

CORROSÃO EM REATORES DE AÇO-CARBONO PARA SECAGEM DE PENAS EM FRIGORÍFICOS AVÍCOLAS¹

CORROSION IN CARBON-STEEL REACTORS FOR DRYING FEATHERS IN POULTRY SLAUGHTERHOUSE

Lauro Cezar Santos Alves², Higor de Bitencourt Rodrigues², Mariele Dalmolin da Silva², Ana Carolina de Oliveira Moreira², Franciele da Silva Bruckmann³, Elson Ricardo Espig dos Santos⁴, Sergio Roberto Mortari⁵ e Cristiano Rodrigo Bohn Rhoden⁶

RESUMO

A oxidação do ferro ocorre porque este elemento é termodinamicamente instável na presença de O₂. A ação conjunta de O₂ e H₂O torna o meio mais suscetível à ação eletroquímica sobre o metal, com ocorrência de oxirredução, assim o O₂ reage com o ferro e suas ligas, como o aço-carbono, formando uma camada porosa no metal decorrente dos produtos de corrosão. Com isto, se faz necessário pesquisar alternativas capazes de proteger o aço-carbono, muito utilizado na fabricação de reatores para secagem de penas, utilizados nas graxarias, de forma que a sua vida útil não seja reduzida com a corrosão. Para isso, uma alternativa foi a utilização de proteção catódica galvânica, utilizando zinco comercial como ânodo de sacrifício, diminuindo assim, a taxa de corrosão média do reator operando com penas hidrolisadas, farinha de penas e penas *in natura* de 0,413 mm/ano para uma taxa de corrosão média de 0,0292 mm/ano para corpos de prova com zinco fixado sem contato com o eletrólito e 0,1516 mm/ano para corpos de prova com zinco fixado parcialmente submersos, ou seja, em contato direto com o eletrólito.

Palavras-chave: ação eletroquímica, penas, proteção catódica.

ABSTRACT

Iron oxidation occurs because this element is thermodynamically unstable in the presence of O₂. The combined action of O₂ and H₂O makes the environment more susceptible to electrochemical actions on the metal, thus, O₂ reacts with iron and its compounds, such as carbon-steel, forming a porous layer on the metal due of corrosive products. Thereby, it is necessary to research alternatives capable of protecting the carbon-steel compound, which is widely applied in the manufacture of ballast reactors, used in greases, avoiding corrosion and amplifying its lifetime. For this, one alternative was the use of galvanic cathodic protection, employing commercial zinc as a sacrificial anode, reducing the mean corrosion rate operating with hydrolyzed feather, feather flour and plain feathers of 0.413 mm/year for an average corrosion rate of 0.0292 mm/year for specimens with fixed zinc without contact with the electrolyte and 0,1516 mm/year for partially submerged test specimens with fixed zinc, in direct contact with the electrolyte.

Keywords: *electrochemical action, feathers, cathodic protection.*

¹ Projeto de Extensão.

² Acadêmicos do curso de Engenharia Química - UFN. E-mails: laur04lves@gmail.com; higordebitencourt@gmail.com; marieledalmolin@gmail.com; ancmoreira@live.com

³ Acadêmica do curso de Farmácia - UFN. E-mail: francielebruckmann2@gmail.com

⁴ Acadêmico do curso de Engenharia de Materiais - UFN. E-mail: elson.santos@thor.com.br

⁵ Colaborador - UFN. E-mail: mortari@ufn.edu.br

⁶ Orientador - UFN. E-mail: cristianorbr@gmail.com

INTRODUÇÃO

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material metálico, quando exposto à ação química ou eletroquímica do meio associado, podendo ou não estar conectado a fatores externos, como esforços mecânicos. A corrosão representa alterações prejudiciais aos materiais, como desgaste, modificações na estrutura, assim como variações químicas, tornando-os inadequados para o uso (GENTIL, 2011).

