



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

VALÉRIA SOUSA DOS SANTOS

ESTUDO DA CORROSÃO ATMOSFÉRICA DOS AÇOS PATINÁVEIS E AÇO
CARBONO EXPOSTOS EM SITE DE UMA TERMELÉTRICA NO CEARÁ

FORTALEZA

2020

VALÉRIA SOUSA DOS SANTOS

ESTUDO DA CORROSÃO ATMOSFÉRICA DOS AÇOS PATINÁVEIS E AÇO
CARBONO EXPOSTOS EM SITE DE UMA TERMELÉTRICA NO CEARÁ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.
Área de concentração: Degradação de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

FORTALEZA

2020

VALÉRIA SOUSA DOS SANTOS

ESTUDO DA CORROSÃO ATMOSFÉRICA DOS AÇOS PATINÁVEIS E AÇO CARBONO EXPOSTOS EM SITE DE UMA TERMELÉTRICA NO CEARÁ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Degradação de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Walney Silva Araújo (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Ricardo Emílio F. Quevedo Nogueira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente
Instituto Federal do Ceará (IFC)

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S239e Santos, Valéria.
Estudo da corrosão atmosférica dos aços patináveis e aço carbono expostos em site de uma termelétrica no Ceará. / Valéria Santos. – 2020.
85 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2020.
Orientação: Prof. Dr. Walney da Silva Araújo.
1. Corrosão atmosférica; 2. Aços patináveis; 3. Materiais metálicos; 4. Perda de massa. I. Título.
CDD 620.11
-

A Deus, aos meus pais, Francisco José e Francisca Pereira, minha irmã, Maria das Graças e meus sobrinhos, Emanuel Ravi e João Felipe, por todo o amor, apoio e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me concedido força, saúde e disposição para a realização deste grande sonho, profissional e pessoal.

A Termelétrica do Pecém, e a Caps pelo o apoio financeiro.

Ao Prof. Dr. Walney Araújo, por ter aceitado o desafio de encarar a realização desse projeto pelo seu apoio, ajuda, orientação, dedicação e paciência.

Aos meus colegas do Laboratório de Pesquisa e Corrosão (LPC), por todas parcerias e amizade.

Aos meus colegas do Laboratório de raios X, (LRX) por toda o incentivo, ensinamentos e lealdade.

Ao Prof. José Marcos Sasaki, por a oportunidade de trabalho nos projetos dentro da universidade e pela a experiências no âmbito profissional e pessoal. Também pelos ensinamentos relacionados a moral e a ética.

Aos professores do programa de Pós-Graduação que tanto me incentivaram a chegar até aqui. Meus sinceros agradecimentos.

À amiga Aldecira Gadelha, pelas conversas e direcionamento na escrita dessa dissertação.

À amiga Úrsula Cid Pereira, por todo o apoio, ensinamentos e orientação.

Ao meu amigo Nelcione Carvalho, pela orientação na parte experimental e na interpretação dos resultados desse trabalho.

À Amiga Jussara Rocha, pelos os ensinamentos nas aulas de cálculos, pela sua parceria, fidelidade, paciência e cuidado.

Ao Amigo Antonio Uilson Alves da Silva, por toda a ajuda na escrita e interpretação dos resultados e orientação do trabalho.

RESUMO

Os aços patináveis são ligas com propriedades anticorrosivas por desenvolverem, ao longo do tempo, uma camada de óxido compacta e pouco porosa capaz de diminuir a degradação do substrato. Ainda assim, o material não está livre da corrosão, sendo o processo complexo e sujeito à ação do intemperismo e contaminantes presentes na atmosfera. Na tentativa de compreender a ação dos contaminantes frente aos aços patináveis (USI-SAC 350M aço experimental com resistência extra à corrosão atmosférica marinha, e USI-SAC 350), aço carbono (ASTM A36), pesquisas de corrosão foram feitas a fim de caracterizar, classificar e mapear a corrosividade na usina termelétrica, localizada no litoral do Ceará, utilizando uma metodologia baseada na implantação de seis estações de corrosão atmosférica (ECAs). Para isto, os referidos materiais foram avaliados mensalmente quanto à perda de massa. Adicionalmente, os produtos de corrosão foram caracterizados por meio de difração de raios-x, fluorescência de raios-x e microscopia eletrônica de varredura. Os valores encontrados são resultados para a classificação da corrosividade da atmosfera estudada e auxiliaram no entendimento das análises de perda de massa dos materiais estudados. Foi constatado, que para o aço carbono, o ambiente está enquadrado em C5 (145 $\mu\text{m}/\text{ano}$), e os aços patináveis USISAC 350M e USISAC 300 tiveram taxas de corrosão médias de 18 $\mu\text{m}/\text{ano}$ e 14 $\mu\text{m}/\text{ano}$, respectivamente, indicativo de classificação C2. Esse resultado mostrou um desempenho equivalente dos dois aços patináveis investigados e resistência à corrosão superior ao aço carbono.

Palavras-chave: Corrosão atmosférica; aços patináveis; materiais metálicos; perda de massa.

ABSTRACT

Weathering steels are alloys with anti-corrosion properties, that develop over time a compact and low porous oxide layer, which can decrease substrate degradation. Still, the material is not free from corrosion, and the complex process and subject to the action of weathering and contaminants in the atmosphere. In an attempt to understand the action of contaminants compared to the weathering steels (USI-SAC 350M, experimental steel with extra resistance to the marine atmospheric corrosion and USI-SAC 300), carbon steel (ASTM A36), searches corrosion were made to characterize, classify, and map the corrosivity in the thermoelectric plant, located on the coast of Ceará, using a methodology based on the implementation of six atmospheric corrosion stations (ECAs). For this, these materials were evaluated monthly for mass loss. Additionally, the corrosion products were characterized by x-ray diffraction, x-ray fluorescence and scanning electron microscopy. The values found are results for the corrosivity classification of the studied atmosphere and helped in the understanding of the mass loss analysis of the studied materials. It was found that for carbon steel, the environment is framed at C5 ($145 \mu\text{m} / \text{yr}$), and the US-ISAC 350M and USI-SAC 300M weathering steels had average corrosion rates of $18 \mu\text{m} / \text{yr}$ and $14 \mu\text{m} / \text{yr}$, respectively, indicating classification C2. This result showed an equivalent performance of the two investigated weathering steels and higher corrosion resistance than carbon steel.

Keywords: Atmospheric corrosion; weathering steels; metal materials; weight loss.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Demonstração da taxa de corrosão em função da umidade relativa do ar.....	20
Figura 2 - Variáveis do processo de corrosão atmosférica.....	21
Figura 3 - Perda de espessura do aço patinável e do aço-carbono x tempo de exposição.....	29
Figura 4 - Fluxograma de procedimentos metodológicos da pesquisa.....	31
Figura 5 - Área geográfica da Termelétrica Energia Pecém	32
Figura 6 - Estação de corrosão atmosférica no Campus do Pici (UFC).....	33
Figura 7 - Estações de Corrosão (EC) atmosférica na usina Termelétrica: a) EC 1- Entre torres de resfriamento 1 e 2, b) EC 2 - Escada próximo a caldeira 1, c) EC 3 – Próximo a Turbina, d) EC 4 Prédio ADM, e) EC 5 - Esteira de Carvão, f) EC 6 - Torre de resfriamento 3	34
Figura 8 - Vela coletora de cloretos e suporte da vela.....	35
Figura 9 - Vela coletora de cloretos e suporte da vela.....	37
Figura 10 - Vela coletora de cloretos e suporte da vela.....	39
Figura 11- Sistema eletroquímico	43
Figura 12 - Curvas de precipitação acumulada representando valores médios mensais obtidos entre de janeiro 2017 a abril 2018 para o município de São Gonçalo do Amarante – Ce.....	44
Figura 13 - Curvas de temperatura representando valores médios mensais obtidos entre de janeiro 2017 a abril 2018 para a localidade de São Gonçalo do Amarante - Ce ...	44
Figura 14 - Curvas de velocidade dos ventos representando valores médios mensais obtidos entre de janeiro 2017 a abril 2018 para a localidade de São Gonçalo do Amarante - Ce.....	45
Figura 15 - Curvas de umidade relativa representando valores médios mensais obtidos entre de janeiro 2017 a abril 2018 para a localidade de São Gonçalo do Amarante - Ce	46
Figura 16 - A) Teores médios de cloretos atmosféricos para cada eca durante o período estudado; B) Desvio padrão das medidas.	48
Figura 17 - Monitoramento dos teores de cloretos atmosféricos para as eca do site da termoeletrica, durante o período estudado.....	49
Figura 18 - Mapa do teor medio de deposição de CLORETOS da região da Termoeletrica. Os valores listados estão em miligramas de Cl^- /m ² .dia	50
Figura 19 - A) Teores médios de sulfatos atmosféricos para cada ECA, durante o período estudado e o B) Desvio padrão das medidas	53

Figura 20 - Monitoramento dos teores de sulfatos (SO ₂ /m ² dia) atmosféricos para as eca do site da termoelétrica, durante o período estudado	54
Figura 21 - Mapa da taxa média de sulfatação da região da Termoelétrica. Os valores listados estão em miligramas de SO ₂ /m ² .dia	55
Figura 22 - A) Teores médios de partículas sedimentáveis atmosféricas para cada eca, durante o período estudado e o B) Desvio padrão das medidas	57
Figura 23 - Monitoramento dos teores de partículas sedimentáveis (g/cm ²) atmosférico para as eca do site da termoelétrica, durante o período estudado.....	58
Figura 24 - Mapado índice de partículas sedimentáveis da região da Termoelétrica. Os valores listados estão em g/cm ² 30 DIAS.....	59
Figura 25 - Aspecto superficial dos corpos de prova do Aço ASTM A36 durante a exposição atmosférica marinha industrial do complexo Termelétrico EDP/ENEVA a) 1º Mês e b) 19ºMês.....	61
Figura 26 - Aspecto superficial dos corpos de prova do aço patinável USI-SAC 300 e USI-SAC 350M durante a exposição atmosférica marinha industrial no Pecém-Ce. a) USI-SAC 300, 1º Mês; b) USI-SAC 300, 19º Mês; c) USI-SAC 350, 1º Mês e d) USI-SAC 350, 19º Mês	62
Figura 27 - Perda de massa de materiais metálicos nas estações de corrosão A) Eca 1, B) Eca 2 e C) Eca 3 instaladas na usina termoletrica do Pecém, durante 19 meses.....	64
Figura 28 - Perda de massa de materiais metálicos nas estações de corrosão A) Eca 4, B) Eca 5 e C) Eca 6 instaladas na usina termoletrica do Pecém, durante 19 meses.....	65
Figura 29 - Difratomia de Raios X nos aços expostos em atmosfera industrial e marinha durante 120 dias. a) Aço carbono ASTM A36; b) USI-SAC 300 - Estação 01; (c) USI-SAC 300 – Estação 06 e d) USI-SAC 350M – Estação 06.....	66
Figura 30 - Difratomia de Raios X nos aços expostos em atmosfera industrial e marinha expostos por 570 dias: A) Aço carbono ASTM A36; B) USI-SAC 300 - Estação 01; C) USI-SAC 300 – Estação 06; (D) USI-SAC 350 – Estação 06.....	69
Figura 31 - Morfologia da superfície da amostra de aço carbono ASTM A36, exposta na estação atmosférica 06 após 570 dias: a) 10µm e b) 50µm.....	72
Figura 32 - Morfologia da superfície da amostra de aço patinável, exposta na estação atmosférica 06 após 570 dias: a) USI-SAC 300, 02µm; b) USI-SAC 300, 10µm; c) USI-SAC 350M, 10µm e d) USI-SAC 350M, 10µm.	73

Figura 33 - Potencial de circuito aberto em solução 0.6M de NaCl para exposição em atmosfera da Estação da UFC durante 5 semanas: A) material sem oxido, B) aço carbono A36, C) USI-SAC 300 e D) USI-SAC 350M.....	74
Figura 34 - Potencial de circuito aberto em solução 0.6M de NaCl para exposição em atmosfera da Estação da UFC durante 5 semanas: A) 1ª semana, B) 2ª semana, C) 3ª semana e D) 5ª semana	75
Figura 35 - Diagrama de Bode da espectrometria de impedância eletroquímica do aço carbono A36 durante exposição em 5 semanas em estação de corrosão ensaiadas em NaCl 0,6M.....	76
Figura 36 - Diagrama de Bode da espectrometria de impedância eletroquímica do aço patinável USI-SAC 300 durante exposição em 5 semanas em estação de corrosão ensaiadas em NaCl 0,6M	77
Figura 37 - Diagrama de Bode da espectrometria de impedância eletroquímica do aço patinável USI-SAC 350M durante exposição em 5 semanas em estação de corrosão ensaiadas em NaCl 0,6M	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química dos aços utilizados.....	30
Tabela 2 - Valores para a constante K.....	40
Tabela 3 - Taxa média de cloretos (mg Cl ⁻ /m ² .dia) obtida no período de análises registrados nas ecas instaladas no Pecém (Ce) e UFC	47
Tabela 4 - Teor médio de partículas sedimentáveis e grau de corrosividade, nos períodos de análises registrados nas ecas	51
Tabela 5 - Teor médio de partículas sedimentáveis, nos períodos de análises registrados nas ECAs	56
Tabela 6 - Critérios de corrosividade para o aço carbono nas estações da termelétrica.....	63
Tabela 7 - Resultados de análise semiquantitativa obtidas por difratometria de Raios X nos aços expostos em atmosfera industrial e marinha durante 120 dias	68
Tabela 8 - Resultados da análise semiquantitativa obtidas por difratometria de Raios X, observação do crescimento da pátina	70
Tabela 9 - Resultados de análise quantitativa de Florescência de raios X de óxidos raspados de amostras com 570 dias de exposição	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
CPs	Corpos de Prova
Ceq	Equivalente de Carbono
CPE	Elemento de fase constante
CIPP	Complexo Industrial e Portuário do Pecém
DRX	Difração de Raios X
DIN	Deutsche Industrie Normen
ECA	Estação de Corrosão
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FRX	Fluorescência de Raios X
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Normas Brasileiras Regulamentadora
PCM	Parâmetro de trinca modificado
Ppm	Partes por milhão
RF	Resistência à Ferrugem
RP	Resistência à Polarização
RT	Resistência à Transferência de cargas do metal
Rs	Resistência à solução
SAE	Society of Automotive Engineers
EDP	Usina Termelétrica
UR	Umidade Relativa

