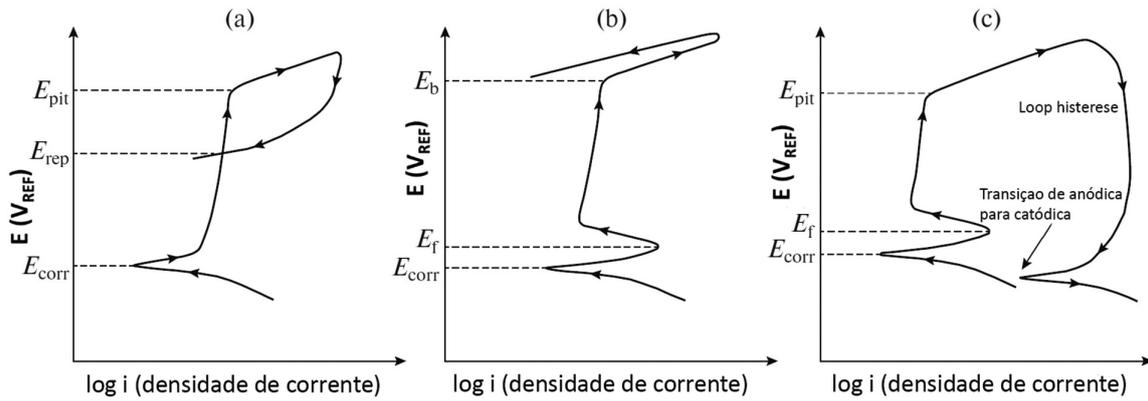


Figura 6: Ilustração esquemática da curva de polarização cíclica para três diferentes desempenhos de superfícies: (a) superfície com potencial de proteção, (b) evolução de oxigênio, (c) superfície sem potencial de proteção [12].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O instrumento de inspeção utilizado para determinar o grau de passivação foi o PassivityScan [9], que se caracteriza por uma minicélula eletroquímica contendo na base, um anel de vedação de diâmetro de 1,0 mm, deixando exposta ao meio determinada área do eletrodo em estudo, um eletrodo de referência de Ag|AgCl|KCl 3,0 mol/L e o contra eletrodo, um fio de platina em espiral. Um potenciostato portátil modelo PalmSens 4 foi utilizado para realizar os experimentos e o software Pstrace v.5.2 foi usado para aquisição dos dados. Os experimentos foram conduzidos em uma solução aquosa de NaCl 3,5%.

Um roteiro de inspeção foi configurado no software PSsTrace v5.2 para executar sequencialmente a técnica de potencial de circuito aberto e a polarização potenciodinâmica cíclica. O potencial de circuito aberto foi iniciado imediatamente após o eletrólito entrar em contato com a superfície metálica do tanque e a medição durou 30 minutos em uma temperatura média de 28 °C. Encerrado a medição do potencial de circuito aberto, a polarização potenciodinâmica cíclica iniciou-se com a varredura a partir do potencial de circuito aberto e a uma taxa de varredura de 2 mV s⁻¹. Os critérios para reversão de varredura da corrente anódica foram: atingir a densidade de corrente de 1mA cm⁻² ou a varredura até o potencial de 1V. Após atingir um desses limites a varredura ocorreu no sentido catódico até o potencial de -200 mV vs. OCP. A Figura 7 mostra o PassivityScan em inspeção *in situ* de um tanque de bioprocessamento.

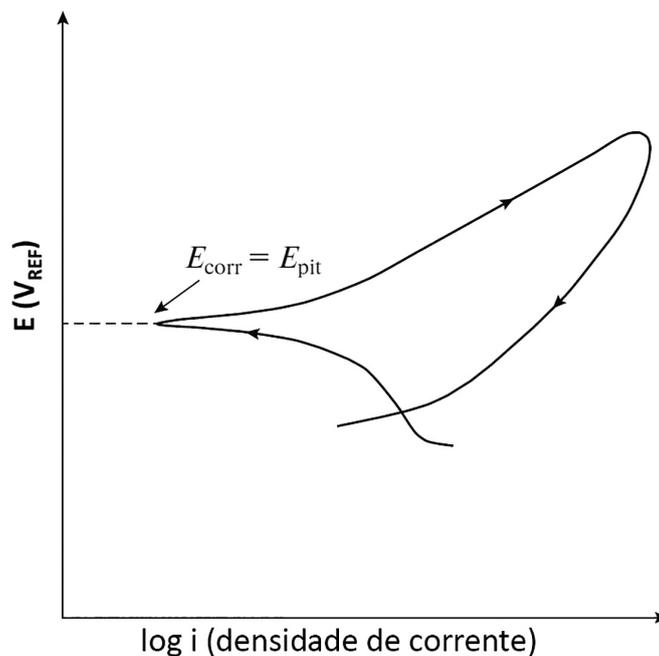


Figura 7: Ilustração esquemática da curva CPP em solução aquosa de NaCl 3,5% dado que o potencial de corrosão é igual ao potencial de pite [24].