A corrosão (eletroquímica) do ferro produz a ferrugem, esta ocorre também em ligas ferrosas como as dos aços-carbono quando expostos à atmosfera ou submersos em água. Sendo estes aços um dos materiais mais utilizados nas formas de chapas, placas, barras e tubos, pelas indústrias metais mecânicas (SILVA et al., 2015).

Devido a ampla aplicação desses materiais, os problemas gerados pela corrosão resultam em perdas econômicas, que podem ser classificadas em diretas e indiretas. As perdas diretas envolvem custos de reposição de peças ou equipamentos e manutenção envolvendo procedimentos para evitar a corrosão, já a perda indireta resulta em custo elevados que nem sempre são avaliados como, queda da produtividade, paralizações acidentais e perda de produtos por contaminação (SILVA, 2016).

A figura 1 demonstra exemplos de alguns desses tipos de corrosão, que podem ser definidas pela sua aparência.

Figura 1 - Exemplo de corrosão em amostra de aço-carbono.

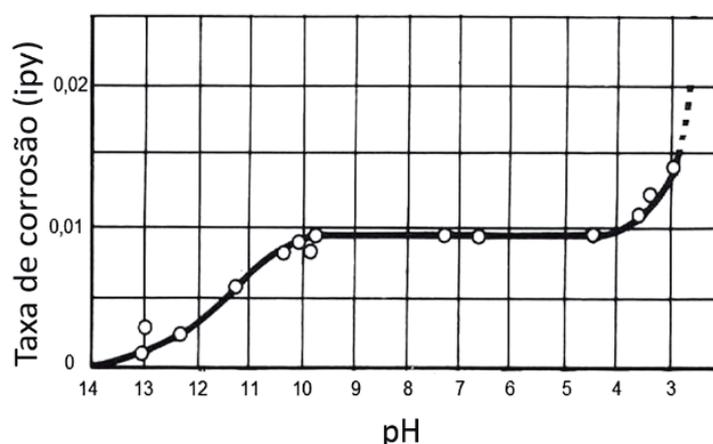


Fonte: construção do autor.

Um dos fatores que podem influenciar a corrosão é o pH do eletrólito (H_2O) dependendo do valor de pH e das concentrações de O_2 , a mistura de óxidos e hidróxidos de ferro hidratados possuem diferentes proporções, principalmente, das seguintes espécies: Fe_3O_4 , $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, $Fe(OH)_2$ e $Fe(OH)_3$. A percepção da corrosão é devida principalmente a presença de um teor de Fe_3O_4 , que gera uma coloração escura (preto), quanto maior o teor, mais visível é a corrosão do ferro (MAIA et al., 2015).

O efeito da acidez na velocidade de corrosão do ferro, em água aerada e em temperatura ambiente, pode ser verificado na figura 2.

Figura 2 - Taxa de corrosão em *ipy*, inches penetration per year (polegadas de penetração por ano) em função do pH.



Fonte: Gentil (2011).

Verifica-se que entre pH 4 e 10 a taxa de corrosão independe do pH e depende da rapidez com que o O_2 se difunde para a superfície metálica, a reação é de controle catódico. A concentração de O_2 , temperatura e a velocidade da água ou eletrólito, determinam a velocidade da reação de corrosão. Em região ácida, $pH < 4$, o aumento da velocidade de corrosão do ferro deve-se à possibilidade de redução do H^+ além do O_2 presente no meio. A difusão do O_2 não é fator de controle, sendo responsável pela velocidade da reação de corrosão. Em $pH > 10$, a taxa de corrosão diminui, pois, o ferro se torna passivo em presença de álcalis e oxigênio dissolvido (GENTIL, 2011).

Ainda em relação a corrosão, Panossian et al. (2005) relataram a capacidade que metais, no caso, alumínio, zinco e ligas de zinco/ alumínio, possuem para proteger catodicamente o aço. Observou-se que o zinco consegue proteger a estrutura do aço por galvanização, desde que permaneça eletronicamente ativo nas condições normais de atmosfera.