LISTA DE SIMBOLOS

φ	Ângulo de fase
φ_{\max}	Ângulo de fase máximo
ω	Frequência angular
β_a	Coefficiente de Tafel no ramo anódico
β_c	Coefficiente de Tafel no ramo catódico
C	Capacitância
d	dia
E_{corr}	Potencial de corrosão
i_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
m	Massa
M	Massa molar
R	Resistência
t	Tempo
v	Volume
W	Warburg
Z	Impedância
Z'	Componente real da impedância
Z''	Componente imaginária da impedância
$\Delta_{i_{\text{app}}}$	Corrente externa aplicada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	JUSTIFICATIVAS	17
1.2	OBJETIVOS.....	18
1.2.1	<i>Objetivo geral.....</i>	<i>18</i>
1.2.2	<i>Objetivos específicos.....</i>	<i>18</i>
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	CORROSÃO ATMOSFÉRICA.....	19
2.1.1	<i>Mecanismos do processo de corrosão atmosférica.....</i>	<i>21</i>
2.1.2	<i>Principais variáveis de influência da corrosão atmosférica.....</i>	<i>22</i>
2.1.3	<i>Efeito dos poluentes.....</i>	<i>24</i>
2.2	AÇO PATINÁVEL.....	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1	MATERIAIS	30
3.2	EXPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA	31
3.2.1	<i>Determinação do teor de cloretos (Cl^-) na atmosfera</i>	<i>35</i>
3.2.2	<i>Determinação da taxa de sulfatação total na atmosfera.....</i>	<i>36</i>
3.2.3	<i>A determinação do índice de partículas sedimentáveis na atmosfera</i>	<i>39</i>
3.3	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO	40
3.3.2	<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	<i>41</i>
3.3.3	<i>Fluorescência de raios-X (FRX).....</i>	<i>41</i>
3.3.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....</i>	<i>41</i>
3.4	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	42
3.4.1	<i>Potencial de circuito aberto (OCP).....</i>	<i>42</i>
3.4.2	<i>Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)</i>	<i>42</i>
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1	CLASSIFICAÇÕES CLIMÁTICA E DADOS METEOROLÓGICOS	43
4.2	MONITORAMENTO DOS CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS	46
4.2.1	<i>Teor de cloretos</i>	<i>47</i>
4.2.3	<i>Índice de partículas sedimentáveis</i>	<i>55</i>
4.3	ENSAIOS DE INTEMPERISMO NATURAL	60
4.3.1	<i>Grau de corrosividade</i>	<i>60</i>
4.3.2	<i>Análise do produto de corrosão por difração de raios X</i>	<i>66</i>
4.3.3	<i>Análise de crescimento dos óxidos e pátina por Difração de raios X.....</i>	<i>68</i>
4.3.4	<i>Análise do produto de corrosão por fluorescências de raios X.....</i>	<i>71</i>
4.3.5	<i>Análise do Produto de Corrosão por MEV (crescimento dos óxidos).....</i>	<i>71</i>
4.4	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	73
4.4.1	<i>potencial de circuito aberto - ocp.....</i>	<i>73</i>
4.4.2	<i>impedância eletroquímica</i>	<i>76</i>
5	CONCLUSÃO	79
	REFERÊNCIAS.....	81

1 INTRODUÇÃO

Durante a evolução tecnológica, a aplicação do aço na construção civil expandiu-se em diversos setores da sociedade. Este feito tornou o estudo da corrosão, em especial no que diz respeito ao seu controle, um desafio para manter um maior tempo da vida útil desses materiais, em consequência da grande diversidade de climas e ambientes agressivos a esses materiais (BRAMBILLA, 2011).

O mercado brasileiro de aços estruturais para a construção civil aplica os aços ASTM A36, ASTM A 572, e mais recentemente os aços USI-SAC 300 e USI-SAC 350M, que apresentam resistência extra frente a corrosão atmosférica, para diversos meios corrosivos tais como: marítimos e ácidos. Os aços USI-SAC 300 e USI-SAC 350M são conhecidos também como aços aclimáveis, patináveis ou baixa liga (FARIA, 2007).

A tendência natural de oxidar dos aços na presença da umidade e do ar, depende de diversos fatores, dentre eles: a presença de oxigênio, umidade e contaminantes atmosféricos na superfície metálica. Conforme o processo de corrosão progride, a camada de óxido forma uma barreira que dificulta a permeação de agentes corrosivos, fazendo com que a taxa de corrosão do aço diminua com o tempo. Essa camada de óxido, nos aços estruturais comuns apresenta irregularidades e trincas e é pouco aderente à superfície. Este aspecto leva esta camada a destacar-se facilmente. Uma vez removida a camada de óxido, o substrato do aço fica exposto e o ciclo de corrosão é iniciado novamente, levando à contínua perda de massa metálica.

Para os aços patináveis, o processo de corrosão é iniciado do mesmo modo que acontece com o aço estrutural, porém elementos de liga específicos como Cobre(Cu), Níquel (Ni), Cromo (Cr), Silício (Si) e, eventualmente, Fósforo (P) adicionados a composição química do aço, acabam por produzir uma camada de óxido, classificada como amorfa e estável, chamada de pátina, menos porosa e mais aderente à superfície do metal quando comparada a formada nos aços não patináveis.

Por esse motivo, esses aços apresentam maior resistência à corrosão atmosférica quando comparados aos aços estruturais comuns. Para o desenvolvimento da pátina é necessário que o aço seja submetido a condições de umedecimento e secagem alternadas, o que torna esse material ideal para aplicações em ambientes externos. Assim, é fundamental a análise dos microclimas de regiões específicas, onde estes materiais poderão ser aplicados de modo a entender a resistência destes materiais.

Desta forma, este trabalho propõe o estudo da corrosão e sua interação com o meio ambiente em uma área industrial, localizada no município de São Gonçalo do Amarante, no litoral oeste do Ceará, a 70 km da capital Fortaleza. O local é apontado como a região do futuro econômico para o Estado do Ceará. O complexo industrial e portuário do Pecém (CIPP) vem abrigando algumas das maiores indústrias do Estado, de diversos segmentos como metal, alimentos e painéis solares, bem como empresas de serviços.

É fato que o desenvolvimento econômico traz consigo modificações significativas às características naturais do lugar, devido às inúmeras transformações das condições atmosféricas em razão dos contaminantes lançados pelos seus processos industriais. A associação das características litorâneas da região com determinados contaminantes químicos pode prejudicar a resistência à corrosão de materiais metálicos, muitos deles de elevado uso industrial.

1.1 Justificativas

Os aços patináveis, são classificados como baixa liga, pois, o teor de carbono é menor 0,20% em massa, apresentam maior resistência à corrosão atmosférica comparados aos aços estruturais comuns. A pátina se desenvolve sob condições de umedecimento e secagem alternadas, o que torna esses aços ideais para aplicações em ambientes externos, desta forma é fundamental a análise dos microclimas da referida região para entendimento do quanto resistente são estes materiais.

Desta forma, o trabalho avaliou o desempenho dos aços patináveis USI-SAC 300 e USI-SAC 350M com relação à resistência à corrosão atmosférica na região do Pecém-Ce, frente aos aços tradicionais ASTM A36.

1.2 Objetivos

1.2.1 *Objetivo geral*

Avaliar o desempenho dos aços patináveis USI-SAC 300 e USI-SAC 350M com relação à resistência à corrosão atmosférica, na Usina Termelétrica (EDP) no Pecém-CE, frente ao aço carbono ASTM A36.

1.2.2 *Objetivos específicos*

- Caracteriza as condições climáticas das estações de corrosão no Município de Pecém-Ce e na Universidade Federal do Ceará (UFC);
- Avaliar o processo de corrosão, com a verificação da influência de poluentes sobre a perda de massa e a formação dos produtos de corrosão;
- Avaliar a perda de massa por corrosão atmosférica de corpos-de-prova expostos em ambientes marinho e industrial e urbano por dezoito meses;
- Caracterizar a camada de óxido protetora formada, por meio de técnicas de Fluorescência e Difração de Raios-X;
- Registrar as superfícies dos materiais metálicos submetidos a corrosão atmosférica por técnica de microscopia eletrônica de varredura,
- Avaliar as características do sistema solução-metal utilizando o método de Impedância eletroquímica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse trabalho, alguns dos principais artigos referentes aos aços acimáveis foram discutidos quanto à resistência a corrosão atmosférica desse tipo de material. Bem como, os produtos de corrosão e suas potencialidades de aplicação. Nessa pesquisa, a influência do meio corrosivo, a formação da camada de óxido protetora e a influência dos elementos de liga foram investigadas.

2.1 Corrosão Atmosférica

A corrosão, em um aspecto mais amplo, pode ser considerada como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 1996).

A corrosão atmosférica é determinada como um processo eletroquímico no qual um metal ou suas ligas metálicas deterioram-se na presença do ar e seus poluentes sem que esteja imerso em um líquido (VERGES, 2005).

A corrosão atmosférica é um dos processos corrosivos mais comuns e um dos grandes problemas enfrentados pelos aços carbonos, pois ela é considerada uma das formas de ataque mais severas e causadoras de enormes prejuízos econômicos, maiores que os decorrentes de outras formas de corrosão. A agressividade do ambiente é indicada pela designação do tipo de ambiente como rural, urbano, industrial, marinho ou a combinação dos mesmos (LEITE, 2007).

A atmosfera rural, não contém poluentes industriais, mas pode conter poeira orgânica e inorgânica, seus principais constituintes são umidades e elementos gasosos, como o oxigênio (O_2) e o dióxido de carbono (CO_2).

A atmosfera urbana apresenta compostos tipicamente urbanos, SO_x e NO_x , emitidos pelos motores dos veículos e compostos industriais com derivados mais pesados dos hidrocarbonetos entre outros (BRAMBILLA, 2009).

Na atmosfera industrial a influência do dióxido de enxofre (SO_2) é mais relevante, consequente da queima de combustíveis, partículas de SO_2 são absorvidas pela atmosfera formando o ácido sulfúrico, nesse ambiente além do dióxido de enxofre poderá conter cloretos, sulfatos, nitratos ou emissões industriais específicas.

Atmosfera marinha, apresenta partículas carregadas de Cloreto de Sódio ($NaCl$), trazidas pelo o vento e depositadas nas superfícies expostas. Ela é classificada como um dos

ambientes mais corrosivos e tem sido constatado que a parcela de sais de cloretos diminui com o distanciamento dos oceanos.

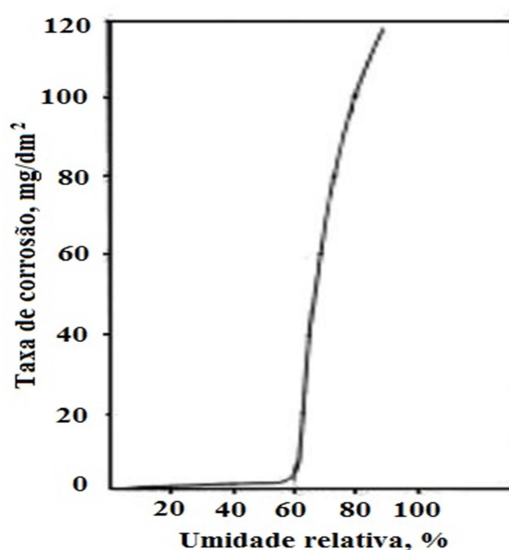
Ambiente marinho-industrial, nesse meio é nítido a presença de íons cloretos, também compostos de enxofre, por causa da emissão de gases como SO_2 , SO_3 , H_2S e outros, na atmosfera pela queima de combustíveis fósseis predominantes de regiões litorâneas extremamente industrializadas e portuárias (ROBERGE, 1999).

Conforme Griffin (1992), para que a corrosão eletroquímica aconteça é necessária a presença de um eletrólito que é uma solução que possibilita a condução da corrente elétrica pela difusão de cátions e ânions. A formação do eletrólito está diretamente relacionada com as questões climáticas e poluição do ar (KUCERA e MATTSON, 1987).

A corrosão decorre quando o metal se encontra molhado, cessando nos períodos de efetiva secagem. Dessa forma um fator de grande importância na corrosão atmosférica é o tempo de molhamento, fixado como o período em que a superfície do metal fica coberta por uma camada de água, o material umedecido com sais higroscópicos depositados pela corrosão absorve água da atmosfera (PANOSSIAN, 1993).

Absorção do material acontece acima da umidade relativa, denominada umidade relativa crítica, cujo valor depende da natureza dos contaminantes sobre a superfície do metal. Geralmente a corrosão aumenta, quando a umidade relativa excede o valor para o qual o sal começa a absorver água e acontece a dissolução do mesmo. A umidade relativa crítica representa a pressão de vapor sobre uma solução saturada do sal presente.

Figura 1 – Demonstração da taxa de corrosão em função da umidade relativa do ar



Fonte: Griffin (1992).

