



ROUGE

***CONHEÇA MELHOR ESTE PROBLEMA DE
CORROSÃO EM SISTEMAS DE ÁGUA
PURIFICADA***



ÍNDICE

Introdução	02
O que é rouge?	03
Onde aparece o rouge?	04
Quais os motivos para originar o rouge?	05
Mecanismos de formação do rouge	15
Quais os problemas causados pelo rouge?	17
Como identificá-lo?	19
Como classificar o rouge	22
Quais as reações químicas de formação do rouge?	24
Então ... como combatê-lo?	26
Resumo	32
Conclusão	33
Bibliografia	33



ROUGE

CONHEÇA MELHOR ESTE PROBLEMA DE CORROSÃO EM SISTEMAS DE ÁGUA PURIFICADA

*Por Eng^a Fawler Morellato
Diretor de Desenvolvimento do Grupo Humma*

Este artigo apresenta estudo sobre o Rouge em Sistemas de Água Purificada, como ele se origina, quais os problemas que ele pode causar e como podemos combater-lo.

INTRODUÇÃO

Por muitos anos, inúmeros casos de depósitos vermelho-amarronzados para violeta escuro na superfície interna de colunas de destilação, vasos de estocagem, e sistemas de distribuição para água purificada quente e vapor limpo foram registrados. Devido à aparência visual, estes depósitos foram considerados como *rouge*. Rouge foi observado em sistemas farmacêuticos de Água para Injeção (WFI), que são geralmente fabricados de aço austenítico Cr-Ni-Mo grau AISI 316L. A formação de rouge é promovida por temperaturas elevadas acima de 60°C.

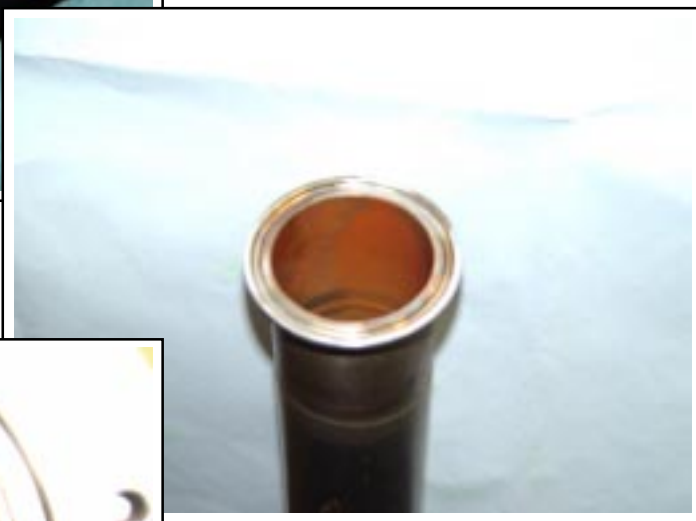
Desde que a presença de rouge não seja considerada crítica para a qualidade da água como exigido pelas farmacopéias atuais, ele pode representar um risco potencial de contaminação particulada nas soluções de produtos farmacêuticos.

A literatura de estudo ganhou um largo alcance de opiniões sobre a origem do rouge, por exemplo: corrosão localizada em áreas vulneráveis do filme passivo, soldagem pobre incluindo coloração por calor, e variadas contaminações de superfície como partículas de aço doce, pó de lixamento e resíduos de rodas de esmerilhamento, etc. Por outro lado são sugeridos alguns cuidados e possibilidades para controlar e monitorar o Rouge em Sistemas de Água Purificada.



O QUE É ROUGE?

O fenômeno conhecido como “rouge” nos sistemas de tubo e/ou tubulação de aço inox é o óxido de ferro coloidal junto com pequenos traços de metais pesados como níquel e cromo, podendo conter outros contaminantes como alumínio, que se forma na superfície do metal. É normalmente associado com a produção de água altamente purificada e sua natureza limpante, destiladores WFI, e geradores de vapor limpo e suas altas temperaturas de operação, e pode se originar em uma ou mais áreas dentro de um sistema de água. Ele é migrante, tenaz, e destrutivo, e é caracterizado pela aparência inicial de uma coloração levemente vermelha ou marrom, progredindo para uma cor vermelha escura, marrom escura, ou um cinza pardo, e em estágios extremos, uma cor cinza escura e/ou preta.



ONDE APARECE O ROUGE?

SISTEMAS DE ÁGUA DEIONIZADA



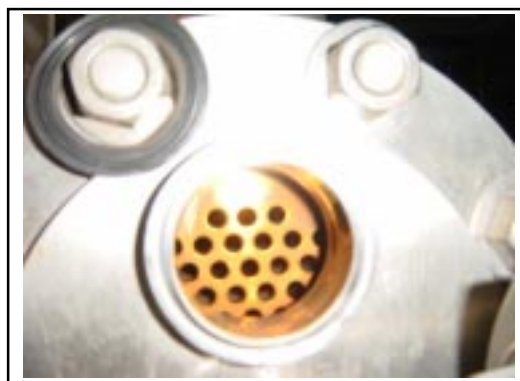
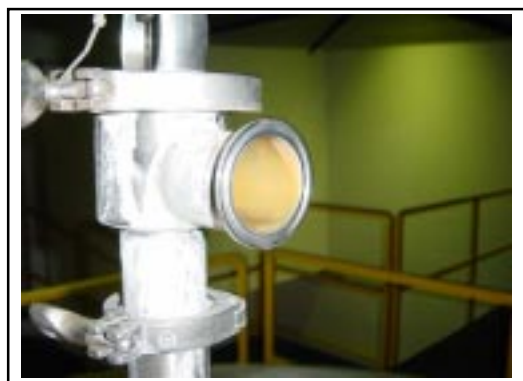
SISTEMAS DE ÁGUA PARA INJETÁVEIS (WFI)



SISTEMAS DE VAPOR LIMPO



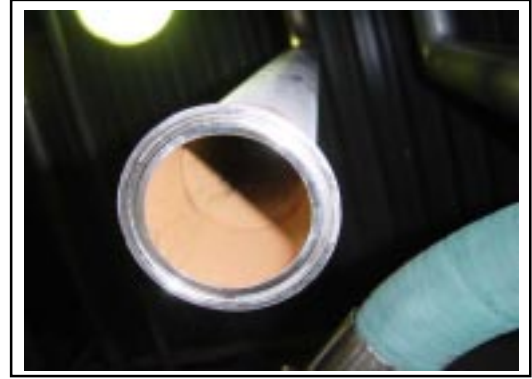
AINDA EM GERADORES WFI E VAPOR PURO



SISTEMA DE TRANSFERÊNCIA DE PRODUTO



TUBULAÇÃO DE PROCESSO



SISTEMAS DE ÁGUA POR OSMOSE REVERSA



QUAIS OS MOTIVOS PARA ORIGINAR O ROUGE?

- *Ligas nos limites inferiores da especificação (ordem econômica mundial)*

O Cromo é um dos maiores elementos instrumentais na resistência à corrosão de aços inoxidáveis austeníticos. Quanto mais alto seu conteúdo (consistente com os níveis especificados), melhores são suas características de resistência à corrosão. Cromo é um material de alto custo que é encontrado em áreas do mundo nem sempre estáveis e/ou amigáveis aos interesses Ocidentais. Isto inclui a União Soviética, África do Sul, e Zimbábue (Rodésia). Em meados de 1980, os suprimentos diminuíram e até a estratégica reserva de cromo dos EUA sentiu isso significativamente. Foi pela falta de suprimento que surgiu uma solução para manter o suprimento reciclando as fontes de cromo na fabricação de aços inox. A reciclagem foi realizada pelo uso de mais sucatas nos fundidos principais.



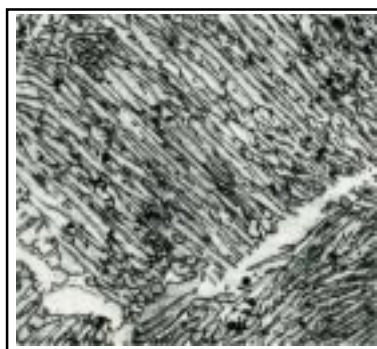
O uso de mais sucatas na formação da liga está sendo necessário em função do custo de metais nobres, porém a maioria destas ligas ficam na faixa mínima da química especificada. A faixa citada de 16% a 18% de cromo como especificado para 316L resultaram quase uniformemente a 16.0% na liga final. O custo de níquel no mercado mundial dobrou de preço alguns anos atrás e os prescritos 10% a 14% quase sempre resultam em 10.0%. Molibdênio, um parente do cromo especificado em 2% a 3% resulta quase uniformemente em 2.0%. Foram notadas algumas poucas exceções. Para a grande maioria, a liga, uma vez formada e moldada, fica na faixa mínima da química especificada.

Em discussão com metalurgistas, sua resposta é que quantidades mais altas de cromo, níquel e molibdênio seriam traduzidas em um aumento considerável no custo final. Um metalurgista, quando perguntaram porque o cromo contido não estava na faixa máxima da especificação respondeu, “Vocês estão falando sobre dinheiro real”. Em um outro caso, o chefe oficial executivo de uma das maiores fabricantes de vasos de aço inox nos Estados Unidos quando perguntado porque eles não eram capazes de especificar conteúdos de níquel e cromo mais altos em seus materiais de construção respondeu “Nós simplesmente não temos prestígio”.

