

Liberação de metal e resistência à corrosão de diferentes tipos de aço inoxidável em contato simulado com alimentos

[N. Maziniano;](#)

[G. Herting;](#)

[I. Odnevall Wallinder;](#)

[Y. Hedberg](#)

CORROÇÃO (2016) 72 (6): 775–790.

<https://doi.org/10.5006/2057>

Uma nova diretriz técnica foi implementada pelo Conselho da Europa (CoE) para garantir a estabilidade e segurança de artigos de metais e ligas em contato com alimentos, usando 5 g/L de ácido cítrico (pH 2,4) e água artificial da torneira DIN 10531 (pH 7,5).) como simuladores de alimentos. Os objetivos deste estudo foram: (i) quantificar a extensão da liberação de metal do aço inoxidável austenítico (graus AISI 201, 204, 304 e 316L), ferrítico (graus AISI 430 e EN 1.4003) e lean duplex (grau EN 1,4162) em ácido cítrico (5 g/L, pH 2,4) e em água artificial de torneira (pH 7,5); (ii) comparar a liberação de metais com a composição do óxido superficial, a dependência potencial-tempo do circuito aberto e a resistência à corrosão; e (iii) elucidar o efeito combinado de altas concentrações de cloreto (NaCl 0,5 M) e ácido cítrico em pH 2,2 e 5,5 na extensão da liberação de metal do AISI 304 com e sem passivação prévia da superfície por ácido cítrico. As exposições de todos os tipos de aço inoxidável em ácido cítrico e água artificial da torneira por até 10 dias (a 70°C/40°C) resultaram em níveis de liberação de metal mais baixos do que os limites de liberação específicos estipulados no protocolo CoE. Para todos os tipos, os metais foram liberados em níveis próximos aos limites de detecção quando expostos à água artificial da torneira, e níveis de liberação mais elevados foram observados quando expostos ao ácido cítrico. O aumento da passivação da superfície, que resultou em taxas reduzidas de liberação de metal com o tempo, ocorreu em ácido cítrico para todos os graus e condições de teste (por exemplo, exposição repetida a 100°C). Não houve corrosão ativa em ácido cítrico em pH 2,4. Fe (em ácido cítrico) e Mn (em todas as soluções, mas principalmente na água da torneira) foram liberados preferencialmente, em comparação com o conteúdo da liga a granel, de todos os tipos de aço inoxidável. Ni foi liberado na menor extensão. 0,5 M de NaCl induziu uma liberação de metal muito baixa (próxima dos limites de detecção) do grau AISI 304 em pH 5,5. Quando combinado com ácido cítrico (5 g/L) e em pH mais baixo (2,2), o NaCl 0,5 M induziu uma liberação de metal ligeiramente maior em comparação com o ácido cítrico (pH 2,4) sozinho para cupons que não foram pré-passivados. A pré-passivação em 5 g/L de ácido cítrico (pH 2,4) a 70°C durante 2 h

reduziu largamente esta dependência da solução. A pré-passivação resultou em uma extensão reduzida de liberação de metal em até 27 vezes em soluções contendo ácido cítrico e/ou NaCl em pH 2,2 a 5,5 e resultou em melhor reprodutibilidade entre amostras replicadas.

[cloreto](#) , [ácido cítrico](#) , [resistência à corrosão](#) , [alimentos](#) , [segurança alimentar](#) , [liberação de metal](#) , [aço inoxidável](#) , [óxido de superfície](#)

INTRODUÇÃO

O aço inoxidável é uma liga à base de ferro (Fe) com pelo menos 11% em peso de cromo (Cr), [1](#) que também pode conter vários outros elementos de liga, como níquel (Ni), molibdênio (Mo) e manganês (Mn). [2](#) O aço inoxidável é amplamente utilizado em aplicações relevantes para alimentos e bebidas devido à sua alta resistência à corrosão em combinação com boas propriedades mecânicas. [3](#) A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é resultado da existência de um óxido de superfície passivo rico em cromo e autocatrizante muito fino (às vezes chamado de filme passivo ou camada passiva), tipicamente de 1 nm a 3 nm de espessura. [4](#) [5](#) Neste artigo, o filme passivo é denominado óxido de superfície e contém geralmente óxidos, hidróxidos e/ou oxi-hidróxidos de Fe e Cr trivalentes ou divalentes. [4](#) [6](#) [7](#) O níquel é enriquecido em sua forma metálica abaixo do óxido de superfície, mas geralmente não está presente no óxido de superfície. [4](#) [8](#) [11](#) Óxidos de manganês e molibdênio podem estar presentes no óxido de superfície de alguns tipos de aço inoxidável e em algumas condições ambientais. [4](#) [5](#) [7](#) [8](#) [12](#) [13](#) A composição, espessura e outras propriedades do óxido de superfície mudam dinamicamente com o tempo e se ajustam gradualmente ao ambiente. [4](#) [6](#) [11](#) [14](#) Por exemplo, o cromo é enriquecido no óxido de superfície em condições ácidas. [11](#) [14](#) [18](#) A passivação do óxido de superfície em ácido cítrico foi relatada, com redução significativa de metais liberados como consequência. [13](#) [14](#) [19](#) [20](#)

A extensão das quantidades liberadas dos principais constituintes da liga, Cr, Ni, Mn e Fe, em painéis de aço inoxidável depende de vários fatores, incluindo grau, tempo de cozimento, pré-uso e temperatura. [19](#) [21](#) Diferentes mecanismos de liberação de metal para a superfície do aço inoxidável em soluções relevantes para aplicações alimentícias, incluindo processos eletroquímicos (corrosão/oxidação de metal), químicos/eletroquímicos (dissolução do óxido superficial) ou processos físicos (remoção de metal ou partículas de óxido via, por exemplo, fricção), foram recentemente revisados. [19](#)

Na Europa, uma nova diretriz de teste foi publicada recentemente pelo Conselho da Europa (CoE) para garantir a segurança de metais e ligas em contato com alimentos. [22](#) As principais mudanças em comparação com o teste disponível anteriormente, estipulado no Decreto Italiano, [23](#) são o uso de ácido cítrico (5 g/L, pH 2,4) em vez de ácido acético (31,5 g/L, pH 2,4) para simular o contato com alimentos ácidos. Há também maior liberdade na configuração do teste para permitir investigações mais realistas em termos de aplicação. Valores de limite de liberação específica (SRL), com base em dados toxicológicos, de ingestão diária e/ou de sensibilização disponíveis, foram estipulados na diretriz para metais preocupantes. Esses valores são usados em testes de conformidade para

comparação com níveis correspondentes liberados de metais e ligas no meio de teste em uma determinada área de superfície para volume de solução. Descobertas recentes mostram que as condições de teste do protocolo CoE fornecem condições de teste semelhantes, ou até mais agressivas, de uma perspectiva de liberação de metal em comparação com a configuração descrita pelo Decreto Italiano. [13](#) Os principais objetivos deste estudo foram:

- (eu)

para avaliar quantitativamente a extensão de metais liberados de austeníticos (graus AISI 204 [UNS S20431], ⁽¹⁾ 304 [UNS S30400] e 316L [UNS S31603]), ferríticos (graus AISI 430 [UNS S43000] e EN 1.4003 [UNS S40977]) e aços inoxidáveis lean duplex (grau EN 1.4162 [LDX 2101[†], UNS S32101]) expostos em ácido cítrico (pH 2,4) e água artificial da torneira (pH 7,5), seguindo o protocolo CoE e após exposição repetida;

- (ii)

relacionar a extensão da liberação de metal com as diferenças na composição do óxido superficial, o potencial de circuito aberto (OCP) – dependência do tempo e a resistência à corrosão dos mesmos graus; e

- (iii)

investigar o efeito combinado de altas concentrações de cloreto (NaCl 0,5 M) e ácido cítrico em pH 2,2 e 5,5 na extensão da liberação de metal com e sem passivação prévia da superfície por ácido cítrico (esclarecido para AISI 304). A solução de pH 2,2 simula condições muito adversas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Seis diferentes graus de aço inoxidável de acabamento de superfície 2B (laminado a frio brilhante, recozido, decapado e chapa passada por pele) e espessuras de chapa variando de 1 mm a 2,5 mm foram fornecidas pelo International Stainless Steel Forum. Outro grau de aço inoxidável, AISI 201 (UNS S20100), com um acabamento de superfície diferente, 2D (laminado a frio fosco, recozido e decapado), está incluído para comparação com um estudo anterior. [13](#) A microestrutura e a composição nominal em massa dos diferentes graus são apresentadas na Tabela 1.

TABELA 1

Microestrutura e composição nominal da liga a granel de chapas recebidas de diferentes graus de aço inoxidável investigados com base nas informações do fornecedor (% em peso) ^(A)

Name	UNS	EN	Microstructure	Finish	Fe	Cr	Mn	Ni	Cu	Mo	N	C	S
EN 1.4003	S40977	1.4003	Ferritic	2B	Bal.	11.2	1.0	0.4	0.05	0.01	0.05	0.02	0.0007
AISI 430	S43000	1.4016	Ferritic	2B	Bal.	16.0	0.3	0.1	0.04	0.02	0.03	0.03	0.0016
AISI 204	S20431 (+Cu)	1.4597 (+Cu)	Austenitic	2B	Bal.	15.9	9.1	1.1	1.6	0.15	0.19	0.09	0.0040
AISI 201	S20100	1.4372	Austenitic	2D	Bal.	16.9	5.8	3.6	0.4	0.21	0.15	0.11	0.0020
AISI 316L	S31603	1.4404	Austenitic	2B	Bal.	16.9	1.3	10.1	0.5	2.0	0.05	0.02	0.0006
AISI 304	S30400	1.4301	Austenitic	2B	Bal.	17.9	1.2	9.0	0.4	0.36	0.04	0.04	0.0029
EN 1.4162	S32101	1.4162	Duplex	2B	Bal.	21.4	4.8	1.6	0.3	0.28	0.22	0.02	0.0010

^W Bal.: balance, AISI: American Iron and Steel Institute, UNS: Unified Numbering System, EN: European Standard.

Informações adicionais sobre a microestrutura duplex da classe EN 1.4162 estão disponíveis no Apêndice (Figura A1).

Estudos de Liberação de Metais e Condições Experimentais

Todos os cupons foram preparados com uma área de superfície geométrica total de aproximadamente 6 cm² (cada um definido separadamente). As superfícies recebidas (2B ou 2D) foram investigadas seguindo o protocolo CoE. [22](#) Todas as bordas de corte dos cupons recebidos foram abrasivas usando papel SiC de 1200 grãos. Os cupons foram então limpos ultrassonicamente em etanol e acetona por 5 min cada, subsequentemente secos com gás nitrogênio frio e envelhecidos (armazenados) por 24 ± 1 h em um dessecador (em temperatura ambiente). Como a espessura dos cupons variou entre 1 mm e 2,5 mm, a proporção entre a área da borda e a área de superfície total variou entre 10% (graus AISI 201, 204 e 304), 15% (grau EN 1.4003), 19% (grau AISI 430 e EN 1.4162) e 24% (grau 316L). Durante a exposição em solução, a razão entre a área de superfície e o volume da solução foi mantida constante em 1 cm²/mL. Cupons triplicados e uma amostra em branco (somente solução de teste) foram expostos em paralelo para cada grau, período de tempo e solução de teste. Todas as exposições foram conduzidas em um forno em temperaturas estipuladas (Torrsterilizador[†], Termaks). Todos os recipientes foram limpos com ácido em 10% HNO₃ por pelo menos 24 h, enxaguados quatro vezes em água ultrapura (> 18 MΩ·cm, Millipore[†]) e secos em ar ambiente de laboratório. Todos os produtos químicos usados eram de grau analítico (pa) ou grau puriss pa (no caso do ácido nítrico, usado para acidificar amostras de solução a um pH < 2 antes da análise por espectroscopia de absorção atômica [AAS]). O pH de todas as soluções de teste foi medido antes e depois da exposição (com mudanças de pH entre 0 e -0,13 para o ácido cítrico e entre -0,04 e 0,76 para a água da torneira artificial não tamponada).

Efeito do ácido cítrico e da água artificial da torneira

Cupons recebidos de diferentes graus de aços inoxidáveis foram expostos em dois fluidos diferentes (ver Tabela 2), simuladores de alimentos relevantes para diferentes tipos de contato com alimentos, por períodos de tempo de até 10 d (240 h): 2, 26 e 240 h a 70 °C (para as primeiras 2 h) seguido por 40 °C (conforme estipulado no protocolo CoE [22](#) para simular o resfriamento de alimentos e para aplicações de curto e longo prazo). Ou seja, 2 h (70 °C), 2 h (70 °C) + 24 h (40 °C) e 2 h (70 °C) + 238 h (40 °C).

