

Análise de resistência à corrosão de agulhas de aço inoxidável 316L utilizadas no envase de vacinas

Corrosion resistance analysis of 316L stainless steel needles used in vaccine packaging

Natieli de Oliveira Souza¹, Sandra Raquel Kunst¹ , Luana Góes Soares¹ , Ana Luiza Ziulkoski¹, Eduardo Luís Schneider², Cláudia Trindade Oliveira¹

¹Universidade Feevale. Novo Hamburgo, RS, Brasil.

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Porto Alegre, RS, Brasil.

e-mail: cadastro@teksul.ind.br, tessaro.sandra@gmail.com, lugoessouares@gmail.com, analuiza@feevale.br, prof.eduardo@ufrgs.br, cto@feevale.br

RESUMO

A fabricação e o envase de vacinas tornaram-se primordiais no cenário mundial em função do ressurgimento da pandemia da COVID-19 desde 2020. O processo de obtenção da vacina vai desde estudos laboratoriais até o seu armazenamento em tanques reservatórios de produto. Para tanto, a vacina passa por bombas de envase e mangueiras sanitárias, até o envase efetivo nos frascos e ampolas por meio de agulhas de envase. No entanto, as mesmas são desenvolvidas em aço inoxidável 316L, que quando exposto a líquidos estagnados ou em movimento podem corroer e contaminar o fármaco. Nesse contexto, esse trabalho tem como objetivo avaliar se existe contaminação química das agulhas fornecidas pela Empresa Teksul Soluções em Envase. Para tanto, 21 agulhas de envase foram imersas em excipientes, com propriedades físico-químicas que se equivalem à vacina, durante 0, 35, 63 e 94 dias. Os excipientes foram avaliados quanto ao pH e por absorção atômica, enquanto as agulhas foram avaliadas por análise de perda e ganho de massa, análises microscópicas obtidas ao MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) e testes eletroquímicos de corrosão. Os resultados mostraram que o aumento do tempo de imersão das agulhas de envase favoreceu a formação de uma camada passiva com propriedades de resistência à corrosão.

Palavras-chave: Aço inoxidável 316L; Corrosão; Excipientes.

ABSTRACT

The manufacturing and packaging of vaccines have become essential on the global stage due to the resurgence of the COVID-19 pandemic since 2020. The process of obtaining the vaccine ranges from laboratory studies to its storage in product reservoir tanks. To do so, the vaccine passes through filling pumps and sanitary hoses, until it is effectively filled into vials and ampoules using filling needles. However, they are developed in 316L stainless steel, which when exposed to stagnant or moving liquids can corrode and contaminate the drug. In this context, this work aims to evaluate whether there is chemical contamination of the needles supplied by the company Teksul Soluções em Envase. To this end, 21 filling needles were immersed in excipients, with physico-chemical properties that are equivalent to the vaccine, for 0, 35, 63 and 94 days. The excipients were evaluated for pH and atomic absorption, while the needles were evaluated by mass loss and gain analysis, microscopic analyzes obtained using SEM (Scanning Electron Microscope) and electrochemical corrosion tests. The results showed that increasing the immersion time of the filling needles favored the formation of a passive layer with corrosion resistance properties.

Keywords: 316L stainless steel; Corrosion; Excipients.

1. INTRODUÇÃO

O aço inoxidável caracteriza-se dentre os atributos mais significativos a resistência mecânica, facilidade de limpeza e baixa rugosidade superficial, facilidade de conformação, aparência higiênica, facilidade de união de grãos, resistência a elevadas temperaturas e também a temperaturas criogênicas e as variações das mesmas, acabamentos superficiais, relação custo-benefício, além de ser um material reciclável [1]. Além das características gerais dos aços inoxidáveis o 316L apresenta maior resistência à corrosão intergranular comparado a outras ligas [2].

Devido a sua alta resistência à corrosão e propriedades mecânicas superiores a outros materiais o aço inoxidável 316L é considerado o material mais adequado na aplicação das indústrias farmacêuticas e alimentícias, devido as exigências cruciais na produção que podem ser encontradas no 316L, como pureza, padrões de qualidade elevados e higiene, que evitam corrosão e contaminação que podem ser prejudiciais aos produtos finais [3]. Além disso, os aços inoxidáveis são os mais utilizados na escala industrial, pois na maioria das vezes são colocados em superfícies expostas à atmosfera, imersão em líquidos, além de serem utilizados em equipamentos que podem romper a camada de película passiva [4].

Para utilização na área farmacêutica, mesmo o AISI 316L sendo um material que não é propício à corrosão como os aços carbono, pode corroer e ser deteriorado quando submetido a algumas situações específicas, podendo reagir de maneiras distintas dependendo do tipo de exposição e ambiente onde são dispostos. Para isso a sua escolha é minuciosa, sua fabricação cuidadosa e os acabamentos aplicados adequados ao processo onde serão utilizados, para se evitar o risco de ferrugem e corrosão [5, 6].

O estudo de LODHI *et al.* [7] mostrou a resistência à corrosão do aço inoxidável 316L obtido por manufatura aditiva (AM 316L SS) e forjado (316L SS), concluindo que quando submetidos a meio NaCl 0,9 M, ambas as amostras apresentaram potencial de ruptura menor do que no soro fisiológico e PBS (solução salina de fosfato), demonstrando que o aço inoxidável é propenso a corrosão por pite em meio contendo Cl⁻. Quando a concentração de cloretos metálicos no filme de óxido aumenta em relação à óxido metálico, pode haver ruptura do filme de óxido passivo e o pite estável é nucleado. No geral, as amostras AM 316L SS tiveram um potencial de quebra muito maior em NaCl 0,9 M quando em comparação com a amostra forjada 316L SS. Neste sentido, este trabalho tem por objetivo avaliar a existência de corrosão nas agulhas desenvolvidas em aço inoxidável 316L destinadas aos laboratórios responsáveis pelo envase de vacinas.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Foram utilizadas 40 agulhas de envase como amostras sendo estas preparadas em aço inoxidável 316L pela indústria Teksul Soluções em Envase e disponibilizadas já prontas. Já a solução excipiente utilizada para a avaliação das propriedades físico-químicas simulando a vacina da COVID-19 foi de Sulfato de Magnésio 50%.

Deste modo 21 agulhas de envase foram submetidas a imersão no excipiente (MgSO₄ 50%) em 3 recipientes diferentes durante o período de 35, 63 e 94 dias. Os excipientes foram avaliados quanto ao pH e por absorção atômica, enquanto as agulhas foram avaliadas por análise de perda e ganho de massa, análises morfológicas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e testes eletroquímicos de corrosão por meio de polarização potenciodinâmica.

2.1. Preparação das agulhas

Para a realização deste trabalho, a empresa Teksul desenvolveu 40 agulhas de envase em aço inoxidável 316L, testado e aprovado, conforme Tabela 1 da análise química realizada na barra redonda utilizada para usinagem da ponteira das agulhas (PA) e do tubo capilar utilizado para o corpo das agulhas (CA).

