

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO COMPARATIVO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS  
AÇOS INOXIDÁVEIS AISI 304 E 444 EM SOLUÇÕES DETERGENTES  
E SANITIZANTES DA INDÚSTRIA DE REFRIGERANTES**

**Giselle Aline dos Santos Gonçalves**

**Belo Horizonte**

**2011**

**GISELLE ALINE DOS SANTOS GONÇALVES**

**ESTUDO COMPARATIVO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DOS  
AÇOS INOXIDÁVEIS AISI 304 E 444 EM SOLUÇÕES DETERGENTES  
E SANITIZANTES DA INDÚSTRIA DE REFRIGERANTES**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

**Área de concentração: Engenharia Química**

**Orientadora:** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Vanessa de Freitas  
Cunha Lins

**Belo Horizonte - MG**

**Novembro de 2011**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Dissertação intitulada “*Estudo comparativo da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis AISI 304 e 444 em soluções detergentes e sanitizantes da indústria de refrigerantes*” de autoria da mestranda Giselle Aline dos Santos Gonçalves, aprovada pela banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Vanessa de Freitas Cunha Lins - Orientadora**

---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cíntia Gonçalves Fonseca Costa**

---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Neusa Alonso Falleiros**

---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria das Mercês Reis de Castro**

---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Vanessa de Freitas Cunha Lins**  
**Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**  
**Escola de Engenharia**

Belo Horizonte, 29 de novembro de 2011.

Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer.

(Albert Einstein)

Ao Luciano, pelo apoio, carinho, amizade e motivação.

À minha mãe, por tudo.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço imensamente a todos que me ajudaram a concluir este trabalho, em particular:

À orientadora Profa. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins, pela motivação, companheirismo, dedicação, disciplina, simpatia e auxílio nas atividades e discussões dos resultados desta Dissertação de Mestrado. Acredito que foi Deus que colocou essa pessoa competente e iluminada no meu caminho.

À aluna de Pós-Doutorado, Cíntia Gonçalves Fonseca Costa, que me auxiliou de forma inestimável a realizar os testes laboratoriais deste trabalho e pelo companheirismo e cuidado em interpretação dos testes. Acredito que foi Deus que a colocou no meu caminho.

Ao Rodney e toda a equipe da Aperam Acesita, por possibilitar a realização de algumas técnicas do trabalho e pela doação do material.

A todos os colegas do Mestrado, cujos nomes não citei, pois são muitos que fizeram parte desse meu aprendizado.

À minha mãe Maria Terezinha, por sempre acreditar na minha capacidade e sempre estando presente nos momentos alegres e difíceis no decorrer do curso.

Ao meu marido, Luciano, pelo amor, carinho, dedicação, paciência e por me incentivar a concluir este trabalho e aceitar mais desafios a cada momento.

Aos meus irmãos e minhas cunhadas, pela motivação, ajuda e companheirismo.

A toda a minha família, em especial à família de meu esposo, que sempre acreditou no meu trabalho e que sempre me deram todo o apoio.

À ambev, pelo auxílio concedido na elaboração deste trabalho.

E, a Deus, pelo privilégio e oportunidade de me dar essa chance, no qual achei que nunca seria capaz.

# SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	08
LISTA DE TABELAS.....	10
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	11
RESUMO.....	13
ABSTRACT.....	14
1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVOS.....	19
2.1 Objetivo geral.....	19
2.2 Objetivos específicos.....	19
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	20
3.1 Aços inoxidáveis.....	20
3.2 Emprego do aço inoxidável na indústria de refrigerantes.....	23
3.3 Fundamentos de corrosão.....	25
3.3.1 Aspectos químicos e eletroquímicos da corrosão.....	25
3.4 Procedimentos de limpeza e desinfecção em indústrias de bebidas.....	26
3.5 Técnicas eletroquímicas.....	32
3.5.1 Potencial de circuito aberto.....	32
3.5.2 Polarização linear.....	37
3.5.3 Polarização potenciodinâmica.....	38
3.5.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
4.1 O aço inoxidável.....	44
4.2 Escolha e preparação dos eletrólitos.....	45
4.3 Realização dos testes eletroquímicos.....	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
5.1 Relação entre a resistência à polarização dos aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 444 e os valores de pH e condutividade dos eletrólitos	51

5.2	Polarização anódica potenciodinâmica .....	54
5.3	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	56
5.4	Espectrometria de absorção atômica.....	70
5.5	Microscopia eletrônica de varredura.....	74
6	CONCLUSÕES.....	76
	TRABALHOS FUTUROS.....	77
	REFERÊNCIAS.....	78
	ANEXOS.....	82

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- FIGURA 1** - Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão. ET = Eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência..... 33
- FIGURA 2** - Variação com o tempo do potencial de corrosão de aço inoxidável austenítico AISI 304 em 5% HNO<sub>3</sub>. Curva 1: corpo-de-prova lixado e exposto à atmosfera por 1,5 horas; curva 2: *idem*, por 170 horas; curva 3: corpo-de-prova passivado e exposto à atmosfera por 170 horas..... 34
- FIGURA 3** - Variação do potencial de corrosão do zinco em função do tempo na solução saturada de hidróxido de cálcio..... 35
- FIGURA 4** - Variação com o tempo do potencial de Corrosão E\* e da fração da área anodicamente ativa  $f_a$  de um corpo-de-prova de aço imerso em solução aerada e estagnada de 4% NaCl..... 36
- FIGURA 5** - Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra-eletrodo..... 37
- FIGURA 6** - Curva potenciodinâmica para corrosão passiva..... 39
- FIGURA 7** - Diagrama de *Nyquist* para um Sistema Eletroquímico Simples. 42
- FIGURA 8** - Diagrama de Bode para um Sistema Eletroquímico Simples..... 42
- FIGURA 9** - Apresentação da célula utilizada no experimento..... 49
- FIGURA 10-** Resistência de polarização dos aços AISI 304 e 444 em função do pH do eletrólito..... 52
- FIGURA 11-** Valores de resistência à polarização dos aços em função da condutividade dos eletrólitos..... 53
- FIGURA 12-** Condutividade em função do pH das soluções..... 54
- FIGURA 13-** Curva de polarização anódica do aço 444..... 55

<b>FIGURA 14 -</b> Curva de polarização anódica do aço 304.....	55
<b>FIGURA 15 -</b> Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para aço AISI 444. Solução eletrolítica de <i>Bruspray</i> a 1,26% v/v à temperatura ambiente.....	58
<b>FIGURA 16 -</b> Circuito equivalente de todas as soluções testadas.....	59
<b>FIGURA 17 -</b> Resistência de polarização $R_p$ em função do tipo de solução dos aços inoxidáveis 444 e 304.....	60
<b>FIGURA 18 -</b> Valores da resistência à polarização dos aços AISI 304 e 444 nos meios sanitizantes e detergentes.....	64
<b>FIGURA 19 -</b> Valores de resistência do eletrodo dos aços AISI 304 e 444 nos meios sanitizantes e detergentes, com exceção de hipoclorito de cálcio.....	69
<b>FIGURA 20 -</b> Valores da resistência do eletrodo dos aços AISI 304 e 444 no meio sanitizante de hipoclorito de cálcio.....	70
<b>FIGURA 21 -</b> Micrografia da superfície do aço AISI 304 antes (A) e após (B) teste de polarização anódica em solução de ácido nítrico.....	74
<b>FIGURA 22 -</b> Morfologia típica presentes no aço inoxidável após corrosão com soda cáustica aditivada no aço inoxidável AISI 444.....	75

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1</b>	- Composição química dos aços inox utilizados.....	44
<b>TABELA 2</b>	- Resultados de análises de concentração, pH e condutividade das soluções usadas.....	45
<b>TABELA 3</b>	- Resistência à polarização do aço AISI 304.....	61
<b>TABELA 4</b>	- Resistência à polarização do aço AISI 444.....	62
<b>TABELA 5</b>	- Resistência dos eletrólitos obtida por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica usando aço AISI 304 como eletrodo de trabalho.....	67
<b>TABELA 6</b>	- Resistência dos eletrólitos medida por EIE usando o aço AISI 44 como eletrodo de trabalho.....	68
<b>TABELA 7</b>	- Teores de ferro e cromo em solução antes e após os testes eletroquímicos do aço AISI.....	71
<b>TABELA 8</b>	- Teores de ferro e cromo em solução antes e após os testes eletroquímicos do aço AISI 444.....	73

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>pH</b>	-	Potencial Hidrogeniônico
<b>CIP</b>	-	<i>Clean in Place</i>
<b>AISI</b>	-	<i>American Iron and Steel Institute</i>
<b>CST</b>	-	Corrosão sob tensão
<b>ANVISA</b>	-	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
<b>RDC</b>	-	Resolução de Diretoria Colegiada
<b>ET</b>	-	Eletrodo de trabalho
<b>ER</b>	-	Eletrodo de referência
<b>CE</b>	-	Contra-eletrodo
<b>E<sub>pp</sub></b>	-	Potencial de Passivação primário
<b>E<sub>b</sub></b>	-	Potencial de Ruptura
<b>Hz</b>	-	Hertz
<b>Z</b>	-	Impedância
<b>Φ</b>	-	ângulo de Fase
<b>Z'</b>	-	Componente real da impedância
<b>Z''</b>	-	Componente imaginária da impedância
<b>Ag/AgCl</b>	-	Eletrodo de referência prata/cloreto de prata
<b>E<sub>corr</sub></b>	-	Potencial de corrosão
<b>pH<sub>d</sub></b>	-	Potencial Hidrogeniônico de despassivação
<b>QPE1</b>	-	Capacitância do filme passivo

- R1** - Resistência da solução
- R2** - Resistência da transferência de carga através das interfaces
- R<sub>e</sub>** - Resistência do eletrodo
- R<sub>p</sub>** - Resistência a polarização

## RESUMO

Em indústrias alimentícias, o aço inox é utilizado por ser um material resistente à corrosão e de fácil limpeza, evitando o alojamento de microrganismos em sua superfície. O objetivo de controlar o desenvolvimento de microrganismos no material é a prevenção de transmissão de doenças e infecções, pela contaminação ou crescimento de microrganismos nocivos e a prevenção da deterioração de materiais e/ou equipamentos por 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 enxágüe com água potável e, finalmente, limpeza com solução sanitizante. Após a recirculação, é realizado o enxágüe novamente. Deste modo, a higienização dos equipamentos e superfícies consiste na limpeza e sanitização. Este trabalho consistiu na investigação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis, empregados na indústria alimentícia em soluções detergentes e sanitizantes empregadas no procedimento CIP, utilizando medidas eletroquímicas, como análise de Tafel e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados mostraram que a corrente de corrosão medida em todas as condições é baixa, sendo as soluções estudadas adequadas para utilização no processo CIP. O aço AISI 304 se mostrou mais resistente à corrosão quando comparado ao aço AISI 444, nos meios estudados.

**Palavras-chaves:** aço inoxidável; assepsia; espectroscopia de impedância eletroquímica; corrosão.

## ABSTRACT

In food industries, the characteristic stainless steel is a material used due its corrosion resistance and easy-cleaning characteristic, wich avoids microorganisms to accommodate on its surface. The objective in controlling microorganisms development on the material is to prevent the transmission of diseases and infections by the contamination or growing of hazardous microorganisms and degradation of materials and/or equipaments by microorganisms. Industrial tanks and pipes made up of stainless steel, wich comes into direct contact with food and beverages, undergo to a cleansing and disinfection process named Clean in Place (CIP). This method consists in the automatic recirculation of a detergent solution for a controled period of time, followed by rinse with potable water and, finally, cleaning with sanitizer solution and after the recirculation process, new rinse is done. Thus, the equipament and surfaces hygienization is acomplished by cleansing and sanitization. This academic work aims to investigate the corrosion resistance of stainless steel, used in food industry, in the presence of detergent and sanitizer solutions used in the CIP procedure, by using electrochemical measurements, tafel analysis and electrochemical impedance espectroscopy. The results show that the corrosion rate mesured in all different conditions is low, meaning that the studied solutions are adequated to be used in the CIP procedure. The AISI 304 steel proved to be more resistant to corrosion when compared to the AISI 444 steel in the electrolytes studied.

**Key-words:** stainless steel; aseptic techniques; electrochemical impedance spectroscopy; corrosion.

## 1 INTRODUÇÃO

A cada dia, o mundo se torna mais dependente do aço como material de engenharia. Com isso, cresce sua utilização na construção civil, na indústria automobilística, em indústrias farmacêuticas, dentre outras. Porém, o custo anual da corrosão representa entre 3 e 4% do Produto Interno Bruto do país e estima-se que 25% do aço produzido é destinado a repor as perdas ocasionadas pela corrosão (GENTIL, 2003).

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliado ou não a esforços mecânicos (GENTIL,2003). A corrosão é um fenômeno complexo. Diversas variáveis têm influência na taxa de corrosão, que entre outras incluem: composição química e microestrutura do metal, e características do meio como o pH, composição química e temperatura.

Os aços inoxidáveis são utilizados em larga escala na indústria alimentícia. A garantia de uma superfície inerte química e biologicamente é fundamental para a manutenção das propriedades, a preservação e a conservação dos alimentos. O aço inoxidáveis é um material resistente à corrosão e de fácil limpeza. A necessidade de se controlar o desenvolvimento de microrganismos na superfície do aço se deve ao fato de se ter de prevenir a transmissão de doenças e infecções, e também prevenir a deterioração e dano de materiais e/ou equipamentos por microrganismos (COSTA, 1994).

A corrosão de metais de embalagens ou de equipamentos da indústria alimentícia pode gerar sais metálicos tóxicos que contaminam os alimentos e os tornam impróprios ao consumo. Além do caráter tóxico dos sais resultantes, eles podem alterar as características do alimento, como sabor, odor e aparência, bem como ocasionar rancidez (GENTIL, 2003).

Os procedimentos de CIP em indústrias alimentícias consistem em diversos ciclos de lavagem/desinfecção e enxágue através dos tanques, bombas, válvulas e outros equipamentos. Todas as soluções detergentes e sanitizantes são recirculadas em todo o circuito que entra em contato com o alimento, a fim de garantir que não ocorram contaminações microbiológicas ou contaminação cruzada por outros produtos de forma a afetar as características originais do alimento e a saúde do consumidor.

Do ponto de vista bacteriológico, a limpeza do equipamento consiste principalmente na eliminação da maior quantidade possível de resíduos de alimentos disponíveis para o desenvolvimento dos microrganismos e a sua sanitização consiste em destruir a maior parte dos microrganismos das superfícies (HOFFMANN *et al.*, 2002).

Os aços inoxidáveis apresentam uma dificuldade natural para a adesão de resíduos, devido à baixa rugosidade de sua superfície, o que se torna essencial para atender as normas da vigilância sanitária. Devido a sua alta resistência à corrosão em vários meios, permite a utilização de produtos de limpeza mais agressivos, sem que haja a formação de óxidos e defeitos superficiais que possam atuar como fixadores de microrganismos e resíduos no equipamento. As incrustações tendem a ocorrer espontaneamente pela diminuição da energia livre do sistema superfície/contaminantes. Geralmente, os produtos encontrados em

incrustações são de origem biológica ou alimentar, como as gorduras, proteínas, sais minerais, carboidratos, microrganismos, etc. No caso de microrganismos, a sua adesão na superfície metálica está associada a dois fatores: atração eletrostática e atração eletrodinâmica (força de Van de Wall's). Essa interação causa a concentração de macromoléculas na superfície e a formação de um filme na superfície do metal. Para qualquer um dos processos mencionados acima, o aço inoxidável é um dos materiais menos propensos a ter sua superfície alterada por incrustações e sujidades.

Os refrigerantes são uma classe de bebidas não alcoólicas e não fermentadas, fabricadas industrialmente à base de água e açúcar, podendo conter edulcorantes, extratos ou aroma sintetizado de frutas e gás carbônico. Neste grupo, encontra-se também a água tônica. No século XVI, a fabricação e a elaboração dos refrigerantes eram exclusivamente realizadas por farmacêuticos que, devido aos seus conhecimentos de química e medicina, produziam e comercializavam como produtos farmacológicos.

No processo de fabricação de refrigerante, é importante considerar todas as etapas, onde o mesmo é dividido em: materiais de embalagem, matéria-prima, materiais auxiliares; geração de vapor, ar comprimido, gás carbônico, água gelada; processo de tratamento de água; produção de xaropes e envasamento de refrigerantes. Em todas estas etapas, é importante salientar que os equipamentos da indústria de refrigerantes entram em contato diretamente com os componentes do refrigerante, e neste caso, todo este percurso é constituído de aço inoxidável. Além de garantir a estabilidade da bebida, o uso do aço inoxidável se torna obrigatório para atender as normas da Vigilância Sanitária.

O objetivo deste trabalho é a avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis (AISI 304 e 444) utilizados em uma indústria de refrigerantes em soluções de limpeza e sanitização utilizadas no procedimento de CIP. As soluções normalmente usadas no processo CIP são solução de hipoclorito de cálcio 3 ppm, solução de bruspray (ácido fosfórico) 1,5 % v/v, solução de divosan (ácido peracético) 0,25 % v/v, solução de pascal (ácido nítrico) 1,5% v/v, ácido nítrico 1,5% v/v e soda cáustica aditivada 1,5% v/v.

Não se tem na literatura dados a respeito da resistência dos aços AISI 304 e 444 nas soluções de limpeza e sanitização empregadas. Assim, o trabalho possui relevância tecnológica e acadêmica, visando contribuir para a elucidação de mecanismos de corrosão de aços austeníticos (AISI 304) e ferríticos (AISI 444) em soluções comerciais de limpeza e sanitização de equipamentos da indústria alimentícia.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo do trabalho é avaliar a resistência à corrosão de aços inoxidáveis (AISI 304 e 444) utilizados em uma indústria de alimentos em soluções de limpeza e sanitização utilizadas no procedimento de CIP (*Clean in Place*).

### 2.2 Objetivos específicos

- a. Utilizar as técnicas de cronopotenciometria, polarização anódica potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica na avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis em soluções de limpeza e sanitização.
- b. Comparar a resistência à corrosão do aço AISI 304, normalmente usado na fabricação de equipamentos da indústria de refrigerantes com a do AISI 444, que possui menor custo.
- c. Comparar a agressividade das várias soluções de limpeza e sanitização empregadas: hipoclorito de cálcio 3 ppm, solução de bruspray acid 1,5% v/v, solução de divosan 0,25% v/v, solução de pascal 1,5% v/v, ácido nítrico 1,5% v/v e soda cáustica aditivada 1,5%v/v.

## 3 REVISÃO DA LITERATURA

### 3.1 Aços inoxidáveis

A descoberta dos aços inoxidáveis ocorreu em 1912. O inglês Harry Brearly, estudava uma liga Fe-Cr (13%) e ao acaso, quando tentava fazer algumas observações metalográficas, verificou que a liga fabricada resistia a maior parte dos reagentes que se utilizavam na época em metalografia. Em 1913 na Alemanha, Eduard Maurer, estudou uma liga Fe-Cr, que continha, além dos elementos da liga de Brearly, cerca de 8% de Ni. Eduard Maurer observou que a liga resistiu durante vários meses a vapores agressivos do laboratório no qual trabalhava.

De lá para cá, os aços inoxidáveis evoluíram muito, principalmente em função da indústria petrolífera e da aeronáutica e, até mesmo, devido a Segunda Guerra Mundial.

Normalmente, aço inoxidável é conhecido como um material que não se oxida, mas na realidade apresenta uma maior resistência à corrosão, quando submetido a um determinado meio ou agente agressivo. Apresenta também uma maior resistência à oxidação a altas temperaturas em relação a outras classes de aços.

Muitas instalações industriais sofrem de desgaste em equipamentos constituídos de aço inox, que pode levar a significativo aumento na perdas de material e a prejuízos materiais (FALEIROS, 2001).

Constituídos de ligas a base de ferro com um teor mínimo de aproximadamente 11% de cromo, os aços inoxidáveis vem ganhando o mercado de forma inovadora. O cromo é o elemento responsável pela resistência à corrosão,

pois estes materiais tornam-se passivos, em uma grande diversidade de ambientes, qualidade diferenciadora e principal responsável pela indicação destes materiais para suas diversas aplicações. A passividade acontece pela formação de uma camada de óxido/hidróxido de cromo muito fina e aderente à superfície da liga. Além do cromo, existem outros elementos que compõem a liga que ressaltam as suas propriedades em relação à corrosão ou melhoram sua resistência mecânica. Os principais elementos normalmente usados são: níquel, manganês, nitrogênio, molibdênio, vanádio, silício e tungstênio. Os aços inoxidáveis são classificados de acordo com a fase cristalina dominante da liga. Existem cinco classes principais que são: os austeníticos, os ferríticos, os duplex (contém aproximadamente 50% de austenita e 50% de ferrita), os martensíticos e os endurecidos por precipitação. Os elementos de liga determinam as fases dominantes e as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Algumas características importantes de cada uma destas categorias serão descritas a seguir (JONES, 1992).

**a. Aços Inoxidáveis Austeníticos:** estes materiais têm uma estrutura cristalina cúbica de face centrada. A austenita é uma fase estável a altas temperaturas, que é estabilizada pela adição de níquel, manganês e nitrogênio. Devido à presença da austenita, as características destes materiais são bastante diferentes dos aços ao carbono comuns, começando pelo magnetismo, pois são não magnéticos e seguindo pelas propriedades mecânicas, com altos valores de alongamento e limite de resistência. Esses materiais podem receber conformações bastante severas e produzir peças complexas mesmo em processos a frio. Possuem boa resistência a corrosão na maioria dos meios, boa soldabilidade e o tipo mais comum é o AISI

304. São largamente utilizados em equipamentos para indústria alimentícia, farmacêutica, papel e celulose e petroquímica. Também são utilizados em painéis e talheres finos.

**b. Aços Inoxidáveis Ferríticos:** a ferrita é uma solução sólida de carbono no ferro- $\alpha$ , com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. Estes materiais podem ter uma maior resistência mecânica que os austeníticos, porém tem uma baixa tenacidade à fratura especialmente em temperaturas baixas.

**c. Aços Duplex:** estes aços tem o teor de níquel menor que os austeníticos, sendo portanto, mais baratos. Possuem teor de carbono inferior a 0,03% o que evita a precipitação de carbonetos de cromo. Para compensar a minimização do carbono, que é estabilizador da austenita, adiciona-se nitrogênio. Geralmente, o teor dos elementos de liga e o tratamento térmico é escolhido de modo a manter quantidades iguais das fases ferrita e austenita. A principal vantagem destes em relação aos aços austeníticos é uma maior resistência mecânica, maior resistência à corrosão sob tensão (CST) e maior resistência à sensitização.

**d. Aços Inoxidáveis Martensíticos:** estas ligas tem teores maiores de carbono, geralmente em torno de 0,5%, e baixo teor de níquel. São austeníticos em temperaturas altas sofrendo a transformação martensítica com resfriamento rápido. Tem alta resistência mecânica, com baixa tenacidade à fratura e resistência à corrosão localizada.

**e. Aços Inoxidáveis Endurecidos por Precipitação:** são semelhantes aos aços da série 300 no que diz respeito ao teor de cromo e níquel.

Além destes elementos, eles contêm pequena quantidade de cobre, alumínio ou titânio que podem formar compostos que precipitam com tratamentos térmicos adequados. Podem ser extremamente resistentes mantendo ainda boa resistência à corrosão.

Os aços inoxidáveis estudados são os AISI 304 e AISI 444. O aço ferrítico 444 possui uma excelente resistência à corrosão devido à presença de 2% de molibdênio na liga, além disso, possui uma melhor resistência à altas temperaturas do que o austenítico. Já o aço austenítico 304 é o mais utilizado industrialmente, usado principalmente nas indústrias de alimentos, devido à resistência à corrosão nos meios presentes nesta indústria. Este aço pode ser usado em processos que envolvam a temperatura ambiente, altas temperaturas ou baixíssimas temperaturas.

Além de indústrias alimentícias, o aço inoxidável é bastante usado como revestimento de equipamentos nas unidades de processamento de petróleo. O aço inoxidável AISI 444 está sendo estudado para aplicações na indústria petrolífera (CARBÓ, 2008).

### **3.2 Emprego do aço inoxidável na indústria de refrigerantes**

A natureza da superfície de equipamentos e instalações apresenta uma importante influência na ação dos agentes de limpeza e sanitização, facilitando ou dificultando a higienização. As superfícies precisam ser lisas, livres de fendas e arranhões, construídas de materiais não tóxicos, à prova de danos, resistentes à corrosão em meios específicos, não absorventes e incapazes de migrar para os produtos alimentícios (FIGUEIREDO, 1999).

