

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

LETÍCIA MARTINS DA COSTA BUSTAMANTE

**ESTUDO COMPARATIVO DA CORROSÃO CAUSADA POR SOLUÇÕES DO
PROCESSO DE CIP DA INDÚSTRIA DE REFRIGERANTES NO AÇO AISI 304**

BELO HORIZONTE

2013

LETÍCIA MARTINS DA COSTA BUSTAMANTE

**ESTUDO COMPARATIVO DA CORROSÃO CAUSADA POR SOLUÇÕES DO
PROCESSO DE CIP DA INDÚSTRIA DE REFRIGERANTES NO AÇO AISI 304**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Wellington Lopes

Co - Orientadora: Prof.a Dr.a Elaine Carballo Siqueira Corrêa

BELO HORIZONTE - MG

2013

LETÍCIA MARTINS DA COSTA BUSTAMANTE

**ESTUDO COMPARATIVO DA CORROSÃO CAUSADA POR SOLUÇÕES DO
PROCESSO DE CIP DA INDÚSTRIA DE REFRIGERANTES NO AÇO AISI 304**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no
Curso de Graduação em Engenharia de Materiais
do Centro Federal de Educação Tecnológica de
Minas Gerais como requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em Engenharia de
Materiais.

Aprovado em 04/04/2013

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Wellington Lopes - Orientador

Prof.a Dr.a Elaine Carballo Siqueira Corrêa - Co- Orientadora

Prof. Msc. Joel Romano Brandão

Dedico este trabalho aos meus pais, por tudo:
pelo amor, pelo apoio, pela motivação e pelo
investimento.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que, de uma forma ou de outra, me ajudaram a concluir este trabalho, em particular:

Ao orientador Prof. Dr. Wellington Lopes, pelo conhecimento repassado, pela motivação, companheirismo, dedicação, disciplina e apoio na minha vida acadêmica e pessoal. Acredito que foi Deus que colocou essa pessoa competente e iluminada no meu caminho.

À co-orientadora Prof.a Dr.a Elaine Carballo Siqueira Corrêa, pelo conhecimento repassado, pela ajuda nos testes e na avaliação de seus resultados.

À Giselle Aline dos Santos, Química do laboratório da Ambev, que me auxiliou na realização dos testes laboratoriais e em suas interpretações, mesmo na correria do nosso dia-a-dia.

Ao pessoal da Aperam, pela doação do material.

A todos os colegas do curso de Engenharia de Materiais, cujos nomes não citarei, pois são muitos que fizeram parte desse meu aprendizado.

Aos meus pais, Everson e Silvana, por sempre acreditarem na minha capacidade e sempre estando presentes nos momentos alegres e difíceis no decorrer do curso. Vocês foram e serão sempre os meus exemplos.

À AmBev, pelo auxílio concedido na elaboração deste trabalho.

E, principalmente a Deus, pelo privilégio e oportunidade de me dar essa chance de sonhar grande e alcançar esse objetivo.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais
voltará ao seu tamanho original.”

(ALBERT EINSTEIN)

RESUMO

O aço inoxidável é largamente utilizado nas indústrias, principalmente na alimentícia, devido à sua alta resistência à corrosão e facilidade de limpeza, o que dificulta o desenvolvimento de microorganismos na sua superfície e inviabiliza problemas de saúde futuros. Tanques e tubulações de aço inoxidável que entram em contato direto com alimentos ou bebidas são submetidos ao CIP (*Clean in Place*), que é um processo completo de assepsia (limpeza e desinfecção), cujas etapas básicas são a limpeza e a sanitização. O CIP consiste na recirculação automática de uma solução detergente num determinado tempo padronizado, seguida por enxágue com água potável e uma limpeza com solução sanitizante. Após a recirculação, repete-se o enxágue. Este trabalho consistiu no estudo comparativo da corrosão causada por soluções utilizadas no processo de CIP de uma indústria de refrigerantes, no aço AISI 304 no estado como recebido (laminado) e tracionado. Os resultados mostraram que a corrosão é maior quanto mais ácidas ou básicas forem as soluções, pois estas apresentam maior condutividade. O aço AISI 304 no estado como recebido se mostrou mais resistente à corrosão quando comparado ao aço AISI 304 tracionado quando analisado nas condições de estudo apresentadas neste trabalho.

Palavras-chaves: aço inoxidável; AISI 304; assepsia; corrosão; CIP.

ABSTRACT

The stainless steel is widely used in industries, mainly in food industry due to its high corrosion resistance and ease of cleaning, which hinders the growth of microorganisms on its surface and prevents future health problems. Tanks and stainless steel pipes that come into direct contact with food or beverages are subjected to CIP (*Clean in Place*) which is a complete aseptic (cleaning and disinfection) whose steps are cleaning and sanitizing. The CIP is an automatic recirculation of detergent solution during a standard time followed by rising with potable water and a cleaning with sanitizing solution. After the recirculation the rising is repeated. This work studied the corrosion of AISI 304 stainless steel sheets in the as received (rolled) and tensioned conditions caused by solutions used in the process of a CIP soft drink industry. The results indicated that the corrosion was greater as acid or basic were the solutions because these have a higher conductivity. The AISI 304 stainless steel in the as received condition was the most corrosion resistance condition when compared to the tensioned state for the solutions used in this work.

Keywords: stainless steel; AISI 304; asepsis; corrosion; CIP.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Diferentes formas de corrosão	24
Figura 3.2	Corrosão uniforme	24
Figura 3.3	Corrosão por placas	25
Figura 3.4	Corrosão alveolar	25
Figura 3.5	Corrosão puntiforme (pites)	26
Figura 3.6	Tubérculos em tubo de distribuição de água	31
Figura 3.7	Tubos de trocador de calor com depósitos	32
Figura 3.8	Forças de tração	42
Figura 3.9	Um corpo de prova padrão para ensaios de tração, com seção transversal circular	43
Figura 3.10	Comportamento tensão-deformação típico de um metal	43
Figura 3.11	Comportamento típico da curva tensão-deformação até a fratura do material	44
Figura 3.12	Tensão Limite de Resistência à Tração, LRT (MPa)	44
Figura 3.13	Representação esquemática do alongamento uniforme, AU	45
Figura 3.14	Ensaio de dureza Vickers	47
Figura 4.1	Condutivímetro Methron modelo 644	49
Figura 4.2	pHmetro Qualxron modelo 810	49
Figura 4.3	Amostras devidamente identificadas para análise FRX	50
Figura 4.4	Equipamento Shimadzu RayNy EDX-720	50
Figura 4.5	Difratômetro de Raios-X Shimadzu XRD 7000	51

Figura 4.6	Balança utilizada para medição das massas das amostras (Modelo Mettler Toledo PL Balance 303 3002)	52
Figura 4.7	Valores das massas das amostras	52
Figura 4.8	Máquina de corte	53
Figura 4.9	Embutidora Arotec modelo PRE 30 MI	53
Figura 4.10	Lixadeira metalográfica modelo Struers	53
Figura 4.11	Politriz mecânica DP 9 – Struers	54
Figura 4.12	Microscópio Óptico Kontrol de Platina Invertida	54
Figura 4.13	Microdurômetro HMV Shimadzu	55
Figura 5.1	Curva tensão versus deformação do aço AISI 304 como recebido, até sua fratura	56
Figura 5.2	Fotomicrografia do aço AISI 304 como recebido, ataque com água régia	58
Figura 5.3	Fotomicrografia do aço AISI 304 tracionado até a fratura, ataque com água régia	59
Figura 5.4	Fotomicrografia do aço AISI 304 como recebido após oito meses de imersão em Água Superclorada, ataque com água régia	59
Figura 5.5	Fotomicrografia do aço AISI 304 tracionado até a fratura após oito meses de imersão em Água Superclorada, ataque com água régia	60
Figura 5.6	Difratograma do aço AISI 304 no estado como recebido	61
Figura 5.7	Difratograma do aço AISI 304 tracionado até a fratura	61
Figura 5.8	pH versus condutividade das soluções antes da imersão das placas de aço	64
Figura 5.9	pH versus condutividade das soluções após quatro meses de imersão das placas de aço	64

Figura 5.10	pH versus condutividade das soluções após oito meses de imersão das placas de aço	65
Figura 5.11	pH versus condutividade médios das soluções ao longo dos oito meses de imersão do aço	65
Figura 5.12	Variação do pH e da condutividade do Pascal	66
Figura 5.13	Variação do pH e da condutividade do Ácido Nítrico	67
Figura 5.14	Variação do pH e da condutividade do Divosan	67
Figura 5.15	Variação do pH e da condutividade do Bruspray	68
Figura 5.16	Variação do pH e da condutividade da Diverfoan CA	68
Figura 5.17	Variação do pH e da condutividade do Hipoclorito de Cálcio	69
Figura 5.18	Variação do pH e da condutividade da Soda Cáustica	69

LISTA DE TABELAS

Tabela III.I	Resistência à formação de pite	28
Tabela IV.I	Composição química, em %, do aço inoxidável austenítico AISI 304	48
Tabela V.I	Propriedades mecânicas do AISI 304 como recebido obtidas em ensaio de tração	57
Tabela V.II	Aço AISI 304 como recebido, carga de 300gf, tempo de 15 seg	57
Tabela V.III	Aço AISI 304 tracionado até a fratura, carga de 300gf, tempo de 15 seg	57
Tabela V.IV	Aço AISI 304 como recebido, após oito meses de imersão em Água Superclorada, carga de 300gf, tempo de 15 seg	57
Tabela V.V	Aço AISI 304 tracionado até a fratura, após oito meses de imersão em Água Superclorada, carga de 300gf, tempo de 15 seg	58
Tabela V.VI	Composição, concentração, pH e condutividade das soluções antes da imersão do aço	62
Tabela V.VII	Concentração, pH e condutividade das soluções após quatro meses de imersão do aço	63
Tabela V.VIII	Concentração, pH e condutividade das soluções após oito meses de imersão do aço	63
Tabela V.IX	Composição Química revelada pela Fluorescência de Raios-X (FRX) para soluções antes da imersão das chapas de aço	70
Tabela V.X	Composição Química revelada pela Fluorescência de Raios-X (FRX) para soluções após oito meses de imersão das chapas de aço	70
Tabela V.X1	Composição Química revelada pela Fluorescência de Raios-X (FRX) para chapas de aço após dois meses de imersão nas soluções	71
Tabela V.XII	Composição Química revelada pela Fluorescência de Raios-X (FRX)	

	para chapas de aço após oito meses de imersão nas soluções	72
Tabela V.XIII	Composição Química revelada pela Fluorescência de Raios-X (FRX) para chapas de aço após oito meses de imersão em Água Superclorada	72
Tabela V.XIV	Variação da massa das amostras de AISI 304 após oito meses de imersão nas soluções	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI	American Iron and Steel Institute
AMBEV	American Beverage / Cia de Bebidas das Américas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	American Society for Testing and Materials
AU	Alongamento Uniforme
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada
CIP	Clean in Place
CST	Corrosão Sob Tensão
CTF	Corrosão Sob Tensão Fraturante
DRX	Difração de Raio-X
EDS	Energia Dispersiva
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectrometer
FRX	Fluorescência de Raios-X
HV	Hardness/Dureza Vickers
LE	Limite de Escoamento
LRT	Limite de Resistência à Tração
Ph	Potencial Hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto

LISTA DE SÍMBOLOS

α'	Alfa linha
ϵ	Epsilon
°	Graus
°C	Grau Celsius
%	Porcentagem
Gf	Gramma Força
Kgf	Quilograma Força
Mm	Milímetro
MPa	Mega Pascal
Ppm	Parte por Milhão
Psi	Unidade de pressão (libra força / polegada ao quadrado)
S	Segundos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 CORROSÃO	22
3.1.1 Conceitos Básicos	22
3.1.2 Perdas Causadas pela Corrosão	22
3.2 FORMAS DE CORROSÃO	23
3.3 MECANISMOS BÁSICOS DE CORROSÃO	28
3.4 MEIOS CORROSIVOS	29
3.4.1 Atmosfera	30
3.4.2 Águas Naturais	30
3.4.3 Produtos Químicos	30
3.4.4 Alimentos	30
3.5 CORROSÃO MICROBIOLÓGICA	31
3.6 PASSIVAÇÃO	32
3.7 METALURGIA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS	33
3.7.1 TIPOS DE AÇOS INOXIDÁVEIS	34
3.7.1.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos	34
3.7.1.2 Aços Inoxidáveis Ferríticos	35
3.7.1.3 Aços Inoxidáveis Austeno-Ferríticos ou Duplex	35
3.7.1.4 Aços Inoxidáveis Martensíticos	36

3.7.1.5 Aços Inoxidáveis Endurecidos por Precipitação	37
3.8 UTILIZAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL NA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA	37
3.8.1 A contaminação microbiológica e a assepsia na indústria de bebidas	37
3.9 ENSAIOS MECÂNICOS	42
3.9.1 Ensaio de Tração	42
3.9.2 Fluorescência de Raios-X (FRX)	45
3.9.3 Ensaio de Corrosão por Perda de Massa	46
3.9.4 Ensaio de Dureza	46
3.9.4.1 Ensaio de Dureza Vickers	46
4 MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1 MATERIAL	48
4.2 ESCOLHA E PREPARAÇÃO DOS ELETRÓLITOS	48
4.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	49
4.4 ENSAIO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)	50
4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	51
4.6 ENSAIO DE CORROSÃO POR PERDA DE MASSA	51
4.7 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	52
4.8 ENSAIO DE DUREZA VICKERS	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
5.1 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DO AÇO AISI 304N COMO RECEBIDO	56
5.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL	58
5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	60

5.4 PH E CONDUTIVIDADE DAS SOLUÇÕES EM DIFERENTES PERÍODOS DE IMERSÃO	61
5.5 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)	70
5.6 PERDA DE MASSA X CORROSÃO	73
6 CONCLUSÕES	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

1 INTRODUÇÃO

A cada dia que passa o mundo vem se tornando mais dependente dos metais, mais especificamente do aço, devido ao seu uso crescente na construção civil, nas indústrias automobilística, farmacêutica, petrolífera, alimentícia, aeroespacial, dentre outras. Entretanto, o custo anual da corrosão dos metais está entre 3 e 4% do Produto Interno Bruto (PIB) do país e estima-se que 25% do aço produzido é destinado à reposição das perdas causadas pelo processo de corrosão (GENTIL, 2011).

Segundo GENTIL (2011), a corrosão é um processo complexo que pode ser definido como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliado ou não a esforços mecânicos. Dentre as variáveis que influenciam a taxa de corrosão, estão a composição química e a microestrutura do metal, além das características do meio como o pH, a composição química e a temperatura.

O principal problema da corrosão que ocorre em metais utilizados em embalagens ou em equipamentos da indústria alimentícia é a geração de sais metálicos e óxidos tóxicos que podem contaminar os alimentos e os tornar impróprios ao consumo, além de danificar a máquina. Além disso, eles podem alterar as características do alimento, como sabor, odor e aparência, bem como ocasionar problemas de qualidade (GENTIL, 2011).

As indústrias de alimentos, como exigem o uso de materiais de limpeza fácil e que sejam resistentes à corrosão, utilizam muito os aços inoxidáveis. Contudo, vários casos de corrosão por pite e corrosão sob tensão fraturante (CTF) têm ocorrido em indústrias alimentícias, principalmente em aços inoxidáveis do tipo AISI 304 e AISI 316.

O aço inoxidável tem grande uso na indústria alimentícia, devido à sua alta resistência à corrosão, quando comparado aos demais aços, e à sua facilidade de limpeza, dificultando o estabelecimento de microrganismos e sujidades em sua superfície. Essa dificuldade natural para a adesão de resíduos é devido à sua baixa rugosidade superficial. Devido à sua alta resistência à corrosão em vários meios corrosivos, permite a utilização de produtos de limpeza mais agressivos, sem que haja a formação de óxidos e defeitos superficiais que possam atuar como fixadores de microrganismos e resíduos no equipamento. No caso de microrganismos, sua adesão na superfície do metal está associada a dois fatores principais: a atração eletrostática e a atração eletrodinâmica (Força de *Van der Waals*). Essa interação causa a

concentração de macromoléculas na superfície e a formação de um filme (biofilme, no caso da incrustação ser microbiológica) na superfície do metal.