Uma ampla base de dados de resultados de inspeção eletroquímica *in situ* de tanques de aço inoxidável AISI 316L foi compilada a fim de sistematizar os resultados e auxiliar na interpretação e estabelecimento de critérios de aceitação, sendo o potencial de circuito aberto e a polarização cíclica empregadas como as técnicas eletroquímicas de inspeção. As superfícies acabadas mais comumente observadas em inspeções industriais são:

- a) material de base aço AISI 316L como fabricado: polimento mecânico e rugosidade média $R_a=0,8 \mu\text{m}$;
- b) material de base aço AISI 316L como fabricado e após 12 meses de operação industrial em bioprocessamento;
- c) material de base aço AISI 316L como fabricado e após 12 meses de operação industrial e com formação de biofilme na superfície;
- d) material de base aço AISI 316L como fabricado e com superfície passivada conforme ASTM A380 em solução de HNO_3 20% durante 120 min.

A repetibilidade dos resultados foi observada e um mínimo de 10 medidas foram realizadas para cada condição.

4. RESULTADOS

Os resultados das inspeções eletroquímicas *in situ* foram reprodutivos para as diferentes superfícies acabadas e, a partir de sua análise, é possível compreender o efeito de contaminantes ao filme passivo e consequentemente a redução do ciclo de vida do equipamento de bioprocessamento.

A superfície do aço AISI 316L com polimento mecânico $R_a=0,8 \mu\text{m}$ é tipicamente a superfície obtida após a conclusão da fabricação mecânica de um tanque de bioprocessamento. As medidas eletroquímicas obtiveram valores médios de -20 mV ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$ 3 mol/L) para o potencial de circuito aberto e ocorreu a nucleação de pites estáveis em valores médios de potencial de pite de $+480 \text{ mV}$ ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$ 3 mol/L), com a formação de uma histerese positiva durante a reversão da varredura do potencial resultando em um potencial de proteção de $+130 \text{ mV}$ ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$ 3 mol/L). O valor do grau de passivação ($E_{\text{prot}} - E_{\text{corr}}$) foi de 150 mV . A Figura 8 mostra as curvas de potencial de circuito aberto e polarização cíclica do aço AISI 316L $R_a=0,8 \mu\text{m}$ como fabricado.

A superfície do aço AISI 316L foi inspecionada após 12 meses de operação industrial em bioprocessamento e mostrou que o grau de passivação foi reduzido pela solução aquosa processada pelo equipamento. Registrou-se um valor médio de -190 mV ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$ 3 mol/L) para o potencial de circuito aberto, e em torno de $E_{\text{pit}}=510 \text{ mV}$ ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$ 3 mol/L) ocorreu a nucleação de pites estáveis seguido por uma histerese positiva, indicando o crescimento dos pites durante a reversão da varredura do potencial. O valor médio de ($E_{\text{prot}} - E_{\text{corr}}$) foi de $+110 \text{ mV}$, conforme mostra a Figura 9.