O aço inoxidável assegura melhores condições higiênicas, o que garante a sua larga utilização nas indústrias de bebidas e alimentos. Um dos principais

aspectos levados em consideração é a segurança alimentar, que está relacionada à seleção de materiais que entram em contato com o alimento, durante todas as fases da industrialização: preparação, manuseio, estocagem e transporte.

Várias pesquisas vêm sendo realizadas com aço inoxidável, sendo uma delas relativa aos acabamentos das peças, por influenciarem na resistência à corrosão (ALONSO-FALEIROS e WOLYNEC, 2002).

No formato dos equipamentos, os cantos devem ser arredondados, as superfícies devem ser inclinadas, facilitando o escoamento de produtos de limpeza, com acesso fácil à inspeção periódica (FIGUEIREDO, 1999).

Reconhecido pela legislação de vários países, o aço inoxidável também atende às especificações da norma RDC 216, editada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), que determina que as superfícies dos equipamentos, móveis e utensílios utilizados na preparação, embalagem, armazenamento, transporte, distribuição e exposição de alimentos devem ser lisas, impermeáveis e laváveis (FIGUEIREDO, 1999).

Diante das características que o aço inoxidável apresenta, o mesmo tem como principais atributos a facilidade de limpeza – o que confere aspecto higiênico às instalações. Em todas as etapas do processo industrial na indústria alimentícia, análises microbiológicas são realizadas, o que inclui a pesquisa de bactérias totais, bactérias heterotróficas, bactérias acidúricas, leveduras, mofos. Devido a este fato, em toda a planta de refrigerantes, todos os equipamentos e tanques são constituídos de aço inoxidável, pois as empresas buscam ganhar em qualidade no mercado e não expor sua marca por problemas que podem afetar a imagem da empresa e a saúde do consumidor.

### 3.3 Fundamentos de corrosão

Quando se fala de corrosão, imediatamente pensa-se em processos de degradação dos materiais, e enormes problemas tanto técnicos quanto econômicos. A corrosão pode incidir sobre diversos tipos de materiais, sejam metálicos como os aços ou as ligas de cobre, por exemplo, ou não metálicos, como plásticos, cerâmicos ou concreto. A compreensão dos fundamentos é muito importante, para ter uma visão ampla de como resolver os problemas ocasionados por corrosão.

#### 3.3.1 Aspectos químicos e eletroquímicos da corrosão

As reações fundamentais decorrentes da corrosão dos materiais metálicos podem ser explicadas com princípios químicos elementares. Os processos corrosivos podem se dar em meios ácidos, meios neutros ou alcalinos. Em todos estes meios, têm-se como característica comum a associação à reação de redução necessariamente complementar à reação de oxidação do metal. As reações de redução associadas a cada meio citado são:

**Meios ácidos:**



**Meios neutros ou alcalinos:**



**Outras Condições:**



Redução de Íons metálicos:  $M^{++} + e^{-} = M^{+}$

Deposição Metálica:  $M^{+} + e^{-} = M$

A característica particular presente em todas estas reações é a troca de elétrons que caracteriza uma reação eletroquímica. Reações de oxidação implicam um aumento de valência do material ou liberação de elétrons enquanto reações de redução consomem os elétrons gerados diminuindo a valência do elemento envolvido. Nestes processos, as reações de oxidação são chamadas anódicas e as reações de redução são chamadas catódicas (LOPES, 2004).

A reação anódica é a oxidação do metal, genericamente ( $M = Mn^{+} + ne^{-}$ ) que deve necessariamente ser complementada por uma das reações acima citadas, que consomem os elétrons produzidos na dissolução do metal. Associado a estes processos, existe um potencial eletroquímico que tem relação com a energia liberada pela dissolução do metal.

A todo sistema metal/meio corrosivo corresponde um valor de potencial eletroquímico específico e particular. Este valor pode ser medido submetendo-se o metal e um eletrodo de referência a um meio e registrando-se a voltagem que se desenvolve entre eletrodo e metal em condição de estabilidade. Interferências externas que provocam variação deste valor podem retardar ou acelerar a reação.

### **3.4 Procedimentos de limpeza e desinfecção em indústrias de bebidas**

O teor de carboidratos encontrado em bebidas, em especial nos refrigerantes, provenientes da sacarose, glicose e frutose, encontra-se acima das quantidades necessárias para o crescimento de microrganismos. Quanto maior for o teor de nitrogênio, maiores serão as possibilidades de nutrição dos microrganismos,

umentando o risco de contaminação microbiológica na bebida. Isso ocorre principalmente em bebidas com alto teor de polpa de frutas.

A multiplicação dos microrganismos é limitada em proporções maiores ou menores, dependendo da formulação da própria bebida. Bebidas sem açúcares, que empregam edulcorantes como adoçantes, possuem uma baixa susceptibilidade de contaminação por microrganismos.

O refrigerante possui um efeito mais seletivo em relação à contaminação do que as bebidas não carbonatadas. Isso ocorre devido à presença de  $\text{CO}_2$  que proporciona baixos teores de oxigênio. Assim sendo, os microrganismos aeróbios são inibidos, conseguindo crescer somente os microrganismos microaerófilos e os aeróbios facultativos.

Todas as bebidas não alcoólicas possuem um valor de pH baixo. Este é o fator de maior importância em todos os refrigerantes. Os valores de pH encontram-se na faixa de 2,7 a 3,5 de acordo com cada tipo de bebida, de forma que somente microrganismos acidófilos ou ácido tolerantes poderão crescer.

Alguns fatores podem causar contaminações em refrigerantes, como as matérias - primas, que incluem o suco concentrado e o açúcar, que dependem altamente da qualidade do fornecedor. Na sala de preparo do xarope para o refrigerante, se não houver o CIP de tanques e tubulações de forma correta, pode acarretar uma contaminação em toda a rede de envasamento, visto que esta é a etapa principal da fabricação. No setor de utilidades da indústria, há o fornecimento do  $\text{CO}_2$ , que é um dos componentes mais importantes do refrigerante, pois é ele quem fornece o frescor da bebida. O gás  $\text{CO}_2$  é transferido para o ponto de utilização em tubulações de aço inox e o mesmo necessita ser filtrado por um filtro microbiológico de 0,2  $\mu\text{m}$  para a esterilização antes de ser incorporado na bebida.

Após estes processos, o xarope é transferido para a área de envasamento, no qual é diluído na proporção de 1+5 em água decaída carbonatada.

A higienização é tecnicamente um procedimento aplicado ao controle de qualidade da bebida, que elimina ou reduz os riscos de transmissão de agentes causadores de doenças (SILVA JR., 1995).

Após o processo de fabricação do refrigerante, os equipamentos, utensílios, pisos, paredes e o ambiente de maneira geral, passam a apresentar uma carga elevada de resíduos com alto valor nutritivo, com a presença de carboidratos, proteínas e minerais passíveis de multiplicação microbiana. Para impedir a contaminação dos alimentos, toda a área de manipulação de alimentos, equipamentos e utensílios deve ser limpa com frequência e desinfetada (BRASIL, 1991; GONÇALVES ET al, 2003).

Existem alguns pontos importantes que devem ser observados na higiene e sanitização de equipamentos que entram em contato com o refrigerante, tais como: o tipo de material usado para a limpeza, a qualidade e concentração dos produtos químicos utilizados, a temperatura e o tempo de emprego dos mesmos, a natureza da superfície que sofrerá higienização, o tipo de sujidade, além da educação e treinamento corretos dos funcionários encarregados do procedimento de assepsia.

Para que os agentes de sanitização tenham um efeito adequado, os resíduos orgânicos e minerais devem ser removidos das superfícies antes de sua aplicação. Assim, fica claro que o procedimento de higienização na indústria de alimentos deve ser efetuado em duas etapas distintas: a limpeza e a sanitização (GERMANO e GERMANO, 2001; HOFFMANN *et al.*, 2002).

Além da eficiência em eliminar os microrganismos de equipamentos e instalações, o processo de higienização não deve interferir nas propriedades nutricionais e sensoriais do alimento, e deve garantir a preservação da pureza e das características microbiológicas naturais e benéficas do alimento. As etapas para uma higienização eficiente são: limpeza (pré-lavagem, utilização de detergente e enxágüe), sanitização e avaliação do procedimento (GERMANO e GERMANO, 2001).

As empresas de alimentos devem ter um procedimento de limpeza padronizado em seus equipamentos.

Não há dúvida que a limpeza diminui a carga microbiana por meio da ação mecânica da água e pela possível ação germicida dos detergentes ou do enxágüe quando feitos com água quente, entretanto, o número de microrganismos sobreviventes pode ainda ser elevado, o que faz da sanitização um procedimento obrigatório (GERMANO e GERMANO, 2001).

A primeira etapa do procedimento de assepsia consiste na pré-lavagem. Neste processo, utiliza-se apenas água, visando a redução da quantidade de resíduos. A temperatura ideal da água é de 40°C, pois a água muito quente desnatura proteínas, e a água muito fria solidifica as gorduras na superfície (GERMANO e GERMANO, 2001). Como norma geral, recomenda-se que a temperatura efetiva mínima deve ser 5°C acima do ponto de liquefação das gorduras, enquanto que a máxima dependerá do ponto de desnaturação da proteína constituinte do alimento (ANDRADE e MACEDO, 1996).

A ação mecânica da água remove os resíduos solúveis e diminui a carga microbiana das superfícies. A pré-lavagem promove a redução de 90% dos resíduos solúveis em água (GERMANO e GERMANO 2001; ANDRADE e MACEDO, 1996).

A segunda etapa é a utilização dos detergentes, que é um produto utilizado para limpeza e possui em sua formulação uma base ácida ou alcalina, acrescido ou não de compostos tensoativos e/ou seqüestranes (HOFFMANN *et al.*, 2002). O tensoativo é uma substância que diminui a tensão superficial da água, aumentando a umectação da superfície e facilitando a remoção das sujidades. Apresenta em sua estrutura uma parte lipofílica, a qual tem afinidade por gordura, e uma parte hidrofílica que tem afinidade pela água. Os tensoativos apresentam os seguintes mecanismos de ação: umectação, seqüestração, emulsão e suspensão (COSTA, 1994).

O objetivo da limpeza é separar as sujidades das superfícies a serem higienizadas, dispersá-las no solvente e prevenir nova deposição sobre as superfícies (GERMANO e GERMANO, 2001).

Após a passagem do detergente, é realizado o enxágüe. O enxágüe remove sujidades suspensas e traços dos componentes de limpeza, evitando a perda da qualidade do alimento pela presença destes contaminantes (LOPES, 2004). Se possível, a temperatura da água deve ser maior que 70°C, o que favorece a eliminação de microrganismos e facilita a evaporação da água das superfícies, limitando o crescimento microbiano.

Após o enxágüe, utiliza-se uma avaliação para resíduos de detergentes. Para detergentes alcalinos, utilizam-se numa amostragem de água de enxágüe, gotas de fenoftaleína, onde é indicada a cor de acordo com o pH presente. Em detergentes ácidos utiliza-se o indicador de pH metilorange (GERMANO e GERMANO, 2001).

A terceira etapa é a utilização dos sanitizantes. Esta etapa objetiva eliminar microrganismos patogênicos, reduzindo-os a níveis considerados seguros

(SENAI, 2002). Esta é a última e indispensável etapa de um fluxograma geral de higienização. Enquanto o objetivo da limpeza é a remoção de resíduos orgânicos e minerais, a sanitização visa a eliminação das formas vegetativas dos microrganismos patogênicos e a redução de microrganismos decompositores até níveis seguros de acordo com as normas da vigilância sanitária. Os agentes de sanitização não necessariamente eliminam as formas esporuladas (HOFFMANN *et al.*, 2002).

Costuma-se dizer que 95% de eficiência no procedimento de assepsia se dá através da limpeza, que é o uso de soluções detergentes e que 5% corresponde a sanitização. Isso é devido ao fato de que os resíduos remanescentes protegerão os microrganismos da ação do agente sanitizante.

O programa de sanitização ocupa posição importante nas indústrias de alimentos, relacionando-se com princípios de biologia, química, ciência sanitária e tecnologia de alimentos (ANDRADE e MACEDO, 1996).

A sanitização eficiente previne contaminações posteriores, diminuindo a possibilidade de perdas de alimentos. Enquanto a pré-lavagem e a lavagem com detergentes devem ser efetuadas imediatamente após o uso dos equipamentos e utensílios, a aplicação de sanitizantes deve ocorrer imediatamente antes do novo turno. Este é um aspecto importante, pois após a lavagem e enxágüe normalmente os equipamentos e utensílios ficam à espera de um novo turno para serem utilizados. Isto pode permitir que microrganismos patogênicos que ficaram aderidos à sua superfície, seja pela contaminação através do ar e da água, seja pela presença de insetos e roedores, se multipliquem a níveis inaceitáveis (ANDRADE e MACEDO, 1996).

Em indústrias de refrigerantes, normalmente se realiza um CIP alcalino, que é constituído somente de solução detergente de soda cáustica na concentração de 1.0 – 1.5% v/v, sendo realizada à temperatura de 80-90 °C ou à temperatura ambiente e como sanitizante água quente na temperatura de 80-90 °C. Em algumas áreas, esta limpeza alcalina se dá utilizando como sanitizante solução de *Divosan* a 0,25% v/v na temperatura ambiente. Realiza-se também a limpeza periódica ou mista, normalmente na área de processo, que é onde se prepara o xarope para o refrigerante. Esta área é o local de maior sujidade e na limpeza da área de processo utiliza como solução detergente o ácido nítrico na concentração de 1.0 – 1.5% v/v na temperatura ambiente e, como sanitizante, água quente na temperatura de 80-90 °C. Na área de envasamento do refrigerante, utiliza-se soda cáustica aditivada na concentração de 1.0 – 1.5% v/v à temperatura ambiente, e, a seguir, é aplicado um detergente *Bruspray*, na concentração de 2 - 4% v/v e como sanitizante solução de *Divosan* a 0,25% v/v à temperatura ambiente. Em todas as etapas, o tempo de circulação é de 20 minutos no mínimo e há o enxágüe para se retirar o residual de soluções aplicadas.

O bruspray é um detergente ácido constituído de ácido fosfórico para higienização CIP em cervejaria, laticínio e Indústrias de alimentos e bebidas em geral. O mesmo atua sobre resíduos de fermento e proteína devido aos ativos presentes em sua formulação. A sua espuma quebra-se muito rapidamente evitando acúmulo em tanques, linhas e bombas.

O divosan é um desinfetante constituído de ácido peracético, (15%) destinado a um grande número de aplicações envolvendo desinfecções em indústria alimentícias e de bebidas. Quando age sobre a superfície a ser higienizada, se decompõe em peróxido de hidrogênio e ácido acético. Sua ação se dá quando o

oxigênio liberado reage com os sistemas enzimáticos dos microrganismos, inativando-os. O ácido peracético decompõe-se quando em contato com impurezas metálicas, substâncias orgânicas e todos os tipos de redutores. Este produto é eficaz contra bolores, leveduras, bactérias Gram-positivas e Gram-negativas.

O pascal é um produto a base de ácido nítrico recomendado para desincrustação em equipamentos, tanques, linhas e tubulações pelo método de circulação em CIP. É também utilizado no enxágüe ácido e como agente de passivação para a instalação de aço inox. É altamente eficaz na remoção da maior parte de depósitos inorgânicos, especialmente carbonato e fosfato de cálcio ou magnésio. Nas condições de uso, não forma espuma em qualquer processo de circulação.

O diverfoan CA é um detergente alcalino clorado recomendado para limpeza por espuma de equipamentos e superfícies contendo gordura, proteínas, amido, açúcares, etc, em indústrias alimentícias e de bebidas em geral. Devido ao profundo poder de limpeza, os resultados microbiológicos de superfícies limpas com este produto são sensivelmente melhores quando comparados com produtos não clorados.

O hipoclorito de cálcio apresenta uma considerável capacidade de desinfecção e limpeza característica do hipoclorito de sódio aliada à ação desengordurante (NEVILLE et al, 1998). Contém 65% de cloro ativo e elevado grau de pureza. As soluções de hipoclorito de cálcio não apresentam as variações diárias de concentração observadas para as soluções de hipoclorito de sódio, o que torna o produto adequado em tratamentos de águas e processo de assepsia.

A soda cáustica é um detergente alcalino, sendo que a principal vantagem da sua utilização é o seu baixo custo e sua eficiente ação de limpeza (sujidades

orgânicas). Normalmente, é o detergente que mais se usa em uma indústria de alimentos. O que normalmente se faz é adicionar um aditivo, a fim de diminuir sua tensão superficial para ter maior eficiência de limpeza.

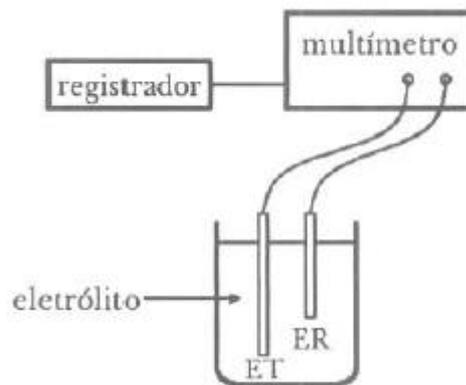
O ácido nítrico é um detergente utilizado para a desincrustação em equipamentos, pois o mesmo remove com eficiência os resíduos de incrustações de sujidades inorgânicas em geral. A temperatura de aplicação deste produto na planta não pode exceder a 70 °C devido o mesmo ter possibilidade de liberação de gases e vapores que aumentam consideravelmente o poder de corrosão, mesmo em superfície de aço inoxidável.

### **3.5 Técnicas eletroquímicas**

#### **3.5.1 Potencial de circuito aberto**

Um metal imerso em um meio de baixa resistividade elétrica sofrendo corrosão assume um potencial elétrico característico, denominado Potencial de Corrosão. Este potencial é obtido pela interseção das curvas de polarização anódica e catódica (WOLYNEC, 2003).

Por se tratar de um potencial assumido pelo metal, é suficiente proceder a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência. Devido a isso é um dos parâmetros de mais fácil determinação. A figura 1 mostra o arranjo para a medição do potencial de corrosão.



**FIGURA 1** - Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão. ET = Eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência.

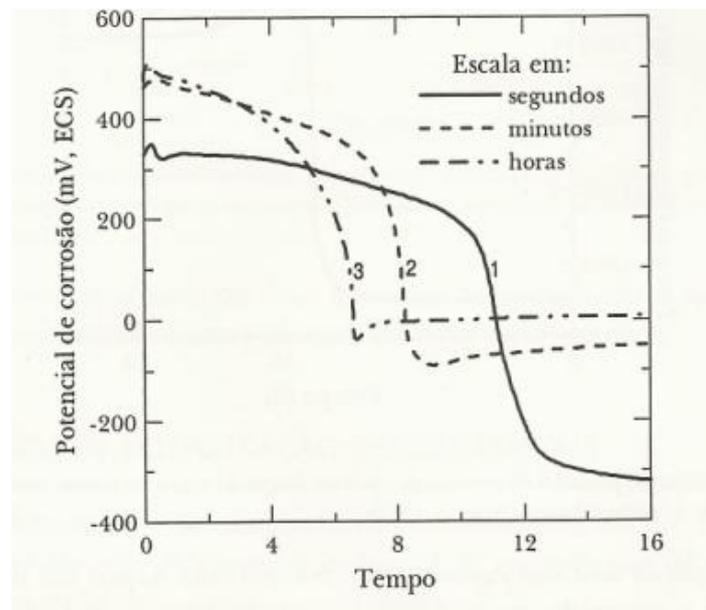
**Fonte:** WOLYNEC, 2003

O conhecimento do potencial de corrosão pode nos trazer informações importantes em aplicação de técnicas de proteção contra a corrosão e também em investigações de processos corrosivos.

Em estágios iniciais do ensaio, o acompanhamento do potencial de corrosão com o tempo é recomendado, quando as seguintes situações podem levar a variações acentuadas em seu valor:

- a. Dissolução da película de óxido:** A maioria dos metais, principalmente dos que se passivam, apresenta uma película fina de óxido na sua superfície. Quando ocorre a imersão do metal em um meio corrosivo, ocorre inicialmente a dissolução dessa película. Em geral, esta etapa é acompanhada por uma variação acentuada do potencial de corrosão. Essa variação é muito dependente da forma como a superfície é preparada para realização do ensaio e do tempo de início do ensaio após a preparação. A figura 2 indica a variação do potencial de corrosão com o tempo de imersão do aço inoxidável

austenítico AISI 304 em solução 5%(v/v) ácido nítrico, para três diferentes condições de preparo da superfície dos corpos-de-prova (FENILI e WOLYNEC, 1973).



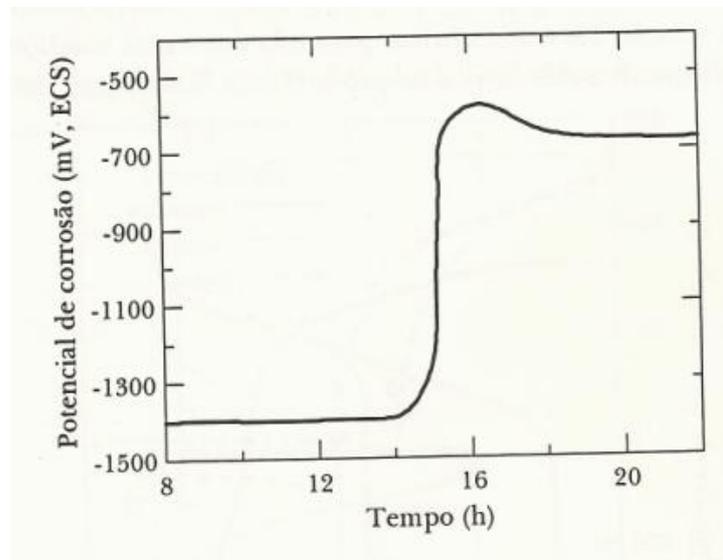
**FIGURA 2** - Variação com o tempo do potencial de corrosão de aço inoxidável austenítico AISI 304 em 5% HNO<sub>3</sub>. Curva 1: corpo-de-prova lixado e exposto à atmosfera por 1,5 horas; curva 2: *idem*, por 170 horas; curva 3: corpo-de-prova passivado e exposto à atmosfera por 170 horas.

**Fonte:** FENILI, C.; WOLYNEC, S. **Possibilidade de utilização de curvas potencial de corrosão vs. Tempo na avaliação do estado de superfície do aço inoxidável austenítico.** 1973. p.77,

Pode-se observar que, no início, o potencial de circuito aberto se mantém alto e que, com o passar do tempo, o mesmo cai bruscamente para valores mais baixos. Esta queda de potencial é atribuída à dissolução da película de óxido pelo processo de *dissolução redutiva*.

**b. Formação de película de óxido por precipitação:** O mecanismo de precipitação pode levar à formação de uma película passiva em alguns metais. A formação dessa película, apesar de ocorrer quase instantaneamente, ocorre apenas após um dado tempo de imersão.

Durante o processo de precipitação, o potencial de corrosão aumenta consideravelmente, conforme apresentado na figura 3, na qual está apresentada a variação do potencial de corrosão de zinco em solução saturada de hidróxido de cálcio (CHAVES e WOLYNEC, 1989). Inicialmente, pode-se observar que o potencial de corrosão se mantém estável em cerca de -600 mV (ECS). Após essa variação de potencial, a superfície do zinco fica recoberta por uma camada de  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , constituída por plaquetas que se orientam ao acaso.

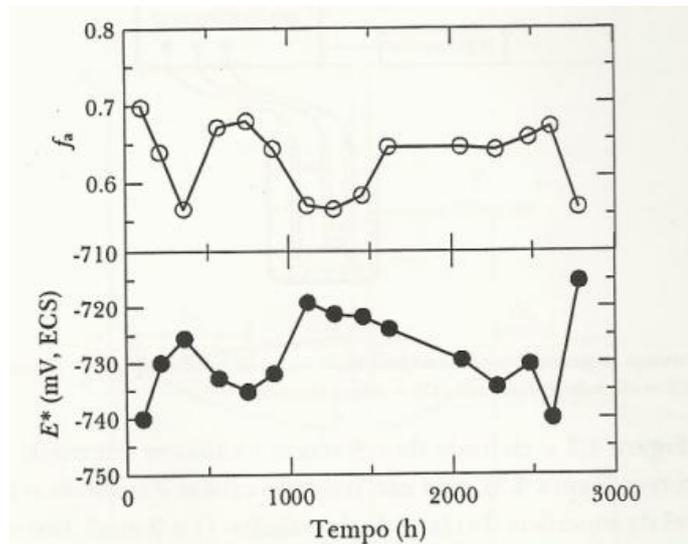


**FIGURA 3** - Variação do potencial de corrosão do zinco em função do tempo na solução saturada de hidróxido de cálcio.

Fonte: CHAVES, R.; WOLYNEC, S. **Comportamento do zinco em soluções saturadas de hidróxido de cálcio**. 1989, p.78.