MESA 2

Simulantes Alimentares Estipulados no Protocolo CoE [22](#)

Type of Food	Simulant
Aqueous, alcoholic, or fatty food	Artificial tap water DIN 10531 ^(A) (pH 7.5)
Acidic foods (pH ≤ 4.5)	5 g/L citric acid (pH 2.4)

^(A) DIN 10531:⁴⁰ It contains 0.12 g/L NaHCO₃, 0.07 g/L MgSO₄·7H₂O, 0.12 g/L CaCl₂·2H₂O.

Efeito da abrasão da lâ de aço inoxidável e uso repetido

Cupons AISI 304 e 316L abrasados e envelhecidos por 24 h (dessecador, temperatura ambiente) (abrasados por lâ de aço inoxidável comercialmente disponível, “fixa stålbohl”[†]) foram expostos em ácido cítrico 5 g/L (pH 2,4) por três períodos consecutivos de 30 min a 100 °C, conforme estipulado pelo Decreto Italiano. [23](#) Esses cupons foram então reabrasados, limpos ultrassonicamente em etanol e acetona por 5 min cada, subseqüentemente secos com gás nitrogênio frio e envelhecidos (armazenados) por 24 h (temperatura ambiente, em um dessecador), seguidos por outros três períodos consecutivos de exposição de 30 min em ácido cítrico 5 g/L (pH 2,4) a 100 °C. A abrasão pela lâ de aço inoxidável e as últimas três exposições não são estipuladas no Decreto Italiano, mas foram escolhidas para simular o uso doméstico normal. O material da lâ era aço inoxidável para evitar efeitos galvânicos.

Efeito do cloreto de sódio do ácido cítrico com e sem pré-passivação no ácido cítrico

O efeito de cloretos, ácido cítrico e sua combinação na extensão da liberação de metal foi investigado nas soluções mostradas na Tabela 3. O efeito da pré-passivação em 5 g/L de ácido cítrico a 70°C por 2 h também foi investigado. Esta investigação foi conduzida em cupons AISI 304 conforme recebidos. Uma concentração de NaCl de 0,5 M (29,22 g/L) foi escolhida como representativa para uma alta concentração de sal em alimentos. [24](#)

TABELA 3

Soluções e condições de exposição para a investigação de liberação de metal de AISI 304 conforme recebido em soluções de cloreto de sódio e ácido cítrico

Preparation and Passivation Conditions	Time and Temperature	Solutions			
		Composition	pH Adjustment with	Initial pH	Final pH
As-received surfaces (edges abraded, cleaned, and 24 h aged/stored at room temperature in a desiccator); pre-passivation (for half of the coupons) in 5 g/L citric acid (pH 2.4) for 2 h at 70°C ^(A)	2 h at 70°C + 24 h at 40°C	5 g/L citric acid	—	2.4	2.4
		29.22 g/L NaCl ^(B)	65% HNO ₃	2.2	2.15-2.25
		29.22 g/L NaCl	—	5.5	5.5-6.2
		29.22 g/L NaCl,	—	2.2	2.2
		5 g/L citric acid	—	—	—
		29.22 g/L NaCl, 5 g/L citric acid	50% NaOH	5.5	5.4-5.6

^(A) After the pre-passivation, the coupons were rinsed with ultrapure water and then immersed in the solution of interest for the metal release investigation.

^(B) 0.5 M NaCl.

Espectroscopia de Absorção Atômica e Apresentação de Dados

As concentrações totais de Fe, Cr, Ni e Mn liberados e não precipitados (e Mo apenas para o grau AISI 316L) nas diferentes soluções de teste foram determinadas para amostras acidificadas ($\text{pH} < 2$) por meio de espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite (Perkin Elmer AA800[†] analyst). A temperatura de atomização foi de 2.400 °C (para Fe, Ni e Mo), 2.300 °C (para Cr) e 1.900 °C (para Mn). Todas as análises foram baseadas em três leituras replicadas para cada amostra de solução, e uma amostra de controle de qualidade de concentração conhecida foi analisada a cada 8^a amostra. Os limites de detecção, conforme determinados a partir do valor médio do branco + 3 vezes o desvio padrão máximo de todos os brancos (amostras de solução sem qualquer cupom de aço inoxidável) foram 0,01 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (10 $\mu\text{g}/\text{L}$), 0,0004 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (0,4 $\mu\text{g}/\text{L}$), 0,004 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (4 $\mu\text{g}/\text{L}$), 0,0009 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (0,9 $\mu\text{g}/\text{L}$) e 0,0005 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (0,5 $\mu\text{g}/\text{L}$). A calibração foi conduzida usando quatro padrões de calibração: 0 (água ultrapura), 10, 30 e 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ para Cr, Ni, Mn e Mo, respectivamente, e 0, 50, 100 e 200 $\mu\text{g}/\text{L}$ para Fe. As soluções expostas foram diluídas até 20 vezes para garantir concentrações de metais dentro da faixa de calibração. Amostras de controle de Fe diluídas vinte vezes, contendo 200 $\mu\text{g}/\text{L}$, mostraram um erro máximo induzido por diluição de 2%. No entanto, amostras de solução de controle de concentração conhecida nas soluções contendo NaCl revelaram uma superestimação de até 30%. Isso é contabilizado nas barras de erro da figura correspondente. Os valores em branco em todas as soluções foram <9,5 $\mu\text{g}/\text{L}$, <2,3 $\mu\text{g}/\text{L}$, <3,9 $\mu\text{g}/\text{L}$, <4,0 $\mu\text{g}/\text{L}$ e <0,1 $\mu\text{g}/\text{L}$. Todas as concentrações de metais observadas foram estatisticamente significativamente maiores em comparação com os valores em branco e excederam os limites de detecção, com exceção dos metais liberados em água da torneira artificial, conforme indicado nas figuras. Quantidades liberadas de metais (na unidade $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) correspondem à concentração de metais liberados ($\mu\text{g}/\text{L}$) normalizada para a área de superfície geométrica exposta (cm^2) e volume de solução (L). Para a razão de área de superfície padrão para volume de solução (carga) de 1 cm^2/mL , 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ é equivalente a 1.000 $\mu\text{g}/\text{L}$ ou aproximadamente 1 mg/kg, onde kg é a massa do simulador de alimento (neste caso, a solução de teste). Todos os dados de liberação são apresentados na unidade $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ como o valor médio de cupons triplicados expostos em paralelo, com a concentração de exposição em branco exposta em paralelo subtraída (se > 0). As barras de erro mostram o desvio padrão entre esses cupons individuais triplicados.

Análise de superfície

Medições de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS, espectrômetro UltraDLD[†], Kratos Analytical) usando uma fonte de raios X monocromática Al K _{α} (150 W) foram realizadas em duas áreas de superfície separadas com tamanho aproximado de 700 × 300 μm^2 para análise composicional do óxido da superfície mais externa (com profundidade de informação de 5 nm a 10 nm). Elementos do óxido da superfície mais externa foram distinguidos executando um espectro amplo e espectros de alta resolução (energia de passagem de 20 eV) para os principais elementos de liga: Fe2p, Cr2p, Ni2p, Mn2p, Mo2p, O1s e C1s (como referência de energia). Os resultados são apresentados como o conteúdo de massa relativa de ferro oxidado, cromo, níquel, manganês e

molibdênio (apenas para grau 316L) no óxido de superfície mais externo, por exemplo, $[Cr_{ox} / (Cr_{ox} + Fe_{ox} + Ni_{ox} + Mn_{ox})]$. Fatores de sensibilidade fornecidos com o software XPS foram usados para determinar concentrações relativas de metais. A sobreposição de pico entre níquel e manganês foi contabilizada. Mudanças relativas na espessura do óxido de superfície (antes e depois da exposição) foram avaliadas aproximadamente com base na ausência ou presença de picos de metais não oxidados.

Medidas eletroquímicas

Medição de potencial de circuito aberto

O OCP das superfícies recebidas (pelo menos duas réplicas para cada classe e solução) foi monitorado por um período de 2 horas a 70°C seguido por 24 horas a 40°C - o mesmo que nas investigações de liberação de metal - em ácido cítrico (5 g/L, pH 2,4) para os graus AISI 204, 304, 316L, EN 1.4003 e EN 1.4162, e em água artificial da torneira (pH 7,5) para o grau AISI 204. Além disso, o comportamento do grau AISI 304 foi também investigado em solução de NaCl 0,5 M (pH 5,5) e ácido cítrico 5 g/L + NaCl 0,5 M (pH 2,2). A preparação da amostra foi realizada conforme descrito anteriormente. O OCP foi monitorado usando um potenciostato Metrohm μ -Autolab Tipo II[†] equipado com o software Nova 1.5[†] e um eletrodo de KCl saturado Ag/AgCl como eletrodo de referência. Todas as medições (pelo menos medições duplicadas) foram realizadas em condições arejadas.

Medidas de polarização dinâmica

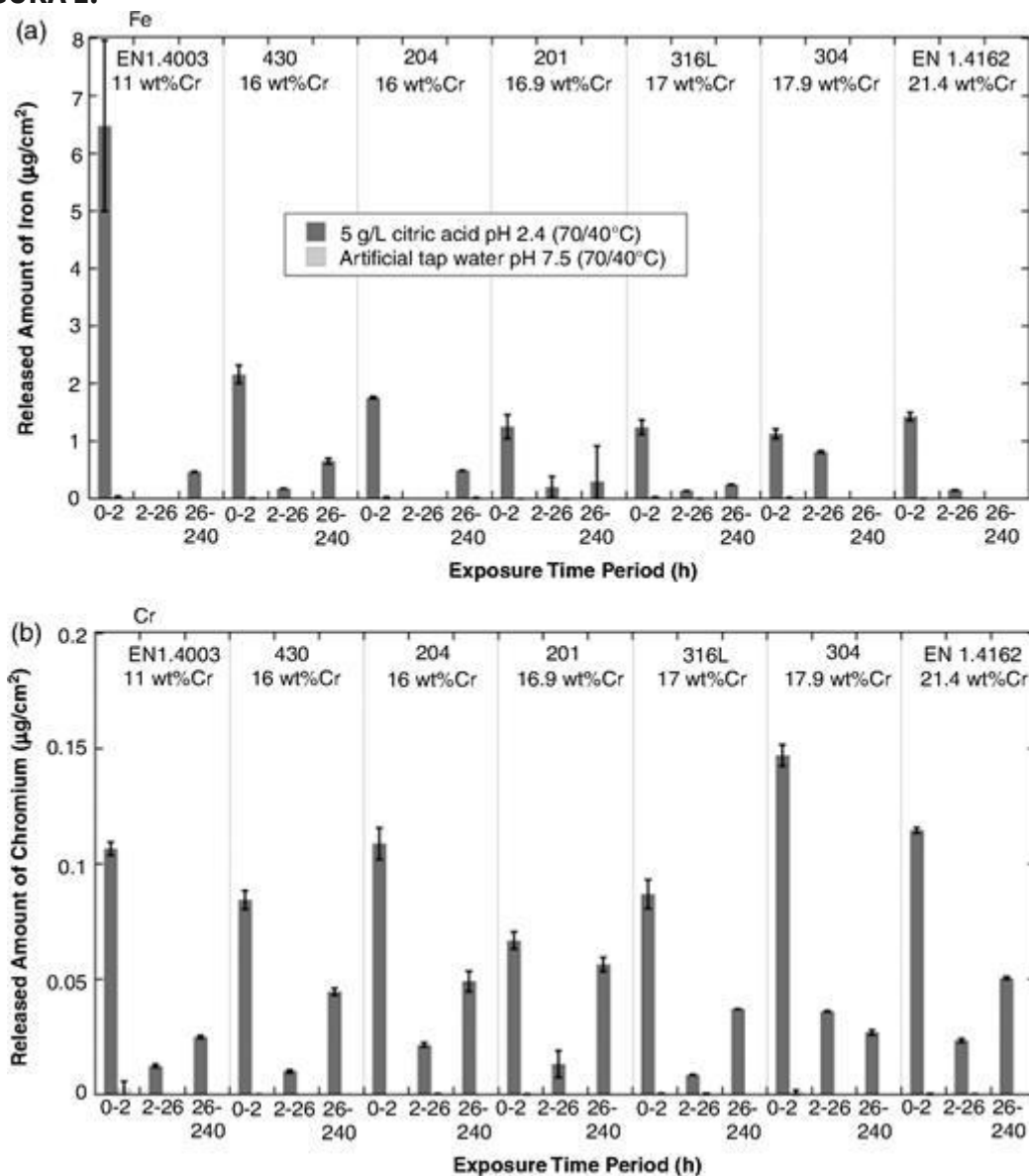
Para investigar a resistência à corrosão dos diferentes graus em solução, medições de polarização dinâmica foram conduzidas em ácido cítrico 5 g/L (pH 2,4) a 40°C (por aproximadamente 2 h) para cupons abrasivos (1200 SiC), não pré-passivados, do grau ferrítico EN 1.4003, dos graus austeníticos AISI 304 e 316L, e do grau duplex magro EN 1.4162. Além disso, elas foram conduzidas em solução de NaCl 0,5 M (pH 2,2 e 5,5) e ácido cítrico 5 g/L + NaCl 0,5 M (pH 2,2 e 5,5) a 40°C para cupons abrasivos (1200 SiC), não pré-passivados, de AISI 304. Todas as medições foram realizadas em condições aeradas. Pelo menos 2 réplicas de cada grau e solução foram examinadas. A área total da superfície geométrica exposta dos cupons foi mantida constante (2,25 cm²) em 100 mL da solução de teste. Foi usada uma célula de três eletrodos, com o cupom como eletrodo de trabalho, um eletrodo de KCl saturado Ag/AgCl como eletrodo de referência e um fio de Pt como contraeletrodo. Durante a polarização, o potencial foi varrido anodicamente do OCP com uma taxa de varredura de 0,0005 V/s. A varredura reversa (em soluções sem cloreto) começou quando o potencial atingiu 1,3 V, voltando ao potencial inicial (ou seja, o OCP medido para o grau e solução específicos). Todos os dados são mostrados até que uma densidade de corrente de 160 μ A/cm² (0,0004 A) foi atingida.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os graus de aço inoxidável investigados atenderam aos requisitos da diretriz de teste CoE