A garantia de uma superfície inerte química e biologicamente é fundamental para a manutenção das propriedades e conservar os alimentos e bebidas. Por isso, a necessidade de se controlar o desenvolvimento de microrganismos na superfície do aço. Assim, previne-se a transmissão de doenças e infecções, além de evitar a deterioração e dano de materiais e/ou equipamentos por bactérias, fungos, dentre outros. (COSTA, 1994).

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

Numa indústria de bebidas, os equipamentos, tubulações e tanques feitos de aço inoxidável entram em contato direto com o produto fabricado e, por isso, devem ser submetidos a um rígido processo de limpeza, sanitização e desinfecção, chamado *Clean in Place* (CIP). O CIP é um procedimento realizado através de tanques, bombas, válvulas e outros equipamentos, cujas etapas básicas são: a recirculação automática de uma solução detergente, por um tempo padronizado pela empresa, o enxágue com o uso de água potável e, por último, a limpeza realizada com uma solução sanitizante. Após a recirculação, o enxágue é novamente realizado. A recirculação das soluções detergentes e sanitizantes ocorre em todo o circuito do equipamento que entra em contato com o produto, para impedir contaminações microbiológicas ou cruzadas por outros produtos, o que afetaria as características originais do produto e até mesmo a saúde do consumidor.

Os refrigerantes pertencem à classe de bebidas não alcoólicas e não fermentadas, industrialmente fabricados à base de água e açúcar, podendo conter edulcorantes, extratos ou aroma sintetizado de frutas e gás carbônico.

No processo de fabricação de refrigerante, é importante considerar todas as etapas: os materiais da embalagem, a matéria-prima, os materiais auxiliares, a geração de vapor, ar comprimido, gás carbônico, água gelada, processo de tratamento de água, produção de xaropes e envasamento de refrigerantes, dentre outros. Além de garantir a estabilidade da bebida, o uso do aço inoxidável, para este caso, se torna obrigatório para que as normas da Vigilância Sanitária sejam atendidas.

O presente trabalho aborda desde os conceitos básicos de corrosão, seus tipos, causas e mecanismos para dar conhecimento superficial sobre o assunto. Em seguida, foi feita a análise da corrosão sofrida pelo aço inoxidável AISI 304 como recebido e tracionado até a fratura por meio das soluções utilizadas no processo de CIP.

2 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi estudar a corrosão que ocorre em equipamentos de aço inoxidável de uma indústria de refrigerantes, que são submetidos à aplicação de soluções para a limpeza e sanitização, necessárias à execução do procedimento de CIP. Neste caso, foi testado o aço inoxidável AISI 304 como recebido e tracionado até a fratura.

A partir da imersão de amostras desse material em soluções específicas usadas no processo de CIP [Água Superclorada (Hipoclorito de Cálcio) a 3 ppm; solução de Bruspray (Ácido Fosfórico) 1,26 % v/v; solução de Divosan (Ácido Peracético) 0,25 % v/v; solução de Pascal (Ácido Nítrico) 1,5% v/v; solução de Diverfoan CA 6,0% v/v; Ácido Nítrico 1,5% v/v e Soda Cáustica Aditivada 1,5% v/v] foi avaliada a agressividade dessas soluções na placa de aço inoxidável imersa, por um período de oito meses.

Deve-se destacar que não há registros em literatura de dados específicos a respeito da resistência à corrosão dos aços estudados nas soluções de limpeza e de sanitização empregadas. Dessa forma, o presente trabalho possui relevância tecnológica e acadêmica, visando contribuir para o esclarecimento dos mecanismos de corrosão dos aços inoxidáveis analisados em soluções comerciais de limpeza e sanitização utilizadas normalmente nos equipamentos da indústria alimentícia.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CORROSÃO

3.1.1 Conceitos Básicos

Em termos gerais, pode-se definir corrosão como sendo a degradação de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, relacionadas ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela corrosão gera alterações indesejáveis e muitas vezes prejudiciais ao material, tais como desgaste, variações químicas ou estruturais, podendo impossibilitar seu uso. A corrosão, em geral, é um processo espontâneo que transforma os materiais metálicos, influenciando a durabilidade e o desempenho dos mesmos (GENTIL, 2011).

Segundo GENTIL (2011), com exceção de alguns metais nobres, como o ouro, que podem ocorrer em seu estado elementar, os metais são geralmente encontrados na natureza sob a forma de compostos, sendo comum a ocorrência de óxidos e sulfetos metálicos. Esses compostos, quando possuem energia de ionização inferior à dos metais, são relativamente estáveis. Assim, os metais tendem a reagir espontaneamente com os líquidos ou gases do ambiente no qual se encontram.

3.1.2 Perdas Causadas pela Corrosão

Os problemas causados pela corrosão são frequentes e ocorrem em diversas atividades nas indústrias como um todo, nos vários meios de transporte e de comunicação, na odontologia, na medicina ortopédica, nas obras de arte, entre outras (GENTIL, 2011).

Dentre as perdas econômicas causadas pela corrosão nessas atividades, com foco na indústria alimentícia, pode-se citar:

- a. Os custos da substituição das peças ou equipamentos corroídos, além do custo com energia e mão-de-obra;
- b. Os custos e a manutenção dos processos de proteção contra a corrosão (proteção catódica, pinturas, revestimentos metálicos ou não metálicos, dentre outros);
- c. Paralisações acidentais ou não para a limpeza de equipamentos ou peças;
- d. Perda de produto através de tubulações corroídas;

- e. Perda de eficiência devido à perda das dimensões críticas (excesso de consumo de combustíveis) ou a incrustações oriundas da corrosão (também aumentam o consumo de combustível);
- f. Contaminações de produtos devido a produtos oriundos da corrosão. (GENTIL, 2011).

3.2 FORMAS DE CORROSÃO

Os processos de corrosão são reações químico-eletróquímicas ou reações heterogêneas que geralmente ocorrem na superfície entre o metal e o meio corrosivo. As reações de oxidação-redução são todas as reações químicas nas quais elétrons são doados ou recebidos, mas na corrosão ocorre apenas a oxidação dos metais, no qual o metal age como agente redutor (cede elétrons que são recebidos pela substância oxidante, existente no meio corrosivo e a causadora da corrosão).

A corrosão pode ocorrer de diferentes maneiras (formas, tipos), e sua classificação depende da aparência ou forma de ataque, além das diversas causas e seus mecanismos. Dessa maneira, a corrosão pode ser identificada de acordo com:

- a. A morfologia: uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular (intercristalina), intragranular (ou transgranular ou transcristalina), filiforme, por esfoliação, grafítica, dezincificação, em torno de cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio;
- b. As causas ou mecanismos: por aeração diferencial, eletrolítica ou por correntes de fuga, galvânica, associada a solicitações mecânicas (corrosão sob tensão fraturante), em torno de cordão de solda, seletiva (grafítica e dezincificação), empolamento ou fragilização pelo hidrogênio;
- c. Os fatores mecânicos: sob tensão, sob fadiga, por atrito, associado à erosão;
- d. O meio corrosivo: atmosférica, pelo solo, induzida por microrganismos, pela água do mar, por sais fundidos, dentre outros;
- e. A localização do ataque: por pite, uniforme, intergranular, transgranular, dentre outros.

A caracterização da corrosão segundo a morfologia é importante no estudo do mecanismo e na decisão de quais as medidas adequadas a serem tomadas para proteger o material. Assim, a Figura 3.1 apresenta as características fundamentais das diferentes formas de corrosão. Uma breve explicação sobre essas formas é dada a seguir.

Figura 3.1: Diferentes formas de corrosão.



Fonte: GENTIL, 2011.

A corrosão uniforme ocorrerá em toda a superfície do material, gerando perda uniforme de espessura, Figura 3.2.

Figura 3.2: Corrosão uniforme.



Fonte: GENTIL, 2011.

A corrosão por placas fica localizada apenas em algumas regiões da superfície do metal, formando placas com escavações, Figura 3.3.

Figura 3.3: Corrosão por placas.



Fonte: GENTIL, 2011.

A corrosão alveolar ocorre na superfície do metal, gerando sulcos ou escavações que se assemelham a alvéolos, caracterizados por fundo arredondado e profundidade normalmente menor do que o seu diâmetro, Figura 3.4.

Figura 3.4: Corrosão alveolar.



Fonte: GENTIL, 2011.

Na corrosão puntiforme ou por pites, o processo corrosivo ocorre em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície do metal produzindo pites, que são cavidades com fundo anguloso e profundidade geralmente maior do que o seu diâmetro, Figura 3.5.

Figura 3.5: Corrosão puntiforme (pites).



Fonte: GENTIL, 2011.

No caso da corrosão intergranular a corrosão ocorre entre os grãos da rede cristalina do metal, que pode perder suas propriedades mecânicas e vir a fraturar quando solicitado por esforços mecânicos, gerando a corrosão sob tensão fraturante (CTF).

A corrosão transgranular ocorre nos grãos da rede cristalina do metal, que também perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando o esforço mecânico aplicado ao material estiver abaixo do necessário para provocar a fratura do mesmo.

Para o tipo de corrosão filiforme, a deterioração é observada sob a forma de filamentos finos e rasos que se propagam em direções diferentes, não ultrapassando os limites do material. Esse tipo de corrosão é mais comum em superfícies revestidas com metais ou com tintas, gerando o deslocamento do revestimento.

Na corrosão por esfoliação, o processo corrosivo ocorre paralelamente à superfície metálica. É o tipo de corrosão mais comum em chapas ou em componentes extrudados que tiveram seus grãos alongados e achatados, gerando condições propícias para que segregações ou inclusões, presentes no material, se transformem, devido ao trabalho mecânico, em plaquetas alongadas.

A corrosão gráfitica acontece no ferro fundido cinzento em temperatura ambiente, observando-se a conversão do ferro metálico em produtos de corrosão, restando a grafite intacta. A área corroída fica escura e pode ser facilmente retirada.

A corrosão por dezincificação é a corrosão que ocorre em ligas de cobre-zinco (latões), no qual observa-se o aparecimento de regiões avermelhadas em contraste com a cor amarelada dos latões. Isso ocorre porque a corrosão preferencial é do zinco, restando apenas o cobre, de coloração tipicamente avermelhada.

No tipo de corrosão por empolamento pelo hidrogênio, o hidrogênio atômico penetra no metal e, como tem volume atômico pequeno, ele rapidamente difunde-se para regiões que possuem descontinuidades (inclusões, vazios, etc.), transformando-se em hidrogênio molecular (H_2) para exercer pressão contra o material. Assim, as bolhas podem ser observadas, definindo deste modo, o nome característico desse tipo de corrosão, o empolamento.

Já a corrosão em torno do cordão de solda é o tipo de corrosão mais comum de ser observado em aços inoxidáveis não estabilizados ou com teor de carbono superior a 0,03% (em peso). Neste tipo de processo corrosivo, nota-se que a corrosão ocorre entre os contornos de grão, ou seja, é intergranular.

As formas localizadas de corrosão (alveolar, puntiforme, intergranular, intragranular, dentre outras), embora apresentem perda de massa baixa, são as que mais prejudicam os equipamentos, pois as perfurações ou as fraturas podem aparecer para um intervalo de tempo reduzido de uso do equipamento.

Ainda com relação à corrosão localizada, destaca-se como sendo uma das causas desse tipo de corrosão a variação de pH entre os materiais envolvidos no processo corrosivo ou entre o próprio material em diferentes regiões deste.

Outro fator que causa a corrosão localizada são as heterogeneidades relacionadas com o material metálico (composição, presença de impurezas, tratamentos térmicos, tratamentos mecânicos, condições da superfície (presença de descontinuidades e películas protetoras), depósitos, frestas, o contato entre diferentes tipos de metais, dentre outros) e o meio corrosivo (composição química, diferenças em concentração, aeração, temperatura, velocidade e pH, teor de oxigênio, sólidos suspensos, condições de imersão (total e parcial), movimento relativo entre o metal e o meio em que se encontra, dentre outros).

Os pites, embora degradem partes pequenas da superfície do metal, ocasionam a perda da espessura deste. Caso essa perda de espessura seja rápida, perfurações e pontos de concentração de tensão serão observados, diminuindo a resistência mecânica do material e assim, elevando a probabilidade de o mesmo fraturar.(GENTIL, 2011).

Áreas de estagnação ou de deposição do meio corrosivo facilitam o ataque por pite, pois favorecem a deposição de outras substâncias e a permanência de soluções nas frestas. Por isso, o aumento da velocidade de fluxo do fluido diminui o ataque por pite porque a possibilidade das áreas de estagnação existirem é menor.

Por fim, a composição química do meio corrosivo ou do material é outra variável que deve ser considerada na corrosão por pites. Neste caso, cita-se como exemplo a presença de cloreto no meio corrosivo, o qual acelera a formação de pites no aço inoxidável e as inclusões de sulfeto, responsáveis pelo início do ataque por pite em aços comuns e em aços inoxidáveis.

A presença de alguns elementos químicos à composição dos aços inoxidáveis pode acelerar ou reduzir a ocorrência da corrosão por pites. A Tabela III.I exibe um resumo dos efeitos da presença de alguns elementos químicos quando à ocorrência da corrosão por pites nos aços inoxidáveis de modo geral.

Tabela III.I: Resistência à formação de pite.

Elemento	Efeitos
Carbono	Diminui, especialmente em aço sensitizado
Cromo, Molibdênio, Níquel e Nitrogênio	Aumenta
Enxofre e Selênio	Diminui
Silício	Diminui; mas aumenta quando presente com o Molibdênio
Titânio e Nióbio	Diminui com o FeCl_3 ; sem efeito em outros meios

Fonte: GENTIL, 2011.

Os mecanismos que explicam o surgimento do pite admitem que um íon, como os íons de cloro, penetram na película de passivação dos aços inoxidáveis, aumentando assim a condutividade iônica nesta película, favorecendo deste modo o ataque anódico localizado e a consequente formação do pite. Outro mecanismo associa a adsorção do íon na interface película de passivação e a solução, reduzindo a energia interfacial, provocando assim, fraturas da película ou o deslocamento desta.

3.3 MECANISMOS BÁSICOS DE CORROSÃO

O estudo da corrosão requer o conhecimento do material metálico, do meio corrosivo e das condições operacionais, pois o estudo dessas variáveis levará à decisão de qual melhor material a ser utilizado em determinados equipamentos e instalações.

No caso do material metálico, deve-se considerar a composição química, as impurezas existentes, o processo de obtenção (fabricação), quais os tratamentos térmicos e mecânicos sofridos pelo material, sua forma, o contato com outros metais, a existência de locais de uniões com outros materiais, estado da superfície, dentre outras variáveis.

Para o meio corrosivo, o foco deve ser a composição química e a sua concentração, as impurezas ali presentes, o pH, a temperatura, o teor de oxigênio, a pressão, os sólidos suspensos, dentre outros parâmetros.

Com relação às condições operacionais, devem ser consideradas as solicitações mecânicas, o movimento relativo entre o material e o meio, as condições de imersão no meio (total ou parcial), os meios de proteção contra a corrosão, tipo de operação (contínua ou intermitente), dentre outros.

Outra variável importante que deve ser avaliada é o desenvolvimento de tipos diferentes de mecanismos de corrosão, dentre os quais o mecanismo eletroquímico e mecanismo químico. O primeiro é observado na corrosão de água ou em soluções aquosas; na corrosão atmosférica; do solo e dos sais fundidos. Neste mecanismo, são observadas reações químicas com transferência de carga ou elétrons, por meio de uma interface ou de um eletrólito, ocorrendo a geração de corrente elétrica. Já o mecanismo químico ocorre em materiais metálicos expostos a temperaturas elevadas, na presença de gases ou de vapores e na ausência de umidade (corrosão seca), além da corrosão em solventes orgânicos isentos de água e em materiais não metálicos. Neste mecanismo, as reações químicas entre o metal ou o não metal e o meio corrosivo são diretas, não gerando corrente elétrica.

3.4 MEIOS CORROSIVOS

As condições do ambiente favorecem o desenvolvimento de tipos específicos de corrosão. Neste caso, os meios mais críticos para a ocorrência da corrosão são a atmosfera ambiente, as águas naturais, o solo, os produtos químicos, os solventes orgânicos, os alimentos, além da madeira e dos polímeros, casos restritos.