Os materiais foram então submetidos aos procedimentos internos de usinagem na empresa como, corte, torneamento, soldagem à laser, e preparadas para receber o processo de acabamento completo, após passaram pelo processo de gravação sendo numeradas de 1 a 40.

Tabela 1: Composição química do material utilizado na usinagem das agulhas de envase.

ESPECIFICAÇÃO AISI 316L	C % 0,030 MÁX.	Mn % 2,0 MÁX.	S % 0,030 MÁX.	CR % 16,0/18,0	Ni % 10,0/14,0	MO % 2,0/3,0	Fe %	OUTROS %
Material PA	0,029	1,100	0,00006	16,260	10,380	2,010	69,710	0,51094
Material CA	0,021	0,830	0,007	16,240	10,190	2,000	70,000	0,712

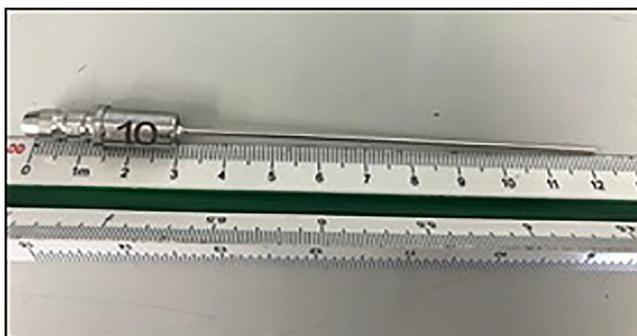


Figura 1: Medição das agulhas de envase.

Tabela 2: Identificação das agulhas imersas.

RECIPIENTE 01	RECIPIENTE 02	RECIPIENTE 03
T35	T63	T94
1	8	15
2	9	16
3	10	17
4	11	18
5	12	19
6	13	20
7	14	21

T* – Tempo de imersão de agulhas no excipiente (T35 = 35 dias de imersão, T63 dias de imersão, T94 = 94 dias de imersão).

As agulhas de envase foram pesadas individualmente em balança analítica modelo AR214, e posteriormente medidas individualmente com uma régua tradicional, conforme Figura 1, apresentando uma média de comprimento de 122,075 mm e desvio padrão de 0,4116 e por fim lavadas com água corrente, água ultrapura (obtida por osmose reversa) e ambientadas com o próprio Sulfato de Magnésio 50%, excipiente onde foram imersas.

Os recipientes que foram utilizados para armazenamento e imersão das agulhas de envase no excipiente foram lavados com água corrente, água ultrapura (obtida por osmose reversa) e ambientadas com o próprio Sulfato de Magnésio 50%.

O excipiente passou pela medição de pH e uma amostra de 150 mL foi encaminhada para absorção atômica. Posterior a isto, foram separados 3 recipientes de 500 mL do excipiente, onde as agulhas de envase foram imersas a cada 7 agulhas por recipiente conforme Tabela 2, o restante das agulhas não foi submetido a imersão.

Após a imersão das agulhas os recipientes âmbar foram fechados com plástico filme, identificados e armazenados em lugar seco e escuro.

2.2. Caracterização das amostras

Foram analisados o pH do excipiente. Para esta análise foram utilizados os indicadores ácidos-bases, que são substâncias naturais ou sintéticas que mudam de cor na presença de soluções ácidas e básicas e em diferentes faixas de pH, utilizando o modelo de indicador universal, que apresenta cores distintas para cada valor de pH.

A análise de absorção atômica foi realizada nas amostras do excipiente (Sulfato de Magnésio 50%). O equipamento utilizado foi da marca AAS – Atomic Absorption Spectrometry e após submetidas a imersão das agulhas de envase.

A análise de perda e ganho de massa foi realizada por meio de pesagem individual das agulhas de envase, conforme suas identificações numéricas em balança analítica modelo AR214 antes e após serem imersas no excipiente (Sulfato de Magnésio 50%).

Foram realizados testes eletroquímicos por meio de polarização potenciodinâmica utilizando o equipamento potenciostato da marca AUTOLAB, modelo PGSTAT 302, as agulhas de envase, de aço inoxidável 316L foram utilizadas como eletrodo de trabalho, a platina como contra eletrodo e o calomelano saturado como eletrodo de referência. As propriedades anticorrosivas das agulhas foram testadas no próprio eletrólito do excipiente, onde o comportamento eletroquímico das agulhas foi avaliado por meio de análise eletroquímica de polarização potenciodinâmica. Para isso, foi utilizado a varredura de 1 mV/s iniciando em -200 mV até +400 mV com relação ao potencial de circuito aberto.

Para a caracterização morfológica das agulhas de envase e corrosão se houver, foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca Jeol, modelo JSM-6510LV Scanning Electron Microscope. As agulhas foram metalizadas com fino filme de ouro e analisadas em vista de topo ao MEV.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Absorção atômica e pH

A Tabela 3 mostra os valores de composição química e de pH do excipiente, sem e com a imersão de agulhas, obtidos em intervalos aproximados de 30 dias por um período de 94 dias.

De acordo com a Tabela 3, observa-se mudança do pH do excipiente para valores mais negativos com o tempo, passando de neutro para ácido. No entanto, o excipiente, com imersão de agulhas reduziu o pH para valores mais negativos de 6,5 (excipiente em T0) para 5, enquanto o excipiente sem imersão das agulhas de envase reduziu o valor para 5,5. Esse comportamento pode estar relacionado com os elementos que compõem as agulhas de envase. De acordo com a Tabela 3, os valores de Cr (cromo), Fe (ferro) e Ni (níquel) no excipiente sem imersão de agulhas (T0) contém valores acima do Limite de Quantificação (LQ*) da técnica. Isso indica que o excipiente é composto pelos elementos químicos Cr, Fe e Ni, que são os mesmos elementos que compõem as agulhas de envase, conforme pode ser observado na Tabela 3. Com a imersão das agulhas de envase no excipiente, se observam variações nas quantidades dos elementos químicos presentes no excipiente.

Nesse caso, a mudança de pH no excipiente em função do metal imerso, depende das reações que ocorrem na superfície do metal. Assim, as reações de redução do oxigênio no excipiente podem induzir à formação de produtos de corrosão, os quais podem diminuir o pH por um efeito de hidrólise. No caso de pH 5,0, considerado moderadamente ácido, pode ocorrer corrosão uniforme na superfície do metal, o que aumentaria a chance de o pH continuar reduzindo [8]. Para valores de pH entre 4 e 10, a taxa de corrosão independe do pH e depende somente da rapidez com que o oxigênio difunde para a superfície metálica [9].

Para melhor entendimento dos valores apresentados na Tabela 3, foi elaborada a Tabela 4, contendo a variação de massa dos elementos químicos e seu percentual no excipiente. Para tanto, os valores de variação de massa e percentual foram calculados pela diferença dos valores do tempo medido por T0 da Tabela 3.