Quantidades liberadas de Fe, Cr, Mn, Ni e Mo de tipos de aço inoxidável recebidos em ácido cítrico (5 g/L, pH 2,4) e água de torneira artificial (pH 7,5) são apresentadas nas Figuras 1 e 2. Partes dos dados aqui apresentados foram apresentados anteriormente pelos autores num breve relatório da indústria [25](#) e os dados para o grau AISI 201 (de um estudo anterior [13](#)) são incluídos para comparação. Todas as quantidades liberadas de metais dos graus investigados estavam bem abaixo dos seus limites de liberação específicos correspondentes em ambas as soluções de teste (Tabela 4).

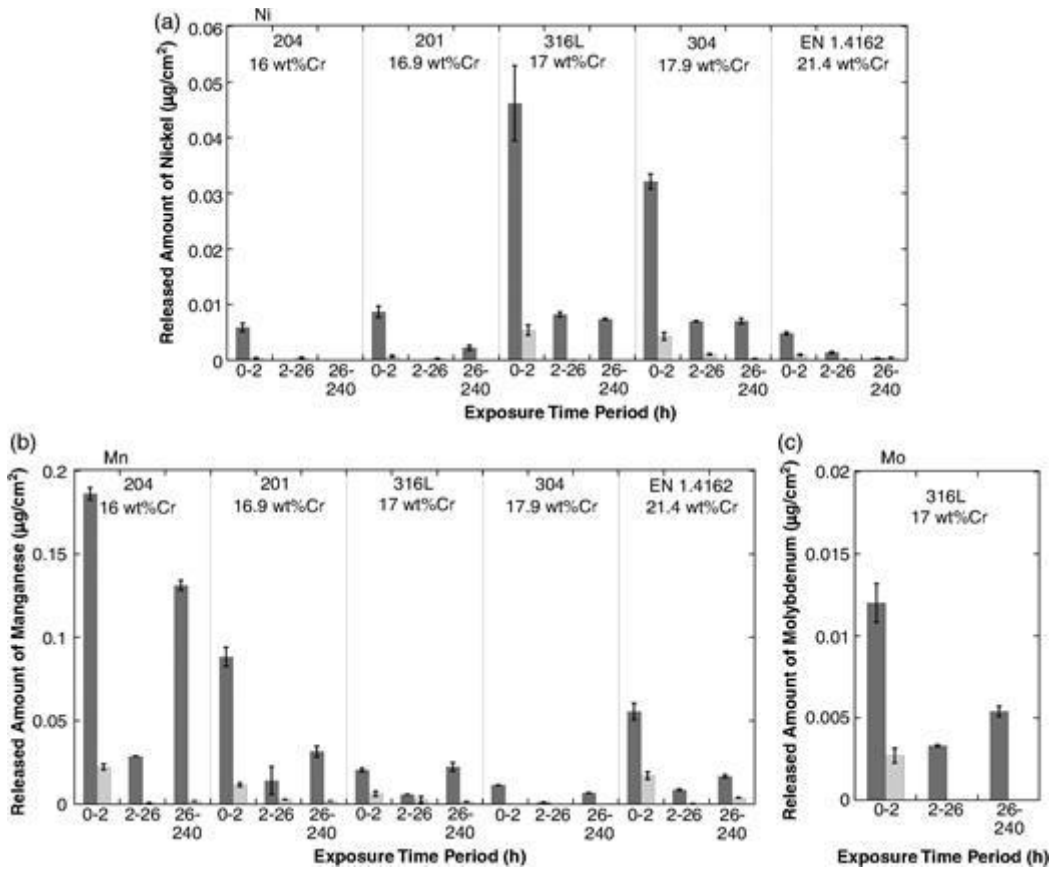
FIGURA 1.



Quantidades liberadas de (a) Fe e (b) Cr de diferentes graus de aço inoxidável (acabamento de superfície 2B ou 2D) em 5 g/L de ácido cítrico (pH 2,4) e água de torneira artificial (pH 7,5) após 2 h de exposição a 70 °C, seguido por 0, 24 e 238 h a 40

°C. Quantidades liberadas momentâneas são mostradas (0 h a 2 h, 2 h a 26 h e 26 h a 240 h). Quantidades liberadas de todos os metais em água de torneira artificial estavam próximas de seus limites de detecção correspondentes.

FIGURA 2.



Quantidades liberadas de (a) Ni, (b) Mn e (c) Mo de diferentes graus de aço inoxidável (acabamento de superfície 2B ou 2D) em 5 g/L de ácido cítrico (pH 2,4) e água de torneira artificial (pH 7,5) após 2 h de exposição a 70 °C, seguido por 0, 24 e 238 h a 40 °C. Quantidades liberadas momentâneas são mostradas (0 h a 2 h, 2 h a 26 h e 26 h a 240 h). Quantidades liberadas de todos os metais na água de torneira artificial estavam próximas de seus limites de detecção correspondentes.

TABELA 4

Quantidades liberadas de metais durante 0 h a 240 h a 70 °C (primeiras 2 h) seguido por 40 °C e durante 2 h a 240 h (primeiras 2 h excluídas) a 40 °C em 5 g/L de ácido cítrico (pH 2,4) em comparação com SRL ^{(A), (B)}

	Fe (mg/L)	Cr (mg/L)	Ni (mg/L)	Mn (mg/L)	Mo (mg/L)
SRL value	40	0.25	0.14	1.8	0.12
		0-240 h			
EN 1.4003	7.0	0.14		N/A	N/A
AISI 430	3.0	0.14			
AISI 204	2.2	0.18	0.0056	0.35	
AISI 201	1.8	0.14	0.011	0.13	
AISI 316L	1.6	0.13	0.062	0.049	0.021
AISI 304	1.6	0.21	0.046	0.020	N/A
EN 1.4162	1.6	0.19	0.0066	0.081	
		2-240 h			
EN 1.4003	0.47	0.037		N/A	N/A
AISI 430	0.84	0.055			
AISI 204	0.49	0.071	<LOD	0.16	
AISI 201	0.50	0.070	0.0023	0.046	
AISI 316L	0.39	0.046	0.016	0.028	0.0087
AISI 304	0.82	0.063	0.014	0.0081	N/A
EN 1.4162	0.15	0.074	0.0018	0.025	

^(a) For a surface area to solution volume ratio (loading) of 1 cm²/mL, as in this study, 1 mg/L corresponds to 1 µg/cm².

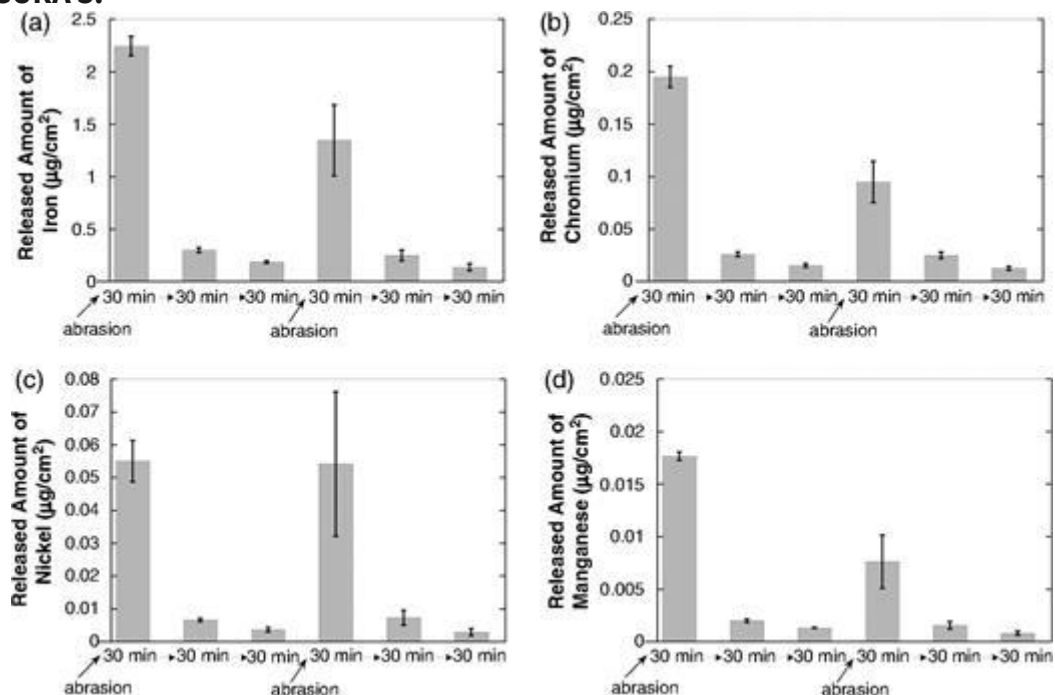
^(b) N/A: not tested, <LOD: below limit of detection.

As quantidades liberadas de metais, incluindo Mn e Ni, foram maiores na solução ácida de ácido cítrico (pH 2,4) em comparação com a solução de água da torneira (pH 7,5), o que era esperado. [13,19](#) A quantidade total de metais liberados de cada grau em ácido cítrico (Figuras 1 e 2) foi em todos os casos dominada pelo Fe liberado (80% a 98%), o que está de acordo com os achados da literatura em soluções semelhantes. [19](#) Espera-se que a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis aumente com o aumento do teor de cromo. [6](#) A quantidade total de metal liberado (Fe + Cr + Ni + Mn + Mo), dominado por Fe, diminuiu com o aumento do teor de cromo (Figura 1[a]). No entanto, esta tendência (liberação decrescente com o aumento do teor de cromo) não é verdadeira se os elementos de liga individuais forem observados separadamente (Figuras 1[b] e 2), para os quais nenhuma influência do teor de cromo pode ser observada para qualquer um dos os elementos de liga liberados. Essa descoberta é típica de aço inoxidável que não está corroendo ativamente. [19](#) Uma maior extensão de liberação de Mn ou Ni foi observada em ligas com maior teor de manganês ou níquel. Deve-se notar que a liberação de Mn ou Ni não é necessariamente governada pelo seu conteúdo a granel correspondente, conforme julgado pelos achados da literatura. [12, 19, 26](#) A Figura A2 (Apêndice) mostra a liberação de metal, normalizada para o conteúdo a granel. O Mn foi o elemento liberado preferencialmente, em comparação com seu conteúdo a granel, em ambas as soluções de teste para a maioria dos graus. A liberação preferencial de Mn em soluções contendo ácido cítrico e água foi demonstrada anteriormente para AISI 201. [13](#) Além disso, o Fe foi liberado preferencialmente em ácido cítrico (pH 2,4) de todos os tipos. A liberação preferencial de Fe dos aços inoxidáveis em condições passivas está de acordo com os achados da literatura. [19](#) O Fe liberado pode precipitar da solução a um pH de 7,5 em água artificial da torneira. [27-28](#) A liberação preferencial de Fe e Mn do óxido superficial do aço inoxidável pode ser explicada em parte por sua maior solubilidade de óxido em comparação com os óxidos de cromo [29-31](#) e em parte pela ausência de níquel no óxido superficial mais externo. [5, 19, 32](#)