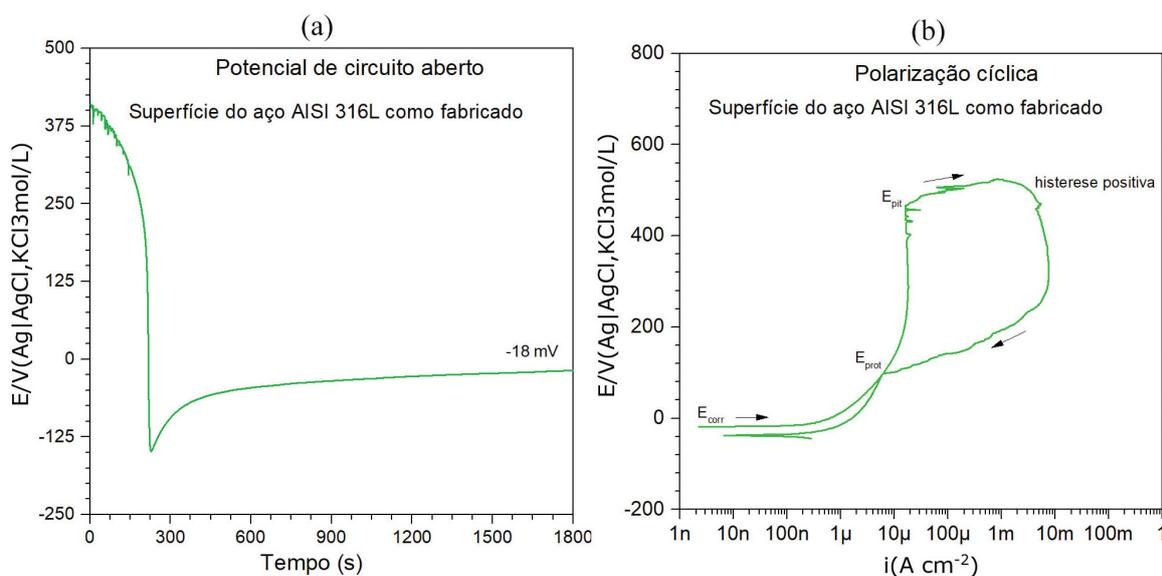


Figura 8: Curva de potencial de circuito aberto (a) e curva de polarização cíclica (b) obtidos *in situ* para o aço AISI 316L como fabricado. Eletrólito: NaCl 3,5%.

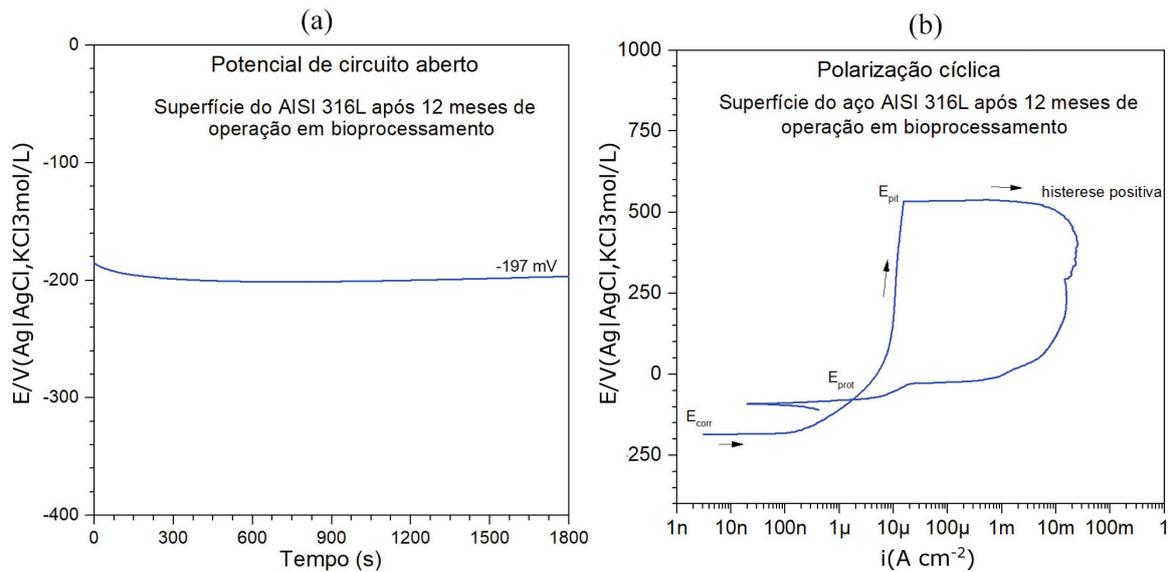


Figura 9: Ensaio eletroquímico: potencial de circuito aberto (a) e polarização potenciodinâmica cíclica (b) para o aço AISI 316L após 12 meses de operação em bioprocessamento. Eletrólito: NaCl 3,5%.