O reator de aço-carbono opera em condições de pressão atmosférica e temperaturas de aproximadamente $100\text{ }^\circ\text{C}$ a fim de evaporar a umidade presente nas penas. As condições de temperatura condicionadas pelo reator, e, umidade relativa próxima à 100% não alteram a capacidade de proteção catódica do zinco em relação ao aço-carbono. Considerando que o potencial do zinco decresce em aplicações de água quente no intervalo de temperaturas entre $60\text{ }^\circ\text{C}$ e $77\text{ }^\circ\text{C}$, tornando-se mais catódico que o aço, ocasionando a reversão entre cátodo e ânodo. A temperatura da umidade presente

no secador de penas é relativamente mais elevada que este intervalo (100 °C), mantendo o zinco, um metal de sacrifício ativo (PANNONI, 2004).

GRAXARIAS

O processo de produção de farinhas de origem animal inicia-se nas graxarias quando os resíduos do abatedouro são recebidos no local registrado e inspecionado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Com o aparecimento das graxarias, o aproveitamento e reciclagem dos resíduos de origem animal oriundos do abate começaram a ser industrializados, produzindo-se subprodutos derivados dos resíduos não consumíveis de carcaças de animais, provenientes de abatedouros, açougues e casas de carnes inspecionados, contendo o mínimo de contaminação e degradação possível, com o objetivo de obter um produto final em bom estado, para o mesmo ser utilizado como rações ou fertilizantes (CELIS, 2017).

Tendo noção deste mercado, uma indústria metal mecânica de Santa Maria-RS produziu um reator nomeado de “Secador de penas” feito de aço-carbono. Este realiza a secagem de penas *in natura* que entram com umidade em torno de 60%, e deixam o reator com uma taxa aproximadamente de 7%, para isso, se faz necessário a utilização de temperaturas próximas a 100 °C. As penas *in natura* sofrem um processo de hidrólise, por pressão e vapor, e saem na forma de uma farinha após processos de secagem, que é fonte de aminoácidos sulfurados, que posteriormente servirá como matéria prima para rações animais. Neste processo o desgaste do equipamento provocado pela corrosão diminuiu sua vida útil em cerca de 60% de sua estimativa de utilização. Este reator possui uma espessura de 1 in (25,4 mm), tendo, em torno de quatro anos, sofrido um processo de corrosão, impossibilitando sua operação.

PROTEÇÃO CATÓDICA

Uma das formas de evitar perdas através da corrosão é utilizando os benefícios oriundos da proteção catódica galvânica, um sistema essencial para preservação e garantia da integridade de instalações e equipamentos metálicos, de maneira econômica, aumentando a segurança, e evitando danos ambientais (MARCOLINO, 2015).

Uma estrutura é protegida catodicamente quando as áreas anódicas da mesma sofrem transformação para um cátodo, o que faz com que toda a estrutura possua um caráter positivo, prevalecendo as reações de redução, impedindo que o metal a ser protegido se corroa (GENTIL, 2011).

Um dos métodos utilizados é a proteção catódica galvânica, neste processo, a corrente elétrica flui pela diferença de potencial de oxidação que existe entre o metal que desejasse proteger e o outro escolhido como ânodo de sacrifício, o qual possuirá um potencial mais negativo (GENTIL, 2011).

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de corrosão, utilizadas para identificar os produtos de corrosão visando indicar um possível agente corrosivo, foram coletadas na empresa metal mecânica de Santa Maria-RS. Além disso, a empresa também disponibilizou corpos de prova (CP) de aço-carbono e amostras de penas *in natura*, penas hidrolisadas e farinha de penas com o intuito de mimetizar o equipamento em operação.