Passivação de superfície melhorada de todos os tipos de aço inoxidável investigados durante a exposição em ácido cítrico resultou em quantidades reduzidas de metais liberados com o tempo. Nenhuma corrosão ativa foi evidente nas condições de exposição dadas

A maior proporção da quantidade total de metais liberados em ácido cítrico foi liberada durante as primeiras 2 h, seguida por quantidades liberadas diminuídas (Figuras 1 e 2), o que indica passivação da superfície (propriedades de barreira aumentadas do óxido superficial passivo). Para investigar se a passivação superficial aprimorada também ocorre durante o uso repetido de panelas e frigideiras em condições de ebulição, os AISI 304 e 316L foram expostos a repetidas imersões a 100°C por seis vezes durante 30 min. A superfície foi lixada com lã de aço inoxidável doméstica antes da primeira e quarta repetição. Os resultados são ilustrados na Figura 3 para o grau AISI 304 e na Figura A3 (Apêndice) para o grau AISI 316L. As quantidades de constituintes de liga liberados após exposição repetida também foram reduzidas (cerca de 10 vezes) para ambos os graus, o que indica passivação superficial em ácido cítrico nessas condições. Isto explicaria porque é que a extensão da libertação de metal de exposições subsequentes após a exposição após a abrasão é comparável, por exemplo, a 2ª e a 5ª exposição na Figura 3. Qualquer efeito da deposição de partículas da lã de aço inoxidável não pode ser excluído; no entanto, as superfícies foram completamente limpas após a abrasão. Os resultados são consistentes com os achados da literatura para os diferentes tipos de aço inoxidável que mostram uma redução na liberação de metal para exposições repetidas a diferentes simuladores de alimentos, [19](#) e um forte enriquecimento de cromo no óxido superficial após exposição em ácido cítrico. [13](#), [19](#), [20](#)

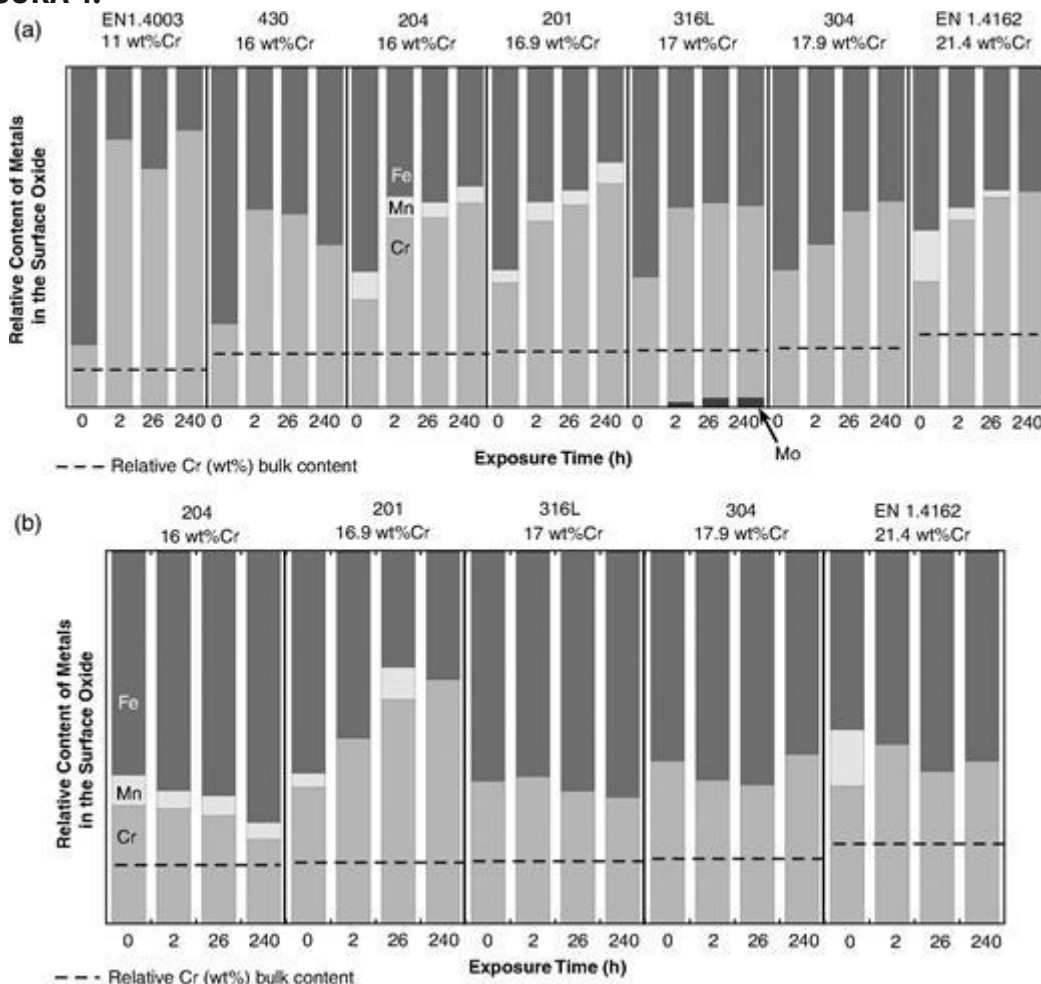
FIGURA 3.



Quantidade liberada de (a) Fe, (b) Cr, (c) Ni e (d) Mn após exposição repetida de aço inoxidável AISI 304 por seis exposições subsequentes de 30 minutos em 5 g/L de ácido cítrico (pH 2,4) a 100 °C. Todos os cupons foram desgastados com lã de aço inoxidável antes da primeira e quarta exposição na sequência.

A influência da exposição do aço inoxidável em ácido cítrico ou água de torneira artificial na composição de óxido da superfície mais externa é mostrada na Figura 4 por meio de descobertas de XPS. O cromo oxidado foi enriquecido com o tempo no óxido da superfície mais externa de todos os graus investigados após a exposição em ácido cítrico (Figura 4[a]), em concordância com outros estudos. [13](#)·[19](#)·[20](#) Nenhum efeito estatisticamente significativo foi observado para os graus quando expostos em água de torneira artificial, exceto para o grau AISI 201 (Figura 4[b]). Essas descobertas estão de acordo com os resultados do OCP (Figura 5) que mostram a passivação de diferentes graus (aumento do OCP com o tempo) após a exposição em ácido cítrico (pH 2,4), efeitos não observados em água de torneira artificial (investigados para o grau AISI 204, Figura 5[c]).

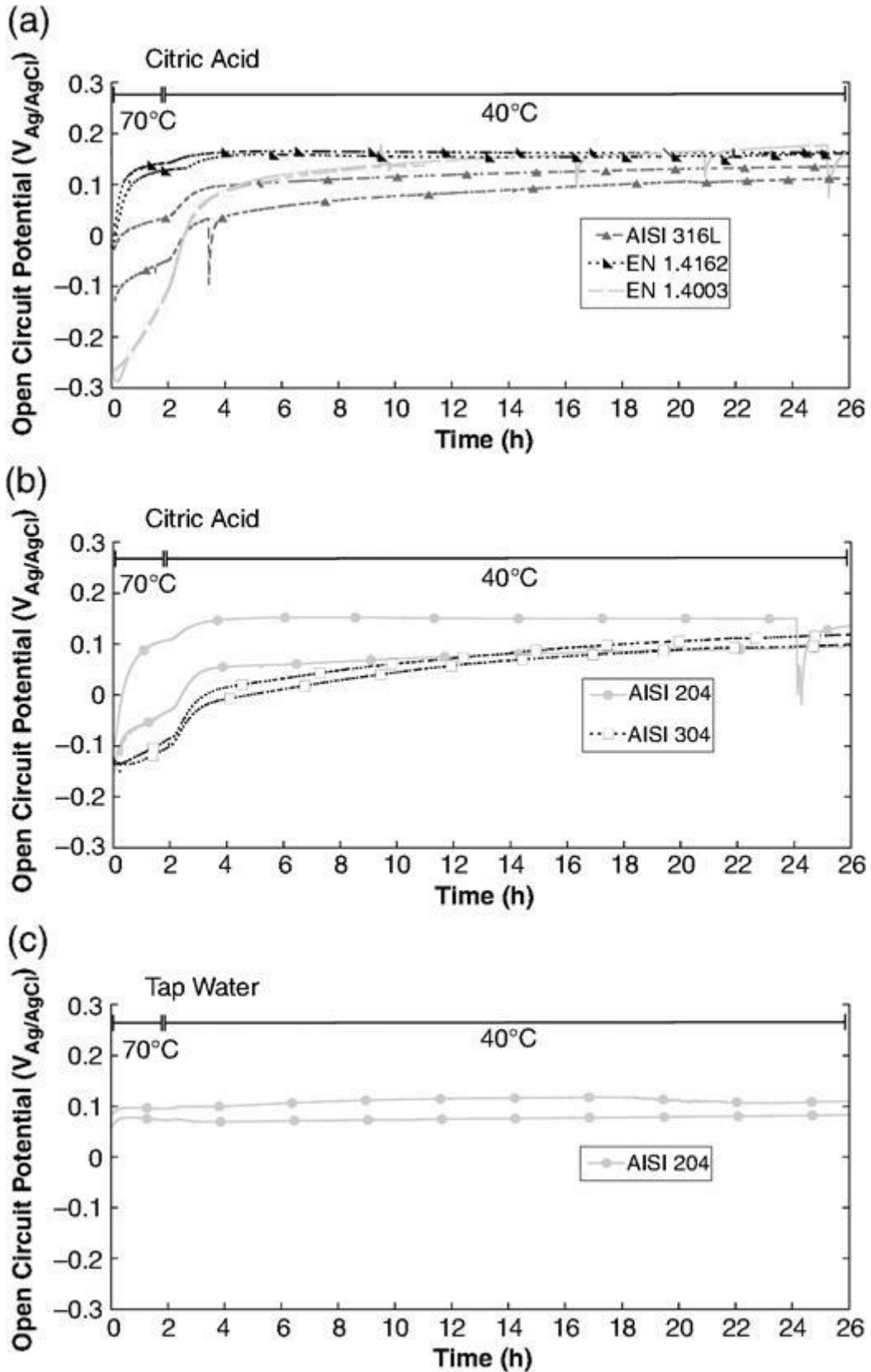
FIGURA 4.



Conteúdo de massa relativa de metais oxidados (estado de valência > 0) (% em peso) no óxido da superfície mais externa, medido por meio de XPS, de graus de aço inoxidável austenítico recebidos (AISI 201, 204, 316L e 304), um grau duplex magro (EN 1.4162) e graus ferríticos (EN 1.4003 e AISI 430 [expostos apenas ao ácido cítrico]) antes (mostrado como 0) e após a exposição (por 2, 26 e 240 h) em (a) ácido cítrico (5

g/L, pH 2,4) e (b) em água de torneira artificial (pH 7,5). Todas as exposições foram conduzidas a 70 °C durante as primeiras 2 h, seguidas por exposições a 40 °C durante os períodos de tempo restantes. Nenhum níquel oxidado foi observado no óxido da superfície mais externa.

FIGURA 5.



Medições de OCP de graus austeníticos (AISI 204, 304 e 316L), um grau duplex magro (EN 1.4162) e um grau ferrítico (EN 1.4003) expostos em (a) e (b) ácido cítrico (5 g/L, pH 2,4) ou (c) água de torneira artificial (pH 7,5, apenas para grau AISI 204) por 2 h a 70 °C seguido por 24 h a 40 °C. Duas medições replicadas foram realizadas para todos os graus e condições de exposição.