Portanto começando da faixa mínima do normal com geralmente as mais baixas faixas permissíveis de elementos nobres, o resultado é que vasos, tubulações, e componentes são desde o início vulneráveis ao ataque. Atente para o fato que o elemento remanescente é o ferro e no caso da maioria dos produtos de aço inox 316L atuais, esta quantidade de ferro está em cerca de 67% a 68%. Quando outras variáveis como o aumento de ferrita contida são verificadas o efeito pode ser ainda mais prejudicial.

- ***Alta concentração de Ferrita Delta na Matriz Metálica de componentes e equipamentos (bomba centrífuga, válvulas, etc.).***

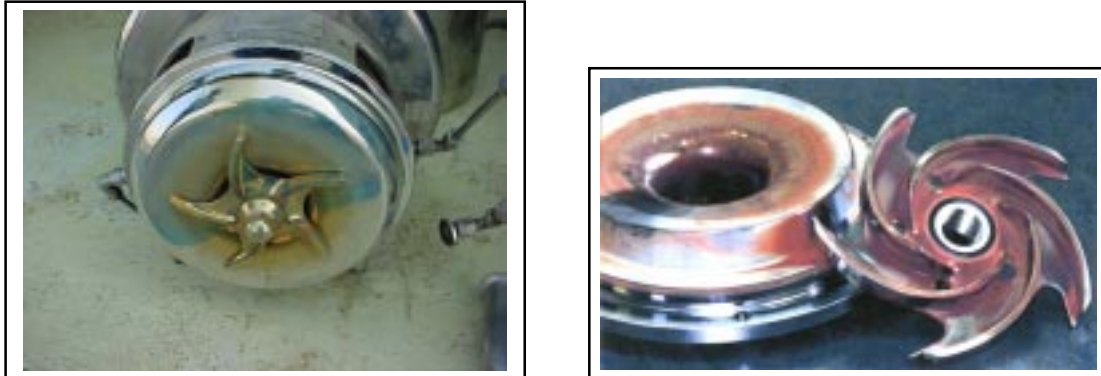
Um local comum pode ser a bomba ou bombas do sistema. A tendência atual entre a maioria dos fabricantes de bomba é controlar a ferrita contida das partes (impelidor) em 5% ou menos. Anteriormente, era comum encontrar em uma unidade mais antiga um conteúdo de ferrita significativo acima de 10%. A esta concentração de ferrita dentro da matriz austenítica não há qualidade de resistência à corrosão por ser altamente suscetível à corrosão incipiente.



MICROGRAFIA MOSTRANDO TEXTURA BRUTA DE FUNDIÇÃO NO ROTOR DA BOMBA CENTRÍFUGA. NOTA-SE FERRITA EM MATRIZ AUSTENÍTICA (FERRITA ± 20%)



Um fator crítico a mais é o fenômeno de cavitação devido às velocidades muito diferentes dentro da própria bomba. Isto leva a forças erosivas. Com componentes de baixa ferrita, isto pode não ser um grande diferencial, mas com uma alta ferrita contida (caso do impelidor), esta condição pode ser rapidamente acelerada. O rouge pode ser observado primeiro no impelidor, depois na placa de apoio e/ou alojamento.



ROUGE NO IMPELIDOR E PLACA DE APOIO

Sob exame nesta condição, no começo é geralmente observado que uma cor avermelhada ou marrom está presente nestas áreas. Na secagem, esta coloração pode ser facilmente retirada com um pano úmido. Mais tarde ela se tornará muito mais severamente entranhada. Mesmo sendo facilmente removida neste ponto, quando em operação esta substância pulverizada é constantemente emergente e é descartada no meio aquoso, sendo impulsionada como um particulado finamente disperso. Este material avermelhado ou marrom tende a “migrar” inicialmente em direção ao fluxo e começa a cobrir a superfície interna da tubulação em sua direção de jornada. As soldas através das tensões têm uma grande carga de energia latente em sua estrutura e podem ser as primeiras a reagir e exibir uma coloração diferente daquelas das tubulações adjacentes. Desta maneira o rouge pode continuar através de todo o sistema de tubulação colocando as soldas em um estado “ativo” que irão realmente causar mais rouge. Isto geralmente continua por todo o sistema e volta ao vaso. Pode haver também uma migração inversa dentro e a partir da bomba de volta para o tanque.

- **Fontes externas ao sistema.**

É comum achar um item de equipamento como uma válvula ou sifão instalado em um sistema de distribuição (ou componentes de alimentação) feito de metalurgia desigual, podendo por isso induzir à corrosão galvânica. Foram verificados muitos casos onde a corrosão de um sistema pode estar *diretamente* ligada a um particular pedaço de ferramenta. Estes itens incluíram reguladores de água e vapor, válvulas de segurança, bombas de alimentação de água, parafusos ajustadores de impelidores, válvulas, e sifões de vapor.



Todos os itens mencionados foram reconhecidos como um aço inox de construção consistente com aqueles especificados para o sistema, por exemplo, 316L. Alguns itens, porém, não eram de aço inox, mas de outra liga, ou ainda de aço carbono. Outros casos revelaram um grau pobre ou totalmente inadequado de aço inox para a aplicação pretendida.

A aplicação pretendida é sempre um fator decisivo ao especificar os materiais de construção. Recentemente, alguns dados publicados muito bons apareceram descrevendo a seleção de aço inox usado na fabricação de bioreatores. O guia de referência de seleção será interessante e informativo ao novato tanto quanto para o indivíduo mais experiente.

Metais desiguais constituem um sério e contínuo ataque à estrutura e integridade do aço inox. Ferro livre e outros contaminantes são liberados na corrente do meio onde eles se depositam nas superfícies causando as citadas células galvânicas corrosivas. As soldas podem ser facilmente afetadas.

Assim como com aços inox, materiais de gaxetas, gaxetas de válvula, diafragmas e mangueiras diferem na construção e aplicação. Uma revisão cuidadosa da literatura do produto é sugerida antes da compra ou da especificação para compra. Durante o processo, a contaminação cruzada é possível como resultado do tipo errado de gaxeta a ser usada.

Foi observado em experimentos envolvendo recipiente de produto, que gaxetas desempenham papel importante na corrosão (além da familiar Célula de Esgotamento de Oxigênio).

Quando um recipiente de produto não foi passivado, ele é corroído muito rapidamente. Após a passivação, foi observado que a corrosão ocorreu apenas na interface entre a gaxeta e o Recipiente de Aço Inox. Isto levou a cuidadosamente limpar muito bem as gaxetas. As gaxetas são feitas por máquinas as quais podem causar alguma impregnação de ferro ou talvez algum outro contaminante metálico no material da gaxeta, especialmente nos casos onde o maquinário pode não ter sido completamente ou adequadamente protegido para este fim.

Um outro lado observa vasos no caso de USP WFI. Foi freqüentemente notado que enquanto o vaso e o sistema podem ser regularmente limpos e passivados, a unidade de alimentação de destilação adjacente pode não ser. Isto pode introduzir produtos de corrosão através do terminal da unidade de destilação na conexão ao vaso WFI.

- ***Poeira atmosférica (exposição ao ambiente de montagem principalmente aço carbono)***

Também, talvez uma palavra sobre poeira atmosférica. O autor teve uma experiência com limpeza e passivação de um grande vaso de estocagem e seu sistema tubular de distribuição. Na época do processo, foi necessário usar uma escada alta para conseguir acessar a boca de visita no topo do vaso. Inspeção final após passivação revelou superfícies com bonito brilho, livre de corrosão. Cerca de 6 semanas depois um telefonema do cliente informou que “milhares de pontos de ferrugem” ocorreram sobre a superfície interna do tanque acima do nível da água. Nosso procedimento foi questionado e fomos convidados a voltar. Quando chegamos no local, notamos que as coisas tinham mudado desde a última visita. Uma passarela de aço carbono agora cercava o vaso permitindo o acesso às áreas mais altas incluindo a boca de visita. Nossa inspeção nas superfícies internas verificou que no lugar havia pontos de ferrugem por todo o vaso até o nível da água. Entretanto, os pontos de ferrugem eram mais dispersos perto nos níveis mais baixos e muito mais concentrados em direção aos níveis mais altos do tanque.



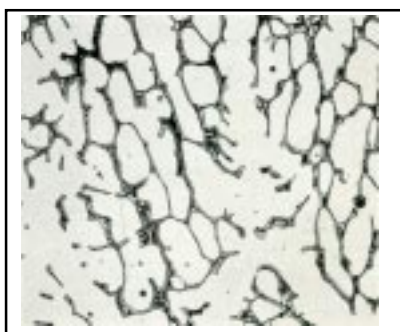
Observando a passarela nova instalada, nós perguntamos o que havia sido feito com o sistema em questão ao longo do referido período de 6 semanas. Fomos informados que tanto a instrumentação e a metrologia quanto os testes de validação foram feitos no sistema, substituindo água, adicionando água; verificando válvulas, e bitolas. A instalação da passarela incluiu corte, soldagem, e lixamento durante a construção. Ao mesmo tempo o tanque e o sistema adjacentes foram operados. Como a trilha das células galvânicas (ou pontos de ferrugem) se concentraram na área no qual foi conectado o alojamento do filtro, nós examinamos o alojamento e descobrimos que “não havia qualquer elemento filtrante dentro. Quando o nível de água abaixou, o vaso desenhou (um parcial) vácuo sugando ar e partículas atmosféricas (ferro e outras) de processos de lixamento (e montagem) dentro e por todas as seções internas do tanque. Isto formou células de corrosão. O sistema foi sucessivamente limpo e passivado e funcionou normalmente (quando com o elemento filtrante instalado).