2.1.1 Mecanismos do processo de corrosão atmosférica

Dentre os principais fatores que ocasionam a degradação espontânea dos materiais pela influência das condições atmosféricas, o macroclima contribui diretamente nesse processo. As precipitações aquosas (chuva, neve ou neblina), a condensação da umidade ocorrida por mudanças de temperatura (orvalho) aliada à radiação solar e a composição química da atmosfera, como a contaminação do ar pela emissão de gases ou vapores ácidos (SO_2 ; SO_3 ; SO_4 ; H_2S e NO_x) e aerossóis marinhos (íons cloretos (Cl^-) ou derivados do cloreto de sódio (NaCl)), são os principais fatores responsáveis pelo processo de corrosão atmosférica e definem o macroclima de uma região (MORCILLO, 1998 e FELIU, 1982)

Em contrapartida o microclima, é o clima específico que se forma sobre os materiais, na camada de eletrólito, sendo composto por:

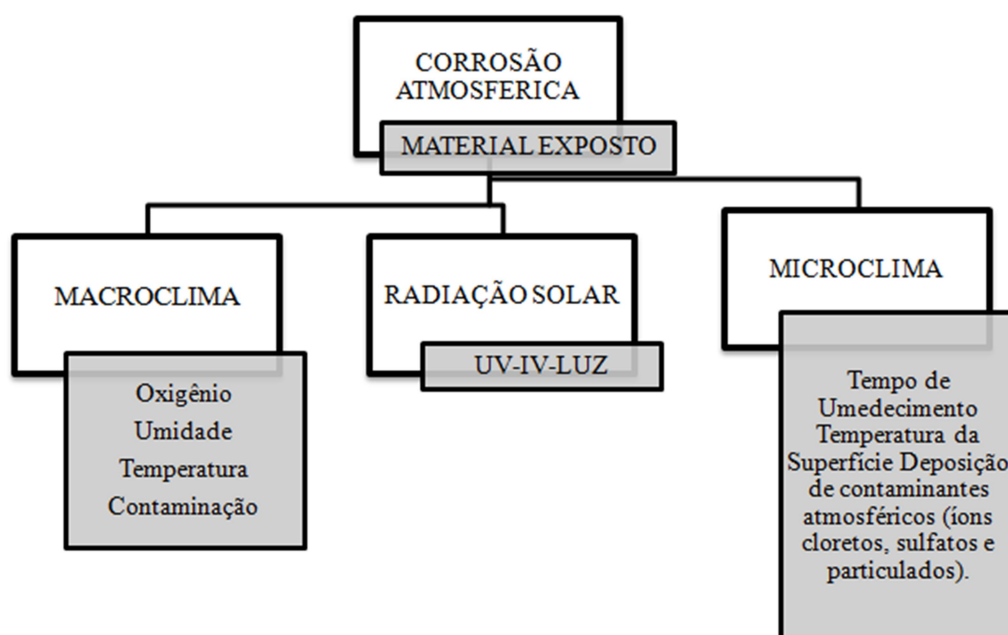
Tempo de superfície úmida, em geral proveniente do orvalho ou precipitação;

Pelo aquecimento dos materiais por meio da radiação global, em especial, pela radiação infravermelha;

Pelo acúmulo de íons de natureza ácida (SO_3^- ; NO_2^- ; Cl^-) na película aquosa depositada sobre o material (eletrólito).

Um esquema comparando os fenômenos macro e microclimáticos frente à corrosão atmosférica é apresentado na Figura abaixo;

Figura 2 – Variáveis do processo de corrosão atmosférica



Fonte: Própria autora.

2.1.2 Principais variáveis de influência da corrosão atmosférica

A cinética da corrosão atmosférica é governada por vários fatores climáticos e ambientais que influenciam de forma direta e indiretamente no processo corrosivo. Os principais fatores são os descritos a seguir:

I - Umidade Relativa

O ar é constituído principalmente de oxigênio, nitrogênio e vapor d'água. A fração de vapor d'água existente na atmosfera varia com as condições climáticas e geográficas e para uma determinada temperatura existe um valor máximo de quantidade de vapor d'água que uma atmosfera poderá reter, nessas condições diz que a atmosfera se encontra saturada (PANOSSIAN, 1993).

Para atmosferas saturadas, o resfriamento promove a condensação do vapor d'água, que pode expor na forma de neblina, chuva ou orvalho. Quando a superfície de um metal é exposta numa atmosfera úmida e saturada poderá haver condensação de água sobre mesma se sua temperatura for inferior a ambiente (VIANA, 1980).

Segundo Gentil (2003), a Umidade Relativa (UR) é a correspondência em porcentagem, entre a quantidade de vapor d'água presente no ar e a quantidade máxima que o ar poderá conter na mesma temperatura. A umidade relativa em função da pressão é dada pela equação:

$$UR = \frac{P}{P_s} 100$$

Onde P é a pressão parcial do vapor existente a temperatura média, Ps é a pressão de saturação e UR é a umidade relativa.

II - Temperatura

A temperatura apresenta um efeito duplo na corrosão atmosférica dos metais. Se por um lado a taxa de corrosão dos metais cresce com o aumento da temperatura, o aumento dela possibilita tanto a velocidade das reações eletroquímicas como os processos de difusão.

O aumento da temperatura, também contribui tanto para velocidade das reações químicas como os processos de difusão. A elevação da temperatura induz a evaporação da água presente na superfície dos metais de forma que diminui a secagem da mesma e como consequência diminui o tempo de molhamento. Além disso, a solubilidade do oxigênio e de outros gases corrosivos diminui com o aumento da temperatura, determinando uma diminuição na taxa de corrosão dos metais (CASCUDO, 1997).

III - Radiação solar

A radiação solar influencia na corrosão dos metais, por meio de foto-oxidação, que afeta diretamente nas condições do revestimento de proteção dos metais. A radiação modifica as condições do revestimento protetor do metal e sua estabilidade química ocasionando a diminuição da resistência do revestimento, aumentando as tensões higrotérmicas, impactando negativamente a adesão e a coesão do mesmo, desse modo tem-se a geração de trincas no revestimento protetor, subseqüentemente a corrosão do substrato (SOUZA, 2016; SICA, 2006).

IV - Chuvas

As frequências das chuvas diminuem o ataque corrosivo devido à retirada de agentes contaminantes, porém longos períodos de chuva favorecem a deposição de contaminantes atmosféricos sobre a superfície metálica. Isso acontece porque o filme de eletrólito passivo é mantido na superfície do metal. O processo corrosivo poderá ser ainda mais acelerado devido ao acúmulo de água em regiões específicas ou regiões de estagnação, onde as soluções de sais se depositam aumentando a condutividade elétrica (PIAZOLA, 1997).

V - Direção e velocidade dos ventos

Variações na direção e velocidade dos ventos influenciam indiretamente na taxa de corrosão, pois podem afetar a distribuição de constituintes corrosivos de atmosferas industrializadas, urbanas e marinhas, podendo levar a variações nas taxas de corrosão sazonal e anual. Regiões que possuem uma elevada velocidade dos ventos podem ocasionar corrosão por “abrasão eólica” em estruturas, preferencialmente na direção do vento predominante.

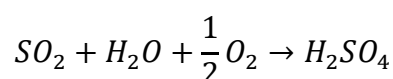
Teores extremamente elevados de salinidade podem surgir em consequência das tempestades de ventos, que apesar de sua curta duração (algumas horas), depositam quantidades grandes de sal, muitas vezes mais do que seria depositado durante um mês inteiro com o regime normal do vento da região (MORCILLO, 2000).

2.1.3 Efeito dos poluentes

Além das condições climáticas, os poluentes são considerados fortes influenciadores nos processos corrosivos e podem causar aumento na condutividade do eletrólito. Os agentes de maior relevância relacionados à corrosão atmosférica são os cloretos e os compostos de enxofre como dióxidos e sulfatos (LEUERNBERGER-MINGER et al., 2002).

I - O dióxido de enxofre

O dióxido de enxofre é um poluente com alta relevância nas atmosferas industrial, proveniente da queima de combustíveis. A corrosão dos metais, principalmente dos aços carbonos, é consideravelmente afetada pela quantidade de dióxido de enxofre presente na atmosfera e as taxas de corrosão são proporcionais a concentração desse poluente no ar. O dióxido de enxofre se presente no oxigênio como partículas sólidas e úmidas é oxidado, formando o ácido sulfúrico de acordo com a reação mostrada na equação abaixo (LANDOLT, 1997; GENTIL, 1996).



Conforme Panossian (1993), O ácido sulfúrico, composto por partículas sólidas e úmidas existente no ar, pode ser parcialmente neutralizado na atmosfera por outros poluentes como a amônia originando partículas de sais como $(NH_4)_2SO_4$ e $(NH_4)_3H(SO_4)_2$. Assim o dióxido de enxofre poderá estar presente na atmosfera tanto na forma de ácido sulfúrico como de sulfatos. Os principais processos de deposição destes compostos sobre a superfície de metais são:

Adsorção do gás, (SO_2) pela superfície metálica com posterior oxidação sobre o metal úmido originando o ácido sulfúrico;

Deposição das partículas de sais por ação da gravidade (sais de sulfato);

Deposição de gás, de sais ou de ácido sulfúrico, através de chuvas contaminadas;

A deposição por adsorção consiste no meio mais relevante da contaminação das superfícies metálicas expostas, sendo dependentes da umidade relativa do ar como da natureza do metal e dos produtos presentes na superfície do ar. A taxa de adsorção do SO_2 é proporcional a umidade do ar.

Contudo a taxa de adsorção depende diretamente de proximidades das fontes poluidoras, diminuindo gradualmente à proporção que se distancia dela. Isso acontece, porque a vida de SO_2 na atmosfera é moderadamente curta (aproximadamente $\frac{1}{2}$ dia a 2 dias), transformando em ácido sulfúrico por oxidação sobre partículas úmidas, passando a contaminação acontecer por deposição na forma de partículas sólidas ou chuvas ácidas.

II - Influência de cloretos presentes na atmosfera

De acordo com ASTM D 1141 (1990), as atmosferas marinhas são extremamente agressivas, devido a elevadas umidades relativas e a presença no ar de partículas sólidas ou gotículas de água contendo cloreto de sódio, essas gotículas de água entram em suspensão na atmosfera em forma de névoa e são carregadas pela corrente de ar. A evaporação da água resulta na formação de partículas sólidas e cloretos de sódio no ar.

Segundo os autores Piazzola (1997), Spiel (1996) e Meira et al. (2006), a concentração de cloreto na atmosfera marinha é maior em locais onde o mar apresenta fortes turbulências marinhas, sendo muito menor em locais de mar calmo. A contaminação da superfície metálica por íons cloretos decorre por adsorção, pela ação da gravidade, das gotículas de água contendo cloreto de sódio, como das próprias partículas de cloreto de sódio. A taxa de deposição cai rapidamente com o distanciamento do mar, sendo estes mais acentuados em ambientes com vegetações altas por filtrarem o ar. Concluíram que os íons cloretos aceleram a corrosão atmosférica dos metais por intermédio de um ou mais efeitos:

Aumenta a condutividade da camada de água na superfície do metal;

Ocasiona quebra localizada da película passiva;

Diminui a umidade relativa crítica devido a sua higroscopicidade;

Forma cloretos de metais que por serem solúveis não são efetivos na formação da camada protetora.

III - Influência dos particulados presentes na atmosfera

As partículas sob a forma de poeiras, na atmosfera podem contribuir para a corrosão metálica. Gentil (1996) relata que a deposição dos compostos químicos, dióxido de silício (SiO_2), no qual apesar de não atacar o material metálico, mas cria condições de aeração diferencial, surgindo corrosão localizada em baixo do depósito, as regiões sujeitas a poeiras são as mais atacadas em peças estocadas sem nenhuma proteção.

A deposição do material metálico de natureza química distinta da superfície que estiver depositado, pode ocasionar a formação de pilhas com eletrodos metálicos distintos, resultando numa corrosão galvânica do metal mais ativo. As partículas também podem reter sobre a superfície metálica dos gases corrosivos existentes na atmosfera, exemplo de partículas de carvão que devido ao seu grande poder de adsorção, absorvem gases de atmosferas industriais, os quais com umidade formam substâncias corrosivas, como por exemplo, o ácido sulfúrico e a ácido nítrico.

IV - pH do meio

O pH afeta as reações envolvidas no processo de corrosão e, portanto, no tipo de produto de corrosão formado, entre os valores de 4 a 10, a taxa de corrosão não depende do pH, mas depende da rapidez com que o oxigênio se propaga na superfície do metal (KUCERA e MATSON, 1987).

2.2 Aço patinável

Os aços carbonos, amplamente pesquisados e bastante empregado na indústria nas mais diversas aplicações é citado neste trabalho como referência para avaliar as propriedades esperadas nos aços patináveis. 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, tornando este material mais resistente que o aço carbono.

O aço patinável é geralmente usado para estruturas que requerem longevidade e pouca manutenção. A proteção contra a corrosão do ambiente é conferida pela formação de uma camada aderente e amorfa, denominada pátina, formada a partir dos produtos de corrosão

do aço patinável. 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 bastante utilizado, em construções de edifícios, pontes, viadutos, monumentos e vagões de estradas de ferro, sem que exista a necessidade de ser pintado. Posteriormente com a estabilização da ferrugem, que demora cerca de um a dois anos, o aço fica com uma coloração castanho-escura, típico da ferrugem deste tipo de material. Para desenvolver uma camada protetora, eles devem ficar expostos alternadamente a períodos de umidade e secagem. E o principal motivo destes apresentarem resistência à corrosão, seria permanecerem úmidos ou sujeitos à imersão em solução aquosa, conforme relata Pannoni (2004).

A composição e a estrutura cristalográfica das camadas de produtos de corrosão formada sobre o aço carbono e o aço patinável, expostos as mesmas condições atmosféricas, são semelhantes. Sobre esses metais os principais compostos presentes são: goetita (α -FeOOH), akaganeíta (β -FeOOH), lepidocrocita (γ -FeOOH), magnetita (Fe_3O_4) e magnetita amorfa. A diferença entre as duas camadas é a compactação e o nível de porosidade resultante do arranjo dos compostos presentes. No aço, por exemplo, a camada de óxido formada é desordenada e apresenta, γ -FeOOH amorfo com ilhas esparsas α -FeOOH e β -FeOOH. Já no caso dos aços patináveis a camada formada após longos períodos de exposição apresenta maiores frações de α -FeOOH, γ -FeOOH e pequenas frações Fe_3O_4 . Com o passar dos anos sob a interferência das condições ambientais e particularmente dos elementos de liga, observa-se a formação de uma nova fase amorfa, mais estável e rica dos elementos de liga presentes (PANNOSSIAN, 1993).

Os autores Kucera e Mattson (1987, p. 249) também delatam que a constituição e a estrutura cristalográfica dos produtos de corrosão nos aços patináveis são similares às verificadas nos aços-carbono. As fases goetita (α -FeOOH), lepidocrocita (γ -FeOOH) e matéria amorfa ou não-cristalina estão presentes em quantidades equivalentes a àquelas para o aço-carbono. A taxa de magnetita (Fe_3O_4) permanece baixa, mesmo após longos períodos de exposição. No entanto, a fase δ -FeOOH foi relacionada como o componente principal da camada interna criada durante um longo tempo de exposição do aço patináveis. Segundo Pannoni (2004), os elementos de liga, especificamente o cobre, inibem a formação de magnetita (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 constituem uma camada mais compacta que protege mais efetivamente a superfície do aço dos constituintes corrosivos da atmosfera.

Esta camada, citada no parágrafo anterior, pode influenciar o processo de degradação de um material de diversas maneiras. A reação anódica pode ser retida pela restrição 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.