Passivação de superfície em ácido cítrico, expressa como a mudança na quantidade relativa de cromo oxidado em comparação com outros metais oxidados no óxido de superfície mais externo $[Cr_{ox} / (Cr_{ox} + Fe_{ox} + Ni_{ox} + Mn_{ox})]$ com o tempo (Figura 4[a]) foi mais pronunciada para o grau de menor resistência à corrosão EN 1.4003 (de aproximadamente 18,5% para 82% após 10 dias). A menor mudança, embora ainda substancial, foi observada para os graus austeníticos AISI 304 e 316L (de aproximadamente 40% para 60%), descobertas em concordância com sua mudança correspondente em OCP com o tempo (Figuras 5[a] e [b]). O enriquecimento de cromo no óxido de superfície do aço inoxidável com o tempo é geralmente esperado em soluções ácidas. [13](#), [19](#), [20](#) Uma passivação superficial mais rápida em ácido cítrico foi evidente para o grau AISI 316L em comparação com o AISI 304, que mostrou um enriquecimento mais gradual com o tempo (Figura 4[a]). Em concordância com outros estudos, [12](#) manganês oxidado foi observado apenas no óxido da superfície mais externa para graus com alto teor de manganês a granel. No caso do grau duplex de alto manganês EN 1.4162 (em ambas as soluções) e AISI 201 (em água da torneira), o manganês foi esgotado do óxido da superfície mais externa (Figura 4). Que o manganês pode ser esgotado do óxido da superfície para alguns graus e condições também foi observado em um estudo anterior sobre partículas AISI 316L atomizadas a gás em diferentes soluções de pH entre 4,5 e 6,5 (incluindo soluções de ácido cítrico). [33](#) Pode estar relacionado à baixa estabilidade química do óxido de manganês em soluções contendo ácido cítrico. [34](#) Em contraste, o molibdênio (presente no óxido de superfície do 316L) não foi esgotado, mas enriquecido em ácido cítrico (Figura 4[a]). O molibdênio foi encontrado anteriormente enriquecido na camada externa do óxido de superfície do aço inoxidável AISI 312L (UNS S31254). [35](#) O molibdênio oxidado é bastante insolúvel em pH 2,4, [36](#) o que pode explicar seu enriquecimento.

As investigações eletroquímicas (medições OCP), na Figura 5, mostram claramente que não ocorreu corrosão ativa ou corrosão estável para os tipos de aço inoxidável investigados, tanto em ácido cítrico quanto em água artificial da torneira. O grau ferrítico da EN 1.4003 (11% em peso de Cr), que liberou a maior quantidade de metais entre os graus (Figura 1), apresentou algumas ocasiões durante as quais o OCP foi repentinamente reduzido, seguido pelo seu subsequente aumento de volta ao mesmo nível (Figura 5[a]). Isto está possivelmente relacionado à dissolução de inclusões e, portanto, à repassivação de poços metaestáveis. O nível de OCP não é influenciado apenas pela extensão da passivação, mas também pelo estado de oxidação e pela presença de manganês no óxido superficial. [37](#) Isto pode contribuir para um OCP mais elevado para os graus que contêm manganês no óxido de superfície (AISI 204 e EN 1.4162 nas Figuras 5[a] e [b]).

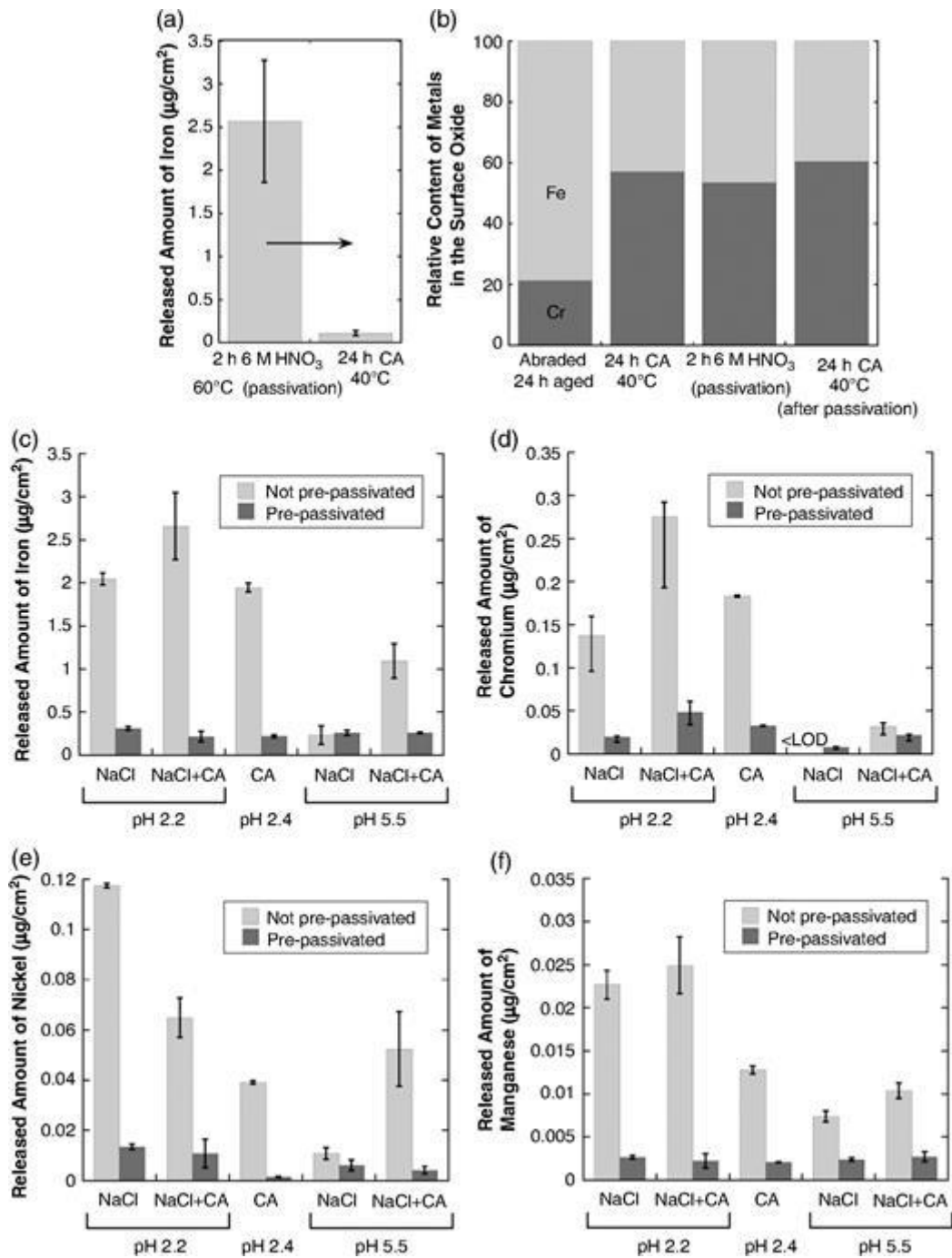
Considerando as quantidades totais de metais liberados (Figuras 1 e 2) e assumindo que os metais são liberados apenas a partir do óxido superficial mais externo (cf.

Apêndice), a quantidade total liberada de metais corresponderia a uma redução na espessura do óxido superficial entre 3,4 nm e 14 nm em ácido cítrico (pH 2,4) e menos de 0,1 nm em água artificial da torneira (pH 7,5) para todos os graus. Estes cálculos indicam que a quantidade total de metais liberados no ácido cítrico não pode originar-se apenas do óxido superficial com poucos nanômetros de espessura que já está presente na superfície antes da exposição, [4-5](#) e que o óxido superficial é continuamente reformado/alterado. Os resultados do OCP sugerem ainda que processos químicos, como a protonação, [19-27](#) são os mecanismos dominantes de liberação de metal no ácido cítrico em pH 2,4. A literatura sobre a liberação dependente do tempo de Fe do AISI 304 indica uma passivação mais lenta e maior liberação de Fe em ácido cítrico (5 g/L, 37°C) após períodos de exposição de até 1 semana [14](#) em comparação com resultados de exposições de até 10 d de acordo com o protocolo CoE (70°C/40°C) deste estudo. A razão está provavelmente relacionada com uma passivação mais rápida a uma temperatura mais elevada. De acordo com os resultados do OCP, os testes de corrosão acelerada por meio de medições de polarização dinâmica para graus abrasivos EN 1.4003, AISI 316L e EN 1.4162 em ácido cítrico de pH 2,4 não indicaram qualquer corrosão ativa ou corrosão por pites (Figura A5 no Apêndice).

A pré-passivação em ácido cítrico reduz a liberação de metal do aço inoxidável AISI 304 em soluções contendo cloretos e ácido cítrico

Para materiais com óxidos superficiais passivos, como aço inoxidável, cloretos em alimentos podem causar problemas como resultado de sua capacidade potencial de destruir localmente o óxido superficial passivo e induzir corrosão por pites se o grau incorreto tiver sido escolhido para uma aplicação específica. [21](#) A liberação de metal e o comportamento eletroquímico (OCP e potencial crítico de pites [CPP]) do grau comumente usado AISI 304 foram, portanto, investigados em soluções aquosas com alto teor de cloretos (0,5 M NaCl) com e sem ácido cítrico (5 g/L). O efeito do pH também foi investigado, pois isso afeta tanto a corrosão por pites quanto diferentes mecanismos de dissolução química. [19](#) Como o ácido cítrico tem um efeito de passivação de superfície, o efeito da pré-passivação em ácido cítrico (5 g/L, 2 h, 70 °C) também foi investigado. Os resultados são mostrados nas Figuras 6 e 7 e na Tabela 5. Na Figura 6, resultados anteriores sobre o efeito da passivação com ácido nítrico são incluídos para comparação. [14](#)

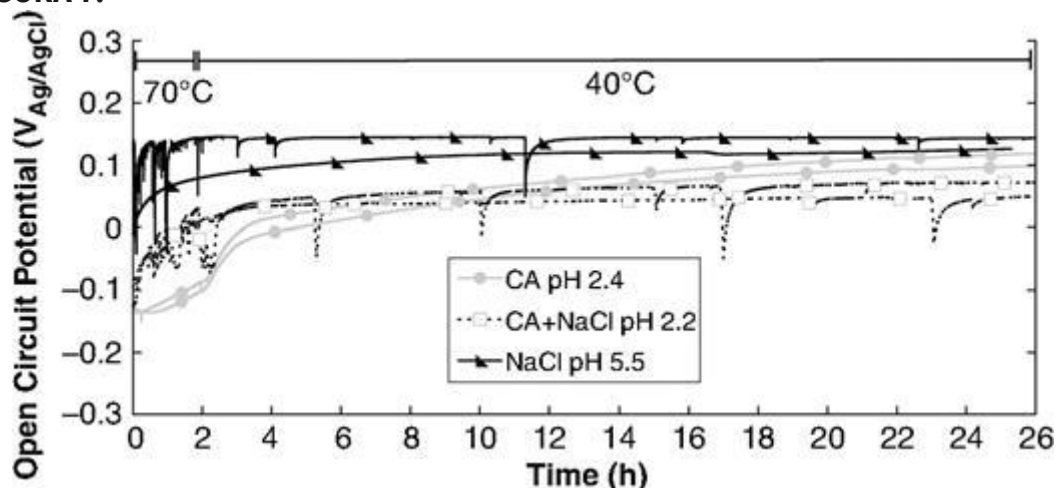
FIGURA 6.



(a) Quantidade liberada de Fe durante a passivação com ácido nítrico do AISI 304 desgastado (2 h, 6 M HNO_3 , 60°C) e durante a exposição subsequente a 5 g/L de ácido cítrico (pH 2,4) a 40°C por 24 h;¹⁴ (b) teor relativo correspondente de metais no óxido superficial;¹⁴ liberaram quantidades de metais (c) Fe, (d) Cr, (e) Ni e (f) Mn do aço inoxidável grau 304 em diferentes soluções: (i) NaCl 0,5 M (pH 2,2 e 5,5; denotado NaCl), (ii) 5 g/L de ácido cítrico (pH 2,4; denotado CA), e (iii) 0,5 M NaCl + 5 g/L de

ácido cítrico (pH 2,2 e 5,5; denotado NaCl + CA) por 2 h a 70°C seguido por 24 horas a 40°C. Isto é mostrado para cupons que não foram pré-passivados e cupons que foram primeiramente passivados em 5 g/L de ácido cítrico por 2 horas a 70°C, todos como recebidos (acabamento superficial 2B). A liberação de Ni dos cupons pré-passivados (e) ficou próxima dos limites de detecção. As barras de erro mostram o desvio padrão de amostras em triplicado e no caso de liberação de Cr em soluções contendo NaCl também o erro de superestimação (<30%) durante a análise.

FIGURA 7.



[Ver grandeBaixar slide](#)

OCP medido em solução de NaCl 0,5 M (pH 5,5), ácido cítrico 5 g/L (pH 2,4) e NaCl 0,5 M + ácido cítrico 5 g/L (pH 2,2). Medições duplicadas são mostradas para os cupons recebidos (não pré-passivados).