3.4.1 Atmosfera

A corrosão atmosférica depende principalmente da umidade relativa do ar, das substâncias poluentes, da temperatura, do tempo de permanência do filme de eletrólito com a superfície do metal e de fatores climáticos como a intensidade e a direção dos ventos, as variações cíclicas de temperatura e de umidade, a insolação, e as chuvas.

3.4.2 Águas Naturais

A corrosão causada por águas naturais ocorre devido ao contato entre o metal e a água. O grau de corrosão dependerá das substâncias que estão dissolvidas neste líquido, como os gases (oxigênio, nitrogênio, dióxido de carbono, cloro, amônia, dióxido de enxofre, trióxido de enxofre e gás sulfídrico), os sais (cloretos de sódio, de ferro e de magnésio, carbonato de sódio, bicarbonato de cálcio, de magnésio e de ferro), a matéria orgânica de origem animal ou vegetal; a presença de bactérias, fungos e algas e os sólidos suspensos. Além disso, deve-se considerar o pH, a temperatura, a velocidade e a ação mecânica da água.

3.4.3 Produtos Químicos

Quando os equipamentos são utilizados em processos químicos é importante considerar a possibilidade de deterioração do metal do equipamento pela contaminação do produto químico. Dentre os fatores que influenciam a corrosão causada por produtos químicos está a pureza do metal e a do produto químico, o contato de metais diferentes, a natureza da superfície metálica, a concentração, a temperatura e a aeração.

3.4.4 Alimentos

O efeito corrosivo dos alimentos é importante pelo fato de envolver risco de formação de sais metálicos tóxicos, além de alterações no sabor, no aroma e na aparência dos alimentos. Outro risco causado pela corrosão nos alimentos é a saúde do consumidor.

3.5 CORROSÃO MICROBIOLÓGICA

A corrosão microbiológica ocorre sob a influência de microrganismos, principalmente por bactérias, mas sem descartar a possibilidade de ocorrência devido à ação de fungos e de algas.

Em tubulações de distribuição de água, por exemplo, a presença de depósitos na forma de tubérculos (Figura 3.6) e de óxidos, devido às bactérias oxidantes de ferro, pode levar ao entupimento dos tubos além de criar as condições propícias para a ocorrência da corrosão por aeração diferencial.

Figura 3.6: Tubérculos em tubo de distribuição de água.



Fonte: GENTIL, 2011.

A aeração diferencial é uma das causas da corrosão em trocadores de calor (Figura 3.7), devido aos depósitos de origem microbiana. Outro tipo de corrosão que ocorre nesses equipamentos é a corrosão por bactérias redutoras de sulfato em regiões de anaerobiose.

Figura 3.7: Tubos de trocador de calor com depósitos.



Fonte: GENTIL, 2011.

A biodeterioração de tintas e de plásticos (materiais não metálicos) ocorre pela ação de fungos e bactérias que se desenvolvem em locais com umidade.

Nos tanques de água desmineralizada, por exemplo, pode ocorrer ainda o desenvolvimento microbiológico. Para solucionar este problema é recomendável o uso de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 .

A corrosão também pode ocorrer em tubulações de aço carbono e de aço inoxidável austenítico nas áreas de soldas. No aço carbono formam-se pites ou alvéolos nas áreas que circundam o cordão de solda. Já no aço inoxidável austenítico, os pites ocorrem no próprio cordão de solda.

A heterogeneidade da área de solda ocasiona a colonização das bactérias oxidantes de ferro (aço carbono) e redutoras de sulfato (aço inoxidável austenítico), favorecendo assim, a degradação do material. (GENTIL, 2011).

3.6 PASSIVAÇÃO

Em determinados meios, o material pode torna-se passivo e assim, seu comportamento eletroquímico revela um potencial mais nobre (menos ativo que o normalmente apresentado pelo material), levando a um processo corrosivo mais lento no metal.

Assim, um metal ou liga ativo na tabela de potenciais é considerado passivo quando seu comportamento eletroquímico é semelhante ao de um metal menos ativo ou nobre, assim

como quando resiste satisfatoriamente à corrosão num meio onde, termodinamicamente, há um decréscimo acentuado de energia livre, relacionado à transformação do metal nos produtos de corrosão.

Esse processo de passivação depende do material e do meio e melhora a resistência à corrosão do material. Assim, para a ocorrência da passivação é feita a oxidação com substâncias convenientes (ácido nítrico concentrado, dicromato de potássio, oxigênio do ar) ou a polarização anódica.

Admite-se que o principal responsável pela passivação de um metal seja um filme de óxido muito fino na superfície do metal ou ainda um estado oxidado da superfície, impedindo o contato direto entre o metal e o meio corrosivo. Além disso, a passivação também pode ocorrer devido ao oxigênio, íons ou moléculas, adsorvido na superfície metálica.

3.7 METALURGIA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são constituídos de ligas ferrosas, com um teor mínimo de aproximadamente 11% de cromo. O cromo é o elemento químico responsável pela resistência à corrosão desse tipo de aço, pois torna esses materiais passivos, em uma grande diversidade de ambientes. A passivação acontece pela formação de uma camada de óxido ou hidróxido de cromo muito fina e aderente à superfície da liga metálica. Além do cromo, existem outros elementos químicos que compõem a liga e favorecem sua resistência à corrosão ou melhoram sua resistência mecânica. Os principais elementos normalmente usados são: níquel, manganês, nitrogênio, molibdênio, vanádio, silício e tungstênio.

Dentre as principais características dos aços inoxidáveis a mais importante é sua alta resistência à corrosão, mesmo em meio aquoso e a altas temperaturas. Outras características destacáveis são sua resistência mecânica elevada, sua facilidade de limpeza (baixa rugosidade superficial), é um material inerte e reciclável, alta facilidade de conformação e de soldagem, relação custo/benefício favorável (dependendo do tipo utilizado), baixo custo de manutenção, entre outras (MODENESI, 2001).

Geralmente, o aço inoxidável é conhecido como um material que não se oxida. Entretanto, ele se oxida sim, mas em menor quantidade, por apresentar uma maior resistência à corrosão, mesmo quando submetido a um determinado meio ou agente agressivo.

Devido à corrosão, muitas instalações industriais sofrem desgaste em seus equipamentos constituídos de aço inoxidável, o que pode levar a um significativo aumento nas perdas de material e a prejuízos materiais (FALEIROS, 2001).

3.7.1 TIPOS DE AÇOS INOXIDÁVEIS

Uma classificação dos aços inoxidáveis é de acordo com a fase cristalina dominante da liga. As cinco classes principais são: os austeníticos, os ferríticos, os duplex, os martensíticos e os endurecidos por precipitação.

Os elementos de liga determinam as fases dominantes, as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão. Algumas características importantes de cada uma das classes de aços inoxidáveis serão descritas a seguir (JONES, 1992).

3.7.1.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos

São ligas de ferro e cromo (16 a 30%) contendo também níquel (6 a 26%). O mais comum é 18% Cr e 10% Ni. Formam o maior grupo de aços inoxidáveis em uso (65 a 70%). São ligas predominantemente austeníticas, não sendo endurecidas por tratamento térmico.

Os aços inoxidáveis austeníticos são materiais que possuem uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). A austenita é uma fase estável a altas temperaturas e se estabiliza pela adição de níquel, manganês e nitrogênio. Devido à presença da austenita, as características destes materiais são bastante diferentes dos aços carbono comuns, a exemplo do magnetismo, pois não são magnéticos, além das propriedades mecânicas, com altos valores de elasticidade e limite de resistência. (MODENESI, 2001).

Essa classe de materiais pode receber conformações bastante severas e produzir peças complexas mesmo em processos a frio, pois possuem boa resistência mecânica e resistência à corrosão na maioria dos meios, além da boa soldabilidade (entre os aços inoxidáveis são os que apresentam melhor soldabilidade e resistência geral à corrosão). Sua tenacidade e ductilidade são superiores a da maioria dos outros aços. Além da porosidade baixa, à temperatura ambiente, estes aços apresentam um baixo limite de escoamento, limite de resistência elevado e elevada ductilidade.

São largamente utilizados em equipamentos para indústria alimentícia, farmacêutica e química, papel e celulose e petroquímica (refino de petróleo). Também são utilizados em utensílios domésticos como as panelas e os talheres finos.

Principais tipos: AISI 301, 302, 302B, 303, 304 (mais comum), 308, 309, 309S, 210, 316, 317, 321, 347. (MODENESI, 2001).

3.7.1.2 Aços Inoxidáveis Ferríticos

São ligas de ferro e cromo (12 a 30%) adicionados a elementos intersticiais (Carbono e nitrogênio, mais comuns, sendo que o teor de carbono é inferior a 0,1%).

A ferrita é uma solução sólida de carbono no ferro- α , com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). Estes materiais podem ter uma maior resistência mecânica quando comparados aos austeníticos, porém apresentam uma baixa tenacidade à fratura, especialmente em temperaturas baixas.

Esse tipo de material apresenta boa resistência à corrosão e à oxidação. São utilizados na fabricação de eletrodomésticos, cubas e utensílios para cozinha e laboratório, balcões frigoríficos, sistemas de exaustão em automóveis, etc.

Principais tipos: AISI 405, 406, 409, 430, 430F, 439, 442, 443, 444, 446. (MODENESI, 2001).

3.7.1.3 Aços Inoxidáveis Austeno-Ferríticos ou Duplex

São ligas de ferro e cromo (18 a 30%) podendo conter ainda níquel (3,5 a 8%) ou molibdênio (1,5 a 4,5%).

Estes aços apresentam teor de níquel menor que os austeníticos, sendo, portanto, mais baratos. Seu teor de carbono é inferior a 0,03%, o que evita a precipitação de carbonetos de cromo. Para compensar a minimização do carbono, que é estabilizador da austenita, adiciona-se nitrogênio.

Geralmente o teor dos elementos de liga e o tratamento térmico são escolhidos de modo a manter quantidades iguais das fases ferrita e austenita (contém aproximadamente 50% de

austenita e 50% de ferrita). A principal vantagem destes aços em relação aos aços austeníticos é sua maior resistência mecânica, maior resistência à corrosão sob tensão (CST) e maior resistência à sensitização.

Estes materiais apresentam elevada resistência à corrosão, inclusive onde os aços inoxidáveis são deficientes, além de elevada resistência mecânica e boa soldabilidade.

Suas principais aplicações são em componentes de equipamentos expostos à água do mar, trocadores de calor, bombas e tubos nas indústrias química, petroquímica, de papel e celulose.

Principais tipos: 329, 2205, 2304, 255. (MODENESI, 2001).

3.7.1.4 Aços Inoxidáveis Martensíticos

São ligas de ferro e cromo (12 a 18%) com presença de carbono (0,1 a 0,5%, mais comum, podendo chegar a 1%).

Estas ligas apresentam teores maiores de carbono, geralmente em torno de 0,5% e baixo teor de níquel. Estes aços são austeníticos em temperaturas altas, sofrendo a transformação martensítica com resfriamento rápido. Os aços inoxidáveis martensíticos apresentam ainda resistência mecânica alta, tenacidade à fratura baixa, além de resistência à corrosão localizada (resistência à corrosão inferior a dos outros tipos de inoxidáveis).

Podem ser austenitizados se forem aquecidos a temperaturas adequadas. No resfriamento lento, ferrita e carbonetos são formados; no resfriamento rápido, martensita é formada. Essas ligas são facilmente endurecidas por tratamento térmico. Em geral, usadas no estado temperado e revenido.

Devido ao seu elevado teor de ligas, apresentam elevada temperabilidade, podendo apresentar estrutura completamente martensítica em peças de grande espessura mesmo após um resfriamento ao ar calmo.

Esse tipo de aço é adequado para aplicações que requerem elevada resistência mecânica, dureza e resistência à abrasão ou erosão em ambientes secos ou úmidos (componentes de turbinas a gás ou vapor, mancais e peças de cutelaria).

Principais tipos: AISI 403, 410, 414, 416, 431, 420, 440A, 440B, 440C. (MODENESI, 2001).

3.7.1.5 Aços Inoxidáveis Endurecidos por Precipitação

Esses aços são semelhantes aos aços da série 300 em relação ao teor de cromo e níquel. Além destes elementos, os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação contêm quantidade pequena de cobre, de alumínio ou de titânio, que podem formar compostos que precipitam durante a condução de tratamentos térmicos. Estes aços são extremamente resistentes, mantendo ainda boa resistência à corrosão.

O endurecimento é conseguido pela adição de elementos de liga como cobre, titânio, nióbio e alumínio. (MODENESI, 2001).

3.8 UTILIZAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL NA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA

O aço inoxidável apresenta condições higiênicas melhores que outros aços, o que garante a sua utilização intensa nas indústrias de bebidas e de alimentos. Um dos principais aspectos a ser levado em conta é a segurança alimentar do consumidor, que está relacionada à seleção dos materiais adequados que entrarão em contato com o alimento durante todas as fases da produção do mesmo, tais como, o preparo, o manuseio, a estocagem e o transporte (FIGUEIREDO, 1999).

O aço inoxidável atende às especificações da norma RDC 216 editada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) que determina o aspecto das superfícies dos equipamentos, dos móveis e dos utensílios utilizados na preparação, na embalagem, no armazenamento, no transporte, na distribuição e na exposição de alimentos. Essa norma especifica que as superfícies desses objetos devem ser lisas, impermeáveis e laváveis. Nos equipamentos usados para a limpeza, os cantos devem ser arredondados, as superfícies devem ser inclinadas, facilitando o escoamento de produtos de limpeza, com acesso fácil à inspeção periódica (FIGUEIREDO, 1999).

3.8.1 A contaminação microbiológica e a assepsia na indústria de bebidas

Durante e após a fabricação de qualquer tipo de alimento, os equipamentos e utensílios utilizados, e o ambiente de maneira geral, devem ser limpos e desinfetados, pois apresentam grandes quantidades de resíduos (carboidrato, proteína, minerais) que servem de nutrientes para o crescimento microbiológico (BRASIL, 1991).

Sacarose, glicose e frutose são responsáveis pelo teor de carboidrato encontrado nas bebidas, especialmente nos refrigerantes. Suas concentrações costumam ser superiores à necessária para o crescimento dos microrganismos. Além disso, a concentração de nitrogênio também é um fator favorável à nutrição dos microrganismos; quanto maior seu teor, maior a possibilidade de desenvolvimento dos mesmos. Assim, aumenta-se o risco de contaminação microbiológica da bebida em questão, principalmente nas associadas ao sabor de frutas, devido à presença de polpas (frutose).

A multiplicação em níveis menores ou maiores dos microrganismos depende da formulação da própria bebida. Por exemplo, bebidas sem açúcares são constituídas de adalcorantes (adoçantes), o que reduz sua susceptibilidade à contaminação microbiológica.

Por ser uma bebida carbonatada, o refrigerante é um tipo de bebida mais seleta em relação ao tipo de contaminação. O CO₂ presente em sua constituição leva a baixos teores de oxigênio (O₂), inibindo os microrganismos aeróbios e favorecendo apenas os anaeróbios ou aeróbios facultativos.

Outro fator importante para o desenvolvimento de microrganismos na bebida é seu pH. De uma forma geral, as bebidas não alcoólicas apresentam um baixo pH (entre 2,7 e 3,5), favorecendo apenas os microrganismos acidófilos.

Vários fatores são responsáveis pela contaminação direta dos refrigerantes, como por exemplo, as matérias-primas (açúcar, concentrado, suco) oriundas do fornecedor. É aí que entra a importância de um procedimento de CIP bem realizado. O processo de fabricação começa na sala de preparo do xarope-base do refrigerante, onde o CIP dos tanques e tubulações deve ser feito da maneira correta, evitando a contaminação da rede de envasamento, que é a principal etapa da fabricação. Outro setor importante na fábrica é a utilidades, fornecedora de CO₂, responsável pelas “bolhas” que dão o frescor à bebida. Este CO₂ é transferido para a linha de produção através de tubulações de aço inoxidável, sendo filtrado por um filtro microbiológico para que seja esterilizado antes de ser incorporado à bebida.

Após todos esses processos, o xarope é transferido por tubulações de aço inox da xaroparia para a área de envase (*packaging*), onde é diluído na proporção 1:5 (um litro de xarope para cinco litros de água de clorada já carbonatada com CO₂).