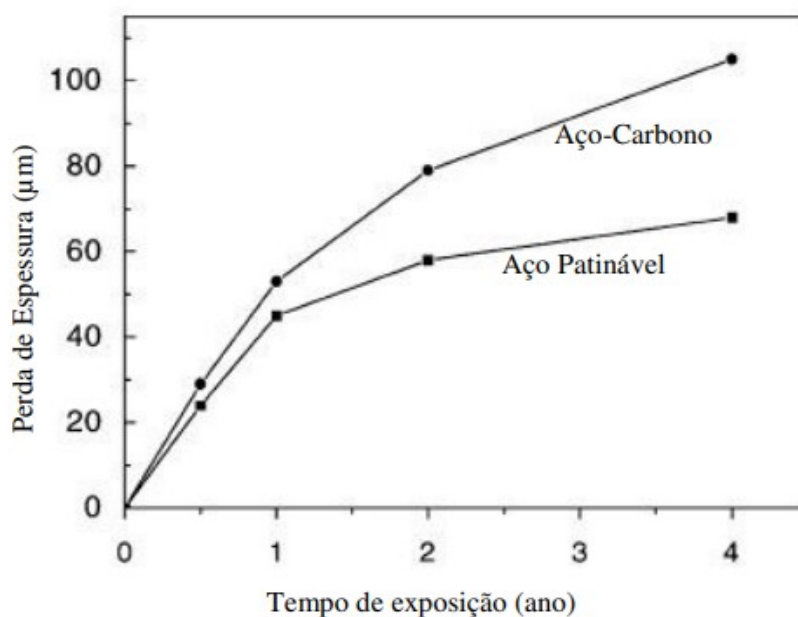
Segundo Kucera e Mattson (1987, p. 250), dentre os elementos de liga, o cobre tem o efeito mais pronunciado na taxa de corrosão. Estes autores citam a teoria de Wranglén e Fyleet *al.* que determina que os íons de cobre dissolvidos são aptos a precipitar íons de enxofre gerados das inclusões de enxofre no aço e então acabar o seu efeito negativo. Além disso, foi citada a teoria de Tomashov que certifica que o efeito benéfico do cobre é em consequência da constituição de uma cobertura superficial, que age como proteção ou promove uma passivação anódica.

O cobre forma sulfatos básicos com baixa solubilidade que se precipitam nos poros da camada de óxido e então diminuem a porosidade. Os aços baixa liga, geralmente 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 espessa camada interna dos produtos de oxidação, que é composta de α -FeOOH e estrutura amorfa. O fósforo pode formar uma barreira de fosfato insolúvel, dificultando o transporte iônico.

O aço baixa liga, possui desempenhos diferentes para as etapas de constituição e pós-constituição da pátina. Segundo Zhang *et al* (2002) o comportamento do aço baixa liga, exposto por quatro anos em ambiente costeiro, apresenta nos primeiros dois anos de exposição, comportamento semelhante ao aço-carbono, onde a resistência à corrosão específica deste material não é marcante. Após o segundo ano, por ação do elemento de liga Cr, nota-se um aumento na resistência à corrosão.

Zhang *et al.* (2002), citando Yamashita *et al.*, evidencia que o Cr pode substituir parcialmente o Fe da FeOOH, formando $Fe_xCr_{1-x}OOH$, quando o substrato do aço patinável é modificado 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. Estas transformações conferem à pátina uma estrutura mais escurecida e compacta, garantindo assim menor permeabilidade. A Figura 3 demonstra as etapas de formação da pátina.

Figura 3 - Perda de espessura do aço patinável e do aço-carbono x tempo de exposição



Fonte: Zhang et al. (2002).

Kamimura *et al.* (2006) observaram por difração de raio-X que as variações de constituição 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 averiguadas nos aços carbono. Goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) $\gamma\text{-FeOOH}$ e matéria amorfa estão presentes em proporções similares àquelas para o aço-carbono. A literatura estabelece 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 $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$ e pequenas frações de Fe_3O_4 com a evolução dos anos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão detalhados os procedimentos utilizados na coleta, manipulação e análise das amostras de Cl⁻, SO₂, PS e em corpos de prova, bem como será detalhada a metodologia aplicada para obtenção da taxa de corrosividade local, nas Estações de Corrosão Atmosférica (ECAs), das redes experimentais estudadas.

3.1 Materiais

Para acompanhar o controle da corrosividade atmosférica, no ambiente industrial e marinho, foram utilizadas amostras de aço carbono ASTM A36, aços patináveis USI-SAC 300 e USI-SAC 350M distribuídos em 06 (seis) Estações de Corrosão Atmosférica (ECAs), no Complexo Industrial e Portuário do Pecém (CIPP), que podem ser vistos na figura 7, logo abaixo, cujo as composições químicas dos materiais podem ser vistas na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química dos aços utilizados

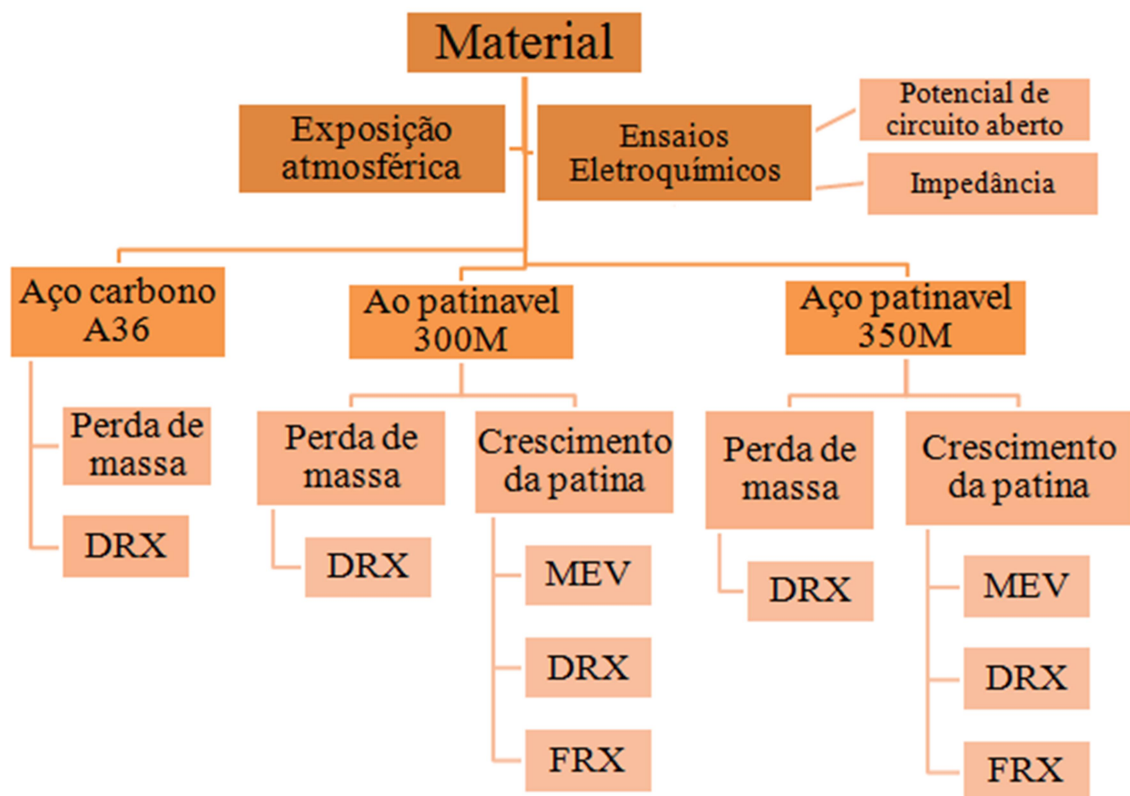
Tipo	C	S	Al	Cu	Mn	P	Si	Cr
Aço Carbono A36	0,037	0,009	0,062	<<0,005	0,27	0,020	0,011	<0,005
Aço Patinável USI- SAC 300	0,20 max	0,002 max	0,050 max	0,05-0,15	1,8 max	0,010- 0,060	1,50-2,5	0,15- 0,25
Aço Patinável USI- SAC 350M	0,25 max	0,020 max	0,050 max	0,05-0,15	1,5	0,010- 0,060	0,50-1,5	<< 0,3

Fonte: USIMINAS (2017).

Estas estações têm como designo medir o teor de poluição e agressividade do ambiente sobre a superfície dos aços, através de parâmetros, tais como: taxa de sulfatação na atmosfera expressa em teores de (SO₂); teores de deposição de cloretos (Cl⁻); e índice de partículas sedimentáveis (P.S), associados a parâmetros meteorológicos, tais como: temperatura, umidade relativa, precipitação, tempo de umedecimento, pressão, radiação global, insolação, evaporação, direção e velocidade dos ventos.

Para acompanhar a corrosividade atmosférica no ambiente urbano e comparar com o ambiente industrial e marinho, foram utilizadas amostras do mesmo material, aço carbono ASTM A36, aços patináveis USI-SAC 300 e USI-SAC 350M, distribuídos em uma única estação, no Campus do Pici da Universidade Federal do Ceará (UFC), que pode ser observado na figura 6, logo abaixo. Os procedimentos de caracterização de condicionantes climáticos, influência de contaminantes atmosféricos e ensaios de caracterização do produto de corrosão podem ser observados no fluxograma abaixo.

Figura 4 - Fluxograma de procedimentos metodológicos da pesquisa



Fonte: Própria autora.

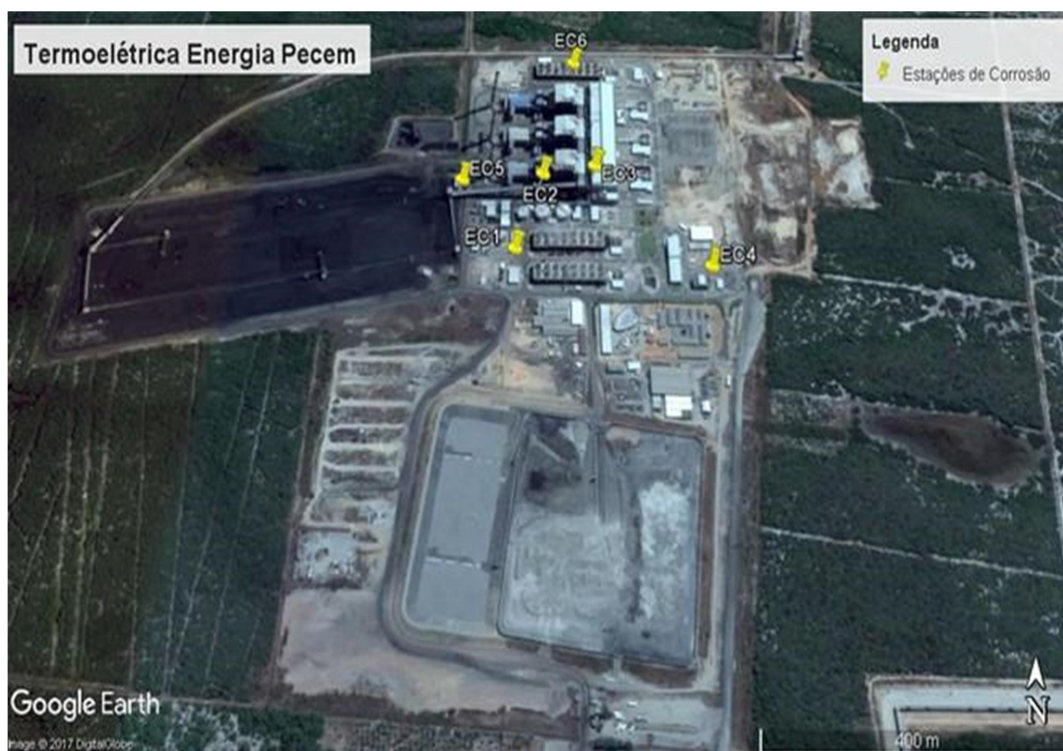
3.2 Exposição atmosférica

A metodologia adotada consistiu em expor corpos de prova padrões em Estações de Corrosão Atmosférica (ECAs), acompanhando a variação da perda de massa mensalmente. A preparação dos corpos de prova (CPs) para exposição nas estações seguiu as especificações técnicas quanto às dimensões, materiais e quantidades. Os (CPs) foram devidamente cortados,

desengraxados com solvente (acetona), submetidos à limpeza química, pesados e tiveram sua área determinada conforme a norma NBR 6210:2008. Para a avaliação do comportamento do processo corrosivo, a perda de massa, medida em grama (g), foi convertida em perda de espessura e em taxa de corrosão, como recomenda a norma ASTM G 92 de 1986.

Foram expostos nas ECAs, 26 corpos de prova de aço carbono ASTM A36, 16 Corpos de prova USI-SAC 300 e USI-SAC 350 M, desses materiais foram separados quatro de cada, para observar o crescimento da camada de óxido. Todos os corpos de prova com dimensões de 100 mm x 50 mm. Após o corte, foi feito furos de 8 mm de diâmetro próximo a uma das extremidades de cada corpo de prova com a finalidade de viabilizar a fixação no suporte de exposição. Após o preparo dos CPs, estes foram codificados por meio de um orifício na superfície do metal, com braçadeiras poliméricas e anilhas de letras e números. A exposição destes materiais no site do complexo Termelétrico EDP/ENEVA, pode ser observada na figura 7, logo abaixo. Os ensaios de intemperismo natural, também foram realizados nas 6 estações de corrosão atmosféricas (ECAs) montadas no site do complexo Termelétrico EDP/ENEVA, no município do Pecém - CE. A Figura 5 apresenta os locais onde as estações foram montadas e a localização geográfica e a identificação desses locais.

Figura 5 - Área geográfica da Termelétrica Energia Pecém



Fonte: Própria autora.

Foram também, expostos, durante 360 dias em uma única estação, dentro do campus do Pici na Universidade Federal do Ceará (UFC), 06 CPs de aço carbono ASTM A36, 12 CPs USI-SAC 300 e USI-SAC 350M, desses foram retirados, 02 de cada material, para que fosse observado o crescimento do óxido, para possíveis estudos posteriores. Também foram expostos 06 CPs com os mesmos materiais já citados, que também foram expostos e semanalmente passaram por ensaios eletroquímicos. Nessa mesma estação foram realizados os ensaios de intemperismo natural, para análise de cloretos e particulados.

Os painéis de aço carbono foram expostos com ângulo de inclinação 30°, direcionados para o norte geográfico, onde há a maior incidência de radiação solar, especificado pela norma ABNT NBR 62094. A área que as amostras foram expostas a corrosão atmosférica no Campus do Pici da Universidade Federal do Ceará (UFC) conforme pode ser observada na figura 6.