**c. Variação da área anodicamente ativa:** A reação catódica de redução do oxigênio em soluções aeradas e estagnadas de 4% NaCl, provoca passivação da parte da superfície. Dessa forma, a área anodicamente ativa é diminuída. Além disso, como o transporte de  $\text{OH}^-$  é determinado por difusão e convecção, a localização e extensão dessa área varia de forma arbitrária. Dessa forma, o potencial de corrosão

também varia com o tempo, sendo relacionado com a área anodicamente ativa, conforme figura 4. Segundo Chaves e Wolyneć (2003), observa-se que, para uma fração de área menor, corresponde um potencial de corrosão maior e vice-versa. Conhecendo-se a área anódica efetiva é possível determinar a densidade de corrente de corrosão real e mostrar que a relação entre o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão obedece à equação de Tafel, com inclinação de Tafel de 0.059 mV.



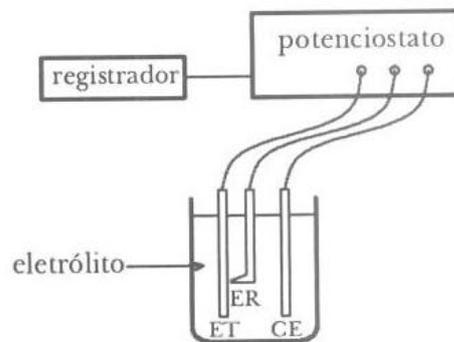
**FIGURA 4** - Variação com o tempo do potencial de Corrosão  $E^*$  e da fração da área anodicamente ativa  $f_a$  de um corpo-de-prova de aço imerso em solução aerada e estagnada de 4% NaCl.

Fonte: CHAVES, R.; WOLYNEC, S. **Comportamento do zinco em soluções saturadas de hidróxido de cálcio**. 1989, p.79.

### 3.5.2 Polarização linear

É de grande importância o conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente do potencial de

corrosão (ou de equilíbrio), para tanto é necessária uma fonte externa de potencial. Um controle adequado do potencial é conseguido com um potenciostato, através do qual é possível impor ao eletrodo o potencial desejado, além de medir a corrente de polarização, sendo possível inclusive, registrá-la. A figura 5 ilustra esquematicamente um arranjo para o levantamento dessas curvas de polarização por meio de um potenciostato.



**FIGURA 5** - Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra-eletrodo.

**Fonte:** CHAVES, R.; WOLYNEC, S. **Comportamento do zinco em soluções saturadas de hidróxido de cálcio.** 1989, p.80.

Segundo Chaves e Wolynech (2003), a polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato conduz ao levantamento de uma curva de polarização que não é mais representativa da polarização de uma única reação, mas, sim, do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo.

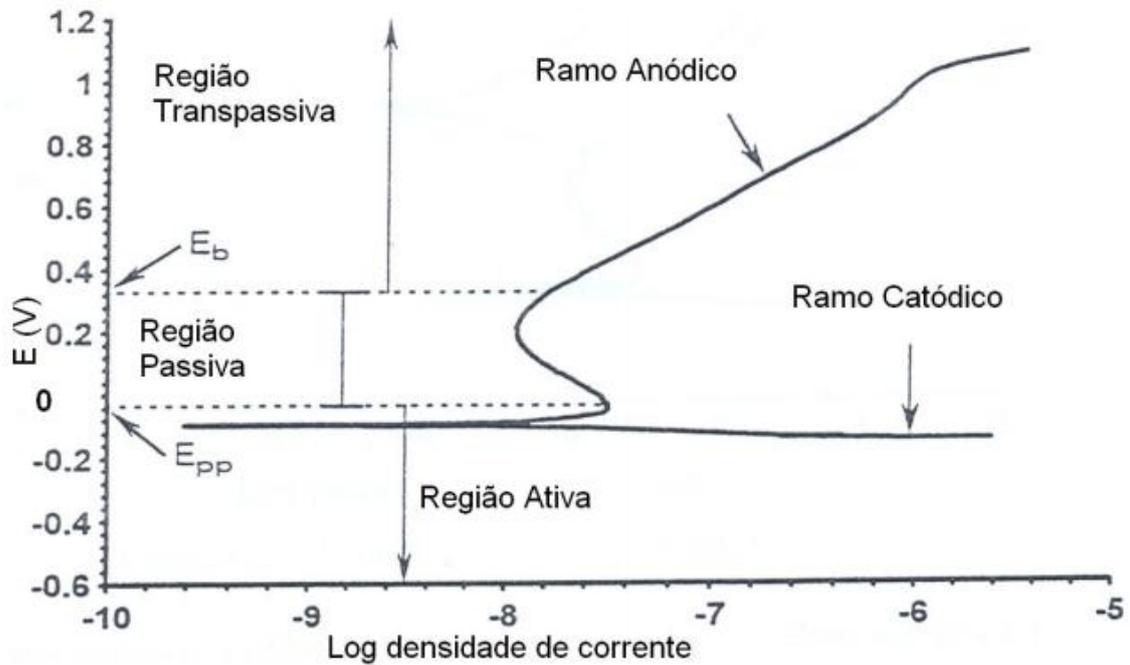
### 3.5.3 Polarização potenciodinâmica

As reações eletroquímicas que podem ocorrer na interface de um corpo-de-prova dependem do potencial de eletrodo a que a superfície está submetida, e o

estudo destas reações pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem. Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente gerada permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a curva de polarização deste material (STANSBURY, 1985; SEDRIKS, 1986).

A polarização potenciodinâmica é a técnica para a obtenção de curvas de polarização, e prevê a varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de corrosão (aquele que se estabelece quando da imersão do material na solução, também chamado de potencial de circuito aberto) ou em potenciais onde predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial à taxa de varredura constante. A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior a varredura de potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização (STANSBURY, 1985; SEDRIKS, 1986).

A figura 6 contém um exemplo de curva potenciodinâmica, de onde podem ser retiradas algumas informações: o potencial de passivação primário ( $E_{pp}$ ) é o potencial após o qual ocorre ou decréscimo de corrente ou então esta se torna constante até um determinado potencial; o potencial de ruptura  $E_b$ , é o potencial onde ocorre aumento da corrente devido ao aumento do potencial; a região passiva é a região entre o potencial de passivação primário ( $E_{pp}$ ) e o potencial de ruptura  $E_b$ ; a região ativa é a região da curva onde os potenciais são menores que o potencial de passivação primário ( $E_{pp}$ ); já a porção da curva onde os potenciais são maiores que o potencial de ruptura  $E_b$  é denominado como sendo a região transpassiva (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1977).



**FIGURA 6** - Curva potenciodinâmica para corrosão passiva.

**Fonte:** PRINCETON APPLIED RESEARCH. Analytical Instrument Division. 1977.

Todas as regiões e pontos característicos da curva podem ser utilizados para caracterizar o comportamento no processo de corrosão, avaliando o quão eficientemente a camada passiva protege o material. Corrosões generalizada e eventualmente puntiformes ocorrem na região ativa; na região passiva ocorre pouca ou nenhuma corrosão e corrosão puntiforme pode ocorrer na região transpassiva (TAIT, 1994).

### 3.5.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, com a utilização de corrente alternada permite a aplicação de pequenos sinais não alterando as propriedades do sistema em estudo e evitando mudanças irreversíveis no mesmo. Além disso, permite o estudo em potenciais próximos do potencial de corrosão. Outras técnicas como as técnicas de corrente contínua para a medida da resistência de polarização e corrente de corrosão não são totalmente adequadas para metais revestidos devido à alta resistividade apresentada por alguns revestimentos. Além disso, polarizações muito altas podem causar danos no revestimento orgânico mascarando os resultados.

O método de impedância consiste na aplicação de um sinal senoidal de pequena amplitude (em geral de 10 a 20 mV) em um amplo intervalo de freqüências, analisando-se a resposta do sistema a esta perturbação. A aplicação do sinal senoidal pode ser efetuada a partir de uma célula convencional constituída pelo eletrodo de trabalho, um contra-eletrodo e um eletrodo de referência, com um analisador de resposta de freqüência acoplado a um potenciostato. Esta resposta é caracterizada não só por sua amplitude, mas também por sua fase (orientação).

Em um circuito de corrente alternada o potencial elétrico ( $\Delta E$ ) varia com o tempo  $t$  de acordo com a expressão:

(Equação 1)

$$\Delta E = E_0 \cdot \text{sen } \omega \cdot t$$

Onde  $E_0$  é a amplitude máxima do sinal de potencial elétrico e  $\omega = 2\pi f$ ; sendo  $\omega$  a freqüência angular expressa em radianos e  $f$  a freqüência de oscilação do sinal, que normalmente é expressa em Hertz (Hz). A resposta da corrente ( $\Delta I$ ) a esta oscilação do potencial se dá conforme a expressão:

(Equação 2)

$$\Delta I = I_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \phi)$$

Onde  $I_0$  é a amplitude máxima do sinal de corrente e  $\phi$  é a defasagem da corrente em relação ao potencial (entre a perturbação e a resposta), também conhecido como ângulo de fase.

A relação entre o potencial ( $\Delta E$ ) e a corrente ( $\Delta I$ ) pode ser expressa pela equação:

(Equação 3)

$$\Delta E = Z \cdot \Delta I,$$

Onde:  $Z$  é chamado de impedância = fator de proporcionalidade entre  $\Delta E$  e  $\Delta I$ .

A impedância ( $Z$ ), por ser um vetor, possui um módulo  $|Z|$  e um ângulo de fase  $\phi$ . Este vetor pode ser representado em um plano complexo em função de sua componente real ( $Z'$ ) e de sua componente imaginária ( $Z''$ ) como:

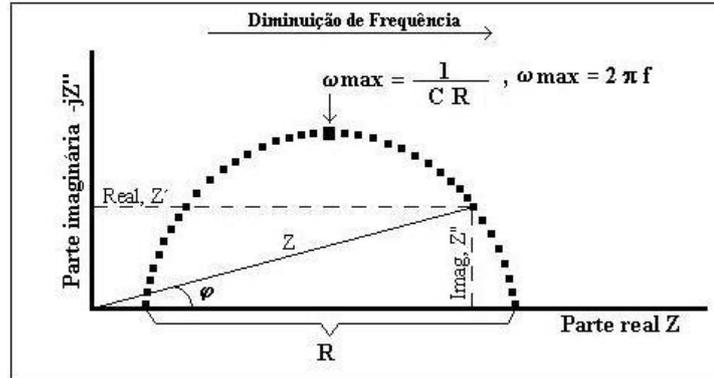
(Equação 4)

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + j Z''$$

Onde:

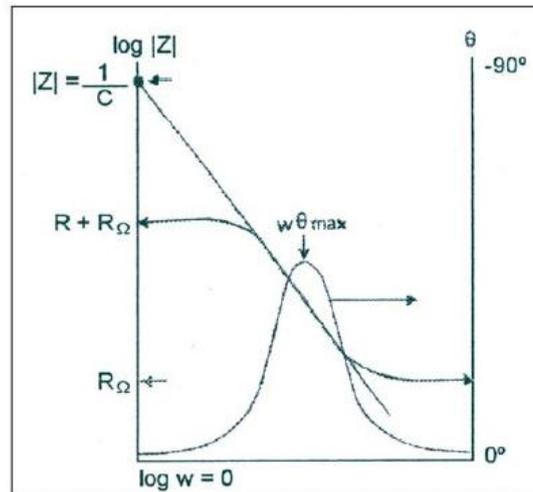
$$j = \sqrt{-1}$$

A variação de  $Z$  em função da frequência pode ser traçada em um plano complexo em termos de sua parte real ( $Z'$ ) e parte imaginária ( $Z''$ ) como o Diagrama de *Nyquist* apresentado na figura 7, ou em termos do ângulo de fase e do logaritmo do módulo de impedância  $|Z|$  em função da frequência ( $\omega$ ) como no Diagrama de Bode apresentado na figura 8.



**FIGURA 7** - Diagrama de *Nyquist* para um Sistema Eletroquímico Simples.

**Fonte:** APPLICATION NOTE AC1. 1989.



**FIGURA 8** - Diagrama de Bode para um Sistema Eletroquímico Simples.

**Fonte:** APPLICATION NOTE AC1. 1989.

O diagrama de *Nyquist* permite que o valor de impedância (**Z**) a uma determinada frequência possa ser extraído diretamente do diagrama, utilizando a seguinte fórmula:

(Equação 5)

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$$

Para obter os valores do ângulo de fase ( $\phi$ ) a uma determinada frequência diretamente do diagrama de *Nyquist*, pode-se utilizar a fórmula:

(Equação 6)

$$\phi = \text{arc tg} = \frac{Z''}{Z'}$$

Os valores de capacitâncias são calculados através da fórmula:

(Equação 7)

$$C = \frac{1}{R \cdot \omega_{\max}} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot f_{\max}}$$

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir, descreve-se o procedimento experimental adotado neste estudo.

### 4.1 O aço Inoxidável

Por se tratar de um estudo para a avaliação de possível corrosão por soluções utilizadas no sistema CIP, foram escolhidos os aços que predominantemente o mercado oferece em projetos novos em indústrias de alimentos. Os testes eletroquímicos foram realizados em duplicata nos aços inox AISI 304, AISI 444.

A tabela 1 indica a composição química de cada aço fornecida pela empresa Aperam South America.

**TABELA 1**

#### Composição química dos aços inox utilizados

COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% 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 (ppm)	O (ppm)	Cu	Sn
304	0,130	0,041	0,014	0,003	0,0005	471	35	0,10	0,005
444	0,021	0,041	0,184	0,143	-	122	32	0,02	0,001

Fonte: Aperam South America

## 4.2 Escolha e preparação dos eletrólitos

Os meios eletrolíticos foram escolhidos com base nas soluções utilizadas na limpeza e sanitização de indústria de alimentos e bebidas, em especial indústrias de refrigerantes. As soluções foram preparadas utilizando os reagentes pa. Após a preparação das soluções, foi realizada a medida de pH e condutividade das mesmas.

Os produtos utilizados foram bruspray, divosan forte, pascal, diverfoam ca, hipoclorito de cálcio, soda cáustica, ácido nítrico, sendo que todos estes são usados em procedimentos de assepsia em geral nas tubulações e tanques de aço inoxidável. A tabela 2 fornece a composição, concentração, pH e condutividade das soluções usadas.

**TABELA 2**

**Resultados de análises de concentração, pH e condutividade das soluções usadas**

SOLUÇÃO	COMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES	CONCENTR. (v/v)	pH	CONDUTIVIDADE (ms)
<b>Bruspray</b>	Ácido Fosfórico, Ácido sulfúrico, Tensoativo não-iônicos e água.	1,26%	1,3	17
<b>Divosan Forte</b>	Ácido acético, Peróxido de Hidrogênio, Ácido Peracético e água	0,25%	3,11	0,015
<b>Pascal</b>	Ácido Nítrico, inibidores de vapor e água.	1,50%	1,45	38
<b>Diverfoam ca</b>	Hidróxido de Potássio, Hidróxido de sódio, Alcalinizante, Dispersante, sabões, sequestrantes, Tensoativo e água.	6,00%	12,88	27
<b>Hipoclorito de cálcio</b>	Hipoclorito de Cálcio e água.	3 ppm	7,38	0,12
<b>Soda Cáustica Aditivada</b>	Hidróxido de sódio, Sequestrantes, Inibidores de incrustação, tensoativos não - iônicos, inibidores de vapor e solubilidade.	1,50%	13,31	47
<b>Ácido Nítrico</b>	Ácido Nítrico e água.	1,50%	1,32	34

**Meios utilizados:**

Solução eletrolítica de Divosan a 0,25% v/v,  
Soda Cáustica aditivada 1,50% v/v,  
Brupray a 1,26% v/v;  
Ácido Nítrico a 1,5% v/v,  
Diverfoam Ca 6,0% v/v,  
Pascal a 1,5% v/v e  
Hipoclorito de cálcio a 3 ppm.

Todas as soluções foram analisadas no laboratório químico da ambev Filial Contagem, utilizando o condutivímetro Methron modelo 644 e o pHmetro Qualxcron modelo 810.

**4.3 Realização dos testes eletroquímicos**

Para a realização dos testes eletroquímicos, foi usado o potenciostato fabricado pela *Autolab* (PGSTAT 30/FRA) com *Booster* (*Ecochemie* BSTR 20 A), acoplado a um microcomputador provido do *Software* GPES, utilizado para potencial de circuito aberto, polarização linear e polarização anódica, além do *Software* FRA (*Frequency Response Analyser*), utilizado para o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica. O processamento dos dados foi realizado executando o programa ZView.

Os testes foram realizados utilizando-se aços inoxidáveis AISI 304 e 444 produzidos em escala industrial. Corpos-de-prova dos aços mencionados nas dimensões de 95 mm x 46 mm foram desengraxados com solução de álcool comercial a 93% e, em seguida, lavados com água destilada e secados ao ar. Foram selecionados os corpos de prova isentos de riscos e manchas.

Na montagem do aparato experimental da análise utilizou-se célula eletrolítica de 300 mL, montada conforme mostrado na figura 9. Essa célula permite

exposição à solução eletrolítica da superfície da amostra equivalente a  $19,63 \text{ cm}^2$ , limitada por um *o-ring*. A montagem da célula se completa empregando como eletrodo de referência Ag/AgCl – prata/cloreto de prata, o eletrodo de trabalho foi a própria amostra, e contra-eletrodo foi o de platina. No sistema, foi aplicada uma diferença de potencial entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho. É gerado como resposta um fluxo de corrente elétrica que é captado pelo contra eletrodo. Essa corrente é transformada em sinais elétricos que são captados pelo potenciostato. Através de uma interface, o potenciostato é ligado ao microcomputador que, através de um software, interpreta e armazena os resultados, registrando-os e exibindo-os no monitor.



**FIGURA 9-** Apresentação da célula utilizada no experimento.

Para a obtenção do potencial de circuito aberto, a célula eletroquímica foi montada e conectada eletricamente ao potenciostato. O tempo estipulado para este ensaio foi de aproximadamente 60 minutos antes de cada medida de impedância. Toda a preparação do teste é a mesma informada no item 4.3.

O valor de potencial do circuito aberto após a estabilização corresponde ao potencial de corrosão, com isso, foram encontrados os potenciais de corrosão ( $E_{corr}$ ).

A preparação de corpos-de-prova e o arranjo experimental para a realização do teste de polarização foi o mesmo mencionado no item 4.3. Foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmica na faixa de 0 a 2 V (Ag/AgCl). A taxa de varredura do potencial foi de 0,167mV/s.

A impedância eletroquímica em corrente alternada tem como princípio determinar a resistência de um material em um dado meio, obtendo informações do processo corrosivo. Uma vantagem desta técnica é que não destrói o corpo de prova ou filme depositado, como acontece em outras técnicas eletroquímicas tais como nas curvas de polarização (CÂNDIDO, 1996; MATTOS, 1982; MATTOS 1987). A preparação de corpos-de-prova e o arranjo experimental para a realização do teste de impedância foi o mesmo mencionado no item 4.3. Os ensaios foram realizados após a medida de potencial de circuito aberto, variando a frequência de 1 MHz a 1 mHz, utilizando a amplitude de potencial de 10 mV.

Os eletrólitos foram analisados usando-se espectrometria de absorção atômica antes e após os testes eletroquímicos, modelo Avanta, aparelho GBC 900.

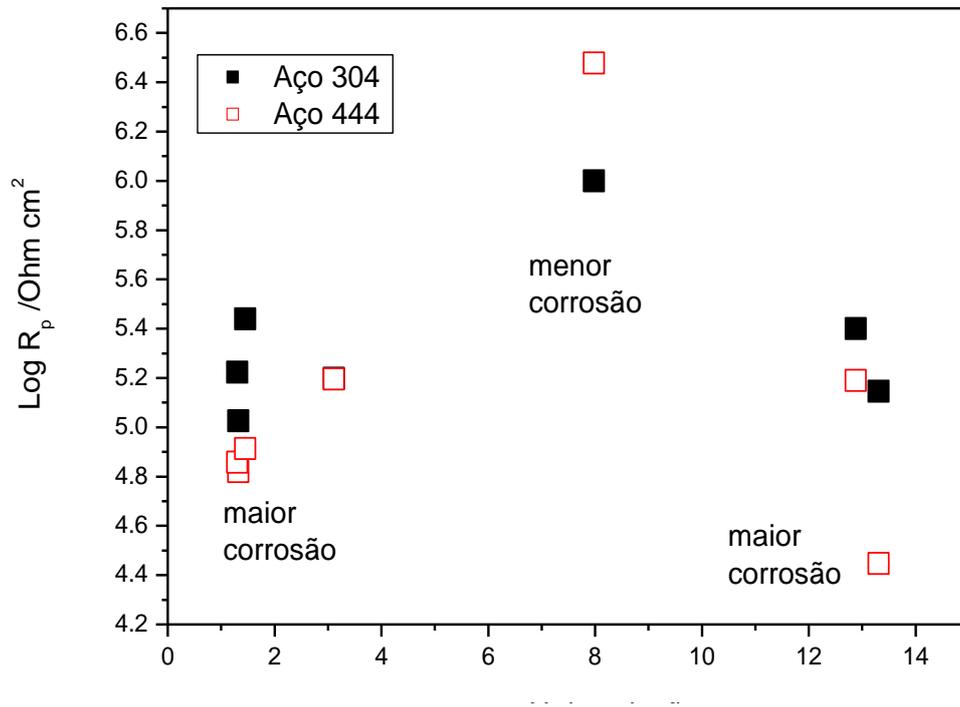
O microscópio eletrônico de varredura foi empregado para caracterizar a morfologia das superfícies corroídas das amostras em estudo. Para isso, utilizou-se microscópio eletrônico de varredura JSM 35C com tensão de aceleração de 25 kV, acoplado a espectrômetro por dispersão de energia (EDS), modelo *Voyager 3050*.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste item, são apresentados os resultados experimentais da avaliação da corrosão dos aços inoxidáveis AISI 304 e 444 testados em soluções utilizadas em procedimentos de CIP em indústria de alimentos, em especial, uma indústria de refrigerantes. Os aços foram analisados usando-se o teste de polarização anódica potenciodinâmica, a espectroscopia de impedância eletroquímica, e foi analisada sua superfície por microscopia eletrônica de varredura. Os eletrólitos foram analisados por espectrometria de absorção atômica.

### **5.1 Relação entre a resistência à polarização dos aços inoxidáveis AISI 304 e 444 e os valores de pH e condutividade dos eletrólitos**

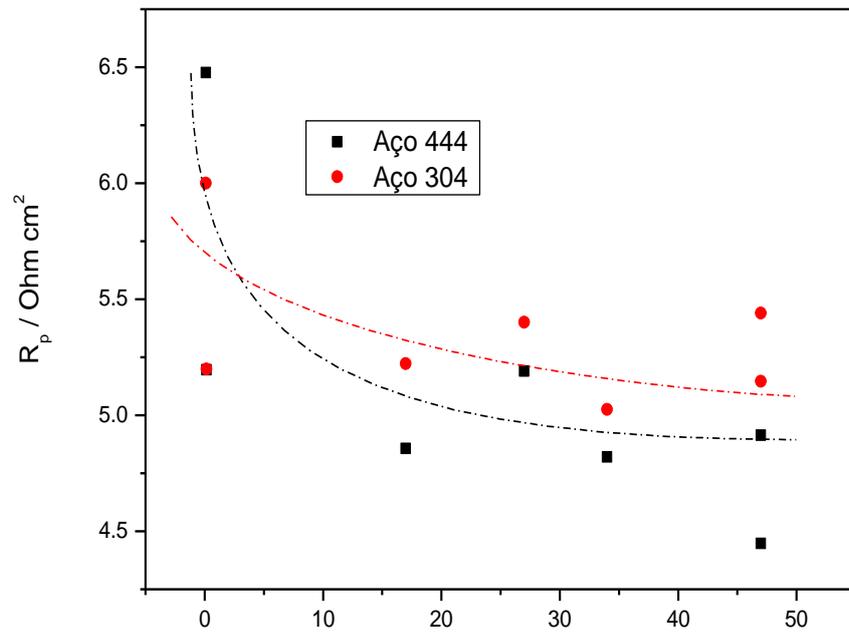
Com a finalidade de se estudar o efeito do pH e da condutividade das soluções nas medidas de resistência de polarização ( $R_p$ ), foram elaborados os gráficos de  $R_p$  em função dos valores de pH e condutividade. A figura 10 apresenta os valores de resistência à polarização, obtidos utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica em função do pH do eletrólito.