Alguns pré-requisitos são de extrema importância na higienização dos equipamentos e utensílios que entram em contato com a bebida produzida: tipo de material usado na limpeza, temperatura e tempo de emprego dos produtos químicos, qualidade e concentração dos materiais usados para a assepsia, o tipo de sujidade, a natureza da superfície a ser higienizada, além do treinamento e disciplina dos funcionários responsáveis por todo esse procedimento de assepsia. As empresas de alimentos devem ter um procedimento de limpeza padronizado para seus equipamentos de acordo com o que foi produzido. Para uma sanitização adequada, todos os resíduos, sejam eles orgânicos ou não, devem ser removidos da superfície de tudo aquilo que entrará em contato com o produto. Portanto, a higienização na indústria alimentícia deve seguir duas etapas básicas: a limpeza (pré-lavagem, utilização de detergente e enxágue), e a sanitização, para garantir, além da eficiente eliminação de microrganismos, a manutenção das propriedades químicas e físicas/sensoriais do alimento (HOFFMANN et al., 2002; GERMANO, 2001).

É importante ressaltar que a limpeza e a sanitização são etapas complementares. Enquanto a limpeza diminui a carga orgânica e mineral, além das sujidades depositadas, por meio da ação mecânica da água (enxágue a quente ou a frio, que remove os resíduos solúveis e diminui a carga microbiana das superfícies) e da ação germicida dos detergentes, a sanitização garante a eliminação dos microrganismos patogênicos sobreviventes até níveis seguros de acordo com as normas da vigilância sanitária (GERMANO, 2001).

A assepsia começa com a etapa de pré-lavagem (primeira etapa), no qual se usa apenas a água para promover a redução de 90% dos resíduos solúveis em água. A água deve estar a 40°C, pois em temperaturas superiores causa a desnaturação de proteínas (a máxima dependerá do ponto de desnaturação da proteína constituinte do alimento) e a temperaturas inferiores leva à solidificação das gorduras na superfície (a temperatura efetiva mínima deve ser 5°C acima do ponto de liquefação das gorduras) (ANDRADE e MACEDO, 1996).

A etapa seguinte à pré-lavagem (segunda etapa) é a utilização dos detergentes que é um produto utilizado para limpeza e possui em sua formulação uma base ácida ou alcalina, acrescido ou não de compostos tensoativos e/ou sequestrantes. Os tensoativos são substâncias bipolares que diminuem a tensão superficial da água, aumentando a umectação da superfície e, conseqüentemente, facilitam a remoção das sujidades. A parte lipofílica da sua estrutura química é apolar e tem afinidade por gordura, a parte hidrofílica é polar e interage com a

água. Portanto, eles agem na umectação, sequestro, emulsão e suspensão (HOFFMANN et al., 2002; COSTA, 1994).

A terceira etapa é o enxágue, que tem como objetivo a remoção das sujidades suspensas e dos traços dos componentes de limpeza utilizados anteriormente, para não perder a qualidade do alimento. Nessa etapa, a temperatura da água deve ser superior a 70°C para favorecer a eliminação dos microrganismos remanescentes e a evaporação da água das superfícies (LOPES, 2004). Para garantir a remoção completa dos resíduos do detergente e o não comprometimento da qualidade do produto a ser produzido, realiza-se uma avaliação. Por exemplo, para detergentes alcalinos utiliza-se uma amostragem de águas de enxágue com gotas de fenoftaleína, onde é indicada a cor de acordo com o pH da solução. Em detergentes ácidos o indicador de pH metilorange é utilizado (GERMANO, 2001).

Terminada a limpeza, a etapa seguinte é a sanitização, que é a última e indispensável etapa da higienização. Os sanitizantes são substâncias que garantem a eliminação dos microrganismos patogênicos a níveis seguros (SENAI, 2002).

Num procedimento completo de assepsia, 95% de sua eficiência se referem à limpeza (uso de detergente) e os 5% restantes à sanitização.

Em indústrias de refrigerantes, normalmente se realiza um CIP alcalino. Esse tipo de CIP é constituído de solução detergente de soda cáustica na concentração de 1,0 a 1,5% v/v, e ocorre a temperatura de 80 a 90 °C ou temperatura ambiente. Como sanitizante é usado água quente de 80 a 90 °C. Em algumas áreas, esta limpeza alcalina também pode ser feita utilizando como sanitizante solução de Divosan a 0,25% v/v na temperatura ambiente. A limpeza periódica ou mista também é realizada, mas normalmente na área de processo, onde se prepara o xarope para o refrigerante, pois esta área é o local de maior sujidade. Para a limpeza da área de processo utiliza-se como solução detergente o Ácido Nítrico na concentração de 1,0 a 1,5% v/v, à temperatura ambiente, e como sanitizante, água quente na temperatura de 80 a 90°C. Já na área de envasamento do refrigerante (*packaging*), utiliza-se Soda Cáustica aditivada na concentração de 1,0 a 1,5% v/v, à temperatura ambiente, e, posteriormente, é aplicado um detergente Bruspray, na concentração de 2,0 a 4,0% v/v. Como sanitizante é aplicada solução de Divosan a 0,25% v/v, também à temperatura ambiente. Em todas as etapas, o tempo de circulação é de 20 minutos no mínimo e há o enxágue posterior para retirada dos resíduos de soluções aplicadas.

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

O Divosan é um desinfetante constituído de ácido peracético (15%) destinado a um grande número de aplicações envolvendo desinfecções em indústria alimentícias. Quando age sobre a superfície a ser higienizada, se decompõe em peróxido de hidrogênio e ácido acético. Sua ação se dá quando o oxigênio liberado reage com os sistemas enzimáticos dos microrganismos, inativando-os. O ácido peracético decompõe-se quando em contato com impurezas metálicas, substâncias orgânicas e todos os tipos de redutores. Este produto é eficaz contra bolores, leveduras, bactérias tanto Gram-positivas quanto Gram-negativas.

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

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

O Hipoclorito de Cálcio (Água Superclorada) apresenta uma considerável capacidade de desinfecção e limpeza característica do hipoclorito de sódio aliada à ação desengordurante. Contém 65% de cloro ativo e elevado grau de pureza.

A Soda Cáustica é um detergente alcalino, sendo que a principal vantagem da sua utilização é o seu baixo custo e sua eficiente ação de limpeza (sujidades orgânicas). Normalmente, é o detergente que mais se usa em uma indústria de alimentos. O que normalmente se faz é adicionar um aditivo, a fim de diminuir sua tensão superficial para ter maior eficiência de limpeza.

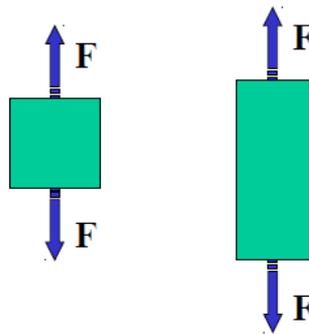
O Ácido Nítrico é um detergente utilizado para a desincrustação em equipamentos, pois o mesmo remove com eficiência os resíduos de incrustações de sujidades inorgânicas em geral. A temperatura de aplicação deste produto não pode exceder a 70°C devido ao mesmo ter possibilidade de liberação de gases e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

3.9 ENSAIOS MECÂNICOS

3.9.1 Ensaio de Tração

Tração é o esforço mecânico que tende a alongar o material, alterando as suas dimensões, com a manutenção do volume (Figura 3.8).

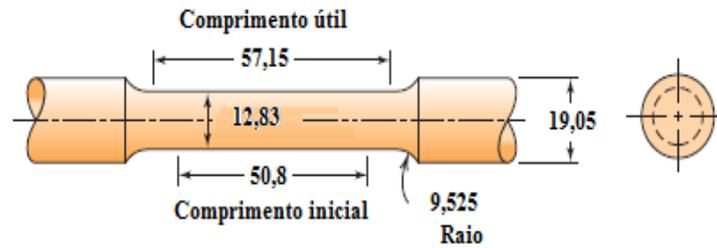
Figura 3.8: Forças de tração.



Fonte: CALLISTER, 2006.

No ensaio de tração aplica-se a um corpo de prova (Figura 3.9), uma carga uniaxial provocando o alongamento da amostra na direção paralela ao eixo de aplicação da carga. Segundo a norma ASTM E-8 (*American Society for Testing and Materials*), os corpos de prova deverão apresentar as dimensões de 135mm x 12,5mm x 1,0mm, referentes ao comprimento total, largura útil e espessura inicial, respectivamente. O carregamento é aumentado gradativamente (carregamento estático), levando geralmente o material à fratura.

Figura 3.9: Um corpo de prova padrão para ensaios de tração, com seção transversal circular.

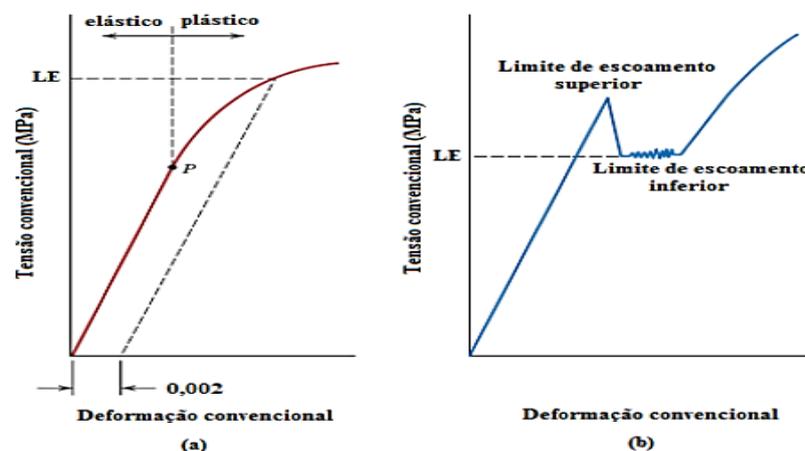


Fonte: CALLISTER, 2006.

As amostras do material a ser analisado são submetidas ao ensaio de tração uniaxial para a sua caracterização mecânica. Neste ensaio são medidos a resistência mecânica, através da tensão limite de escoamento (LE) e da tensão limite de resistência à tração (LRT), além da ductilidade, por meio do alongamento uniforme (AU).

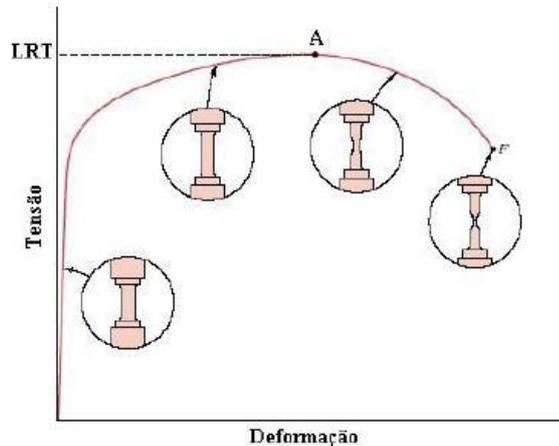
Através do gráfico de tensão versus deformação, é possível calcular a tensão limite de escoamento do material (LE), a partir de uma reta paralela que tem sua origem no eixo x (no ponto de deformação convencional de valor 0,2% (0,002)) e ponto final na intersecção do gráfico. Esse ponto separa a parte de deformação elástica da parte de deformação plástica do material e, seu valor correspondente no eixo do y (tensão convencional), é a tensão limite de escoamento do material, em Mega Pascal (MPa) ou psi. As Figura 3.10 e Figura 3.11 apresentam o comportamento tensão-deformação típico dos metais.

Figura 3.10: Comportamento tensão-deformação típico de um metal . (a) Comportamento tensão-deformação típico de um metal, mostrando as deformações elástica e plástica e a tensão limite de escoamento, conforme o método da pré-deformação de 0,002. (b) Comportamento tensão-deformação esquemático de alguns aços de baixo teor de carbono.



Fonte: CALLISTER, 2006.

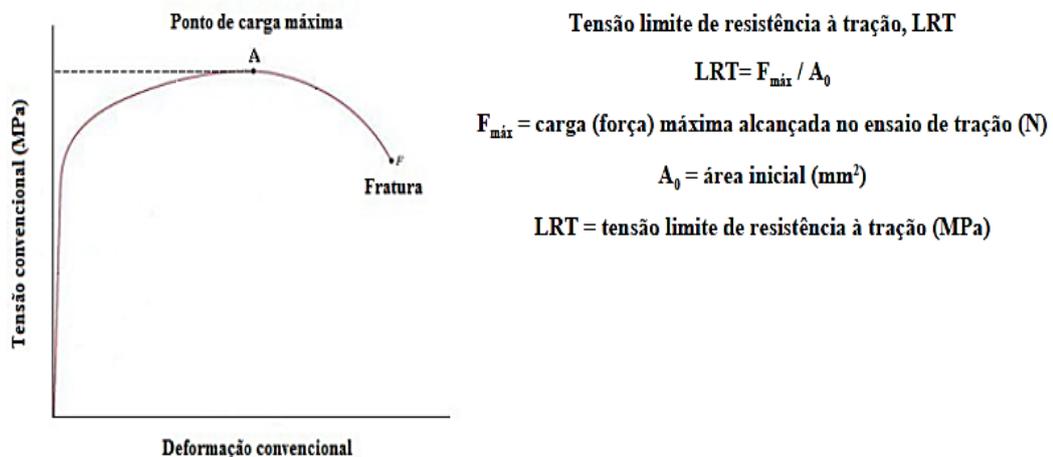
Figura 3.11: Comportamento típico da curva tensão-deformação até a fratura do material (Ponto F). O limite de resistência à tração, LRT, está representado pelo ponto A. Os detalhes dentro dos círculos representam a geometria do corpo-de-prova deformado em vários pontos ao longo da curva.



Fonte: CALLISTER, 2006.

Já a tensão limite de resistência à tração do material (LRT), com unidades de MPa ou psi, é a tensão no ponto máximo da curva tensão-deformação, e pode ser calculada de dois métodos diferentes: pela leitura, no gráfico de deformação convencional versus tensão convencional, do maior valor encontrado de tensão, ou seja, é o maior valor de tensão que o material suporta. O outro método é o cálculo de razão entre o valor da carga máxima obtida no ensaio de tração e a área inicial do corpo de prova em questão (Figura 3.12).

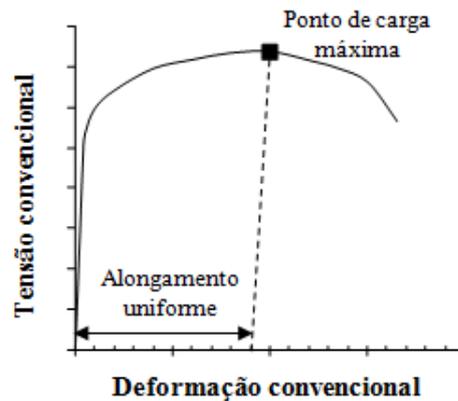
Figura 3.12: Tensão Limite de Resistência à Tração, LRT (MPa).



Fonte: CALLISTER, 2006.

Para medir o alongamento uniforme (AU) do corpo de prova, mede-se o valor do retorno elástico sofrido pelo mesmo, quando este é deformado até o ponto de carga máxima, e desconta-se este valor da deformação convencional (no ponto de carga máxima) (Figura 3.13).

Figura 3.13: Representação esquemática do alongamento uniforme, AU.



Fonte: CALLISTER, 2006.

3.11.2 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A fluorescência de raios-X (FRX ou, comercialmente, EDX) utiliza sinais de raios-X para excitar uma amostra desconhecida. Os elementos individuais presentes na amostra emitem seus raios-X característicos (fluorescentes).

O EDX é um sistema FRX de energia dispersiva (EDS). Isto significa que os raios-X são detectados através de um detector (semicondutor), o qual permite análises simultâneas multielementar, possibilitando uma análise extremamente rápida mesmo na faixa de ppm (parte por milhão).

O FRX detecta estes raios-X e, qualitativamente, determina quais elementos estão presentes no material. Este instrumento possui entre suas principais vantagens, o tamanho compacto e a fácil operação, quando comparado com outros modelos.

O FRX possui em sua configuração básica o software de identificação de espectros, o qual, operando em conjunto com a análise quantitativa, reduz sensivelmente a necessidade da utilização de padrões.

3.9.3 Ensaio de Corrosão por Perda de Massa

O ensaio de corrosão por perda de massa consiste em avaliar a variação da massa de um material qualquer, a partir da perda causada pela corrosão. De modo geral, as amostras do material são inicialmente pesadas e logo em seguida são imersas em soluções corrosivas. De tempo em tempo, as amostras são retiradas da imersão e pesadas. O cálculo da perda de massa ocasionada pela corrosão é feito a partir da variação dimensional e/ou da massa das amostras.

