

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

LEANDRO ALBERTO SILVA LEITE

**Estudo da corrosão de aços-carbono e patinável
durante 39 meses de exposição em ambiente
marinho-industrial**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

VITÓRIA
Dezembro de 2007

LEANDRO ALBERTO SILVA LEITE

**Estudo da corrosão de aços-carbono e patinável
durante 39 meses de exposição em ambiente
marinho-industrial**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica

Vitória, Dezembro de 2007

A Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Leite, Leandro Alberto Silva, 1974-
L533e

Estudo da corrosão de aços-carbono e patinável durante 39 meses de exposição em ambiente marinho-industrial / Leandro Alberto Silva Leite. – 2007. 85 f. : il.

Orientador: Marcelo Camargo Severo de Macêdo.

Co-Orientador: Rogério Silveira de Queiroz.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Aço-carbono. 2. Aço - Corrosão. I. Macêdo, Marcelo Camargo Severo de. II. Queiroz, Rogério Silveira de. III.

Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. IV.

Título.

CDU: 621

Folha de aprovações

DEDICATÓRIA

A minha Esposa Juliana que pelo incentivo, às vezes ameaçador, me recolocou nos “trilhos” várias vezes.

AGRADECIMENTOS

Aos orientadores Prof.º Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo e Prof.º Msc. Rogério Silveira de Queiroz, que sempre acreditaram no sucesso deste trabalho.

Ao colega Msc Engº Luciano Sacramento de Oliveira pela idealização do estudo e suporte técnico sempre presente.

À Samarco Mineração S/A pela confiança e apoio financeiro, tecnológico e logístico.

Ao Departamento de Física da UFES pela utilização do Laboratório de Magnetometria e Efeito Mössbauer, especialmente aos Professores-Doutores Carlos Larica e Édson Passamani Caetano, extensivo ao colega Rodrigo Dias, que contribuíram com importantes informações relativas à espectroscopia Mössbauer.

Aos demais professores e secretária do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Zezé.

À colega Gisele Raider Machado pelo envolvimento e colaboração direta na condução da etapa de tratamento dos corpos de prova.

Aos meus Pais, Carlos Alberto Gomes Leite e Maria Lúcia Silva Leite, que mesmo distantes sempre apoiaram e acreditaram no sucesso deste.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Modelos matemáticos para a corrosão em função de parâmetros ambientais.....	40
Tabela 2.1 – Composição química dos tipos de aço selecionados.....	41
Tabela 3.1 – Parâmetros meteorológicos para o local de exposição.....	53
Tabela 3.2 – Resultados da espectroscopia Mössbauer.....	59
Tabela 3.3 – Fração mássica para os óxidos dos produtos de corrosão.....	63
Tabela 3.4 – Perda de espessura em mm para as amostras testadas.....	66
Tabela 3.5 – Taxa de corrosão em mm/ano para as a amostras testadas.....	66
Tabela 3.6 – Coeficientes da equação da perda de espessura em função do tempo.....	67

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Taxas de corrosão do aço em função da umidade relativa.....	18
Figura 1.2 – Taxa de corrosão instantânea relativa durante ciclos de molhamento e secagem.....	19
Figura 1.3 – Efeito da concentração de SO ₂ sobre a taxa de corrosão do aço-carbono em sítios noruegueses.....	21
Figura 1.4 – Taxa de corrosão em função da concentração de sais marinhos em vários sítios da Nigéria.....	23
Figura 1.5 – Influência da distância do mar na taxa de corrosão do aço-carbono.....	23
Figura 1.6 – Diagrama de equilíbrio potencial – pH para o sistema Fe-SO ₃ -H ₂ O a 25°C	25
Figura 1.7 – Esquema da superfície de corrosão no sítio de sulfato no aço.....	28
Figura 1.8 – Perda de espessura do aço patinável e do aço-carbono x tempo de exposição.....	34
Figura 1.9 – Microscopia ótica (luz polarizada) da morfologia da pátina formada no aço patinável exposto em ambiente marinho. Depois de 1 ano de exposição, a pátina apresenta trincas e poros (a); e depois de 4 anos, a pátina está compacta (b), e oticamente isotrópica (c).....	35
Figura 2.1 – Mapa do Espírito Santo.....	42
Figura 2.2 – Foto aérea da região de exposição.....	42

Figura 2.3 – Corpos-de-prova expostos no Pátio B.....	43
Figura 2.4 – Estação de exposição atmosférica na Usina 1.....	46
Figura 3.1 – Amostras de aço ASTM A36 expostas por 912 dias na Usina 1.....	51
Figura 3.2 – Amostras de aço ASTM A242 expostas por 912 dias na Usina 1.....	51
Figura 3.3 – Amostras de aço ASTM A36 expostas por 912 dias no Pátio B.....	52
Figura 3.4 – Amostras de aço ASTM A242 expostas por 912 dias no Pátio B.....	52
Figura 3.5 – Precipitação pluviométrica na região da Samarco medida de 21/04/2001 a 31/12/2004.....	54
Figura 3.6 – Mapa de Gradiente de Concentração de SO ₂	56
Figura 3.7 – Influência do SO ₂ com a evolução do tempo de exposição.....	57
Figura 3.8 – Perda de espessura em função do tempo para as amostras de A242 e A36 expostas no Pátio B.....	69
Figura 3.9 – Perda de espessura em função do tempo para as amostras de A242 e A36 expostas na Usina 1.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM – American Standard for Testing Materials

G – Goetita

GS – Goetita superparamagnética

H – Hematita

L – Lepidocrocita

M – Magnetita

H – Hematita

MH – Maghemita

PTS – Partículas totais em suspensão

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

LISTA DE SÍMBOLOS

<i>Símbolo</i>	<i>Significado</i>	<i>Unidades</i>
a	Área superficial exposta ao ambiente	cm ²
d	Espaçamento entre planos cristalográficos	Å
K	Taxa de corrosão	g/m ² /ano, mm/ano
M	Perda de massa	g
P	Perda de espessura, perda de massa por unidade de área	mm, g/m ²
A	Constante da equação potencial	-
N	Constante da equação potencial	-
D	Dosagem de SO ₂	mês.mg/m ³
[PTS]	Concentração de partículas totais em suspensão	µg/m ³
[SO ₂]	Concentração de dióxido de enxofre	mg/m ³ , µg/m ³
[SO ₄ ²⁻]	Concentração de íons sulfatos	µg/m ³
[Cl ⁻]	Concentração de íons cloretos	µg/m ³
t	Tempo de exposição do aço	ano, mês, hora
T	Temperatura	°C
2θ	Ângulo de varredura	grau
ρ	Massa específica	g/cm ³
λ	Comprimento de onda	Å

RESUMO

Em complementação aos resultados apresentados por OLIVEIRA (2002) cuja análise do processo corrosivo se deu para 4 meses de exposição, este trabalho investiga, sob as mesmas condições geo-ambientais, a corrosão para longos períodos de exposição. Amostras de aço ASTM A36 e aço ASTM A242 foram expostas por 39 meses em dois sítios localizados em ambiente marinho-industrial no litoral sul-capixaba. Foram monitoradas as condições meteorológicas e as concentrações de SO₂ da região de estudo durante todo o período de exposição. Os produtos de corrosão foram caracterizados por espectroscopia Mössbauer. As amostras expostas em ambos os sítios apresentaram composição semelhante, com predominância de α -FeOOH. Frações menores de γ -FeOOH, Fe₃O₄, γ -Fe₂O₃ e α -Fe₂O₃ também foram observadas, sendo esta última proveniente da precipitação de material particulado do ambiente em questão. As taxas de corrosão e as perdas de espessura foram determinadas a partir de ensaios de perda de massa. Para ambos os sítios, os resultados do aço ASTM A36 mantiveram-se crescentes ao longo do tempo e sempre superiores aos encontrados para o aço patinável, com maior intensidade para a região com maior concentração de SO₂. O aço ASTM A242 apresentou resultados específicos para cada sítio. No sítio menos agressivo, demonstrou uma estabilização da corrosão com boa formação da pátina e perda de massa na ordem de 2% em massa, enquanto para outra, apresentou comportamento semelhante ao aço ASTM A36, entretanto menos intenso. Finalmente constatou-se a aplicabilidade industrial do ASTM A242 para regiões com baixa concentração de sulfatos.

ABSTRACT

Following the results presented by OLIVEIRA (2002), in which the corrosive process analysis was carried out after 4 months exposition, the corrosion pattern for longer periods of exposition under similar geo-environmental conditions is investigated by this present work. ASTM A36 and ASTM A242 steel samples were exposed during 39 months in two industrial marine sites located in the southern shore of Espírito Santo State. Meteorological conditions were monitored and SO₂ concentration was tested during the exposition period. Mössbauer's spectroscopy was used to characterize the corrosion outcomes. The samples from both sites presented similar composition, with emphasis to α -FeOOH. Smaller fractions of γ -FeOOH, Fe₃O₄, γ -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃ were also observed, being the latter originated from the particulates precipitated from the surrounding environment. Corrosion rates and thickness losses were determined through mass loss essays. The ASTM A36 steel sample showed steeper curves as function of time and always superior to those found for the weathering steel in both sites, especially for the area with higher SO₂ concentration. ASTM A242 steel presented specific results for each site. In the 'less aggressive' site, it showed a more stable corrosion process with good formation of protective rust layer and mass loss of around 2% in mass, whilst at the other site it presented similar pattern as the ASTM A36 steel, although less intense. Finally it was determined the industrial applicability of the ASTM A242 steel at regions with lower concentration of sulfates.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1 APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA.....	15
1.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
1.2.1. Fundamentos da corrosão atmosférica.....	16
1.2.2. Mecanismo da corrosão atmosférica.....	25
1.2.3. Aço patinável.....	31
1.2.4. Corrosão em função do tempo e de parâmetros ambientais.....	37
2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	41
2.1. SELEÇÃO DAS AMOSTRAS.....	41
2.2. SELEÇÃO DOS LOCAIS DE EXPOSIÇÃO.....	41
2.3. PREPARAÇÃO E EXPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS.....	43
2.4. AMOSTRAGEM DOS POLUENTES ATMOSFÉRICOS.....	44
2.5. ENSAIO DE PERDA DE MASSA DOS AÇOS.....	46
2.6. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	48
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
3.1. INSPEÇÃO VISUAL.....	50
3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS DOS LOCAIS DE EXPOSIÇÃO.....	52
3.3. ANÁLISE DOS PRODUTOS DE CORROSÃO.....	58
3.4. ANÁLISE DA PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS DE AÇO.....	65
4. CONCLUSÕES.....	72
5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74
7. APÊNDICES.....	83
7.1. APÊNDICE A – Espectros Mössbauer.....	84
7.2. APÊNDICE B – Folha de Dados de Perda de Massa.....	89

1. INTRODUÇÃO

1.1. Apresentação do Problema

No início do século XXI a corrosão atmosférica ainda é responsável por grande parte dos prejuízos causados ao setor produtivo mundial, permanecendo como desafio à Engenharia de Corrosão visto a grande diversidade de climas e ambientes nas quais se apresenta.

Este trabalho propõe o estudo da corrosão e sua interação com o meio-ambiente em uma área industrial do litoral sul do estado do Espírito Santo.

Além das condições climáticas, é sabido que a poluição do ar também tem influência considerável na corrosão dos metais, e na presença de umidade, estruturas de aço-carbono sem proteção ou recobrimento não são resistentes ao processo corrosivo.

Muitos estudos, como os publicados por Vianna e Dutra (1982), Cook et al. (1998 e 2004), Zhang et al. (2002), Wang et al. (1995), entre outros, já foram realizados a fim de determinar a agressividade da atmosfera e avaliar os efeitos da corrosão atmosférica nos metais usados para aplicações estruturais. Busca-se a obtenção de dados que melhorem os modelos existentes para a predição do tempo de vida das estruturas sujeitas à corrosão atmosférica e melhorem as técnicas analíticas usadas para investigar a corrosão. Entretanto, as características ambientais são bastante específicas para cada localização, o que restringe a aplicação de forma generalizada dos dados obtidos. Tal fato motiva a realização de um estudo que caracterize exclusivamente o comportamento da corrosão para o aço exposto em regiões específicas do litoral, neste caso o litoral sul capixaba.

O objetivo desta dissertação é a avaliação do processo de corrosão, com a verificação da influência de parâmetros meteorológicos e de poluentes sobre a perda de massa e a formação dos produtos de corrosão; verificando-se também as diferenças entre o comportamento do aço-carbono e do aço patinável.

Pretende-se também demonstrar experimentalmente a aplicabilidade industrial de ligas especiais resistentes à corrosão. Esta intenção vem de encontro à dificuldade das grandes corporações em manterem-se fiéis às exigências mínimas de manutenção das estruturas que utilizam o aço-carbono, seja por carência de oportunidades para as intervenções, minimização de custos ou ainda deficiência de mão-de-obra especializada.

Foram expostos dois tipos de aço estrutural em dois locais distintos na planta industrial da Samarco Mineração S/A no município de Anchieta-ES, ao longo de 39 meses, para a avaliação do processo de corrosão do aço submetido a atmosferas salinas e industriais. Foram avaliadas as taxas de corrosão, por meio de ensaios de perda de massa e os produtos de corrosão, por espectroscopia Mössbauer, bem como a interação das condições ambientais com o processo corrosivo, com tratamento de dados reais das estações de monitoramento ambiental da empresa em programas de simulação especializados.

Este trabalho é uma continuidade do estudo iniciado pelo Engº Msc. Luciano Sacramento de Oliveira, em sua dissertação **“ANÁLISE DOS ESTÁGIOS INICIAIS DA CORROSÃO DO AÇO-CARBONO E AÇO PATINÁVEL EXPOSTOS EM AMBIENTE MARINHO-INDUSTRIAL E RURAL”**, propondo desta maneira comprovar se após mais de três anos de exposição os materiais estudados mantêm o mesmo comportamento observado por Oliveira ou se existem alterações significativas no modelo proposto por ele.

1.2. Revisão Bibliográfica

1.2.1. Fundamentos da corrosão atmosférica

A corrosão atmosférica pode ser definida geralmente como um processo eletroquímico, por meio do qual um metal ou ligas metálicas se deterioram quando submetidos à ação do ambiente. É considerada uma das formas de ataque mais desastrosas sob o ponto de vista econômico, podendo proporcionar prejuízos maiores que os decorrentes de outras formas de corrosão.

Segundo Money (1992) a agressividade do ambiente é indicada pela designação do tipo de ambiente como rural, urbano, industrial, marinho ou uma combinação destes.

A atmosfera rural é normalmente classificada como aquela que não contém poluentes industriais, mas contém componentes orgânicos e inorgânicos. Apresentando principalmente umidade, oxigênio e dióxido de carbono. Atmosferas áridas e tropicais são casos especiais do ambiente rural devido à umidade relativa típica, sendo a primeira baixa e a segunda alta. A atmosfera rural é geralmente a menos corrosiva.

Com o crescimento urbano, a atmosfera das grandes cidades, antes semelhante ao ambiente rural por localizar-se longe dos complexos industriais, hoje se caracteriza de forma diferenciada, apresentando, além dos compostos tipicamente urbanos, SO_x e NO_x , emitidos pelos motores dos veículos, também compostos tipicamente industriais, como derivados mais pesados de hidrocarbonetos entre outros.

A atmosfera industrial pode conter dióxido de enxofre, cloretos, fosfatos e nitratos ou outras emissões industriais específicas. Estas emissões combinam-se com a precipitação da umidade para formar o eletrólito.

A atmosfera marinha apresenta finas partículas de sais que são transportadas pelos ventos e depositadas sobre os materiais. É considerado um dos ambientes mais corrosivos e tem sido demonstrado que a quantidade de sais (cloretos) neste ambiente diminui com o aumento na distância do oceano e é grandemente influenciada pela direção e pela velocidade dos ventos.

Griffin (1992) relata que para a corrosão ocorrer por um processo eletroquímico, é necessário a presença de um eletrólito, que é uma solução que permite a condução da corrente elétrica pela difusão de ânions e cátions. A formação deste eletrólito está diretamente relacionada com as condições climáticas e com a poluição do ambiente.

Segundo Kucera e Mattsson (1987, p. 213), a superfície do metal pode ser umedecida se sais higroscópicos, depositados ou formados pela corrosão, absorverem água da

atmosfera. Tal absorção ocorre acima de uma certa umidade relativa, chamada de umidade relativa crítica, cujo valor depende da natureza dos contaminantes sobre a superfície do metal. Normalmente, a corrosão aumenta quando a umidade relativa excede o valor para o qual o sal começa a absorver água e se dissolver. Esta umidade relativa crítica corresponde à pressão de vapor sobre uma solução saturada do sal presente. A figura 1.1 mostra o efeito da umidade relativa crítica sobre as taxas de corrosão do aço. Pode ser observado que para o aço a umidade relativa crítica pode ser de 60%.

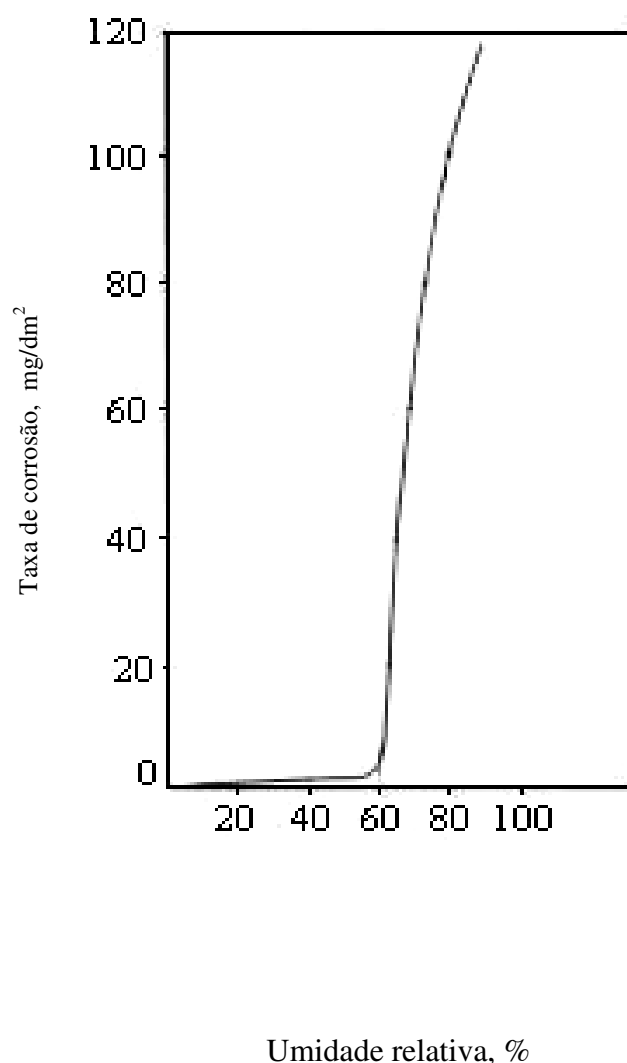


Figura 1.1 - Taxas de corrosão do aço em função da umidade relativa, Griffin (1992).

A umidade relativa, juntamente com a frequência de chuvas, orvalho e temperatura do ar e da superfície do metal, tem efeito no parâmetro tempo de molhamento, que é

extensamente utilizado em modelos que relacionam a taxa de corrosão com o ambiente. De acordo com Kucera e Mattsson (1987, p. 212), o principal significado do termo tempo de molhamento é a extensão de tempo durante o qual a superfície do metal é coberta por um filme de água que possibilita a corrosão atmosférica. Normalmente, é determinado com base em medidas meteorológicas de temperatura e umidade relativa. O período em que a umidade relativa é superior a 80% e a temperatura superior a 0°C é freqüentemente utilizado na estimativa deste tempo.