Por mais estranho que possa parecer, poeira atmosférica de um tipo ou outro estão por toda a parte em áreas de construção. É comum encontrar em canteiros de fabricação operações paralelas sendo conduzidas tanto em aços carbono quanto em aços inox. Deve-se sempre exercer cuidado para isolar o aço inox de qualquer contato com estas partículas destrutivas de poeira atmosférica.

- ***Soldagem (tubulação, equipamentos e componentes)***

Exceto para o caso de vasos em que as superfícies internas são geralmente polidas seguindo sua completa fabricação, outros itens como tubulação e instalação de válvulas de ponto de uso dentro de um loop exigirão soldagem.

Na maioria dos casos, isto é facilitado pela fusão desempenhada por um cabeçote de soldagem orbital com parâmetros controlados por computador, como temperatura, tempo, e outros fatores. Enquanto a uniformidade da solda é melhor alcançada por esta técnica e geralmente a “coloração de aquecimento” é minimizada, a área de solda está agora em uma condição diferente daquela da tubulação. Tensões podem ocorrer o que pode revelar uma transformação de fase afetando adversamente a resistência à corrosão. Uma camada de óxido prejudicial pode estar presente como evidenciado pela **coloração da zona afetada por calor (ZTA)** e **ferrita delta** de 8% ou mais pode também existir. Estes são devido ao número de variáveis como ajustes de temperatura, qualidade de gases purgantes, resfriamento rápido, entre outros.



MICROGRAFIA MOSTRANDO TEXTURA BRUTA DE FUSÃO NA REGIÃO DE SOLDA. NOTA-SE FERRITA EM REDE EM MATRIZ AUSTENÍTICA. AUMENTO 200X

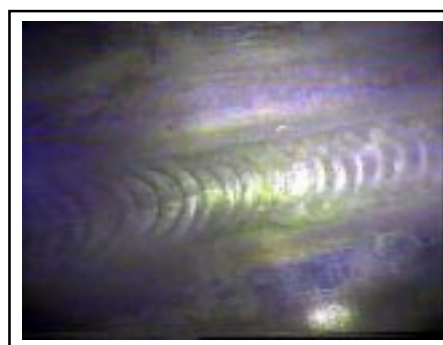


FOTO MOSTRANDO COLORAÇÃO NO CORDÃO DE SOLDA



O tom marrom, verde e, em alguns casos, preto da camada fronteira de uma solda de aço inox é conhecido como coloração de calor. Dados preliminares sugerem que a pureza do material, assim como o gás de purgação usado durante as operações de soldagem, tem um efeito no tipo e tom da coloração de calor produzida. Quando as soldas têm uma coloração de calor muito notável, o rouge aparece na zona afetada por calor de coloração de soldas após exposição ao WFI por longos períodos de tempo (aproximadamente um ou dois anos após o início).

Em um caso isolado, um sistema WFI foi construído e algumas das soldas exibiram uma coloração levemente amarelada na camada limítrofe da zona afetada por calor (ZTA). Metalurgistas chamam este fenômeno de “coloração de aquecimento”. Porém nestas soldas nenhuma técnica especial foi usada para melhorar o problema.

Sob inspeção anual posterior, após operar o sistema por algum tempo, os engenheiros observaram que apenas soldas apresentando as citadas colorações de aquecimento começaram a demonstrar rouge.

Coloração de aquecimento é um problema comum o qual deve ser evitado a todo custo possível instituindo procedimentos estritos de solda orbital tanto quanto aplicações apropriadas de purgação todas as vezes com um gás inerte médio de alta pureza.

Uma “onça de prevenção” no início salvará o experimento de problemas substanciais (e contínuos) mais tarde. Os autores descobriram que soldas executadas pobremente ou comprometidas, aceitáveis com metalurgia desigual, constituem os dois maiores problemas de corrosão com sistemas de aço inox. Nós advertimos que é preferível adiar a aceitação de soldas inferiores no período de montagem que viver com o problema e as medidas subseqüentes necessárias para manter a corrosão monitorada.

A corrosão em soldas de aço inox é contínua e auto-catalisadora. Uma vez iniciada, o rouge formado é tenaz e pode migrar e migrar opostamente em todo o sistema, e mesmo as suas unidades de alimentação serem atacadas.

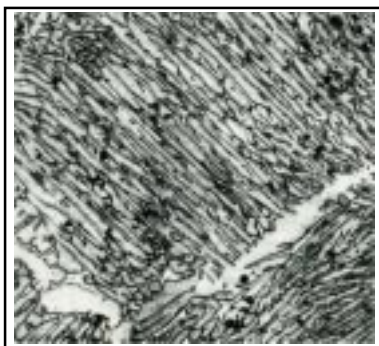
- *Formação de material e estrutura*

Como já foi dito, por questão de economia mundial, o aço inoxidável é uma liga constituída largamente de fontes recicladas geralmente a partir de “ligas inferiores”. Isto adiciona impurezas tal qual o alumínio que tem sido adicionado ao material derretido para controlar o crescimento de grão. Este alumínio combina com manganês e enxofre para formar discretas partículas chamadas “inclusões”. Estas tornam-se parte da liga de base e não são necessariamente amigáveis.



Este material pode então ser formado em itens utilizáveis em uma variedade de maneiras. Ele pode ser derretido e fundido, forjado a quente ou a frio, perfilado, laminado, e então formado em produtos desejados. Ele também pode ser usinado.

Fundido (como por exemplo um corpo de válvula diafragma). Essencialmente isto é a preparação da liga derretida no qual a composição pode ser intencionalmente alterada por certas adições de material em um molde para formar a estrutura desejada. Tanto através de adição ou de um resfriamento rápido, uma estrutura desigual diferente da austenita pode ser formada como uma porção desta composição. Isto pode produzir um conteúdo de ferrita delta tão alto quanto 16% a 20%. Deve ser notado que uma estrutura ferrítica (delta) geralmente não possui as características de resistência à corrosão de uma estrutura completamente austenítica. O aço inox austenítico é escolhido para o propósito de dar superiores condições de resistência à corrosão quando exposto a um meio corrosivo



MICROGRAFIA MOSTRANDO TEXTURA BRUTA DE FUNDIÇÃO NO ROTOR DA BOMBA CENTRÍFUGA. NOTA-SE FERRITA EM MATRIZ AUSTENÍTICA (FERRITA ± 20%)

Forjamento geralmente conterá baixa ferrita, mas em alguns casos pode desenvolver uma condição chamada “trabalho endurecido” que pode ser eliminado por recozimento.

Usinagem adiciona tensão e pode definitivamente introduzir a formação de material endurecido. Isto é uma transformação de uma porção da estrutura austenítica da superfície/sub-superfície em uma fase martensítica.



- *Acabamentos de superfície inferiores*
 - **Lixamento Mecânico**

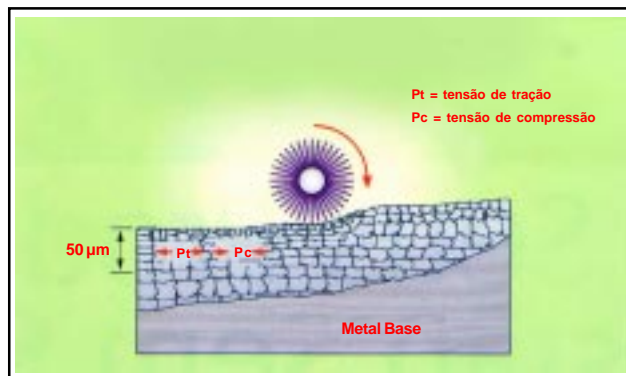


ILUSTRAÇÃO MOSTRANDO O COMPORTAMENTO DO LIXAMENTO MECÂNICO EM SUPERFÍCIES DE AÇO INOXIDÁVEL

É o método de preparo mecânico mais utilizado para equipamentos e componentes fabricados em aço inoxidável, em que normalmente é realizada uma operação de lixamento com abrasivos específicos (discos, rodas ou cintas de lixa), que produzem na superfície uma textura rugosa composta de picos e vales (sulcos superficiais). Geralmente realizado para uniformizar a superfície e alcançar apropriadas tolerâncias dimensionais e/ou estéticas.

No caso de vasos, a aplicação pode ser por rodas de lixamento e polimento. Com tubulações, um mandril é utilizado e várias rodas de polimento para componentes menores. O abrasivo geralmente escolhido e largamente usado é o corindo, o qual é uma forma de óxido de alumínio, com um valor de dureza de 9.0 na escala MOHS de 10 (diamante sendo 10). Isto tende a infiltrar estas partículas abrasivas tanto quanto certos aglutinantes orgânicos na superfície e sub-superfície do item onde permanece.

Como mostra a ilustração anterior, a utilização de uma operação de remoção de camada superficial, como lixamento, dá origem a trabalho a frio combinado com aquecimento localizado, que afeta prejudicialmente a estrutura das camadas do material na superfície, alterando suas propriedades desfavoravelmente, levando a microfissuras, modificações estruturais e tensões nestas áreas, podendo ser alterada até uma profundidade de 50µm.

As tensões de tração (Pt), que são criadas na camada superficial do material através do trabalho à frio decorrente do lixamento podem propiciar a corrosão acelerada e prematura da superfície em contato com produtos corrosivos ou tornar a mesma de difícil limpeza, se os contaminantes não forem totalmente solúveis, além de originar corrosão sob tensão fraturante, caso o material seja exposto ao meio contendo halogênios (cloretos).

A área superficial absoluta é largamente aumentada, o que possibilita a preferência de depósitos de produto, além de ampliar a possibilidade de corrosão acelerada, já que a área de contato com os prováveis produtos agressivos têm acréscimos de cerca de 80% em relação à área efetiva.