Para identificar os produtos de corrosão utilizando a difração de raios X tornou-se necessário que as amostras estivessem pulverizadas, a difração de raios X aplicada para amostras pulverizadas é uma variação da técnica aplicada para cristais únicos, no qual a amostra poli-cristalina é composta por inúmeras partículas, as quais são finas e orientadas aleatoriamente, que são expostas a uma radiação X monocromática (OLIVEIRA, 2018). Para estes ensaios, foi utilizado um difratômetro Bruker D2 Advance com tubo de cobre.

Também foi determinado o pH de soluções contendo penas *in natura*, penas hidrolisadas, farinha de penas e do eletrólito dos ensaios de corrosão utilizando um potenciômetro de bancada da marca DENVER INSTRUMENTE UltraBASIC pH/mV Meter UB-10 para determinar se os valores de pH obtidos podem influenciar nesse caso, a corrosão do reator.

Para mimetizar o reator, foram utilizados um dessecador e uma pistola de calor Black&Decker 1800 W, para atingir temperaturas em torno de 100 °C, a pistola mudava de localização tangendo o raio do dessecador em diferentes intervalos de tempos com a finalidade de homogeneizar a temperatura do sistema, um exemplo pode ser visualizado na figura 3. Sendo os CPs e água destilada, adicionados ao dessecador em três ensaios para os testes de corrosão procurando alcançar a realidade do reator que opera além com penas hidrolisadas, também com uma mistura de penas *in natura* e farinha de penas, sendo assim, o primeiro ensaio foi realizado utilizando penas *in natura*, o segundo com penas hidrolisadas e o terceiro com farinha de penas, em contato com o eletrólito e quantidades de massa iguais.

O quarto e quinto ensaio foram feitos utilizando penas hidrolisadas com o zinco fixo ao CP, onde em um ensaio eles estavam suspensos e no outro em contato direto com o eletrólito, respectivamente. Esses ensaios serviram para determinar a taxa de corrosão com a proteção catódica.

Os CPs tiveram sua massa previamente determinada, em seguida os ensaios foram realizados com duração de quinze dias para cada caso.

O método utilizado para análise da corrosão será o método gravimétrico, este é empregado apenas em laboratório com o objetivo de quantificar o grau de deterioração pela diferença de massa após a decorrência da corrosão (CASCUDO, 1997).

Utilizando a NACE Standard TM-01-69 que recomenda expressar a taxa de corrosão em mmpy (milímetro de penetração por ano), sendo essa taxa utilizada para corrosão uniforme, não se aplicando para casos de corrosão localizada. Esta taxa pode ser calculada pela equação 1 (GENTIL, 2011):

$$mmpy = \frac{13,56\Delta m}{At\rho_{metal}} \quad (1)$$

em que Δm é a diferença de massa em mg, A é a área exposta em in^2 , t é o tempo em horas e ρ é a massa específica do metal ($\rho_{\text{aço-carbono}} = 7,86 \text{ g.cm}^{-3}$).

Figura 3 - Sistema criado para mimetizar as condições de operação do equipamento.

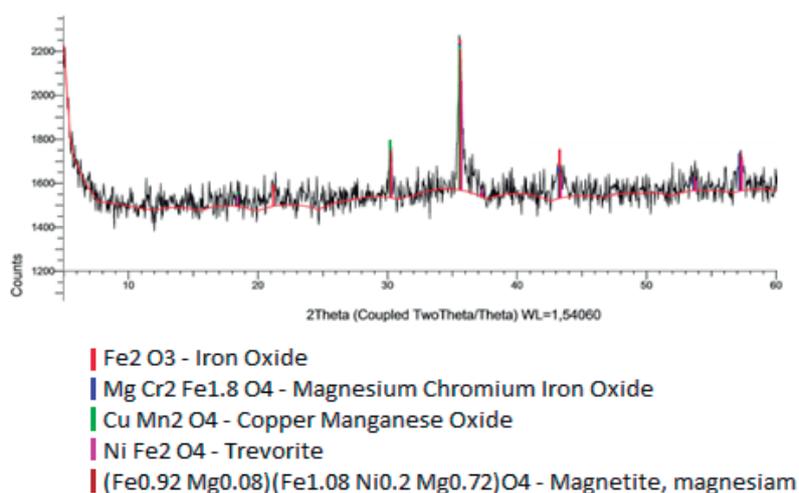


Fonte: construção do Autor.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da difração de raios x podem ser conferidos na figura 4 onde os produtos da corrosão identificados foram os próprios elementos contidos na liga aço-carbono 1020, além de óxido de ferro.