**FIGURA 10** - Resistência de polarização dos aços AISI 304 e 444 em função do pH do eletrólito.

Para os aços AISI 304 e 444, observa-se que a resistência à polarização é maior em meio neutro. O aço inoxidável AISI 444 apresenta o melhor comportamento frente à corrosão nos meios neutros, enquanto que nos meios ácidos e alcalinos, o aço AISI 304 apresentou a maior resistência à corrosão.

A condutividade é o parâmetro de controle mais amplamente usado para as aplicações CIP. A figura 11 representa o valor de resistência de polarização em função da condutividade das soluções. Neste gráfico, é confirmado o resultado de que a resistência de polarização dos aços diminui com o aumento da condutividade do eletrólito.



**FIGURA 11** – Valores de resistência à polarização dos aços em função da condutividade dos eletrólitos.

Considerando os valores de pH em função da condutividade, pode-se obter o gráfico representado na figura 12. Os meios ácidos e alcalinos apresentam maiores valores de condutividade e, portanto, devem ser meios mais agressivos aos aços. Este resultado está de acordo com o resultado apresentado na figura 10. Os aços apresentaram maiores valores de resistência à polarização em meio neutro, e menor resistência à corrosão nos meios ácidos e alcalinos, que são os mais condutores.

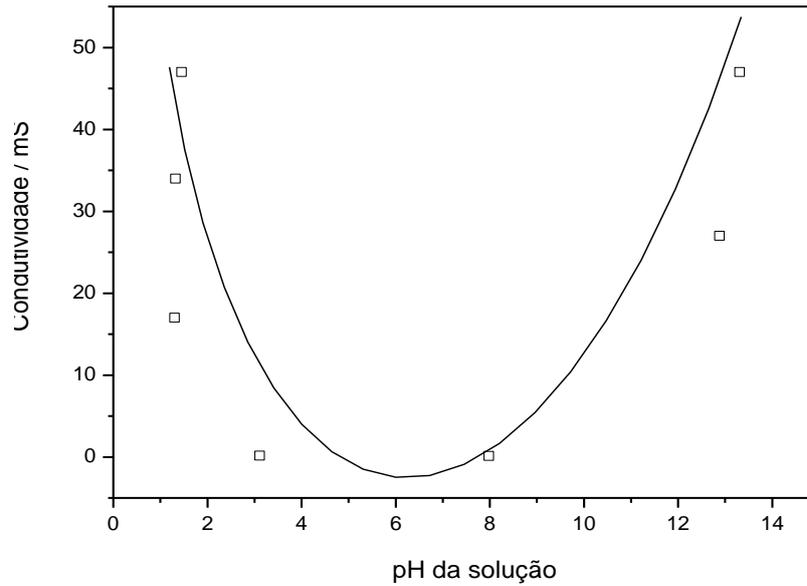


FIGURA 12 - Condutividade em função do pH das soluções.

## 5.2 Polarização anódica potenciodinâmica

A figura 13 e a figura 14 apresentam as curvas de polarização anódica nos aços AISI 444 e 304 nas soluções estudadas.

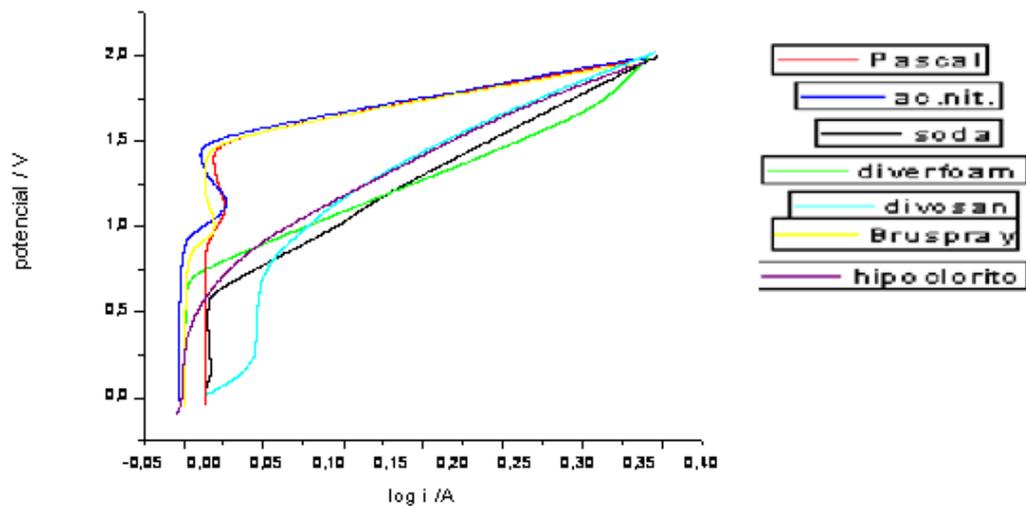
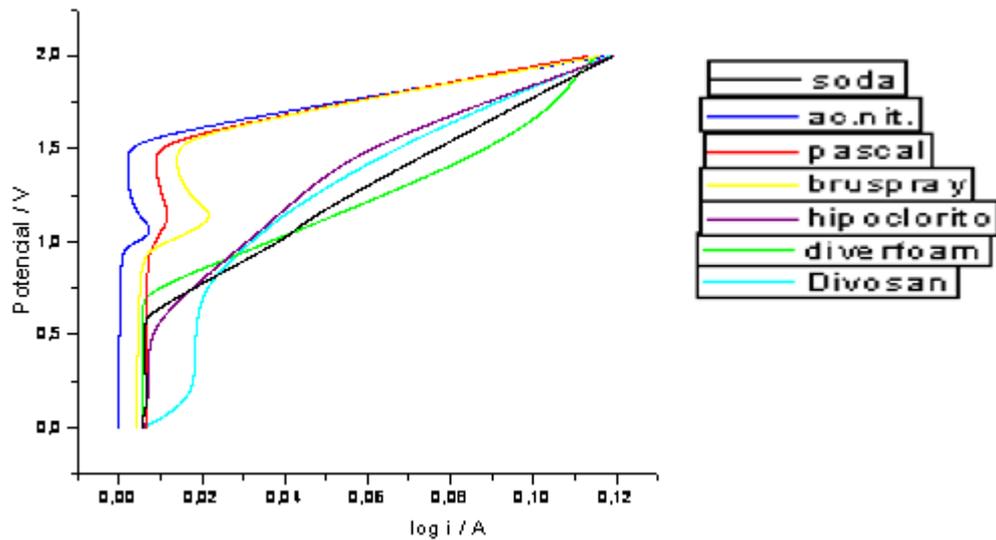


FIGURA 13 - Curva de polarização anódica do aço 444.



**FIGURA 14** - Curva de polarização anódica do aço 304.

Observa-se que os aços inoxidáveis AISI 444 e 304 nas soluções de ácido nítrico, pascal e bruspray apresentaram uma maior região passiva, com potencial de transpassivação mais elevado, de cerca de 1,5V (Ag/AgCl). Entretanto, apresentaram um pico de corrente na região passiva, acima de 1V, indicando quebra e reconstituição da camada protetora. O pico mais acentuado da corrente na região passiva se deu no caso do aço inoxidável AISI 304 em solução de bruspray. A literatura (JONES et al, 2010) relata a ocorrência de oscilações do potencial de corrosão de aços inoxidáveis contendo níquel, em meio de ácido sulfúrico concentrado. Os autores atribuem as oscilações de potencial à variação da estabilidade do sulfeto de níquel. No presente trabalho, o pico de corrente mais significativo observado foi justamente no caso do aço com maior teor de níquel, em meio de ácido sulfúrico. As menores correntes de passivação foram obtidas para a solução de ácido nítrico, no caso dos dois aços. Este resultado é explicado pelo

caráter oxidante da solução de ácido nítrico que contribui para a formação da camada passiva de óxidos e hidróxidos.

No caso das soluções de diverfoam CA, divosan, soda e hipoclorito, os aços apresentaram menor potencial de transpassivação, com uma menor região passiva. Os maiores valores da corrente de passivação foram obtidos para os aços AISI 304 e 444 na solução de Divosan, indicando a maior agressividade deste meio para os aços inoxidáveis AISI 304 e 444. A solução de Divosan contém ácido peracético que, em contato com a superfície metálica, produz ácido acético e peróxido de hidrogênio, liberando oxigênio.

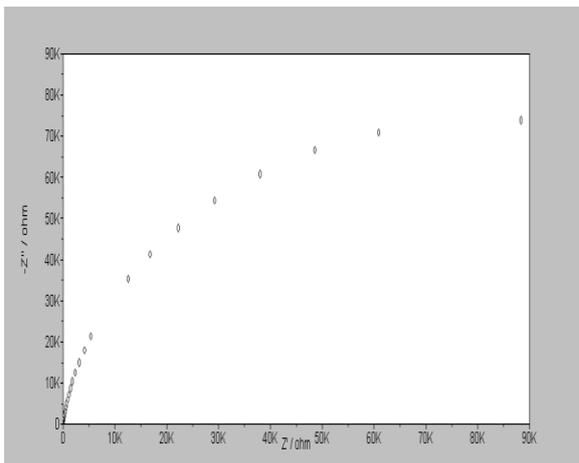
### **5.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica**

Os resultados obtidos da resistência à polarização foram apresentados no item 5.1 e foram correlacionados com os valores de pH e condutividade dos eletrólitos.

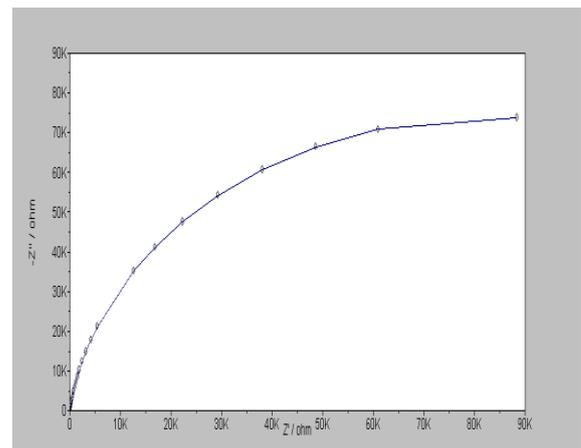
Em todos os diagramas de *Nyquist* obtidos para os dois aços estudados, foi identificado um único semicírculo (ANEXO 1). Este comportamento é característico de um processo de cinética de reação por transferência de carga (elétrons) na interface metal/solução eletrolítica, caracterizado pelo elemento capacitivo interfacial,  $C_{dl}$ , a capacitância da dupla camada eletroquímica (BRET & BRET, 1996; ORAZEN et al, 2006).

Na figura 15 são apresentados os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica (*Nyquist*, *Bode*, *Nyquist* simulado e circuito elétrico equivalente) para o aço inoxidável AISI 444, em solução eletrolítica de bruspray a 1,26% v/v, ensaiado à temperatura ambiente. O comportamento foi o mesmo para

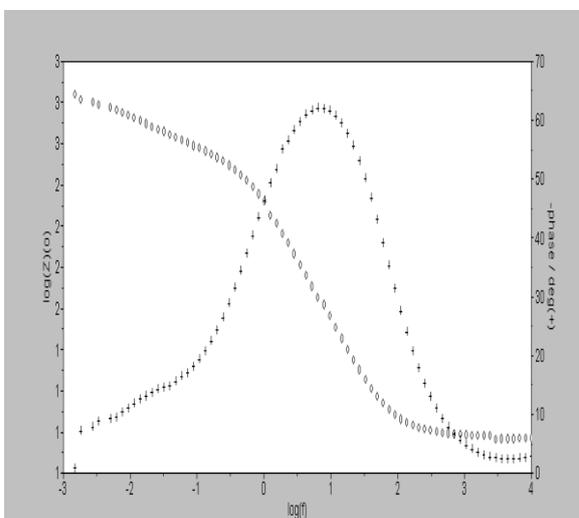
todas as soluções testadas e para o aço AISI 304. O diagrama de *Nyquist* experimental indica a ocorrência de um único semicírculo característico de processo de cinética de reação por transferência de carga (elétron) na interface metal/solução eletrolítica. A presença de um máximo na curva do ângulo de fase do diagrama de *Bode* confirma a existência de um único arco capacitivo no diagrama de *Nyquist*. A literatura (NINGSHEN et al, 2009) também relata a ocorrência de um único semicírculo no diagrama de *Nyquist* de aços inoxidáveis austeníticos em meio aquoso de ácido nítrico.



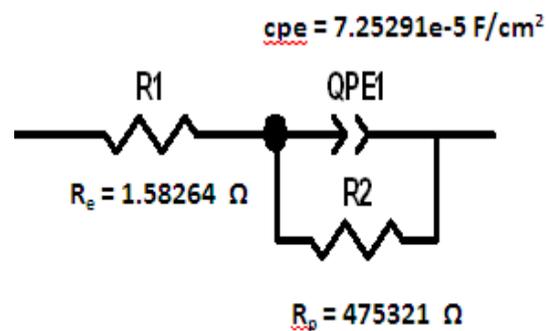
(a) Diagrama de Nyquist



(b) Diagrama de Nyquist Simulado



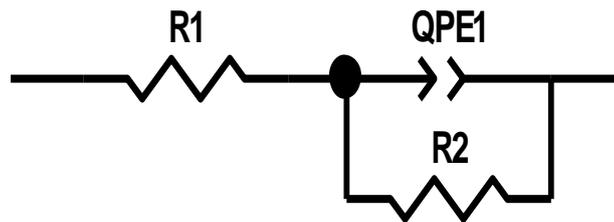
(c) Diagrama de bode



(d) Circuito elétrico equivalente

**FIGURA 15** - Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para aço AISI 444. Solução eletrolítica de Bruspray a 1,26% v/v à temperatura ambiente.

Matematicamente, existe um grande número de circuitos elétricos equivalentes com a mesma impedância para toda a faixa de frequências investigadas. Estes circuitos são conhecidos como circuitos idênticos, ambíguos ou degenerados (FLETCHER, 1994). Para todas as soluções nos dois tipos de aços estudados, o modelo com circuitos elétricos equivalentes foi o mesmo, apresentando um único arco capacitivo, conforme mostrado na figura 16 abaixo.



**FIGURA 16** – Circuito equivalente de todas as soluções testadas.

**Fonte:** FLETCHER, 1994.

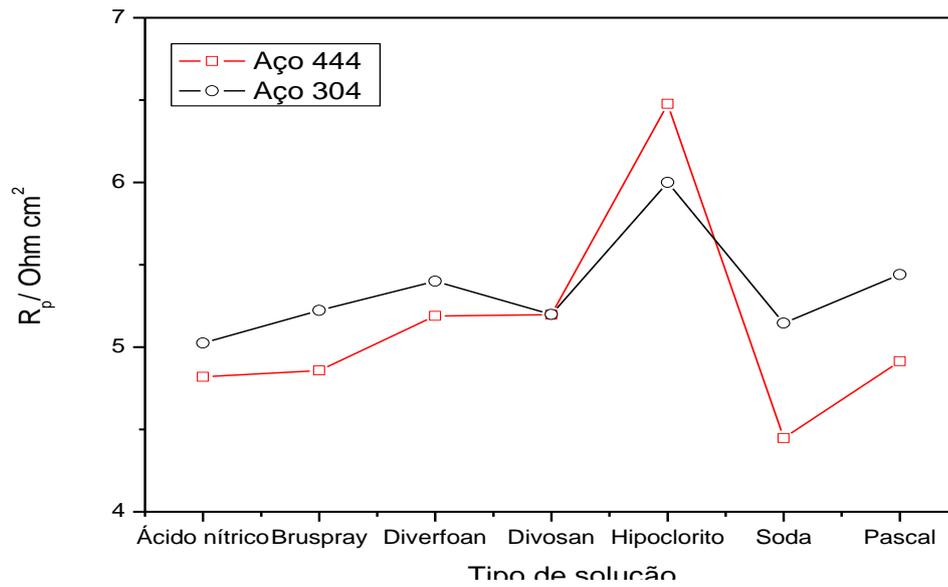
No modelo mostrado na figura 16, R1 é a resistência da solução, R2 a resistência da transferência de carga através das interfaces e QPE1 a capacitância do filme passivo, considerando um elemento de fase constante em lugar de um capacitor puro.

O circuito apresentado combina inicialmente uma resistência elétrica que se encontra ligada à solução eletrolítica conectada a uma bifunção que acomoda paralelamente outra resistência (R2), devido à reação, ao lado de um capacitor representativo do acúmulo de cargas verificado na interface eletrodo-eletrólito. As ligações dos circuitos convergem para o mesmo ponto, na seqüência, deixando

estes dois últimos elementos ligados em paralelo. Este circuito, mesmo sendo muito simples, é utilizado em inúmeros sistemas eletroquímicos. Neste caso,  $R_2$  é a resistência à polarização do eletrodo

Nas tabelas 3 e 4 e na figura 17, são apresentados os valores de  $R_p$  para os aços inoxidáveis AISI 304 e 444 para todas as soluções estudadas. O  $R_p$  é utilizado para calcular a densidade de corrente de corrosão, e posteriormente a taxa de corrosão. Um maior valor de  $R_p$ , resistência à polarização, indica uma maior resistência à corrosão do aço no meio estudado.

A figura 17 mostra os valores da resistência à polarização dos aços AISI 304 e 444 nos diferentes eletrólitos utilizados. Observa-se que o aço 304 apresenta maior resistência à polarização em todos os meios exceto na solução de hipoclorito de cálcio, onde a sua resistência à polarização é menor se comparada ao aço AISI 444. Porém no meio de hipoclorito a resistência de polarização é alta para ambos os aços. Os resultados indicam que o aço AISI 304 é mais resistente à corrosão se comparado ao aço ferrítico 444, nos meios estudados, considerando os resultados de resistência à polarização obtidos usando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.



**FIGURA 17** - Resistência de polarização  $R_p$  em função do tipo de solução dos aços inoxidáveis 444 e 304.

**TABELA 3**

**Resistência à polarização do aço AISI 304**

<b>R<sub>p</sub> Aço Inoxidável 304 X Soluções usadas</b>		
<b>Soluções</b>	<b>R<sub>p</sub></b>	<b>Unidade</b>
Divosan	$1.30 \times 10^2$	k Ω. cm <sup>2</sup>
Soda Cáustica Aditivada	$1.50 \times 10^2$	k Ω. cm <sup>2</sup>
Bruspray	$1.67 \times 10^2$	k Ω. cm <sup>2</sup>
Ácido Nítrico	$1.93 \times 10^2$	k Ω. cm <sup>2</sup>
Diverfoam ca	$2.52 \times 10^2$	k Ω. cm <sup>2</sup>
Pascal	$3.28 \times 10^2$	k Ω. cm <sup>2</sup>
Hipoclorito de Cálcio	$1.59 \times 10^3$	k Ω. cm <sup>2</sup>

**Meios utilizados:**

Solução eletrolítica de Divosan a 0,25% v/v,  
Soda Cáustica aditivada 1,50% v/v,  
Bruspray a 1,26% v/v;  
Ácido Nítrico a 1,5% v/v,

Diverfoam Ca 6,0% v/v,  
Pascal a 1,5% v/v e  
Hipoclorito de cálcio a 3 ppm.

O aço AISI 304 apresentou a maior resistência à corrosão na solução de hipoclorito de cálcio, seguido do meio Pascal. O meio Pascal contém ácido nítrico, um ácido oxidante que favorece a formação e recomposição da camada passiva do aço. Além disso, contém inibidores de corrosão. De acordo com o resultado do teste de polarização anódica potenciodinâmica, o ácido nítrico foi o meio menos agressivo ao aço inoxidável AISI 304, seguido das soluções de pascal, que contém ácido nítrico, e da solução de bruspray que contém ácido fosfórico e sulfúrico. O meio *Diverfoam Ca* é um meio alcalino que se mostrou também pouco agressivo ao aço AISI 304, embora seja um detergente clorado. Freire et al (2008) estudaram a corrosão de aços inoxidáveis AISI 304 e 434 em meios alcalinos clorados, usando-se a técnica de polarização potenciodinâmica. Os autores relataram uma boa resistência à corrosão dos aços, além de uma razão de cloreto/hidroxila de 10. No presente trabalho, a relação de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{OH}^-$  é inferior a 10 no meio de solução de diverfoam Ca, sendo que este meio foi um dos três meios menos agressivos ao aço inoxidável AISI 304.

O aço AISI 304 apresentou a menor resistência à corrosão no meio *Divosan*, que contém ácido acético e peracético e peróxido de hidrogênio. O ácido peracético, quando age na superfície a ser higienizada, se decompõe em ácido acético e peróxido de hidrogênio. Usando-se a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e de polarização anódica, a menor resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 304 foi observada para o eletrólito de Divosan.

**TABELA 4**  
**Resistência à polarização do aço AISI 444**

<b>Rp Aço Inoxidável 444 X Soluções usadas</b>		
<b>Soluções</b>	<b>Rp</b>	<b>Unidade</b>
Soda Cáustica Aditivada	$1.98 \times 10^1$	$k \Omega \cdot cm^2$
Ácido Nítrico	$7.31 \times 10^1$	$k \Omega \cdot cm^2$
Pascal	$8.17 \times 10^1$	$k \Omega \cdot cm^2$
Divosan	$1.93 \times 10^2$	$k \Omega \cdot cm^2$
Diverfoam ca	$1.54 \times 10^2$	$k \Omega \cdot cm^2$
Bruspray	$4.75 \times 10^2$	$k \Omega \cdot cm^2$
Hipoclorito de Cálcio	$3.01 \times 10^3$	$k \Omega \cdot cm^2$

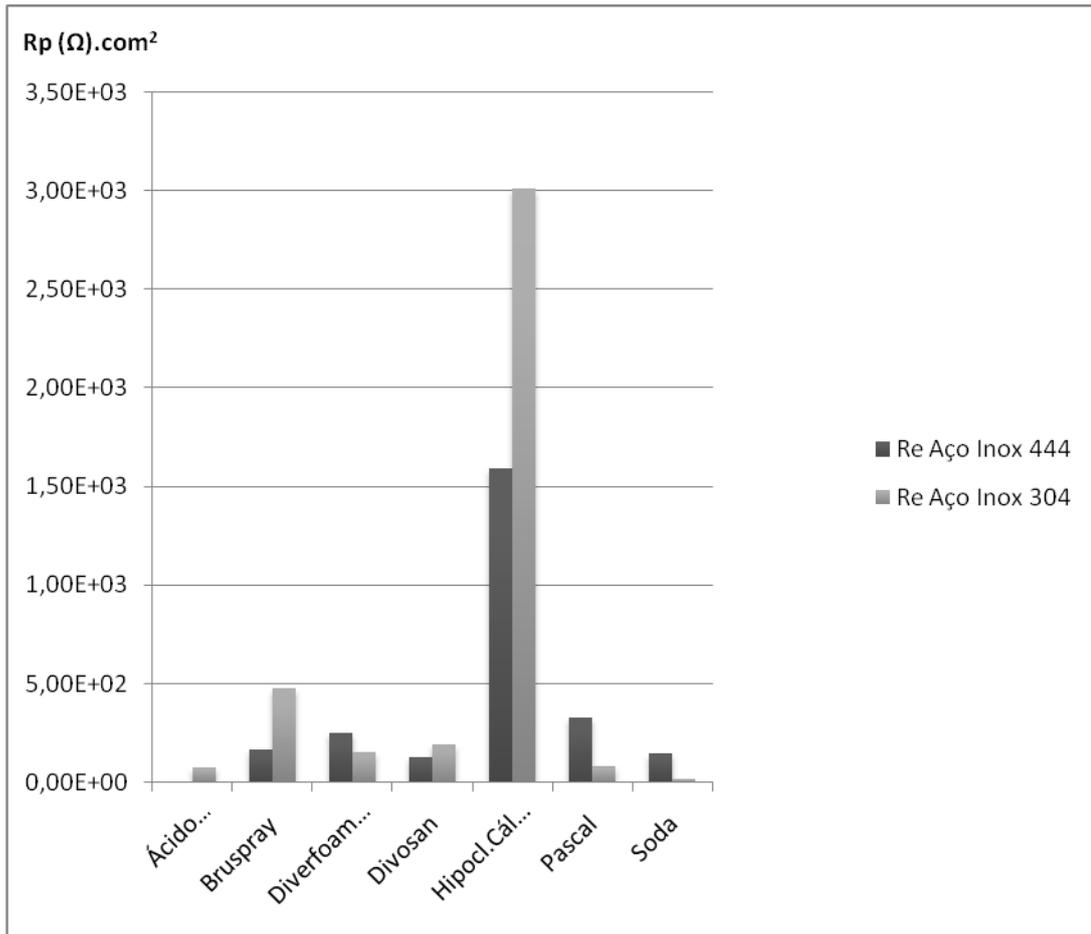
**Meios utilizados:**

Solução eletrolítica de Divosan a 0,25% v/v,  
Soda Cáustica aditivada 1,50% v/v,  
Bruspray a 1,26% v/v;  
Ácido Nítrico a 1,5% v/v,  
Diverfoam Ca 6,0% v/v,  
Pascal a 1,5% v/v.  
Hipoclorito de cálcio a 3 ppm.