- **Polimento Mecânico**

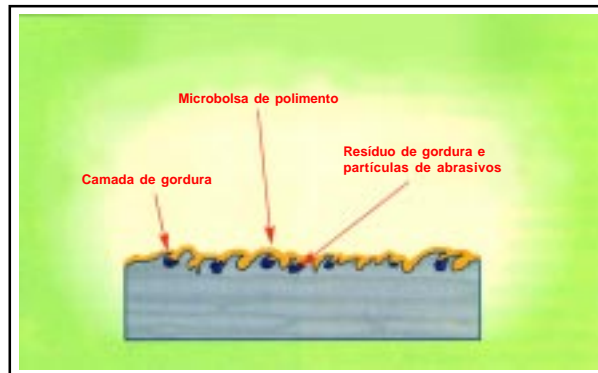


ILUSTRAÇÃO MOSTRANDO O COMPORTAMENTO DO POLIMENTO MECÂNICO EM SUPERFÍCIES DE AÇO INOXIDÁVEL

Eventualmente o lixamento mecânico pode ser seguido de polimento mecânico, realizado com pastas ou massas abrasivas, aplicadas à superfície com rodas de panos, que produzem na mesma um aspecto espelhado, brilhante e reflexivo, em função do trabalho de tombamento dos picos superficiais.

Ou seja o resultado deste trabalho é uma superfície esteticamente bonita, onde o nivelamento e o brilho da mesma é conseguido graças a um polimento mecânico, que faz com que haja o tombamento dos picos, porém, esta sobreposição de trabalhos e de material resulta nas chamadas micro bolsas de polimento mecânico (veja figura acima). Estas micro bolsas tendem a armazenar impurezas, incluindo lubrificantes de polimento (óleo, grafite, cera parafínica) e partículas dos materiais abrasivos (silicatos). A superfície fica engordurada, podendo interagir com o produto, ou agir como isolante entre o meio e a mesma, o que impede sua auto-passivação, podendo em função disso causar graves problemas de corrosão, caso tais superfícies venham a ter contato com produtos agressivos.

O acabamento obtido por processo mecânicos (lixamento e/ou polimento) de uma superfície melhora o nivelamento superficial atendendo os requisitos de lisura, brilho e aspectos dimensionais, todavia não elimina os problemas microscópicos, portanto serão aparentemente satisfatórias porém quando analisada a razão de Cr/Fe nestas superfícies verifica-se números abaixo de “1”, o que traduz uma baixa resistência à corrosão, principalmente em meios tal qual água purificada, o que pode favorecer formação prematura de Rouge.

- ***Falta de Tratamento de Limpeza Química após Montagem (Passivação).***

Antes de um sistema de água purificada de aço inox ser comissionado ou operado, é necessário “passivar” estas superfícies.



Fatores a serem Considerados

Aqui estão alguns fatores a serem considerados ao desenvolver um processo de passivação química:

- Eliminação de elementos e compostos nocivos na matriz metálica.
- Impurezas adicionadas durante os processos mecânicos de acabamento.
- Resíduos de oxidação deixados na ZTA de soldas.
- Impurezas introduzidas pelo gás purgente durante o processo de soldagem.
- Material de preenchimento de solda usado na soldagem da unidade de geração de água.
- Impurezas introduzidas durante o teste hidrostático (contaminantes de água purificada, potável).
- O uso de metais desiguais às vezes encontrados nas unidades de geração e sistema de distribuição.
- O uso de materiais de gaxeta inapropriados e manuseio inadequado de material.

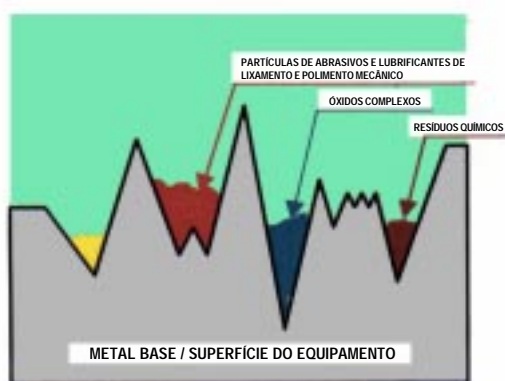


ILUSTRAÇÃO MOSTRANDO UMA SUPERFÍCIE APÓS TRABALHO DE LIXAMENTO MECÂNICO

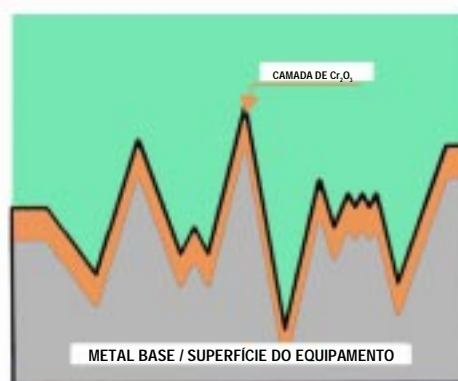


ILUSTRAÇÃO MOSTRANDO A MESMA SUPERFÍCIE APÓS TRABALHOS DE LIMPEZA QUÍMICA

Vale lembrar que as soldas dos sistemas de tubulação tanto quanto as condições de processo afetam o fino filme de óxido de cromo com algum óxido de ferro e níquel que se formam no aço inox naturalmente e quase instantaneamente em contato com ar, tornando-o “passivo” e resistente à corrosão. Por a solda prejudicar a camada passiva reduzindo o cromo e aumentando o ferro, alterando a razão cromo/ferro (medida de resistência à corrosão), após conclusão e aprovação da solda, a superfície soldada e áreas adjacentes devem ser trazidas de volta ao estado passivo.

Pelo exposto anteriormente conclui-se que a falta de um tratamento de limpeza química seria com certeza um motivo muito forte para geração de rouge, já que água purificada em contato com estas regiões irá certamente ser fonte de corrosão e ter como subproduto da mesma o óxido de ferro ou rouge.



MECANISMOS DE FORMAÇÃO DO ROUGE

Os sistemas de água purificada na indústria farmacêutica compreendem basicamente de um vaso reservatório, uma ou mais bombas, e um ou mais loops de distribuição com a água circulando continuamente através da tubulação e de volta ao vaso. Estes sistemas são basicamente Água para Injeção (WFI – Water for Injection) e Água Purificada (PW – Purified Water).

O material preferido de construção é uma liga de aço inox austenítico série 300, tipo 316L. Sua composição é a seguinte: cromo, 16% a 18%; níquel, 10% a 14%; molibdênio, 2.0% a 3.0%; manganês, 2.0% máx.; silício, 1.0%; fósforo, 0.045%; carbono, 0.03% máx.; enxofre, 0.03%; nitrogênio, 0.1% a 0.16%; e ferro restante. Esta é a liga básica com o ferro como solvente para os outros elementos presentes em austenita em um arranjo que torna esta liga não magnética.

O aço inox austenítico 316L em sua natureza de liga básica ou “solução sólida” não seria um bom material de escolha para resistir à corrosão, exceto por sua característica de formar uma camada na superfície muito fina de óxido protetiva que quando é rompida é capaz de retornar espontaneamente. Esta é a principal vantagem da liga e a razão para o seu uso (a auto passivação).

A liga compreende uma estrutura cristalina com as unidades chamadas “grãos”. O tamanho destes “grãos” é controlado durante a formação e o tratamento de processamento da liga. Como observado, elementos como cromo, níquel, e molibdênio são dissolvidos no “solvente” ferro formando a matriz cristalina especial. Ferro, porém, permanece ferro e seu conteúdo no 316L, mesmo em ótimas faixas, é cerca de 62%. Na maioria dos casos a quantidade comum gira em torno de 67% a 68%.

Quando esta liga é utilizada num sistema de água farmacêutico, ela é exposta à água altamente purificada que é corrosiva com um alto valor de dissolução. A água quer dissolver algo. Além disso no interesse de manter a esterilidade, estes sistemas podem ser operados à elevadas temperaturas. Isto aumenta a corrosão da água e o ataque potencial na superfície do metal. Aquecimento e resfriamento podem aumentar a indução à fadiga nas soldas e em todo o restante. Em uma visão rápida há várias possibilidades para a incipiente corrosão como segue.

1. Ação galvânica no qual metais desiguais em contato com o aço inox desenvolvem uma pequena corrente elétrica a qual torna-se então uma célula de corrosão galvânica; 2. Zonas de esgotamento de oxigênio podem ocorrer como na cúpula de um vaso que não esteja em contato com o meio de água aquecido, oxigenado (oxidante), e desenvolve produtos de corrosão; 3. Corrosão por fenda pode aparecer em áreas especialmente suscetíveis como conexões triclamp. Esta última pode ser *particularmente destrutiva* e já causou falhas catastróficas e houve necessidade de tais conexões serem removidas e substituídas.

Foram verificadas circunstâncias dentro de um sistema de tubulação WFI quente aberto para inspeção, onde áreas acima e abaixo da corrente de uma solda particular, demonstrou a cor de sopa de tomate. Se fosse permitido avançar por um período de aproximadamente um ano, quando os sistemas fossem abertos e examinados, uma cobertura uniforme de rouge por toda a tubulação e em várias regiões do vaso poderia aparecer.