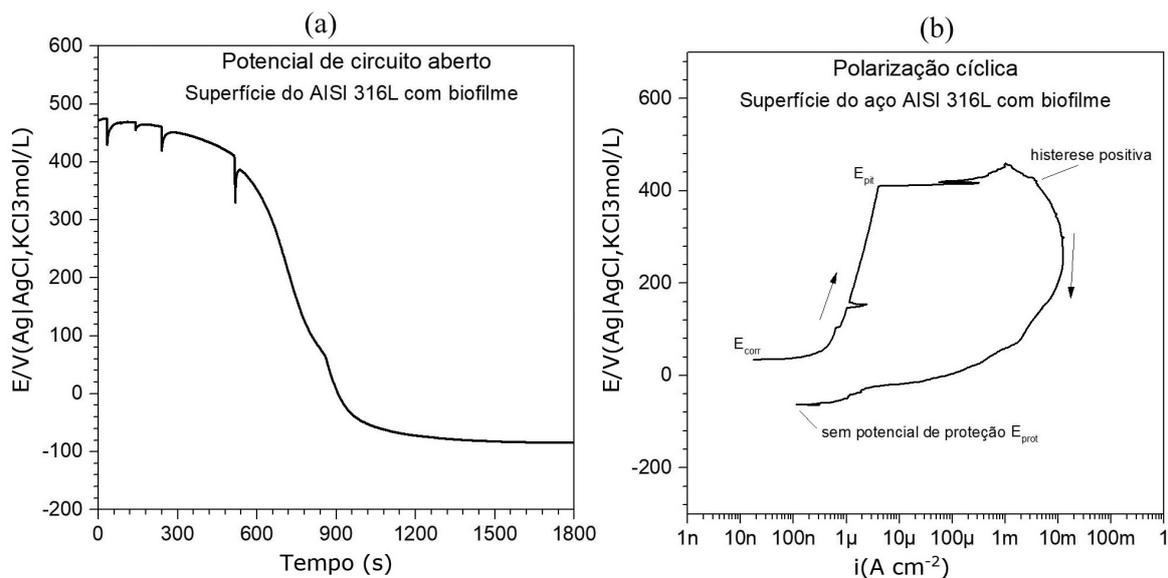


Figura 10: Ensaio eletroquímico: (a) curva de potencial de circuito aberto e em (b) curva de polarização cíclica obtidos *in loco* para o aço AISI 316L como fabricado e com adesão de biofilme. Eletrólito: NaCl 3,5%.

A ocorrência de adesão de biofilme na superfície AISI 316L com polimento mecânico $R_a = 0,8 \mu\text{m}$ resultou em maior degradação do filme passivo da superfície levando ao registro dos menores valores de resistência à corrosão da superfície. O potencial de circuito aberto inicialmente registrou um valor elevado na ordem de $+400 \text{ mV}(\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl } 3 \text{ mol/L})$, devido à influência do biofilme na resposta eletroquímica da superfície. Contudo, o potencial de circuito aberto decresceu com o tempo e estabilizou-se em média em $-80 \text{ mV}(\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl } 3 \text{ mol/L})$. Observou-se o registro do potencial de pite em $+380 \text{ mV}(\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl } 3 \text{ mol/L})$ com crescimento de pites estáveis indicados pela histerese positiva, destacando-se que o potencial de proteção ficou abaixo do potencial de corrosão, em média $-130 \text{ mV}(\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl } 3 \text{ mol/L})$. Quando esse comportamento é observado trata-se de um indicativo de que o aço não é capaz de formar novamente o filme passivo na sua superfície, demonstrando que a corrosão continua progressivamente com o tempo (como visto na Figura 6c). A Figura 10 mostra os resultados das inspeções eletroquímicas on-site para a condição de superfície com presença de biofilme.