Como exemplo, cita-se a norma ASTM 262, que registra a susceptibilidade à corrosão intergranular de aços inoxidáveis austeníticos através da variação de massa em intervalo específico de tempo, como expresso pela Equação 1:

$$\text{Milímetros por mês} = (7290 \times W) / (A \times d \times t) \quad (1)$$

Onde t é o tempo de exposição (horas), A é a área total da superfície (mm^2), W é o peso perdido (gramas) e d é a densidade da amostra (g/cm^3).

3.9.4 Ensaio de Dureza

A dureza é uma importante propriedade mecânica dos materiais. Ela consiste na medida da resistência de um material a uma deformação plástica localizada (resistência ao risco, à penetração). Sua medida é feita através da aplicação de um esforço mecânico compressivo sobre a superfície do material durante um intervalo de tempo específico. A impressão (marcação) detectada após a retirada da força indica a dureza do material.

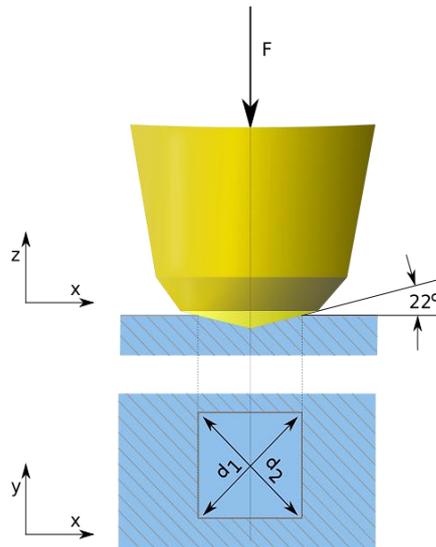
Técnicas quantitativas para determinação da dureza foram desenvolvidas ao longo dos anos, nas quais um pequeno penetrador é forçado contra a superfície do material a ser testado, tendo a carga e a taxa de aplicação controladas. Mede-se a profundidade ou o tamanho da impressão resultante, que se relaciona a um número índice de dureza (materiais mais moles apresentam impressão maior e mais profunda, além de um menor índice de dureza) (CALLISTER, 2006).

3.9.4.1 Ensaio de Dureza Vickers

No ensaio de dureza Vickers (pirâmide de diamante) um penetrador de diamante muito pequeno, com ângulo de diedro de 136° , de base quadrada e com geometria piramidal é forçado contra a superfície do corpo-de-prova. As cargas aplicadas variam de 1 a 1000 gf e

devem ser aplicadas de 10 a 15 segundos (dureza) ou 30 segundos (microdureza). O esquema abaixo mostra os dados do ensaio (Figura 3.14).

Figura 3.14: Ensaio de dureza Vickers.



Fonte: CALLISTER, 2006.

Devido à baixa carga aplicada e às pequenas dimensões do penetrador, o ensaio pode ser usado também para determinar a microdureza de um material. A impressão resultante é observada em um microscópio e medida. Calcula-se a área "A" da superfície impressa pela medição das suas diagonais. Posteriormente, essa medição é convertida em um número índice de dureza. O número índice de dureza Vickers é designado por HV e pode ser calculado segundo a Equação 2 abaixo, onde HV é a dureza Vickers, F é a carga (kgf) e dm a diagonal média entre d1 e d2 (mm). (CALLISTER, 2006)

$$HV = 0,189. F / dm^2 \quad (2)$$

A dureza Vickers deve ser representada na seguinte forma: 800HV/10. O formato significa que foi obtido um valor de dureza de 800 através do método Vickers (HV), usando uma carga de 10 kgf.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Uma descrição sucinta das atividades básicas realizadas ao longo do trabalho é mostrada a seguir.

4.1 MATERIAL

Para a avaliação da possível corrosão causada por soluções utilizadas no processo de CIP, foi escolhido o aço que predomina no mercado de projetos para as indústrias alimentícias, de acordo com o custo-benefício. Por isso, foi testado o aço inoxidável AISI 304, do tipo AISI 304 N, como recebido e tracionado até a fratura, imerso em soluções químicas utilizadas na limpeza dos equipamentos de uma indústria de bebidas.

A Tabela IV.I indica a composição química esperada do aço inoxidável AISI 304.

Tabela IV.I: Composição química, em %, do aço inoxidável austenítico AISI 304.

Aço	C	Mn	Si	S	Cr	Ni
304	0,034	1,95	0,352	0,002	18,11	9,82

Fonte: ACESITA, 2008.

4.2 ESCOLHA E PREPARAÇÃO DOS ELETRÓLITOS

Os meios eletrolíticos foram escolhidos em função das soluções utilizadas na limpeza e na sanitização (processo de CIP) da indústria de bebidas, em especial indústrias de refrigerantes.

Neste caso, os eletrólitos utilizados foram soluções de: Água Superclorada (Hipoclorito de Cálcio) a 3 ppm; solução de Bruspray (Ácido Fosfórico) 1,26 % v/v; solução de Divosan (Ácido Peracético) 0,25 % v/v; solução de Pascal (Ácido Nítrico) 1,5% v/v; solução de Diverfoan CA 6,0% v/v; Ácido Nítrico 1,5% v/v e Soda Cáustica Aditivada 1,5% v/v. Todos estes são os principais e mais comuns produtos químicos utilizados em procedimentos de assepsia geral das tubulações e tanques de aço inoxidável.

Após a preparação das soluções, foram medidos o pH e a condutividade das mesmas no início, após quatro meses de imersão e após oito meses de imersão das chapas de aço AISI 304 nelas. Todas as soluções tiveram suas condutividades e pH medidos no Laboratório de

Análises Químicas da empresa Ambev Filial Contagem, utilizando o condutivímetro Methron modelo 644 (Figura 4.1) e o pHmetro Qualxcron modelo 810 (Figura 4.2).

Figura 4.1: Condutivímetro Methron modelo 644.



Fonte: Própria autora do trabalho.

Figura 4.2: pHmetro Qualxcron modelo 810.



Fonte: Própria autora do trabalho.

4.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Os corpos de prova para a realização do ensaio de tração, com o objetivo de obter algumas propriedades mecânicas do aço AISI 304, foram obtidos a partir de tiras de chapas do aço como recebido, com dimensões seguindo a norma ASTM E-8M.

As principais propriedades mecânicas do material foram avaliadas a partir de um ensaio de tração realizado em uma máquina de ensaios universais Instron modelo 5582, com sistema de

aquisição de dados Blue Hill 2, e extensômetro mecânico com 25 mm de abertura. O ensaio foi conduzido sob taxa de deformação inicial de 0,001/s.

4.4 ENSAIO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

Neste ensaio as amostras tanto de solução quanto das chapas imersas nas mesmas foram analisadas periodicamente. Todas foram corretamente identificadas, segundo a Figura 4.3. A Figura 4.4 ilustra o equipamento utilizado no ensaio (Shimadzu RayNy EDX-720). As curvas de calibração utilizadas foram curvas para líquidos (soluções) e para sólidos (chapas imersas).

Figura 4.3: Amostras devidamente identificadas para análise FRX.



Fonte: Própria autora do trabalho.

Figura 4.4: Equipamento Shimadzu RayNy EDX-720.



Fonte: Própria autora do trabalho.

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A difração de raios-X foi realizada no Difratorômetro de Raios-X Shimadzu XRD 7000 (Figura 4.5) do Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, sendo utilizado alvo metálico de cobre, ângulo de varredura variando entre 20° e 100°, passo de 0,02°/s.

Figura 4.5: Difratorômetro de Raios-X Shimadzu XRD 7000.



Fonte: Própria autora do trabalho.

4.6 ENSAIO DE CORROSÃO POR PERDA DE MASSA

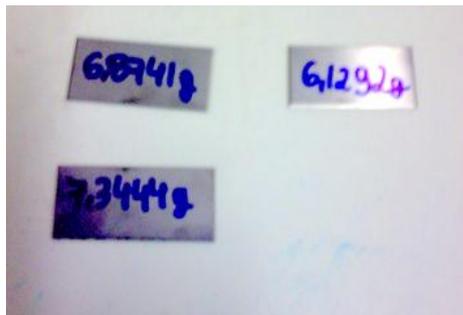
Para medição das massas das amostras, foi utilizado o Laboratório Químico da Ambev Filial Contagem, e a balança de precisão usada foi a Mettler Toledo PL Balance 303 3002 (Figura 4.6). Os valores encontrados foram anotados nas próprias amostras (Figura 4.7).

Figura 4.6: Balança utilizada para medição das massas das amostras (Mettler Toledo PL Balance 303 3002).



Fonte: Própria autora do trabalho.

Figura 4.7: Valores das massas das amostras.



Fonte: Própria autora do trabalho.

4.7 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

No Laboratório de Metalografia do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, as amostras do aço AISI 304 como recebido e tracionado até a fratura, antes e após oito meses de imersão na solução de Água Superclorada, foram cortadas em peças de 80 mm de comprimento por 40 mm de largura (Máquina de corte Struers (Figura 4.8)). Para a realização de ensaios metalográficos e dos perfis de microdureza Vickers, as amostras foram embutidas a quente com baquelite (Embutidora Arotec modelo PRE 30 MI (Figura 4.9)) e depois foram preparadas com as seguintes lixas: # 400, # 600, # 800 e # 1200 (Lixadeira metalográfica modelo Struers (Figura 4.10)). Em seguida, foi feito polimento com panos utilizando pasta de diamante de 9 μm e 3 μm (Politriz mecânica DP 9 – Struers (Figura 4.11)).

Figura 4.8: Máquina de corte.



Fonte: Própria autora do trabalho.

Figura 4.9: Embutidora Arotec modelo PRE 30 MI.



Fonte: Própria autora do trabalho.

Figura 4.10: Lixadeira metalográfica modelo Struers.



Fonte: Própria autora do trabalho.

Figura 4.11: Politriz mecânica DP 9 – Struers.



Fonte: Própria autora do trabalho.

Com o objetivo de analisar as microestruturas do aço AISI 304 como recebido e tracionado até a fratura, foi necessária a realização de um ataque químico por imersão em solução de água régia de 25 g de FeCl_3 , 25 ml de HCl e 100 ml H_2O durante 10 segundos nas amostras do aço. O procedimento foi realizado no Laboratório de Química do CEFET-MG.

Após o preparo e ataque das amostras, elas foram fotografadas em diversas posições (digitalizadas), utilizando o microscópio óptico Kontrol de Platina Invertida (Figura 4.12).

Figura 4.12: Microscópio Óptico Kontrol de Platina Invertida.



Fonte: Própria autora do trabalho.

4.8 ENSAIO DE DUREZA VICKERS

Foram realizados perfis de microdureza Vickers ao longo das amostras de aço AISI 304 como recebido e tracionado até a fratura, em condições iniciais e após oito meses de imersão na Água Superclorada. Utilizou-se um microdurômetro HMV Shimadzu (Figura 4.13), com carga de 300 gf, por um tempo de 15 segundos. Foram realizadas 10 medições em cada placa de aço analisada.

Figura 4.13: Microdurômetro HMV Shimadzu.



Fonte: Própria autora do trabalho.

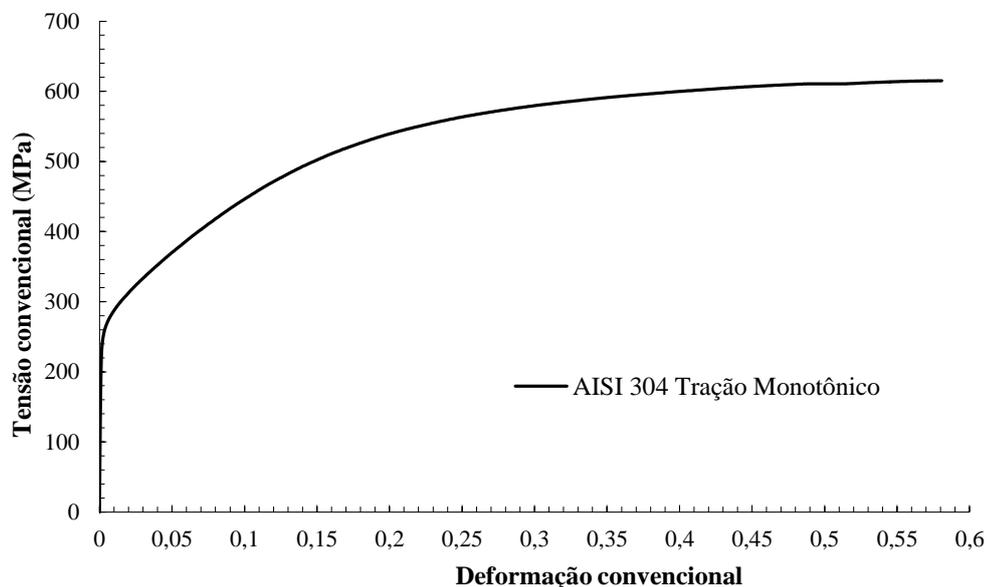
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item, são apresentados os resultados experimentais da avaliação da corrosão do aço inoxidável AISI 304 como recebido e tracionado até a fratura, testados em soluções utilizadas em procedimentos de CIP em uma indústria de refrigerantes. Os aços foram analisados através de testes de pH e de condutividade, por ensaio mecânico de tração, com o cálculo da variação da massa, em análises de microestrutura, no ensaio de microdureza e teste de FRX. As amostras de aço tracionadas só foram imersas na solução de Água Superclorada, pois segundo investigação feita junto com os operadores das máquinas, essa solução apresenta a maior tendência de desgaste do material por corrosão.

5.1 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DO AÇO AISI 304 COMO RECEBIDO

O gráfico a seguir (Figura 5.1) mostra a curva tensão versus deformação obtida no ensaio de tração realizado no aço AISI 304 como recebido, até sua fratura.

Figura 5.1: Curva tensão versus deformação do aço AISI 304 como recebido, até sua fratura.



Fonte: Própria autora do trabalho.

Na Tabela V.I estão registrados os valores das propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração para o AISI 304 como recebido.

Tabela V.I: Propriedades mecânicas do AISI 304 como recebido obtidas em ensaio de tração.

Material	Tensão Limite de Escoamento, LE (MPa)	Tensão Limite de Resistência à Tração, LRT (MPa)	Alongamento Uniforme, AU (%)
Aço AISI 304	255	615	58,3

Fonte: Própria autora do trabalho.

As Tabelas V.II a V.V apresentam os valores encontrados para o aço AISI 304 como recebido e tracionado até a fratura, imerso ou não em Água Superclorada, no ensaio de dureza Vickers, com carga de 300 gf, por 15 segundos.

Tabela V.II: Aço AISI 304 como recebido, carga de 300gf, tempo de 15 seg.

Amostra	Dureza Vickers (HV)
Média	141,55

Fonte: Própria autora do trabalho.

Tabela V.III: Aço AISI 304 tracionado até a fratura, carga de 300gf, tempo de 15 seg.

Amostra	Dureza Vickers (HV)
Média	286

Fonte: Própria autora do trabalho.

Através da análise das Tabelas V.II e V.III percebemos que o aço AISI 304 tracionado até a fratura possui dureza média maior (286 HV) quando comparado ao aço AISI 304 como recebido (141,55 HV).

Tabela V.IV: Aço AISI 304 como recebido, após oito meses de imersão em Água Superclorada, carga de 300gf, tempo de 15 seg.

Amostra	Dureza Vickers (HV)
Média	138,75

Fonte: Própria autora do trabalho.

Tabela V.V: Aço AISI 304 tracionado até a fratura, após oito meses de imersão em Água Superclorada, carga de 300gf, tempo de 15 seg.

Amostra	Dureza Vickers (HV)
Média	307,5

Fonte: Própria autora do trabalho.