TABELA 5

Efeito do pH e da solução de teste no OCP medido (após aproximadamente 5 min) e no CPP medido de superfícies de aço inoxidável austenítico desgastado de grau AISI 304^(A)

Test Solution	OCP (V _{Ag/AgCl})	CPP (V _{Ag/AgCl})
0.5 M NaCl (pH 2.2)	-0.20±0.01	0.15±0.03
5 g/L citric acid + 0.5 M NaCl (pH 2.2)	-0.15±0.03	0.14±0.01
5 g/L citric acid (pH 2.4)	-0.15	none
0.5 M NaCl (pH 5.5)	0.17±0.15	0.19±0.09
5 g/L citric acid + 0.5 M NaCl (pH 5.5)	0.10±0.05	0.21±0.05

^(A) Presented data shows the mean and standard deviation of two replicates. The corresponding dynamic polarization curves are shown in Figure A6 (Appendix).

[Ver grande](#)

A pré-passivação em 5 g/L de ácido cítrico por 2 horas a 70°C resultou em uma redução (até 27 vezes) da extensão do metal liberado (Figuras 6[c] a [f]). Isto é comparável com uma passivação superficial em HNO₃ 6 M a 60°C durante 2 h para a qual a libertação de Fe foi reduzida para níveis ligeiramente mais baixos (Figura 6[a]). A exposição ao ácido cítrico e ao ácido nítrico resultou em forte enriquecimento de cromo do óxido de superfície (Figura 6[b]). A pré-passivação com ácido cítrico também resultou em maior reprodutibilidade entre cupons em

triplicado e em menor dependência da composição da solução e do pH em comparação com cupons que não foram pré-passivados (Figuras 6[c] a [f]). A presença de ácido cítrico foi mais importante para a liberação de Fe e Cr (presentes no óxido de superfície) em comparação com a liberação de Mn e Ni, que foram mais dependentes da presença de cloretos para cupons que não foram pré-passivados (Figuras 6[c] a [f]). Em contraste, a liberação de Fe e Mn não foi afetada pela composição da solução ou pH quando os cupons foram pré-passivados em ácido cítrico. Consistente com os cupons que não foram pré-passivados, a liberação de Cr foi ligeiramente maior em soluções contendo ácido cítrico, enquanto a liberação de Ni foi ligeiramente maior em soluções contendo NaCl para cupons pré-passivados (Figuras 6[d] e [e]). Quando o ácido cítrico foi adicionado a 0,5 M de NaCl, ou quando o pH foi reduzido, os níveis de metal liberado foram maiores e os valores de OCP menores para cupons que não foram pré-passivados (Figura 7 e Tabela 5). O efeito do pH na extensão da liberação de metal e resistência à corrosão para superfícies de aço inoxidável que não foram pré-passivadas é esperado. [19](#), [38](#), [39](#) A presença de ácido cítrico foi, como discutido anteriormente, mostrada para aumentar a quantidade de metais liberados para aço inoxidável que não foi pré-passivado tanto em pH 2,2 quanto em 5,5 como resultado de um efeito de passivação de superfície. [13](#), [14](#), [19](#), [20](#) Em 0,5 M de NaCl em pH 5,5, as quantidades liberadas de metais estavam abaixo do limite de detecção de Cr, e muito baixas para os outros elementos investigados (Figuras 6[c] a [f]). Consequentemente, esta solução foi a única solução para a qual a pré-passivação não resultou em uma redução geral da extensão da liberação de metal.

Os valores de OCP observados para as superfícies que não foram pré-passivadas foram menores em comparação com o CPP correspondente em cada solução (Figura A6 no Apêndice e Tabela 5). O CPP diminuiu com o pH reduzido e não foi afetado pela presença de ácido cítrico em pH 2,2 (nenhuma corrosão ocorreu em ácido cítrico quando os cloretos estavam ausentes). O CPP foi ligeiramente menor em ácido cítrico contendo cloreto de pH 2,2 em comparação com pH 5,5 (Figura A6 no Apêndice e Tabela 5). Nenhuma corrosão ativa foi observada em nenhuma solução, conforme julgado pela observação de que o OCP aumentou/estabilizou com o tempo e foi menor em comparação com o CPP. Os resultados de OCP para cupons que não foram pré-passivados mostraram alguns eventos de corrosão metaestáveis que ocorreram principalmente inicialmente (Figura 7). Tomando todas essas observações juntas, é provável que inclusões ricas em manganês sejam dissolvidas durante a etapa de pré-passivação ou durante a exposição inicial a soluções contendo ácido cítrico. Isso resulta em menos eventos de corrosão metaestáveis, maior reprodutibilidade, menor liberação geral de metal e menor influência da composição da solução e do pH.

Este estudo não consegue distinguir entre os efeitos da composição do aço inoxidável, a microestrutura, o teor de impurezas e a densidade e tamanho da inclusão na liberação de metal em soluções contendo ácido cítrico. Para abordar esse aspecto, estudos posteriores devem investigar o mesmo grau de teores de impurezas variáveis. Este estudo foi realizado em temperaturas estipuladas pela diretriz do protocolo CoE [22](#) e/ou pelo Decreto Italiano. [23](#) O efeito da temperatura deve ser investigado separadamente. Soluções contendo cloretos e ácido cítrico

foram abordadas neste estudo, mas apenas para duas condições de pH e em alta concentração de cloretos. Para avaliar os mecanismos de liberação de metal predominantes na presença de concentrações relevantes de ácido cítrico e cloretos em valores de pH relevantes para alimentos, estudos posteriores são necessários. Especula-se que os diferentes mecanismos envolvidos, como corrosão por pites, dissolução de inclusões, protonação e complexação de superfície, [19](#) podem ter diferentes dependências de pH e ter efeitos antagônicos ou sinérgicos no processo de liberação de metal de aços inoxidáveis.

CONCLUSÕES

Um novo protocolo de teste de aplicação alimentar europeu (protocolo CoE) usando ácido cítrico como simulador de alimentos foi publicado como um guia técnico em setembro de 2013 para garantir a segurança do uso de metais e ligas como artigos de contato com alimentos. Os objetivos deste estudo foram avaliar quantitativamente a extensão da liberação de metal de graus de aço inoxidável de diferentes microestruturas (graus austeníticos: AISI 201, 204, 304 e 316L; graus ferríticos: AISI 430 e EN 1.4003; e um grau duplex enxuto: EN 1.4162) em ácido cítrico (5 g/L, pH 2,4) e em água de torneira artificial (pH 7,5) seguindo o procedimento de teste do protocolo CoE, e avaliar como essas exposições influenciam a resistência à corrosão, propriedades passivas e composição do óxido de superfície. Os objetivos foram investigar ainda o efeito de exposições repetidas de superfícies de aço inoxidável em ácido cítrico em temperatura de ebulição e elucidar o efeito combinado de concentrações relativamente altas de cloreto (0,5 M NaCl) e ácido cítrico no processo de liberação de metal em dependência de pré-passivação. As seguintes conclusões principais foram tiradas:

- Exposições de graus de aço inoxidável de diferentes microestruturas (EN 1.4003, AISI 430, 204, 201, 304, 316L e EN 1.4162) em ácido cítrico ou água de torneira artificial por até 10 dias (a 70 °C por 2 h seguido de 40 °C pelo período de tempo restante) resultaram em níveis de liberação de metal mais baixos para todos os graus do que os limites de liberação específicos estipulados no protocolo CoE. Todos eles passaram no teste de conformidade.
- As quantidades liberadas de metais estavam próximas dos limites de detecção para todos os graus em água potável artificial.
- As exposições ao ácido cítrico aumentam inicialmente a liberação de metais do aço inoxidável, mas resultam no aumento da passivação da superfície e na redução da liberação de metal com o tempo, resultante do enriquecimento de cromo no óxido superficial passivo.
- A quantidade total de liberação de metal (dominada por Fe, >80%) em ácido cítrico (pH 2,4) diminuiu com o aumento do teor de liga em massa de cromo. Nenhuma correlação com o teor de massa de cromo foi evidente para quantidades liberadas de Cr, Ni, Mn ou Mo.
- Fe (em ácido cítrico) e Mn (em todas as soluções) foram preferencialmente liberados em solução a partir dos aços inoxidáveis. Ni foi liberado na menor extensão, em comparação com seu conteúdo de liga a granel.

- O uso repetido de aço inoxidável (esclarecido para AISI 304 e AISI 316L) em soluções de ácido cítrico a 100°C resultou em diminuição da quantidade de metais liberados com o tempo.
- Nenhuma corrosão ativa foi observada em qualquer solução. Eventos de corrosão metaestável ocorreram inicialmente para cupons que não foram pré-passivados em soluções contendo NaCl 0,5 M.
- 0,5 M NaCl induziu uma extensão muito baixa de liberação de metal (próximo aos limites de detecção) do grau AISI 304 em pH 5,5. Quando combinado com ácido cítrico (5 g/L) e em pH mais baixo (2,2), 0,5 M NaCl induziu uma extensão ligeiramente maior de liberação de metal em comparação com ácido cítrico (pH 2,4) sem NaCl para cupons que não foram pré-passivados. A pré-passivação reduziu amplamente essa dependência da solução.
- A pré-passivação reduz a liberação de metal em até 27 vezes do aço inoxidável AISI 304 em soluções contendo cloretos e/ou ácido cítrico em pH 2,2 a 5,5. Isso resulta ainda em uma alta reprodutibilidade dos dados de liberação observados. Etapas relevantes de pré-passivação, por exemplo, por 2 h na solução de teste como neste estudo, são, portanto, recomendadas para imitar com precisão o comportamento de liberação de metal do aço inoxidável em contato simulado com alimentos.

(1)

Os números UNS estão listados em *Metais e Ligas no Sistema Unificado de Numeração*, publicado pela Society of Automotive Engineers (SAE International) e co-patrocinado pela ASTM International.

†

Nome comercial.

AGRADECIMENTOS

O Fórum Internacional do Aço Inoxidável, na Bélgica, e Jernkontoret, na Suécia, são altamente reconhecidos pelo apoio financeiro e pelo fornecimento de cupons de aço inoxidável. Os membros da Team Stainless, especialmente o Dr. Jacques Charles, são altamente reconhecidos pelo apoio financeiro e pelas discussões valiosas.

REFERÊNCIAS

1.R. Adams,J. Vác. *Ciência. Tecnologia. A* 1(1983):p.12.

Google ScholarReferência cruzada

2.AJ Sedriks,*Corrosão de Aços Inoxidáveis*(Nova York, NY:John Wiley & Sons, Inc.,1996).

Google Scholar

3.N. Baddoo,J.Constr. *Aço Res.* 64(2008):p.1199.

Google ScholarReferência cruzada

4.EU. Olefjord,EU. Wegrelius,*Corros. Ciência.* 31(1990):p.89.

Google ScholarReferência cruzada

- 5.C.-OA Olsson,E. Landolt,Eletroquímica. Acta 48(2003):p.1093.
Google ScholarReferência cruzada
- 6.P. Chiclete,J. Eletroquímica de Estado Sólido. 6(2002):p.145.
Google ScholarReferência cruzada
- 7.B. Libra,J. Biomédica Mater. Res. A 102(2014):p.1595.
Google ScholarReferência cruzada PubMed
- 8.EU. Olefjord,B.-O. Elfstrom,Corrosão 38(1982):p.46.
Google ScholarReferência cruzada
- 9.T. Hanawa,S. Hiromoto,A. Yamamoto,E. Kuroda,E. Asami,Matéria. Trad. 43(2002):p.3088.
Google ScholarReferência cruzada
- 10.EU. Olefjord,Mater. Ciências Eng. 42(1980):p.161.
Google ScholarReferência cruzada
- 11.E. Asami,E. Hashimoto,Corros. Ciência. 19(1979):p.1007.
Google ScholarReferência cruzada
- 12.G. Herting,I. Odneval Wallinder,C. Leygraf,J. Meio Ambiente. Monit. 10(2008):p.1084.
Google ScholarReferência cruzada PubMed
- 13.N. Maziniano,I. Odneval Wallinder,E. Hedberg,J. Eng. de Alimentos. 145(2015):p.51.
Google ScholarReferência cruzada
- 14.E. Hedberg,MEU. Karlsson,E. Blomberg,I. Odneval Wallinder,E. Hedberg,Surf coloidal. B 122(2014):p.216.
Google ScholarReferência cruzada
- 15.E. Hedberg,N. Maziniano,I. Odneval Wallinder,Ciência Ambiental. Processo. Impacto. 15(2013):p.381.
Google ScholarReferência cruzada
- 16.G. Herting,E. Lindstrom,I. Odneval Wallinder,C. Leygraf,J. Eng. de Alimentos. 93(2009):p.23.
Google ScholarReferência cruzada
- 17.S. Principal,H.-H. Explosão de estrias,Corros. Ciência. 37(1995):p.43.
Google ScholarReferência cruzada
- 18.B. Elsener,A. Rossi,Matéria. Ciência. Fórum 192-194(1995):p.225.
Google ScholarReferência cruzada
- 19.Sim Hedberg,I. Odneval Wallinder,Biointerfases 11(2016):p.018901-1.
Google ScholarReferência cruzada
- 20.LV Kremer,“Melhorias na passivação usando formulações de ácido cítrico,” em Materiais para Dispositivos Médicos: Conferência de Materiais e Processos para Dispositivos Médicos,Ed. S. Srivastava-estado(Parque de Materiais, OH:ASM Internacional,2004),p.87.
Google Scholar
- 21.EM Jellesen,AA Rasmussen,LR Hilberto,Matéria. Corros. 57(2006):p.387.
Google ScholarReferência cruzada
- 22.S. Keitel,Metais e ligas usados em materiais e artigos de contato com alimentos, um guia prático para fabricantes e reguladores(Estrasburgo, França:concelho Europeu,2013).