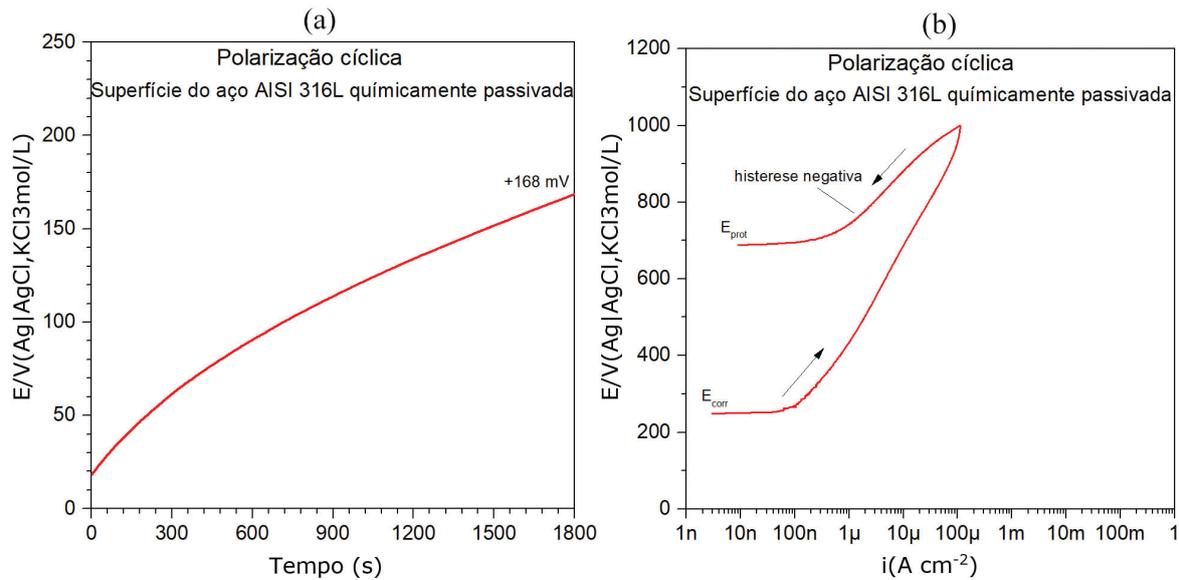


Figura 11: Ensaio eletroquímico: (a) curva de potencial de circuito aberto e (b) curva de polarização cíclica obtidos *in loco* para o aço AISI 316L com superfície passivada quimicamente. Eletrólito: NaCl 3,5%.

O tratamento de passivação química em solução de ácido nítrico 20% (v/v) proporcionou um aumento da resistência da superfície do aço AISI 316L polimento mecânico $R_a=0,8 \mu\text{m}$ após a fabricação do tanque, e restaurou igualmente as propriedades das superfícies expostas a 12 meses de operação industrial e com presença de biofilme. Ou seja, independente da condição de superfície acabada do aço AISI316L com $R_a=0,8 \mu\text{m}$, o tratamento de passivação química proporcionou resultados semelhantes relativo à restauração do filme passivo, atuando como um mecanismo de aumento de resistência da superfície ao processo de corrosão. O potencial de circuito aberto médio foi de +180 mV(Ag|AgCl|KCl 3 mol/L) e não foi registrado o potencial de pite. A histerese negativa indicou a presença de um filme passivo resistente e uniforme na superfície do aço, resultando em um valor de $(E_{\text{prot}} - E_{\text{corr}})$ médio de 520 mV. Destaca-se ainda a menor densidade de corrente na região anódica passiva entre as superfícies estudadas, como visto na Figura 11, evidência de um filme passivo de elevada resistência.

A Tabela 2 mostra os resultados de inspeções eletroquímicas para as diferentes condições de superfícies avaliadas nesse estudo. Os parâmetros considerados para avaliar a resistência da superfície foram o potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_{pit}), potencial de proteção (E_{prot}) e a densidade de corrente anódica passiva (i_{pass}) no potencial de 400 mV(Ag|AgCl|KCl 3 mol/L). A medição do i_{pass} permite avaliar quantitativamente a

Tabela 2: Parâmetros de resistência à corrosão obtidos das medições OCP e CPP#.

SURFACE TYPE	$i_{\text{pass}} @ +0,4 \text{ V}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)	E_{prot} (mV)	E_{pit} (mV)	GRAU DE PASSIVAÇÃO (mV)
Material base AISI 316L, $R_a=0,8 \text{ mm}$, como recebido	20 ± 2	-20 ± 5	130 ± 10	$+480 \pm 12$	+150
Material base AISI 316L, $R_a=0,8 \text{ mm}$, após 12 meses de bioprocessamento	18 ± 3	-190 ± 15	-80 ± 18	$+510 \pm 20$	+110
Material base AISI 316L, $R_a=0,8 \text{ mm}$, região com adesão de biofilme	4 ± 1	-80 ± 8	-130	+380	-50
Material base AISI 316L, $R_a=0,8 \text{ mm}$, após tratamento de passivação química	$0,70 \pm 0,01$	$+180 \pm 5$	$+700 \pm 12$	N.A.*	+520

Cada valor da tabela foi calculado a partir de resultados de trinta (30) ensaios eletroquímicos realizados em campo (*on-site*), diretamente em tanques de aço inoxidável 316L.