O aço AISI 444 apresentou a maior resistência à corrosão em meio de hipoclorito de cálcio, seguido do meio bruspray. O meio bruspray contém ácido fosfórico e ácido sulfúrico que formam um meio oxidante, benéfico ao processo de passivação e repassivação do aço. O meio mais agressivo foi a soda cáustica aditivada. De acordo com os resultados do teste de polarização anódica, o meio mais agressivo ao aço inoxidável AISI 444 foi o Divosan, que contém ácido peracético, acético e peróxido de hidrogênio. Mas o meio de soda cáustica foi um dos quatro eletólitos que apresentaram menor região passiva, menor potencial de transpassivação e maior densidade de corrente de passivação. Além disso, a

solução de bruspray que apresentou o segundo maior valor de resistência à polarização, de acordo com os resultados de impedância eletroquímica, também foi um dos três meios menos agressivos ao aço inoxidável 444, de acordo com as curvas de polarização obtidas. O teor de molibdênio do aço 444 (1,826 m/m) é bem superior ao do aço inoxidável AISI 304 (0,073 m/m). A literatura (PARDO et al, 2008) afirma que a formação de óxidos insolúveis de molibdênio aumenta a resistência à corrosão de aços inoxidáveis em solução aquosa de ácido sulfúrico. No presente trabalho, em meio de ácido sulfúrico (solução bruspray), a resistência à polarização do aço inoxidável 444 com maior teor de molibdênio foi superior à  $R_p$  do aço inoxidável AISI 304.

Na figura 18, faz-se uma comparação dos valores de  $R_p$  dos aços AISI 304 e 444.



**FIGURA 18** - Valores da resistência à polarização dos aços AISI 304 e 444 nos meios sanitizantes e detergentes.

O meio menos agressivo aos dois tipos de aço inoxidável foi o meio de hipoclorito de cálcio. Dois fatores que podem ter contribuído para este resultado são a baixa condutividade deste meio (0,12mS) e o pH próximo de 7 (7,98). O aço inoxidável AISI 444 apresentou um comportamento melhor frente à corrosão em solução de hipoclorito que o aço inoxidável AISI 304. Este resultado pode ser devido ao maior teor de molibdênio do aço 444, ocasionando maior resistência em meios que contém cloretos.

Na solução de bruspray, que apresenta em sua composição o ácido fosfórico, o aço AISI 444 apresentou uma resistência à corrosão maior que o aço

AISI 304, o que pode ser explicado devido à presença de cobre, pois este elemento potencializa a resistência à corrosão geral em ambientes que contenham ácido fosfórico ou sulfúrico. Em geral, os aços inoxidáveis resistem bem ao ácido fosfórico, mas, o ácido sulfúrico ataca os aços inoxidáveis. Os aços inoxidáveis normalmente resistem a este ácido em soluções muito diluídas ou muito concentradas e em temperatura ambiente.

Nos meios alcalinos diverfoam Ca e soda cáustica, o aço AISI 304 apresentou um melhor comportamento frente à corrosão. O teor de cromo é essencial para a facilidade de se passivar mesmo em soluções alcalinas e ácidas. Diante deste fato, o teor de cromo do aço inoxidável AISI 304 é maior em relação ao teor do cromo do aço inoxidável AISI 444. O cromo forma um filme protetor que contém óxido de cromo embora também possua uma proporção de óxido de ferro. No caso de aços contendo níquel, este elemento também participa do filme e o que se pode relatar é que o teor do níquel no aço inoxidável AISI 304 é cerca de oito vezes maior que a do aço inoxidável 444, o que pode ser uma explicação para a maior resistência à corrosão do aço AISI 304 em relação ao 444, na maioria dos meios estudados.

O aço AISI 304 apresentou maior resistência à corrosão do que a do aço 444 em meio de detergente pascal, que é uma solução formulada de ácido nítrico, e também em meio de ácido nítrico. Este meio oxidante favorece a formação da camada passiva de óxido. Este comportamento é devido à presença de cromo, que é maior no aço inoxidável AISI 304 e também à adição de níquel ao aço AISI 304. Filmes obtidos por imersão de aços inoxidáveis em soluções de ácido nítrico são mais ricos em cromo e mostram um potencial de pite mais nobre. Em geral, em

exposição mais prolongada de aço inoxidável em solução de ácido nítrico aumenta a capacidade de proteção do filme de óxidos e a resistência à corrosão.

A solução mais agressiva ao aço AISI 444 foi a soda, e o meio mais agressivo ao aço AISI 304 foi a solução de Divosan, constituída de ácido acético, peracético, peróxido de hidrogênio e um veículo estabilizante. A grande quantidade de oxidação dos componentes celulares de microrganismos torna o ácido peracético um excelente sanitizante, pois o hidrogênio liberado pelo peróxido reage imediatamente com os sistemas enzimáticos inativando-os. Este agente não existe como uma entidade química única e necessita estar em equilíbrio na solução com o peróxido de hidrogênio e o ácido acético. Esta agressividade da solução de divosan pode ser devida a presença do ácido acético e o peracético e ou oxigênio liberado. Ácidos redutores atacam todos os tipos de aços inoxidáveis. Apesar do ácido acético ser um redutor fraco, ele pode ser agressivo na presença de cloretos, visto que estas soluções na indústria de alimentos são preparadas com água da rede que contém na faixa de 1-2 ppm de cloro. O ácido peracético ataca o ferro, cobre, níquel, prata, zinco, alumínio, titânio, cromo, entre outros, o que pode explicar o ataque da solução de Divosan. O peróxido de hidrogênio é um oxidante forte devido à liberação do oxigênio, sendo este fator um excelente componente utilizado como agente bactericida e esporicida e também um fator importante na corrosão do aço inoxidável, pois, na presença de oxigênio, o aço inoxidável forma a película protetora de óxido de cromo, ficando passivado. Em concentrações baixas de peróxido de hidrogênio, o mesmo atua sobre células vegetativas por meio de um processo de oxidação enérgica dos componentes celulares. Em concentrações elevadas de peróxido de hidrogênio, o mesmo atua como esporicida. Nas indústrias de alimentos,

pode ser utilizado na concentração de 0,3% a 30%, em pH 4,0, desde temperatura ambiente até 80°C, com contato de 5 a 20 min (GERMANO e GERMANO, 2001).

Nas tabelas 5 e 6, são apresentados os valores de  $R_e$ , resistência do eletrólito para todas as soluções estudadas. É a resistência ôhmica da solução entre os eletrodos de referência e de trabalho. Um maior valor de  $R_e$ , indica uma menor condutividade do meio estudado.

**TABELA 5**

**Resistência dos eletrólitos obtida por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica usando aço AISI 304 como eletrodo de trabalho**

<b>Soluções</b>	<b><math>R_e</math></b>	<b>Unidade</b>
Ácido Nítrico	$2,83 \times 10^{-3}$	k $\Omega \cdot \text{cm}^2$
Soda	$3,19 \times 10^{-3}$	k $\Omega \cdot \text{cm}^2$
Bruspray	$6,29 \times 10^{-3}$	k $\Omega \cdot \text{cm}^2$
Divosan	$1,89 \times 10^{-2}$	k $\Omega \cdot \text{cm}^2$
Diverfoam ca	$2,06 \times 10^{-2}$	k $\Omega \cdot \text{cm}^2$
Pascal	$2,25 \times 10^{-2}$	k $\Omega \cdot \text{cm}^2$
Hipoclorito de Cálcio	2,05	k $\Omega \cdot \text{cm}^2$

**Meios utilizados:**

Solução eletrolítica de Divosan a 0,25% v/v,  
Soda Cáustica aditivada 1,50% v/v,  
Brupray a 1,26% v/v;  
Ácido Nítrico a 1,5% v/v,  
Diverfoam Ca 6,0% v/v,  
Pascal a 1,5% v/v e  
Hipoclorito de cálcio a 3 ppm.

As soluções que apresentaram uma maior condutividade são a solução da soda cáustica aditivada, solução de *Bruspray* e solução de ácido nítrico. Todas

estas soluções possuem a mesma concentração, ou seja, concentrações moderadas na ordem de 1,5 % e o tempo de imersão do aço nestas soluções é de aproximadamente 30 minutos, que contribuem de maneira positiva para aumentar o grau de proteção dos filmes obtidos.

**TABELA 6**

**Resistência dos eletrólitos medida por EIE usando o aço AISI 444 como eletrodo de trabalho**

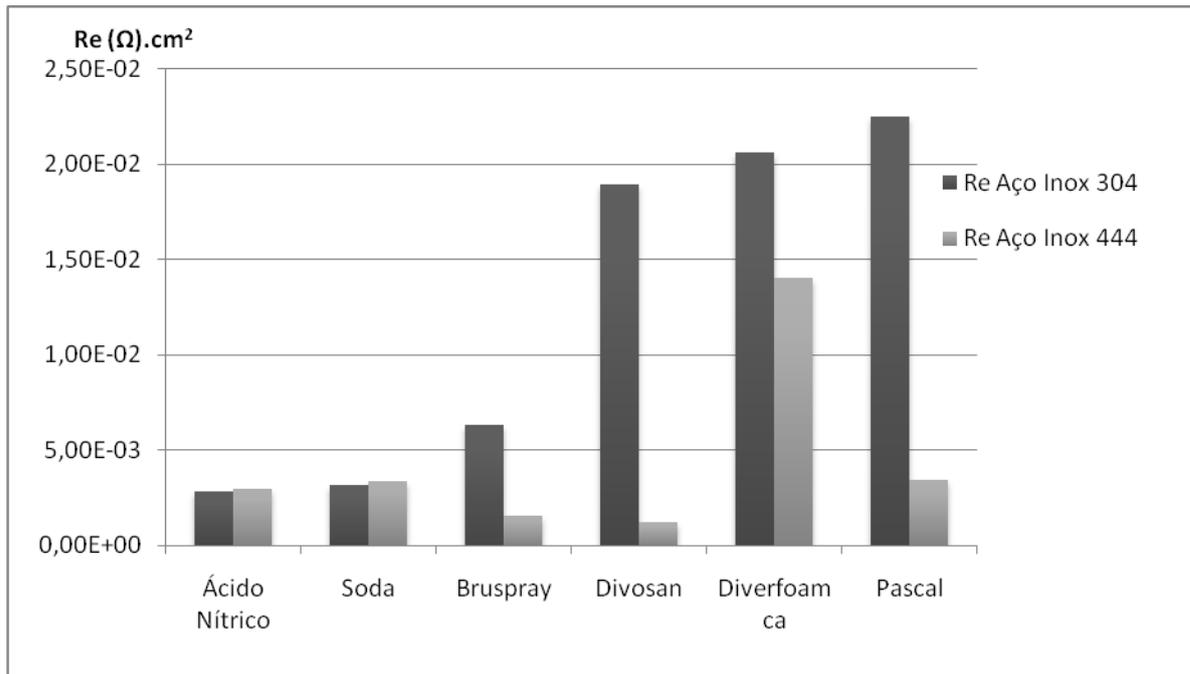
<b>Soluções</b>	<b>Re</b>	<b>Unidade</b>
Ácido Nítrico	$2,99 \times 10^{-3}$	k $\Omega$
Soda	$3,37 \times 10^{-3}$	k $\Omega$
Bruspray	$1,58 \times 10^{-3}$	k $\Omega$
Divosan	$1,19 \times 10^{-3}$	k $\Omega$
Diverfoam ca	$1,40 \times 10^{-2}$	k $\Omega$
Pascal	$3,44 \times 10^{-3}$	k $\Omega$
Hipoclorito de Cálcio	3,15	k $\Omega$

**Meios utilizados:**

Solução eletrolítica de Divosan a 0,25% v/v,  
Soda Cáustica aditivada 1,50% v/v,  
Bruspray a 1,26% v/v;  
Ácido Nítrico a 1,5% v/v,  
Diverfoam Ca 6,0% v/v,  
Pascal a 1,5% v/v e  
Hipoclorito de cálcio a 3 ppm v/v.

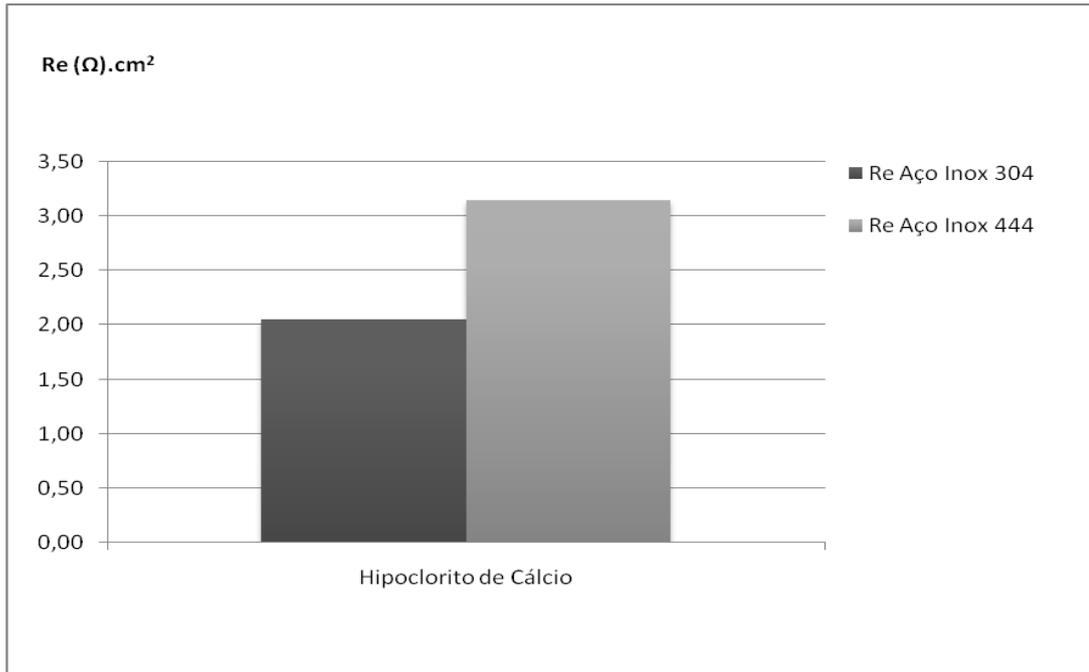
O comportamento do Re para o aço AISI 444 é bem parecido com o aço inoxidável AISI 304. As soluções menos condutoras são a solução de hipoclorito de cálcio e a de diverfoam Ca.

Na figura 19, faz-se uma comparação dos valores de Re para todas as soluções com os aços inoxidáveis AISI 304 e 444 como eletrodos de trabalho.



**FIGURA 19** - Valores da resistência do eletrodo dos aços AISI 304 e 444 nos meios sanitizantes e detergentes, com exceção do Hipoclorito de Cálcio.

Na figura 20 é apresentada uma comparação dos valores de Re para a solução de hipoclorito de cálcio usando eletrólitos de aços inoxidável AISI 304 e 444, pois os valores de Re foram em média duas ordens de grandeza superiores em comparação com as outras soluções detergentes e sanitizantes.



**FIGURA 20** - Valores da resistência do eletrodo dos aços AISI 304 e 444 no meio sanitizante de Hipoclorito de Cálcio.

Os valores a resistência do eletrólito encontrados para a solução sanitizante de hipoclorito de cálcio estão relacionados com a condutividade, visto que a condutividade deste meio é menor em comparação com os meios estudados. A alta resistividade da solução de hipoclorito de cálcio parece ser um fator importante que gerou a mais alta resistência à corrosão dos aços inoxidáveis neste meio.

#### 5.4 Espectrometria de absorção atômica

Foi realizada a análise de espectrometria de absorção atômica para determinar a presença e quantidade de ferro e cromo existente em cada solução utilizada, antes e após os testes eletroquímicos.

A tabela 7 fornece os resultados de absorção atômica para o aço inoxidável AISI 304 nas soluções utilizadas.

Teores de ferro e cromo em solução antes e após os testes eletroquímicos do aço AISI 304.

**TABELA 7**

**Teores de ferro e cromo em solução antes e após os testes eletroquímicos do aço AISI**

Solução	Antes		Após o teste Eletroquímico	
	Fe ( $\mu\text{g/mL}$ )	Cr( $\mu\text{g/mL}$ )	Fe ( $\mu\text{g/mL}$ )	Cr( $\mu\text{g/mL}$ )
Hipoclorito de Cálcio	0.000	0.000	2.663	0.610
Diverfoam CA	0.181	0.012	0.250	0.022
Soda Cáustica Aditivada	0.612	0.000	0.839	0.000
Pascal	0.545	0.132	0.370	0.000
Divosan	0.000	0.000	0.0029	0.000
Ácido nítrico	0.041	0.000	0.218	0.052
Bruspray	0.422	0.040	0.509	0.000

**Meios utilizados:**

Solução eletrolítica de Divosan a 0,25% v/v,  
Soda Cáustica aditivada 1,50% v/v,  
Bruspray a 1,26% v/v;  
Ácido Nítrico a 1,5% v/v,  
Diverfoam Ca 6,0% v/v,  
Pascal a 1,5%v/v e  
Hipoclorito de cálcio a 3 ppm.

Os maiores teores de Fe e Cr na solução após o teste eletroquímico foram obtidos no caso da solução de hipoclorito de cálcio, que foi o meio menos agressivo ao aço. Estes valores podem significar a formação de uma camada mais espessa de óxido de Cr e Fe. Os meios de soda, bruspray e ácido nítrico

apresentaram um aumento no teor de Fe após os testes eletroquímicos, sendo meios agressivos ao aço 304 de acordo com os resultados de resistência à polarização.

Para as soluções ácidas estudadas, que apresentam em sua formulação ácido nítrico e ácido fosfórico, houve uma alteração grande na quantidade de ferro em solução após os testes eletroquímicos. Já o teor de Cr em solução não aumentou. Estas soluções ácidas são bastante utilizadas comumente para a limpeza de superfícies, principalmente de alimentos, pois precipitam os compostos de cálcio e magnésio (oriundos das correntes de processo ou resultados do uso de água dura). Diante dos valores de absorção atômica, podemos observar que nas soluções ácidas, o teor de cromo em solução foi muito baixo, indicando que o mesmo não foi retirado do aço inoxidável. Para as soluções alcalinas também não houve aumento do teor de Cr em solução após os testes eletroquímicos.

Já no caso do aço inoxidável AISI 444, pode-se observar um comportamento diferente das soluções ácidas, pois apresentaram um aumento do teor de cromo em solução principalmente no caso da solução de ácido nítrico e bruspray. A tabela 8 fornece os resultados de concentração de Fe e Cr das soluções, antes e após o teste eletroquímico para o aço inoxidável AISI 444 nas soluções utilizadas. Neste caso, o eletrólito de hipoclorito de cálcio, que demonstrou ser o meio menos agressivo aos aços estudados, não gerou aumento nos teores de ferro e cromo em soluções, após os testes eletroquímicos.

TABELA 8

**Teores de ferro e cromo em solução antes e após os testes eletroquímicos do aço AISI 444**

Solução	Antes		Após o teste Eletroquímico	
	Fe ( $\mu\text{g/mL}$ )	Cr( $\mu\text{g/mL}$ )	Fe ( $\mu\text{g/mL}$ )	Cr( $\mu\text{g/mL}$ )
Hipoclorito de Cálcio	0.000	0.000	0.009	0.000
Diverfoam CA	0.181	0.012	0.171	0.011
Soda Cáustica Aditivada	0.612	0.000	0.555	0.050
Pascal	0.545	0.132	0.482	0.025
Divosan	0.000	0.000	0.000	0.000
Ácido nítrico	0.041	0.000	0.979	0.197
Bruspray	0.422	0.040	1.315	0.172

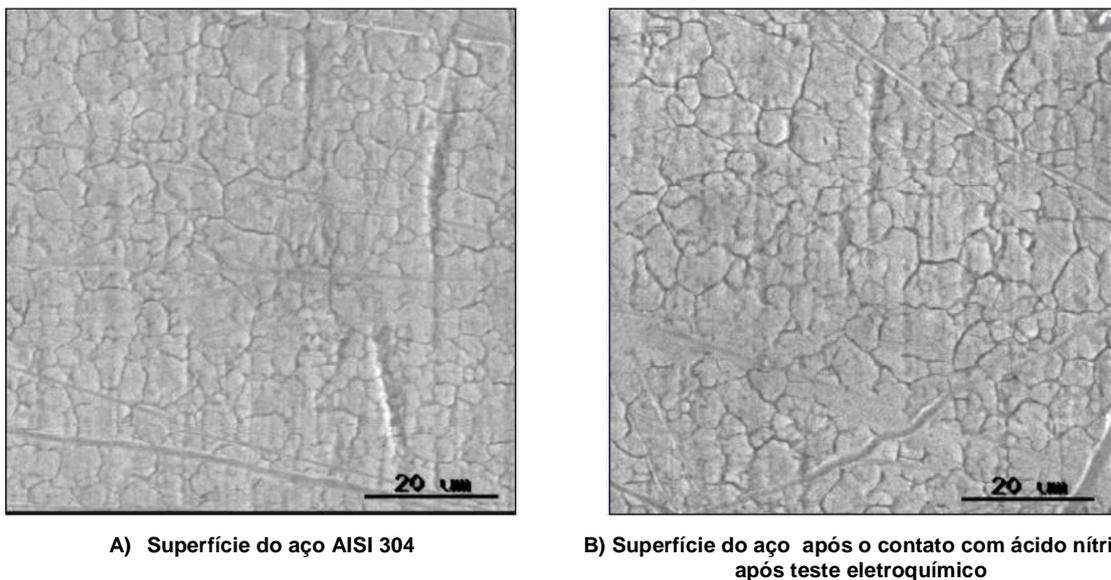
**Meios utilizados:**

Solução eletrolítica de Divosan a 0,25%v/v,  
 Soda Cáustica aditivada 1,50% v/v,  
 Bruspray a 1,26% v/v;  
 Ácido Nítrico a 1,5% v/v,  
 Diverfoam Ca 6,0% v/v,  
 Pascal a 1,5% v/v e  
 Hipoclorito de cálcio a 3 ppm.

## 5.5 Microscopia eletrônica de varredura

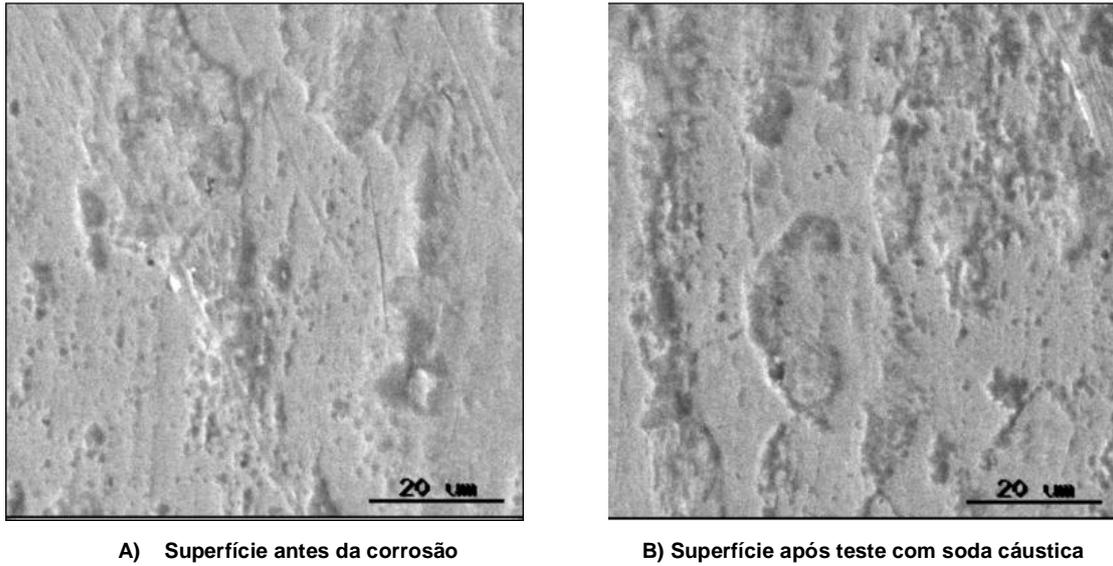
Foram feitas análises das superfícies dos aços AISI 304 e 444, usando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV). As morfologias das superfícies do aço AISI 304, após teste eletroquímico em uma solução ácida e uma alcalina, obtidas estão representadas nas figuras 21 e 22 e outras morfologias estão representadas no Anexo 2.