Google Scholar

23. Decreto ministerial de 21/03/1973, "Condições de Higiene de Embalagens, Recipientes e Artigos Destinados a Entrar em Contato com Alimentos ou com Substâncias de Uso Humano," Itália, 1973.

24. DA Cabine, A. Thompson, B. Shahediano, *Apetite* 4(1983):p.301.

Google ScholarReferência cruzada PubMed

25. Sim Hedberg, N. Maziniano, I. Odneval Wallinder, "Testes de conformidade do aço inoxidável como material de contato com alimentos usando a diretriz de teste CoE", 2014.

Google Scholar

26. G. Herting, I. Odneval Wallinder, C. Leygraf, *Corros. Ciência.* 49(2007):p.103.

Google ScholarReferência cruzada

27. VOCÊ. Schwertmann, *Solo vegetal* 130(1991):p.1.

Google ScholarReferência cruzada

28. E. Hedberg, I. Odneval Wallinder, *Matéria. Corros.* 63(2012):p.481.

Google Scholar

29. MEU Essington, *Química do Solo e da Água – Uma Abordagem Integrativa* (Boca Raton, Flórida: CRC Imprensa LLC, 2004).

Google ScholarReferência cruzada

30. RF Carbonaro, BN Cinza, FC Cabeça branca, NO Pedra, *Geoquímica. Cosmoquímica. Acta* 72(2008):p.3241.

Google ScholarReferência cruzada

31. E. Zhang, N. Kallay, E. Matijevic, *Langmuir* 1(1985):p.201.

Google ScholarReferência cruzada

32. JE Castelo, JH Qiu, *Corros. Ciência.* 30(1990):p.429.

Google ScholarReferência cruzada

33. E. Hedberg, E. Hedberg, E. Liu, I. Odneval Wallinder, *Biometais* 24(2011):p.1099.

Google ScholarReferência cruzada PubMed

34. H. Stockmann-Juvala, E. Hedberg, NK Dinsa, DR Griffiths, PN Brooks, A. Zitting, I. Odneval Wallinder, T. Santonen, Zumbir. *Exp. Toxicol.* 32(2013):p.1137.

Google ScholarReferência cruzada PubMed

35. M. Uemura, T. Yamamoto, E. Fushimi, E. Aoki, E. Shimizu, H. Habazaki, *Corros. Ciência.* 51(2009):p.1554.

Google ScholarReferência cruzada

36. A. Morsdorf, I. Odneval Wallinder, Sim Hedberg, *Regulamento. Toxicol. Farmacêutico.* 72(2015):p.447.

Google ScholarReferência cruzada

37. E. Hedberg, M. Norell, P. Linhardt, H. Bergqvist, I. Odneval Wallinder, *Internacional J. Eletroquímica. Ciência.* 7(2012):p.11655.

Google Scholar

38. E. Okazaki, E. Goto, *Biomateriais* 26(2005):p.11.

Google ScholarReferência cruzada PubMed

39. N. Maziniano, I. Odneval Wallinder, E. Hedberg, *Corros. Ciência. Tecnologia.* 14(2015):p.166.

Google ScholarReferência cruzada

40. DIN 10531:2011-06, “Higiene Alimentar — Produção e Distribuição de Bebidas Quentes a Partir de Aparelhos de Bebidas Quentes — Requisitos de Higiene, Teste de Migração” (Berlim, Alemanha: Beuth, 2011).

41. G. Herting, “Bioacessibilidade de aços inoxidáveis — importância do volume e das características da superfície” (Ph.D. tese, Instituto Real de Tecnologia, 2008).

Google Scholar

42. G. Trettenhahn, A. Cobre, *Eletroquímica*. Acta 52(2007):p.2716.

Google Scholar Referência cruzada

43. V. Maurício, WP Yang, P. Marcos, J. *Eletroquímica*. Soc. 145(1998):p.909.

Google Scholar Referência cruzada

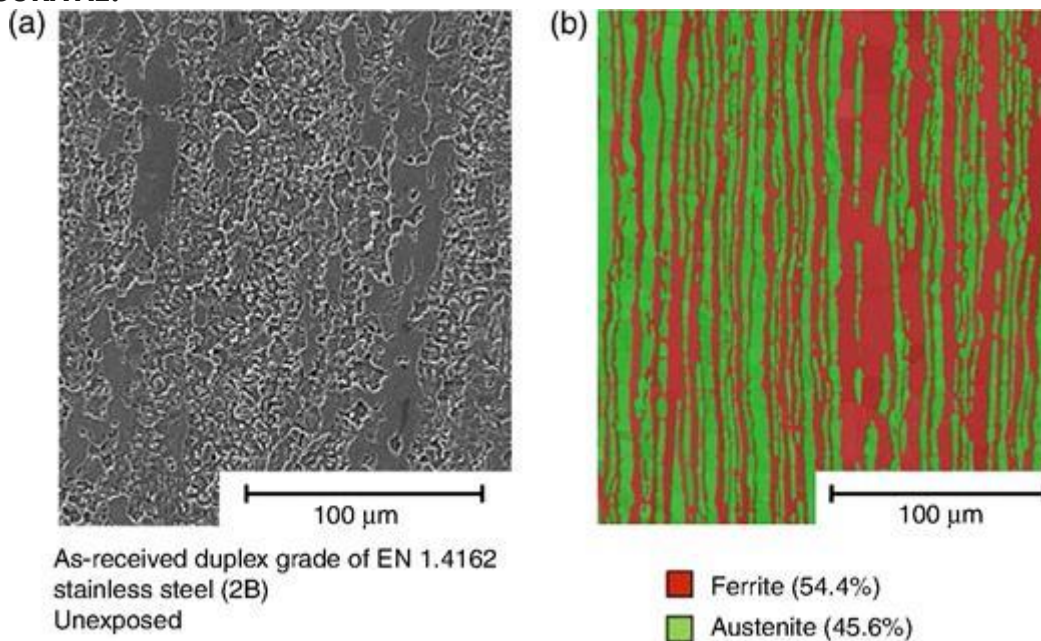
44. HP Leckie, Sua Alteza Uhlig, J. *Eletroquímica*. Soc. 113(1966):p.1262.

Google Scholar Referência cruzada

APÊNDICE

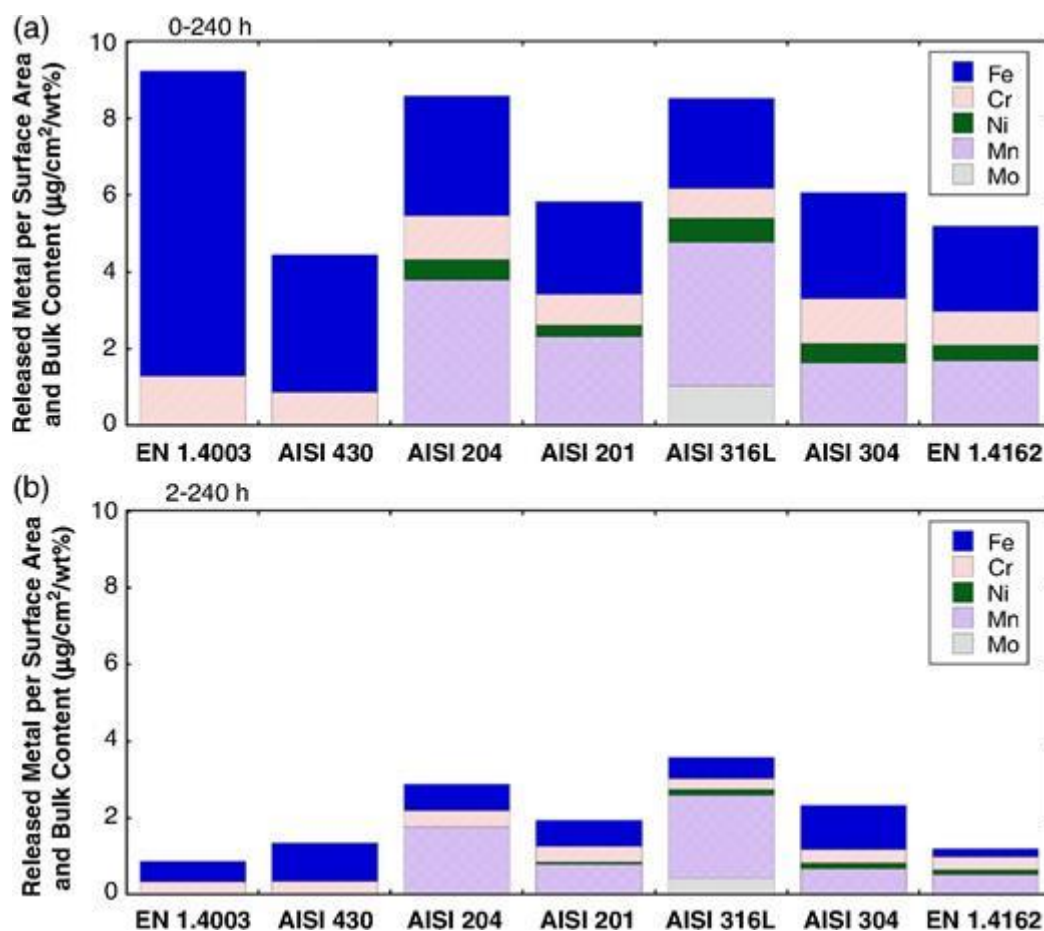
Cálculo da redução da espessura do óxido superficial correspondente à extensão da liberação do metal

FIGURA A1.



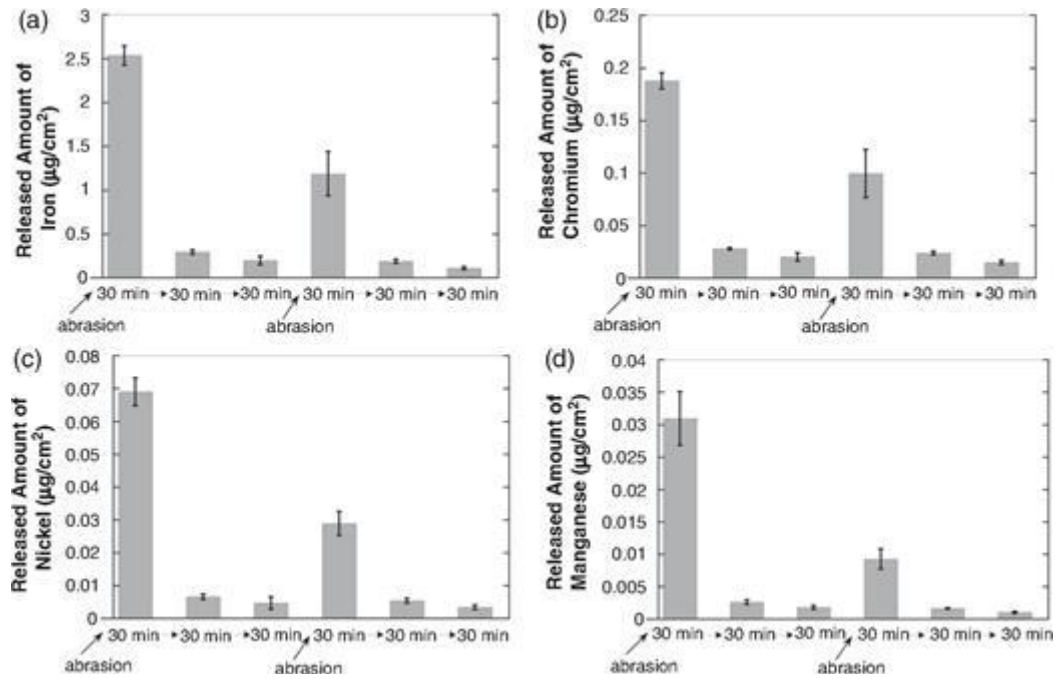
(a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura e (b) imagem de difração de elétrons retroespalhados de aço inoxidável duplex não exposto grau EN 1.4162 com acabamento de superfície 2B.