* A superfície passivada não registrou E_{pit} para nenhuma região inspecionada, indicado como N.A.

resistência do filme passivo uma vez que esse parâmetro se refere à cinética de corrosão e é uma variável para o cálculo da taxa de corrosão. Sendo assim, é apresentado uma análise comparativa entre as superfícies acabadas e seus respectivos parâmetros.

5. DISCUSSÃO

Este estudo avaliou o grau de passivação do aço AISI 316L em inspeções *in situ* aplicando duas técnicas eletroquímicas: potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica cíclica. Foi possível avaliar a resistência da superfície acabada em diferentes condições: (a) como fabricado, (b) após 12 meses de operação em bioprocessamento, (c) após 12 meses de operação e com adesão de biofilme, (d) superfície passivada.

Inicialmente deve-se destacar que o material base, aço AISI 316L como fabricado, demonstrou resultados coerentes com a literatura em termos de potencial de corrosão, potencial de pite e potencial de proteção. É importante notar que para a densidade de corrente anódica passiva registrou valores na ordem de $20 \mu\text{A cm}^{-2}$, considerados elevados se comparados a superfície passivada, e a hipótese é de que o polimento mecânico gerou a formação de um filme passivo com alta proporção de ferro livre, conforme explicado no ASME BPE [10], proveniente do lixamento mecânico, acarretando maiores densidades de corrente de passivação. Logo, as mudanças impostas à superfície como fabricado geraram alterações no filme passivo e consequentemente na resistência da superfície à corrosão.

A parte interna do tanque após 12 meses de operação em bioprocessamento sofreu uma degradação do grau de passivação da superfície, destacando-se uma drástica redução do E_{corr} de $-20 \text{ mV}(\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl } 3 \text{ mol/L})$ para $-190 \text{ mV}(\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl } 3 \text{ mol/L})$, e do grau de passivação, fatores que associados a um elevado i_{pass} indicam maior susceptibilidade à corrosão localizada, adesão de biofilme e contaminação do tipo *rouge*.

A presença de biofilme influenciou negativamente na resposta eletroquímica e resultou em maior degradação do grau de passivação da superfície. Observou-se que o potencial de pite apresentou significativa diminuição de $+480 \text{ mV}(\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl } 3 \text{ mol/L})$ para $+380 \text{ mV}(\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl } 3 \text{ mol/L})$, e o E_{prot} com valores abaixo do E_{corr} demonstram que os defeitos da superfície não foram repassivados e, dessa forma, a corrosão localizada aumentou progressivamente, assim como a susceptibilidade à adesão de biofilme e contaminação tipo *rouge*, que se são condicionadas à superfície. Contraditoriamente, o i_{pass} apresentou uma diminuição quando comparado ao material de base ou após 12 meses, o que supostamente indicaria uma redução da cinética de corrosão. No entanto, a hipótese sobre esse parâmetro é que diante de uma região com adesão de biofilme, a área efetiva exposta à varredura é menor pela presença do biofilme e, ainda, esse produto aderido agiu como um isolante elétrico. Acredita-se na hipótese de que a cinética de corrosão entre o biofilme e o metal é significativamente mais elevada do que o observado, dado que o aço AISI 316L não possui um filme passivo na região de interação biofilme-material metálico.

O tratamento de passivação química atuou para a superfície metálica como um mecanismo de melhoria da resistência à corrosão, aumentando significativamente os parâmetros relativos ao grau de passivação. O E_{corr} do material base como fabricado aumentou de $-20 \text{ mV}(\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl } 3 \text{ mol/L})$ para $+180 \text{ mV}(\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl } 3 \text{ mol/L})$ para a superfície passivada, e o E_{pit} não foi registrado para superfícies passivadas. O grau de passivação da superfície passivada mostrou parâmetros relativos a um filme passivo com resistência maximizada, visto que $(E_{\text{prot}} - E_{\text{corr}})$ média foi $+520 \text{ mV}$ e a densidade de corrente anódica passiva registrada foi de $0,7 \mu\text{A cm}^{-2}$. Ficou evidente que a capacidade da superfície passivada do aço AISI 316L de ter maior caráter de material inerte é muito superior, e, consequentemente, apresenta maior confiabilidade para o bioprocessamento.