Na figura 21 b é possível identificar a corrosão intergranular do material.



**FIGURA 21** – Micrografia da superfície do aço AISI 304 antes (A) e após (B) teste de polarização anódica em solução de ácido nítrico.

A literatura (BALBAUD, 2000) relata a ocorrência de um ataque intergranular em aço AISI 304 L em meio de condensado de ácido nítrico. NINGSHEN et al (2009) relatam mudanças na microestrutura de aços inoxidáveis austeníticos após polarização em soluções concentradas de ácido nítrico com o ataque corrosivo nos contornos de grão.



**FIGURA 22** - Morfologia típica presentes no aço inoxidável após corrosão com soda cáustica aditivada no aço inoxidável AISI 444.

A superfície do aço 444 após teste eletroquímico em soda apresentou um ataque não uniforme, e a superfície apresentou-se mais degradada após teste eletroquímico. Foi observada uma morfologia de corrosão na forma alveolar na superfície do aço 444 após o teste eletroquímico em soda cáustica.

## 6 CONCLUSÕES

Foi avaliada a resistência à corrosão de aços inoxidáveis AISI 304 e 444 utilizados em uma indústria de alimentos em soluções de limpeza e sanitização utilizadas no procedimento de CIP (*Clean in Place*).

De acordo com os resultados do teste de polarização anódica, os aços AISI 304 e 444 apresentaram um melhor comportamento frente à corrosão nas soluções de ácido nítrico, pascal e bruspray em relação às demais soluções estudadas. Nestas soluções, os aços apresentaram maior potencial de transpassivação e menor corrente de passivação, embora tenha sido observada a quebra e a reconstituição da camada passiva dos aços.

Os resultados de resistência à polarização obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que os aços AISI 304 e 444 apresentaram maior resistência à corrosão no meio de hipoclorito de cálcio. O detergente soda cáustica foi o meio mais agressivo ao aço AISI 444 e os meios de soda e *Divosan* foram os mais agressivos ao aço AISI 304.

Os valores de resistência à polarização diminuíram com o aumento da condutividade das soluções.

Os maiores valores de resistência à polarização dos aços inoxidáveis foram obtidos para as soluções com pH neutro em relação aos meios ácidos e básicos, significando que a resistência à corrosão dos aço AISI 304 e 444 foi maior em meio neutro do que em soluções ácidas ou alcalinas.

## TRABALHOS FUTUROS

Para futuros trabalhos a serem realizados, segue algumas linhas gerais que deverão ser exploradas:

- A realização de ensaios eletroquímicos com a alteração das concentrações das soluções detergentes e sanitizantes estudadas;

- A realização de ensaios eletroquímicos com a alteração do tempo de contato das soluções detergentes e sanitizantes estudadas;

## REFERÊNCIAS

ALONSO-FALLEIROS, Neusa; WOLYNEC, Stephan. Correlation between corrosion potential and pitting potential for AISI 304L austenitic stainless steel in 3,5% NaCl aqueous solution. **Materials Research**, São Carlos, v.5, n.1, p.77-84, jan./mar. 2002.

ANDRADE, N. J.; MACEDO, J. A. B. **Higienização na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1996. 182p.

*APPLICATION NOTE AC-1. Princeton Applied Research Corporation. 1989.*

BALBAUD, F.; SANCHEZ, G.; FAUVET, P.; SANTARIN, G.; PICARD, G. Mechanism of corrosion of AISI 304 L stainless steel presence of nitric acid condensales, *Corrosion Science*, v.42, p1685-1707, 2000.

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Regulamento Técnico sobre as condições higiênico-sanitárias e de boas práticas de fabricação para estabelecimentos laboradores/Industrializadores de alimentos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília (DF), Portaria n. 368, 04 de setembro de 1991.

BRETT, Ana Maria Oliveira; BRETT, Christopher M. A.. **Electroquímica: princípios, métodos, e aplicações**. New York: Oxford University Press Inc.. 1996, Reimpressão.

CÂNDIDO, L.C. **Corrosão sob tensão de aços duplex, em soluções aquosas contendo cloretos, na temperatura de ebulição, através e diferentes técnicas experimentais**. Belo Horizonte: UFMG, 1996. Nº de Folhas. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. 1996.

CARBÓ, H. M.; CARVALHO, J. A. **Seminário inox 2000 – módulo corrosão**. Acesita S.A., 2008.

CHAVES, R.; WOLYNEC, S. Comportamento do zinco em soluções saturadas de hidróxido de cálcio. In: III CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE CORROSÃO E PROTEÇÃO. 1989, Rio de Janeiro. **Anais**, Rio de Janeiro: Abraco, v.1, p.145-155, 26 a 30 jun. 1989.

COSTA, C. R. **Importância de um controle microbiológico por agentes químicos de cantinas industriais**. Curitiba, 1994.

FALEIROS, N. Correlation between corrosion potential and pitting potential for AISI 304L austenitic stainless steel in 3,5% NaCl aqueous solution (2002). São Paulo, **FAPESP**, v. 5, n.1, p. 77-84, dez. 2001.

FENILI, C.; WOLYNEC, S. **Possibilidade de utilização de curvas potencial de corrosão vs. Tempo na avaliação do estado de superfície do aço inoxidável austenítico**. Trabalho apresentado no II Encontro Nacional de Corrosão e Eletroquímica, São José dos Campos, São Paulo, p.2-3, out. 1973.

FIGUEIREDO, R. M. PRP - Programa de redução de patógenos e SSOPs - Padrões de procedimentos operacionais de sanitização. **Manual de Procedimentos e Desenvolvimento**. São Paulo: Núcleo, v. I, n. 6, 1999. 164p.

FLETCHER, S. Tables of degenerate electrical networks for use in the equivalent-circuit analysis of electrochemical systems. **Journal of the Electrochemical Society**, v.141, p.1823-1826, 1994.

FREIRE, L.; NÓVOA, X.R.; PENA, G.; VIVIER, V. On th corrosion mecanism of AISI 204 Cu stainless steel in chlorindated alkaline media, *Corrosion Science*, v.50, p3205-3212, 2008.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 4.ed, Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2003.

GERMANO, P. M. L.; GERMANO, M. I. S. **Higiene e vigilância sanitária de alimentos**. 1. ed., São Paulo: Varela, 2001. 629p.

GONÇALVES, G. F.; PINHEIRO, C. L. V.; COSTA, E. P. D. Avaliação das condições higiênico-sanitárias de equipamentos utilizados no preparo de alimentos em três hotéis no município de Natal, RN. **Higiene Alimentar**, São Paulo, v. 17, n. 104/105, p. 85, jan/fev 2003.

HOFFMANN, F. L. et al. Avaliação da atividade antimicrobiana "in vitro" de dois agentes sanificantes de uso industrial. **Higiene Alimentar**, São Paulo, v. 16, n. 94, p. 62-67, março 2002.

JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. 2. ed. Singapore: Macmillan Publishing Company, 1992.

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 modelling, *Corrosion Science*, v.52, p.250 – 254, 2010.

LOPES, J. A. M. **Avaliação de técnicas eletroquímicas para quantificação de graus de sensibilização de um aço AISI 304**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais. 2004.

MATTOS, O. R. Caracterização dos processos de eletrodo com auxílio da técnica de impedância eletroquímica. In: 9º SENACOR – Seminário Nacional de Corrosão. Rio de Janeiro: ABRACO, **Anais**, p.1-21, 1982.

MATTOS, O.R. Acompanhamento do processo de deterioração de revestimentos com o auxílio da técnica de impedância eletroquímica. **Rev. Ibero. Corros. Y Prot.**, v. XVIII, n. 1, p.43-48, 1987.

NEVILLE, A.; HODGKISS, T.; DESTRIAU, X. Initiation and propagation of localized corrosion on stainless steel in seawater containing high biocide concentrations, *Corrosion Science*, v.40, p. 715 – 730, 1998.

NINGSHEN, S.; KAMACHIMUDALI. U.; AMARENDRA, G. RAJ, B. Corrosion assessment of nitric acid grade austenitic stainless steel, *Corrosion Science*, v,51, p. 322-329, 2009.

ORAZEM, M. E.; PÉBERE, N.; TRIBOLLET, B. Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 153, n.4, p.B129-B136, 2006.

PARDO. A.; MARINO.M.C.; COY.A.E.; ARRABAL, R.; MATKYNA. E. Effect of Mo and additions on the corrosion behaviour of AISI 304 and 316 stainless steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Corrosion Science*, v.50, p. 780 – 794, 2008.

PRINCETON APPLIED RESEARCH. Analytical Instrument Division. **Application Note-133**. New Jersey, U.S.A., 1977.

SEDRIKS, A. J. Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels. **Corrosion**, v. 42, n. 7, p. 376-89, jul. 1986.

SENAI. **Boas práticas de fabricação de alimentos**. Sistema de federação das indústrias do estado do Paraná. Curitiba, 2002.

SILVA JR., E. A. **Manual de controle higiênico-sanitário em alimentos**. 4. ed. São

STANSBURY, E. E. **Potentiostatic etching**. In: METALS Handbook. 9. ed. Metals Park: ASM, 1985. v. 9: Metallography and microstructures. p.143-7.

TAIT, W. S. **An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists**. Pair O'Docs Publications, Racine, Wisconsin, 1994.

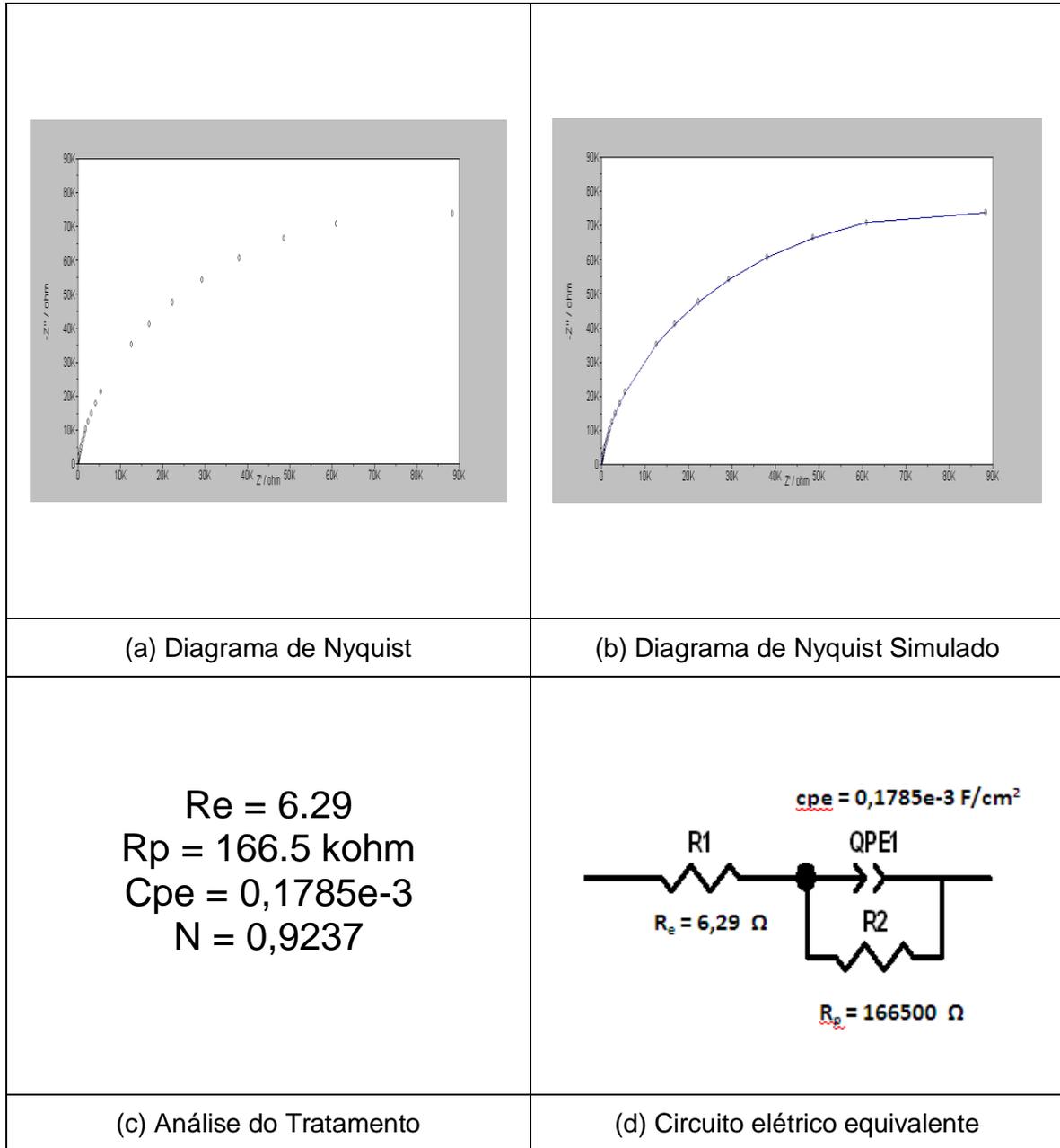
WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003. 166p.

WOLYNEC, S.; ESCALANTE, E. Determination of true polarization curves for corrosion rate measurements of steel in NaCl stagnant solutions. **Corrosion**, v.36, n. 7, p.327-334, Jul. 1980.

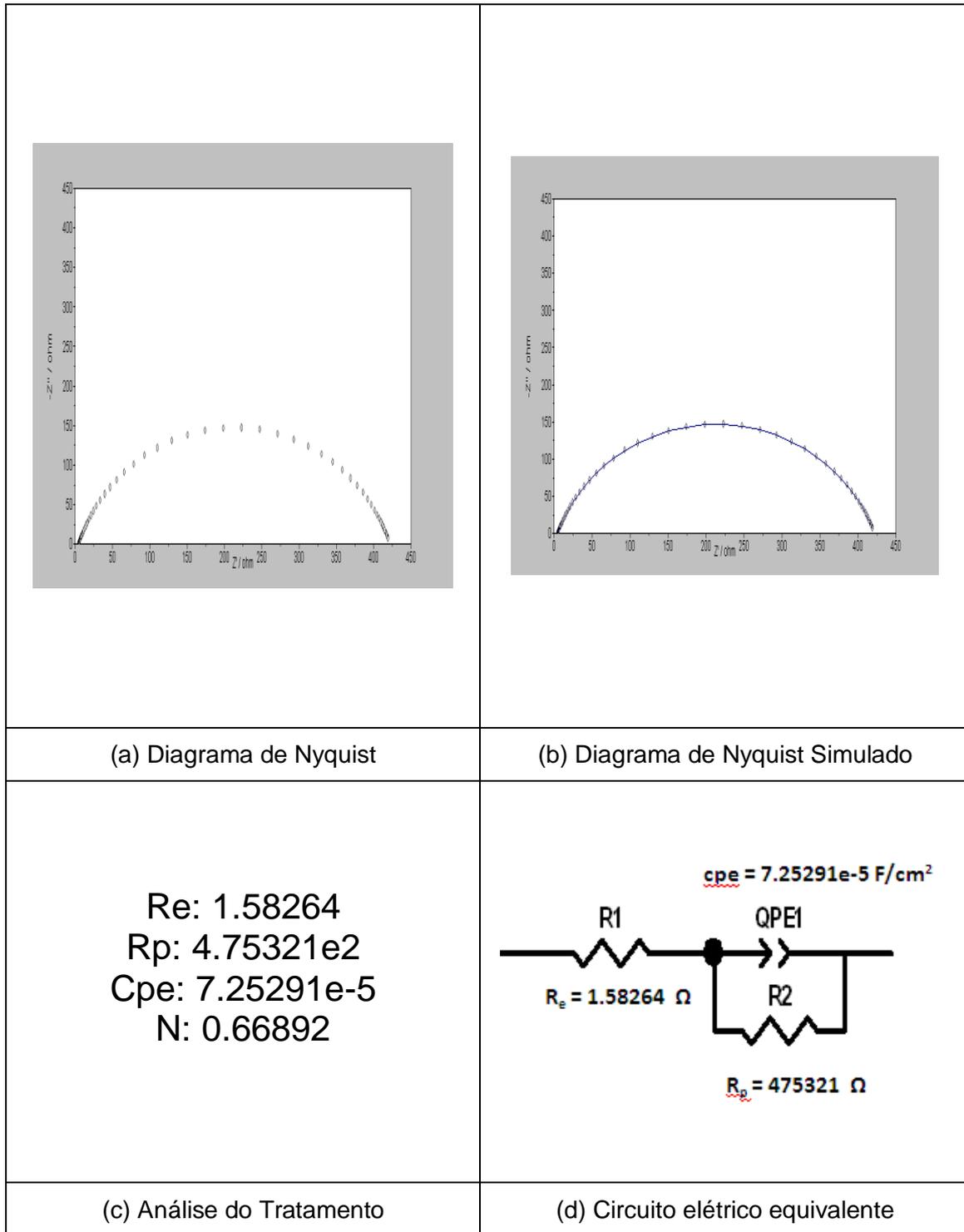
**A N E X O S**

## ANEXO 1

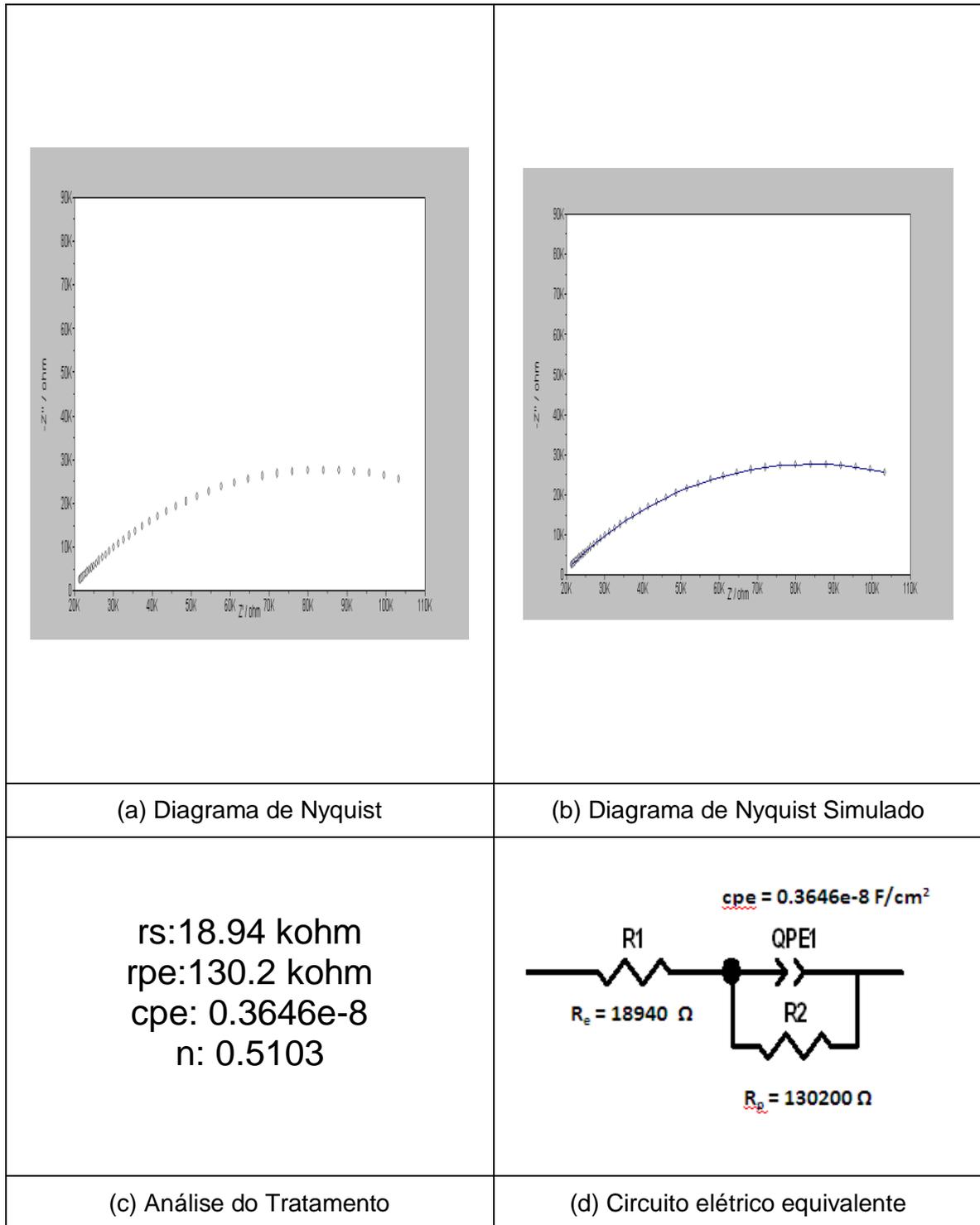
## Curvas de Impedância Eletroquímica das soluções estudadas



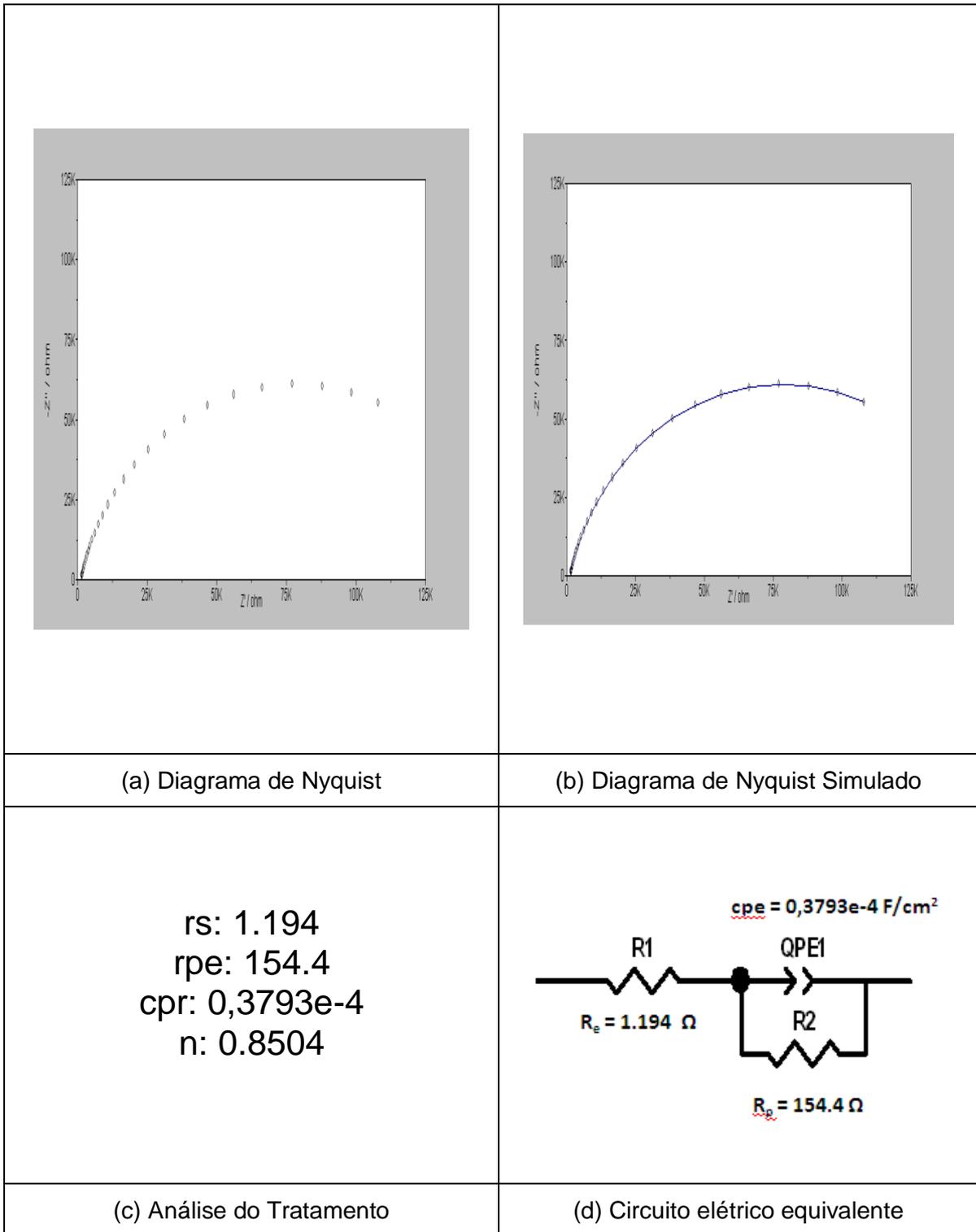
**FIGURA 01** - Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para aço AISI 304. Solução eletrolítica de bruspray a 1,26% v/v à temperatura ambiente.