O Rouge quando seco demonstrará por si um pó ou cobertura amarronzada, ou poderá exibir uma coloração vermelho escura e ser regularmente espessa. Observou-se que este depósito é largamente óxido férrico (Fe_2O_3), um óxido de ferro insolúvel no estado de oxidação (alto) +3. Uma vez este rouge em contato com outros átomos de ferro, leva estes a um estado de oxidação mais alto (Fe^{+3}). Este em si é um mecanismo de corrosão contínua, progressiva e auto-catalítica porque ele levará continuamente mais átomos de ferro a este estado de excitação. Estes então farão par com o oxigênio formando óxido de ferro (Fe_2O_3). Rouge ou corrosão de aço inox é um mecanismo destrutivo que afetará adversamente todas as superfícies. Além disso, material com rouge emana destas superfícies através de sua destruição deixando pequenos pits por baixo (veja Figura abaixo). Isto é o oposto do senso comum de desenho sanitário para minimizar área de superfície e para mantê-la numa condição tão uniforme quanto possível.

Rouge, especialmente dentro de sistemas de água farmacêutica de meio aquoso quente é tenaz, migratório, e pode ser particularmente prolífero. É definitivamente destrutivo e também traiçoeiro. A migração furiosa continua ao longo da superfície da tubulação tanto quanto a formação de uma dispersão insolúvel dentro do meio circulatório. Sua presença é por isso onipresente por todo o sistema.

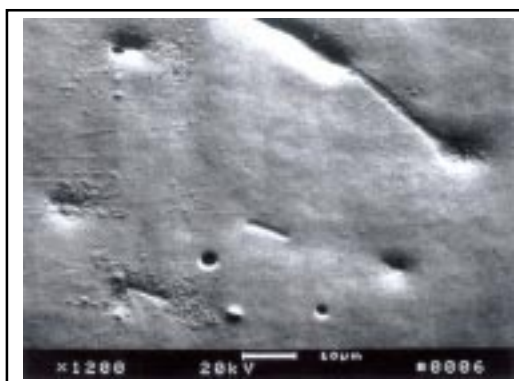


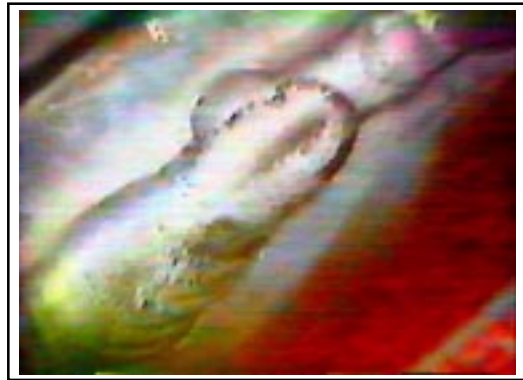
IMAGEM DE MEV MOSTRANDO PITS NA SUPERFÍCIE

Rouge não tem caráter austenítico, sendo principalmente óxido de ferro, por isso acelera a corrosão galvânica em todas as superfícies, *especialmente soldas* por toda a linha de tubulação. Nestas soldas, na verdade, aumentam exponencialmente as quantidades de rouge gerado.





TRECHO DE TUBULAÇÃO COM ROUGE



SOLDA IRREGULAR APRESENTANDO ROUGE

QUAIS OS PROBLEMAS CAUSADOS PELO ROUGE?

O material do rouge é óxido de ferro coloidal junto com pequenos traços de metais pesados como níquel e cromo, e pode conter outros contaminantes como o alumínio. Seu maior constituinte, porém, é o óxido de ferro. Como já foi dito, este rouge aparece principalmente em sistemas de água purificada.

Tem sido demonstrado que depósitos excessivos de rouge degradam a superfície, e sua remoção é exigida para preservar tanto o equipamento como a pureza do produto.

Embora o acúmulo de rouge possa não afetar a qualidade da água na recente vida de um sistema de distribuição, com o passar do tempo a espessura dos depósitos pode ocasionar problemas importantes. Um sinal da aproximação do problema é a redução da eficácia dos processos de sanitização. Isso pode ser o resultado do aumento da rugosidade da superfície. Uma superfície lisa, que tenha sido mecanicamente polida ou eletropolida, é mais fácil de limpar e sanitizar. A aspereza da superfície pode também ser causada pela precipitação de produtos de corrosão deslocados. Esta superfície áspera torna mais difícil para um sanitizador ou desinfetante atingir o biofilme ou as bactérias ocultas.

Se for permitido que a aspereza do produto da corrosão se acumule, ele chega a tal ponto que pode ocorrer “descamação”. Nesse caso, o ferro ou o conteúdo da partícula na água corrente ou no vapor puro começa a aumentar. Quando isso ocorre, determinados usos da água purificada ou do vapor puro começam a ter impactos. Alguns exemplos são:



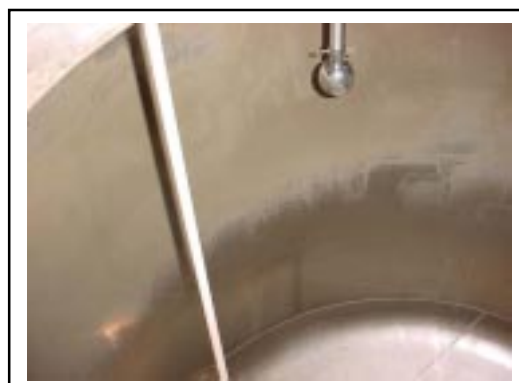
- Onde a água de alta pureza é um ingrediente num produto branco que começa a desenvolver um ligeiro matiz de cor.
- Onde a água de alta pureza é usada num tipo de fermentação onde o conteúdo do ferro impede o metabolismo.
- Onde uma superfície com rouge resulta em freqüentes excursões bacterianas.

No caso de biotecnologia, processos de fabricação podem produzir muitas proteínas complexas. Estes compreendem cadeias de peptídeos com configurações angulares. As cadeias de peptídeos podem ser negativamente afetadas através de oxidação potencial pelo óxido de ferro e metais pesados que podem então afetar adversamente a atividade biológica. Em desenvolvimento de linhas de produto mais complexo, sua suscetibilidade pode se tornar mais apurada.

Sabe-se que certos produtos de sangue como albumina altamente purificada em um estado muito reativo durante o processamento pode ser adversamente afetado pelos níveis de óxido de ferro em partes por bilhão. Óxido de ferro e metais pesados podem desativar estes produtos em um estágio intermediário.

O perfil USP padrão para WFI não investiga nem demonstra presença não ionizável de rouge. Devido a sua insolubilidade, o rouge não é detectado por técnicas como condutibilidade/resistividade. As quantidades presentes não são compreendidas em testes residuais de pequeno volume. Por isso, a sabedoria convencional diz se **“você não pode vê-lo, ele não está lá”**.

O rouge é um mecanismo destrutivo que penetra nas superfícies de aço inox e é capaz o tempo todo de causar falhas potenciais nestes locais. É um processo auto-catalítico progressivo com emanção prolífera de produtos de corrosão. Estes podem e sempre estão em íntimo contato com o produto, e em alguns casos pode afetar adversamente a eficácia do mesmo.



PAREDE INTERNA DE UM TANQUE DE ÁGUA PURIFICADA APRESENTANDO ROUGE



CUIDADO

- *“Já que não posso vê-lo então ele não está lá”*
- *Rouge é um mecanismo destrutivo que penetra nas superfícies de aço inox e é capaz o tempo todo de causar falhas potenciais nestes locais.*
- *É um processo auto-catalítico progressivo com emanção prolífera de produtos de corrosão*
- *Não é detectado por técnicas como condutibilidade/resistividade já que é insolúvel*
- *Por sua natureza corrosiva, reduz consideravelmente a vida útil do sistema.*

COMO IDENTIFICÁ-LO?

- *Análise de componentes extraídos de locais estratégicos do sistema*



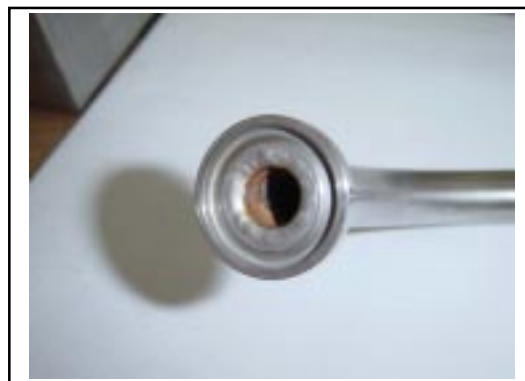
BOMBAS



VÁLVULAS



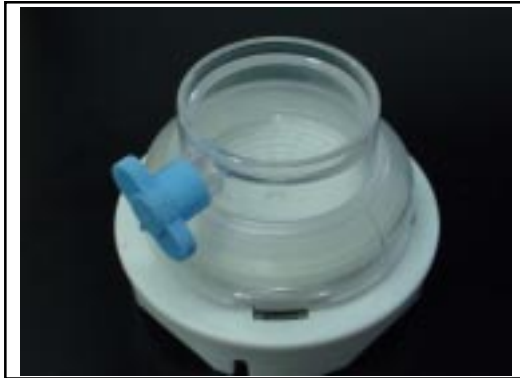
PONTOS DE USO



TERMINAIS



O material do rouge é óxido de ferro coloidal junto com pequenos traços de metais pesados como níquel e cromo, e pode conter outros contaminantes como o alumínio. Seu maior constituinte, porém, é o óxido de ferro. *A presença deste material (mesmo num sistema com rouge moderado) pode sempre ser provada de existir em um meio circulatório através de **pequena filtração de poro**. Isto também indica que o sistema está em um estado mais sensitizado ou “ativo” que um “passivo”.*



CÁPSULA COM PLACA POROSA



- ***Utilização de Teste de Ferroxyl ASTM A380.***

Teste de Ferroxyl para Ferro Livre

Um teste altamente sensível usado para detectar contaminação por ferro (marcas de ferramenta de ferro, sais residuais de ferro de soluções decapantes, pó de ferro, depósitos de ferro em soldas, óxido de ferro ou ferro incrustado, etc.). Este teste verifica a efetividade do procedimento de passivação e está descrito na ASTM A380 – 99 “Norma Prática para Limpeza, Desincrustação, e Passivação de Peças, Equipamentos, e Sistemas de Aço Inox” Seção 7.3.4. A solução de teste é aplicada à superfície a ser testada; e se houver evidência de contaminação de ferro na superfície, uma mancha azul aparecerá dentro de 15 segundos de aplicação. O teste de Ferroxyl não oferece informação quantitativa, como a quantidade de óxido de cromo ou ferro na superfície.