Figura 6 - Estação de corrosão atmosférica no Campus do Pici (UFC)



Fonte: Própria autora.

As investigações atmosféricas foram executadas nas 6 estações de corrosão na usina Termelétrica, a Figura 7 apresenta os pontos das localizações das mesas de exposição dos corpos de prova, assim como os suportes e velas coletoras. Os painéis foram instalados conforme norma ABNT NBR 62094, havendo necessidade de algumas adaptações no site da usina devido as condições de acesso, embora este fato não tenha causado prejuízos a confiabilidade dos resultados.

Figura 7 - Estações de Corrosão (EC) atmosférica na usina Termelétrica: **a)** EC 1- Entre torres de resfriamento 1 e 2, **b)** EC 2 - Escada próximo a caldeira 1, **c)** EC 3 – Próximo a Turbina, **d)** EC 4 Prédio ADM, **e)** EC 5 - Esteira de Carvão, **f)** EC 6 - Torre de resfriamento 3



Fonte: Própria autora.

As ECAs, foram utilizadas como pontos de observação do crescimento da pátina baseado nas observações dos microclimas, a fim de comparar agressividade do meio exposto. Para isso, as amostras foram instaladas, conforme pode ser observado na Figura 7, no mês de março de 2017 e ficaram expostas até outubro de 2018, encerrando o ciclo de exposição.

Para o monitoramento dos contaminantes atmosféricos foram montados em cada estação de corrosão atmosféricas módulos para a coleta de cloretos, sulfatos. Foram postos também coletores de partículas sedimentáveis

Para instalação e coleta dos dispositivos de quantificação dos contaminantes atmosféricos contou-se com auxílio técnico operacional. A instalação das estações de coleta de poluentes foi pensada a partir dos principais problemas de corrosão constantes na região, assim como a origem dos poluentes. A direção e velocidade dos ventos são parâmetros importantes na escolha do local, pois influem diretamente na dispersão e sinergismo dos contaminantes.

A amostragem nas estações de coleta de poluentes foi planejada para ser efetuada com a frequência de, aproximadamente, 30 dias. O material foi coletado e etiquetado de forma a manter todas as informações sobre o período de exposição e sobre a coleta. Após a coleta, o

material foi encaminhado para o laboratório de Pesquisa em Corrosão LPC, via transporte rodoviário, para a realização das análises químicas quantitativas.

3.2.1 Determinação do teor de cloretos (Cl^-) na atmosfera

A determinação do teor de cloretos presente na atmosfera foi determinado de acordo com a norma ABNT NBR 6211, que aplica o método da vela úmida para determinação do teor de cloretos inorgânicos (Cl^-) por meio de análise volumétrica. O método aplica-se especificamente à determinação de ácido clorídrico (HCl) oriundo de atmosferas poluídas e de cloretos solúveis em água, como os existentes em aerossóis de atmosferas marinhas e industriais. A aparelhagem dos coletores de cloretos consiste em um cilindro envolvido com gaze cirúrgica e fixado a um frasco coletor por meio de uma rolha

A vela coletora de cloretos atmosféricos foi composta por um cilindro de material inerte, com aproximadamente 25 mm de diâmetro e 200 mm de altura, envolvido com gaze cirúrgica. A área externa da gaze exposta tem aproximadamente 100 cm². O cilindro de material polimérico acoplado a uma rolha do mesmo material, ficando com uma altura de 150 mm acima da rolha, conforme observa-se na Figura 8.

Figura 8 - vela coletora de cloretos e suporte da vela



Fonte: Girão (2007).

Ambas as extremidades da gaze passam por orifícios de 8 mm de diâmetro a 20 mm distante da base do cilindro, de modo que um comprimento livre suficiente para que possam ficar imergidas na solução coletora: 200 ml de Glicerol – $CHOH(CH_2OH)_2$ em 1000

ml de água destilada, a qual serve para aprisionar o conteúdo absorvido pela gaze, funcionando como o princípio do bulbo.

O recipiente coletor foi composto de um erlenmeyer de 1000 ml inerte (vidro), vedado por uma rolha polimérica com um orifício por onde penetrará o cilindro (vela coletora). Teve-se o cuidado para que o líquido descesse pela gaze por capilaridade, sem perdas, para o recipiente coletor.

A aparelhagem foi presa sobre um suporte apropriado, de modo a fornecer fixação e proteção contra intempéries. Segundo a norma deve ter uma altura mínima de 1 metro acima do solo ou ser colocada na altura de interesse da monitoração e em posição mais alta que todos os obstáculos situados num raio de 3 metros.

O método consiste na adsorção de cloreto na superfície da gaze e posterior absorção em água contendo glicerol. Os íons cloretos (Cl^-) resultantes são titulados com solução diluída de nitrato de mercúrio a 0,00705 mol/L ou 0,0125 mol/L previamente acidificada com 0,25 ml de HNO_3 ($d=1,42$), esta solução é padronizada em relação a uma solução padrão de cloreto de sódio de massa previamente conhecida, utilizando-se como indicador misto a difenilcarbazona-azul de bromofenol. Na titulação da amostra que contém íons cloretos, o ponto de viragem torna-se evidente através do indicador misto pela formação do complexo mercúridifenilcarbazona, de cor azul-violeta, em pH 2,3 - 2,8. De acordo com a norma os resultados são expressos em mg de cloreto por unidade de área, por dia, conforme equação reportando-se sempre o início e o término do ensaio, bem como o local de exposição.

$$\text{Cloreto } \left(\frac{mg}{m^2 \cdot d} \right) = \frac{2 \cdot (A - B) \cdot Mol \cdot 35,5 \cdot Vt}{Va \cdot S \cdot t}$$

Onde (A) é o volume gasto de solução titulante com a alíquota, em ml; (B) é o volume gasto de solução titulante com o branco, em ml; (Mol) é a molaridade da solução titulante em mol/L, com fator de correção (padronizada); (Vt) é o volume total da amostra após a diluição, em ml; (Va) é o volume de alíquota, em ml; (S) é a área da gaze exposta, em m^2 e (t) é o tempo de exposição, em dias.

3.2.2 Determinação da taxa de sulfatação total na atmosfera

Foi executado conforme a norma ABNT NBR 6921, que prescreve o método de definição gravimétrica da taxa de sulfatação total na atmosfera, obtida pela fixação em uma

superfície reativa de compostos de enxofre com SO_3 , H_2S e SO_4^{2-} . A aparelhagem dos coletores de sulfatos é constituída de vela coletora a base de dióxido de chumbo (PbO_2), abrigo da vela e embalagem para transporte das velas.

A vela coletora foi composta por um cilindro com aproximadamente 25 mm de diâmetro confeccionada por um material inerte, envolvido com gaze cirúrgica. Ela foi envolvida com uma pasta reativa composta de goma adragante (agar) e dióxido de chumbo encharcado na proporção de 8g de dióxido de chumbo para 8 ml de pasta de goma adragante, de forma a constituir uma superfície reativa aos compostos de enxofre. A gaze foi enrolada no cilindro para que se obtenha uma área em torno de 100 cm^2 . Tem-se assim um método comparativo, onde é capaz de mensurar o teor de compostos de enxofre por unidade de área e correlacioná-lo com a deposição deste em superfícies de estruturas metálicas expostas a atmosfera.

Abrigo da vela, onde deve ser presa a mesma foi composta por uma caixa com venezianas para proporcionar proteção contra a chuva e garantir a ventilação adequada para coleta do poluente. O abrigo foi produzido de madeira e ele foi instalado em um suporte que lhe favorecesse firmeza e proteção, a uma altura mínima de 1 metro acima do nível do piso e em posição mais alta que todos os obstáculos situados num raio de 3 metros conforme previsto em norma. Este módulo de coleta foi instalado em pequenos postes em cada estação de corrosão atmosférica, que pode ser observado na figura 9, abaixo;

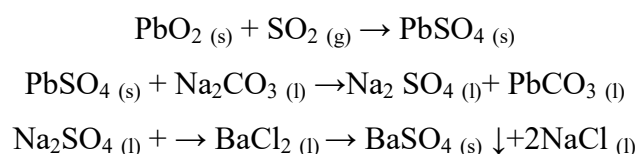
Figura 9 - Vela coletora de cloretos e suporte da vela



Fonte: Girão (2007).

Princípio do Método: consiste na oxidação de compostos contendo enxofre por uma superfície reativa constituída por pasta de goma adragante (Agar) e PbO_2 sobre gaze cirúrgica envolvida em um tubo de ensaio, sendo este grupamento denominado vela coletora

de sulfatos. Depois de um determinado período, frequentemente 30 dias, realiza-se a extração da vela de sulfato. O sulfato insolúvel resultante (PbSO_4) é solubilizado com carbonato de sódio (Na_2CO_3), sendo reprecipitado a quente, em meio ácido, com solução de cloreto de bário (BaCl_2). A massa de sulfato de bário (BaSO_4) assim obtida é utilizada no cálculo da taxa de sulfatação, devendo ser referida a unidade de tempo e a unidade de área exposta (BaCl_2). A massa de sulfato de bário (BaSO_4) assim usada no cálculo da taxa de sulfatação necessitando ser descrita a unidade de tempo e a unidade de área exposta



Segundo a norma, os resultados são demonstrados em mg de $\text{SO}_3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$, e o cálculo da taxa de sulfatação é realizado conforme equação.

$$\text{Taxa de Sulfatação} \left(\text{mg} \frac{\text{SO}_3}{\text{m}^2 \cdot \text{dia}} \right) = \frac{(A - B) \cdot 0,343}{S \cdot t}$$

Onde: (A) é a massa de BaSO_4 obtida na vela exposta, em mg; (B) é a massa de BaSO_4 , em mg, obtida na vela em branco, ou seja, vela que ficou exposta em local livre de compostos de enxofre; (S) é a área da gaze recoberta com a pasta de PbO_2 , em m^2 e (t) é o tempo de exposição, em dias.

O índice de sulfatação calculado para cada estação de corrosão atmosférica, é utilizada para a classificação da corrosividade atmosférica do distrito do Pecém, desta forma, faz-se necessária a transformação da unidade pela qual foram obtidos os resultados conforme norma ABNT NBR 6209 (mg de $\text{SO}_3/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$), para a unidade especificada na norma ISO 9223 (mg de $\text{SO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$) utilizada para tal classificação. Sendo assim, por meio de cálculos

$$\text{Taxa de Sulfatação} \left(\text{mg} \frac{\text{SO}_2}{\text{m}^2 \cdot \text{dia}} \right) = \frac{(A - B) \cdot 0,2745}{S \cdot t}$$

3.2.3 A determinação do índice de partículas sedimentáveis na atmosfera

Definido conforme a norma ASTM D1739, que orienta o método para a coleta de partículas sedimentáveis atmosféricas em áreas por dissolução ou sedimentação, em uma vasilha de material polimérico com volume interno conhecido, contendo água em seu interior, e com abertura superior (na tampa) cuja área é padronizada. A aparelhagem do coletor de partículas sedimentáveis é constituída de recipiente coletor e suporte do recipiente, conforme mostrado também na Figura 10, que pode ser observada logo abaixo;

Figura 10 - Vela coletora de cloretos e suporte da vela



Fonte: Girão (2007)

Segundo a norma, o cálculo da taxa de deposição (D) em $\text{g/m}^2 \cdot 30\text{dias}$ de partículas sedimentáveis (P.S). É utilizado para mensurar o material particulado tanto solúvel quanto insolúvel, é realizado conforme a equação;

$$D = \frac{W}{A} \cdot \left(\frac{g}{\text{m}^2 \cdot 30 \text{ dias}} \right)$$

Onde (A) é a área de abertura da tampa do recipiente em m^2 e (W) é a massa determinada do material particulado solúvel e insolúvel em grama, padronizado quando necessário para um período de 30 dias de coleta.

3.3 Ensaio de caracterização

3.3.1 Monitoramento de contaminantes atmosféricos

A metodologia adotada consiste em expor CPs padrões em ECAs, acompanhando a variação da perda de massa mensalmente. A preparação dos CPs para exposição nas estações seguiu as especificações técnicas quanto às dimensões, materiais e quantidades. Os materiais foram submetidos à limpeza química, pesados e tiveram sua área determinada conforme a norma NBR 6210:2008. Para a avaliação do comportamento do processo corrosivo, a perda de massa, medida em grama (g), foi convertida em perda de espessura e em taxa de corrosão, como recomenda a norma ASTM G 92:1986.

Devido à perda de massa dos CPs metálicos ser influenciada pela área exposta e pelo tempo de exposição, essas variáveis são combinadas e expressas numa fórmula que determina a taxa de corrosão conforme a equação abaixo.

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{K \cdot M}{s \cdot t \cdot \rho}$$

Em que,

K é uma constante que determina a unidade da taxa de corrosão (ver **Erro! Fonte de referência não encontrada.**);

M é a perda de massa em g, com aproximação de 1 mg;

s é a área do corpo de prova em cm^2 , com aproximação de $0,01 \text{ cm}^2$;

t é o tempo de exposição em horas; e

ρ é a massa específica em g/cm^3 .

Tabela 2 - Valores para a constante K

Unidade	Valor de K
Milímetros por ano (mm/ano)	$8,76 \times 10^4$
Micrômetros por ano ($\mu\text{m}/\text{ano}$)	$8,76 \times 10^7$
Gramas por metro quadrado por hora ($\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$)	$1,00 \times 10^4 \cdot \rho$
Miligramas por decímetro quadrado por dia (mdd)	$2,40 \times 10^6 \cdot \rho$
Miligramas por decímetro quadrado por ano (mda)	$8,76 \times 10^8 \cdot \rho$

NOTA: para o cálculo de corrosão na última unidade não é necessário entrar com o valor da massa específica, uma vez que esta variável é cancelada na fórmula.

Fonte: Adaptada NBR 6210 (2008).

3.3.2 Difração de raios-X (DRX)

A identificação das fases presentes no produto de corrosão após exposição atmosférica dos materiais, assim como na pátina formada no aço carbono ASTM A36, aço patináveis USI-SAC 300 e USI-SAC 350M, foi feita por difração de raios-X (DRX).

Nesta técnica foi utilizado um difratômetro marca *Panalytical* modelo *XPERT* para o MPD, operando em 40kV x 40mA, equipado com um tubo de cobalto, utilizando radiação $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 0,17889 \text{ nm}$)

Foi utilizado o método Rietveld, que consiste em um ajuste do padrão de difração calculado a partir de informações cristalográficas, com seu padrão de difração medido experimentalmente.