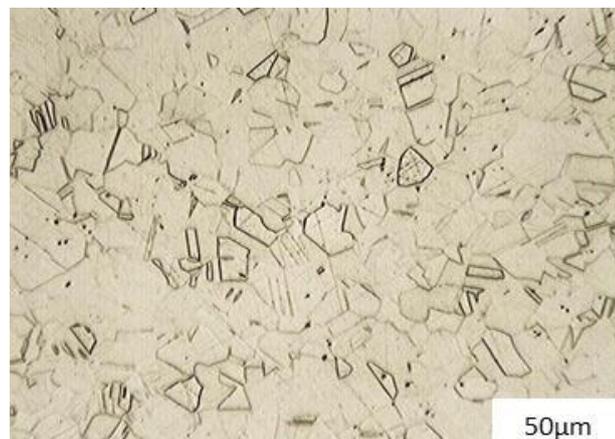
Através da análise das Tabelas V.IV e V.V percebe-se que o aço AISI 304 tracionado até a fratura aumentou sua dureza quando ficou imerso oito meses na Água Superclorada (286 HV para 307,5 HV). Já o aço AISI 304 como recebido diminuiu sua dureza nas mesmas condições (141,55 HV para 138,75 HV).

Apesar de ter sido observada variação nos valores de dureza para as mesmas condições de deformação do material, essas variações foram pequenas, sendo as mesmas associadas a algum erro de medição. Esse material só endurece por deformação plástica e não por imersão ou tratamento térmico.

5.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

As micrografias das amostras do aço AISI 304 como recebido e após oito meses de imersão em Água Superclorada, tracionado e não tracionado, são apresentadas nas Figuras 5.2 a 5.5.

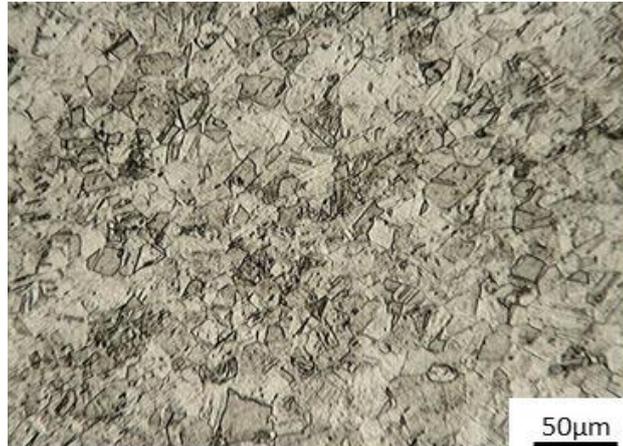
Figura 5.2: Fotomicrografia do aço AISI 304 como recebido, ataque com água régia.



Fonte: Própria autora do trabalho.

A micrografia ótica da Figura 5.2 mostra que o aço inoxidável austenítico AISI 304 como recebido possui grãos austeníticos com algumas maclas.

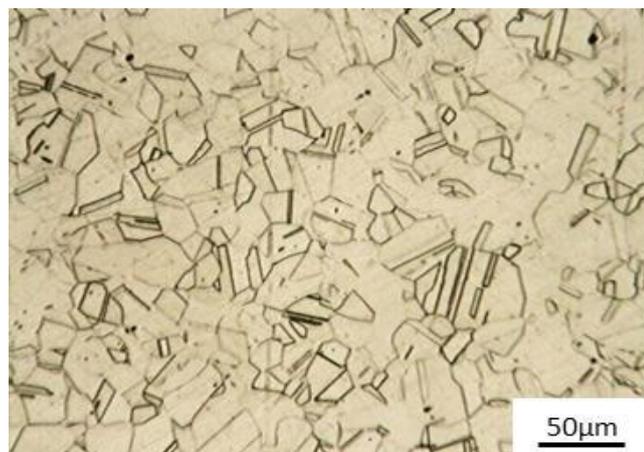
Figura 5.3: Fotomicrografia do aço AISI 304 tracionado até a fratura, ataque com água régia.



Fonte: Própria autora do trabalho.

A micrografia ótica da Figura 5.3 revela que o aço inoxidável austenítico AISI 304 tracionado até a fratura possui grãos de austenita e grãos de martensita (tipo épsilon, ϵ , e α').

Figura 5.4: Fotomicrografia do aço AISI 304 como recebido após oito meses de imersão em Água Superclorada, ataque com água régia.



Fonte: Própria autora do trabalho.

A micrografia ótica da Figura 5.4 mostra que o aço inoxidável austenítico AISI 304 como recebido após oito meses de imersão em Água Superclorada possui grãos de austenita com maclas.

Figura 5.5: Fotomicrografia do aço AISI 304 tracionado até a fratura após oito meses de imersão em Água Superclorada, ataque com água régia.



Fonte: Própria autora do trabalho.

A micrografia ótica da Figura 5.5 mostra que o aço inoxidável austenítico AISI 304 tracionado até a fratura após oito meses de imersão em Água Superclorada possui grãos de austenita e grãos de martensita.

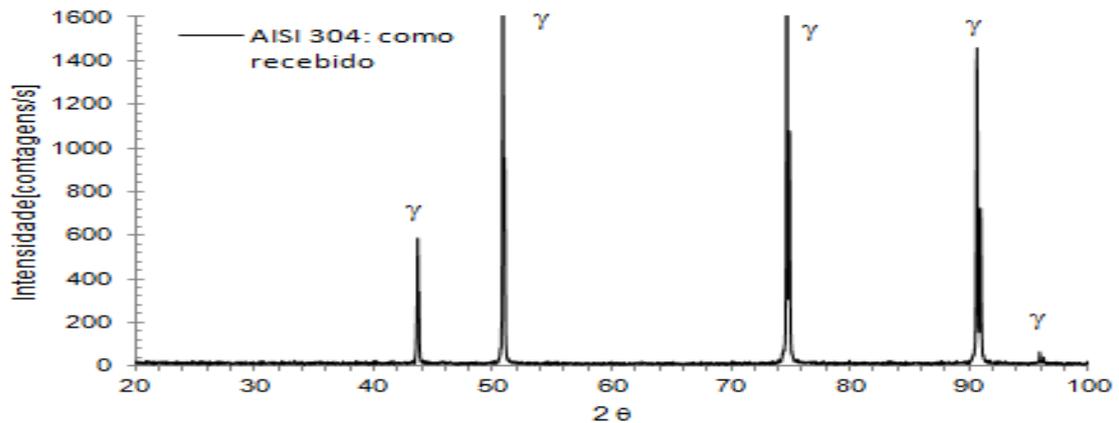
Após a análise das micrografias óticas percebe-se que não houve formação de nova fase devido à imersão na solução de Água Superclorada.

5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

O aço AISI 304 no estado como recebido não possuía outra fase senão apenas a fase austenítica, como revelado a partir do difratograma apresentado na Figura 5.6.

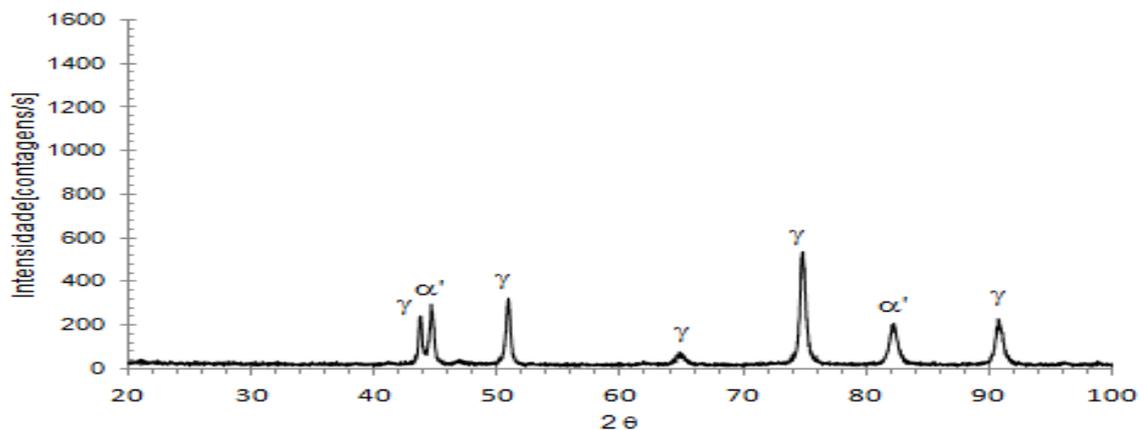
O difratograma apresentado na Figura 5.7 confirma a ocorrência de transformação de fase após a deformação plástica em tração até a fratura do aço AISI 304, como observado a partir das análises das fotomicrografias desse aço mostradas nas Figuras 5.2 a 5.5.

Figura 5.6: Difratoograma do aço AISI 304 no estado como recebido.



Fonte: Própria autora do trabalho.

Figura 5.7: Difratoograma do aço AISI 304 tracionado até a fratura.



Fonte: Própria autora do trabalho.

5.4 PH E CONDUTIVIDADE DAS SOLUÇÕES EM DIFERENTES PERÍODOS DE IMERSÃO

A condutividade é o parâmetro de controle mais amplamente utilizado nas aplicações de CIP, pois mede a intensidade das soluções ácidas ou básicas. Com a finalidade de se estudar o efeito do pH e da condutividade das soluções de CIP na corrosão sofrida pelos materiais, foram feitas medidas periódicas desses parâmetros e seus valores são mostrados nas Tabelas V.VI a V.VIII.

A Tabela V.VI fornece a composição, a concentração, o pH e a condutividade identificada inicialmente nas soluções utilizadas, a 25°C, em 22 de março de 2012.

Tabela V.VI: Composição, concentração, pH e condutividade das soluções antes da imersão do aço.

Solução	Composição	Conc (v/v)%	pH	Condut (mS)
Pascal	Ácido nítrico, inibidores de vapor e água.	1,50	1,13	20,244
Ác. Nítrico	Ácido nítrico e água.	1,50	1,22	18,316
Divosan	Ácido acético, peróxido de hidrogênio, ácido paracético e água.	0,25	1,40	15,424
Bruspray	Ácido fosfórico, ácido sulfúrico, tensoativo não-iônico e água.	1,25	3,02	0,492
Diverfoan CA	Hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, alcalinizante, dispersante, sabões, sequestrantes, tensoativos e água.	0,25	7,27	0,135
Hipoclorito de Cálcio	Hipoclorito de cálcio e água.	3ppm	12,54	15,424
Soda Cáustica	Hidróxido de sódio, sequestrantes, inibidores de incrustações, tensoativos não-iônicos, inibidores de vapor e solubilidade.	1,50	12,93	20,244

Fonte: Laboratório de Físico Químicos da Ambev Contagem.

Essa Tabela V.VI nos mostra que as soluções aumentam sua condutividade na medida em que se tornam mais ácidas (pH próximo de 1) ou mais básicas (pH próximo de 14). Por outro lado, as soluções mais neutras (pH próximo de 7) são as menos condutoras.

A Tabela V.VII fornece a concentração, o pH e a condutividade das soluções utilizadas, a 25°C, em 06 de julho de 2012, após quatro meses de imersão das placas de aço AISI 304.

Tabela V.VII: Concentração, pH e condutividade das soluções após quatro meses de imersão do aço.

Solução	Conc. (v/v)%	pH	Condut. (mS)
Pascal	1,50	1,02	22,172
Ác. Nítrico	1,50	1,35	17,352
Divosan	0,25	1,40	17,352
Bruspray	1,25	3,24	0,289
Diverfoan CA	0,25	5,77	0,083
Hipo de Cálcio	3ppm	12,63	16,388
Soda Cáustica	1,50	12,92	20,244

Fonte: Própria autora do trabalho.

A Tabela V.VII mostra que o pH das soluções de Pascal, Diverfoan CA (principalmente) e Soda Cáustica diminuíram. As demais soluções aumentaram seu pH ou o mantiveram constante (Divosan). Já a condutividade das soluções permaneceu seguindo a linha de raciocínio anterior, relacionando-se com o pH.

A Tabela V.VIII fornece a concentração, o pH e a condutividade identificada nas soluções utilizadas, a 25°C, em 01 de novembro de 2012.

Tabela V.VIII: Concentração, pH e condutividade das soluções após oito meses de imersão do aço.

Solução	Conc. (v/v)%	Ph	Condut. (mS)
Pascal	1,50	0,85	66,920
Ác. Nítrico	1,50	1,01	46,360
Divosan	0,25	1,11	38,210
Bruspray	1,25	3,42	0,401
Diverfoan CA	0,25	7,04	0,119
Hipo de Cálcio	3ppm	12,91	30,230
Soda Cáustica	1,50	13,28	56,380

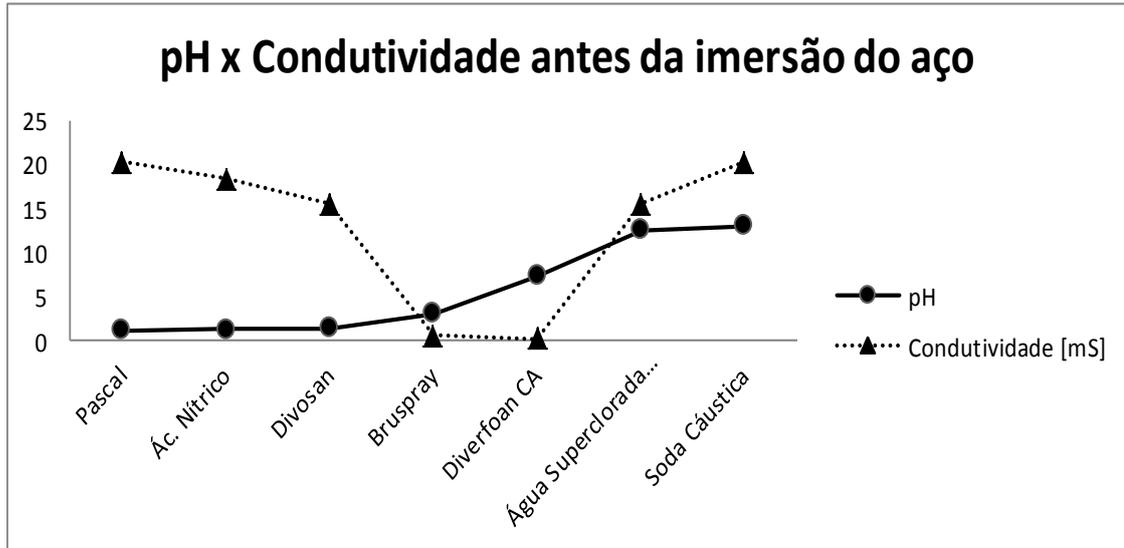
Fonte: Própria autora do trabalho.

A Tabela V.VIII mostra que a solução de Pascal baixou seu pH e triplicou sua condutividade. O Ácido Nítrico abaixou seu pH mas aumentou e muito sua condutividade. O Divosan diminuiu seu pH, até então constante, e mais que dobrou sua condutividade. Já o Bruspray aumentou seu pH e condutividade, assim como o Diverfoan CA. O Hipoclorito de Cálcio

aumentou seu pH e praticamente dobrou sua condutividade. Já a Soda Cáustica sofreu uma pequena variação positiva em seu pH e quase triplicou sua condutividade.

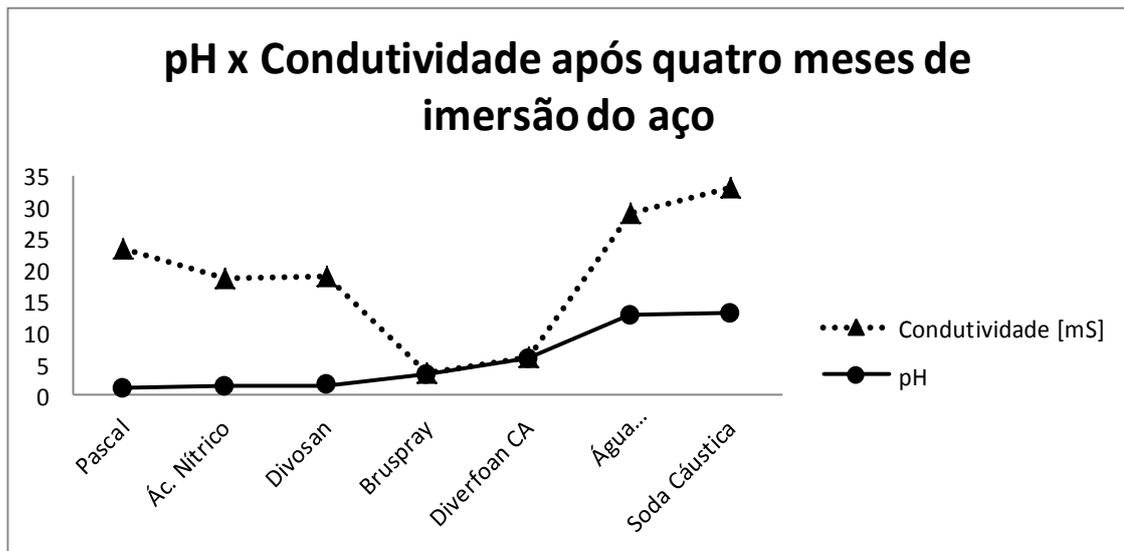
Os gráficos abaixo (Figuras 5.8 a 5.18) mostram o pH versus a condutividade das soluções em diversos momentos da análise.