O aumento no tempo de molhamento proporciona um aumento na taxa de corrosão, o que pode ser observado na figura 1.2. Nesta figura, a taxa de corrosão instantânea é plotada em função do tempo de exposição sujeito às condições climáticas variadas. As taxas de corrosão mais altas ocorrem para períodos em que a superfície da amostra é molhada por chuva ou por orvalho, enquanto os valores mais baixos ocorrem para períodos de incidência solar.

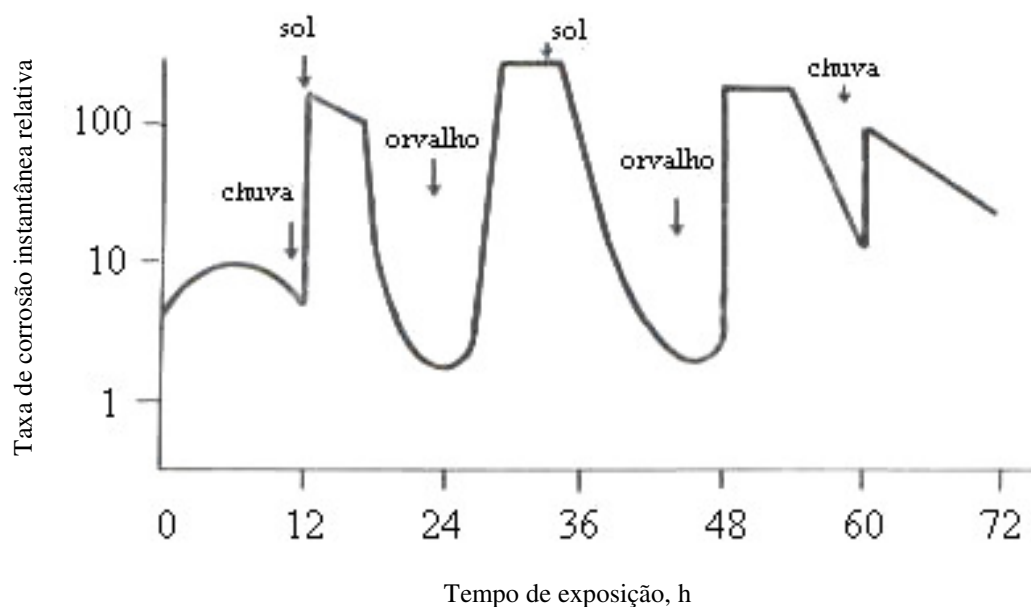


Figura 1.2 – Taxa de corrosão instantânea relativa durante ciclos de molhamento e secagem, Kucera e Mattsson (1987, p. 228).

A temperatura é outro parâmetro meteorológico que tem efeito sobre a corrosão atmosférica. Griffin (1992) relata que a temperatura afeta a umidade relativa, o ponto de orvalho, o tempo de molhamento e a cinética da corrosão.

Kucera e Mattsson (1987, p. 225) observam que o aumento na temperatura estimula o ataque corrosivo pelo aumento nas taxas de reações químicas e eletroquímicas bem como de processos difusivos. Por outro lado, um aumento na temperatura leva a uma mais rápida evaporação do filme de líquido na superfície do metal. Consequentemente, o tempo de molhamento é encurtado e a taxa de corrosão diminui. A solubilidade do oxigênio e de gases corrosivos no eletrólito também diminui com o aumento na temperatura. As temperaturas inferiores a 0°C o filme de eletrólito pode congelar, o que proporciona uma acentuada redução na taxa de corrosão.

Além das condições climáticas, os outros parâmetros que influenciam no comportamento da corrosão são os poluentes, que podem causar aumento na condutividade do eletrólito, mudança na umidade relativa crítica e afetar os produtos de corrosão que poderiam proteger a superfície do metal. Os poluentes de maior relevância na corrosão atmosférica são os cloretos e os compostos de enxofre como o dióxido e os sulfatos.

Zaki Ahmad et al. (2000) demonstram, em experimento realizado em região costeira da Arábia Saudita, que o aço-carbono tem sua umidade relativa crítica reduzida de 60% para menos de 40% quando em presença de outros poluentes e contaminantes, neste caso SO₂, aerossóis marinhos e areia, e por conseguinte observa-se, uma incidência de forte processo corrosivo.

Leuenberger-Minger et al. (2002) afirmam que os poluentes atmosféricos atingem as superfícies de materiais expostos e são incorporados ao eletrólito por deposição seca ou úmida. A deposição seca envolve a adsorção de gases e o impacto de material particulado nas superfícies. A deposição úmida envolve a absorção de gases e aerossóis contidos na atmosfera e a deposição de materiais pela precipitação.

O SO_2 é emitido para a atmosfera a partir da queima de combustíveis fósseis. Com o grande número de fontes de emissão deste poluente, suas concentrações na atmosfera têm valores consideráveis. Landolt (1997) explica que em uma atmosfera não poluída (atmosfera rural) o teor de SO_2 é inferior a $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ e em uma atmosfera moderadamente poluída (atmosfera urbana) pode variar de 10 a $100\mu\text{g}/\text{m}^3$. Em uma atmosfera industrial, fortemente poluída, a concentração é superior a $100\mu\text{g}/\text{m}^3$.

De acordo com Gentil (1996, p. 52), o SO_2 pode ser oxidado na atmosfera úmida formando o ácido sulfúrico:



A figura 1.3 mostra a influência do SO_2 sobre a corrosão do aço-carbono. Pode ser observado que as maiores taxas de corrosão ocorrem para as maiores concentrações de SO_2 .

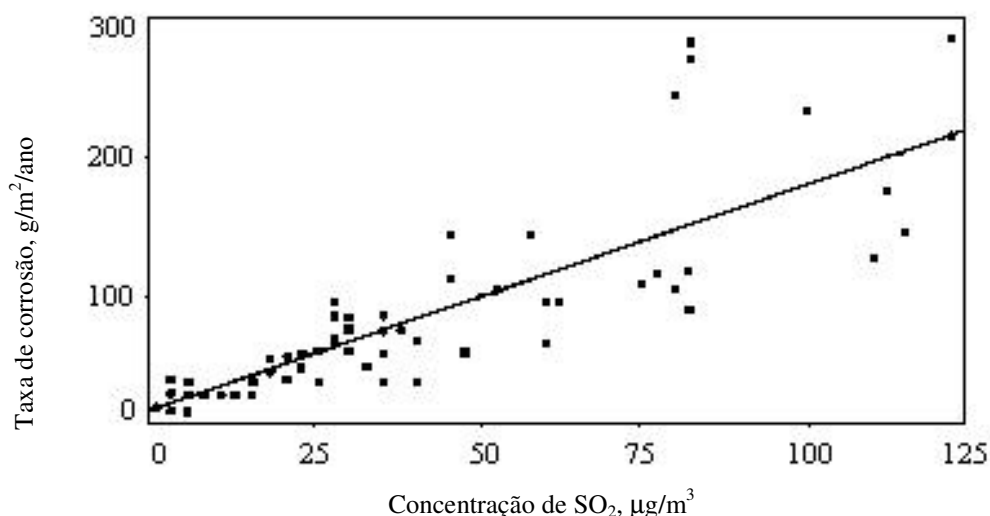


Figura 1.3 – Efeito da concentração de SO_2 sobre a taxa de corrosão do aço-carbono em sítios noruegueses, Griffin (1992).

Tem sido verificado que a taxa de corrosão varia linearmente com a concentração de SO_2 . Griffin (1992) apresenta uma expressão obtida, a partir de estudos na região escandinava, para a taxa de corrosão do aço em função da concentração de SO_2 :

$$K = 5,28[\text{SO}_2] + 176,6 \quad (1.2)$$

onde K é a taxa de corrosão em $\text{g/m}^2/\text{ano}$ e $[\text{SO}_2]$ é a concentração de SO_2 em $\mu\text{g/m}^3$.

A agressividade da atmosfera em região litorânea é causada principalmente pela presença de cloretos que são transportados pela névoa salina proveniente do mar. Morcillo et al. (1999) explicam que os cloretos causam a formação de produtos de corrosão solúveis, tendem a destruir a passivação da superfície do metal e também aumentam a condutividade do eletrólito.

Segundo Slater (1992), o sal marinho é particularmente agressivo para o aço, possivelmente devido à concentração de cloreto de magnésio (MgCl_2) que contém. O cloreto do principal constituinte do sal marinho, o cloreto de sódio, tem efeito na condutividade do eletrólito e destrói a camada protetora formada pelos produtos da corrosão. O MgCl_2 aumenta a acidez do filme líquido e, por sua ação deliquescente, aumenta o tempo de molhamento. Esta é a razão primária porque a taxa de corrosão de estruturas expostas em ambientes marinhos é muito elevada.

A taxa de corrosão pode ser relacionada com a concentração de cloretos na atmosfera. A figura 1.4 mostra a relação entre a quantidade de sais marinhos e a taxa de corrosão a partir de dados obtidos na costa da Nigéria apresentados por Ambler e Bain (1955). Para uma taxa de deposição de $10 \text{ mg/m}^2/\text{dia}$ o resultado é uma taxa de corrosão de menos de $0,1 \text{ g/dm}^2/\text{mês}$, enquanto para uma taxa de deposição de $1000 \text{ mg/m}^2/\text{dia}$ o resultado é uma taxa de corrosão próxima de $10 \text{ g/dm}^2/\text{mês}$. Griffin (1992) demonstra que em Kure Beach, Carolina do Norte (EUA), um efeito semelhante foi observado para o aço-carbono. A taxa de corrosão a 25m de distância do mar foi de $1,19 \text{ mm/ano}$, enquanto que a 250 m do mar a taxa de corrosão foi de $0,04 \text{ mm/ano}$. Portanto, a concentração de cloretos na atmosfera diminui com a distância da costa. Isto também pode ser observado na figura 1.4, à medida que a distância do sítio de Lagos para o mar diminui, a concentração aumenta. A figura 1.5 mostra um comportamento semelhante para um sítio localizado em Aracaju.

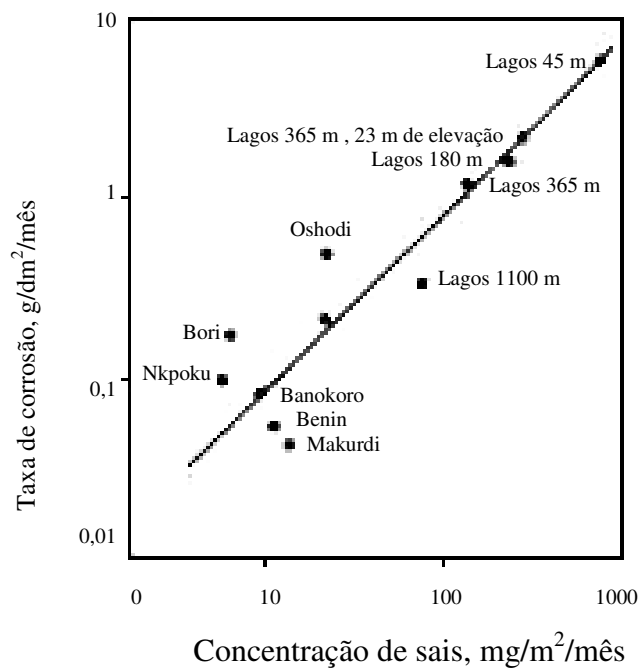


Figura 1.4 – Taxa de corrosão em função da concentração de sais marinhos em vários sítios da Nigéria, Ambler e Bain (1955).

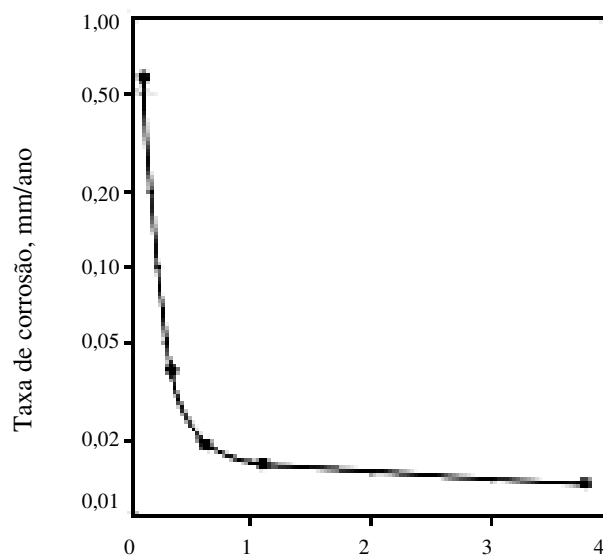


Figura 1.5 – Influência da distância do mar na taxa de corrosão do aço-carbono, Vianna e Dutra (1982).

Em outro artigo, M. Morcillo et al. (1999) defendem a existência de mais um fator preponderante, além da distância do mar (ligado à concentração de Cl^-) e da velocidade

e direção dos ventos, na determinação da agressividade do ambiente marinho, denominado “*wind power*” ou potencial de vento. Trata-se do tempo em horas que determinado local sofre rajadas de vento superiores a 3 m/s no sentido do mar para terra (ventos salinos), ou seja, demonstra-se que é relevante a influência da direção, intensidade e tempo de sopro dos ventos salinos na concentração de cloretos no ambiente.

As partículas em suspensão na atmosfera também podem contribuir para a corrosão dos metais. Gentil (1996, p.52) explica que a deposição de material não metálico, como sílica, SiO_2 , que, embora não atacando diretamente o material metálico, cria condições de aeração diferencial, ocorrendo corrosão localizada embaixo do depósito. A deposição de material metálico, de natureza química diferente daquele da superfície em que estiver depositado, pode causar a formação de pilhas de eletrodos metálicos diferentes, com a conseqüente corrosão galvânica do metal mais ativo. As partículas podem também reter, sobre a superfície metálica, gases corrosivos existentes na atmosfera – caso de partículas de carvão que, devido ao seu grande poder de adsorção, adsorvem gases de atmosferas industriais, os quais, com a umidade, formam substâncias corrosivas como ácidos sulfúrico e sulfídrico.

Em uma pesquisa de laboratório realizada por Xu et al. (2002), foi verificado que quando a superfície de uma amostra de aço foi coberta por material particulado, a precipitação da umidade ocorreu preferencialmente em torno das partículas e gotas maiores foram formadas. Isto foi atribuído à condensação por capilaridade nas frestas formadas entre as partículas e a superfície do aço. Com o aquecimento da amostra e o desaparecimento das gotas de água da superfície livre, foi verificada a iniciação da corrosão onde foram depositadas as partículas.

1.2.2 Mecanismo da corrosão atmosférica

As possibilidades de reações termodinâmicas para a corrosão do aço podem ser examinadas no diagrama potencial – pH, o qual é conhecido como diagrama de Pourbaix, para o ferro e é mostrado na figura 1.6. Na região indicada como $\alpha\text{-FeOOH}$, uma proteção efetiva por uma camada passivadora de goetita pode ser esperada, enquanto a corrosão ocorre provavelmente sob condições correspondentes às regiões indicada por Fe^{2+} e Fe^{3+} , onde os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} solúveis são estáveis.

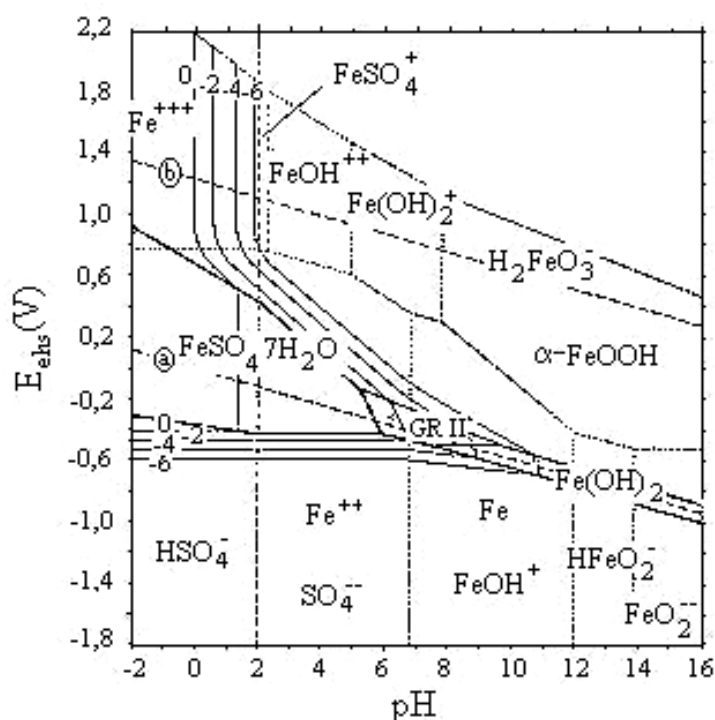


Figura 1.6 - Diagrama de equilíbrio potencial – pH para o sistema $\text{Fe-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C , Miranda (1974).

Segundo Kucera e Mattsson (1987, p. 228), os íons ferrosos são os produtos de corrosão primários formados pela dissolução anódica. Eles são convertidos pelas reações de oxidação em hidróxido do óxido férrico insolúvel, FeOOH , que em alguns casos constitui o produto final termodinamicamente estável na corrosão atmosférica do aço. A estrutura dos produtos de corrosão e suas frações relativas dependem do tempo de exposição e da concentração de contaminantes na atmosfera.

A análise Mössbauer realizada por Cook et. al. (1998) para aço após 12 meses de exposição em Campeche, México, a 4000 m do mar mostrou a presença predominante de γ -FeOOH (lepidocrocita), quantidades próximas de α -FeOOH (goetita) e β -FeOOH (akaganeita) e uma pequena fração de Fe_3O_4 (magnetita). O aço exposto em Campeche a 4 m do mar após 7 meses apresentou os mesmos óxidos citados, mas foi encontrada uma fração maior de akaganeita e uma fração menor de lepidocrocita que a encontrada a 4000 m do mar.

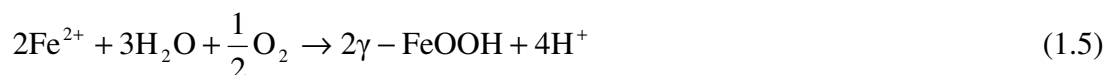
Com o aumento no tempo de exposição, a estrutura dos produtos de corrosão é modificada consideravelmente. No trabalho realizado por Oh, Cook e Townsend (1999) em Kure Beach (EUA) com aço exposto por 16 anos a 250 m do mar foram identificados α -FeOOH, γ -FeOOH e γ - Fe_2O_3 (maghemita) nos produtos de corrosão. Segundo Oh, Cook e Townsend (1999) após um longo tempo de exposição, os produtos de corrosão são encontrados em duas camadas. Uma camada interna constituída de goetita em grandes frações e maghemita superparamagnética em pequenas frações, e uma camada externa composta de goetita em pequenas frações e lepidocrocita em grandes frações.

Kucera e Mattsson (1987, p. 231) descrevem que em uma atmosfera seca e limpa, a superfície do aço é coberta por um filme de óxido de 20-50 Å de espessura que praticamente previne a oxidação posterior. Este filme de óxido consiste em uma camada interna de Fe_3O_4 e uma camada externa de Fe_2O_3 policristalino. Em atmosferas contendo pequenas quantidades de vapor de água, pode ocorrer a formação de γ -FeOOH.

Landolt (1997) explica que o oxigênio do ar é difundido até o eletrólito onde sofre redução. Simultaneamente, o ferro é oxidado em íon ferroso que é dissolvido no eletrólito. As seguintes equações descrevem estas reações:



Os íons ferrosos reagem com o oxigênio e observa-se a precipitação de γ -FeOOH:



Kucera e Mattsson (1987, p. 232) complementam que a iniciação da corrosão em uma superfície metálica limpa em atmosfera isenta de contaminantes é um processo bastante lento mesmo em atmosfera saturada de vapor. Um fator da maior importância para a iniciação da corrosão é a presença de partículas sólidas na superfície.