Após 35 dias de imersão das agulhas no excipiente, observa-se aumento do percentual de Cr em 12%, o que pode estar relacionado com a dissolução do cromo das agulhas passando para o excipiente. De acordo com DIAS e CÂNDIDO [10], em aços inoxidáveis há a formação de um filme que age como camada protetora que reduz drasticamente a possível transferência de íons metálicos do metal para o meio onde estão expostos, protegendo contra os ataques corrosivos. Isso ocorre devido ao cromo que forma a camada passiva. No entanto, essa camada passiva pode romper-se devido a um processo de dissolução quando imersa em meio contendo cloreto.

Além disso, maiores ou menores proporções dos elementos de liga podem afetar a camada de passivação. Sabe-se que o aço inoxidável mantém a camada passiva quando seco em presença de oxigênio [11]. Neste caso,

Tabela 3: Medição de pH e quantificação de elementos químicos do excipiente.

		T0*	T35*	T63*	T94*
pH do Excipiente	sem imersão de agulhas	6,5	5,5	5,5	5,5
	com imersão de agulhas		5,0	5,0	5,0
Especificação do Excipiente	Cr (mg L ⁻¹)	0,057	0,064	< LQ*	0,053
	Fe (mg L ⁻¹)	0,463	0,456	0,477	0,601
	Ni (mg L ⁻¹)	0,325	0,396	0,290	0,496

LQ* – Limite de quantificação (Cr = 0,05, Fe = 0,1 e Ni = 0,07).

T* – Tempo de imersão de agulhas no excipiente (T0 = sem imersão; T35 = 35 dias de imersão, T63 = dias de imersão, T94 = 94 dias de imersão).

Tabela 4: Variação de massa e percentual dos elementos químicos do excipiente (mg L^{-1} e %).

	VARIAÇÃO DE MASSA (mg L^{-1})	PERCENTUAL (%)	VARIAÇÃO DE MASSA (mg L^{-1})	PERCENTUAL (%)	VARIAÇÃO DE MASSA (mg L^{-1})	PERCENTUAL (%)
Elementos químicos do excipiente	T35-T0* (Tab.4)	T35-T0* (Tab.4)	T63 -T0* (Tab.4)	T63 -T0* (Tab.4)	T94 -T0* (Tab.4)	T94 -T0* (Tab.4)
Cr	0,007	12,281	<LQ*	<LQ*	-0,004	-7,018
Fe	-0,007	-1,512	0,014	3,024	0,138	29,806
Ni	0,071	21,846	-0,035	-10,769	0,171	52,615

LQ* – Limite de quantificação (Cr = 0,05, Fe = 0,1 e Ni = 0,07).

T* – Tempo de imersão de agulhas no excipiente (T0 = sem imersão; T35 = 35 dias de imersão, T63 = dias de imersão, T94 = 94 dias de imersão).

o aumento do cromo no excipiente pode ser devido à imersão das agulhas e suas consequentes dissoluções da camada passiva com o tempo de imersão.

Em 63 dias de imersão a quantidade de cromo apresentada no excipiente fica abaixo do Limite de Quantificação (LQ*) da técnica, o que impede a sua quantificação. Porém, após 94 dias, observa-se diminuição da quantidade de cromo, apresentando queda de 7% comparado ao excipiente sem imersão de agulhas. Após 94 dias de imersão, é possível que a camada passiva bastante fina e instável, tenha se estabilizado, acompanhando a estabilidade do pH.

No entanto de acordo com DIAS e CÂNDIDO [10], no estudo sobre o efeito da acidez na estabilidade da camada passiva de aços inoxidáveis (304, 316L, 444 e um duplex do tipo “SAF 2205”) em soluções contendo íons cloretos (1 M NaCl e acidificadas com 1 M HCl), a camada passiva pode ter se tornado instável, o que seria uma provável explicação para o aumento e diminuição da quantidade de cromo com o tempo de imersão.

No caso do Ferro (Fe) observa-se comportamento inverso ao Cr, com diminuição e aumento das quantidades com o tempo de imersão. Em 35 dias, houve diminuição de 1,5% de Fe, enquanto que em 63 e 94 dias de imersão houve aumento de 3 e 29%, respectivamente. De acordo com CARBÓ [12], quando metais ou ligas diferentes estão em contato com uma determinada solução aquosa, (eletrólito), forma-se um par galvânico, ocasionando uma possível corrosão galvânica. Neste caso, de acordo com a Tabela de Potenciais de Eletrodos Padrão em Solução Ácida [13], conforme a literatura [13], o potencial de eletrodo padrão do cromo (+ 0,740 V) é mais nobre que o do ferro (+ 0,440 V). Portanto, a corrosão é sempre favorecida no elemento mais ativo, que neste caso é o Ferro (chamado de ânodo), com a proteção do metal mais nobre, o Cromo (chamado cátodo). Isso justificaria a diminuição do Cromo e aumento do Ferro, ficando então protegido. Sendo assim com a dissolução do Cr para a solução, os íons Fe tendem a se reduzir (ganhando elétrons), migrando para o aço inoxidável, o que justificaria o aumento observado.

Já o Ni apresentou um aumento de 21% no excipiente após 35 dias de imersão, seguido de queda de 10% após 63 dias e em 94 dias retornando a um aumento de 52% quando comparado ao excipiente inicial, antes da imersão das agulhas.

A resistência à corrosão dos implantes de aço inoxidável é crucial para garantir a durabilidade e a segurança dos materiais utilizados em ambientes biológicos. De acordo com SILVA e OLIVEIRA [14], em seu estudo sobre a resistência à corrosão de implantes de aço inoxidável ISO 5832-9 e F138 removidos de pacientes, a composição química e o ambiente em que os implantes são expostos desempenham um papel significativo na taxa de corrosão observada. Eles descobriram que a presença de cloretos pode comprometer a camada passiva dos aços inoxidáveis, levando a uma corrosão localizada e à degradação do material.

Os resultados obtidos em nosso estudo corroboram com essas observações, onde a imersão de agulhas em um excipiente resultou na alteração do pH e na variação da concentração de elementos químicos como Cr, Fe e Ni, conforme demonstrado na Tabela 3 e Tabela 4. Observou-se que a presença de cromo inicialmente aumentou após 35 dias de imersão devido à dissolução da camada passiva, seguindo-se por uma redução a níveis abaixo do limite de quantificação após 63 dias. Esse comportamento pode ser explicado pela instabilidade da camada passiva em meio contendo cloretos, conforme discutido por SILVA e OLIVEIRA [14].

Além disso, a formação de pares galvânicos entre diferentes metais em contato com uma solução aquosa pode levar à corrosão galvânica, como observado com a diminuição de Fe e aumento de Cr ao longo do tempo de

imersão. Este efeito é amplamente discutido por CARBÓ [12] e foi observado em nosso estudo, onde o potencial de eletrodo padrão mais elevado do cromo em relação ao ferro resultou em uma proteção catódica do cromo sobre o ferro, justificando o comportamento observado.