- ***Ferramentas de avaliação metalúrgica mais consistentes***

Espectroscopia Eletrônica de Auger

Método de teste direto que mede a razão cromo/ferro elementar na superfície e sub-superfície do metal com perfil de profundidade, antes e após um tratamento de passivação. Esta técnica bombardeia a superfície do metal com elétrons e a diferença entre a energia de ligação dos elementos e o bombardeamento de elétrons resulta um único número identificando o elemento. A convenção para relatório comum é a razão obtida na superfície e no ponto do pico máximo (concentração do elemento é relacionada à intensidade do pico) onde quanto mais alta a razão, mais alto é o grau de passivação.



Este tipo de análise também pode detectar todos os elementos com número atômico maior que o do hélio com a capacidade adicional de analisar características de diâmetro sub microm. Este método não é tão quantitativo quanto a Espectroscopia Eletrônica para Análise Química (ESCA – Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) e não pode determinar o estado químico de um elemento. A vantagem principal da perfuração é que quando combinado com ataque, um perfil de profundidade química pode ser medido rapidamente, e pode simbolizar a distribuição na superfície de resolução de limitação espacial de 100 a 1000 angstroms (dependendo da capacidade do equipamento).

Espectroscopia Fotoelétrica de Raio-X (XPS) ou Espectroscopia Eletrônica para Análise Química (ESCA)

XPS ou ESCA é um método de teste direto e sua principal vantagem é a capacidade de detectar e medir a razão cromo/ferro na superfície do metal e o estado de oxidação de elementos encontrados na superfície. Uma técnica sensível de superfície que usa Raios-X para bombardear a superfície do metal e é capaz de detectar todos os elementos com número atômico maior que o do hélio, ESCA oferece dados nas várias camadas atômicas mais afastadas de um material, e tem uma sensibilidade na ordem de 0,5 em porcentagem atômica.

Microscópio de Varredura Eletrônica:

O microscópio de varredura eletrônica, ou SEM, permite exame detalhado da topografia por causa de sua alta profundidade de área inerente e aumento. A profundidade de área é importante desde que estejam em foco os picos e vales. Por causa da carga elétrica da superfície, é possível diferenciar compostos orgânicos e inorgânicos da superfície.

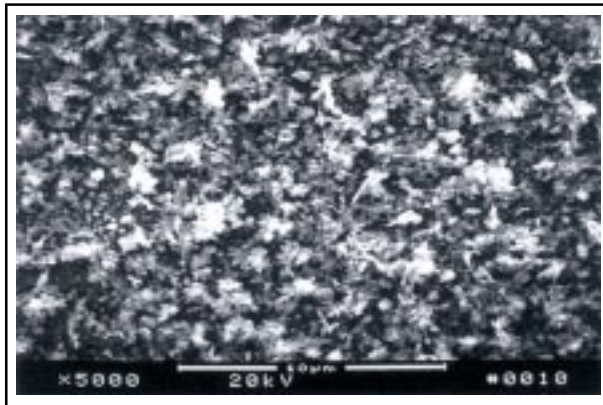


IMAGEM DE MEV MOSTRANDO O ROUGE AGREGADO NA SUPERFÍCIE

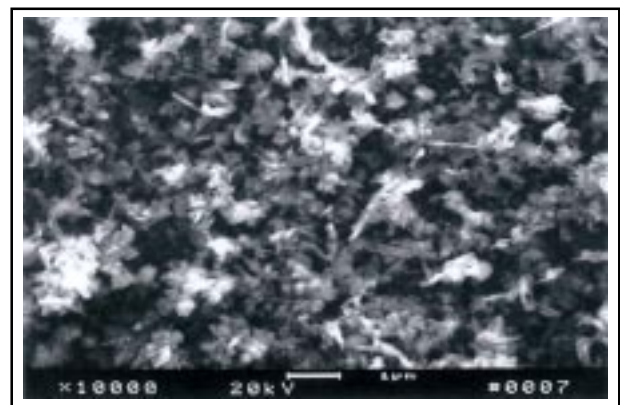


IMAGEM DE MEV MOSTRANDO O ROUGE AGREGADO NA SUPERFÍCIE



Espectroscópio de Energia Dispersiva:

O espectroscópio de energia dispersiva é um complemento do SEM e permite análise de pequenos pontos. Composições obtidas geralmente são expressas em porcentagem em peso. Elas não devem ser consideradas absolutas, mas a melhor aproximação da composição do material que está sendo analisado. Tanto o rouge quanto o metal podem ser analisados. A composição do rouge pode ser analisada para minimizar as variações na camada do mesmo.

COMO CLASSIFICAR O ROUGE

Podemos classificar o Rouge em três diferentes classes dependendo do mecanismo de formação:

Classe 1: Rouge de Fontes Externas

Classe 2: Rouge proveniente de oxidação *in situ* da superfície do aço inox onde o mesmo é localizado

Classe 3: Rouge de Óxido Preto

- **Classe 1 – Rouge de Fontes Externas**

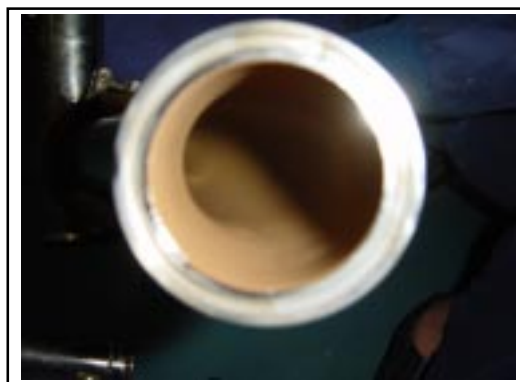


IMPELIDOR DE BOMBA CENTRÍFUGA



- A. *Formas*
- I. Partículas de metal que são oxidadas em WFI. Estas partículas são geradas em superfícies externas por erosão ou cavitação
 - II. Óxidos de fontes estranhas como de parafusos, porcas ou peças de aço carbono
- B. *As partículas e/ou óxidos são mantidos na superfície interna do tubo por atração eletrostática*
- C. *A superfície do aço inox embaixo do óxido não é afetada*
- D. *A composição do óxido não é a mesma do aço inox corroído*
- Partículas e/ou óxidos tem uma composição correspondente ao aço inox do qual foram originados, por exemplo, um impelidor de bomba

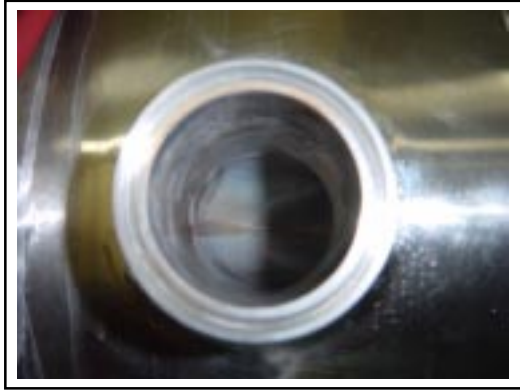
- ***Classe 2: Rouge proveniente de oxidação in situ da superfície do aço inox onde o mesmo é localizado***



- A. *Resulta da baixa razão Cr/Fe (<1) e aparece relacionado com superfícies polidas mecanicamente e não passivadas quimicamente.*
- B. *A superfície embaixo do rouge aparece “ativa” com corrosão por pits, fissura, etc.*
- C. *Cloretos podem desempenhar um papel maior, mas isto deve ser provado com testes adicionais*



• **Classe 3: Rouge de Óxido Preto**



A. *Origina-se em Serviços de Vapor de Alta Temperatura*

B. *Existente em duas formas:*

I. Preto lustroso sobre superfícies eletropolidas. Estes são bastante estáveis.

II. Preto em pó. Estes são de alta temperatura, análogos ao Rouge de Classe 2. Este rouge poderá ser limpo.

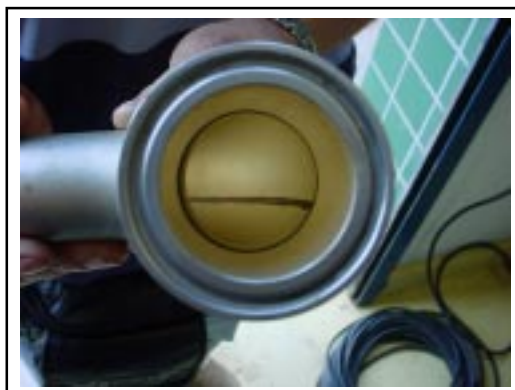
C. *Rouge que não pode ser removido com limpeza simples, deve ser quimicamente removido*

QUAIS AS REAÇÕES QUÍMICAS DE FORMAÇÃO DO ROUGE?