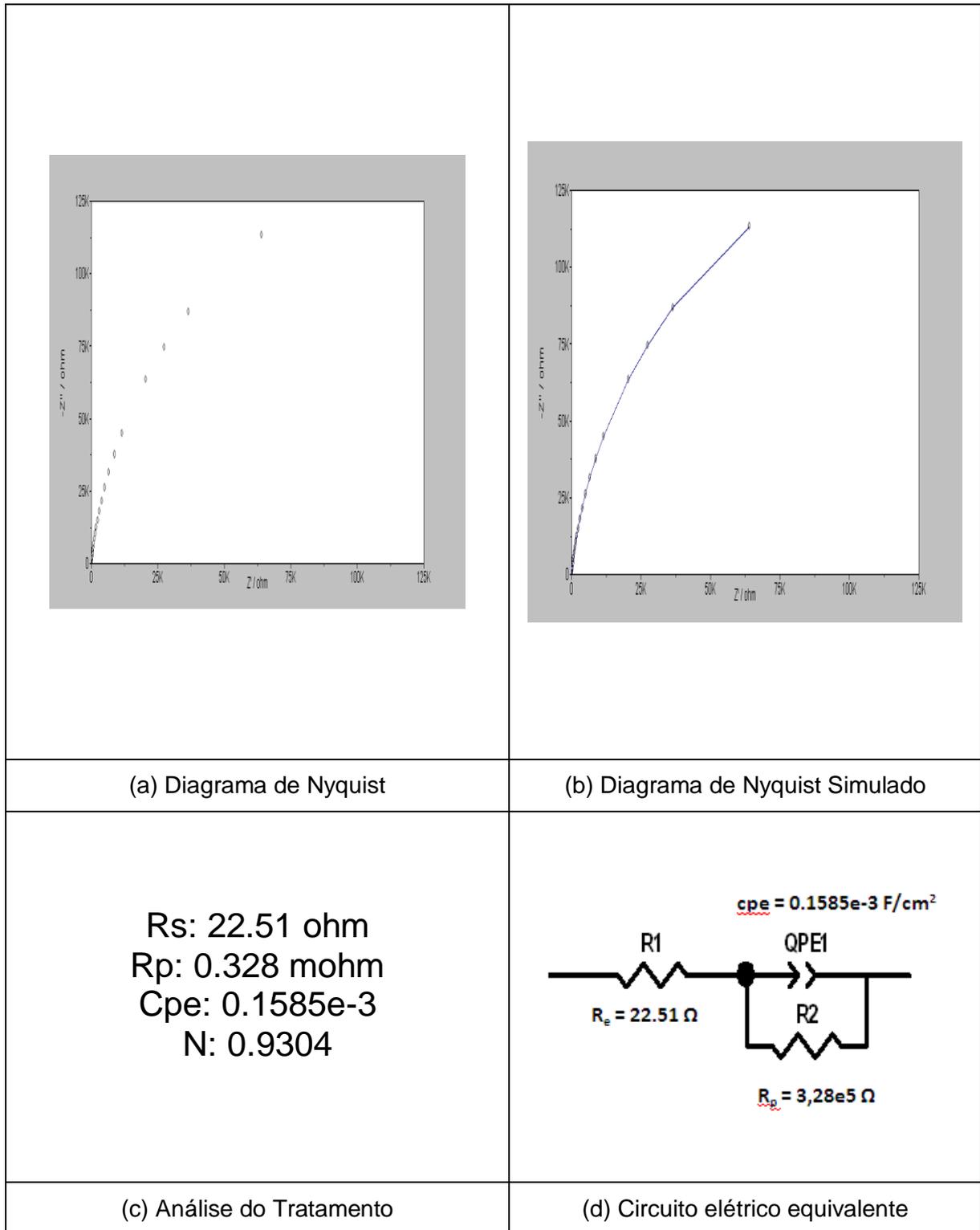
**FIGURA 02** - Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para aço AISI 444. Solução eletrolítica de bruspray a 1,26% v/v à temperatura ambiente.



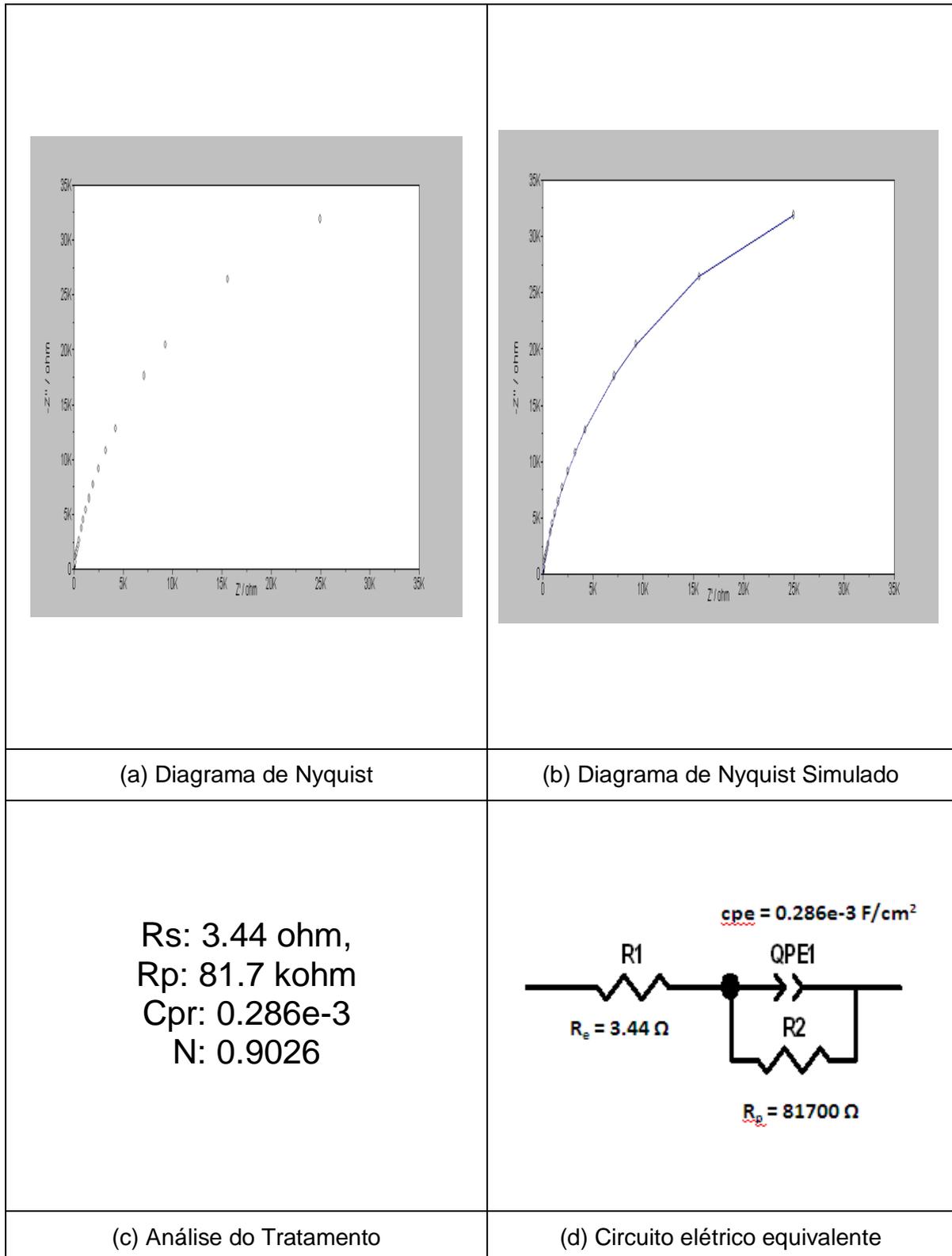
**FIGURA 03** - Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para aço AISI 304. Solução eletrolítica de divosan a 0,25% v/v à temperatura ambiente.



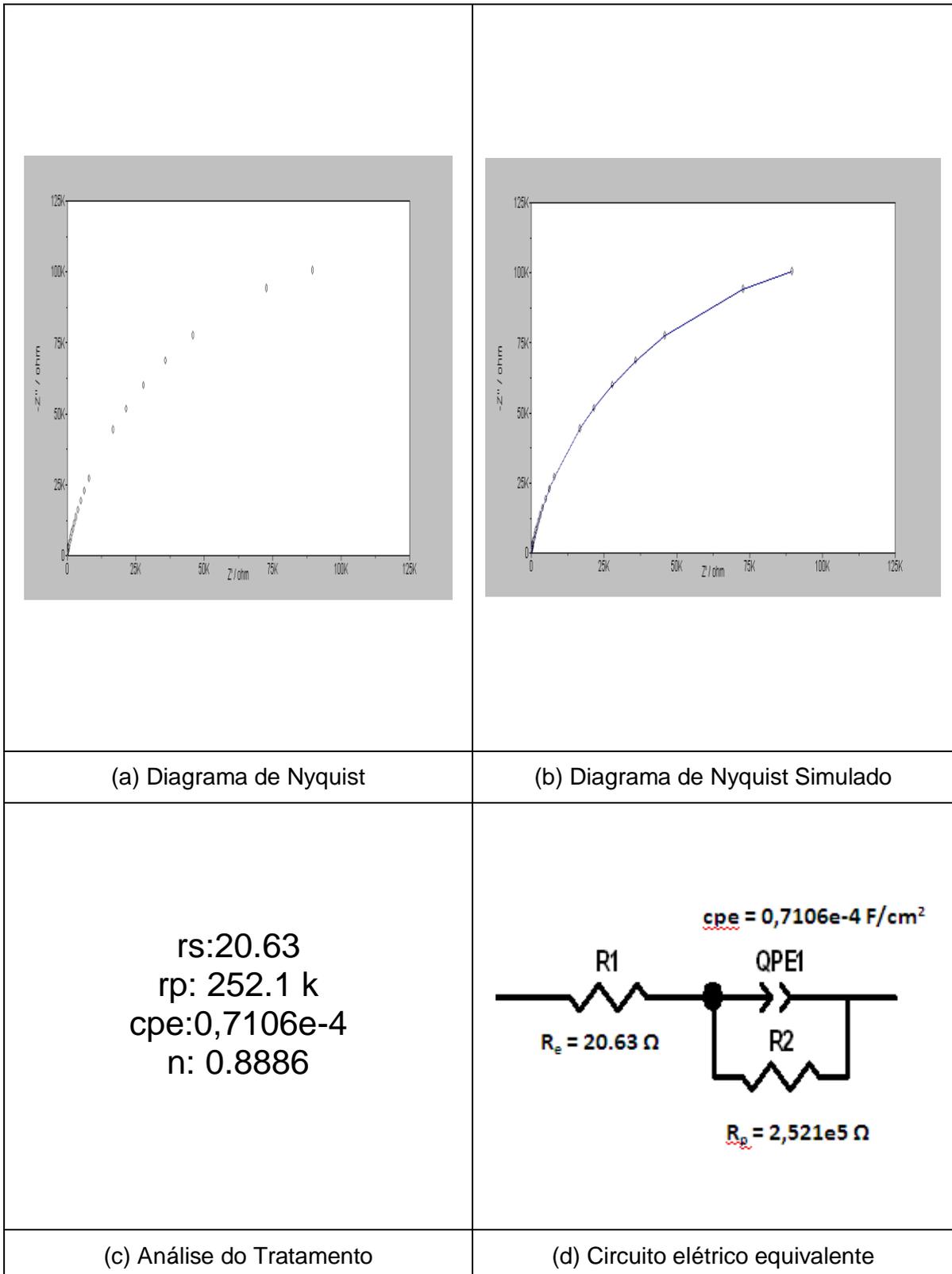
**FIGURA 04** - Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para aço AISI 444. Solução eletrolítica de divosan a 0,25% v/v à temperatura ambiente.



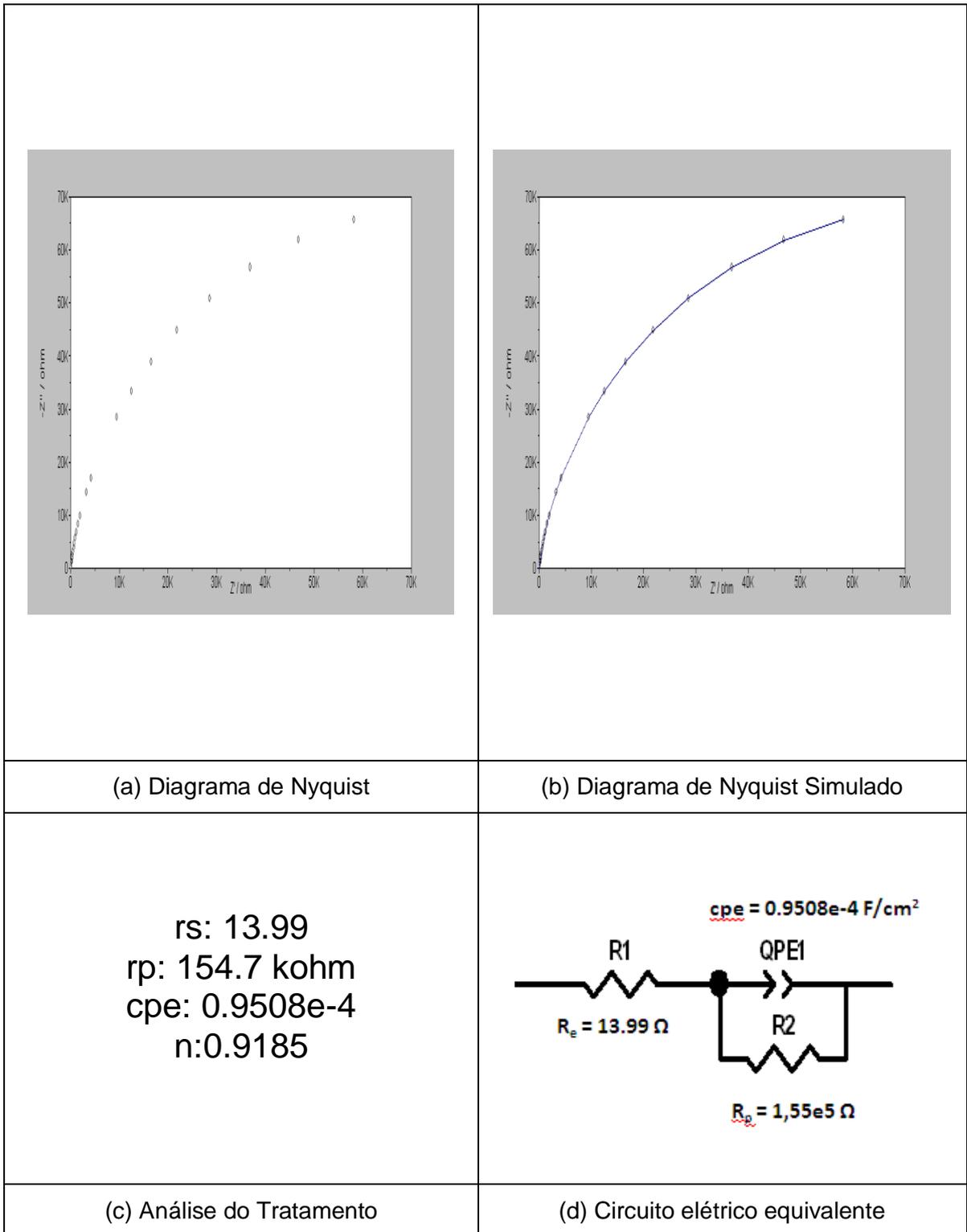
**FIGURA 05** - Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para aço AISI 304. Solução eletrolítica de pascal a 1,50% v/v à temperatura ambiente.



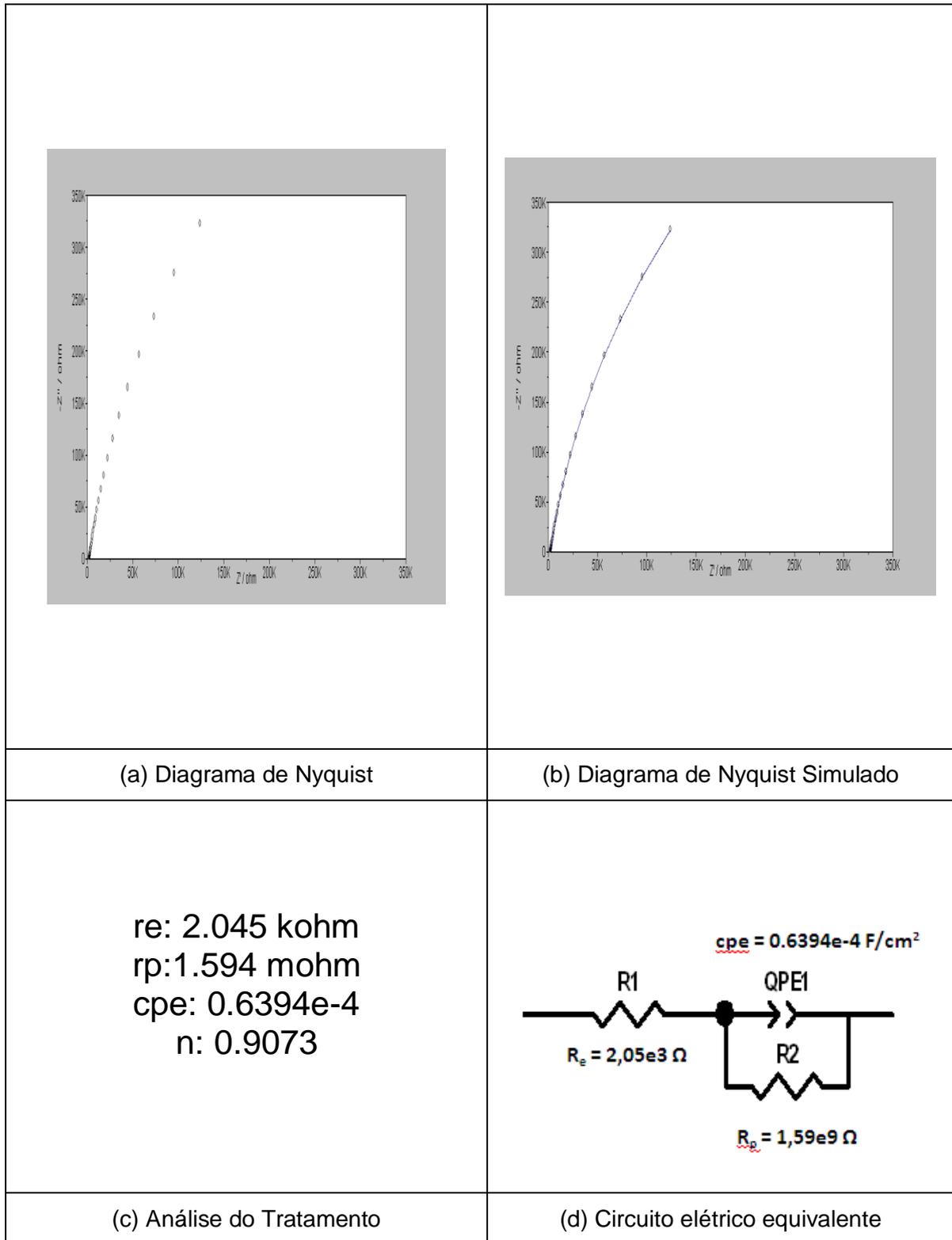
**FIGURA 06** - Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para aço AISI 444. Solução eletrolítica de pascal a 1,50% v/v à temperatura ambiente.



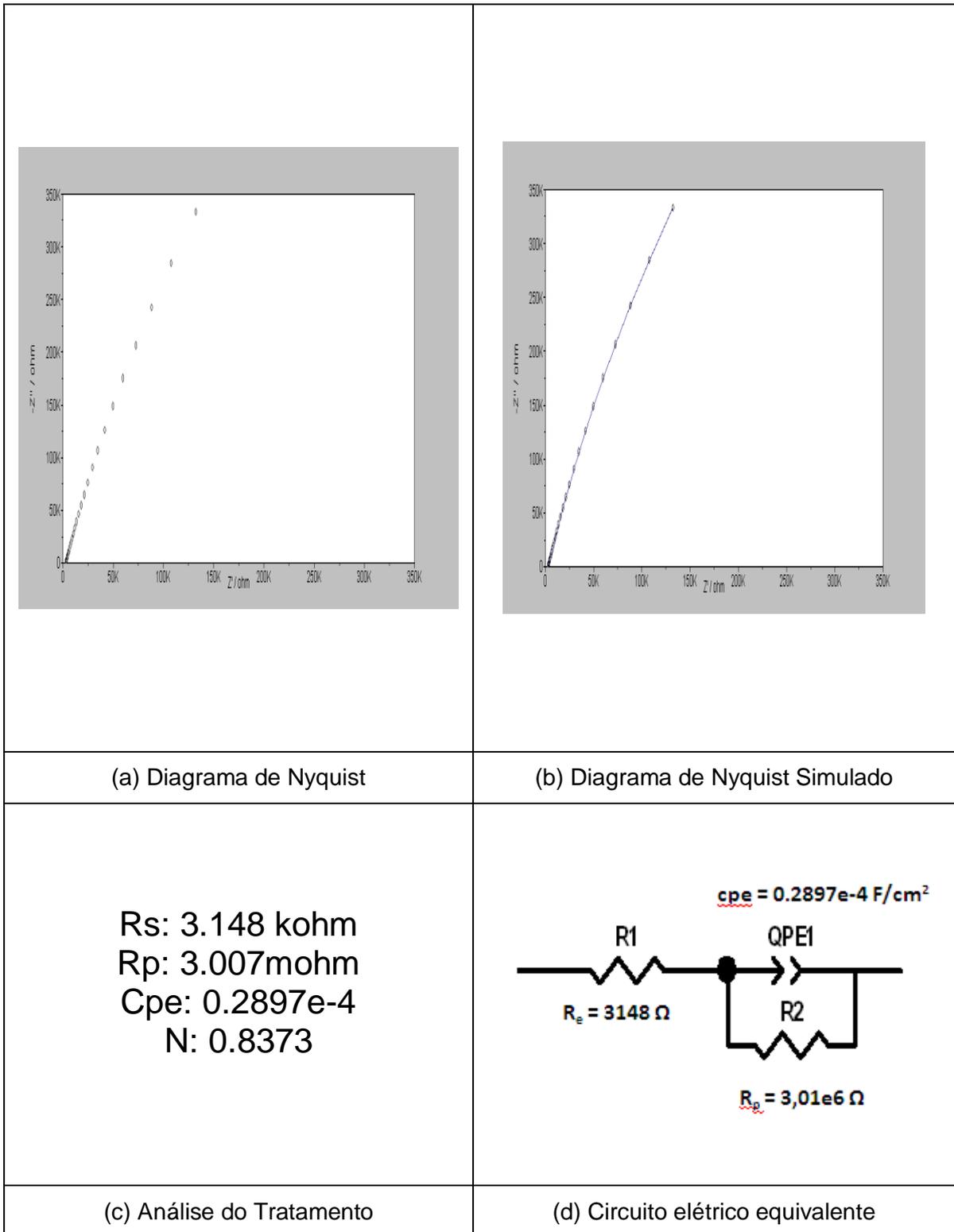
**FIGURA 07** - Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para aço AISI 304. Solução eletrolítica de diverfoam Ca 6% v/v à temperatura ambiente.