Segundo Kucera e Mattsson (1987, p. 232), durante o período de iniciação são criadas áreas anódicas circundadas por áreas catódicas. Em presença do filme de eletrólito sobre a superfície do metal, são criadas as condições para a propagação do processo corrosivo. O processo é estimulado pelo SO_2 , que é adsorvido e oxidado na superfície para SO_4^{2-} . Na superfície de corrosão, o sulfato é acumulado nos anodos e então cria os chamados sítios de sulfato na camada de óxido. No estágio inicial, a superfície é coberta por um grande número de sítios de sulfato. Com o aumento no período de exposição, os sítios tornam-se maiores e a sua quantidade por unidade de área diminui. O tamanho e a distribuição dos sítios depende, entre outros fatores, do tipo de atmosfera e do grau de proteção. Após 4 meses de exposição externa, o diâmetro médio dos sítios é de cerca de 0,5 mm; em exposição prolongada, é aumentado para em torno de 1 mm.

Quando a superfície é molhada pela chuva, orvalho ou adsorção de umidade, os sítios de sulfato em combinação com a área vizinha formam as superfícies de corrosão, ilustradas pela figura 1.7. O eletrólito é muito concentrado e os anodos são localizados dentro dos sítios de sulfato, onde o pH e o potencial de redox tornam-se baixos. As condições neste caso correspondem a uma posição na região de Fe^{2+} no diagrama potencial-pH e o ataque local ocorrerá na superfície do aço. As áreas em torno atuam como um catodo. Isto acontece mesmo se a superfície for coberta com óxido contendo magnetita cristalina (Fe_3O_4) porque esta fase é uma boa condutora elétrica. A reação de corrosão pode ser descrita em termos de uma pilha eletroquímica do tipo



Junto à magnetita, hidróxidos contendo íons bivalentes e trivalentes, ferrugem verde por exemplo, podem servir como catodos como eles possuem condutividade apreciável.

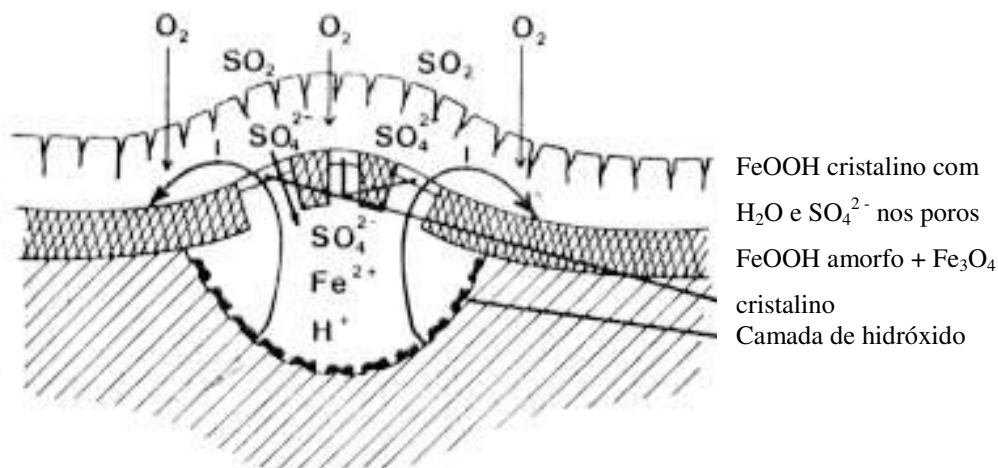
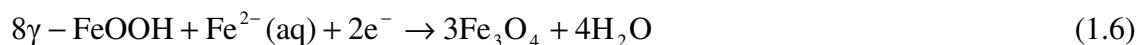


Figura 1.7 - Esquema da superfície de corrosão no sítio de sulfato no aço, Kucera e Mattsson (1987, p. 233).

Landolt (1997) descreve as reações que ocorrem nas superfícies de corrosão. O ferro é oxidado formando os íons ferrosos de acordo com a reação anódica descrita pela equação (1.3).

Duas reações catódicas parciais são possíveis: a redução do oxigênio e a redução da γ -FeOOH. A redução do oxigênio dissolvido no eletrólito é descrita pela equação 1.4. A redução de γ -FeOOH ocorre com uma reação com os íons ferrosos que conduz à formação de magnetita:



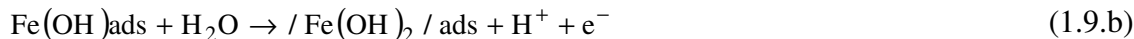
A soma das reações parciais anódica (1.3) e catódica (1.6) corresponde à reação global:



A reação anódica tem mecanismos diferentes em soluções neutras e ácidas. A pequenas concentrações de sulfato, o mecanismo de dissolução do aço pode ser descrito como segue de acordo com Heusler e Bockris et al. citados por Kucera e Mattsson (1987, p. 235) :



Em soluções contendo sulfatos, entretanto, a dissolução anódica se processa de acordo com o mecanismo proposto por Florianovitch e Kolotyarkin citados por Kucera e Mattsson (1987, p. 235):



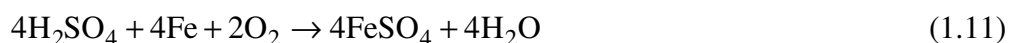
O abaixamento do pH pelo FeSO_4 nos sítios anódicos e na prevenção da precipitação de hidróxidos de ferro diretamente na superfície do metal. Isto cria condições favoráveis para a corrosão no estado ativo, com o sulfato acelerando a dissolução anódica do ferro. O sulfato de ferro (II) cristalino na interface aço-óxido já foi identificado como $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tetra hidratado. Portanto, existem sulfatos solúveis dentro dos sítios de sulfato, contribuindo para a sua alta estabilidade.

A chamada hidrólise oxidativa tem uma importante função na maioria dos mecanismos propostos de corrosão atmosférica. De acordo com Evans e Taylor (1972), a magnetita produzida pela redução catódica é reoxidada pelo oxigênio na presença da água.

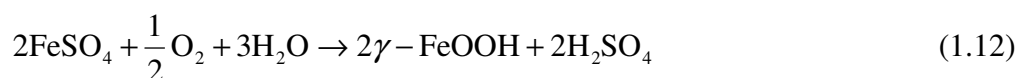


Os sítios de sulfato tornam-se fechados em uma membrana semipermeável de hidróxido formada através da hidrólise oxidativa dos íons de ferro. A necessidade da neutralidade elétrica espacial na superfície de corrosão causa a migração dos íons SO_4^{2-} para dentro dos sítios, estabilizando-os.

Schikorr, citado por Kucera e Mattsson (1987, p.236) propôs uma teoria para a corrosão atmosférica do aço baseada no “ciclo de regeneração ácida”. O ácido sulfúrico formado pela oxidação do SO_2 absorvido na camada de ferrugem ataca o aço de acordo com a reação global:



Ácido sulfúrico é então novamente formado pela hidrólise oxidativa:



Kucera e Mattson (1987, p. 236) complementam que mesmo se a teoria de Schikorr não explana o mecanismo detalhado do processo corrosivo, a hidrólise oxidativa parece ser muito importante no processo de corrosão atmosférica do aço. Entretanto, deve ser mencionado que de acordo com Evans e Taylor (1972), a hidrólise oxidativa do FeSO_4 é muito lenta e esta reação afetaria a corrosão somente durante o estágio de iniciação.

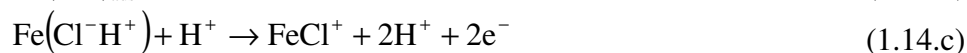
Nas atmosferas poluídas com cloretos, Kucera e Mattson (1987, p. 232) explicam que a corrosão do aço se processa sobre a superfície em locais semelhantes aos sítios de sulfato mencionados anteriormente. Eles podem crescer em torno das partículas de cloretos depositadas sobre as superfícies, onde a solução de cloreto concentrada destrói localmente o filme passivante de FeOOH . Nas áreas anódicas formadas, os cloretos são concentrados por migração, enquanto a superfície em volta coberta por óxido atua como um catodo.

De acordo com Henriksen (1969), o processo é dominado no início pela reação do Cl^- formando cloreto de ferro sólido, e a deposição do NaCl nos poros do filme de óxido resulta no acúmulo de gotas. Com o tempo, um número maior de Fe^{2+} será separado da camada de cloreto de ferro. O Fe^{2+} reagirá com o oxigênio da atmosfera e com o OH^- formado nas áreas catódicas para formar produtos de corrosão sólidos. O processo alcança um estado mais estável com Cl^- acumulado nas áreas anódicas e Na^+ e Fe^+ nas áreas catódicas. Da área catódica, o OH^- migrará para a área anódica. Neste estágio do processo corrosivo, os pontos de corrosão crescerão tanto que ocorre uma quase completa separação entre o Na^+ e o Cl^- , com o cloreto de ferro sendo formado no centro e o NaOH na periferia.

Lorenz (1987) descreve o mecanismo de dissolução anódica do Fe em soluções contendo cloretos das seguintes formas:



ou



1.2.3. Aço patinável

O aço-carbono, um dos representantes mais notáveis da evolução tecnológica humana dos dois últimos séculos e tradicionalmente utilizado nas mais diversas aplicações da

indústria moderna e, por conseguinte, amplamente estudado, dispensa apresentações e é tratado aqui apenas como referência para as propriedades esperadas do aço patinável.

Wang et al. (1997) relatam que o aço patinável tem sido largamente utilizado, devido a sua excelente resistência à corrosão atmosférica, desde que foram criados e desenvolvidos pela US Steel na década de 1930. Segundo Landolt (1997), este tipo de aço contém adições de elementos de liga como cobre, cromo, níquel, fósforo, silício e manganês.

O aço patinável é geralmente usado para estruturas que requerem longevidade pouca manutenção. A proteção contra a corrosão do ambiente é conferida pela formação de uma camada aderente dos produtos de corrosão. Segundo Wang et al. (1997), esta camada protetora está relacionada com os elementos de liga e com as condições ambientais presentes.

De acordo com Gentil (1996, p. 55), este aço vem sendo muito usado em construções de edifícios, pontes, viadutos, monumentos e vagões de estradas de ferro, sem que haja a necessidade de ser pintado. Após o período de estabilização da ferrugem, cerca de um a dois anos, o aço fica com uma coloração castanho-escura característica da ferrugem deste tipo de aço. Para desenvolver uma camada protetora, eles devem ficar expostos alternadamente a períodos de umidade e secagem. Daí o fato de não apresentarem resistência à corrosão quando estiverem sempre úmidos ou sujeitos à imersão em solução aquosa, conforme relata Pannoni (2004).

Kucera e Mattson (1987, p. 249) explicam que a composição e a estrutura cristalográfica dos produtos de corrosão nos aços patináveis são semelhantes às verificadas nos aços-carbono. α -FeOOH, γ -FeOOH e matéria amorfa ou não-cristalina estão presentes em proporções similares àquelas para o aço-carbono. O teor de Fe_3O_4 permanece baixo mesmo após longos períodos de exposição. Entretanto, a fase δ -FeOOH foi relacionada como o constituinte principal da camada interna criada durante um longo tempo de exposição do aço patinável. Segundo Pannoni F.D. (2004), os elementos de liga, notadamente o cobre, inibem a formação de Fe_3O_4 , que não é

protetora, ao mesmo tempo que catalisam a formação do óxido amorfo (δ -FeOOH), protetor, na interface metal/ferrugem. Os produtos de corrosão formam uma camada mais densa e compacta que protege mais efetivamente a superfície do aço dos componentes corrosivos da atmosfera. Esta camada pode afetar o processo corrosivo de várias maneiras. A reação anódica pode ser retardada pela limitação do suprimento de água e de íons para a superfície do aço e a reação catódica pode ser afetada pela baixa taxa de difusão de oxigênio para o eletrólito.

Segundo Kucera e Mattson (1987, p. 250), entre os elementos de liga, o cobre tem o efeito mais pronunciado na taxa de corrosão. Vários mecanismos já foram propostos para os efeitos benéficos do cobre. Estes autores citam a teoria de Wranglén e Fyle et al. que estabelece que os íons de cobre dissolvidos são aptos a precipitar íons de enxofre originados das inclusões de enxofre no aço ou da poluição atmosférica e então eliminar o seu efeito negativo. Também foi citada a teoria de Tomashov que diz que o efeito benéfico do cobre é devido à formação de uma cobertura superficial, que age como proteção ou promove uma passivação anódica. A explicação mais provável, entretanto, é que o cobre forma sulfatos básicos com baixa solubilidade que se precipitam nos poros da camada de óxido e então diminuem a porosidade. Os aços patináveis normalmente contêm de 0,2 a 0,5% de cobre.

Gentil (1996, p. 55) explica que os elementos cobre, cromo e fósforo concentram-se em uma densa camada interna dos produtos de corrosão, que é constituída de α -FeOOH e estrutura amorfa. O fósforo pode formar uma barreira de fosfato insolúvel, dificultando o transporte iônico.

O aço patinável apresenta comportamentos distintos para os períodos de formação e pós-formação da pátina. Segundo Zhang et al (2002) o comportamento do aço patinável, exposto por quatro anos em ambiente costeiro, até o primeiro ou segundo anos de exposição tem comportamento semelhante ao aço-carbono, onde a resistência à corrosão característica deste material não é marcante. Após o segundo ano, por ação do elemento de liga Cr, nota-se um aumento na resistência à corrosão, conforme demonstrado na figura 1.8.

Zhang et al. (2002), citando Yamashita et al., demonstra que o Cr pode substituir parcialmente o Fe da FeOOH formando $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{OOH}$, quando o substrato do aço patinável é alterado por ação dos óxidos formados na superfície, o elemento Cr presente no aço tem que ser redistribuído em razão das diferentes solubilidades entre a pátina e o aço, desta maneira parte deste Cr substitui o Fe no FeOOH e parte precipita em defeitos e contornos de grão. Tais modificações conferem à pátina uma estrutura mais escurecida e compacta, garantindo assim menor permeabilidade. A figura 1.9 demonstra as etapas de formação da pátina.

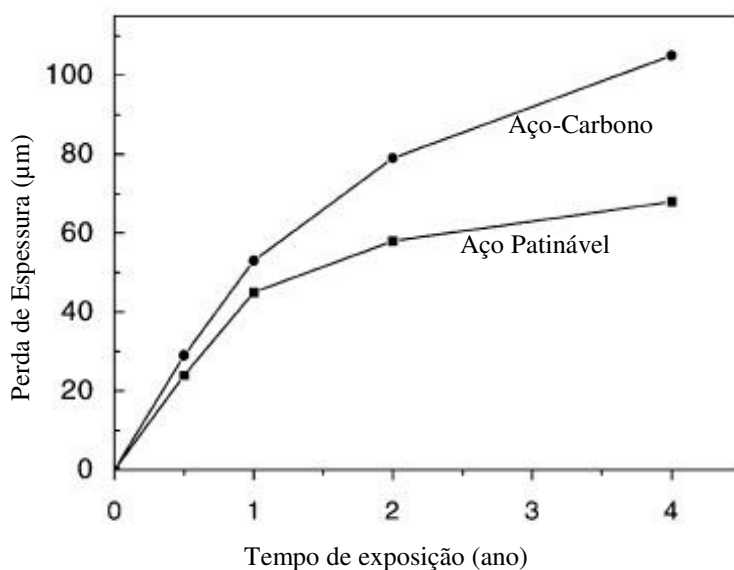


Figura 1.8 – Perda de espessura do aço patinável e do aço-carbono x tempo de exposição, Zhang et al. (2002)

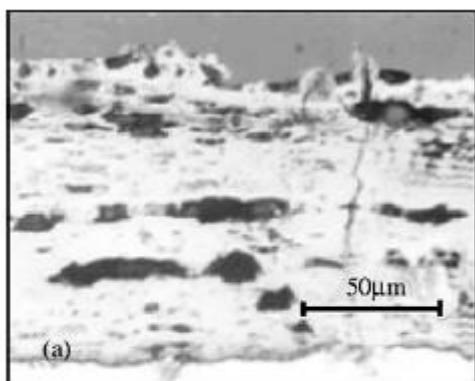
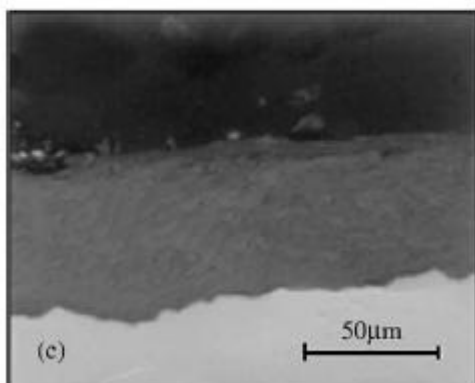
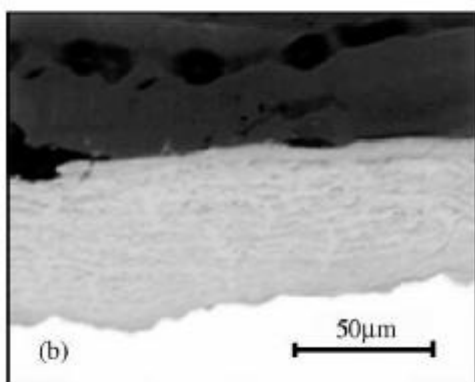


Figura 1.9 – Microscopia ótica (luz polarizada) da morfologia da pátina formada no aço patinável exposto em ambiente marinho. Depois de 1 ano de exposição, a pátina apresenta trincas e poros (a); e depois de 4 anos, a pátina está compacta (b), e homogênea (c), Zhang et al. (2002, p.606)



Kamimura et al. (2006) analisaram por difração de raio-X as variações de composição da pátina formada nos aços patináveis a partir de uma exposição de corpos-de-prova em regiões com diferentes concentrações de cloretos e poluentes, ao longo da costa japonesa. Observaram que para cada concentração de Cl^- existe uma composição diferente de pátina e por isso uma variação no tempo de formação e nos mecanismos de formação desta, conferindo com isso resistências diferenciadas à corrosão do mesmo aço para diferentes regiões.

Como mencionado anteriormente, a composição e a estrutura cristalográfica dos produtos de corrosão nos aços patináveis são semelhantes às verificadas nos aços-carbono. α -FeOOH, γ -FeOOH e matéria amorfa estão presentes em proporções similares às aquelas para o aço-carbono. Toda a literatura determina que com o passar do tempo de exposição, alterações ocorrem nas camadas superficiais destes materiais conferindo assim um aumento de espessura e compactação da camada protetora, onde diferentemente dos aços-carbono, que formaram a magnetita (Fe_3O_4), quase que em sua totalidade, não resistindo portanto à corrosão, os aços patináveis continuarão a apresentar maiores frações α -FeOOH, γ -FeOOH e pequenas frações de Fe_3O_4 com a evolução dos anos. Muitos autores, entre eles, Pannoni (2004), consideram que, tipicamente, há um estágio inicial onde é formado os primeiros compostos óxidos, que nos aços patináveis, assim como no aço-carbono, são as lepidocrocitas (γ -FeOOH) em maiores frações e goetitas (α -FeOOH), akaganeitas (β -FeOOH) e Fe_3O_4 em menores. Com o passar do tempo sob influência das condições ambientais e principalmente dos elementos de liga, observa-se a formação de uma nova fase na interface metal/ferrugem, amorfa, termodinamicamente mais estável e rica daqueles elementos de liga nele presentes. É justamente essa camada que, limitando o suprimento de água, oxigênio e estimulantes de corrosão à superfície metálica, inibe a dissolução desta, reduzindo drasticamente a velocidade com que a corrosão se processa.

Kamimura et al. (2006) cita então a *razão mássica* (α/γ^*), onde α , representa a fração em massa de goetita e γ^* o somatório das demais frações constituintes dos produtos de corrosão e comprova que esta razão pode ser um importante índice de determinação da habilidade de proteção que o aço patinável terá para determinada região. Quando α/γ^* é menor do que 1, observa-se ainda um processo corrosivo intenso e latente para formação da camada protetora. Com α/γ^* maior que 1, altas taxas de corrosão não foram mais observadas e a medida que α/γ^* foi aumentando as taxas de corrosão foram diminuindo.