O uso das técnicas eletroquímicas para estudos de corrosão mostrou-se eficaz para avaliações *in situ* do grau de passivação do aço AISI 316L. Contudo, vale ressaltar que a medição do potencial de circuito aberto deve ser realizada em um intervalo de tempo que siga um critério de estabilização do potencial e em conjunto com a técnica de polarização cíclica a fim de que sejam coletados parâmetros suficientes para a qualificação da superfície inspecionada.

6. CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que um tanque de aço inoxidável polido mecanicamente com rugosidade média de $0,80 \mu\text{m}$ apresenta a formação de um filme passivo com grau de passivação $(E_{\text{prot}} - E_{\text{corr}})$ médio de 150 mV . O uso industrial em bioprocessamento por 12 meses degradou a resistência do filme passivo e a presença de biofilme evitou a repassivação da superfície. O tratamento de passivação química elevou $(E_{\text{prot}} - E_{\text{corr}})$ para 520 mV o grau de passivação e reduziu drasticamente a corrosão, tornando a superfície mais nobre e consequentemente com maior confiabilidade contra corrosão localizada, adesão de biofilme e contaminação tipo *rouge*. As técnicas eletroquímicas *in situ* demonstraram ser eficazes para a qualificação da superfície quando utilizadas em conjunto as técnicas de potencial de circuito aberto e polarização cíclica.

7. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro para essa pesquisa (Proc. n.º. 2021/11684-4).

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] GUILHERME, L.H., BENEDETTI, A.V., FUGIVARA, C.S., *et al.*, “Passivation level of AISI 316L aseptic tank surface quantified by on-site electrochemical techniques”, *Mater. Res.*, v. 25, n. 1, pp. 1–6, 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2021-0623>.
- [2] DI FRANCO, F., TRANCHIDA, G., PUPILLO, D., *et al.*, “Effect of *E. coli* biofilm formation and removal on passive films on AISI 316L during fermentation processes”, *Corrosion Science*, v. 185, pp. 109430, Jun. 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109430>.
- [3] TRAN, T.T.T., KANNOORPATTI, K., PADOVAN, A., *et al.*, “A study of bacteria adhesion and microbial corrosion on different stainless steels in environment containing *Desulfovibrio vulgaris*”, *Royal Society Open Science*, v. 8, n. 1, pp. 201577, Jan. 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1098/rsos.201577>. PubMed PMID: 33614090.
- [4] LORANG, G., CUNHA BELO, M., SIMÕES, A.M.P., *et al.*, “Chemical composition of passive films on AISI 304 stainless steel”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 141, n. 12, pp. 3347–3356, 1994. doi: <http://dx.doi.org/10.1149/1.2059338>.
- [5] SHAHRYARI, A., OMANOVIC, S., SZPUNAR, J.A., “Electrochemical formation of highly pitting resistant passive films on a biomedical grade 316LVM stainless steel surface”, *Materials Science and Engineering C*, v. 28, n. 1, pp. 94–106, 2008. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2007.09.002>.
- [6] RECCAGNI, P., GUILHERME, L.H., LU, Q., *et al.*, “Reduction of austenite-ferrite galvanic activity in the heat-affected zone of a Gleeble-simulated grade 2205 duplex stainless steel weld”, *Corrosion Science*, v. 161, pp. 108198, Dez. 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108198>.
- [7] BOU-SALEH, Z., SHAHRYARI, A., OMANOVIC, S., “Enhancement of corrosion resistance of a biomedical grade 316LVM stainless steel by potentiodynamic cyclic polarization”, *Thin Solid Films*, v. 515, n. 11, pp. 4727–4737, 2007. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2006.11.054>.
- [8] GUILHERME, L.H., BENEDETTI, A.V., FUGIVARA, C.S., *et al.*, “Effect of MAG welding transfer mode on sigma phase precipitation and corrosion performance of 316L stainless steel multi-pass welds”, *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 5, pp. 10537–10549, Set. 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.039>.
- [9] GUILHERME, L.H., BENEDETTI, A.V., FUGIVARA, C.S., “A portable electrochemical microcell for weld inspection of duplex stainless steel tanks”, *Corrosion*, v. 75, n. 4, pp. 340–348, Abr. 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.5006/3004>.
- [10] AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS, *ASME Bioprocessing Equipment*, New York, 2019.
- [11] MAGNABOSCO, R., “*Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)*”, Tese de D.Sc., Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- [12] CHOI, K.H., “*Electrochemical passivation of 316L stainless steel for biomedical applications: a method for improving pitting corrosion resistance via cyclic potentiodynamic polarization*”, Tese de M.Sc., McGill University, Montreal, 2019.
- [13] MONTEMOR, M.F., FERREIRA, M.G.S., HAKIKI, N.E., *et al.*, “Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments”, *Corrosion Science*, v. 42, n. 9, pp. 1635–1650, 2000. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00012-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00012-3).
- [14] SHIH, C.-C., SHIH, C.-M., SU, Y.-Y., *et al.*, “Effect of surface oxide properties on corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications”, *Corrosion Science*, v. 46, n. 2, pp. 427–441, Fev. 2004. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00148-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00148-3).
- [15] HAKIKI, N.E., CUNHA BELO, M., SIMÕES, A.M.P., *et al.*, “Semiconducting properties of passive films formed on stainless steels: influence of the alloying elements”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 145, n. 11, pp. 3821–3829, Nov. 1998. doi: <http://dx.doi.org/10.1149/1.1838880>.
- [16] GUILHERME, L.H., “*Influência da fase sigma na corrosão em microrregiões de juntas soldadas por processos MIG do aço inoxidável AISI 316L*”, Tese de D.Sc., Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.11606/T.18.2017.tde-31102017-151817>.