Figura 4 - Difração de raios X das amostras de corrosão.



Fonte: construção do Autor.

Para as medições de pH, o potenciômetro foi previamente calibrado e testado com soluções de HCl e NaOH, seguindo a análise das amostras. Os resultados podem ser conferidos na tabela 1.

Tabela 1 - Valores de pH obtidos.

Amostra	Dia 1	Dia 2	Dia 6	Dia 8
Pena <i>in natura</i>	6,75	6,70	8,20	8,16
Pena hidrolisada	7,00	7,12	8,09	7,89
Farinha de pena	6,14	6,05	7,72	7,58
Branco	6,03	6,00	6,01	6,01

Fonte: construção do Autor.

Os resultados obtidos estão na faixa onde a taxa de corrosão independe do pH, sendo ela entre $4 < \text{pH} < 10$, com isso, o pH acaba tendo uma influência mínima ou nula no processo de corrosão, e, portanto, sendo uma variável que pode ser desconsiderada no cálculo de corrosão do reator. A taxa dependerá de outros fatores, como temperatura e umidade.

Os resultados dos ensaios sem proteção catódica podem ser verificados nas tabelas 2, 3 e 4, a seguir.

Tabela 2 - Primeiro ensaio contendo farinha de penas hidrolisadas e corpos de prova.

CP	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Área (in ²)	Δm (mg)	mmpy
1	147,068	146,989	1,85	79	0,20464
2	170,968	170,830	1,71	138	0,386739
3	146,440	146,370	1,96	70	0,17115

Fonte: construção do Autor.

Tabela 3 - Segundo ensaio contendo penas hidrolisadas e corpos de prova.

CP	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Área (in ²)	Δm (mg)	mmpy
1	245,332	245,075	2,8	257	0,439855
2	253,906	253,537	3,0	369	0,58944
3	226,835	226,681	2,5	154	0,295199

Fonte: construção do Autor.

Tabela 4 - Terceiro ensaio contendo penas *in natura* e corpos de prova.

CP	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Área (in ²)	Δm (mg)	mmpy
1	147,290	147,068	1,86	222	0,571972
2	191,047	190,855	1,74	192,7	0,530722
3	146,659	146,440	1,98	219	0,530046

Fonte: construção do Autor.

A taxa de corrosão média obtida nesses três ensaios sem proteção catódica foi de 0,413 mm/ano, o que é uma corrosividade de grau severo ($> 0,25$) estabelecido pela norma NACE-RP-07-75, levando em consideração que, o reator opera com penas hidrolisadas juntamente com porções de penas *in natura* e farinha de penas que ficam misturadas durante o processo (GENTIL, 2011).

Observa-se que a média mmpy entre as tabelas 2 (0,2542 mm/ano), 3 (0,4415 mm/ano) e 4 (0,54425 mm/ano) tem um comportamento crescente em relação às amostras que possuem maior teor de umidade presente, ou seja, a tabela 2 que utiliza farinha de penas possui uma taxa de corrosão menor que a tabela 3, que utiliza penas hidrolisadas, que possui uma taxa média de corrosão menor que a tabela 4, que compõe as penas *in natura*, as quais entram no reator usualmente com 60% de umidade.

Os resultados do quarto e quinto ensaio com a presença de zinco como proteção catódica podem ser conferidos nas tabelas 5 e 6.

Tabela 5 - Quarto ensaio contendo penas hidrolisadas, corpos de prova com zinco fixado em contato direto com o eletrólito.