1.2.4. Corrosão em função do tempo e dos parâmetros ambientais

A possibilidade de predição da perda de massa do aço sujeita à corrosão atmosférica é fundamental para a determinação da vida útil das construções em aço, bem como para o conhecimento dos custos relacionados à manutenção.

A perda de massa ao longo do tempo de exposição do metal à atmosfera segue uma simples lei potencial, representada pela equação:

$$P = At^n \quad (1.15)$$

Onde **P** é a perda de massa, **t** é o tempo de exposição e **A** e **n** são constantes que, de acordo com Feliu, Morcillo e Feliu Júnior (1993), dependem do tipo de metal e dos parâmetros relacionados ao ambiente.

Wang et al. (1997) afirmam que o expoente **n** reflete a mudança na perda de massa com o tempo de exposição. Leuenberger-Minger et al. (2002) sugerem que este expoente seja uma medida para o grau de passivação. Kucera e Mattsson (1987, p. 241) explicam que o transporte de reagentes através da camada de óxido determina a taxa do processo corrosivo. Se a formação do produto de corrosão for controlada por difusão em regime estacionário, o coeficiente de difusão será constante e o produto de corrosão formado permanecerá sobre a superfície, **n** terá o valor de 0,5. Em casos onde o coeficiente de difusão diminui, devido, por exemplo, à diminuição da porosidade do produto de corrosão, o valor de **n** será menor que 0,5. A remoção do produto de corrosão da superfície devido à dissolução, descamação ou erosão, entretanto, levará a valores mais altos de **n**.

A constante **A** representa a corrosão para a primeira unidade de tempo. Baseando-se nesta condição, Wang et al. (1997) consideram a constante **A** como uma medida da resistência à corrosão inicial do metal.

A taxa de corrosão do aço depende da interação de diversos parâmetros ambientais tais como pluviosidade, temperatura, umidade, insolação, incidência dos ventos, precipitação de poluentes.

Experimentos realizados em laboratório por Ericsson (1978) constataram que a 90% de umidade relativa, a combinação de SO_2 e Cl^- causa uma corrosão maior que a ocorrida considerando-se estes poluentes separadamente. À umidade relativa de 70%, amostras sujeitas à contaminação de SO_2 e Cl^- apresentaram corrosão equivalente à verificada em amostras sujeitas à contaminação por Cl^- . Para esta umidade relativa, amostras expostas apenas ao SO_2 não apresentaram corrosão mensurável.

Com o processamento estatístico de dados obtidos a partir de pesquisas de campo, podem ser determinados modelos matemáticos para a taxa de corrosão em função dos parâmetros que lhe causam efeitos representativos. A literatura apresenta várias formulações para a corrosão relacionada com interações entre os parâmetros ambientais, algumas destas interações são apresentadas na tabela 1.1.

Para a elaboração do modelo proposto por Feliu, Morcillo e Feliu Júnior (1993), foram compilados dados de diversas partes do mundo. O modelo proposto indica que o efeito dos cloretos é multiplicado por um fator que tende a aumentar com a temperatura e a diminuir com o tempo de molhamento. Entretanto, o efeito do SO_2 tende a aumentar à medida que o tempo de molhamento aumenta, e a interação entre o SO_2 e os cloretos parece moderar em até certo grau o efeito conjunto de ambos poluentes.

Corvo, Betancourt e Mendoza (1995) apresentam resultados de sua pesquisa realizada em Cuba. Para seis meses de exposição, o modelo proposto mostra um possível fenômeno de adsorção competitiva entre o Cl^- e o SO_4^{2-} durante a corrosão atmosférica do aço. O modelo indica que a interação entre os dois poluentes (representada pelo produto de suas concentrações) tende a diminuir a perda de massa.

Com dados de diferentes estações de exposição atmosférica em regiões litorâneas do Caribe, Corvo et al. (1997) obtiveram um modelo para a taxa de corrosão em função

exclusivamente das concentrações de cloretos, o que enfatiza a importância deste poluente para ambientes deste tipo.

Em outra pesquisa realizada em Cuba por Mendoza e Corvo (1999), foi proposto um modelo em que a interação entre o tempo de molhamento (para temperaturas entre 5°C e 25°C) e as taxas de deposição de cloretos e de SO₂, causa um aumento na taxa de corrosão. Este efeito foi atribuído ao fato destes valores corresponderem principalmente ao tempo em que frentes frias chegam àquele país, e então a deposição de cloretos é maior. Entretanto, a interação entre a taxa de deposição de cloretos e o tempo de molhamento quando a temperatura está entre 25 e 35°C causa um decréscimo na corrosão. Este comportamento pode ser atribuído à maior evaporação, a estas temperaturas, do filme líquido sobre a superfície do metal.

Leuenberger-Minger et al. (2002) realizaram estudos com aço patinável exposto na Suíça. Os autores verificaram que o ozônio teve influência na corrosão, e argumentam que a redução dos níveis de SO₂, devido às ações de controle ambiental, aumenta a importância relativa de outros poluentes na corrosão dos metais.

Modelos de regressão linear, semelhantes aos mostrados posteriormente na tabela 1.1, têm sido determinados para diferentes metais sujeitos a diferentes condições ambientais. Tais modelos diferenciam-se pelos modos com que as variáveis são relacionadas. Não há, portanto, o conhecimento de uma relação única entre as variáveis que afetam a corrosão atmosférica.

Tabela 1.1 – Modelos matemáticos para a corrosão em função de parâmetros ambientais.

Referências	Equações
Feliu et al. (1993, p.407)	$K=132,4Cl(1 + 0,038T - 1,96t_w - 0,53S) + 74,6t_w(1 + 0,7S) - 6,3$ K=corrosão anual (J m) Cl=deposição de cloretos (mg/dm²dia) T=temperatura anual(°C) t_w=tempo de molhamento (fração anual) S=taxa de deposição de SO₂ (mg/dm² dia)
Corvo et al. (1995,p.1899)	$P = 179,04 + 6,86Cl - 0,074Cl SO_2 + 0,002Cl^2$ P = perda de massa (g/m²) Cl = taxa de deposição de cloretos (mg/m²dia) SO_2 = taxa de deposição de SO₂ (mg/m²dia)
Corvo et al. (1997, p.827)	$K = 44,7 + 0,79 Cl$ K = taxa de corrosão (J m/ano) Cl = taxa de deposição de cloretos (mg/m²dia)
Mendoza e Corvo (1999, p. 83)	$K = 17,74 + (2,47 Cl + 0,071SO_2) \left(\frac{t_{5-25}}{1,5Cl} \right) \left(\frac{t_{25-35}}{1,5Cl} \right)$ K=taxa de corrosão (g/m²ano) Cl=taxa de deposição de Cl (mg/m²dia) SO_2=taxa de deposição de SO₂ (mg/m²dia) t_{5-25} = tempo de molhamento à temperatura de 5 a 25 °C (h) t_{25-35} = tempo de molhamento à temperatura de 25 a 35 °C (h)
Leuenberger- Minger et al. (2002, p. 679)	$P = 1,92 + 2,97SO_2 + TOW t^{0,37} + 0,89SO_2 TOW v t^{0,37} + 0,15O_3 t^{0,37}$ P = perda de massa (J m) SO_2 = concentração de SO₂ (J g/m³) TOW = razão tempo de molhamento/tempo de exposição v = velocidade dos ventos (m/s) O_3 = concentração de ozônio (J g/m³) t = tempo de exposição (ano)

A elaboração de um equacionamento completo para a corrosão requer o levantamento de dados por um longo tempo, em regiões distintas e sob condições variadas, pois a cinética do processo corrosivo é afetada, além das condições ambientais e meteorológicas das regiões, como também pelos produtos de corrosão formados e suas características.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1. Seleção das amostras

Os materiais para as avaliações de campo deste trabalho, foram dois tipos diferentes de aço estrutural. O aço ASTM A36 foi selecionado como recomenda a norma ASTM G92 – 86, para estudos de caracterização da corrosão atmosférica. O segundo tipo de aço escolhido foi o aço estrutural ASTM A242, denominado aço patinável. A tabela 2.1 apresenta a composição química dos dois tipos de aço selecionados para o estudo.

Tabela 2.1 – Composição química dos tipos de aço selecionados.

Aço	Elemento/% massa								
	Fe	C _{MÁX}	Mn _{MÁX}	P _{MÁX}	S _{MÁX}	Si	Ni _{MÁX}	Cr	Cu
ASTM A36	Balanço	0,25	0,73	0,007	0,05	0,01	0,01	0,02	0,015
ASTM A242	Balanço	0,20	0,50	0,15	0,05	0,25-0,75	0,65	0,30-1,25	0,25-0,55

2.2. Seleção dos locais de exposição

Foram escolhidos dois sítios para a exposição dos corpos-de-prova, ambos na unidade industrial da Samarco Mineração S/A em Ponta Ubu no município de Anchieta-ES (latitude de referência: 20° 46' 26" S e longitude de referência: 40° 34' 58" W). Um dos sítios localiza-se na área externa da Usina 1 de pelletização, a aproximadamente 600m do mar, sendo um local com considerável precipitação de material particulado e de concentração de SO₂ resultante da queima de combustível na usina. O outro sítio de exposição localiza-se no Pátio de Estocagem B, a aproximadamente 1.500m ao sul do primeiro e distante os mesmos 600m do mar. Na figura 2.1 é mostrado um mapa do estado do Espírito Santo e na figura 2.2 uma foto aérea da área com as identificações dos pontos de exposição. Nos sítios de exposição da Samarco, foi tomado o cuidado de restringir o acesso ao material de estudo por pessoas alheias à pesquisa. A figura 2.3 mostra os corpos-de-prova expostos no Pátio B.



Figura 2.1 – Mapa do Espírito Santo.



Figura 2.2 – Foto aérea da região de exposição



Figura 2.3 – Corpos-de-prova expostos no Pátio B.

2.3. Preparação e exposição das amostras

Foram preparados cupons de 100mm x 150mm x 3mm a partir do material selecionado, segundo a recomendação da norma ASTM G92 – 86 (1992). Após o corte, foi feito um furo de 8mm de diâmetro próximo a uma das extremidades de cada corpo-de-prova com a finalidade de viabilizar a fixação no suporte de exposição.

Após os processos de usinagem, os corpos-de-prova foram jateados com grãos de escória de cobre, buscando garantir as mesmas condições iniciais para todos os cupons. Imediatamente após o jateamento, os corpos-de-prova foram pesados com uma balança com precisão de 0,01g e em seguida foram colocados nos locais de exposição.

Foram construídos suportes de madeira para a exposição, onde os corpos-de-prova foram fixados por meio de braçadeiras plásticas. Todos os suportes foram posicionados

voltados para o norte geográfico com inclinação de 60°, conforme orientação da norma aplicada.

Em cada ponto de exposição foram fixadas amostras dos dois tipos de aço, sendo 24 corpos-de-prova de um mesmo tipo de aço em cada suporte. Foram efetuadas 4 coletas de 6 amostras após 27 meses de exposição, com frequência quadrimestral, sendo utilizadas 5 amostras para cada série de ensaios de perda de massa e 1 para os ensaios de espectroscopia Mössbauer. A exposição dos corpos-de-prova foi efetuada em 21/04/2001 e a última coleta em julho de 2004, totalizando 39 meses de exposição.

2.4. Amostragem dos poluentes atmosféricos

Diversos estudos já realizados demonstram que os poluentes atmosféricos de maior efeito no mecanismo de corrosão atmosférica são os cloretos e os compostos de enxofre como os sulfatos e o SO₂. Portanto, nesta dissertação, optou-se pela utilização dos dados obtidos por Oliveira (2002) acrescidos dos resultados históricos obtidos nos pontos de monitoramento ambiental da empresa.

Durante todo período de exposição para a amostragem de SO₂ foi utilizado um amostrador Tri-Gás, equipamento destinado exclusivamente à amostragem e coleta de poluentes gasosos na atmosfera. Neste equipamento, um volume conhecido de ar é aspirado e entra em contato com um reagente aquoso de peróxido de hidrogênio. Este reagente retém especificamente o dióxido de enxofre mediante absorção ou reação química. Posteriormente, em laboratório, o reagente é analisado mediante técnicas químicas por via úmida – titulação, cuja massa de SO₂ é obtida mediante o consumo de tetraborato de sódio 0,004 N utilizado no referido processo. Dividindo-se esta massa pelo volume total da amostra, a concentração média do poluente na atmosfera é obtida. Os resultados das análises de dióxido de enxofre foram fornecidos pela empresa, pois fazem parte do programa de monitoramento de qualidade do ar da empresa.

A amostragem de cloretos é realizada por meio de amostrador Hi-vol (high volume), equipamento utilizado para a medição da concentração de material particulado total em

suspensão. O Hi-vol consiste basicamente em uma unidade moto-aspiradora, que faz passar ar através de um filtro, e um instrumento para medir o volume de ar. Por métodos gravimétricos, a massa do poluente retido no filtro é obtido e, conseqüentemente, a concentração em massa por volume é estimada ao dividir este valor pelo volume de ar deslocado. Para a determinação da concentração dos poluentes como cloretos, é utilizado o método Emissão de Raios-X Induzida por Partículas Carregadas, ou *Particle Induced X-Ray Emission (PIXE)*. PIXE é uma técnica de análise de materiais não-destrutiva e de caráter multi-elementar. O material a ser analisado é irradiado por partículas carregadas produzidas por um acelerador. A interação destas partículas com os átomos da amostra faz com que, dentre outros efeitos, elétrons de camadas internas dos átomos da amostra sejam ejetados. Quando as vacâncias resultantes são espontaneamente preenchidas por elétrons de camadas mais externas (processo de relaxamento), são emitidos raios-X com energias características para cada elemento constituinte da amostra. Estes raios-X são então analisados por meio de um sistema de detecção. A técnica PIXE permite medir quantitativamente concentrações de elementos até o limite de algumas partes por milhão, chegando, em alguns casos, em algumas partes por bilhão. Devido a esse baixo limite de detecção, a técnica PIXE encontra aplicações em vários campos de pesquisa, como a física, medicina, biologia, arqueologia e geologia dentre outros. Em particular, essa técnica tem sido muito utilizada em medidas relacionadas à poluição ambiental. Atualmente a Samarco Mineração S/A faz estas análises nos laboratórios da *Elemental Analysis Inc*, EUA.

A figura 2.4 mostra a estação de exposição atmosférica da Usina 1, onde podem ser visualizados os corpos-de-prova e os amostradores Hi-vol e Tri-gás. Cada amostragem em ambos equipamentos é feita em um período de 24 horas, a campanha de amostragens consistiu em uma amostragem a cada seis dias ao longo do período de exposição dos corpos-de-prova. Na estação de exposição atmosférica da Usina 1 na Samarco, foram feitas amostragens de dióxido de enxofre e cloretos. Na estação de exposição atmosférica do Pátio B na Samarco, não foram feitas amostragens de dióxido de enxofre. Além destas foram utilizadas outras estações de monitoramento, dotadas dos mesmos equipamentos, localizados em pontos vizinhos à planta industrial.



Figura 2.4 – Estação de exposição atmosférica na Usina 1.

2.5. Ensaio de perda de massa dos aços

Para a análise de perda de massa, as amostras foram coletadas a partir dos 27 meses de exposição, sendo a última coleta no 39º mês. Foram efetuadas 4 séries de ensaios de perda de massa, com 27, 31, 35 e 39 meses de exposição. Em cada série de ensaio, foram avaliados 24 corpos-de-prova divididos em grupos de 6 corpos-de-prova para cada tipo de aço e local de exposição, dos quais 5 foram destinados ao ensaio de perda de massa.

O ensaio de perda de massa requer a imersão do corpo-de-prova em uma solução aquosa de 20% molar de NaOH aquecida, com adição de 30 g de pó de zinco para cada litro de solução. Os corpos-de-prova são mantidos na solução até a completa remoção dos produtos de corrosão, determinado por meio da observação visual dos espécimes.

Após a limpeza, foi realizada a pesagem dos corpos-de-prova na mesma balança em que foi determinada a massa inicial, sendo assim obtida a perda de massa das amostras, calculada pela diferença entre as massas inicial e final.

Para a avaliação do comportamento do processo corrosivo, a perda de massa, medida em grama (g), é convertida em perda de espessura e em taxa de corrosão, como recomenda a norma ASTM G 92-86. A perda de espessura é calculada pela expressão:

$$P = 10 \cdot \frac{M}{a \cdot \rho} \quad (2.1)$$

onde,

P = perda de espessura [mm]

M = perda de massa [g]

a = área superficial exposta [cm²]

ρ = massa específica [g/cm³]

A taxa de corrosão a cada período de tempo é calculada partir da equação:

$$K = \frac{(8,76 \cdot 10^4)M}{a \cdot t \cdot \rho} \quad (2.2)$$

onde,

K = taxa de corrosão [mm/ano]

M = perda de massa [g]

a = área superficial exposta [cm²]

t = tempo de exposição [h]

ρ = massa específica do aço [g/cm³]

Foram utilizados corpos-de-prova com área superficial exposta igual a 316 cm². A massa específica dos aços ASTM A36 e ASTM A242 são iguais a 7,86 g /cm³.

2.6. Espectroscopia Mössbauer

Diversas técnicas permitem a caracterização dos produtos de corrosão. Segundo Aoki (2006), espessura e quantidade da camada de óxido, substrato e o que se pretende identificar são determinantes para a escolha da técnica. A caracterização morfológica dos produtos de corrosão, por exemplo, pode ser determinada por microscopia ótica ou eletrônica, quando se busca os elementos químicos a fluorescência de raio-x apresenta melhores resultados, já a difração de raio-x é aplicada para identificação de compostos químicos cristalinos. A corrosão em ligas ferrosas, como o aço, das várias técnicas aplicáveis é mais bem caracterizada pela espectroscopia Mössbauer, que alia a capacidade de identificação dos diferentes óxidos de ferro a pequenas quantidades de amostra necessárias para o ensaio.

A técnica de espectroscopia Mössbauer consiste no uso do efeito Mössbauer na identificação de espécies químicas utilizando radiação gama. Na sua forma mais usada, a espectroscopia Mössbauer de absorção, uma amostra sólida é exposta a radiação gama, e um detector mede a intensidade da radiação transmitida através da amostra. A energia da radiação gama é variada variando a aceleração da fonte de radiação com um motor linear. O movimento relativo entre a fonte e a amostra resulta num desvio energético devido ao efeito Doppler. No espectro resultante, a intensidade dos raios gama é representada graficamente em função da velocidade da fonte. As velocidades correspondentes aos níveis de energia ressonantes da amostra, parte dos raios gama é absorvida, resultando numa quebra da intensidade medida e uma correspondente depressão no espectro (picos). O número, posição e intensidade dos picos providenciam informação sobre o ambiente químico dos núcleos que absorvem a radiação gama, podendo esta ser utilizada para a caracterização estrutural da amostra. Para ocorrer a absorção de radiação gama e consequentemente o efeito Mössbauer, a radiação deve ter a energia apropriada para as transições nucleares dos átomos a serem analisados. A energia da radiação deve também ser relativamente baixa, do contrário o sistema terá uma pequena fração livre de retrocesso, um fenômeno que resulta numa fraca razão sinal/ruído. Apenas alguns isótopos preenchem estes requisitos, fato pelo qual a espectroscopia Mössbauer pode ser aplicada somente a um pequeno grupo de átomos,

tais como: ^{57}Fe , ^{129}I , ^{119}Sn , e ^{121}Sb . O isótopo ^{57}Fe é o mais bem estudado. A radiação gama provém, neste caso, de uma fonte de ^{57}Co em decaimento radioativo; este decai para um estado excitado de ^{57}Fe , que por sua vez decai para o estado fundamental de ^{57}Fe . É esta última transição a utilizada neste tipo de espectroscopia, com energia igual a 14,4 keV. Toda a amostra contendo ferro tem na sua composição cerca de 2.2% de ^{57}Fe ; o isótopo mais comum do Fe é o ^{56}Fe . Assim, qualquer amostra contendo ferro na sua composição é passível de análise por espectroscopia Mössbauer. No entanto, e devido a esta mesma percentagem, é necessário acumular várias medições na mesma amostra (acumulação de espectros) para obter resultados com uma boa razão sinal/ruído. Atualmente, e sempre que possível, a amostra é sintetizada na presença de ^{57}Fe , de modo a encurtar o número e tempo de aquisição dos espectros.