3.3.3 Fluorescência de raios-X (FRX)

A determinação semi-quantitativas de elementos químicos presentes na pátina formada nos aços carbono ASTM A36, patináveis USI-SAC 300 e USI-SAC 350 M, expostos no site na empresa Termelétrica, foi feita por Fluorescência de raios-X (FRX).

As amostras foram avaliadas no Laboratório de raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, em um equipamento *Rigaku*, modelo ZSX Mini II, onde a potência utilizada foi de 40 kV x 1,2 mA, através de tubo com alvo de paládio (Pd), software *X'PertHighScore* (identificação de fases cristalinas da *Philips*).

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A fim de caracterizar a estrutura da patina formada após exposição atmosférica foi feito análise de microscopia eletrônica de varredura do perfil da amostra. Para avaliação foi utilizado um microscópio da marca FEI, modelo quanta 450, com canhão de elétrons de emissão de campo Cold FEG de alta resolução, da Central Analítica na Universidade Federal do Ceará.

3.4 Ensaios eletroquímicos

3.4.1 *Potencial de circuito aberto (OCP)*

Para a realização dos ensaios eletroquímicos, foi criada uma célula de um compartimento, com base retangular e um orifício central com área exposta de $1,0 \text{ cm}^2$, que pode ser observado na figura 8, os eletrodos de trabalho foram confeccionados, a partir de chapas quadradas de 51mm x 51mm, e cortados em triplicatas, para os aços carbonos ASTM A36, USI-SAC 300 e 350M. Estes eletrodos de trabalho passaram por um tratamento superficial de jateamento, para que fosse retirado a camada de óxido.

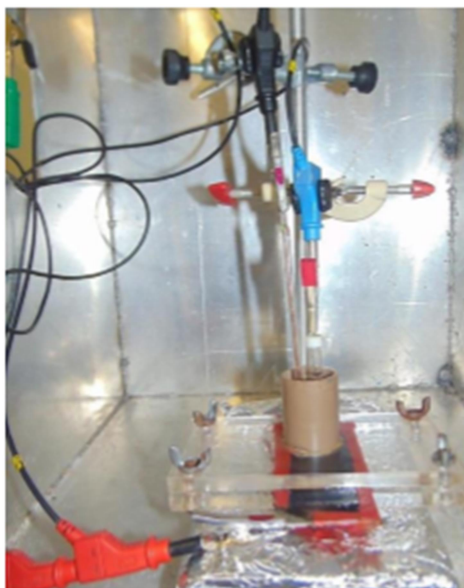
Para definição do potencial de corrosão e para a obtenção das curvas de impedância, de resistência, utilizou-se as técnicas de potencial de circuito aberto e impedância eletroquímica. Para os ensaios, montou-se uma célula eletroquímica, constituída por um eletrodo de trabalho, já citado anteriormente, um eletrodo de referência, prata / cloreto de prata ($\text{Ag(s)} \mid \text{AgCl(s)} \mid \text{Cl}^- (\text{aq})$) e um contra-eletrodo de platina (Pt).

Os ensaios foram efetuados em potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT30 (*Autolab, Metrohm-Eco Chemie*), com obtenção de dados feita através do *software* Nova v.1.10.4, todos em triplicata. As amostras foram imersas na solução de cloreto de sódio (NaCl 0,6 M), com temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, esta solução usada tem a concentração referente a água do mar. O potencial de circuito aberto dos corpos de prova foi monitorado por 1800 segundos, com uma temperatura de 20 °

3.4.2 *Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)*

As medidas de impedância eletroquímica foram efetuadas com uma faixa de frequência de 100 kHz a 10^{-1}Hz , com sinal de 10mV de amplitude de perturbação e taxa de aquisição de dados de 10 pontos por década. A Figura 11 mostra o sistema eletroquímico utilizado para a realização dos ensaios de corrosão.

Figura 11- Sistema eletroquímico



Fonte: Própria autora

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

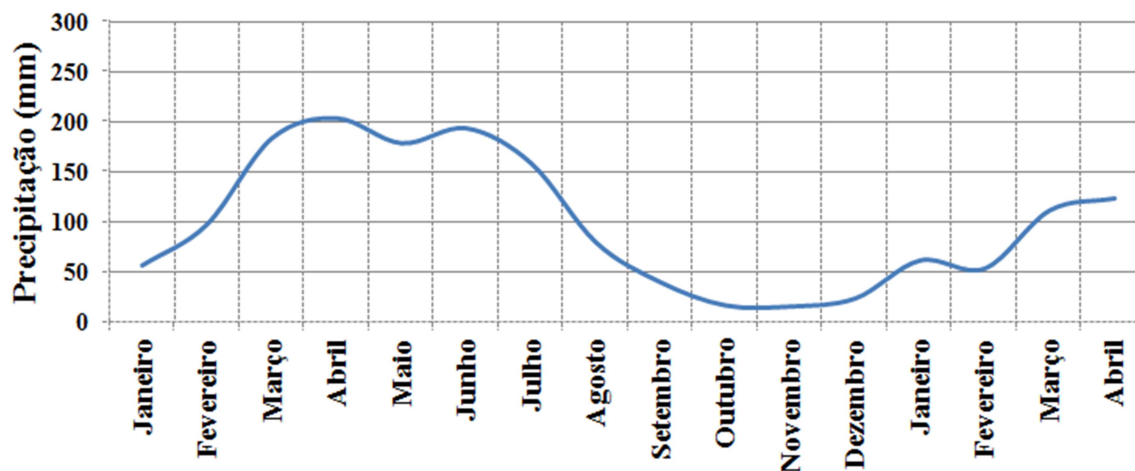
Neste capítulo estão reunidos todos os resultados obtidos, sendo avaliados e discutidos com relação aos padrões de referência, dados da literatura e objetivos previstos na dissertação.

4.1 Classificações climática e dados meteorológicos

Como os processos corrosivos dependem de vários fatores, tais como: pH; teor de oxigênio dissolvido; sais dissolvidos; da temperatura do meio, de um modo geral, quanto mais alta for a temperatura mais haverá o aceleração destes mecanismos, seja pela diminuição da polarização e da sobretensão, ou pelo aumento da condutividade do eletrólito e da velocidade de difusão dos íons; índice de radiação solar; velocidade e direção dos ventos; umidade relativa (UR); entre outros. Os dados meteorológicos foram levantados no período de estudo e, assim, interpretados com relação aos fenômenos da corrosão.

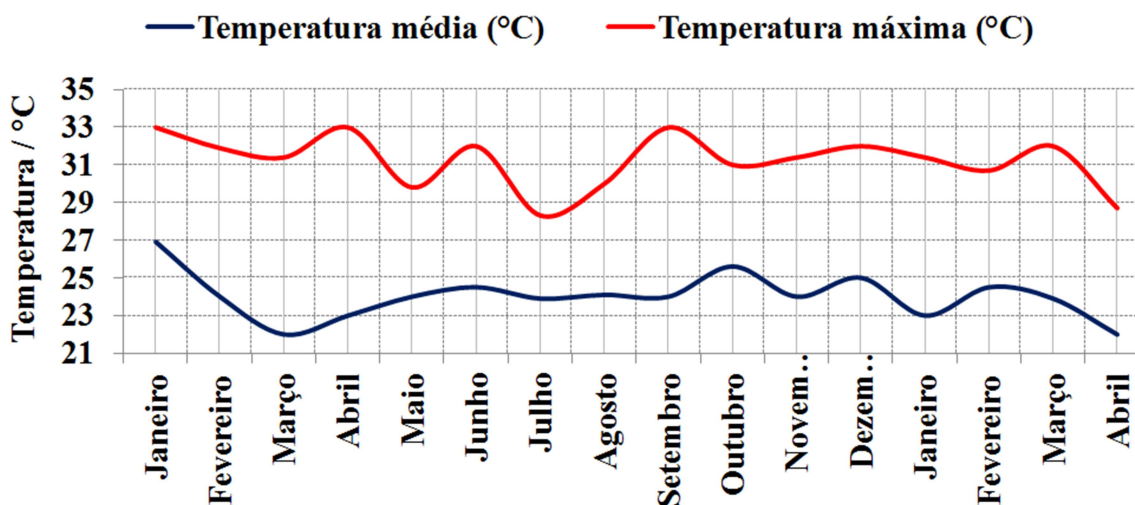
Nas Figuras 12, 13, 14 e 15 estão apresentadas às médias mensais dos parâmetros meteorológicos de temperatura do período, precipitação acumulada, velocidade de ventos e umidade relativa, nos períodos de janeiro 2017 a abril de 2018 para o município de São Gonçalo do Amarante - Ce. Destaca-se o período de estiagem observado entre julho e dezembro, e o comportamento sazonal, entre os parâmetros meteorológicos citados.

Figura 12 - Curvas de precipitação acumulada representando valores médios mensais obtidos entre de janeiro 2017 a abril 2018 para o município de São Gonçalo do Amarante – Ce



Fonte: INMET (2018)

Figura 13 - Curvas de temperatura representando valores médios mensais obtidos entre de janeiro 2017 a abril 2018 para a localidade de São Gonçalo do Amarante - Ce



Fonte: INMET (2018)

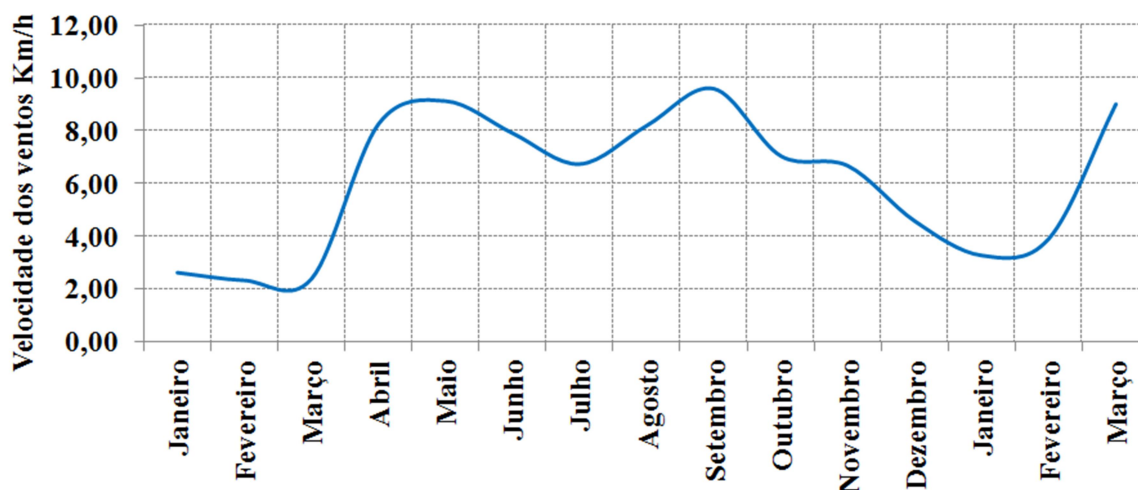
A região apresentou pluviosidade anual de 1262 mm/ano, e os meses de fevereiro a agosto foram as maiores precipitações com cerca de 160 mm, dados encontrados na série pluviométrica do INMET. Este índice de precipitação das chuvas pode ter influenciado na diminuição da concentração dos contaminantes atmosféricos depositados sobre a superfície dos metais e materiais expostos (microclima), pelo processo de lixiviação ou lavagem deles. O comportamento está apresentado na Figura 9.

A direção predominante dos ventos no período foi de noroeste (levantamentos locais), ou seja, proveniente do oceano, atingindo velocidades médias de 12 km/h que influenciam diretamente, na dispersão e no sinergismo dos poluentes atmosféricos, além de interferirem no tempo de secagem do eletrólito sobre a superfície do metal.

A temperatura média anual na região avaliada foi de $31\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, conforme dados locais e publicados por órgãos de monitoramento do clima do país. A região apresentou pluviosidade anual de 1262 mm/ano, e os meses de fevereiro a agosto foram as maiores precipitações com cerca de 160 mm, A direção predominante do vento no avaliado foi proveniente do oceano, atingindo velocidades médias de 12 km/h. A umidade relativa (UR) foi consideravelmente alta, variando de 70 a 80%.

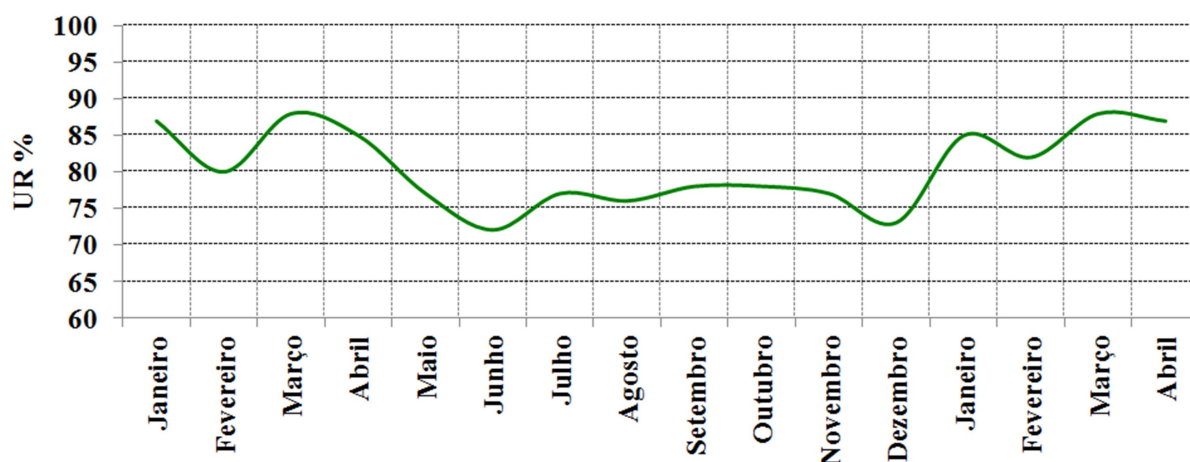
A condição apresentada de Umidade Relativa (UR) é superior a 60%, aliada às temperaturas médias anuais próximas de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ favorecem aos processos de deterioração dos materiais na atmosfera, principalmente, no caso dos metais. A classificação baseada no Índice de Brooks (ID = 2,2) aponta para uma corrosividade moderada em praticamente toda a extensão da usina Termelétrica, porém, é preciso levar em conta que são os agentes poluentes que imprimem aumento na velocidade de corrosão, e não são tratados nesse Índice (BROOKS, 1996).