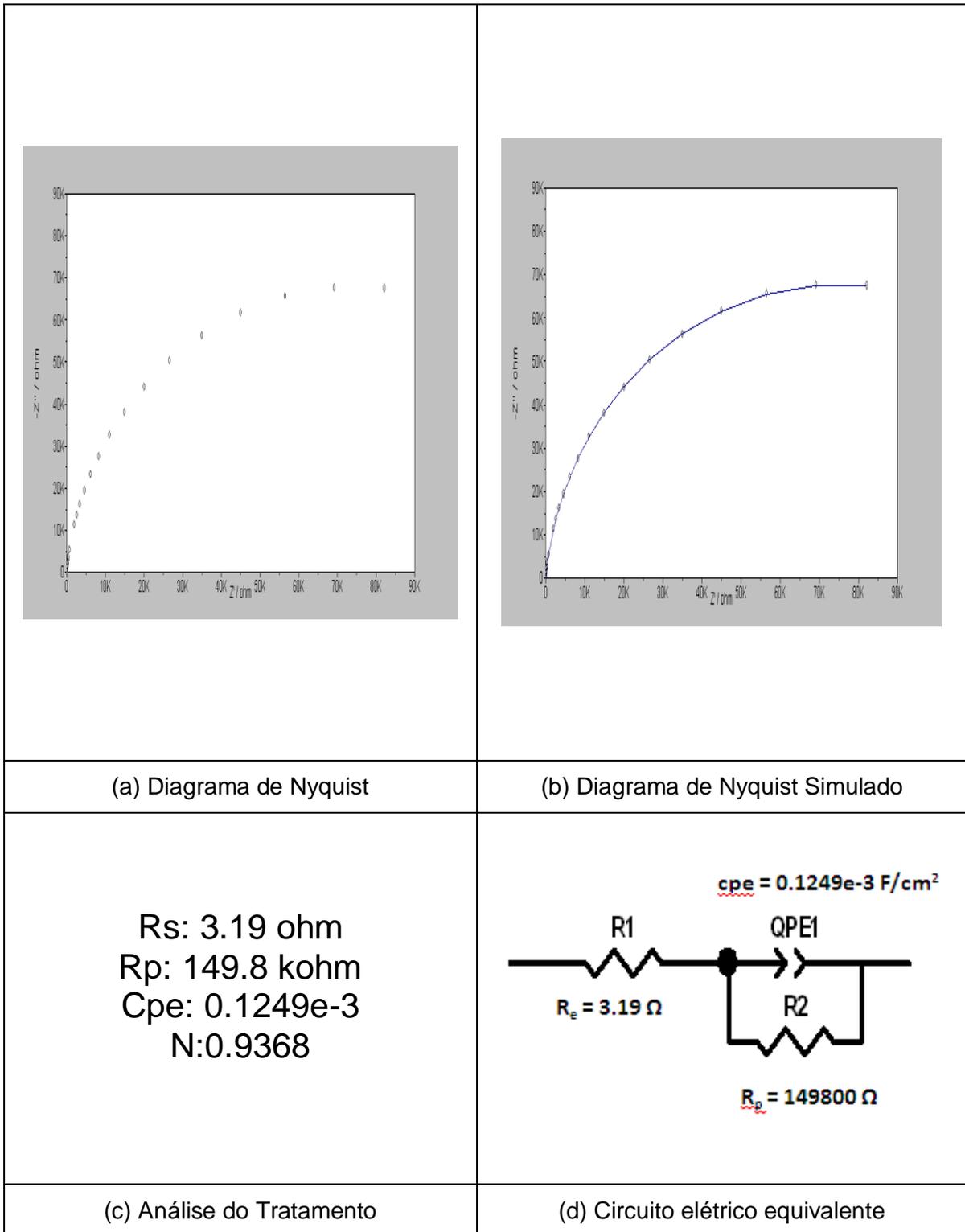
**FIGURA 08** - Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para aço AISI 444. Solução eletrolítica de diverfoam Ca 6% v/v à temperatura ambiente.



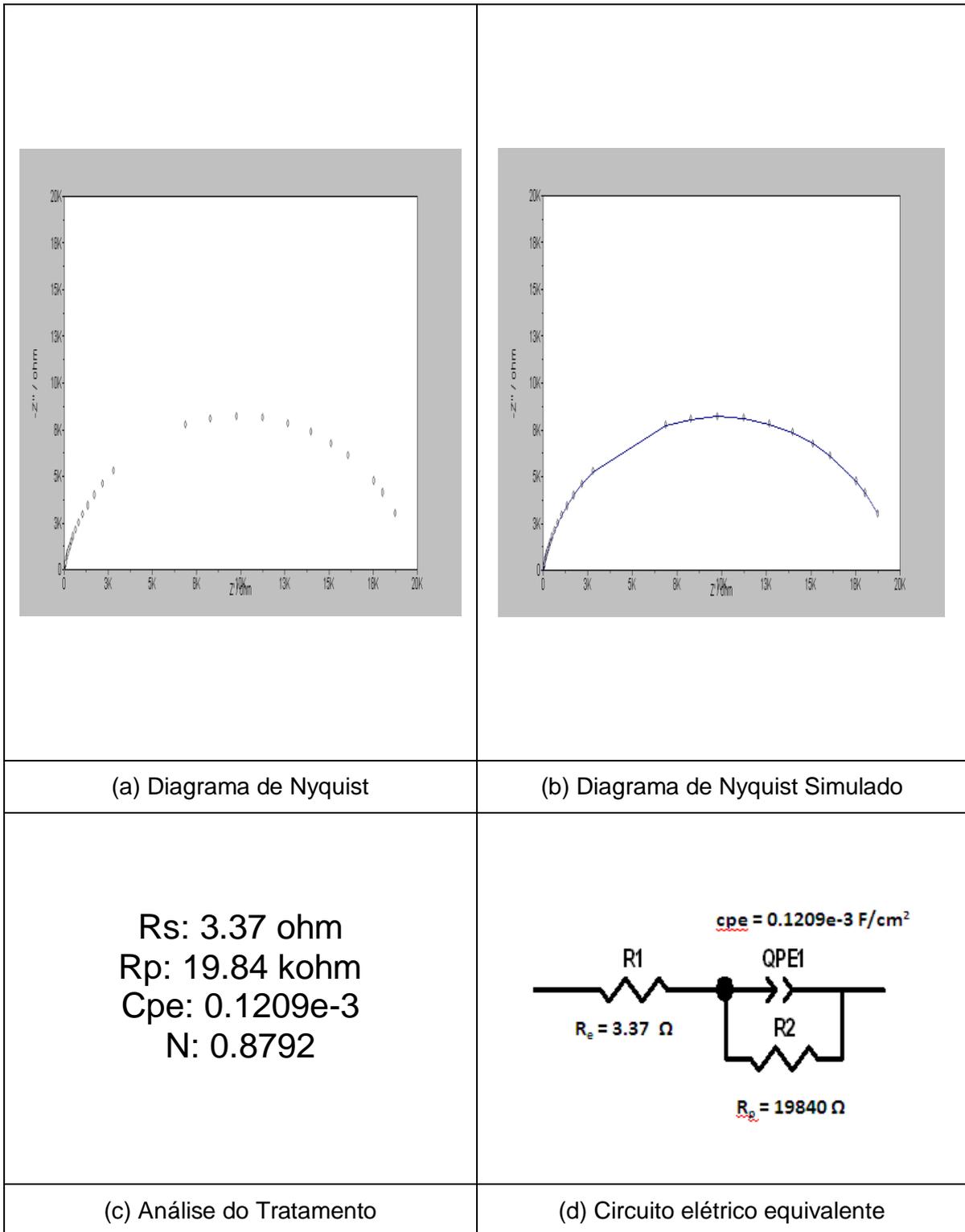
**FIGURA 09** - Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para aço AISI 304. Solução eletrolítica de Hipoclorito de Cálcio a 3 ppm à temperatura ambiente.



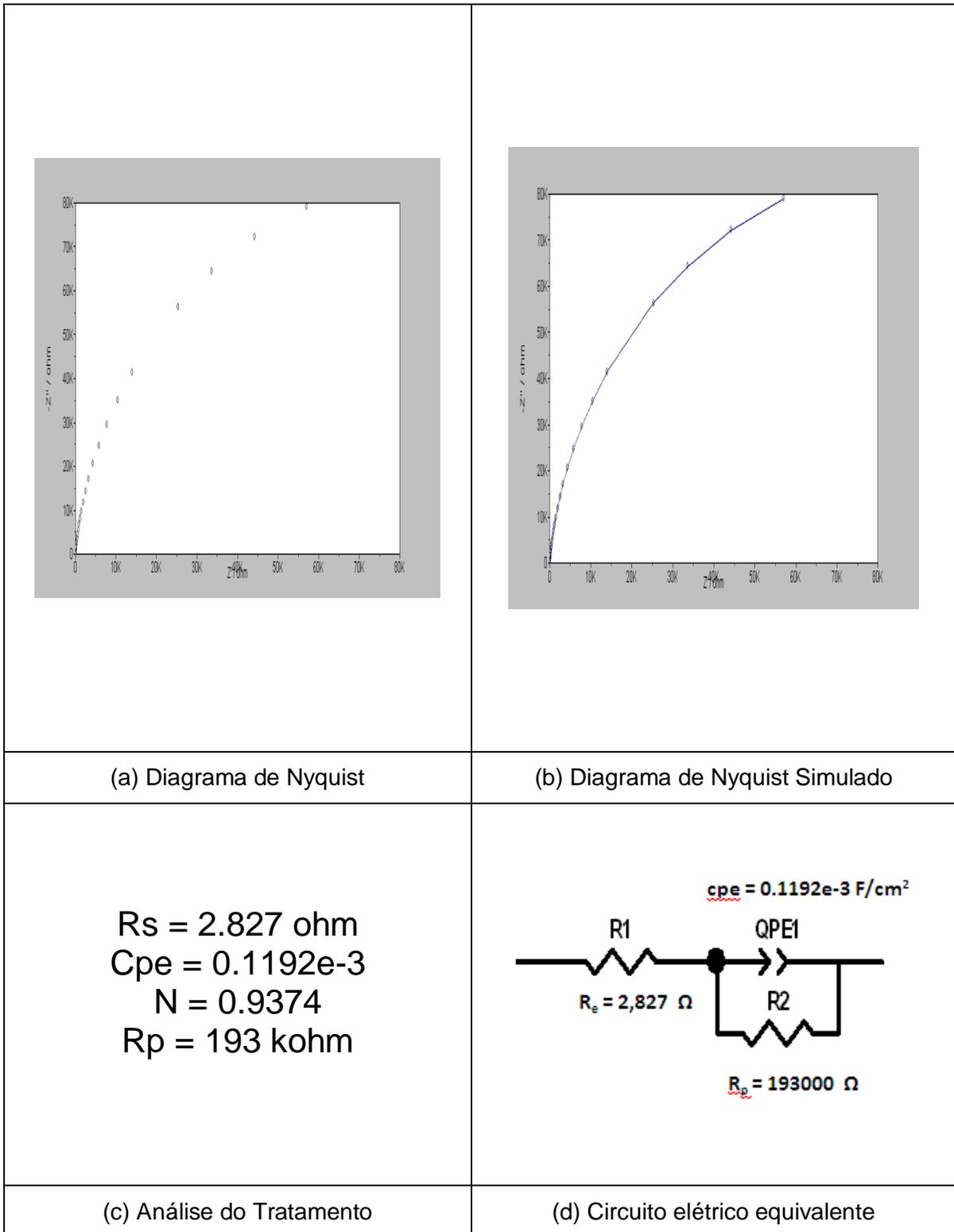
**FIGURA 10** - Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para aço AISI 444. Solução eletrolítica de Hipoclorito de Cálcio a 3 ppm à temperatura ambiente.



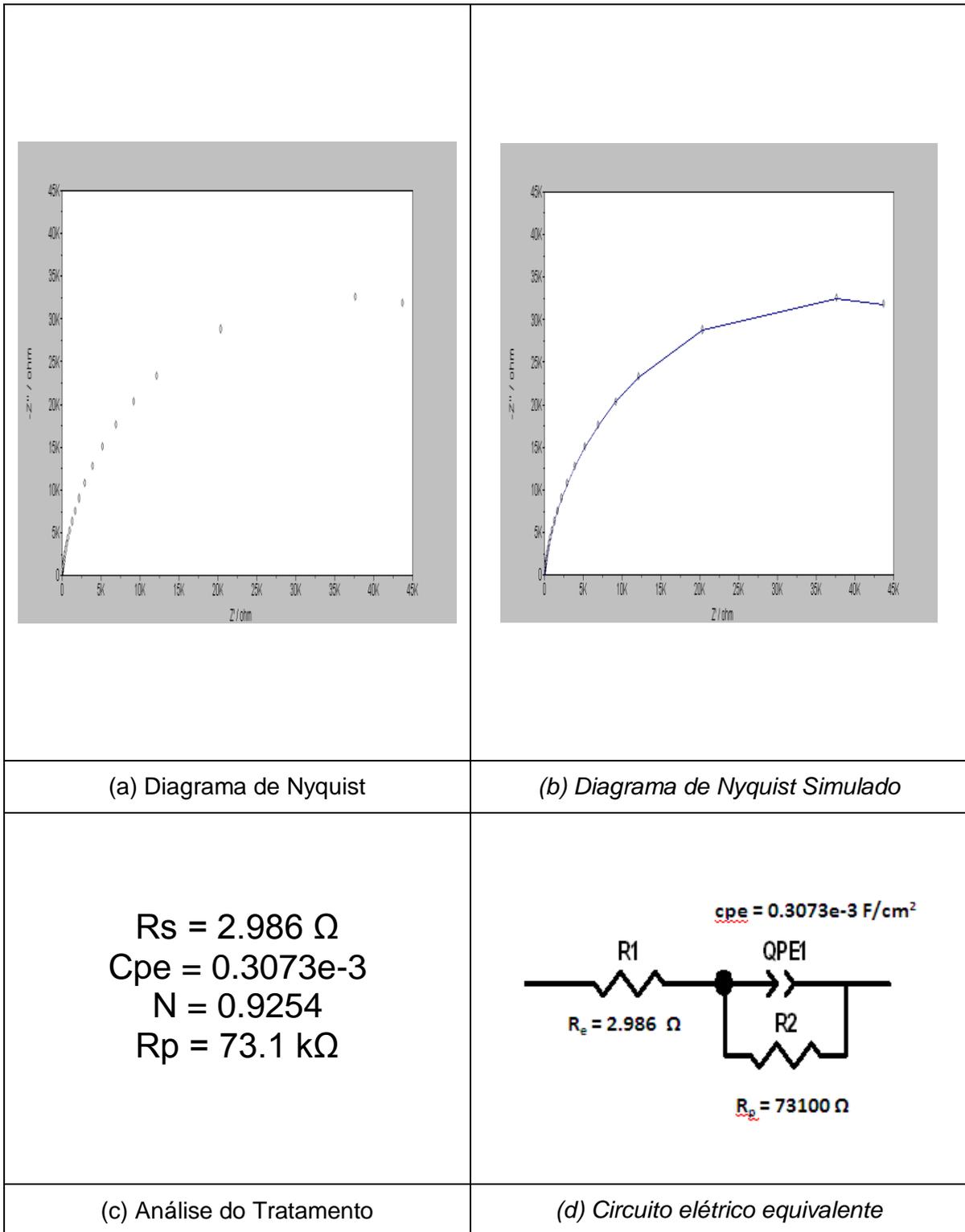
**FIGURA 11** - Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para aço AISI 304. Solução eletrolítica de soda cáustica aditivada a 1,5% v/v à temperatura ambiente.



**FIGURA 12** - Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para aço AISI 444. Solução eletrolítica de soda cáustica aditivada a 1,5% v/v à temperatura ambiente.



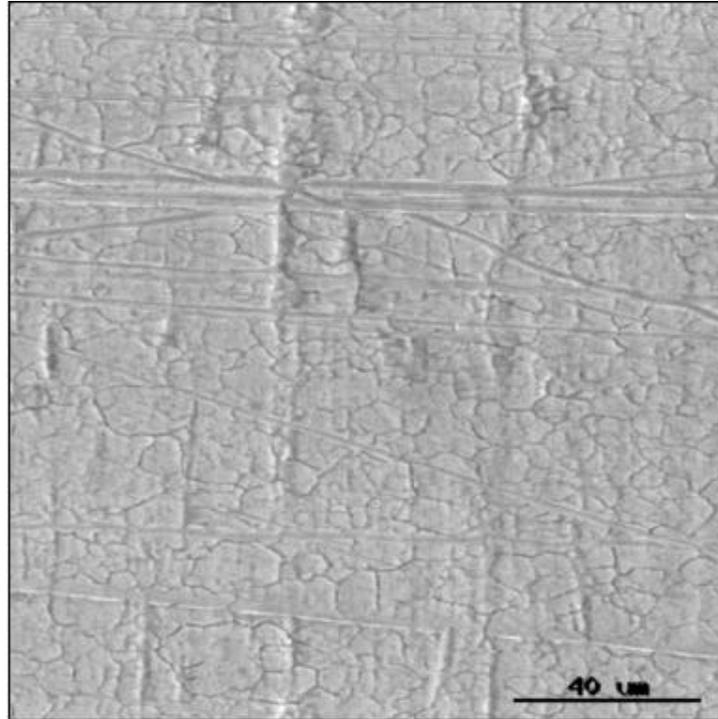
**FIGURA 13** - Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para aço AISI 304. Solução eletrolítica de ácido nítrico a 1,5% v/v à temperatura ambiente.



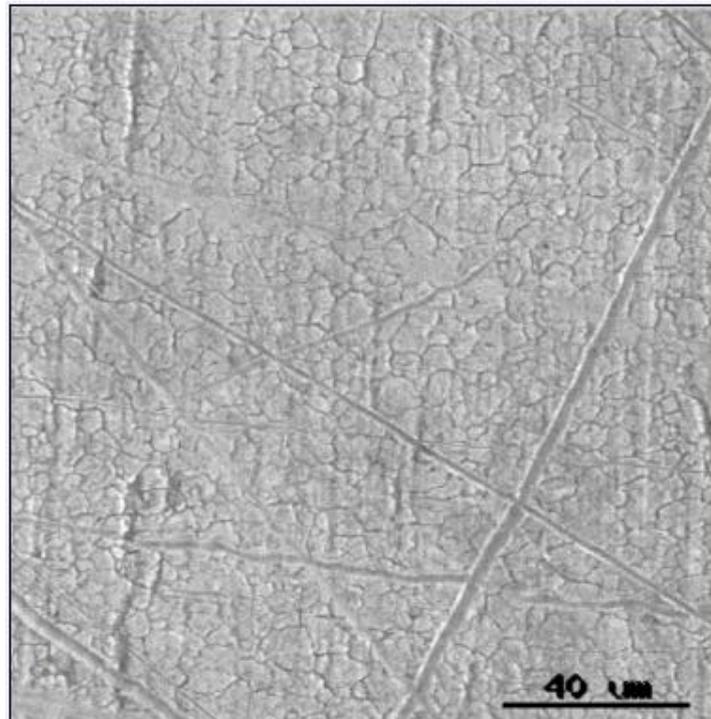
**Figura 14** - Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para aço AISI 444. Solução eletrolítica de ácido nítrico a 1,5% v/v à temperatura ambiente.

## ANEXO 2

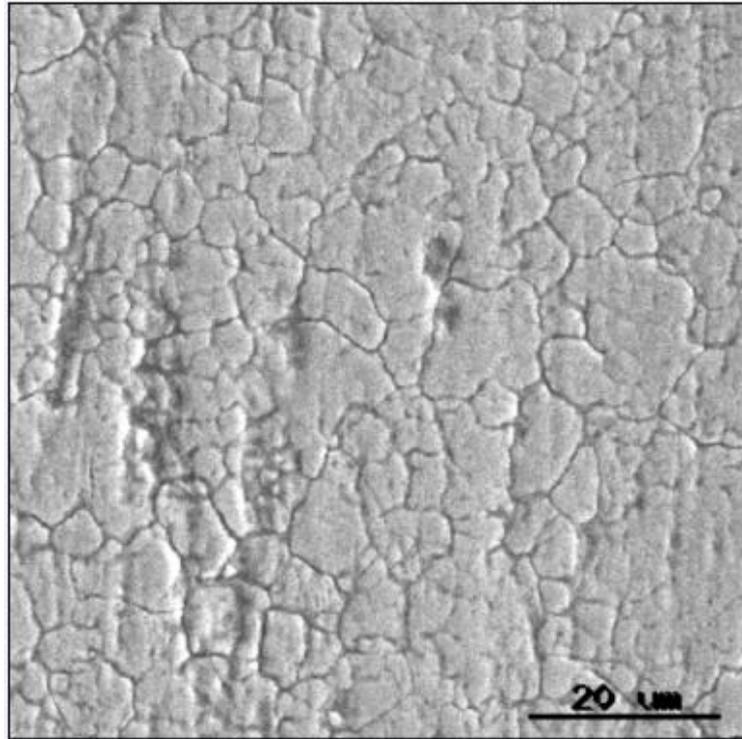
### Figuras do MEV obtidas



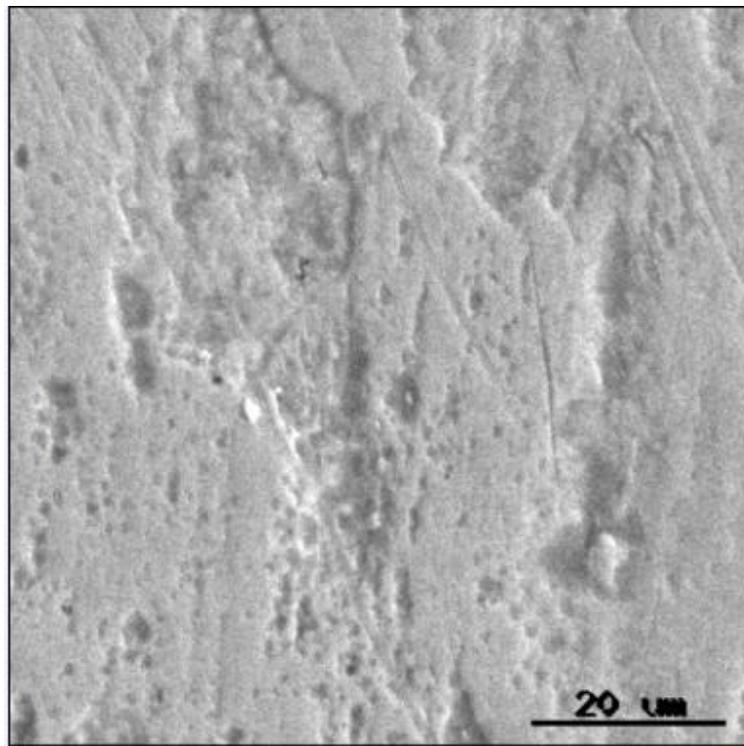
**FIGURA 15** – Camada metálica de aço inoxidável AISI 304.



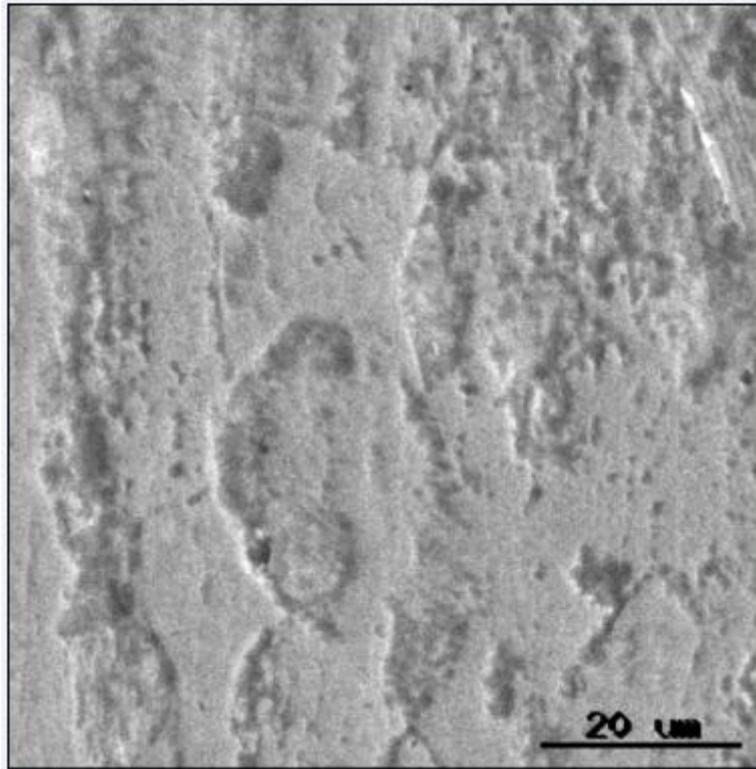
**FIGURA 16** – Camada metálica de aço inoxidável AISI 304 após imersão em ácido nítrico 1,5 % v/v.



**FIGURA 17** – Camada metálica de aço inoxidável AISI 304 após imersão em soda cáustica aditivada 1,5 % v/v.



**FIGURA 18** – Camada metálica de aço inoxidável AISI 444



**FIGURA 20** – Camada metálica de aço inoxidável AISI 444 após imersão em soda cáustica aditivada 1,5 % v/v.