Neste trabalho, foi realizada a espectroscopia Mössbauer de transmissão para o ^{57}Fe à temperatura ambiente (300K). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Magnetometria e Efeito Mössbauer (LEMAG), na Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, com a utilização de uma fonte de ^{57}Co , com atividade de aproximadamente 12 mCi, em matriz de Rh (ródio). As calibrações das velocidades tiveram como referência padrão uma amostra de Fe- α puro. Tanto a fonte como o absorvedor, estavam à mesma temperatura. Os ajustes dos espectros Mössbauer para as amostras coletadas no Pátio B foram feitos com campos discretos, enquanto os ajustes dos espectros para as amostras coletadas na Usina 1 foram feitos com distribuições de campos magnéticos hiperfinos, com a utilização do programa NORMOS.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Inspeção visual

As inspeções visuais de campo foram realizadas nas datas previstas para a coleta das amostras e foram registradas com fotografias e anotações das características observadas, conforme recomenda a norma ASTM G33-88. Apresentam-se aqui fotografias com 30 meses de exposição, figuras 3.1 a 3.4, cujo tempo de exposição começa-se a perceber visualmente diferenças significativas entre as taxas de corrosão dos sítios estudados. E, durante todo período de exposição, inspeções mensais foram feitas com o intuito de verificar a integridade das estruturas, fixações, cupons e demais acessórios a fim de garantir credibilidade aos resultados aqui apresentados. Desta forma não foram verificados neste período nenhum tipo de anormalidade que influenciassem os resultados obtidos.

A forma de corrosão observada, para todas as amostras de aço, foi a uniforme, com pequenos pites nas amostras de aço ASTM A-36 e ASTM A-242 expostas no pátio B. As diferenças nos processos corrosivos em função dos pontos de exposição puderam ser distinguidas visualmente e a agressividade do ambiente da Usina 1 pôde ser observada pela aparência dos corpos-de-prova. As amostras do ASTM A-36 expostas neste local apresentaram descamação dos produtos de corrosão nas faces voltadas para o solo, com tal efeito sendo observado logo após os primeiros meses de exposição. Após 39 meses foi observada nos cupons ASTM A-36 a presença de camadas soltas dos produtos de corrosão nas faces voltadas para o solo; para as amostras de aço ASTM A-242, o aspecto era mais homogêneo entre as faces, com pequenos sinais de descamação na face voltada para o solo. Após este período, nas faces voltadas para o Sol, não foram observados tais efeitos, fato atribuído à provável dissolução e remoção dos produtos de corrosão pelas chuvas. A figura 3.1 e 3.2 apresentam, respectivamente, amostras de aço ASTM A36 e ASTM A242 expostas por 912 dias na Usina 1 da Samarco.

As amostras do aço ASTM A-36 expostas no Pátio B apresentaram descamação dos produtos de corrosão menos acentuada e as faces voltadas para o solo apresentaram

camadas de produtos de corrosão menos desenvolvidas que as faces voltadas para o Sol. Para o aço ASTM A-242, não foram observados fenômenos de descamação dos produtos de corrosão. Há uma formação mais acentuada de pites em ambos os aços, que se deve provavelmente à precipitação de cloretos através das chuvas, já que o local apresentá-se próximo ao mar e livre de obstáculos, sofrendo incidência direta dos ventos salinos. As figuras 3.3 e 3.4 mostram, respectivamente, amostras de aço ASTM A36 e ASTM A242, com 912 dias de exposição no Pátio B da Samarco.

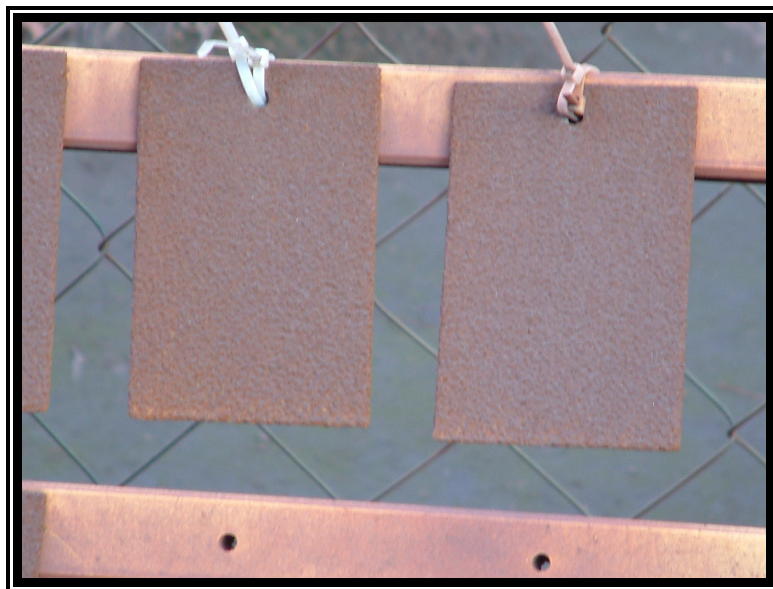


Figura 3.1 – Amostras de aço ASTM A36 expostas por 912 dias na Usina 1.

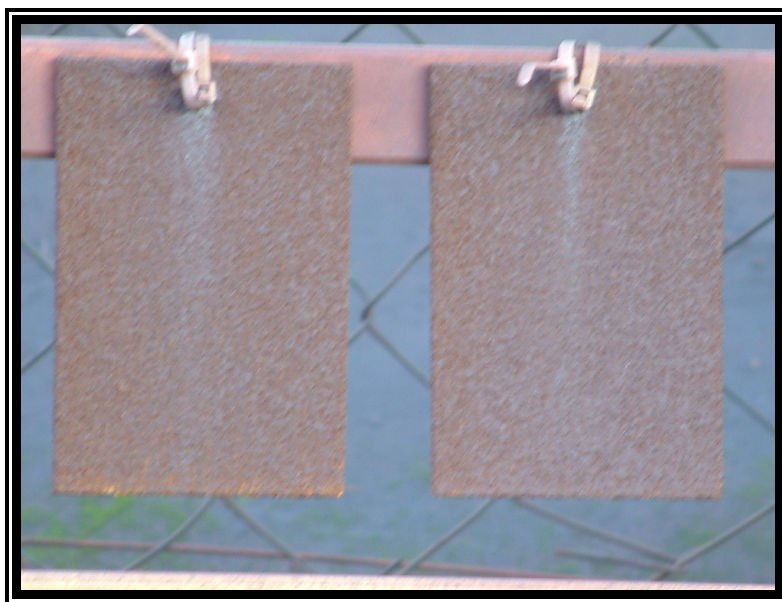


Figura 3.2 – Amostras de aço ASTM A242 expostas por 912 dias na Usina 1.

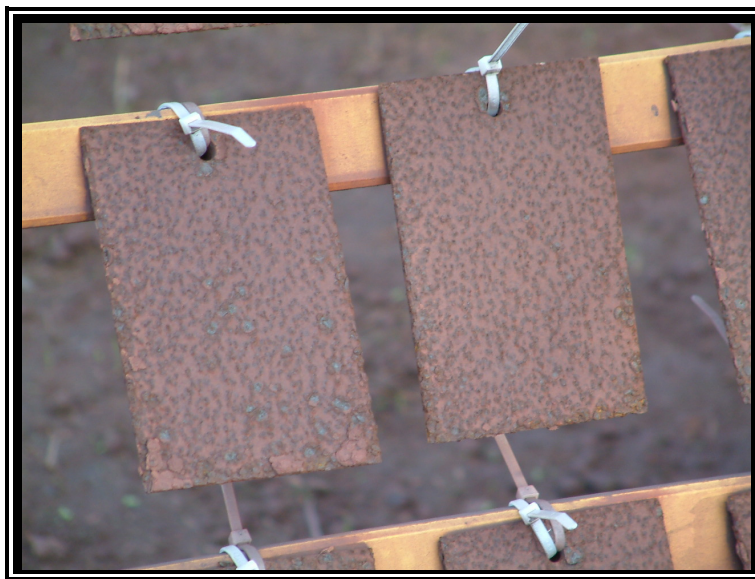


Figura 3.3 – Amostras de aço ASTM A36 expostas por 912 dias no Pátio B.

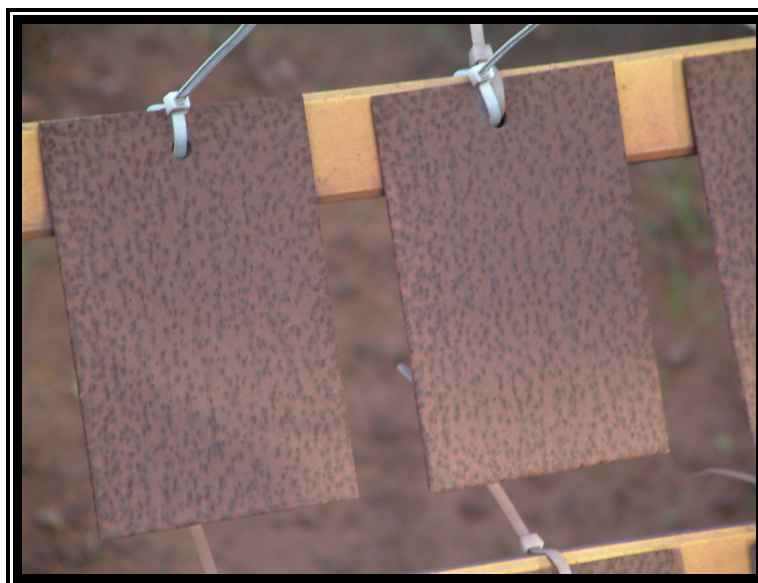


Figura 3.4 – Amostras de aço ASTM A242 expostas por 912 dias no Pátio B.

3.2. Caracterização das condições ambientais dos locais de exposição

A importância do ambiente na cinética do processo corrosivo já foi explicada no primeiro capítulo. Parâmetros como temperatura, umidade relativa, pluviosidade e concentrações de poluentes têm grande influência na avaliação da perda de massa e das

taxas de corrosão do aço. Nesta seção são apresentados os resultados das análises dos parâmetros atmosféricos nos locais de estudo.

A tabela 3.1 apresenta os valores médios e os desvios padrões (S) dos dados meteorológicos obtidos para as regiões de Anchieta, medidos diariamente de abril de 2001 a dezembro de 2004. Os dados foram medidos na estação meteorológica da Samarco Mineração S/A.

Tabela 3.1 – Parâmetros meteorológicos para o local de exposição.

Estação Meteorológica	Parâmetro	2001		2002		2003		2004	
		Média	S	Média	S	Média	S	Média	S
Anchieta	Temperatura (°C)	22,50	1,77	23,73	1,95	23,60	3,29	24,12	5,19
	Precipitação (mm)	11,44	6,75	9,57	6,93	11,56	9,68	17,19	10,26
	Velocidade ventos (m/s)	2,47	1,54	2,84	1,62	2,70	1,54	2,57	1,53
	Umidade Relativa (%)	90,40	7,44	75,36	5,96	63,50	7,81	72,66	12,99

O clima da região de estudo pode ser classificado como tropical úmido. Durante o período de estudo observou-se estabilidade entre os parâmetros monitorados. As temperaturas médias mantiveram-se próximas dos 23,5°C, apresentando valores mais significativos no último ano de exposição. Também em 2004, as chuvas se manifestaram de forma mais intensa, diferentemente de 2002, ano muito seco, que culminou na escassez de água e por conseguinte no quase colapso energético do País. Portanto, as amostras de aço foram expostas em um período relativamente úmido, que provavelmente favoreceu a formação dos eletrólitos sobre as amostras de aço.

É importante ressaltar a importância da precipitação pluviométrica, fundamental nos estudos de corrosão atmosférica por interferir de diferentes formas. Ela tanto pode reduzir a taxa de corrosão removendo os poluentes da superfície do metal como pode contribuir para elevar a taxa de corrosão formando o filme líquido sobre a superfície e transportando íons como SO_4^{2-} e H^+ .

A figura 3.5 mostra um gráfico da precipitação pluviométrica ao longo do período de exposição dos corpos-de-prova. Pode ser observado que não houve períodos longos de ausência de chuvas, o que certamente contribuiu para as taxas de corrosão elevadas - a serem discutidas posteriormente - observadas nas amostras expostas na região próxima às usinas de pelotização da Samarco. Períodos curtos de molhamento do aço seguidos

por longos períodos em que a sua superfície permanece seca, normalmente proporcionam a formação de camadas de óxidos mais protetoras. Se o primeiro mês de exposição fosse um período seco, provavelmente a corrosão inicial teria sido menos agressiva, conforme relatado por Oliveira (2002, p.51), baseado nas discussões promovidas por Kucera e Mattson (1987, p.212; 218)

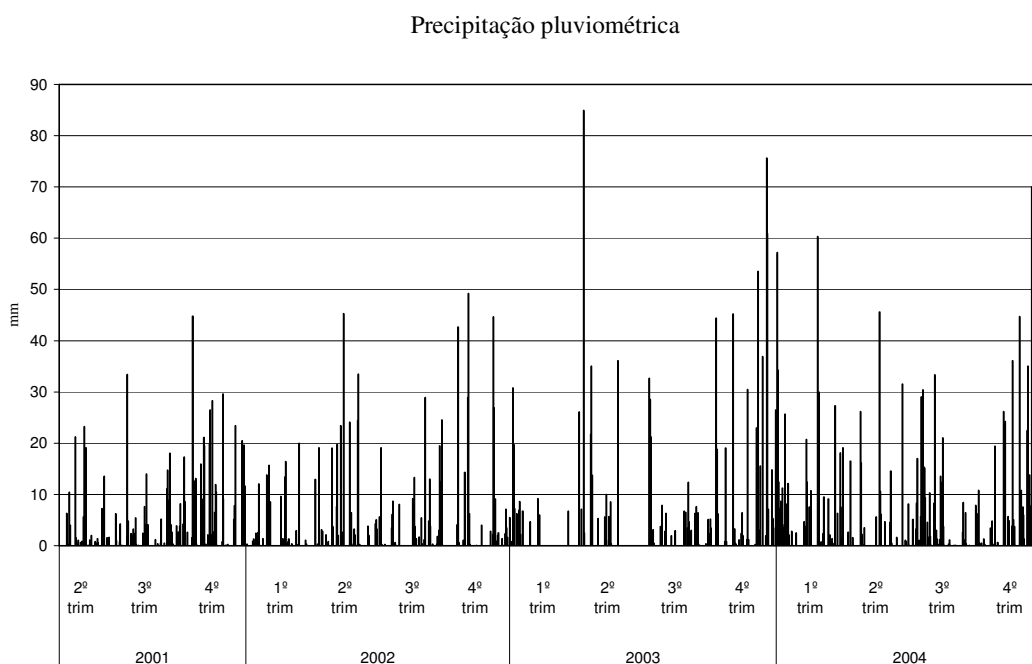


Figura 3.5 – Precipitação pluviométrica na região da Samarco medida de 21/04/2001 a 31/12/2004.

No estudo da corrosão atmosférica é interessante avaliar o comportamento do aço em ambientes com características distintas. Neste caso, os sítios de exposição localizados na Samarco foram considerados como sujeitos às mesmas condições meteorológicas, entendem-se chuvas, direção e velocidade dos ventos, temperatura e umidade.

Como os sítios de exposição foram escolhidos de forma a possibilitar comportamentos diferentes para a corrosão das respectivas amostras de aço, espera-se que estes sítios diferenciem-se pelas concentrações de poluentes na atmosfera. Para a verificação destas

diferenças entre os dois sítios foi utilizada uma técnica inovadora, cujo resultado, baseados nos relatórios médios mensais de monitoramento ambiental da Samarco, fornecidos pela *Enviromental Company*, é um mapeamento da área estudada, onde será possível, qualitativa e quantitativamente, observar o comportamento destes poluentes e sua influência nos locais de estudo. Vale a pena ressaltar que para este experimento, apenas as concentrações de sulfatos e cloretos foram contempladas.

Toda a base de dados diários, contendo as concentrações de cloretos e sulfetos, temperatura, umidade, pluviosidade, velocidade e direção dos ventos, é alimentada e analisada por um pré-processador meteorológico AERMET – EPA [Environmental Protection Agency] (2005), onde são gerados cenários probabilísticos em função das concentrações de poluentes e demais informações. Por sua vez, estes cenários são modelados por um software-simulador AERMOD – EPA (2005), para então ser gerado um mapa de gradiente de concentração de poluentes da região. A figura 3.6 traz o mapa de gradiente de concentração para o SO_2 , representados através de isolinhas de concentração, cujos valores representam as concentrações médias em mg/m^3 .

Nota-se que o ponto “B” destacado na figura representa o local de exposição denominado “Pátio B”. Por sua vez a marcação “1” representa o local de exposição “Usina 1”. Observam-se gradientes de concentração de SO_2 diferentes para ambos os sítios. Para a “Usina 1”, local onde visualmente foi constatado um ataque corrosivo mais acentuado, a concentração de SO_2 determinada é de 3 a 4 vezes mais intensa que o observado no local de exposição do “pátio B”.

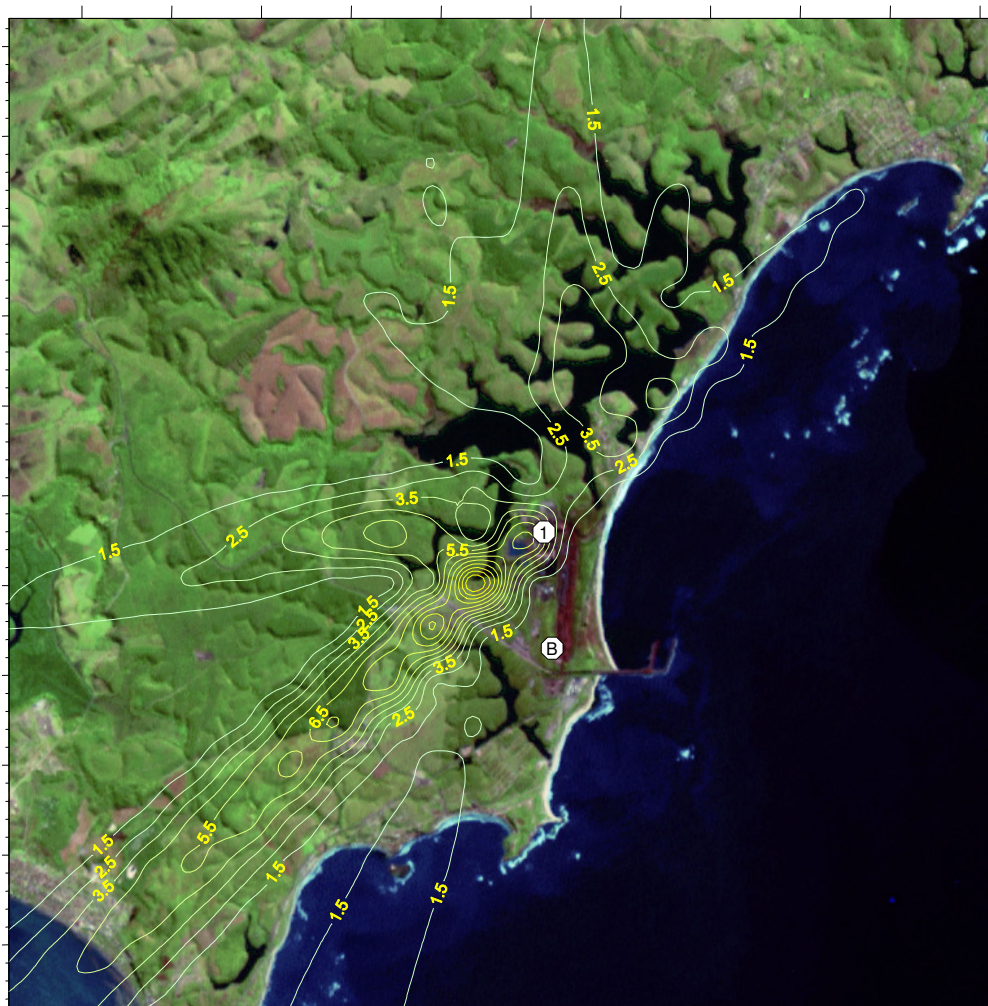


Figura 3.6 – Mapa de gradiente de concentração de SO_2

A fim de se determinar a influência de cada valor de concentração plotado na figura 3.6 em função do tempo de exposição, introduzimos o conceito de “dosagem”, que corresponde ao produto da concentração média do local pelo tempo de exposição. Pretende-se aqui atribuir um parâmetro quantitativo para determinação da agressividade do ambiente.

$$D = [\text{SO}_2] \cdot t \quad (3.1)$$

onde D representa a dosagem em mês.mg/m^3 , $[\text{SO}_2]$ a concentração estabelecida pelos gradientes de concentração determinados pelas isolinhas em mg/m^3 e t sendo o tempo em meses, cujos cupons permaneceram expostos.