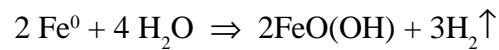
Mecanismos Propostos

Em todas essas formações de rouge, a cor é resultado da presença de vários óxidos de ferro. Os outros óxidos não oferecem um maior efeito de cor a menos que sejam muito espessos. Por isso a formação dos óxidos de ferro é essencial para entender o mecanismo de formação de rouge.

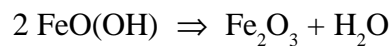
O estado de valência menor é o óxido laranja, identificado aqui como Fe(OH) ou óxido ferroso hidratado. Esta forma corresponde ao mineral **Limonita**, o qual é marrom amarelado para laranja em sua cor



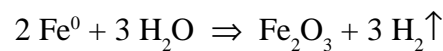
A formação pode ser representada quimicamente como:



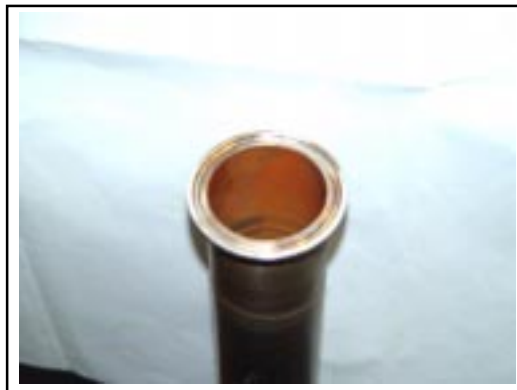
- A “ferrugem ocorre apenas quando oxigênio e água estão presentes. Ferro não enferrujará no ar seco ou oxigênio livre de água”
- A próxima reação é a oxidação do óxido ferroso hidratado para óxido férrico Fe_2O_3 que produz cor magenta



- Alternativamente a reação poderia ser



- Estas reações permitem oxidação para um estado de valência maior sem um decréscimo de pH pela formação de hidrogênio molecular gasoso. O óxido vermelho, **hematita**, pode existir em variadas formas

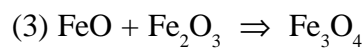
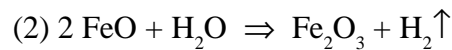
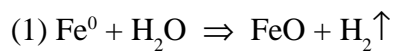


- Uma é “terrosa”, geralmente amorfa e vermelho amarronzada. Uma outra é uma forma cristalina que é um vermelho profundo com um lustro submetálico para não metálico ou que chamamos de magenta
- A cor preta é devida à formação de sesquióxido de ferro, Fe_3O_4 , ou **magnetita**. “Este óxido é formado à temperaturas muito altas pela ação do ar, vapor ou dióxido de carbono sobre o ferro”.





- A reação aparece como uma reação de três fases:



Por causa da limitada difusão do oxigênio, neste caso pela presença de óxido de cromo, os dois óxidos possivelmente coexistem na mesma célula de unidade octaédrica. Nesta forma de rouge alguns dos óxidos ferrosos podem ser substituídos por óxido de níquel

ROUGE É UMA CORROSÃO DE PRIMEIRA ORDEM, POR ISSO MESMO IMPOSSÍVEL DE SER EVITADA, PORÉM ELA PODE ALGUMAS VEZES SER PREVENIDA E MUITAS VEZES MONITORADA E CONTROLADA.

ENTÃO ... COMO COMBATÊ-LO?

- ***“Evitando as Armadilhas***

É de suma importância que o proprietário/usuário de um sistema de água purificada entenda o sistema em sua totalidade. O desenho deve ser bem concebido e deve ser revisado por todas as partes envolvidas no desenho, construção, comissionamento, validação, uso, e manutenção do sistema.

Consultores que trabalham no projeto devem ser completamente entrevistados e seus procedimentos adequadamente auditados. Eles devem oferecer referências atuais e acreditáveis. A água produzida por um sistema WFI é um material bruto. Por que investigar materiais brutos e auditar fornecedores e não submeter a água, (que é um dos principais componentes na formulação final) a um exame bem minucioso?



O proprietário/usuário tem a responsabilidade de pegar estas etapas que incluem controle procedimental da seleção de material e compatibilidade de sistema; recebimento de material, estocagem e manuseio; procedimentos e técnicas de soldagem; acabamento de superfície consistente, materiais e métodos de teste da integridade do sistema; química e técnicas de passivação; planos e procedimentos de operação padrão e manutenção preventiva; maximizar os benefícios do sistema para ser aproveitado ao máximo; e também monitorar exercícios de validação e programas de teste e controle de qualidade contínuo.

Isto parece ser muito trabalho não é? Assim é a lista sem fim que rapidamente aumenta quando coisas são deixadas por fazer. O melhor dos planos e preparações sempre perderá uma pequena coisa aqui ou ali. Quando um pequeno ou nenhum planejamento é feito pelos usuários finais, um sistema WFI está condenado a falhar.

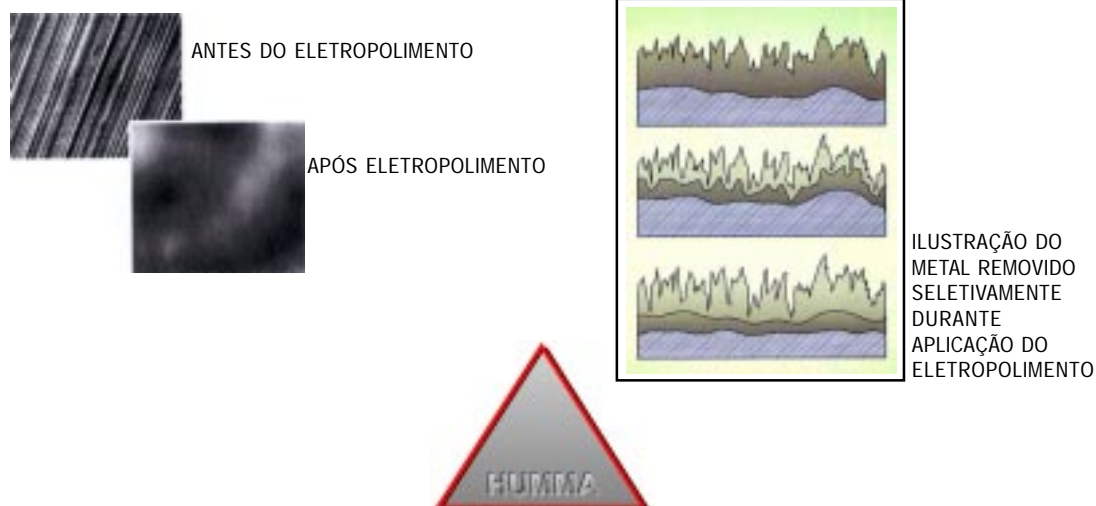
Após análise de incontáveis sistemas WFI, os sistemas com os maiores problemas dividem um contexto em comum: *falta de cuidado*. Uma vez este contexto começando a ser decifrado ele demonstra uma falta de atenção ao detalhe na fase do desenho. Isto leva à descoberta de um programa de supervisão inferior. Cedo ou tarde teremos um sistema fora de controle, tanto bacteriologicamente, corrosivamente, ou ambos.

Inversamente, os sistemas que forem melhores terão bons planejamentos no local. Estes planejamentos detalhados não terminam com as bem sucedidas fases de início, passivação, e validação do projeto. Devem seguir detalhada operação, manutenção preventiva e inspeção. Não seja do tipo que espera um problema acontecer para ter um planejamento. Lembre-se de adquirir toda a informação disponível dos outros e então colocar o seu planejamento em prática.

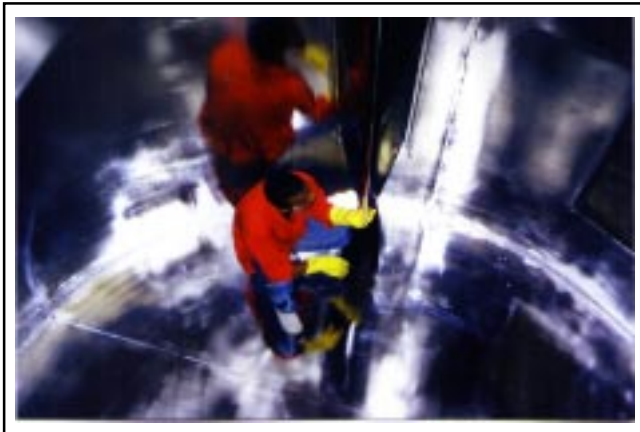
Portanto temos:

- **No Projeto Executivo do Sistema**
 - Desenho bem concebido e revisado por todas as partes envolvidas
 - Desenho
 - Construção
 - Comissionamento
 - Validação
 - Uso
 - Manutenção
- **Seleção de materiais (metalurgia consistente) compatíveis com o sistema**
- **Especificação de um Acabamento de Superfície consistente**

Eletropolimento



- Hiperpassivação da superfície (Razão Cr/Fe > 2)
- Superfícies lisas e altamente resistentes à corrosão
- Prevenção à formação do Rouge



ELETROPOLIMENTO INTERNO



SUPERFÍCIE ELETROPOLIDA

Formação de um filme protetivo (Cr_2O_3) denso, espesso e homogêneo onde a razão Cr/Fe > 2



TUBOS ELETROPOLIDOS



CONEXÕES ELETROPOLIDAS



- ***Na Compra dos Materiais***
 - Fornecedores Qualificados
 - Materiais de procedência idônea
 - Especificação compatível com o projeto

- ***No Recebimento dos Materiais***
 - Inspeção minuciosa conforme Normas aplicáveis (materiais, acabamento, etc.)
 - Estocagem adequada
 - Manuseio adequado

- ***No Processo de Montagem***
 - Procedimentos e Técnicas de Soldagem
 - Evitar sensitização
 - Evitar coloração de aquecimento
 - Evitar contaminação por poeira atmosférica
 - Evitar contaminação cruzada – aço inox, aço carbono

- ***Inspeção para Qualidade de Solda (utilizar técnicas de Endoscopia Industrial).***



- **Passivação química para descontaminação após montagem**

Deve ser recordado que o novo sistema de água, após instalação, irá reter diversos contaminantes na superfície de contato, tanto do material quanto das regiões de solda e dos processos de polimento que são implementados no vaso, tubulação, corpos de válvula, bombas, e outros.