Figura 5.8: pH versus condutividade das soluções antes da imersão das placas de aço.



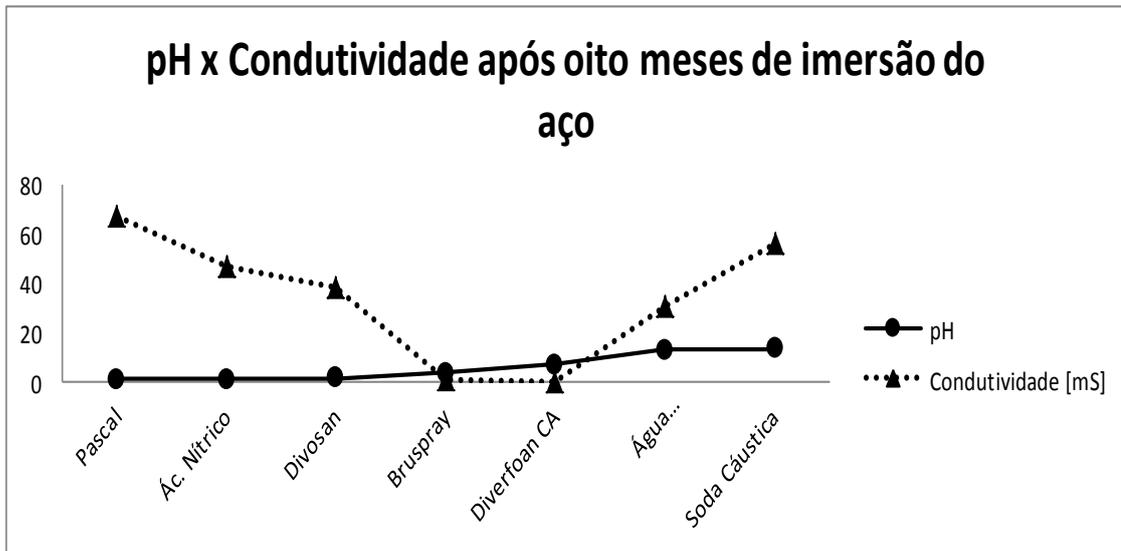
Fonte: Própria autora do trabalho.

Figura 5.9: pH versus condutividade das soluções após quatro meses de imersão das placas de aço.



Fonte: Própria autora do trabalho.

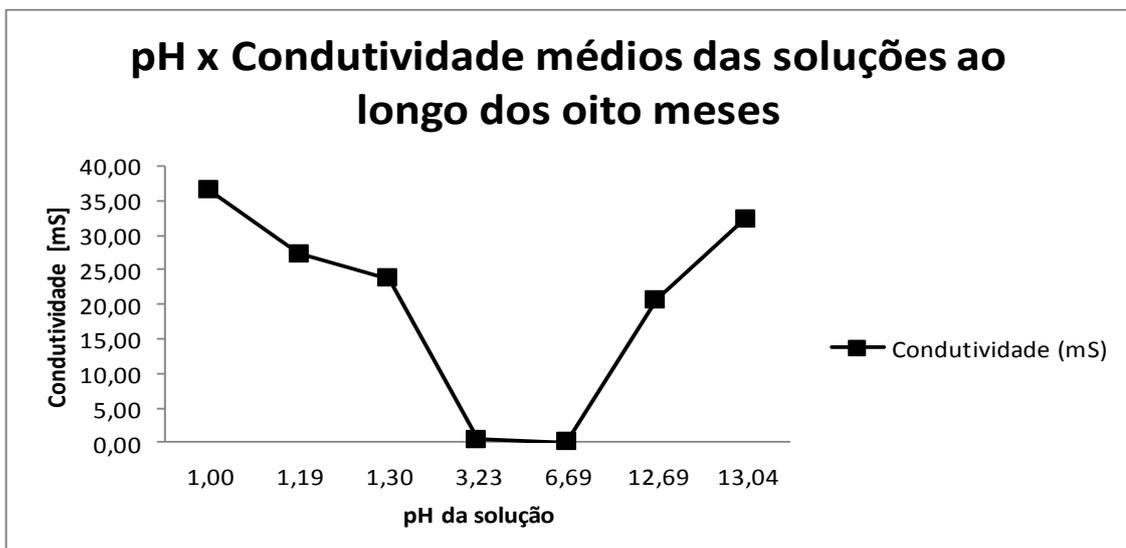
Figura 5.10: pH versus condutividade das soluções após oito meses de imersão das placas de aço.



Fonte: Própria autora do trabalho.

Considerando os valores de pH médio em função da condutividade média das soluções, obtém-se o gráfico abaixo (Figura 5.11). Os meios ácidos ($\text{pH} < 7$) e básicos ($\text{pH} > 7$) apresentaram maiores valores de condutividade e, portanto, são meios mais agressivos aos aços inoxidáveis. A exceção foi o ponto de pH 3,23, que pode ter sido causada por variações do equipamento. De forma geral, os aços apresentam maior resistência à corrosão em meios neutros ($\text{pH} = 7$) e são menos resistentes em meios ácidos e alcalinos.

Figura 5.11: pH versus condutividade médios das soluções ao longo dois oito meses de imersão do aço.

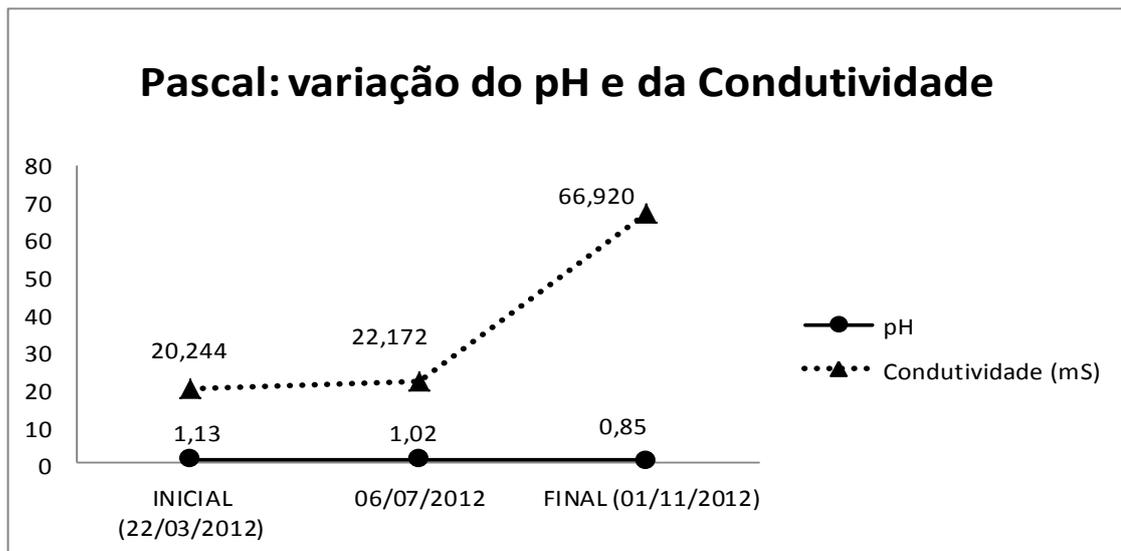


Fonte: Própria autora do trabalho.

Pela análise da Figura 5.11 percebe-se que à medida que o pH da solução se aproxima da neutralidade ($\text{pH} = 7$), sua condutividade fica menor. Por outro lado, quanto mais ácido ($\text{pH} < 7$) ou básico ($\text{pH} > 7$) for o pH da solução, maior a sua condutividade.

A seguir serão feitas análises individuais das variações de pH e de condutividade de cada solução ao longo dos oito meses de imersão.

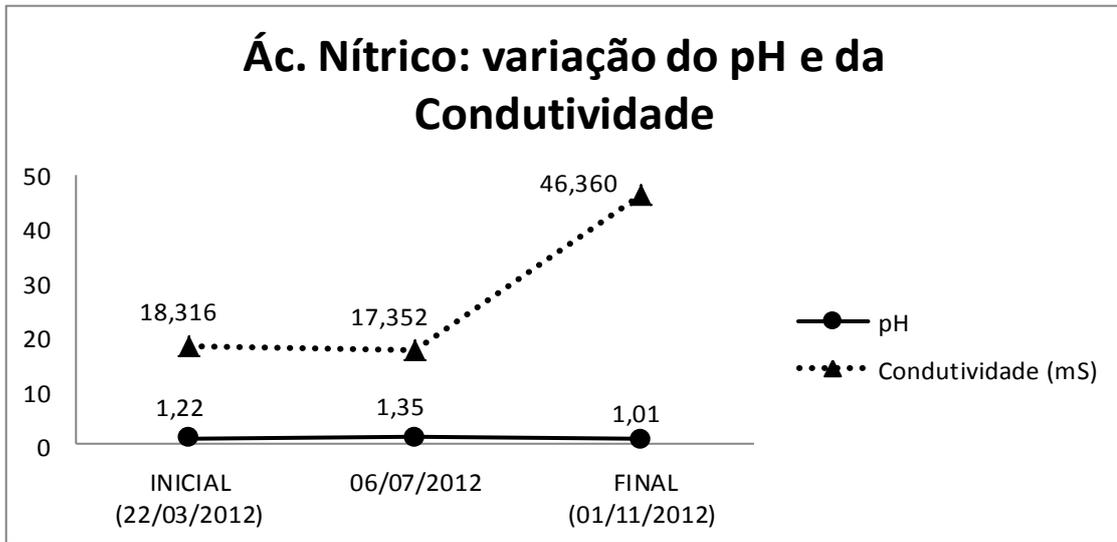
Figura 5.12: Variação do pH e da condutividade do Pascal.



Fonte: Própria autora do trabalho.

A Figura 5.12 mostra que o pH e a condutividade do Pascal se mantiveram constantes inicialmente, mas depois a condutividade aumentou rapidamente.

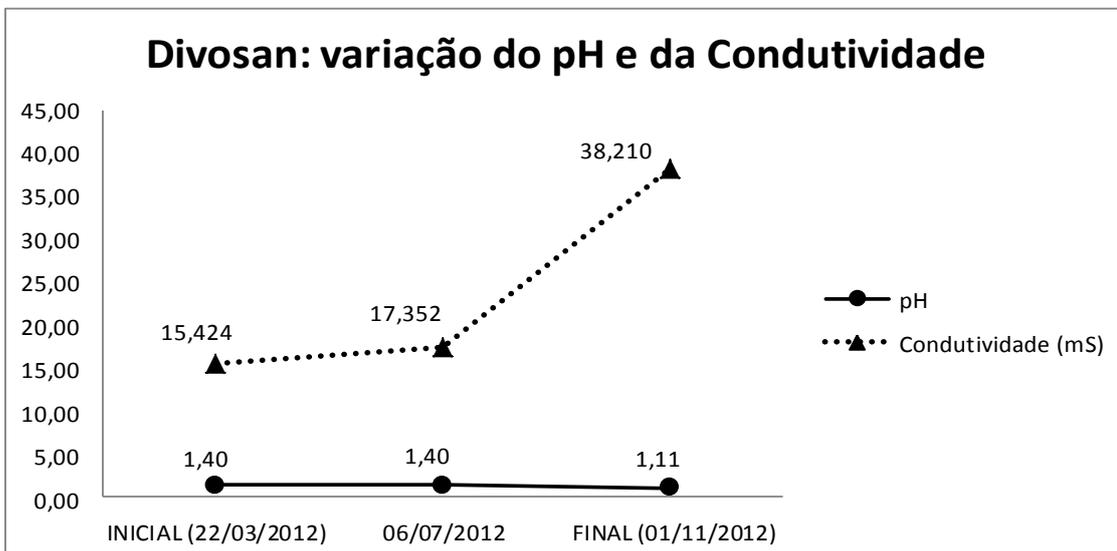
Figura 5.13: Variação do pH e da condutividade do Ácido Nítrico.



Fonte: Própria autora do trabalho.

A Figura 5.13 revela que o pH e a condutividade do Ácido Nítrico se mantiveram constantes inicialmente, mas depois a condutividade aumentou rapidamente e o pH diminuiu.

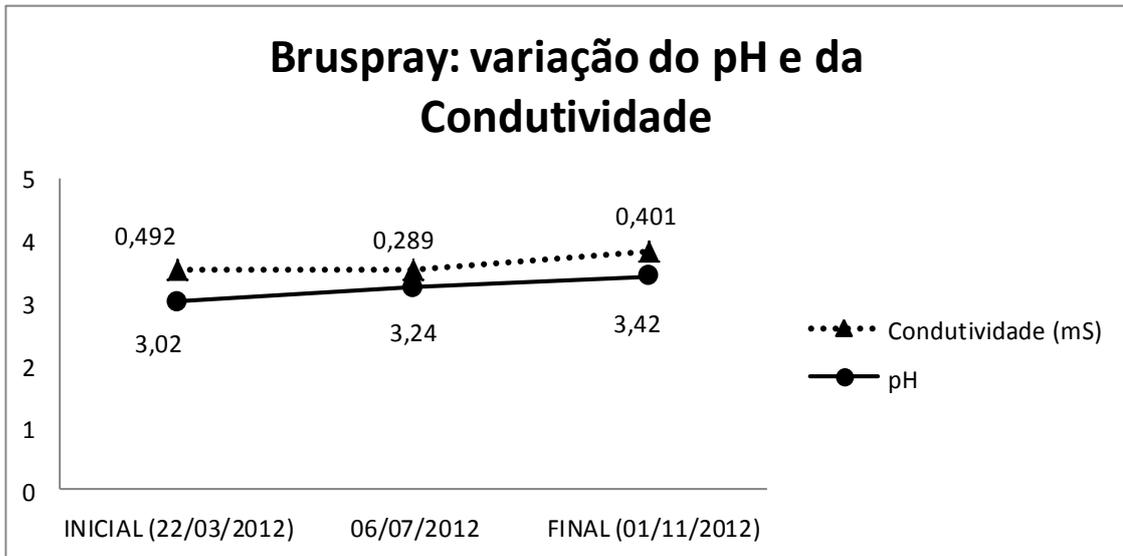
Figura 5.14: Variação do pH e da condutividade do Divosan.



Fonte: Própria autora do trabalho.

A Figura 5.14 mostra que o pH e a condutividade do Divosan se mantiveram praticamente constantes inicialmente, mas depois a condutividade aumentou rapidamente.

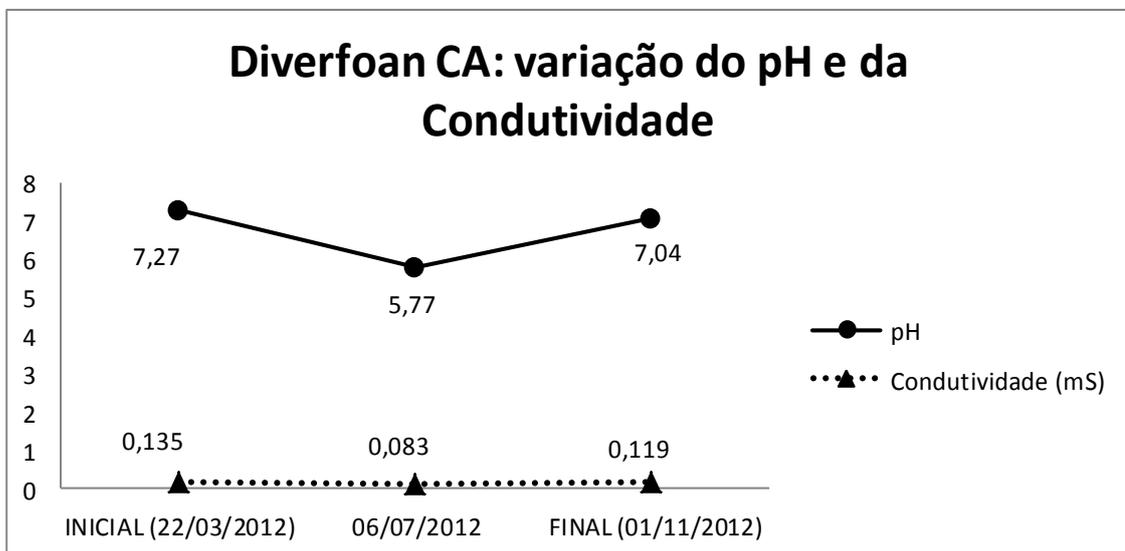
Figura 5.15: Variação do pH e da condutividade do Bruspray.