Desta maneira, a figura 3.7 traz a curva de dosagem de SO_2 com o tempo, demonstrando assim significância do SO_2 e sua influência em relação ao tempo de exposição para cada sítio.

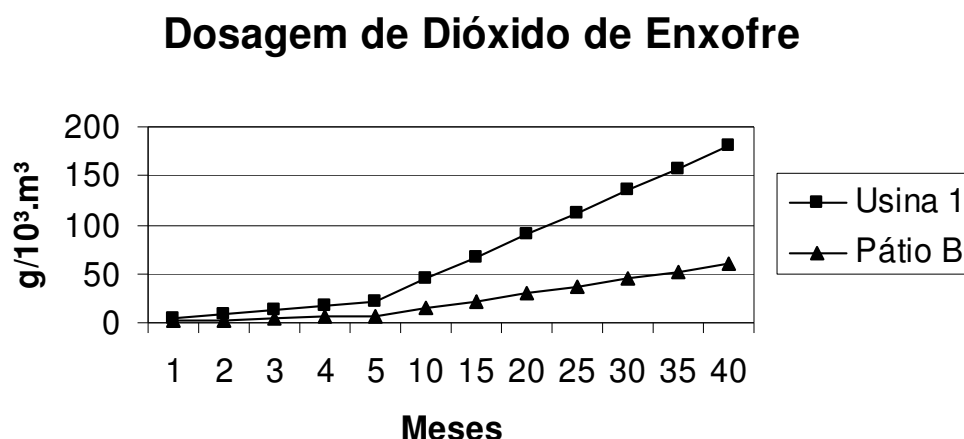


Figura 3.7 – Influência do SO_2 com a evolução do tempo de exposição

Analisando posteriormente os dados e confrontando com a localização geográfica dos sítios de exposição em relação à fonte principal de cloretos, o oceano, e suportados pelos estudos realizados por Oliveira (2002, p. 55), conclui-se que ambos os pontos estão sujeitos à mesma incidência de cloretos e por isso adota-se, conservadoramente, como iguais para ambos os sítios quanto à presença de cloretos.

A mesma hipótese foi adotada para os resultados de PTS (Partículas Totais em Suspensão).

Os resultados apresentados por Oliveira (2002, p.52), através de estudos estatísticos realizados na mesma região, afirma, que para os parâmetros analisados, somente o SO_2 apresentou diferenças significativas entre os sítios.

Na prática, as médias das concentrações de sulfatos para a Usina 1 foram superiores às médias das concentrações para o Pátio B. Os níveis de poluentes observados em ambos locais de amostragem são considerados significativos, merecendo maior destaque as concentrações apresentadas no sítio Usina 1.

A partir dos resultados obtidos é possível afirmar que os dois sítios de exposição dos corpos-de-prova apresentam características distintas acerca dos poluentes presentes no ambiente, o que provavelmente proporciona a estes locais corrosividades diferentes. A área adjacente à Usina 1 apresenta uma atmosfera certamente mais agressiva que a atmosfera em torno do Pátio B devido às maiores concentrações de SO_4^{2-} . Com as características dos ambientes de estudo determinadas, a corrosão das amostras de aço poderá ser melhor compreendida.

3.3. Análise dos produtos de corrosão

As análises dos produtos de corrosão para os corpos-de-provas expostos por um período de 35 meses foram realizadas por espectroscopia Mössbauer e são apresentadas na tabela 3.2. Estas análises visam acompanhar se houve mudança na constituição dos produtos de corrosão ou na fração destes para os sítios avaliados.

A partir dos resultados de Oliveira (2002), onde os constituintes dos produtos de corrosão foram determinados para os mesmos sítios de exposição, porém, para um estágio inicial de corrosão, cujos intervalos entre retiradas variaram entre 15 dias e 1 mês, não foram observadas diferenças significativas entre as fases. Somente foram observadas pequenas diferenças fracionais entre elas.

Conforme se observa na Tabela 3.2, foram verificadas algumas diferenças em relação à presença das fases. Como era esperado, foram observadas novas fases, comuns para o período de exposição, ambiente e temperatura dos quais os corpos-de-prova foram expostos.

O processo corrosivo em sua fase inicial, conforme abordado por Oliveira (2002, p. 55), citando entre outros, Kucera e Mattson (1987, p. 230; 249), determinam que os constituintes dos produtos de corrosão formados a partir do aço-carbono e do aço patinável são praticamente os mesmos. Nos estágios iniciais, vários autores, entre eles Wang et al (1997), atestam para formação da lepidocrocita (γ -FeOOH) como constituinte principal das primeiras camadas de óxido. Entretanto, para curtos períodos de exposição, a detecção das fases separadamente, seja por espectroscopia Mössbauer, Difração de Raios-X, entre outras técnicas, fica severamente comprometida. Para períodos de exposição longos, esta separação se faz possível, favorecendo assim sua identificação e análise.

Em presença de SO₂, Wang et al (1997) relata que após um período prolongado de exposição nesta atmosfera, há um predomínio da goetita (α -FeOOH), que, de acordo com Mendoza e Corvo (1999), é resultado da transformação de lepidocrocita em goetita, caracterizando uma maior intensidade do processo corrosivo. Kucera e Mattson (1987, p. 230) ressaltam que a transformação de lepidocrocita para goetita ocorre em soluções ácidas, com o processo sendo dependente da concentração de sulfatos e da temperatura.

Tabela 3.2 – Resultados da espectroscopia Mössbauer.

	1,5 mês	2 meses	3 meses	4 meses	35 meses
ASTM A36	L/G		L/G	L/G	L/G/GS
Pátio	H	-	H	H	H
					MH
ASTM A36	L/G	L/G	L/G	L/G	L
Usina	G	G	G	G	G
	H	H	H	H	H
ASTM A242	L/G		L/G	L/G	L/G
Pátio	H	-	H	H	MH
					M
ASTM A242	L/G			L/G	
Usina	G	-	-	G	G
	H			H	H

L = lepidocrocita; G = goetita magnética; GS = goetita superparamagnética;
MH = maghemita; H = hematita; M = magnetita;

Para os cupons expostos na Usina I, caracterizado por um ambiente com teores de SO₂ superiores ao Pátio B, conforme abordado no capítulo anterior, observa-se a presença de

goetita, fruto dos fenômenos químicos mencionados anteriormente e melhor esclarecido adiante, e tida como camada protetora, mais amorfa, densa e catalisada pela presença deste poluente, segundo Gentil, (1996, p.55) e Wang et al (1997).

A presença de goetita pode ser atribuída a uma maior adsorção de SO_2 ou de SO_4^{2-} , que segundo Wang et al. (1997) diminui o pH da água, umedece a camada de óxidos, dissolve os produtos de corrosão iniciais de lepidocrocita e também promove a transformação da lepidocrocita para oxihidróxido de ferro amorfo e goetita. Arroyave, Lopez e Morcillo (1995) explicam que a presença de goetita, particularmente em presença de SO_2 , é consistente com princípios termodinâmicos; e que de fato, diagramas E-pH, a baixos valores de pH, mostram que a goetita é mais estável que a lepidocrocita e que a magnetita é consideravelmente instável. De acordo com Marco et al. (1990), as maiores concentrações de goetita devem ocorrer para maiores tempos de exposição.

O comportamento dos corpos-de-prova expostos no Pátio B seguem o mesmo padrão dos expostos na Usina I, porém caracterizados pela presença adicional da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e magnetita (Fe_3O_4). A formação destes produtos de corrosão são esperados para o aço-carbono e também para o aço patinável. Segundo Antunes (2002), através de estudos realizados com aço patinável em Cubatão, S.P., a presença de magnetita é resultado da transformação da lepidocrocita nas camadas mais internas da pátina, favorecidas pelo ambiente marinho. Cook et al. (1998), analisando corpos-de-prova de aço patinável expostos por longos períodos nos Estados Unidos e Japão, complementam que tanto a magnetita quanto a maghemita são encontradas em pequenas regiões distribuídas na maior porção de goetita da camada interior da pátina. As camadas externas tem tipicamente igual proporção de lepidocrocita e goetita.

De acordo com Jaén e Fernández (1989), a maghemita pode ser formada a partir da oxidação da magnetita quando o acesso do oxigênio aos produtos de corrosão é favorecido pela secagem dos poros. A transformação de magnetita em maghemita pode ter ocorrido nas primeiras semanas de exposição das amostras. Jaén e Fernández (1989) verificaram a presença de maghemita em ambiente tropical marinho com 3 semanas de

exposição. Souza Júnior (2000, p. 60) encontrou maghemita em Domingos Martins, região serrana do Espírito Santo, com 1 mês de exposição.

Por fim, a hematita encontrada em quase todos os cupons nas mais diversas concentrações pode ser esperada. Em parte determinada pela característica de fase mais estável, que de acordo com Souza Júnior (2000, p.18), sua ocorrência seria justificável para longos períodos de exposição. Entretanto, Cook et al. (1998) e Rodríguez et al. (2002) afirmam que a hematita pode ser formada a partir de uma transformação da akaganeita (β -FeOOH). Esta transformação foi estudada por Knese et al. (1994), que efetuaram experimentos em laboratório que demonstraram que íons cloreto têm função importante no processo de decomposição da akaganeita em hematita. Estes autores verificaram que esta transformação ocorre com o aquecimento a 100°C de amostras em presença de uma solução contendo cloretos. Foi concluído também que a transformação pode ocorrer de forma indireta, com a formação de goetita como fase intermediária. O fato da transformação da akaganeita em hematita ter sido verificada com experimentos a 100°C, torna discutível a utilização desta teoria para justificar a ocorrência de hematita nas amostras pesquisadas. Mesmo com a proximidade do mar e da elevada insolação que incide nos locais de amostragem, a superfície dos corpos-de-prova provavelmente não atingiriam esta temperatura.

Por outro lado, de acordo com Oliveira (2002, p.61) a explicação mais plausível para a ocorrência da hematita entre os produtos de corrosão está relacionada com a contaminação por material particulado. Klingelhöfer e colaboradores (2002) verificaram em estudo realizado na região metropolitana de Vitória que a hematita é a fase predominante na composição do material particulado disperso em sua atmosfera. A origem da hematita foi atribuída à emissão de partículas pelas usinas de pelotização localizadas na região.

Como a região industrial estudada nesta dissertação é destinada à produção de pelotas de minério-de-ferro, seguramente a composição do material particulado desta região apresenta um predomínio de hematita. Toribio (2001 p.57), apresenta resultados de espectroscopia Mössbauer para concentrados de minério de ferro provenientes das

várias frentes de lavra do Complexo Alegria, onde a Samarco Mineração extrai sua matéria-prima. O minério de ferro utilizado nas operações da Samarco tem uma composição típica na ordem de 80% hematita (especular e porosa), 15% goetita e 5% magnetita. Entretanto algumas regiões apresentam minérios com magnetita na ordem de 15%. Vale ressaltar que estes resultados compreendem somente minérios na temperatura ambiente. Temperaturas mais elevadas, somados aos demais insumos utilizados na produção de pelotas, praticamente eliminam a presença de minérios hidratados. Portanto, as superfícies dos corpos-de-prova expostos em região industrial sofreram considerável contaminação por estes óxidos, visto que a concentração média de PTS nesta região chegou a 1300 g/m^3 . Logo, parcelas consideráveis de hematita, goetita e magnetita, encontradas entre os produtos de corrosão podem ser resultado da deposição de material particulado.

Os produtos de corrosão encontrados são compatíveis com os respectivos estágios de corrosão alcançados. Na Usina 1, foi observado que a corrosão evoluiu rapidamente, o que proporcionou a formação de goetita. No Pátio B, a corrosão atingiu um estágio intermediário, cuja transformação da lepidocrocita em goetita ainda se verifica.

Outra importante informação fornecida pela espectroscopia Mössbauer são as áreas sub-espectrais de cada óxido encontrado nos produtos de corrosão. Entretanto, utilizar diretamente estes valores para estimar as frações mássicas de cada um incorre em um erro comumente aplicado, que sugere uma boa aproximação, mas dependendo dos óxidos encontrados podem potencializar erros na base de dados e por conseguinte, equívocos nas conclusões.

Oh e Cook (1999) determinaram o fator de recuo, que varia de óxido para óxido, por isso sua importância, e possibilita a conversão das áreas sub-espectrais em frações atômicas, moleculares e mássicas através da proporcionalidade da área espectral e do número de átomos de ^{57}Fe , cujo fator de proporcionalidade é o fator de recuo. Então, se a área do sub-espectro e o número de átomos de ^{57}Fe de cada óxido são conhecidos, o fator de recuo pode ser determinado, segundo a formulação abaixo:

$$f = (A \cdot f_h \cdot N_h) / (A_h \cdot N) \quad (3.2)$$

onde f , A e N representam respectivamente, o fator de recuo, a área do sub-espectro e o número de átomos de ^{57}Fe para o óxido em questão, enquanto f_h , A_h e N_h representam o fator de recuo, convencionado como 1, a área do sub-espectro e o número de átomos de ^{57}Fe para um óxido padrão, neste caso a hematita. Então, para os óxidos encontrados os seguintes fatores de recuo foram determinados: 1,3 para a goetita, 1,25 para a lepidocrocita, 1,35 para a maghemita e 1,11 para a magnetita.

A tabela 3.3 traz as frações mássicas determinadas para os óxidos encontrados nos produtos de corrosão para 1,5, 4 e 35 meses de exposição.

Tabela 3.3 – Fração mássica para os óxidos dos produtos de corrosão.

Tipo de Aço Sítio	Fase	Fração Mássica		
		1,5	4	35
ASTM A36 Pátio	L/G	0,56	0,73	-
	H	0,44	0,27	0,34
	L	-	-	0,21
	G	-	-	0,18
	MH	-	-	0,27
ASTM A36 Usina	L/G	0,29	0,25	-
	G	0,64	0,67	0,55
	H	0,07	0,07	0,13
	L	-	-	0,32
ASTM A242 Pátio	L/G	0,62	0,62	-
	H	0,38	0,38	-
	L	-	-	0,32
	G	-	-	0,34
	MH	-	-	0,18
	M	-	-	0,16
ASTM A242 Usina	L/G	0,37	0,25	-
	G	0,56	0,69	0,21
	H	0,07	0,06	0,79

De um modo geral observa-se que para períodos de exposição prolongados a espectroscopia Mössbauer permite a separação das fases lepidocrocita e goetita, o que

não ocorreu para os estágios iniciais e consequentemente impediram a verificação de uma possível transformação de fases com o passar do tempo.

De forma semelhante, a já observada presença de hematita e magnetita proveniente das precipitações de material particulado sobre os cupons, e que podem ter se misturado aos produtos de corrosão, comprometem uma análise mais assertiva dos valores encontrados.

Desta maneira, isolando-se a hematita, não esperada como fase predominante dos produtos de corrosão para este ambiente, observa-se para os cupons expostos no pátio B a presença de magnetita e maghemita, fases esperadas em pequenas proporções e em ambientes marinhos. A presença da lepidocrocita e da goetita em iguais frações também sugerem a formação da pátina, corroborado, no caso do aço patinável, pelo indicador de habilidade de formação da pátina (α/γ^*) próximo de 0,5. Neste caso, quando este indicador é menor que 1, Kamimura et al. (2007) classificam a taxa de corrosão pela relação $(\beta+s) / \gamma^*$, onde β é a fração mássica correspondente à β -FeOOH, s corresponde ao somatório de Fe_3O_4 e γ - Fe_2O_3 e γ^* ao somatório dos mesmos acrescido da γ -FeOOH. Neste caso, aplicando esta relação, a taxa de corrosão fica classificada como inativa, onde a lepidocrocita deixa de se reduzir para formar a goetita, normalmente sob condições de baixa umidade.

Já para os cupons expostos na Usina 1, observa-se presença marcante de goetita, considerada fase estável na formação da pátina. Para o A242, possivelmente o processo corrosivo encontra-se em fase de desaceleração, visto que α/γ^* tende a valores extremamente elevados.

A representação gráfica, espectros, gerados a partir das análises realizadas por Espectroscopia Mössbauer estão dispostos no apêndice A.

3.4. Análise da perda de massa das amostras de aço

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de perda de massa são mostrados nas tabelas 3.4 e 3.5, e apresentam, respectivamente, as médias dos valores calculados para a perda de espessura e para a taxa de corrosão das amostras em questão. Disponível no apêndice B todo o banco de dados utilizado na obtenção das médias. Neste capítulo, optou-se por manter os resultados apresentados por Oliveira (2002), complementando-os com os resultados obtidos nesta etapa do estudo.

Em seu estágio inicial, o processo corrosivo bem como os valores observados para as amostras expostas na Usina 1 e no Pátio B concordam com a faixa de valores para a corrosão do aço exposto em ambiente marinho/industrial, conforme apresentado por Oliveira (2002), citando os autores Vianna e Dutra (1982) e Slater (1992).

Da mesma forma, analisando o estudo de Vianna e Dutra (1982) para o mesmo ambiente marinho/industrial, porém para tempos de exposição de 24 meses, as taxas de corrosão apresentadas para ambiente marinho, a 600m do mar, foram respectivamente de 0,0804 e 0,0242 mm/ano, para os aços carbono e patinável. Os resultados obtidos neste estudo diferem em valores absolutos, provavelmente devido às peculiaridades de cada ambiente, mas demonstram aderência quando comparados aos resultados obtidos com 27 meses de exposição para o Pátio B, cuja atmosfera é predominantemente marinha.

Segundo Gentil (1996, p. 55), o comportamento dos aços patináveis, em presença de atmosferas industriais contendo SO_2 , é melhor do que em atmosferas isentas deste poluente. Tal afirmação não foi comprovada neste experimento, uma vez que o aço patinável apresentou desempenho superior em atmosfera marinho-industrial com baixos teores de SO_2 . Observou-se uma grande similaridade entre os comportamentos dos aços, A242 e A36, quando em presença de atmosfera marinho-industrial com alta concentração de SO_2 , representado neste estudo pelos corpos-de-prova expostos no sítio Usina 1. Ao passo que para atmosfera marinho-industrial, denominado Pátio B, cuja

concentração de SO₂ é menor, a resistência ao processo corrosivo por parte do aço patinável foi bastante superior ao aço-carbono.