O marco final para maximizar a resistência à corrosão do sistema é um **verdadeiro procedimento de passivação viável**. Um procedimento de decapagem e passivação minucioso e compreensível é integral e crítico após as seguintes etapas:

1. bons parâmetros de desenho são colocados;
2. metalurgia consistente é atingida;
3. inspeção é conduzida em componentes integrantes;
4. boas técnicas de manuseio de material são implementadas; e
5. há completo controle de soldagem.

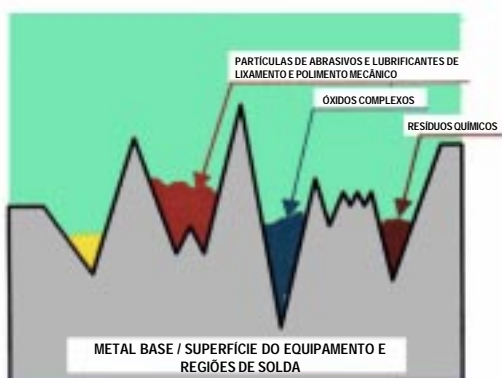


ILUSTRAÇÃO MOSTRANDO UMA SUPERFÍCIE APÓS TRABALHOS DE FABRICAÇÃO

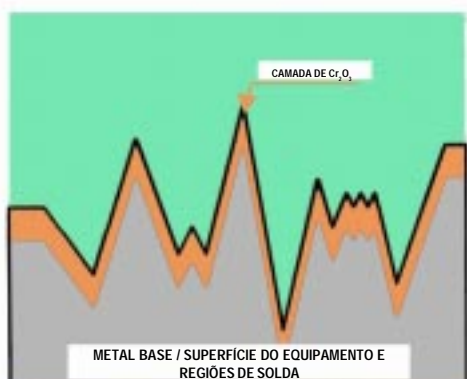


ILUSTRAÇÃO MOSTRANDO A MESMA SUPERFÍCIE APÓS PASSIVAÇÃO



TRABALHO OPERACIONAL DE PASSIVAÇÃO



Em sistemas onde a superfície de contato recebeu eletropolimento (tubos, conexões, tanques, válvulas, etc.), decapagem e passivação química devem agir nas regiões de emenda de solda e regiões de superfície que sofreram algum tipo de retrabalho, já que as superfícies eletropolidas são hiperpassivadas por isso mesmo altamente resistentes à corrosão

Em sistemas onde a superfície de contato não recebeu eletropolimento, decapagem e passivação química devem agir em todas as superfícies de contato do sistema, já que as superfícies que receberam somente acabamento mecânico apresentam uma baixa resistência à corrosão. Por isso mesmo, devem receber pelo menos o tratamento acima.

A passivação química estabelece uma dinâmica progressiva da formação de um filme de Cr_2O_3 protetivo e “resistente à corrosão”.

Deve ser notado que a própria camada passiva é um estado eletroquímico/ele-trodinâmico de mínima corrosão por definição.

Este ainda é o estado dinâmico saudável contínuo que fornecerá um bom grau de resistência à corrosão com o uso normal na indústria Farmacêutica/Biotecnológica.

Procedimentos Qualificados de trabalho e aplicação conforme Norma ASTM A380 x ASME BPE 1997 v. 2002 devem ser adotados para os trabalhos de passivação química.

- ***Controlando a inércia de desenvolvimento do Rouge***

- Programa de Manutenção Química Preventiva Periódica (Derouging)

Não apenas a limpeza inicial e a manutenção preventiva devem ser realizadas em sistemas colocados em uso, mas a manutenção a longo prazo do sistema é imperativa. Muitos sistemas que contêm particularmente um meio corrosivo, por exemplo, WFI, Vapor Puro, devem ser tratados quimicamente em um esquema periódico bem planejado para a prevenção de problemas a longo prazo.



Um bom programa de manutenção química deve contemplar:

- Mapeamento correto do sistema quanto à isométricos e componentes que podem gerar interferência e possibilidade de corrosão prematura.
- Conhecimento claro da operação e acompanhamento da mesma.
- Sistemática de inspeção regular para certificação dos pontos frágeis do sistema.
- Um procedimento viável de trabalho de derouging bem como a sua periodicidade.
- Um plano de inspeção sistemática para acompanhamento dos trabalhos de limpeza química.
- Utilização de produtos químicos consistentes que não alterem as condições de acabamento iniciais propostos.
- Documentação consistente dos resultados para posterior validação.

RESUMO

O fenômeno conhecido como “rouge” nos sistemas de tubo e/ou tubulação de aço inox é o óxido de ferro coloidal junto com pequenos traços de metais pesados como níquel e cromo, podendo conter outros contaminantes como alumínio, que se forma na superfície do metal. É normalmente associado com a produção de água altamente purificada e sua natureza limpante, destiladores WFI, e geradores de vapor limpo e suas altas temperaturas de operação, e pode se originar em uma ou mais áreas dentro de um sistema de água.

O rouge, especialmente dentro de sistemas de água farmacêutica de meio aquoso quente é tenaz, migratório, e pode ser particularmente prolífero. É definitivamente destrutivo e também traiçoeiro. A migração é contínua ao longo da superfície da tubulação tanto quanto a formação de uma dispersão insolúvel dentro do meio circulatório. Sua presença é por isso onipresente por todo o sistema.

O rouge é um mecanismo destrutivo que penetra nas superfícies de aço inox e é capaz o tempo todo de causar falhas potenciais nestes locais. É um processo auto-catalítico progressivo com emissão prolífera de produtos de corrosão. Estes podem e sempre estão em íntimo contato com o produto, e em alguns casos pode afetar adversamente a eficácia do mesmo.

É uma corrosão de primeira ordem, por isso mesmo impossível de ser evitada, porém ela pode algumas vezes ser prevenida e muitas vezes monitorada e controlada.

A escolha da liga correta para o objetivo proposto é o primeiro passo. Procedimentos de controle de solda que proíbem a formação de fendas, cortes inferiores, e coloração de aquecimento devem ser estabelecidos e rigorosamente forçados. Limpeza/passivação adequados devem ser explorados pelo responsável do projeto e consulta vivenciada é sempre válida no controle da corrosão.



A observação constante e minuciosa é o melhor cuidado a longo prazo com sistemas e equipamentos. Não apenas a limpeza inicial e a manutenção preventiva devem ser realizadas, mas a manutenção periódica a longo prazo do sistema é imperativa. Muitos sistemas que contêm particularmente um meio corrosivo, por exemplo, WFI e Vapor Limpo, devem ser repassivados em um esquema bem planejado para prevenir problemas a longo prazo.

CONCLUSÃO

A manutenção dos sistemas críticos e seu estado de passividade são cruciais para sua condição a longo prazo e o efeito sobre a qualidade do produto. Os sistemas deveriam ser inspecionados rotineiramente para assegurar que rouge ou produtos decorrentes da corrosão não estão se acumulando ou sendo depositados dentro do sistema. Uma inspeção regular e a adoção de um registro das práticas podem auxiliar na avaliação de importantes aspectos: a qualidade da água, a condição dos processos da tubulação e a necessidade de limpeza de química de precisão. A remoção dos depósitos de rouge é importante na preparação de um sistema para subsequente passivação da superfície e para produzir produtos da mais alta qualidade.

No final, pode-se concluir que o rouge é uma corrosão de primeira ordem por isso mesmo, impossível de ser evitada. Porém esta corrosão deve ser prevenida, monitorada e controlada. O rouge não apenas destrói o seu investimento, mas encontra o seu caminho nas águas usadas em vários estágios de produtos farmacêuticos. É difícil avaliar quanto o rouge afeta na formulação de um produto final e sua eficácia, *mas deve ser considerável*.

BIBLIOGRAFIA

1. Gonzalles, Michelle; Stainless Steel Tubing in the Biotechnology Industry; Pharmaceutical Engineering; September/October 2001.
2. Tverberg, John C.; Ledden, James A.; Rouging of Stainless Steel in WFI and High Purity Water Systems.
3. Coleman, Drew C.; Evans, Robert W.; Fundamentals of Passivation and Passivation and Passivity in the Pharmaceutical Industry; Pharmaceutical Engineering; March/April 1990.
4. Coleman, Drew C.; Evans, Robert W.; Corrosion Products Found in Pharmaceutical/Biotech Sanitary Water Systems; Ultrapure Water Journal; Part-1 Volume 16, Number 8, October 1999; Part-2 Volume 16, number 10, December 1999.
5. Mathiesen, Troels; Rau Jan; Frantsen, Jan E.; Terävä, Jorma; Björnstedt, Per-Ake; Henkel, Benedikt; Using Exposure Tests to Examine Rouging of Stainless Steel; Pharmaceutical Engineering; July/August 2002.
6. Norma ASTM A380-99; Standard Practice for Cleaning, Descaling, and Passivation of Stainless Steel Parts, Equipment, and Systems.