Por fim, a variação na concentração de níquel ao longo do tempo também foi consistente com a capacidade do níquel de repassar regiões onde a camada passiva foi rompida, conferindo boa resistência à corrosão por pites e frestas, conforme descrito por CARBÓ [12]. Esse efeito é crucial para a longevidade dos materiais em ambientes corrosivos, onde o níquel desempenha um papel essencial na manutenção da integridade da superfície metálica.

Inicialmente foi verificado, de acordo com as análises do Cr, o possível rompimento do filme passivo, devido a desestabilidade do material com o tempo de imersão [15]. Porém, segundo CARBÓ [12], as ligas de aço austeníticos possuem maior capacidade de repassivação devido a ação do Níquel, nas regiões onde o filme passivo foi rompido, conferindo boa resistência à corrosão por pites e frestas. Neste caso, é possível que tenha ocorrido o rompimento do filme passivo e sua posterior repassivação, o que explicaria a variação do percentual de Níquel no excipiente em T35 e T63.

Além disso, cabe salientar que o Níquel apresentou elevada porcentagem presente no excipiente, 52 vezes maior em 94 dias, que a quantidade inicial (T0), enquanto os demais íons, Ferro e Cromo, apresentaram valores bem inferiores. A liberação destes íons pode ser explicada pela Tabela de Potenciais de Eletrodos Padrão em Solução Ácida [13], em que o Ni apresenta maior capacidade corrosiva dos três elementos analisados no excipiente. Isso ocorre devido ao Ni ser o metal menos nobre, com o potencial de eletrodo padrão de + 0,250 V, promovendo sua dissolução para o excipiente.

Portanto, o desprendimento dos íons de Fe e Cr das agulhas de envase para o excipiente, podem ter decorrência da superfície com pouca estabilidade em função da camada passiva, devido à possível formação de pontos de corrosão ou desgaste [16]. Já o desprendimento dos íons de Ni pode ter sido estimulado por ser o elemento menos nobre, o que o tornaria mais susceptível à corrosão se permanece-se em dissolução para o excipiente.

3.2. Perda e ganho de massa

A perda ou ganho de massa das agulhas de envase foi medida nos tempos de 35, 64 e 93 dias após a imersão e comparado com as massas das agulhas limpas antes da imersão (T0), resultando na Tabela 5, que apresenta a massa das agulhas em todos os tempos.

A partir dos resultados da Tabela 5, foram calculados a média, o desvio padrão e o percentual de ganho ou perda de massa (quando comparadas as massas antes da imersão, T0) das agulhas de envase conforme os grupos de agulhas pré definidos na Tabela 2, resultando na Tabela 6.

De acordo com a Tabela 6, observa-se que as agulhas retiradas da imersão em 35 dias apresentaram um percentual médio de ganho de massa de 0,028%, já as agulhas analisadas após a imersão em 63 dias apresentaram perda média de massa de 0,83%, e na terceira análise em 94 dias as agulhas permaneceram apresentando perda média de massa, de 0,023%.

Comparando as massas das agulhas no período de 35, 63 e 94 dias com as suas massas iniciais (T0), observa-se que apresentaram comportamento inverso ao do Ferro analisado no excipiente. Isto indica que provavelmente o ganho de massa na primeira análise das agulhas (Agulhas 01 - T35) pode estar relacionado com a absorção do Fe do excipiente, e a perda de massa nas análises subsequentes das agulhas pode estar relacionado ao aumento da concentração de Fe na composição do excipiente, uma vez que o Fe é atacado quando submetido a meios ácidos.

Além disso, a diminuição do pH do excipiente no mesmo período também pode estar relacionado ao aumento de massa das agulhas, que pode representar maior taxa de corrosão, à medida que o excipiente passou de neutro para moderadamente ácido [9]. Por outro lado, a corrosão que ocorre no aço inoxidável pode ser um indicativo da ocorrência de formação de uma camada protetora passiva [15], eficiente nas condições iniciais, indicando que a velocidade de corrosão logo após o início dos ensaios pode ter sido minimizada, ou permanecido estável. Nesse caso, é possível que o ferro tenha participado da formação da camada passiva. Já em T63 e T94 (Agulhas 02 e Agulhas 03), observa-se perda da massa das agulhas, o que pode ser devido à desestabilidade da camada passiva com o tempo de imersão [16].

Os resultados obtidos segundo a literatura de BOSQUETTI *et al.* [17] indicam que pode ter ocorrido processo de corrosão causado pela solução. Essa desestabilidade apresentada com ganho de massa no primeiro período, perda de massa no segundo e terceiro período, com provável rompimento da camada passiva protetora das agulhas de envase após a segunda análise, demonstra baixa eficiência do AISI 316L quando expostos a estas condições. Esta possível desestabilidade pode aumentar a possibilidade de que tenha ocorrido transferência de

Tabela 5: Massa das agulhas de envase (g).

ID AGULHA	T0*	T35*	T63*	T94*
1	10,1034	10,1049	-	-
2	10,0366	10,0369	-	-
3	9,9845	9,9874	-	-
4	10,0281	10,0315	-	-
5	10,1451	10,1484	-	-
6	10,0788	10,0861	-	-
7	9,9753	9,9766	-	-
8	10,1903	-	10,1098	-
9	10,0923	-	10,0938	-
10	10,0738	-	10,0738	-
11	10,6810	-	10,1669	-
12	10,1665	-	10,1666	-
13	10,0717	-	10,0736	-
14	10,0192	-	10,0188	-
15	10,0213	-	-	10,0073
16	10,1668	-	-	10,1657
17	9,9824	-	-	9,9825
18	10,0618	-	-	10,0605
19	10,1306	-	-	10,1295
20	10,1773	-	-	10,1789
21	10,0099	-	-	10,0095

T* – Tempo de imersão de agulhas no excipiente (T0 = sem imersão; T35 = 35 dias de imersão, T63 = dias de imersão, T94 = 94 dias de imersão).

Tabela 6: Comparativo de ganho ou perda de massa das agulhas de envase (g e %).

	AGULHAS 01 ID AGULHA 1 A 7		AGULHAS 02 ID AGULHA 8 A 14		AGULHAS 03 ID AGULHA 15 A 21	
	T0*	T35*	T0*	T63*	T0*	T94*
Média (g)	10,0503	10,0531	10,0185	10,1005	10,0786	10,0763
Desvio	0,0576	0,0583	0,2096	0,0461	0,0735	0,0752
	T35-T0*		T63-T0*		T94-T0*	
Média + desvio padrão (g)	0,0029 ± 0,0006		-0,0845 ± 0,1635		-0,0023 ± 0,0018	
Média ganho ou perda de massa (%)	0,028		-0,83		-0,023	

T* – Tempo de imersão de agulhas no excipiente (T0 = sem imersão; T35 = 35 dias de imersão, T63 = dias de imersão, T94 = 94 dias de imersão).