Figura 14 - Curvas de velocidade dos ventos representando valores médios mensais obtidos entre de janeiro 2017 a abril 2018 para a localidade de São Gonçalo do Amarante - Ce



Fonte: INMET (2018)

Figura 15 - Curvas de umidade relativa representando valores médios mensais obtidos entre de janeiro 2017 a abril 2018 para a localidade de São Gonçalo do Amarante - Ce



Fonte: INMET (2018)

Dos resultados observados, duas condições podem ser discutidas: Com base nos dados meteorológicos disponíveis, referentes ao período estudado, confirma-se a classificação da região do Pecém localiza-se nos domínios do clima semi-árido, influenciado pela circulação atmosférica tropical. As suas condições climáticas se caracterizam por temperaturas elevadas durante todos os meses do ano, baixas amplitudes térmicas e por um regime pluviométrico bem definido: um período chuvoso curto e irregular, e um período seco prolongado.

A variação térmica dio-noturna é importante para o intemperismo físico, influenciando nos processos geomorfológicos da paisagem local. Em se tratando da umidade relativa do ar, observa-se que os valores guardam uma relação direta com a sazonalidade da precipitação observada na região. Eles apresentam-se mais elevados entre fevereiro e maio e mais baixos entre setembro e novembro.

4.2 Monitoramento dos contaminantes atmosféricos

Grande parte da corrosão de materiais encontra-se associada à concentração de íons presentes na atmosfera, principalmente, quando expostos na orla marítima e próximos às zonas de arrebentação das ondas do mar, bem como nas regiões industriais, assim como os grandes centros urbanos, também, que contribuem acelerando a taxa de corrosão dos materiais de engenharia (SICA, 2006).

4.2.1 Teor de cloretos

Para a determinação dos teores de cloreto, foi utilizado o método de velas úmidas e estas foram expostas, durante dez meses nas seis estações de corrosão atmosféricas, montadas no site do complexo Termelétrico EDP/ENEVA e pode ser observado na figura 8. O método da vela úmida foi utilizado para a determinar, através de análise química, o teor de cloretos inorgânicos presentes nos microclimas e depositados sobre a superfície de área conhecida, durante um período de tempo especificado. A determinação de íons cloreto no ar atmosférico foi realizada seguindo as recomendações da NBR 6211 (ABNT, 2001).

De acordo com a pesquisa realizada, os teores de cloretos foram mais expressivos do que os teores de sulfato, em virtude da proximidade da planta industrial a zona costeira e a velocidade dos ventos observados. Na Figura 16, estão demonstrados os teores de cloretos para cada Estação de corrosão atmosférica no período analisado, onde foi possível constatar que a EC 6 e a EC1 obtiveram os maiores índices de cloretos, sendo uma média de 330 mg/m².dia e 184 mg/m².dia, respectivamente. As demais apresentaram uma média de 58 mg/m².dia. Conforme média da taxa de sulfatação apresentada na Tabela 3, abaixo;

Tabela 3 - Taxa média de cloretos (mg Cl-/m² .dia) obtida no período de análises registrados nas ecas instaladas no Pecém (Ce) e UFC

ECA	IDENTIFICAÇÃO	MEDIA DE CLORETO (MG/M ² .DIA)	GRAU CORROSIVIDADE
ECA 1	<u>Entre torres de resf 1 e 2</u>	184,7	B2
ECA 2	<u>Escada prox a caldeira 1</u>	94,7	B2
ECA 3	<u>Prox Turbina</u>	42,7	B1
ECA 4	<u>Prédio ADM</u>	48,0	B1
ECA 5	<u>Esteira de Carvão</u>	47,3	B1
ECA 6	<u>Torre de resf 3</u>	330,0	B3
ECA 7	<u>UFC</u>	18,6	B1

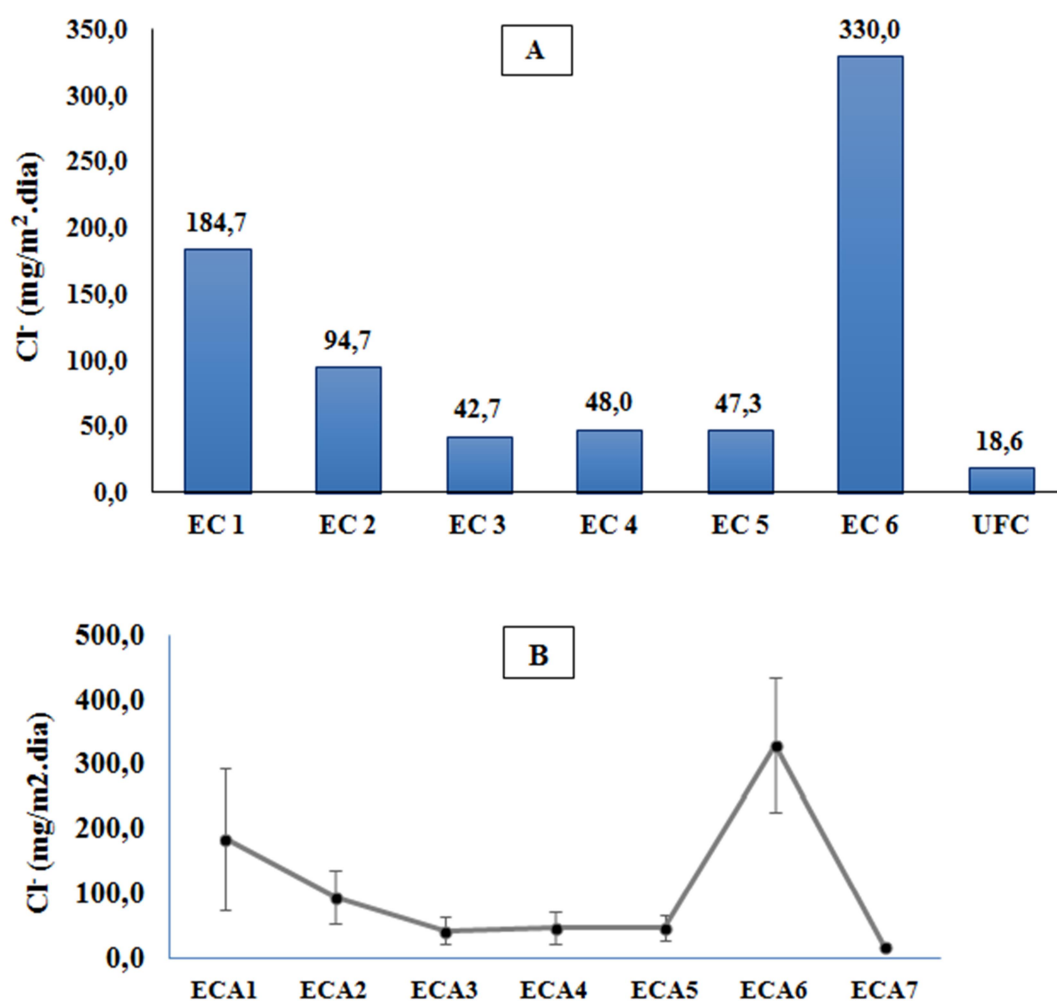
Fonte: Própria autora (2019).

A atmosfera do município de São Gonçalo do Amarante, no distrito do Pecém apresenta valores de UR acima de 70%, contém aerossóis marinhos ou partículas salinas que podem ser arrastadas por muitos quilômetros de distância da orla para o continente, sendo

veiculadas pela direção e velocidade dos ventos predominantes. A salinidade em atmosferas marinhas acelera a corrosão metálica e varia dentro de amplos limites geográficos. Esses íons tendem a destruir toda a camada passivante formada na superfície do material, por aumentarem consideravelmente a condutividade da camada do eletrólito no metal.

Por meio do estudo e monitoramento dos teores de contaminantes atmosféricos, realizados mensalmente através das análises laboratoriais nas amostras expostas nas estações de corrosão atmosféricas do complexo Termelétrico EDP/ENEVA. Foi possível constatar que os íons cloreto, aliados à temperatura média anual da ordem de 30 °C e umidade superior a 60%, foram os principais fatores responsáveis pela elevada corrosividade observada nas ECAs. Estes fatores favorecem aos processos de deterioração dos materiais na atmosfera, principalmente, no caso dos metais.

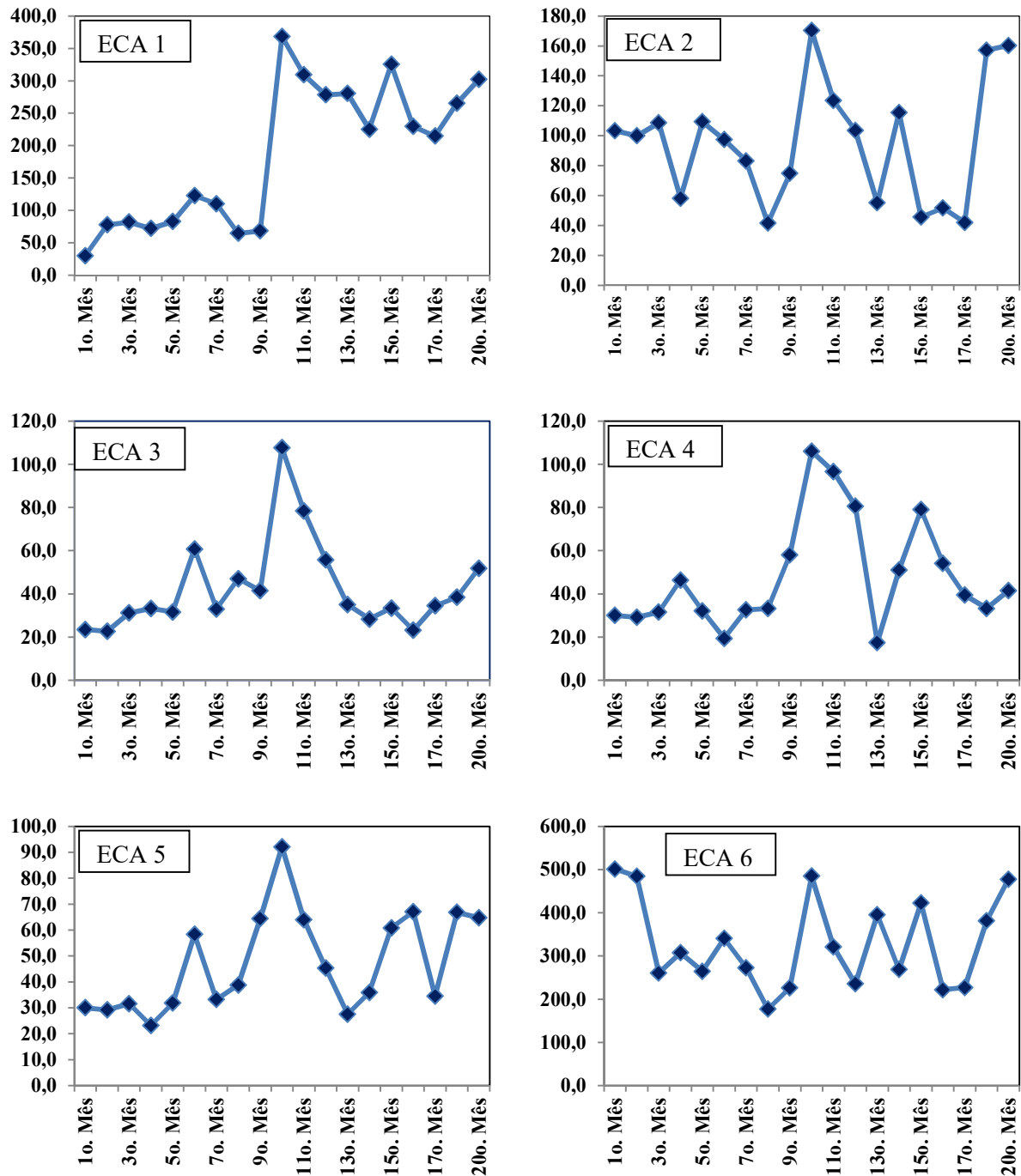
Figura 16 - A) Teores médios de cloretos atmosféricos para cada eca durante o período estudado; **B)** Desvio padrão das medidas.



Fonte: Própria autora.

A partir dos resultados, a agressividade do ambiente para cada ECA pode ser ordenada da seguinte forma, ECA 3>ECA5>ECA4>ECA2>ECA6>ECA1, conforme é possível verificar o comportamento individual de cada estação na Figura 17.