Fonte: Própria autora do trabalho.

A Figura 5.15 mostra que o pH e a condutividade do Bruspray variaram pouco ao longo do tempo.

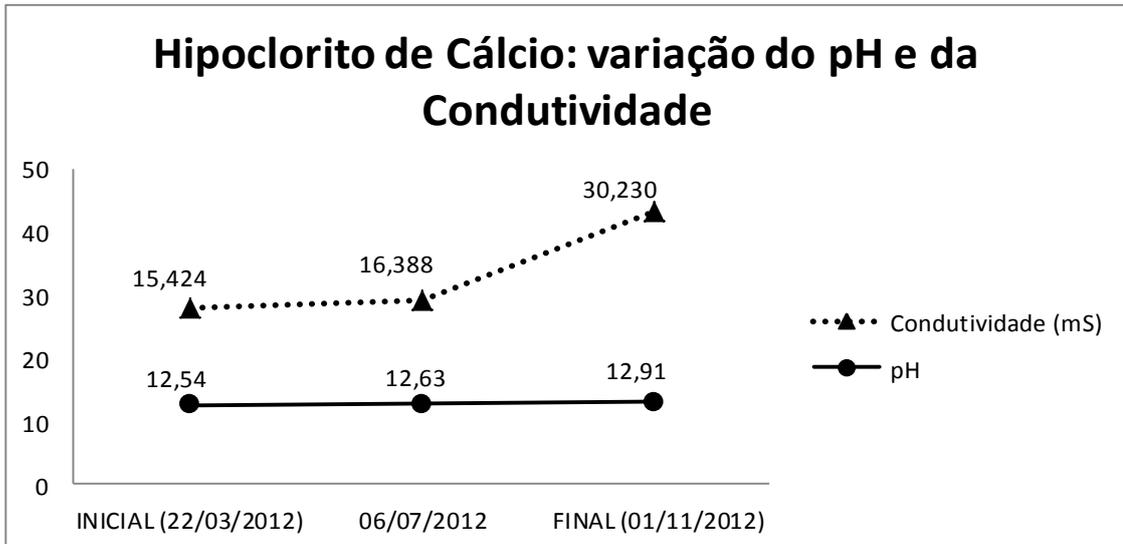
Figura 5.16: Variação do pH e da condutividade do Diverfoan CA.



Fonte: Própria autora do trabalho.

A Figura 5.16 mostra que o pH do Diverfoan CA ficou mais ácido primeiramente mas depois voltou a ser neutro. Já sua condutividade variou pouco ao longo do tempo.

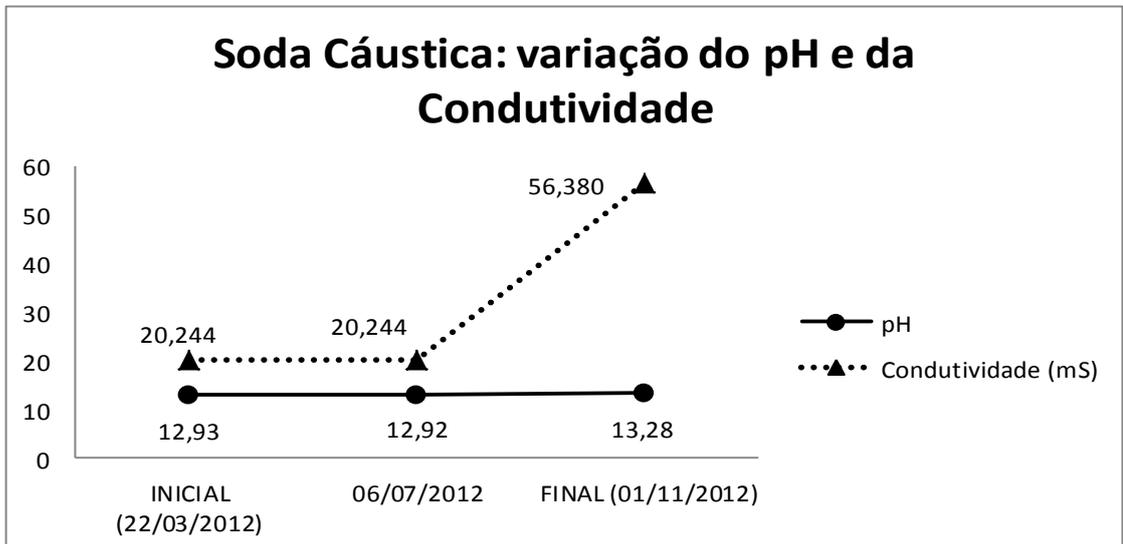
Figura 5.17: Variação do pH e da condutividade do Hipoclorito de Cálcio.



Fonte: Própria autora do trabalho.

A Figura 5.17 mostra que o pH e a condutividade do Hipoclorito de Cálcio (Água Superclorada) se mantiveram constantes inicialmente, mas depois a condutividade aumentou rapidamente.

Figura 5.18: Variação do pH e da condutividade da Soda Cáustica.



Fonte: Própria autora do trabalho.

A Figura 5.18 mostra que o pH e a condutividade da Soda Cáustica se mantiveram constantes inicialmente, mas depois a condutividade aumentou rapidamente.

5.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

As Tabelas V.IX a V.XIII ilustram os resultados encontrados nos ensaios de FRX para as soluções e amostras metálicas do aço AISI 304 em diversos períodos de imersão das chapas de aço nas respectivas soluções.

Tabela V.IX: Composição Química revelada pela Fluorescência de Raios-X (FRX) para soluções antes da imersão das chapas de aço.

SOLUÇÕES INICIAIS						
Elemento	Ác. Nítrico	Bruspray	Diverfoan	Divosan	Pascal	Soda
Água						100%
S		64,29%			66,753%	
P		25,95%			24,519%	
K	14,446%	1,90%	98,114%	50,069%		
Cu		2,39%	1,886%	17,310%	2,451%	
Ca	85,554%	5,49%		32,62%	6,277%	

Fonte: Própria autora do trabalho.

Tabela V.X: Composição Química revelada pela Fluorescência de Raios-X (FRX) para soluções após oito meses de imersão das chapas de aço.

SOLUÇÕES APÓS OITO MESES DE IMERSÃO						
Elemento	Ác. Nítrico	Bruspray	Diverfoan	Divosan	Pascal	Soda
Água						100%
S		74,743%			71,708%	
P		25,257%			25,164%	
K	15,326%		97,507%	60,798%		
Cu			2,493%	22,313%	2,028%	
Ca	84,674%			16,889%	1,100%	

Fonte: Própria autora do trabalho.

Pela comparação dos valores encontrados no ensaio de EDX nas Tabelas V.IX e V.X, percebe-se que o Ácido Nítrico aumentou sua porcentagem de K e diminuiu em Ca. O Bruspray não variou muito sua composição química básica; a presença de outros elementos

químicos se deve a erro de leitura do equipamento. O Diverfoan CA diminuiu sua quantidade de K e aumentou sua porcentagem de Cu. O Divosan aumentou sua concentração de K e de Cu e diminuiu a de Ca. A solução de Pascal aumentou sua proporção de S e P e diminuiu a de Cu e Ca. Já a Soda Cáustica não foi possível medir sua composição química devido a limitações do equipamento.

Tabela V.XI: Composição Química revelada pela Fluorescência de Raios-X (FRX) para chapas de aço após dois meses de imersão nas soluções.

CHAPAS DE AISI 304 APÓS DOIS MESES DE IMERSÃO NAS SOLUÇÕES						
Elemento	Ác. Nítrico	Bruspray	Diverfoan	Divosan	Pascal	Soda
Fe	70,860%	70,964%	70,942%	71,000%	70,891%	70,879%
Cr	18,406%	18,445%	18,407%	18,469%	18,519%	18,436%
Ni	8,312%	7,984%	8,263%	7,966%	7,876%	7,929%
Cu	1,307%	1,295%	1,295%	1,299%	1,287%	1,284%
Mn	1,080%	1,153%	1,064%	1,109%	1,108%	1,162%
Si						
Cs					0,147%	0,148%
Mo	0,035%	0,032%	0,029%	0,034%	0,031%	0,034%
S						
P						
Na						
K						
W		0,127%		0,123%	0,141%	0,128%
Cl						

Fonte: Própria autora do trabalho.

Tabela V.XII: Composição Química revelada pela Fluorescência de Raios-X (FRX) para chapas de aço após oito meses de imersão nas soluções.

CHAPAS DE AISI 304 APÓS OITO MESES DE IMERSÃO NAS SOLUÇÕES						
Elemento	Ác. Nítrico	Bruspray	Diverfoan	Divosan	Pascal	Soda
Fe	70,774%	69,919%	67,985%	71,210%	70,244%	69,189%
Cr	18,432%	18,374%	18,249%	18,426%	18,468%	18,250%
Ni	8,144%	8,263%	7,862%	7,730%	8,267%	8,230%
Cu	1,297%	1,236%	1,212%	1,271%	1,270%	1,247%
Mn	1,093%	1,044%	1,027%	1,093%	1,076%	1,034%
Si	0,226%	0,253%	0,509%	0,234%	0,200%	0,348%
Cs			0,237%		0,255%	
Mo	0,034%	0,034%	0,031%	0,035%	0,037%	0,033%
S		0,392%	0,045%		0,071%	0,024%
P		0,485%	0,178%		0,112%	0,068%
Na			1,875%			1,578%
K			0,421%			
Cl			0,369%			

Fonte: Própria autora do trabalho.

Tabela V.XIII: Composição Química revelada pela Fluorescência de Raios-X (FRX) para chapas de aço após oito meses de imersão em Água Superclorada.

CHAPAS DE AISI 304 IMERSAS EM ÁGUA SUPERCLORADA		
Elemento	Água Superclorada	Água Superclor Tracionado
Fe	70,618%	71,606%
Cr	18,523%	18,421%
Ni	8,119%	8,327%
Mn	1,042%	1,264%
Si	0,217%	0,286%
Mo	0,031%	0,057%
S		0,039%

Fonte: Própria autora do trabalho.

Pela análise das Tabelas V.XI e V.XII percebe-se que a variação na composição química das chapas de aço imersas nas soluções variou pouco. Pelos valores da Tabela V.XIII, nota-se que as variações da composição química das chapas imersas em Água Superclorada nas condições como recebido e tracionado até a fratura foram pequenas, não gerando resultados significativos.

5.6 PERDA DE MASSA X CORROSÃO

As massas das amostras foram pesadas antes e após oito meses de imersão nas diversas soluções de CIP para avaliar a quantidade de massa perdida por corrosão. O resultado é mostrado a seguir (Tabela V.XIV).

Tabela V.XIV: Variação da massa das amostras de AISI 304 após oito meses de imersão nas soluções.

Solução	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Varição (%)
Pascal	3,8252	3,8243	2,35
Ác. Nítrico	3,4102	3,4094	2,34
Divosan	4,8250	4,8242	1,66
Bruspray	4,0073	4,0067	1,50
Diverfoan CA	3,0686	3,0683	0,98
Água Superclorada	6,1055	6,1041	2,29
Soda Cáustica	3,8790	3,8781	2,32

Fonte: Própria autora do trabalho.

Pode-se observar que as soluções de Pascal, Ácido Nítrico e Soda Cáustica foram as mais corrosivas em relação à perda de massa de material. Esse acontecimento reforça o fato de que as soluções mais ácidas (pH próximo de 1) e as mais básicas (pH próximo de 14) são as mais condutoras e, conseqüentemente, causadoras de corrosão por perda de massa.

6 CONCLUSÕES

A resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 304 no estado como recebido e tracionado até a fratura (material deformado plasticamente) foi avaliada de modo a simular a utilização do mesmo em equipamentos/tubulações de produção de uma indústria de refrigerantes e submetidos a soluções de limpeza e sanitização do procedimento de CIP (*Clean in Place*).

Deste modo, chapas do aço AISI 304 (tipo 304N) foram imersas durante o período de oito meses em soluções usadas na limpeza de equipamentos da indústria alimentícia, como Pascal, Bruspray, Diverfoan CA, Divosan, Ácido Nítrico, Soda Cáustica e Água Superclorada, sendo a resistência à corrosão do aço avaliada em termos da perda de massa e da variação dos valores de pH e de condutividade.

Os resultados indicaram que a condutividade aumentou à medida que o meio se tornou mais ácido ($\text{pH} < 7$) ou mais básico ($\text{pH} > 7$). Por outro lado, as soluções mais neutras (pH próximo de 7) foram as menos condutoras. Seguindo essa tendência, as soluções de Pascal (pH próximo de 1) e de Soda Cáustica (pH próximo de 14) foram as que se comportaram como sendo os meios mais agressivos ao aço AISI 304. Por outro lado, na solução de Diverfoan CA (pH próximo de 7) o aço AISI 304 exibiu a maior resistência à corrosão.

Através dos resultados de FRX a variação na composição química das soluções e das chapas de aço imersas foi pequena, podendo ter sido causada por erro de leitura do equipamento.

De acordo com os resultados do teste de perda de massa, novamente o AISI 304 como recebido apresentou melhor comportamento frente à corrosão nas soluções de pH mais neutro (Diverfoan CA) em relação às demais soluções estudadas. Nesse caso, as soluções mais críticas para perda de massa por corrosão foram a de Pascal e a de Soda Cáustica.

Pela análise da micrografia do aço AISI 304 como recebido e tracionado até a fratura, foi possível verificar a ocorrência da transformação de fase por deformação plástica (austenita em martensitas ϵ e α'). A posterior imersão no meio considerado o mais crítico quanto ao ataque corrosivo, a Água Superclorada, não gerou alterações significativas nas composições químicas das soluções e das chapas.

O ensaio de microdureza serviu para comprovar a teoria de que, ao ser tracionado até a fratura, o aço AISI 304 de fato exibiu aumento da sua dureza e novamente, a imersão em Água Superclorada não influenciou nos valores desse parâmetro de resistência mecânica.

De modo geral, verificou-se que o aço AISI 304 apresentou elevada resistência à corrosão para as condições desse material e para as soluções ensaiadas mediante a perda reduzida de massa e sem o desenvolvimento de pontos sob corrosão por pites, por exemplo.

Dentre as condições testadas, aquelas que possuíram pH neutro em relação aos meios ácidos e básicos (mais condutores), foram as que menos ocasionaram danos ao aço inoxidável austenítico.

Por outro lado, considerando os valores de pH em função da condutividade, os meios mais ácidos ou básicos apresentaram valores maiores para a condutividade assim como os maiores valores de perda de massa registrados para as diferentes soluções testadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E8**: Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. Philadelphia, 24p, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM 262**: Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steel. Philadelphia, 6p, 2002.

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

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

CALLISTER, W. D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 702p.

COSTA, C. R. **Importância de um controle microbiológico por agentes químicos de cantinas industriais**. Curitiba: Juruá, 1994. 426p.

FALEIROS, N. **Correlation between corrosion potential and pitting potential for AISI 304L austenitic stainless steel in 3,5% NaCL aqueous solution**. São Paulo, FAPESP, v. 5, n.1, dez. 2011. p. 77-84.

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

GENTIL, V. **Corrosão**. 6.ed, Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2011. 392 p.

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

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

JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion.** 2. ed. Singapore: Macmillan Publishing Company, New York, 1992. 453p.

LOPES, J. A. M. **Avaliação de técnicas eletroquímicas para quantificação de graus de sensitização de um aço AISI 304.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Minas Gerais. 2004. 77 p.

MODENESI, P.J. **Soldabilidade dos aços inoxidáveis.** 1.ed. São Paulo: Editora Senai, v.1, 2001. 100 p.

SENAI. **Boas práticas de fabricação de alimentos.** Sistema de Federação das Indústrias do Estado do Paraná (FIEP). Curitiba: Editora SENAI, 2002. 147p.