Tabela 3.4 – Perda de espessura em mm para as amostras testadas.

Tipo de aço	Local de exposição	Tempo de exposição (mês)							
		1,5	2	3	4	27	31	35	39,5
ASTM A36	Usina 1	0,025	0,034	0,047	0,056	0,288	0,288	0,308	0,268
	Pátio B	0,005	0,007	0,008	0,013	0,123	0,142	0,188	0,221
ASTM A242	Usina 1	0,023	0,030	0,036	0,047	0,175	0,182	0,185	0,238
	Pátio B	0,005	0,006	0,007	0,009	0,027	0,013	0,016	0,029

Tabela 3.5 – Taxa de corrosão em mm/ano para as a amostras testadas.

Tipo de aço	Local de exposição	Tempo de exposição (mês)							
		1,5	2	3	4	27	31	35	39,5
ASTM A36	Usina 1	0,200	0,210	0,190	0,170	0,129	0,112	0,106	0,082
	Pátio B	0,038	0,040	0,034	0,039	0,055	0,055	0,065	0,068
ASTM A242	Usina 1	0,190	0,180	0,140	0,140	0,078	0,071	0,064	0,073
	Pátio B	0,038	0,038	0,028	0,027	0,012	0,005	0,006	0,009

Os resultados dos cálculos da perda de espessura foram analisados pela regressão linear simples a partir da sua transformação logarítmica. A função

$$P = At^n \quad (3.3)$$

Onde P é dado em milímetros (mm), t em meses e A e n adimensionais, representam a perda de espessura em função do tempo.

Para os estágios iniciais, Oliveira (2002) demonstrou que o ajuste para uma expressão potencial é melhor que uma expressão linear.

A tabela 3.6 mostra os valores dos coeficientes **A** e **n**, da equação da perda de espessura em função do tempo, obtidos a partir dos resultados para os dois tipos de aço estudados nos respectivos locais de exposição.

Os maiores valores do coeficiente **A** foram obtidos para as amostras expostas na Usina 1 da Samarco, enquanto os menores valores foram obtidos para as amostras expostas no Pátio B. Estes resultados comprovam a diferença na agressividade dos ambientes em questão, sendo o primeiro um ambiente industrial costeiro com concentrações de SO₂ quatro vezes superior ao encontrado no segundo.

Tabela 3.6 – Coeficientes da equação da perda de espessura em função do tempo.

Aço	Local	Coeficiente A		Coeficiente n	
		4 meses	39 meses	4 meses	39 meses
ASTM A36	Usina 1	0,018	0,019	0,83	0,79
	Pátio B	0,003	0,003	0,95	1,16
ASTM A242	Usina 1	0,018	0,018	0,68	0,68
	Pátio B	0,004	0,005	0,62	0,36

Do ponto de vista temporal, quando o coeficiente A é analisado para 4 e 39 meses de exposição observa-se a manutenção dos valores, o que vem ratificar a representação deste coeficiente como medida da resistência à corrosão para a primeira unidade de tempo.

De forma semelhante aos valores observados no processo corrosivo, os maiores valores para o coeficiente **n** ocorreram nas amostras do aço-carbono A36 expostas no Pátio B para 4 e 35 meses. Isto denota que, nos primeiros meses de exposição, neste ambiente para este material, a perda de massa tem maior dependência em relação ao tempo. Enquanto que a ocorrência de valores de **n** superiores a um, como é o caso para 35 meses de exposição, pode também ser atribuída a valores elevados de temperatura e umidade relativa, conforme observado por Hou e Liang (1999).

Segundo Wang et al. (1997) **n** é maior que 0,5 se a corrosão for mais rápida que o processo de difusão, desde que os produtos de corrosão sofram remoção por erosão,

dissolução, etc. É o que ocorre para ambos os aços, tanto no estágio inicial quanto na exposição prolongada, expostos na Usina 1. Indicação desta natureza é característica de uma região mais agressiva.

Entretanto, o A242 exposto no Pátio B, não apresentou comportamento semelhante ao observado nos primeiros meses de exposição. Segundo Wang et al.(1997), o valor de n é menor que 0,5 devido a um decréscimo no coeficiente de difusão, pois a camada de óxido/hidróxido torna-se mais compacta com o tempo, diferentemente do que ocorrera nos primeiros meses de exposição. Esta teoria vem confirmar uma possível estabilização ou inatividade na formação da pátina do A242 para atmosfera marinha levemente poluída.

Por fim, o coeficiente n é normalmente igual a 0,5 se a corrosão for controlada por um processo difusivo ideal, conclui Wang et al (1997).

O comportamento descrito justifica os valores encontrados, pois como o período de exposição foi suficientemente longo houve tempo para a formação de camadas muito compactas e aderentes, principalmente para o aço patinável exposto em atmosfera marinha com baixa concentração de SO_2 .

Os menores valores do coeficiente n ocorreram para as amostras de aço ASTM A242, fato que demonstra a maior resistência deste tipo de aço à corrosão quando comparado ao aço ASTM A36. Os baixos valores de n para o aço ASTM A242 mostram a sua tendência para atingir menores valores de perda de espessura para tempos de exposição prolongados.

Em termos de perda de espessura, observa-se o comportamento diferenciado das amostras de A36 e A242 entre si e para ambos os sítios. A figura 3.8 apresenta os resultados obtidos nas amostras expostas no Pátio B, cujo ambiente se caracteriza pela menor presença de SO_2 .

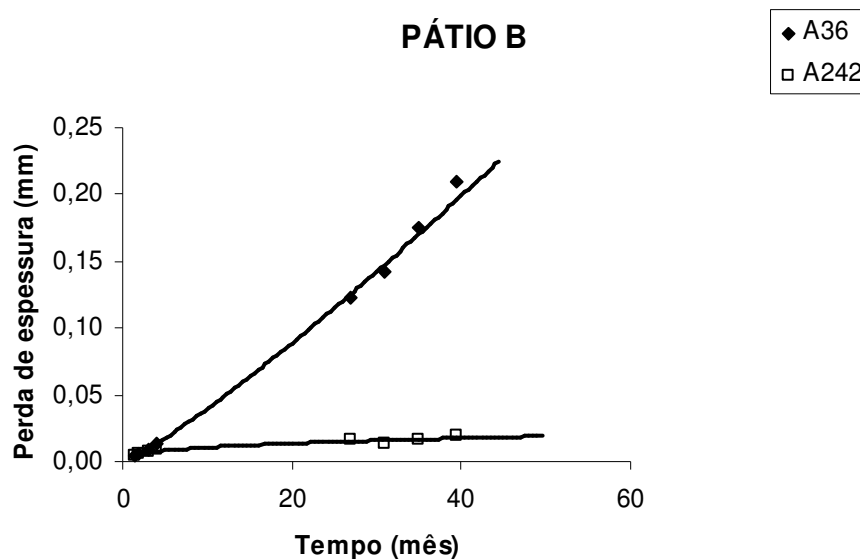


Figura 3.8 – Perda de espessura em função do tempo para as amostras expostas no Pátio B da Samarco Mineração S/A

Já em seus estágios iniciais, a cinética da corrosão apresentava-se diferenciada para os tipos de materiais estudados. Com o passar do tempo, esta diferença tornou-se mais evidente.

Nota-se a atividade crescente do processo corrosivo do aço A36. Através da análise dos produtos de corrosão por espectroscopia Mössbauer descrita no capítulo anterior, observou-se a presença de lepidocrocita simultaneamente a goetita e maghemita, o que indica que a oxidação evolui para formação das camadas superficiais mais densas de óxidos com conseqüente redução gradativa da taxa de corrosão, porém, induzida pela inclinação apresentada pela curva gráfica o processo corrosivo ainda encontra-se instável para este material.

Já as amostras de A242, desde os primeiros meses de exposição, apresentaram uma boa adaptação ao ambiente em questão. Nas condições ambientais apresentadas, os valores de perda de massa total deste tipo de material demonstram uma boa resistência à corrosão, perdendo em média 1,7% em peso, sob a forma de óxidos do produto de corrosão após os 39 meses de estudo. As amostras de A36 perderam em média 14,3% em peso.

O comportamento das amostras expostas na região da Usina 1 de pelotização da Samarco, sob condições mais severas de poluição, principalmente por SO₂, confirmam a maior agressividade do ambiente. Diferentemente dos espécimes expostos no Pátio B, as perdas de massa e espessura e conseqüentemente as taxas de corrosão, foram superiores neste sítio, principalmente para o A242.

Conforme observado na figura 3.9, a perda de espessura sofrida pelo A242 exposto na Usina 1 se equivale a perda de espessura sofrida pelo A36 exposto no Pátio B. Porém as fases óxidas presentes em seu produto de corrosão indicam uma desaceleração do processo corrosivo, já que a goetita é considerada uma fase mais estável e compacta e que pela teoria apresentada por Kamimura et al. (2006) a razão mássica (α/γ^*) – razão das frações obtidas de αFeOOH e γFeOOH e demais constituintes, que pode ser considerada um indicador da habilidade de proteção da pátina formada a partir da oxidação do A242, é maior do que 1, indica que o processo corrosivo pode estar em desaceleração. E à medida que este índice vai crescendo não são mais observadas taxas significativas de corrosão no metal.

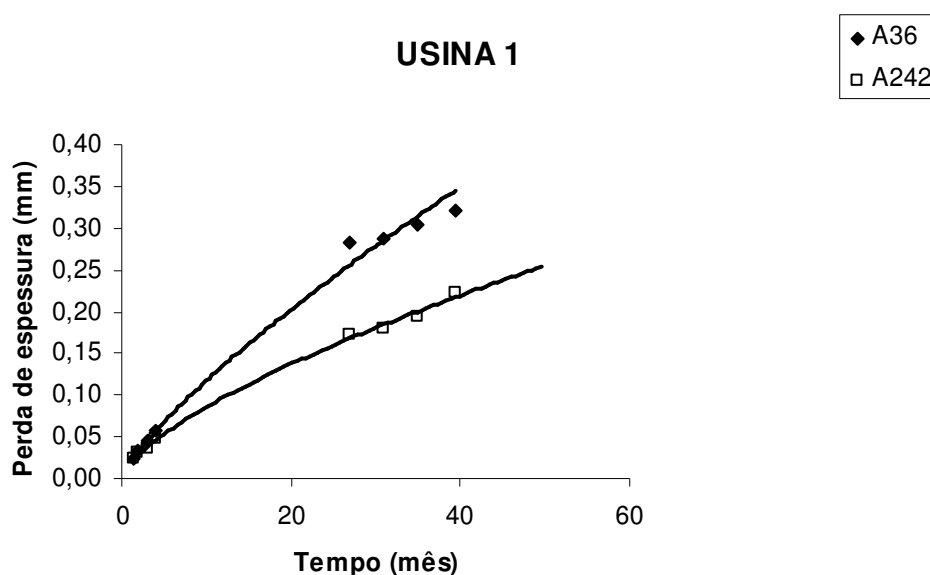


Figura 3.9 – Perda de espessura em função do tempo para as amostras expostas na Usina 1.

Já o aço-carbono A36, sofreu a maior perda de massa desta fase do estudo. Após 39 meses exposto, perdeu aproximadamente 20% de sua massa inicial. Analisando a curva “Perda de Espessura X Tempo” para este material, apesar de valores absolutos maiores que os demais materiais e ambientes, observamos um coeficiente angular menor, o que pode representar uma tendência de estabilidade do processo corrosivo. Entretanto, quando verificamos os produtos de corrosão gerados pelas camadas superficiais oxidadas, notamos ainda a presença marcante de lepidocrocita. Segundo o capítulo anterior, a presença deste hidróxido caracteriza a fase inicial de um processo corrosivo, que para este caso, pode indicar como sendo um comportamento do aço para este ambiente. Ou seja, a agressividade do ambiente promove uma ciclagem do processo corrosivo, onde as camadas superficiais não se mantêm suficientemente compactas e aderidas ao metal-base, permitindo a penetração da umidade e, por conseguinte a formação de uma nova frente de oxidação.

4.0 CONCLUSÃO

Os resultados encontrados neste estudo comprovaram a fundamentação teórica de algumas condições adotadas anteriormente e também a forte interação dos resultados encontrados com as condições ambientais de cada sítio, principalmente com relação aos poluentes presentes.

Em 2001, ano de exposição dos cupons nos dois sítios, equipamentos de monitoramento ambiental foram instalados e por 4 meses monitoram os ambientes em questão. Oliveira (2002), de posse destes resultados, comprovou que somente as concentrações de SO_2 apresentaram significância estatística na cinética da corrosão. Após 39 meses, de posse do banco de dados ambientais da Samarco Mineração S/A de 2001 a 2004, foi possível desenvolver um mapeamento do gradiente de concentração de SO_2 para região e comprovar que os resultados obtidos convergiram para esta afirmação.

Apesar da proximidade de 1,5 km, a cinética da corrosão foi diferente para os dois sítios de exposição. Os resultados do mapeamento ambiental, da análise de perda de massa e da espectroscopia Mössbauer mostraram que para períodos longos de exposição em ambientes ricos em SO_2 a cinética da corrosão se mantém instável, conferindo aos aços maior degradação e perda mais rápida de suas propriedades mecânicas.

Ficou comprovado que o aço patinável apresenta propriedades diferenciadas quanto à cinética da corrosão para ambos os ambientes. Sendo mais evidente sua eficácia quando exposto em atmosferas pouco concentradas de SO_2 . Sua utilização em atmosferas ricas em SO_2 pode ser desaconselhável, pelo menos em aplicações com material sem proteção, recobrimento, etc.

Economicamente, o A242, com custo duas vezes maior que o aço-carbono comum, apresentou-se viável para aplicações em projetos industriais da Samarco Mineração S/A para regiões de baixa concentração de SO_2 , já que apresentou uma perda de massa de um sexto ao apresentado pelo A36.

5.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como a variação de possibilidades de seleção dos aços para as mais variadas aplicações de engenharia vai além das conclusões deste estudo, a seguir são sugeridas outras linhas de pesquisa para o mesmo sítio:

- 1) Avaliação do comportamento do aço patinável para tempos superiores a 5 anos em atmosfera rica em SO_2 para constatação de provável redução dos coeficientes n ($<0,5$)
- 2) Avaliação econômica da utilização do A242 em relação ao uso do aço-carbono protegido (pintura) e galvanização por eletro-deposição para longos períodos de exposição.
- 3) Confrontação das teorias de Kamimura et al. e do coeficiente n da equação potencial como indicador de habilidade de proteção do aço patinável.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, Z.; ALLAM, I.M.; ABDUL ALEEM, B.J. Effect of environmental factors on the atmospheric corrosion of mild steel in aggressive sea coastal environment. **Journal Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 47, n° 4, p. 215-226, 2000.

AMBLER, H. R.; BAIN, A. J. Corrosion of metals in the tropics. **Journal of Applied Chemistry**, v. 5, p. 437-467, 1955.

AMERICAN STANDARD FOR TESTING MATERIALS. **Standard practice for recording data from atmospheric corrosion tests of metallic-coated steel specimens: G 33-88**. Philadelphia, 1993.

AMERICAN STANDARD FOR TESTING MATERIALS. **Standard practice for characterization of atmospheric test sites: G92-86**. Philadelphia, 1994.

AMERICAN STANDARD FOR TESTING MATERIALS. **Standard guide for applying statistics to analysis of corrosion data: G16-93**. Philadelphia, 1993.

ANTUNES, R. A., COSTA, I. Caracterização de produtos de corrosão de aço-carbono e aço patinável submetidos a ensaio acelerado de corrosão e ensaio de intemperismo. **6º CONTEQ**, 2002

AOKI, I. V. Técnicas de análise de superfícies na caracterização de produtos de corrosão sobre metais. **Congresso Latino-americano de Corrosão**, 2006.

ARROYAVE, C.; LOPEZ, F. A.; MORCILLO, M. The early atmospheric corrosion stages of carbon steel in acid fogs. **Corrosion Science**, v. 37, n. 11, p. 1751-1761, 1995.

ASAMI, K., KIKUCHI, M. In-depth distribution of rusts on a plain carbon steel and weathering steel exposed to coastal-industrial atmosphere for 17 years **Corrosion Science**, v. 45, p. 2671-2688, 2003

COOK, D. C. Spectroscopic identification of protective and non-protective corrosion coatings on steel structures in marine environments. **Corrosion Science**, v. 47, p. 2550-2570, 2005.

COOK, D. C., VAN ORDEN, A. C., CARPIO, J. J. e OH, S. J. Atmospheric corrosion in the Gulf of Mexico. **Hyperfine interactions**, v.113, p. 319-329, 1998.

COOK, D. C., OH, S. J. e TOWNSEND, H. E. The protective layer formed on steels after long-term atmospheric exposure. **NACE International – Corrosion 98** – paper n°343, 1998.

CORVO, F.; BETANCOURT, N.; MENDOZA, A. The influence of airborne salinity on the atmospheric corrosion of steel. **Corrosion Science**, v. 37, n. 12, p. 1889-1901, 1995.

CORVO, F., HACES, C., BETANCOURT, N., MALDONADO, L., VÉLEVA, L., ECHEVERRIA, M., DE RINCÓN, O. T. e RINCÓN, A. Atmospheric corrosivity in the Caribbean area. **Corrosion Science**, v. 39, p. 823-833, 1997.

CZAKÓ-NAGY, I.; VÉRTES, A. Mössbauer spectroscopy as an analytical tool. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 7, n. 8, 305-310, 1988.

DELIYANNI, E. A. et al. Akaganéite-type β -FeO(OH) nanocrystals: preparation and characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 42, p. 49-57, 2001.

ERICSSON, R. The influence of sodium chloride on the atmospheric corrosion of steel. **Werkstoffe und Korrosion**, v.29, p. 400-403, 1978.

EVANS, U. R.; TAYLOR, C. A. J. Mechanism of atmospheric rusting. **Corrosion Science**, v. 12, p. 227-246, 1972.

FELIU, S.; MORCILLO, M.; FELIU JÚNIOR., S. The prediction of atmospheric corrosion from meteorological and pollution parameters: I annual corrosion. **Corrosion Science**, v. 34, n. 3, p. 403-414, 1993.

GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e Sua Caracterização**. 1^a. ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos editora S/A, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos editora S/A, 1996.

GRIFFIN, R. B. Marine atmospheres. **ASM Handbook**, v. 13, p. 902-906, 1992.

HARA, S., KAMIMURA, T., MIYUKI, H., YAMASHITA, M. Taxonomy for protective ability of rust layer using its composition formed on weathering steel bridge **Corrosion Science**, v.49, p.1131-1142, 2007.

HENRIKSEN, J. F. The distribution of NaCl on Fe during atmospheric corrosion. **Corrosion Science**, v. 9, p. 573-576, 1969.

HOU, W.; LIANG, C. Eight-year atmospheric corrosion exposure of steels in China. **Corrosion**, Houston, v. 55, n. 1, p. 65-73, 1999.

JAÉN, J. A.; FERNÁNDEZ, B. Mössbauer spectroscopy study of steel corrosion in a tropical marine atmosphere. **Electrochimica Acta.**, v. 34, n. 6, p. 885-886, 1989.

KLINGELHÖFER, G. et al. Characterization of iron phases in particulate matter using a portable Mössbauer spectrometer (MIMOS II). In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE DO AR EM CENTROS URBANOS INDUSTRIALIZADOS, 1., 2002, Vitória.

KAMIMURA, T., HARA, S., MIYUKI, H., YAMASHITA, M. e UCHIDA, H. Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments. **Corrosion Science**, v.48, p.2799-2812, 2007.

KNESE, K. et al. Mössbauer effect study of the β -FeOOH to α -Fe₂O₃ phase transformation. **Hyperfine Interactions**, v. 94, p. 1999-2004, 1994.

KUCERA, W.; MATSSON, E. Atmospheric corrosion. In: MANSFELD, F. **Corrosion Mechanisms**, New York: Marcel Dekker Inc, 1987.