ções metálicos para o excipiente. Se a perda de massa no período seguinte (Agulhas 02 – T63) tivesse apresentado estabilidade, poderia se dizer que a camada passiva teria se regenerado devido ao Níquel e a atmosfera oxidante a que estava exposta, mesmo após seu rompimento, o que manteria a capacidade de proteção do 316L contra à corrosão.

De acordo com DIAS e CÂNDIDO [10], esta regeneração da camada passiva da superfície metálica pode ser dificultada quando exposta a meios com alta concentração de íons cloreto e ácidos. No caso deste trabalho, o pH medido resultou moderadamente ácido após 35 dias, e foi observado aumento da concentração de íons de Ferro no excipiente após 63 dias, resultando na dissolução do material para o meio.

3.3. Polarização potenciodinâmica

Os resultados das curvas de polarização para o aço inoxidável 316L, antes da imersão (T0) e após a imersão em 35, 63 e 94 dias estão apresentadas na Figura 2, em que as curvas descrevem o efeito global das reações que ocorrem sobre o eletrodo quando submetido ao meio corrosivo, neste caso o excipiente, demonstrando o comportamento eletroquímico das agulhas de envase quanto à resistência à corrosão com a aplicação crescente de potencial.

Na Figura 2 observa-se variação significativa do potencial de corrosão entre as agulhas. O potencial de corrosão medido na agulha sem imersão (T0) foi de 0,05V, e com o aumento do tempo de imersão, a curva se desloca para potencial de corrosão menor, em 35 dias de imersão, e para potenciais maiores em 63 e 94 dias. A curva de polarização da agulha T35 está deslocada para região menos nobre, apresentando potencial de corrosão de 0,025V, portanto com propriedades anticorrosivas inferior em relação à agulha sem imersão. Isso pode ter acontecido devido a provável dissolução do Cromo das agulhas para o excipiente que é um dos elementos responsáveis pela formação do filme que age como camada protetora contra os ataques corrosivos [10].

O aumento do tempo de imersão das agulhas de envase deslocou o potencial para valores mais nobres, de 0,16V para T63 e de 0,185V, para T94, com relação à agulha T0. Neste caso, parece que o tempo de imersão favoreceu a resistência à corrosão das agulhas.

Em 63 dias o excipiente apresentou perda do elemento Níquel na sua composição química, indicando sua provável adsorção nas agulhas, resultando na capacidade de repassivação nas regiões onde o filme passivo foi rompido [12]. Isto explicaria o deslocamento do potencial de corrosão para valor mais nobre, devido ao produto de corrosão com característica protetora. Já em 94 dias, observou-se perda de massa de Ferro e ganho de Cromo das agulhas, indicando a dissolução de Ferro para o excipiente de envase e a proteção do filme pelo ganho de Cromo, favorecendo a camada passiva [18]. Isto explicaria o potencial mais nobre para o maior tempo de imersão das agulhas.

O comportamento corrosivo do aço inoxidável austeníticos de liga ISO 5832-1 utilizado como biomaterial, que se assemelha à liga 316L, imerso em soluções pelo período de 30, 60 e 90 dias, de NaCl, pH = 7, PBS (solução salina de fosfato), pH = 7,4 e SBF (fluido corpóreo simulado), pH = 7,4, foi verificado por meio de ensaios eletroquímicos. Os potenciais de circuito aberto medidos para PBS e SBF se mostraram estáveis durante longo tempo, porém para solução de NaCl pode ser observada tendência na diminuição do potencial com o tempo de ensaio indicando a ocorrência de ataque corrosivo da solução ao filme passivo [19]. No caso deste trabalho em que o excipiente se assemelha aos eletrólitos PBS e SBF, pode-se observar que o potencial de corrosão aumenta com o tempo de imersão, o que pode indicar proteção contra ataques corrosivos da solução à camada passiva, ou estabilidade da camada passiva com o tempo de imersão no excipiente.

Com respeito à densidade de corrente de corrosão, observa-se que a agulha T0 apresentou valor aproximado de $1E-11,87 \text{ mA.cm}^{-2}$. Com o aumento do tempo de imersão das agulhas de envase no excipiente, T35, se observou aumento da densidade de corrente de corrosão de aproximadamente $1E-11,05 \text{ mA.cm}^{-2}$, Figura 2. Este mesmo comportamento concorda com o potencial de corrosão, corroborando com a dissolução do Cromo da agulha para o excipiente.

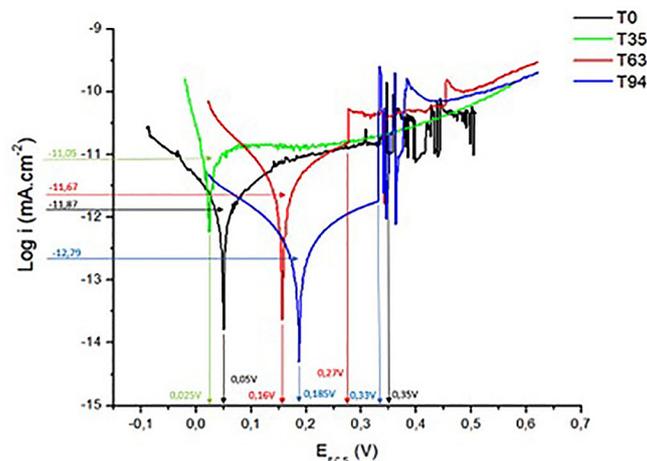


Figura 2: Representação das curvas de polarização do AISI 316L em T0, T35, T63 e T94 em excipiente.

Com o aumento do tempo de imersão, ocorre diminuição do valor da densidade de corrente de corrosão, sendo de $1E-11,05$ (T35), $1E-11,67$ mA.cm⁻², e $1E-12,79$ mA.cm⁻². Sabe-se que a densidade de corrente de corrosão está relacionada com a velocidade das reações da dupla camada elétrica, quando o conjunto (amostra/eletrolito) encontra-se em equilíbrio [20]. Portanto, com o aumento do tempo de imersão, a velocidade das reações da dupla camada elétrica diminui, indicando que a camada passiva melhora suas propriedades de proteção do filme.

BARBOSA e COSTA [21], estudaram o comportamento da corrosão de filtros de AISI 316 sinterizados, por meio de curvas de polarização potenciodinâmica, em 0,5 M H₂SO₄. Para tanto, os autores avaliaram o efeito do tempo de imersão dos filtros na solução de ensaio. Os autores observaram que houve aumento da densidade de corrente de corrosão, com o aumento do tempo de imersão de 1 hora para 190 horas para o AISI 316. Comparando os aços AISI 316 e AISI 316L nas mesmas condições de polarização potenciodinâmica, os autores observaram que a densidade de corrente de corrosão do AISI 316L era 1 ordem de grandeza menor que o AISI 316. Isto indica que a camada passiva formada sobre o AISI 316L apresenta maior proteção contra a corrosão em comparação ao AISI 316.