- [17] WALLINDER, D., PAN, J., LEYGRAF, C., *et al.*, “EIS and XPS study of surface modification of 316LVM stainless steel after passivation”, *Corrosion Science*, v. 41, n. 2, pp. 275–289, 1998. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00122-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00122-X).
- [18] OLSSON, C.-O.A., LANDOLT, D., “Film growth during anodic polarization in the passive region on 304 stainless steels with Cr, Mo, or W additions studied with EQCM and XPS”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 148, n. 11, pp. B438, 2001. doi: <http://dx.doi.org/10.1149/1.1404969>.
- [19] SAMIM, P.M., FATTAH-ALHOSSEINI, A., “Enhancing the electrochemical behavior of aisi 304 stainless steel by cyclic potentiodynamic passivation (CPP) method”, *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, v. 8, n. 6, pp. 1, 2016.
- [20] GUILHERME, L.H., FUGIVARA, C.S., BENEDETTI, A.V., “On-site weld quality assessment and qualification for stainless steels tanks”, *Eclética Química*, v. 47, n. 3, pp. 55–65, Jul. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.26850/1678-4618eqj.v47.3.2022.p55-65>.
- [21] GUILHERME, L.H., BENEDETTI, A.V., FUGIVARA, C.S., *et al.*, “On-site passivation assessment of type 316L aseptic storage tanks with electrochemical techniques”, In: *21st International Corrosion Congress & 8th International Corrosion Meeting*, 2021.
- [22] TAIT, W.S., “Electrochemical corrosion basics”, In: Kutz, M. (ed), *Handbook of environmental degradation of materials*, Oxford, Elsevier, pp. 97–115, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00005-8>.
- [23] TERRA, B.C.M., “*Estudo do efeito da substituição do molibdênio por tungstênio no desempenho de aços inoxidáveis austeníticos*”, Tese de M.Sc, Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2018.
- [24] LIPPOLD, J.C., KOTECKI, D.J., *Welding metallurgy and weldability of stainless steels*, Hoboken, John Wiley & Sons, 2005.
- [25] SEDRIKS, A.J., *Corrosion of stainless steels*, New York, Wiley, 1996.
- [26] ROBERGE, P.R., *Handbook of corrosion engineering*, New York, McGraw-Hill Education, 2000, vol. 9.
- [27] ESMAILZADEH, S., ALIOFKHAZRAEI, M., SARLAK, H., “Interpretation of cyclic potentiodynamic polarization test results for study of corrosion behavior of metals: a review”, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, v. 54, n. 5, pp. 976–989, Set. 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1134/S207020511805026X>.
- [28] TAVARES, S.S.M., TERRA, V.F., PARDAL, J.M., *et al.*, “Influence of the microstructure on the toughness of a duplex stainless steel UNS S31803”, *Journal of Materials Science*, v. 40, n. 1, pp. 145–154, 2005. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-005-5700-7>.