LANDOLT, D. **Corrosion et chimie de surfaces des métaux, traité des matériaux**, v. 12, p.299-330, 1997.

LEUENBERGER-MINGER, A. U. et al. Dose-response functions for weathering steel, copper and zinc obtained from a four-year exposure programme in Switzerland. **Corrosion Science**, v. 44, p. 675-687, 2002.

LORENZ, W. J. Anodic dissolution of iron group metals. In: MANSFELD, F. **Corrosion Mechanisms**, New York: Marcel Dekker Inc, 1987.

MARCO, J. F. et al. The corrosion of weathering steel by SO₂ polluted atmospheres at its very early stages. **Hyperfine Interactions**, v. 57, p. 1991-1996, 1990.

MARCO, J. F., GRACIA, M., GANCEDO, J. R., MARTIN-LUENGO, M. A. e JOSEPH, G. Characterization of the corrosion products formed on carbon steel after exposure to the open atmosphere in the Antarctic and Easter Island. **Corrosion Science**, v. 42, p. 753-771, 2000.

MENDOZA, A. R.; CORVO, F. Outdoor and indoor atmospheric corrosion of carbon steel. **Corrosion Science**, v. 41, p. 75-86, 1999.

MIRANDA, L. R. La Corrosion Atmospherique des Aciers Patinables en Atmospheres Sulfureuses. 247 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Materiais e Metalurgia) – Université Libre de Bruxelles, U.L.B., Bélgica, 1974

MONEY, K. L. Corrosion testing in the atmosphere. **ASM Handbook**, v. 13, p. 204-207, 1992.

MORALES, A. L. et al. Mossbauer study on the combined effect of SO_4^{2-} and Cl^- ions on the corrosion of low carbon steel. **Hyperfine Interactions: Proceedings of the fifth Latin American Conference on Applications of Mössbauer Effect**, v. 2, p. 143-148, 1997.

MORCILLO, M. et al. Effect of marine aerosol on atmospheric corrosion. **Materials Performance**, April, p. 72-77, 1999.

OH, S. J.; COOK, D. C.; TOWNSEND, H. E. Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments. **Corrosion Science**, v. 41, p. 1687-1702, 1999.

OH, S. J.; COOK, D. C. Mössbauer effect determination of relative recoilless fractions for iron oxides. **Journal of Applied Physics**, v. 85, nº 1 p. 329-332, 1999.

OLIVEIRA, L. S. Análise dos estágios iniciais da corrosão do aço-carbono e aço patinável expostos em ambiente marinho-industrial e rural. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2002.

PANNONI, F. D. História, Comportamento e Usos dos Aços Patináveis na Engenharia Estrutural Brasileira **59º Congresso Anual da ABM** p. 678-689, 2004

RODRÍGUEZ, J. J. S. et al. XRD and SEM studies of the layer of corrosion products for carbon steel in various different environments in the province of Las Palmas (The Canary Islands, Spain). **Corrosion science**, v. 44, p. 2425-2438, 2002.

SLATER, J. E. Corrosion in structures. **ASM Handbook**, v. 13, p. 1299-1310, 1992.

SOUZA JÚNIOR, P. A. Análise da corrosão atmosférica e de seus produtos em áreas de influência direta da Aracruz Celulose. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2000.

TORIBIO, N. M. Estudo das características intrínsecas dos concentrados do minério de ferro do Complexo Alegria. 2001. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) – Redemat – UFOP – CETEC – UEMG, Ouro Preto, 2001.

VÉRTES, A.; CZAKÓ-NAGY, I. Mössbauer spectroscopy and its application to corrosion studies. **Electrochimica Acta**, v. 34, n. 6, p. 721-758, 1989.

VIANNA, R. O.; DUTRA, A. C. Ensaios de corrosão atmosférica no Brasil. **Boletim Técnico da Petrobrás**, Rio de Janeiro, v. 25, p. 52-60, 1982.

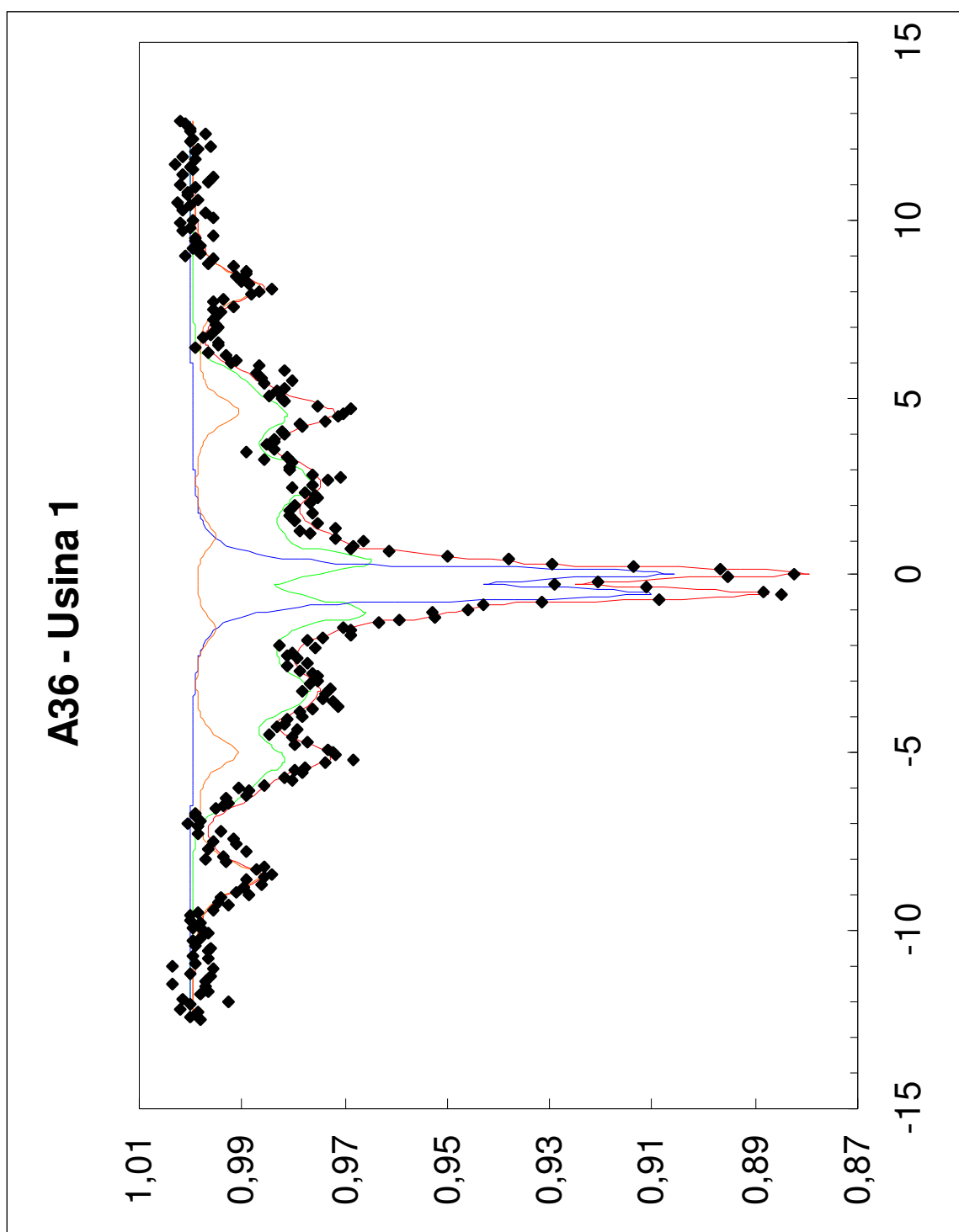
VOGEL, A. **Análise inorgânica quantitativa**. 4 ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1981.

WANG, J. H., WEI, F. I., CHANG, Y. S. e SHIH, H. C. The corrosion mechanism of carbon steel and weathering steel in SO₂ polluted atmospheres. **Materials Chemistry and Physics**. v. 47, p. 1-8, 1997.

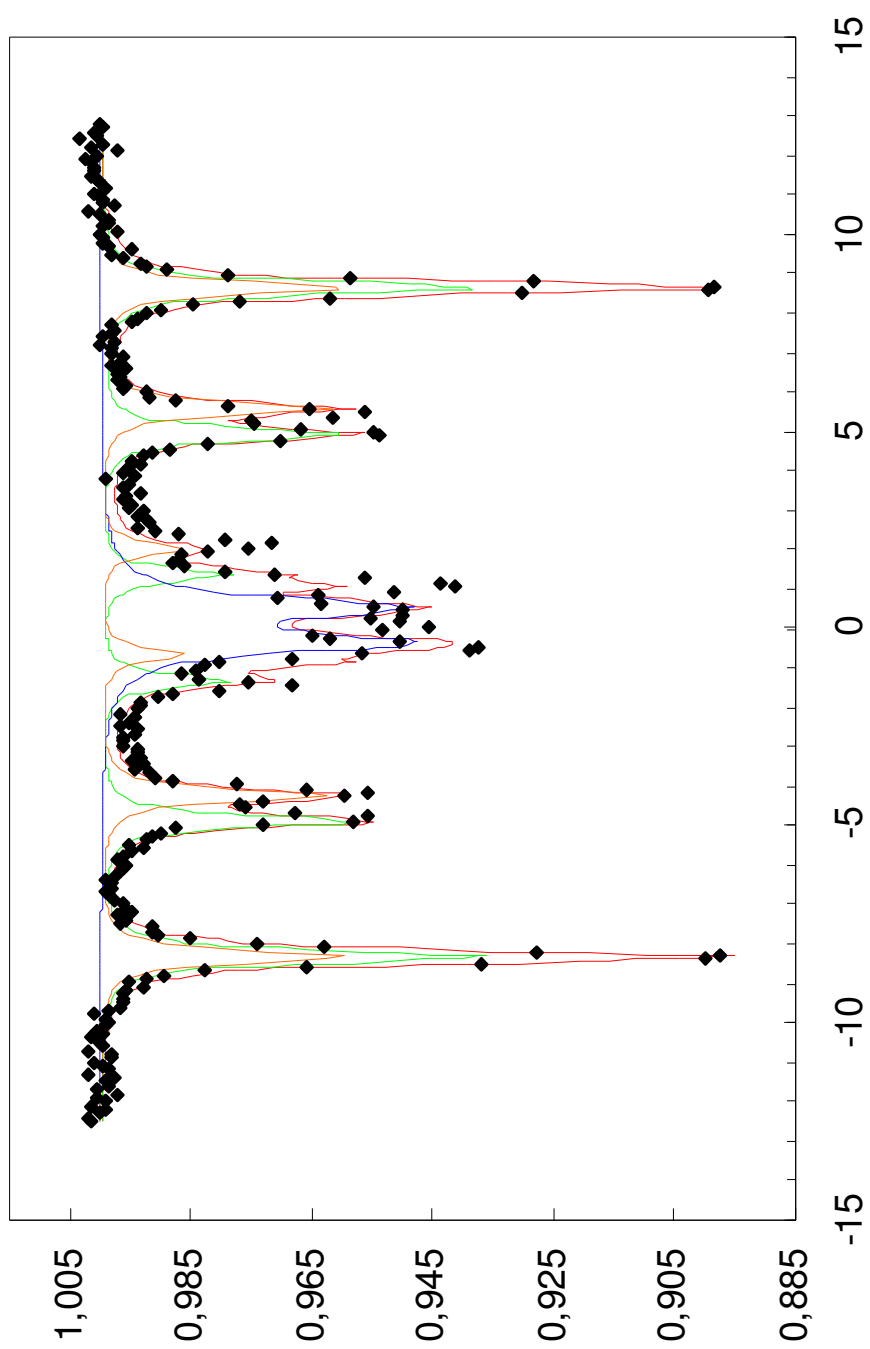
XU, N. et. al. Laboratory observation of dew formation at an early stage of atmospheric corrosion of metals. **Corrosion science**, v. 44, p. 163-170, 2002.

ZHANG, Q. C. WU, J. S., WANG, J. J., ZHENG, W. L., CHEN, J. G. e LI, A. B. Corrosion behavior of weathering steel in marine atmosphere. **Materials Chemistry and Physics**. v. 77, p. 603-608, 2002.

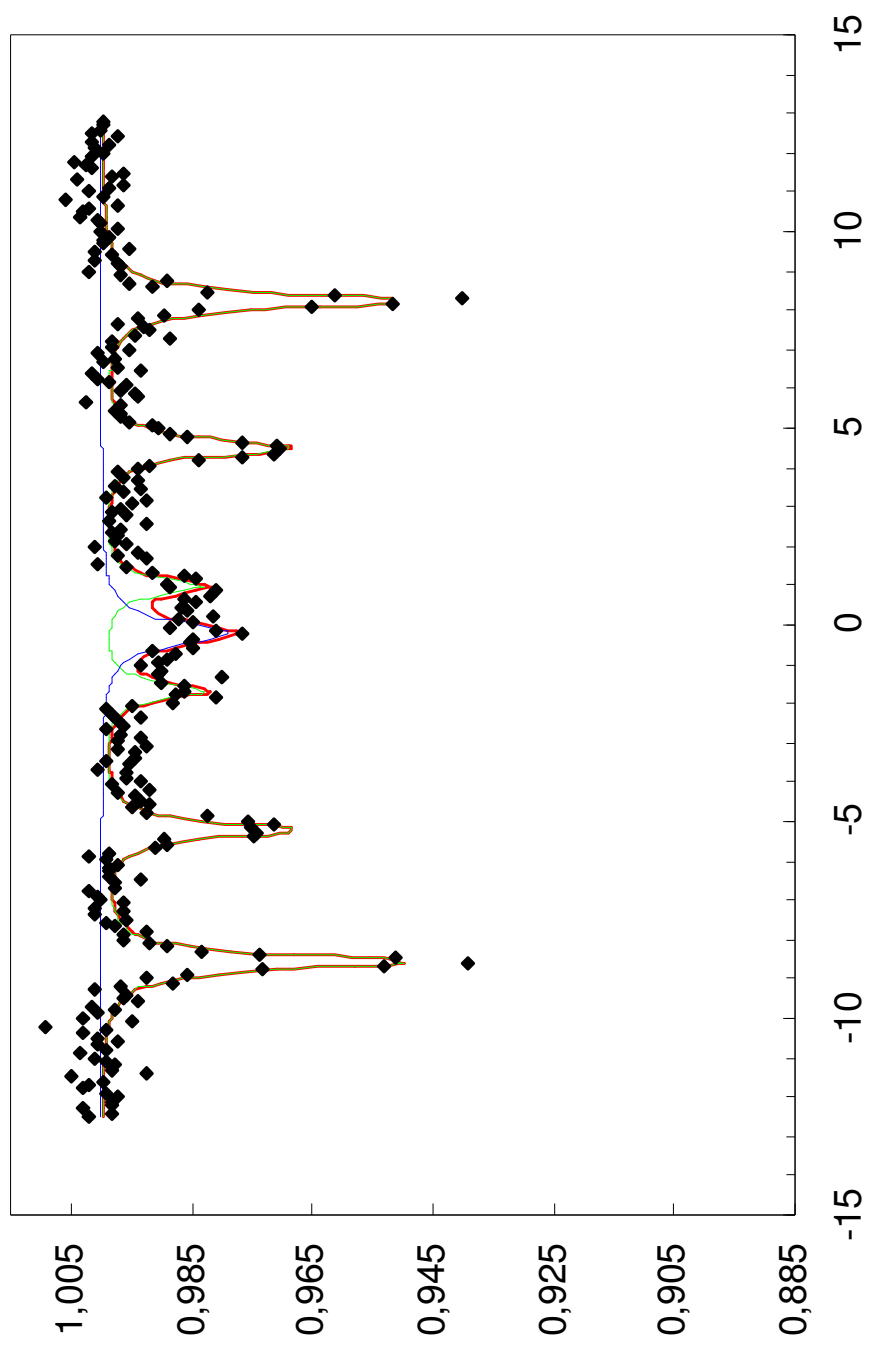
Apêndice A

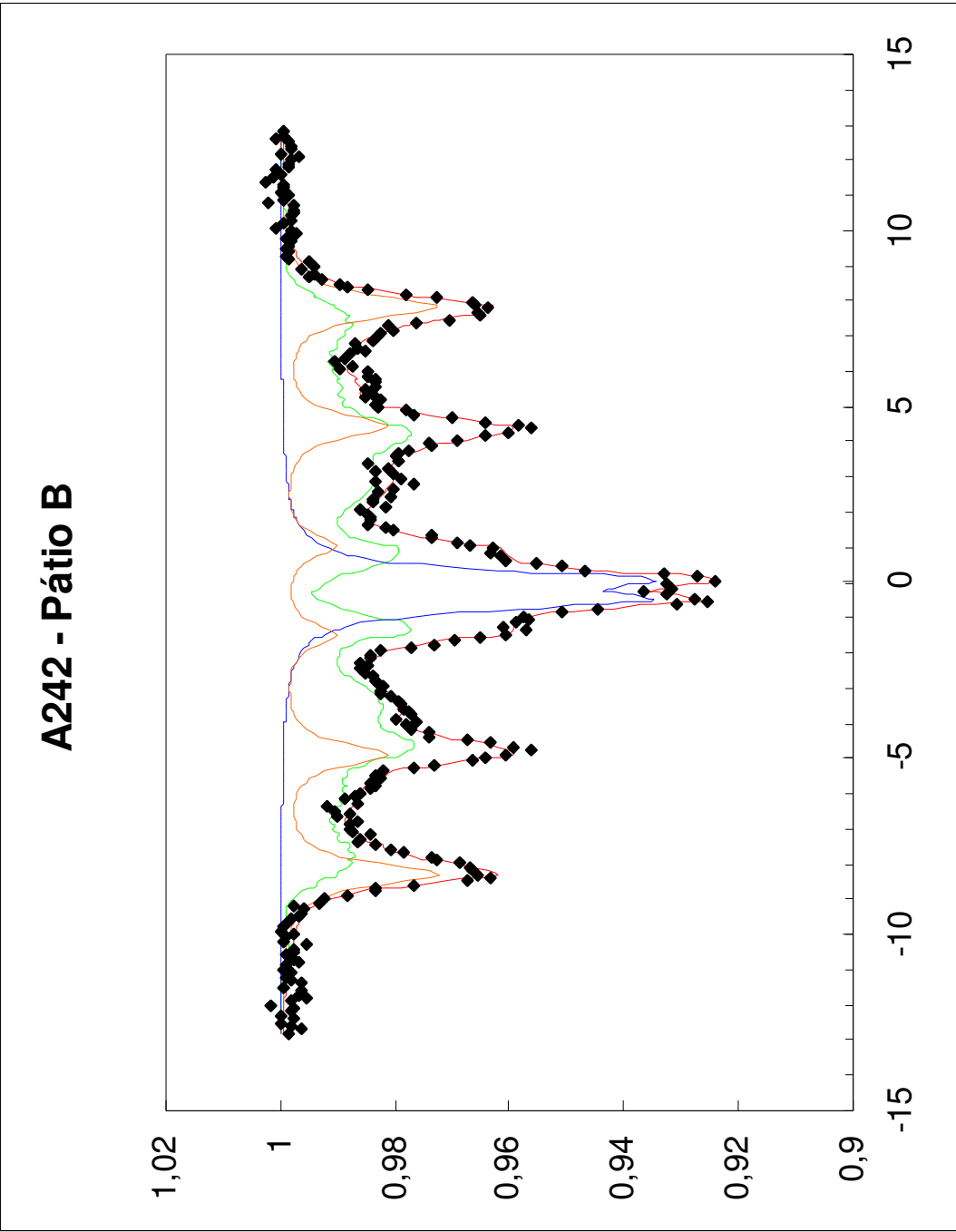


A36 - Pátio B



A242 - Usina 1





Apêndice B