FIGURA A2.



Quantidades liberadas de Fe, Cr, Ni, Mn e Mo (a) e (b), normalizadas para a área de superfície e o conteúdo em massa (Tabela 1), em $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\%$ em peso, de diferentes graus de aço inoxidável (acabamento de superfície 2B ou 2D) em 5 g/L de ácido cítrico (pH 2,4) após 2 h de exposição a 70 °C seguido por 238 h a 40 °C. A liberação total é mostrada (0 h a 240 h, [a]) além da liberação total com a primeira liberação de 2 h subtraída (2 h a 240 h, [b]).

FIGURA A3.



Quantidade liberada de (a) Fe, (b) Cr, (c) Ni e (d) Mn após exposição repetida de aço inoxidável AISI 316L por seis exposições subsequentes de 30 min em ácido cítrico 5 g/L (pH 2,4) a 100°C. Todas as amostras foram abrasadas com lã de aço inoxidável antes da primeira e quarta exposição na sequência.

Premissas:

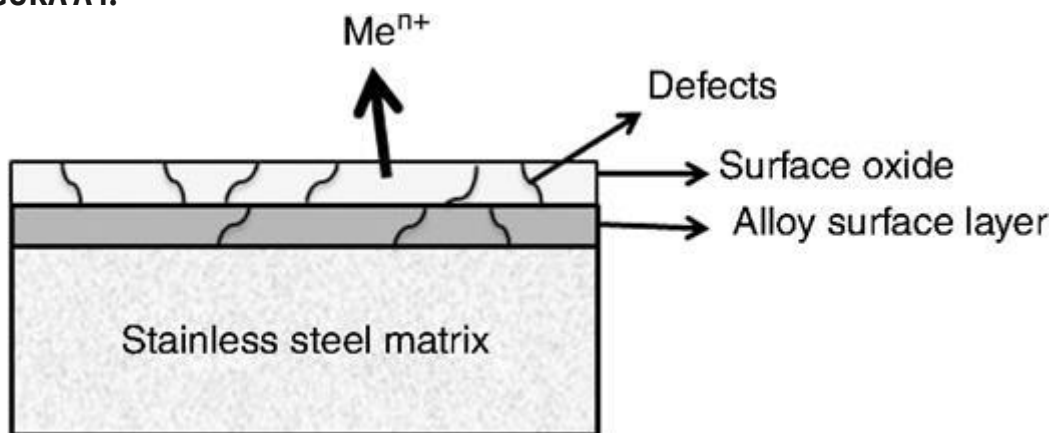
i. (eu)

Liberação de metal (Me^{n+}) apenas do óxido da superfície mais externa (Figura A4)

ii. (ii)

Sem corrosão

FIGURA A4.



Esquema do óxido superficial mais externo do aço inoxidável, inspirado em G. Herting. [41](#)

Com base nessas suposições e considerando a Equação (A1), é possível calcular a redução na espessura do óxido superficial (h) resultante do processo de liberação do metal.

$$\rho_{\text{surface oxide}} = \frac{m_{\text{released metals (Fe,Cr,Ni,Mn)}}}{V} \quad (\text{A1})$$

Na equação (A1), ρ é a densidade do óxido de superfície (g/cm^3), m é a massa total de metais liberados (g) e V é o volume do óxido de superfície (cm^3), que corresponde a uma área de superfície ($A, 1 \text{ cm}^2$) \times redução da espessura do óxido de superfície (h).

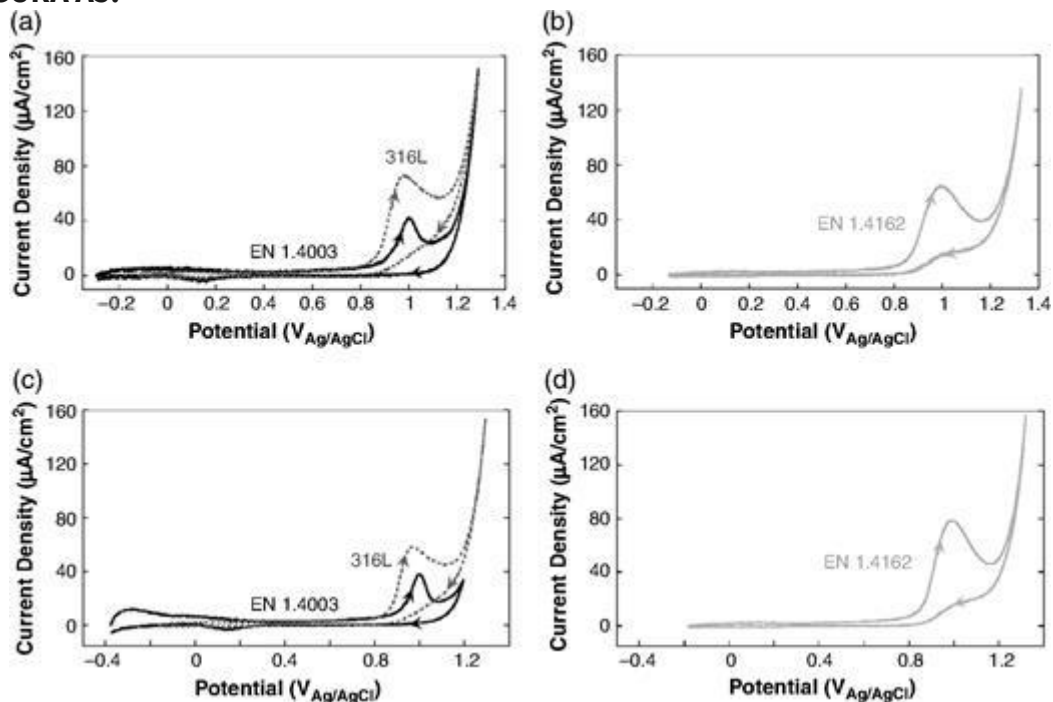
Assim, a redução da espessura do óxido superficial (h, em nm) para uma área de superfície de 1 cm^2 corresponde a:

$$h = \frac{m_{\text{released metals (Fe,Cr,Ni,Mn)}}}{\rho_{\text{surface oxide}} \times 1 \text{ cm}^2} \times 10^7 \quad (\text{A2})$$

A análise XPS mostra a presença de cromo, ferro e manganês oxidados no óxido superficial mais externo dos aços inoxidáveis investigados. Como a densidade ρ dos óxidos mencionados é muito semelhante ($\rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 5,22 \text{ g}/\text{cm}^3$, $\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 5,24 \text{ g}/\text{cm}^3$, e $\rho_{\text{MnO}_2} = 5,03 \text{ g}/\text{cm}^3$), a densidade do óxido predominante (Cr_2O_3) foi considerado como $\rho_{\text{óxido superficial}}$.

Tomando como exemplo o aço inoxidável EN 1.4003, que apresentou a maior quantidade de metais liberados em ácido cítrico (5 g/L, pH 2,4), a redução da espessura do óxido de superfície pode ser calculada usando uma densidade de óxido de superfície, $\rho_{\text{óxido de superfície}}$ de $5,22 \text{ g}/\text{cm}^3$ e a quantidade total de metais liberados de $7,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Assim, para uma área de superfície de 1 cm^2 , a massa liberada corresponde a $m = 7,1 \times 10^{-6} \text{ g}$. A redução calculada na espessura do óxido de superfície, h, então é igual a aproximadamente 14 nm.

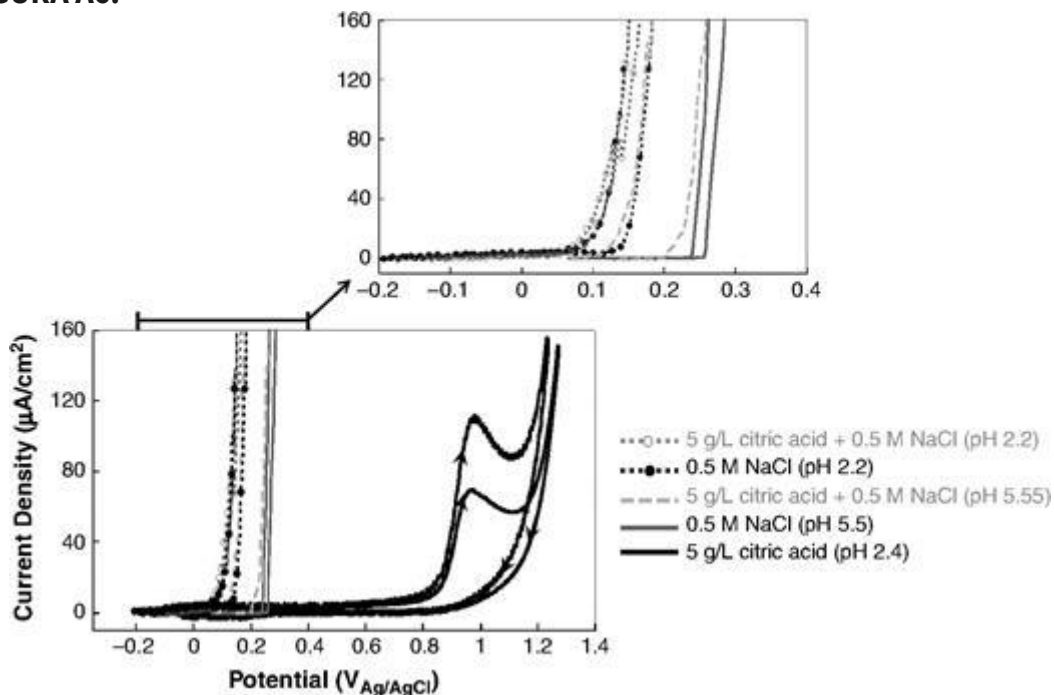
FIGURA A5.



Medições de polarização dinâmica (densidade de corrente vs. potencial) de cupons abrasivos de aços inoxidáveis ferríticos (EN 1.4003, esquerda), austeníticos (316L, esquerda) e duplex magro (EN 1.4162, direita) expostos em ácido cítrico (5 g/L, pH 2,4) a 40°C. A taxa de varredura foi definida para 0,5 mV/s. Duas réplicas de cada grau foram investigadas (superior e inferior).

O pico de corrente em 1 V_{Ag/AgCl} deriva muito provavelmente da formação de complexos Fe(III)-citrato (0,9 V_{Ag/AgCl} a 1,2 V_{Ag/AgCl}) ou da decomposição anódica do ácido cítrico (1 V_{Ag/AgCl} a 1,1 V_{Ag/AgCl}).⁴² Também pode ser explicado por um espessamento do óxido de superfície passivo (a aproximadamente 0,9 V_{Ag/AgCl}),⁴²⁻⁴³ a oxidação transpassiva de Cr(III) (acima de 0,8 V_{Ag/AgCl}),⁴⁴ e a formação de um complexo cítrico solúvel resultante da dissolução transpassiva de metais (a aproximadamente 1,1 V_{Ag/AgCl} a 1,2 V_{Ag/AgCl}).⁴² Em potenciais que excedem 1,2 V, a corrente aumentou como resultado da evolução de oxigênio. Nenhuma histerese foi vista durante a varredura reversa para qualquer um dos graus, indicativo de ausência de corrosão por pites. O grau ferrítico EN 1.4003 mostrou um pico de corrente catódica em aproximadamente 0,12 V_{Ag/AgCl}, que pode ser causado pela redução da camada de óxido de ferro formada durante a polarização anódica anterior da superfície.⁴²

FIGURA A6.



Medições de polarização potenciodinâmica (densidade de corrente vs. potencial) (taxa de varredura de 0,5 mV/s) de cupons de aço inoxidável desgastados e envelhecidos de grau AISI 304 em soluções de NaCl 0,5 M (pH de 2,2 e 5,5), NaCl 0,5 M + 5 g/L de ácido cítrico (pH de 2,2 e 5,6) ou 5 g/L de ácido cítrico (pH 2,4). Medições duplicadas são mostradas para cada solução.