CP	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Área (in ²)	Δm (mg)	mmpy
1	195,912	195,527	8,93	385	0,206606
2	214,233	214,001	9,07	232	0,122579
3	281,051	280,782	10,26	269	0,125643

Fonte: construção do Autor.

Tabela 6 - Quinto ensaio contendo penas hidrolisadas, corpos de prova com zinco fixado sem contato com o eletrólito.

CP	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Área (in ²)	Δm (mg)	mmpy
1	220,855	220,740	9,20	115	0,059902
2	281,087	581,051	10,27	36	0,016798
3	220,576	220,550	9,18	21	0,010963

Fonte: construção do Autor.

Com a proteção catódica a taxa de corrosão média para o quarto ensaio foi de 0,1516 mm/ano e no quinto ensaio de 0,0292 mm/ano, demonstrando que a proteção catódica teve resultado positivo em relação aos ensaios sem proteção. Também pode ser levado em consideração a diferença da deterioração entre os CPs, mesmo acoplados com o zinco, quando estes estão em contato direto com o eletrólito e quando não estão, a taxa média de corrosão para o quarto ensaio foi aproximadamente 5,2 vezes maior que o quinto ensaio realizado sem contato com o eletrólito, provando que o contato com a água aumenta a efetividade da corrosão do material.

CONCLUSÃO

A placa de zinco aplicada na superfície metálica se mostrou efetiva como proteção catódica nas condições de temperatura e umidade pelos testes de corrosão realizados. Os resultados obtidos em escala reduzida tendem fortemente a serem reproduzidos em escala industrial, considerando a simplicidade de aplicação e eficiência à corrosividade do aço-carbono que compõe o reator.

Para a escala real, a aplicação de zinco será empregada em determinados locais do reator que são de fácil acesso para a substituição do eletrólito de sacrifício quando necessário, um desses locais é na porta de inspeção do equipamento.

Este trabalho foi realizado em conjunto com a empresa, a qual forneceu os corpos de prova para os testes de corrosão. A aplicação em escala real será realizada tanto nos novos reatores compostos por aço-carbono que forem produzidos, como também, nos que já estão em operação, e que possuam as mesmas condições de operação ou semelhantes, a fim de garantir o aumento da vida útil destes, através da efetividade do zinco como proteção catódica.

REFERÊNCIAS

CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas**. São Paulo: Pini, 1997.

CELIS, E. L. H. **Avaliação de risco microbiológico qualitativo da farinha de origem animal (FOA) aplicada a avaliação dos riscos da farinha proveniente da mortalidade de suínos**. 2017. 106f. Dissertação (Mestrado em Ciência Animal) - Universidade Federal do Pampa, Uruguaiana, 2017.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

MAIA, D. J. et al. Experimento sobre a Influência do pH na Corrosão do Ferro. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 37, n. 1, p. 71-75, 2015.

MARCOLINO, J. B. **Avaliação do potencial de utilização do tanino vegetal da acácia negra como inibidor do processo de corrosão de aço ao carbono em presença de CO₂ a alta pressão**. 2015. 124f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

OLIVEIRA, M. **Investigação do ácido etanodióico na formação de filmes superficiais sobre zinco e avaliação do efeito destes filmes na resistência à corrosão**. 2018. 113f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

PANNONI, F. D. **Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio**. Coletânea do Uso do Aço. 3. ed. Gerdau, 2004.

PANOSSIAN, Z. et al. Steel cathodic protection afforded by zinc, aluminium and zinc/aluminium alloy coatings in the atmosphere. **Surface and Coatings Technology**, v. 190, n. 2-3, p. 244-248, 2005.

SILVA, G. B. S. **Caracterização de cupons de corrosão através de diferentes técnicas comparativas**. 2016. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2016.

SILVA, M. V. F. et al. Corrosão do aço-carbono: uma abordagem do cotidiano no ensino de química. **Química Nova**, v. 38, n. 2, p. 293-296, 2015.