As agulhas de envase também apresentaram pite durante os ensaios eletroquímicos, Figura 2. Na agulha sem imersão (T0), em aproximadamente 0,16V inicia o processo de passivação até aproximadamente 0,35V, onde verifica-se um pico de aumento de densidade de corrente indicando o início da corrosão por pite, com variação da densidade de corrente até o final do ensaio. Sabe-se que o aço inoxidável apresenta uma camada passiva ao ar [22], porém muito fina, o que induz à formação de pite. Já para a agulha imersa (T35) não é possível verificar a ocorrência de pite. Isto pode ter ocorrido devido à provável dissolução do Cromo das agulhas, e, portanto, a passivação do Ferro, que tem a tendência a formar corrosão generalizada. Com o aumento do tempo de imersão (T63) observa-se a formação de pite em aproximadamente 0,27V, passando novamente ao processo de passivação e novamente seguido de uma variação abrupta da densidade de corrente, indicando nova formação de pite. Neste caso, ocorre uma tendência da camada passiva de se reestruturar, característica do aço inoxidável. Já para T94, observa-se a formação de pite em aproximadamente 0,33V, posterior ao primeiro pite observado em T63, seguido de passivação. Isto corrobora com os resultados anteriores em que o aumento do tempo de imersão das agulhas de envase proporciona aumento da espessura da camada passiva.

O comportamento à resistência a corrosão do aço inoxidável ferrítico AISI 430 anodizado em eletrólito industrial INCO (2,5M CrO₃ + 5M H₂SO₄), com aplicação de densidade de corrente de 400 mA/cm² por 10, 30 e 60 minutos foi estudado por meio de testes eletroquímicos de corrosão. Os autores observaram que houve formação de pite e posterior repassivação para as amostras anodizadas em comparação ao aço não anodizado [23]. No caso deste trabalho o comportamento dos potenciais de pite das agulhas de envase aumentaram com o tempo de imersão no excipiente, o que se assemelha ao estudo dos autores que também obtiveram a formação de óxido na superfície, observando a tendência das agulhas à formação de pites e sua posterior repassivação, possivelmente diminuindo a possibilidade de corrosão com o tempo, possibilitando a formação de uma camada passiva mais protetora.

3.4. Morfologia por meio de microscópio eletrônico de varredura das agulhas de envase antes e após polarização

Na Figura 3 pode ser observada a superfície das agulhas que não foram imersas no excipiente (T0), antes (a) e após (b) o teste de polarização.

Nestes ensaios pode-se verificar que a agulha sem imersão (a) apresenta superfície homogênea com poucas ranhuras decorrentes do próprio manuseio das agulhas, não sendo possível detectar produtos de corrosão. Já na agulha (b), após polarização, observam-se variações na sua superfície, como trincas e fendas. Isso provavelmente iniciou com a formação de pite, no potencial de 0,35 V, Figura 2, que se manteve até o final do ensaio eletroquímico.

Na Figura 4 pode ser observada a superfície das agulhas imersas durante 35 dias antes (a) e após (b) o teste de polarização.

Comparando a agulha não polarizada, Figura 4(a), imersa em excipiente durante 35 dias, com a Figura 3(a), T0, não se pode afirmar que houve diferença morfológica na superfície das agulhas com o tempo de imersão no excipiente. No entanto, após a polarização da agulha imersa em 35 dias no excipiente, Figura 4(b) observam-se produtos de corrosão diferentes daqueles formados na agulha não imersa, Figura 3(b). É possível que esses produtos de corrosão tenham se originado em função da camada passiva formada nestas agulhas. Isso corrobora com os resultados de ganho de massa, Tabela 5, com a provável dissolução do cromo e passivação do ferro, originando uma camada bastante fina [16]. Neste caso, o produto de corrosão formado pode ser devido ao rompimento da camada passiva e oxidação preferencial do ferro.

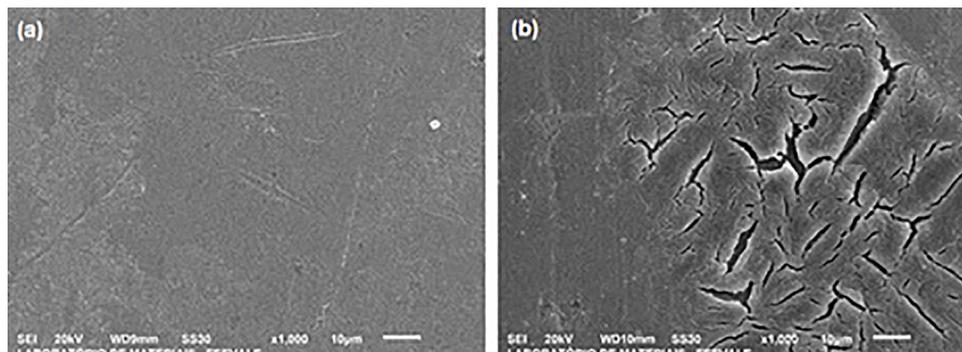


Figura 3: Morfologia obtidas ao MEV em vista de topo das agulhas: (a) 36 - sem imersão no excipiente (T0); (b) 40 - sem imersão no excipiente (T0) e polarizada.

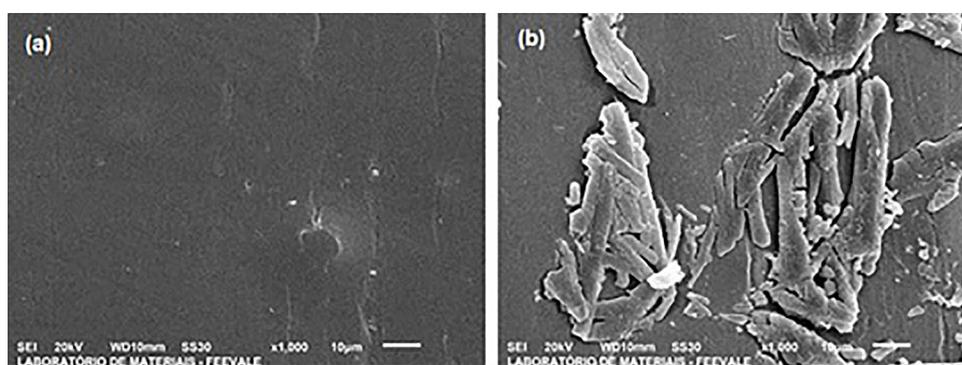


Figura 4: Morfologia obtidas ao MEV em vista de topo das agulhas: (a) 3 - com imersão no excipiente (T35); (b) 1 - com imersão no excipiente (T35) e polarizada.

Na Figura 5 pode ser observada a superfície das agulhas imersas durante 63 dias antes (a) e após (b) o teste de polarização.

Na agulha sem polarização, Figura 5(a), T63, pode-se observar irregularidades na superfície, sem diferenças morfológicas quando comparadas às agulhas anteriores sem imersão (T0) Figura 3(a) e imersa por 35 dias (T35), Figura 4(a).

Já na agulha com teste de polarização, não se observam produtos de corrosão após a imersão da agulha por 63 dias (T63), Figura 5(b), quando comparadas às agulhas T0, Figura 3(b) e T35, Figura 4(b). Apesar de ter ocorrido perda de massa desta agulha após 63 dias de imersão, Tabela 5, e incidência de pite, Figura 2, a curva de polarização mostrou a regeneração da camada passiva após o pite. Neste caso, é possível que essa regeneração tenha sido favorecida devido ao Níquel, Tabela 4, uma vez que foi observado que o excipiente de envase perdeu Ni em sua composição, o qual possivelmente pode ter se depositado na agulha, mantendo a capacidade de proteção do aço inoxidável 316L contra a corrosão [17]. Esta seria uma provável explicação para a pouca corrosão observada após o teste de polarização na agulha.

Na Figura 6 pode ser observada a superfície das agulhas imersas durante 94 dias antes (a) e após (b) o teste de polarização.

Comparando novamente as agulhas antes do teste de polarização, se observa que a agulha T94, se assemelha às demais agulhas (T0, T35, T63), Figuras 3(a), 4(a), e 5(a), em que não se observam produtos de corrosão, apenas superfície com poucas ranhuras e irregularidades decorrentes do próprio material e seu manuseio. Já a agulha da Figura 6(b) submetida ao ensaio eletroquímico de polarização apresentou muita similaridade com a agulha da Figura 5(b), com inferior produção de áreas corroídas quando comparados aos tempos anteriores (T0, T35). Novamente, apesar desta agulha ter apresentado pite e repassivação, as micrografias ao MEV corroboram com o aumento da camada passiva com o tempo de imersão, proporcionando melhor desempenho anticorrosivo.

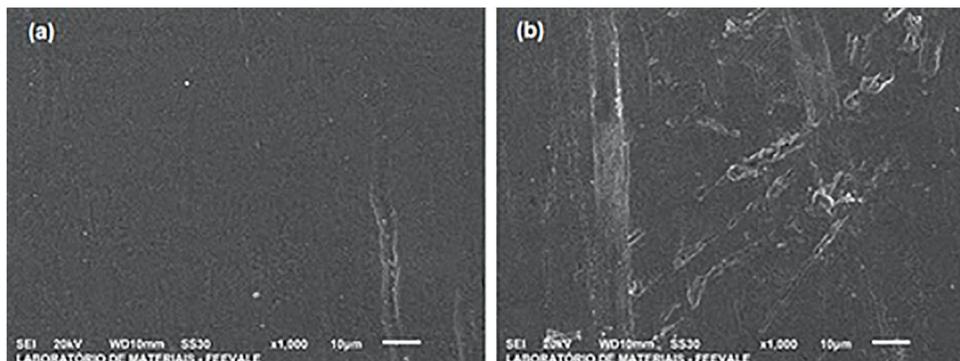


Figura 5: Morfologia obtidas ao MEV em vista de topo das agulhas: (a) 11 - com imersão no excipiente (T63); (b) 8 - com imersão no excipiente (T63) e polarizada.

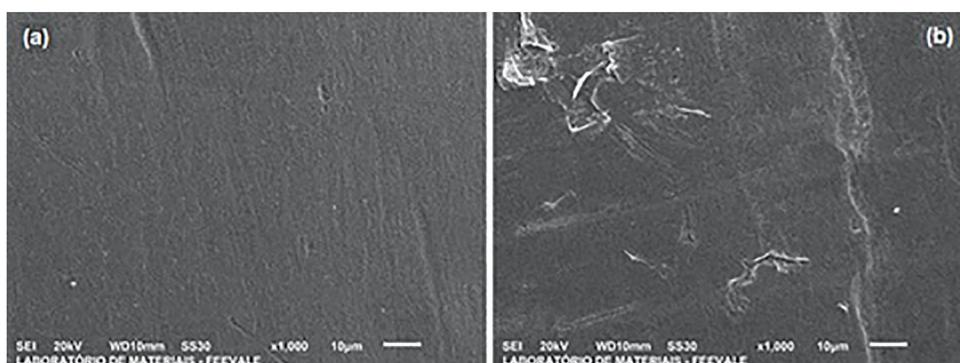


Figura 6: Morfologia obtidas ao MEV em vista de topo das agulhas: (a) 16 - com imersão no excipiente (T94); (b) 15 - com imersão no excipiente (T94) e polarizada.

4. CONCLUSÕES

Concluiu-se, com base nos resultados discutidos, que com o aumento do tempo de imersão das agulhas de envase, ocorreu redução de pH de 6,5 para 5 no excipiente, provavelmente relacionado com o desprendimento de íons dos elementos da composição das agulhas de envase, Cr, Fe e Ni. As agulhas de envase apresentaram ganho de massa em 35 dias de imersão, provavelmente relacionado com a diminuição da massa do Fe no excipiente e absorção na agulha. Já em 63 e 94 dias as agulhas de envase apresentaram perda de massa, provavelmente gerada pela dissolução do Fe presente na agulha (o que foi comprovado com o aumento da quantidade de Fe no excipiente) e ganho de Cr na agulha (o que foi comprovado pela diminuição de Cr no excipiente) em ambos os tempos de imersão, enquanto o Ni apresentou ganho de massa na agulha em 63 dias e perdeu em 94 dias (o que foi comprovado pela diminuição e aumento da quantidade de Ni no excipiente), possivelmente gerando a repassivação e estabilidade na camada passiva da agulha de envase com o tempo de imersão no excipiente. Os resultados gerados pelas curvas de polarização mostraram que o tempo de imersão das agulhas de envase no excipiente favoreceu a resistência a corrosão, devido à formação da camada passiva e sua estabilidade, o que foi comprovado com o aumento do potencial de corrosão, diminuição da corrente de corrosão e formação de pite seguido de repassivação. Os resultados ao MEV, demonstraram que a superfície das agulhas de envase analisadas em todos os tempos de imersão sem teste de polarização mantém o mesmo padrão, sem apresentar tendência a possíveis corrosões. Já para as agulhas polarizadas em 35 dias, observaram-se produtos de corrosão provavelmente em função do rompimento da camada passiva e oxidação preferencial do Fe. Em 63 dias a curva de polarização mostrou pouca corrosão na superfície da agulha, indicando a regeneração da camada passiva após o pite, favorecida pelo Ni, mantendo a capacidade de proteção contra a corrosão. Em 94 dias a superfície da agulha apresentou inferior produção de áreas corroídas quando comparados aos tempos anteriores, apresentado pite e repassivação, provavelmente gerado pelo aumento da camada passiva com o tempo de imersão, proporcionando melhor desempenho anticorrosivo. Corroborando com as análises, conclui-se que ocorreu a desestabilidade

da fina camada passiva da agulha, sua posterior repassivação seguida de sua estabilidade com proteção contra ataques corrosivos da solução, apresentando melhora das propriedades de proteção do filme com o tempo de imersão no excipiente. Este trabalho mostrou a formação do produto de corrosão protetor com o tempo de imersão das agulhas de envase. No entanto, para comercialização, qualquer um dos tempos de imersão testados está adequado para uso das agulhas, uma vez que não serão submetidas a testes de polarização, somente ao uso.

5. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio do CNPq, entidade do governo brasileiro focada na formação de recursos humanos bem como no incentivo a ciência, Tecnologia e Inovações. Os autores também agradecem ao apoio financeiro de agências brasileiras: FAPERGS, CAPES e INCT - Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] GAO, Q., LU, Y., WANG, Y., *et al.*, “Electrochemical study on the corrosion behavior of 316L stainless steel in quaternary nitrate molten salt nanofluids for thermal energy storage applications”, *Journal of Energy Storage*, v. 83, n. 1, pp. 110491, Abr. 2024. doi: <http://doi.org/10.1016/j.est.2024.110491>.
- [2] ELANGOVAN, N., SRINIVASAN, A., PUGALMANI, S., *et al.*, “RAJENDIRAN, N., “Development and electrochemical investigations of enhanced corrosion-resistant Polyvinylcarbazole-TiO₂ hybrid nanocomposite coatings on 316L SS for marine applications”, *Surface and Coatings Technology*, v. 481, pp. 130628, Abr. 2024. doi: <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130628>.
- [3] ZAFFORA, A., DI FRANCO, F., SANTAMARIA, M., “Corrosion of stainless steel in food and pharmaceutical industry”, *Current Opinion in Electrochemistry*, v. 29, pp. 1–7, Out. 2021. doi: <http://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100760>.
- [4] AGUIAR, S.T., CONDE, S.R., MARTINS, P.W., *et al.*, “Assessment of susceptibility to corrosion of AISI 316L”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, 2019.
- [5] YAYA, K., KHELFAOUI, Y., MALKI, B., *et al.*, “Numerical simulations study of the localized corrosion resistance of AISI 316L stainless steel and pure titanium in a simulated body fluid environment”, *Corrosion Science*, v. 53, n. 10, pp. 3309–3314, Out. 2011. doi: <http://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.06.006>.
- [6] LANNUNZIATA, E., SABOORI, A., GALATI, M., *et al.*, “Laser powder bed fusion of AISI 316L lattice structures for biomedical applications”, *Materials Today: Proceedings*, v. 70, pp. 345–351, Fev. 2022. doi: <http://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.09.267>.
- [7] LODHI, M.J.K., DEEN, K.M., GREENLEE-WACKER, M.C., *et al.*, “Additively manufactured 316L stainless steel with improved corrosion resistance and biological response for biomedical applications”, *Additive Manufacturing*, v. 27, pp. 8–19, Maio. 2019. doi: <http://doi.org/10.1016/j.addma.2019.02.005>.
- [8] SUMAN, R., FERREIRA, C.A.M. “*Estudo da corrosão do aço inoxidável 316 em meio de água de refrigeração*”, Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Estadual da Zona Oeste, Rio de Janeiro, 2010.
- [9] MAIA, D.J., ANDREZA, N.S., SCATIGNO, C., *et al.*, “Experimento sobre A influência do pH na corrosão do ferro”, *Revista Química Nova na Escola*, v. 37, n. 1, pp. 71–75, Fev. 2015. doi: <http://doi.org/10.5935/0104-8899.20150010>.
- [10] DIAS, F.M.S., CÂNDIDO, L.C., “Efeito da acidez na estabilidade da camada passiva de aço inoxidáveis em soluções contendo íons cloretos”, *Tecnológica em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 4, n. 4, pp. 43–46, Abr-Jun. 2008. doi: <http://doi.org/10.4322/tmm.00404008>.
- [11] SAJID, H.U., KIRAN, R., “Influence of corrosion and surface roughness on wettability of ASTM A36 steels”, *Journal of Constructional Steel Research*, v. 144, pp. 310–326, Jan. 2018. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jcsr.2018.01.023>.
- [12] CARBÓ, H.M., *Aços inoxidáveis: aplicações e especificações*, São Paulo, ArcelorMittal, 2008.
- [13] GENTIL, V., *Corrosão*, 2. ed., São Paulo, LTC, 1982.
- [14] SILVA, E.F., OLIVEIRA, L.F.C., *Avaliação da resistência à corrosão de implantes em aços inoxidáveis ISO 5832-9 e F138 removidos de pacientes*”, *Quím Nova*, v. 35(1): pp. 59–65. Fev. 2012. doi: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000100012>
- [15] PAN, L., KWOK, C.T., LO, K.H., “Enhancement in hardness and corrosion resistance of AISI 420 martensitic stainless steel via friction stir processing”, *Surface and Coatings Technology*, v. 357, pp. 339–347, Jan. 2019. doi: <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.10.023>.

- [16] MIRZAEI, M., VAEZI, M., PALIZDAR, Y., “Synthesis and characterization of silver doped hydroxyapatite nanocomposite coatings and evaluation of their antibacterial and corrosion resistance properties in simulated body fluid”, *Materials Science and Engineering C*, v. 69, pp. 675–684, Dez. 2016. doi: <http://doi.org/10.1016/j.msec.2016.07.057>. PubMed PMID: 27612761.
- [17] BOSQUETTI, P., GARDENGHI, L.F., COELHO, L.A., *et al.*, “Avaliação da resistência à corrosão nos aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 316, em processos de extração da cana em usinas de açúcar e álcool”, In: *70º Congresso Anual da ABM*, pp. 2277–2286, Rio de Janeiro, 2015.
- [18] WANG, Z., LI, R., CHEN, M., *et al.*, “Enhanced wear and corrosion resistance of the laser direct metal deposited AISI 316L stainless steel by in-situ interstitial N alloying”, *Optics & Laser Technology*, v. 171, pp. 110381, Abr. 2024. doi: <http://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.110381>.
- [19] HRYNIEWICZ, T., ROKICKI, R., ROKOSZ, K., “Surface characterization of AISI 316L biomaterials obtained by electropolishing in a magnetic field”, *Surface and Coatings Technology*, v. 202, n. 9, pp. 1668–1673, Fev. 2008. doi: <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.07.067>.
- [20] WOLYNEC, S., *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, São Paulo, Editora Universidade de São Paulo, 2013.
- [21] BARBOSA, L.P., COSTA, I., *Avaliação do Comportamento de Corrosão de Filtros de Aço Inoxidável em Solução de Ácido Sulfúrico*, Natal, IPEN, 2002.
- [22] FONTANA, R., “*Estudo da Resistência a Corrosão do Aço Api 5l x70 Nitretado a Plasma Com Gaiola Catódica e Sem Gaiola Catódica*”, Dissertação de Mestrado Repositório Institucional do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, Vitória, 2013.
- [23] LEITE, P., SCHIMITT, C.E., MORISSO, F.D.P., *et al.*, “Obtenção de superfície porosa e condutora em aço inoxidável ferrítico”, *Tecnologica em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 19, n. 1, pp. e2183, Nov. 2021. doi: <http://doi.org/10.4322/2176-1523.20222183>.