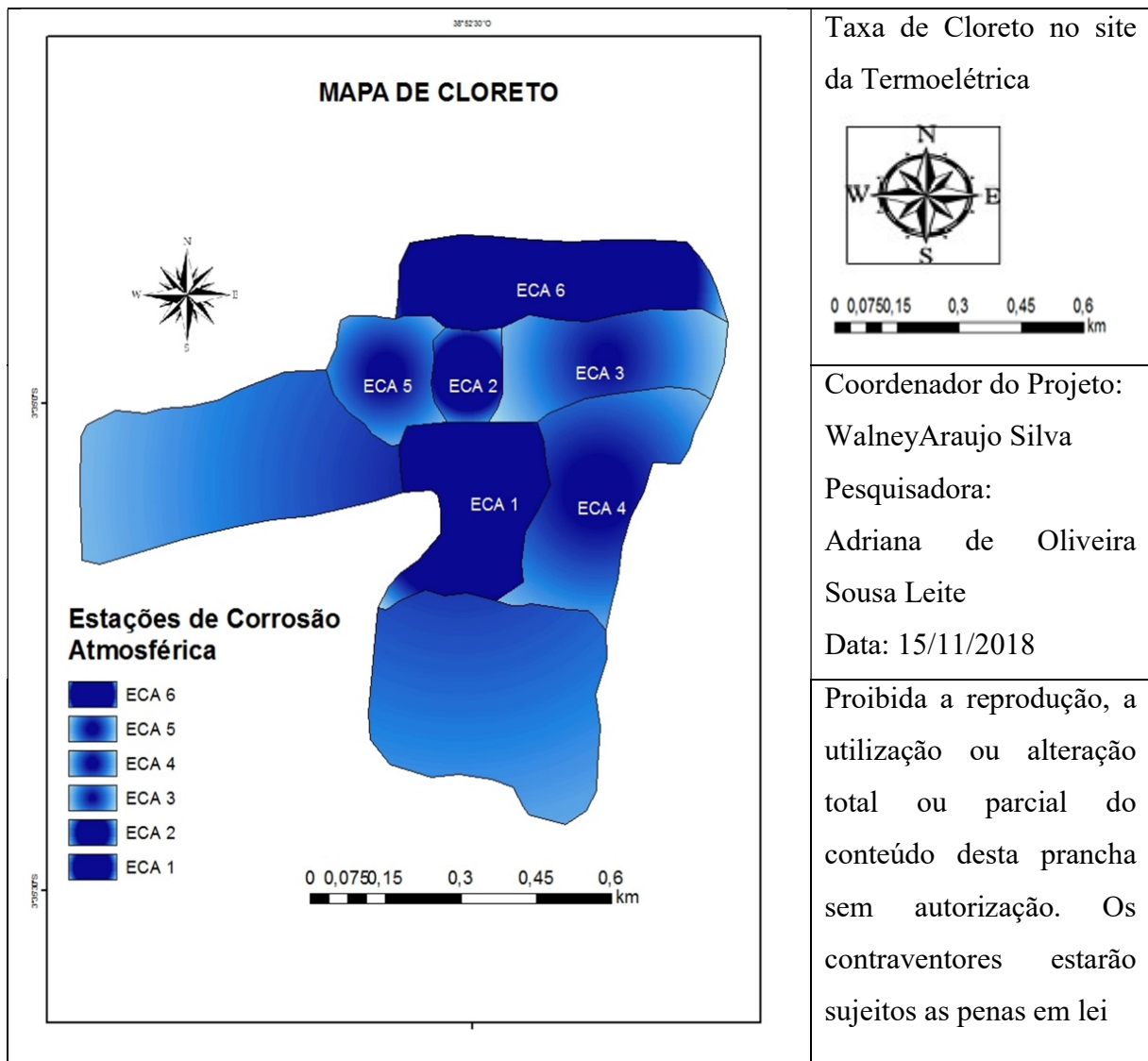
Figura 17 - Monitoramento dos teores de cloretos atmosféricos para as eca do site da termoelétrica, durante o período estudado



Fonte: Própria autora.

Para melhor visualização pela extrapolação georreferencial, o site da termoeletrica foi mapeado segundo a concentração média anual dos íons cloreto, medidos em cada ECA, conforme a Figura 18. Este mapa representa gradientes de concentração médios do período estudado para cada ECA.

Figura 18 - Mapa do teor medio de deposição de CLORETOS da região da Termoeletrica. Os valores listados estão em miligramas de Cl^- /m².dia



Fonte: Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC).

4.2.2 Taxa de sulfatação

O dióxido de enxofre presente na atmosfera é uma das maiores causas de corrosão dos metais expostos ao ar, no caso estudado. As pesquisas evidenciam uma relação linear

entre a quantidade de metal corroído num dado período e a concentração de SO₂ nas usinas termelétricas a carvão.

A taxa de deposição de SO₂ está apresentada na Figura 19, onde foi possível verificar que o comportamento foi variável ao longo do período ensaiado, destacando a EC 1 e EC 6 com as maiores taxas em torno de 27 mg SO₂/m².dia e 40 mg SO₂/m².dia, respectivamente, atribuídos a elevação da produção da usina e a baixa eficiência do ciclo de combustão. Segundo NBR 6921:2002 a estação ECA 6 foi classificada como A2 pois apresentou a concentrações médias de SO₂ entre (35 a 80) mg SO₂/m².dia, todavia todas as demais estações foram classificadas como A1 (concentrações médias de SO₂ entre (10 a 35) mg SO₂/m².dia). Comparando as regiões, foi possível classificá-las em função da taxa de sulfatação, na seguinte ordem decrescente (da mais agressiva para a menos agressiva): ECA6 > ECA1 > ECA2 > ECA4 > ECA5 > ECA3, conforme média taxa de sulfatação apresentada na Tabela 4.

Na atmosfera o SO₂ volta a se oxidar dando origem a sulfatos e ao ácido sulfúrico, este sob forma de gotículas e esta condição tem agravado a condição de equipamentos e estruturas. O processo em questão pode lançar diversos contaminantes na atmosfera, resultante de processos de combustão incompleta ou cinzas, como os óxidos de enxofre que formam ácidos quando hidrolisados na atmosfera úmida e de períodos chuvosos, como os apresentados no município de São Gonçalo do Amarante (Ce).

Tabela 4 - Teor médio de partículas sedimentáveis e grau de corrosividade, nos períodos de análises registrados nas ecas

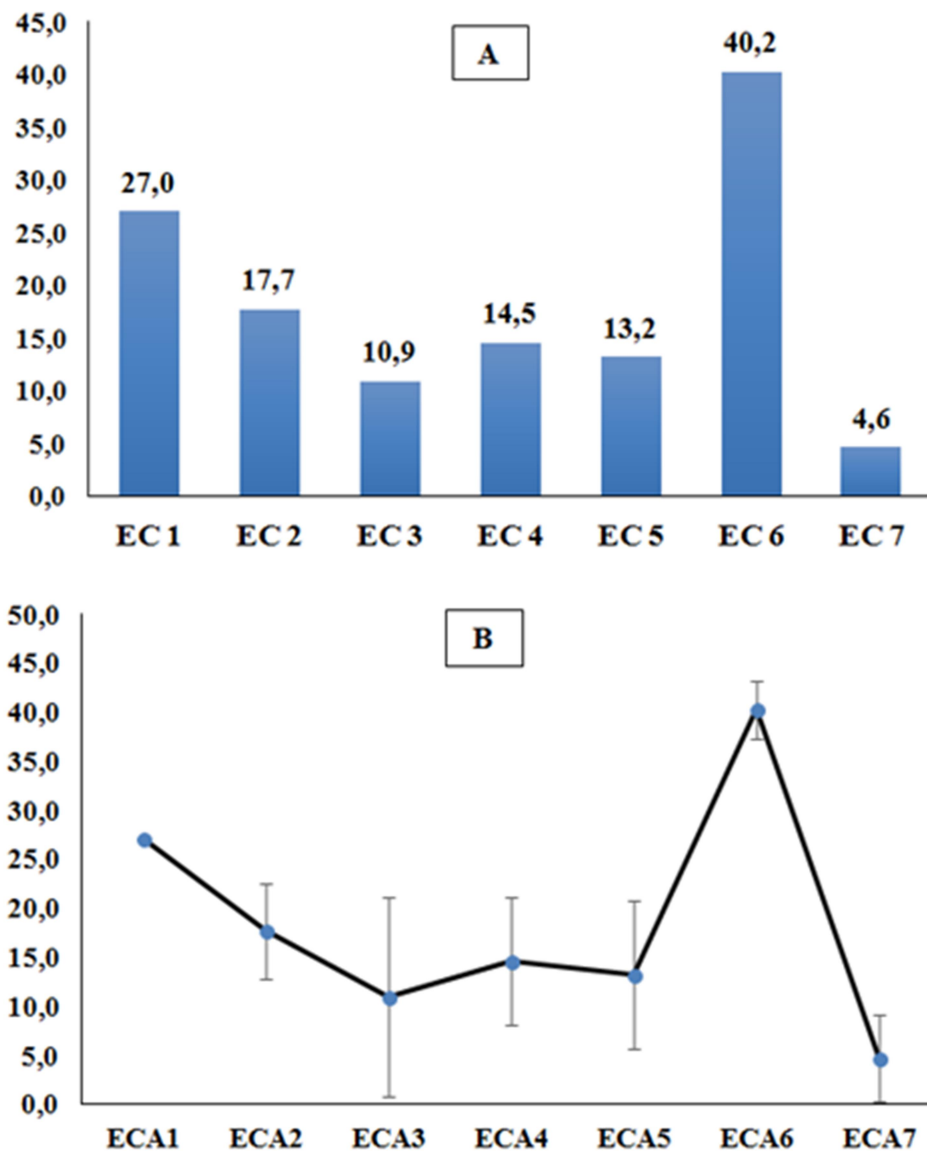
ECA	IDENTIFICAÇÃO	MÉDIA DE SULFATAÇÃO (MG SO ₂ /M ² .DIA)	GRAU CORROSIVIDADE
ECA 1	<u>Entre torres de resf 1 e 2</u>	27,0	A2
ECA 2	<u>Escada prox a caldeira 1</u>	17,7	A2
ECA 3	<u>Prox Turbina</u>	10,9	A2
ECA 4	<u>Prédio ADM</u>	14,5	A2
ECA 5	<u>Esteira de Carvão</u>	13,2	A2
ECA 6	<u>Torre de resf 3</u>	40,3	A1
ECA 7	<u>UFC</u>	---	

Fonte: Própria autora.

O dióxido de enxofre favorece o desenvolvimento da pátina, enquanto o cloreto na atmosfera prejudica as propriedades protetoras da camada formada sobre o substrato (PANNONI, 2002). Os aços patináveis podem ser recomendados para aplicação sem pintura em ambientes nos quais a concentração de SO₂ atmosférico está abaixo de 250 mg/m³. Todavia, em atmosferas com taxas de deposição de cloretos superiores a 300 mg/m². dia, como na EC6, devem ser utilizados com pintura (CORUS,2001).

Outro fator importante são os particulados que, sob a forma de poeira ou fuligem, podem tornar a atmosfera mais corrosiva, assim como a deposição de partículas metálicas podem agravar o processo corrosivo se sua natureza química for diferente do metal base ou substrato, devido ao processo de corrosão galvânica. Analisando os resultados apresentados na Figura 4, pode ser observado que o site fabril da Termelétrica do Pecém apresenta locais com elevado teor de partículas, neste caso carvão, caso das EC2, EC3 e EC5 que, por ficarem próximas das esteiras de carvão, tiveram os resultados quanto aos teores particulados majorados em alguns meses, em razão das variações climáticas entre as estações do ano. Por outro lado, as estações EC1, EC4 e EC6 apresentaram áreas de baixa concentração de particulados, com médias em torno de 1,85 g/cm².

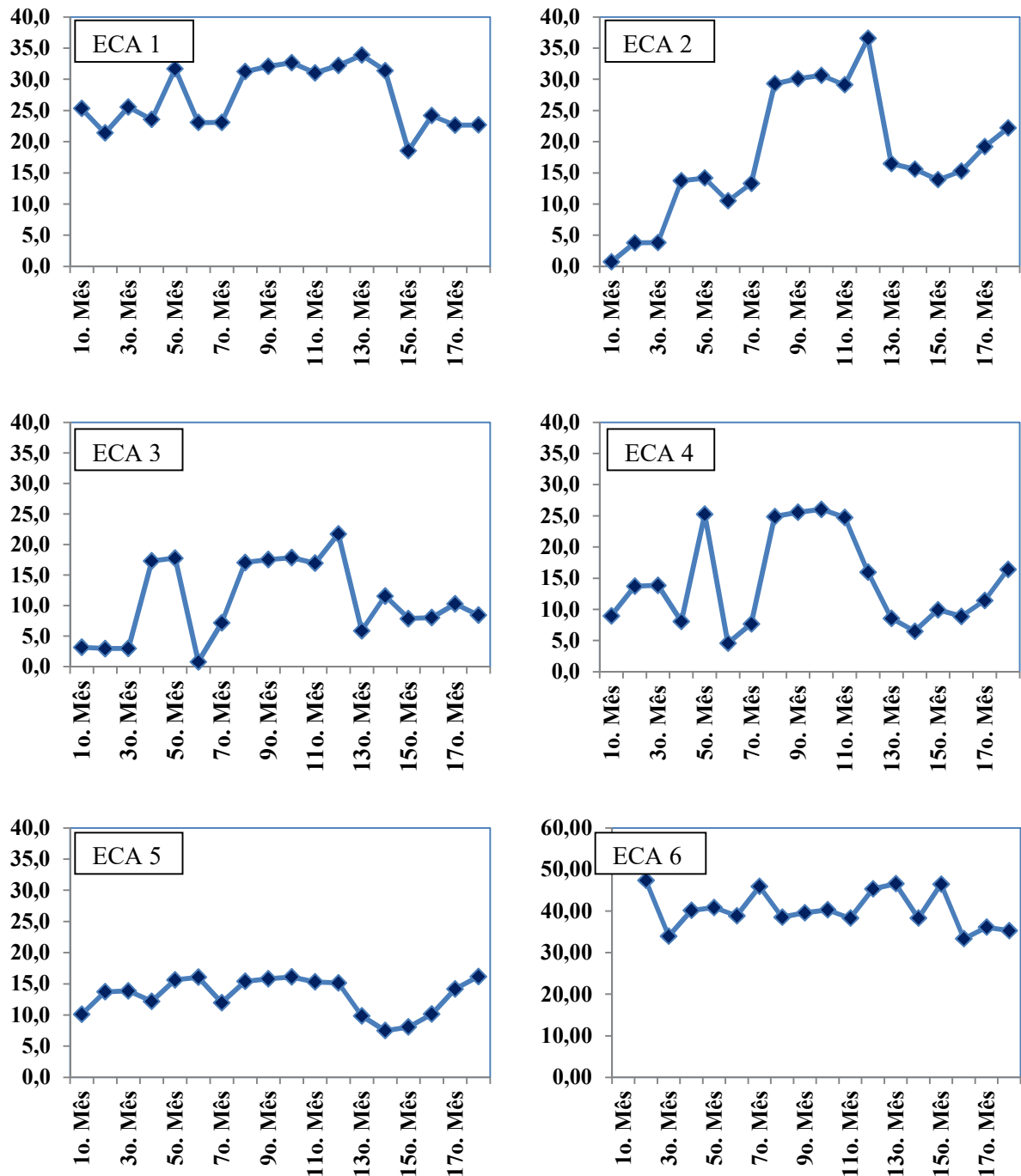
Figura 19 - A) Teores médios de sulfatos atmosféricos para cada ECA, durante o período estudado e o B) Desvio padrão das medidas



Fonte: Própria autora.

A partir dos resultados, a agressividade do ambiente para cada ECA pode ser ordenada da seguinte forma, $ECA\ 3 > ECA5 > ECA4 > ECA2 > ECA1 > ECA6$, conforme é possível verificar o comportamento individual de cada estação na Figura 20.

Figura 20 - Monitoramento dos teores de sulfatos ($\text{SO}_2/\text{m}^2\text{dia}$) atmosféricos para as eca do site da termoeétrica, durante o período estudado

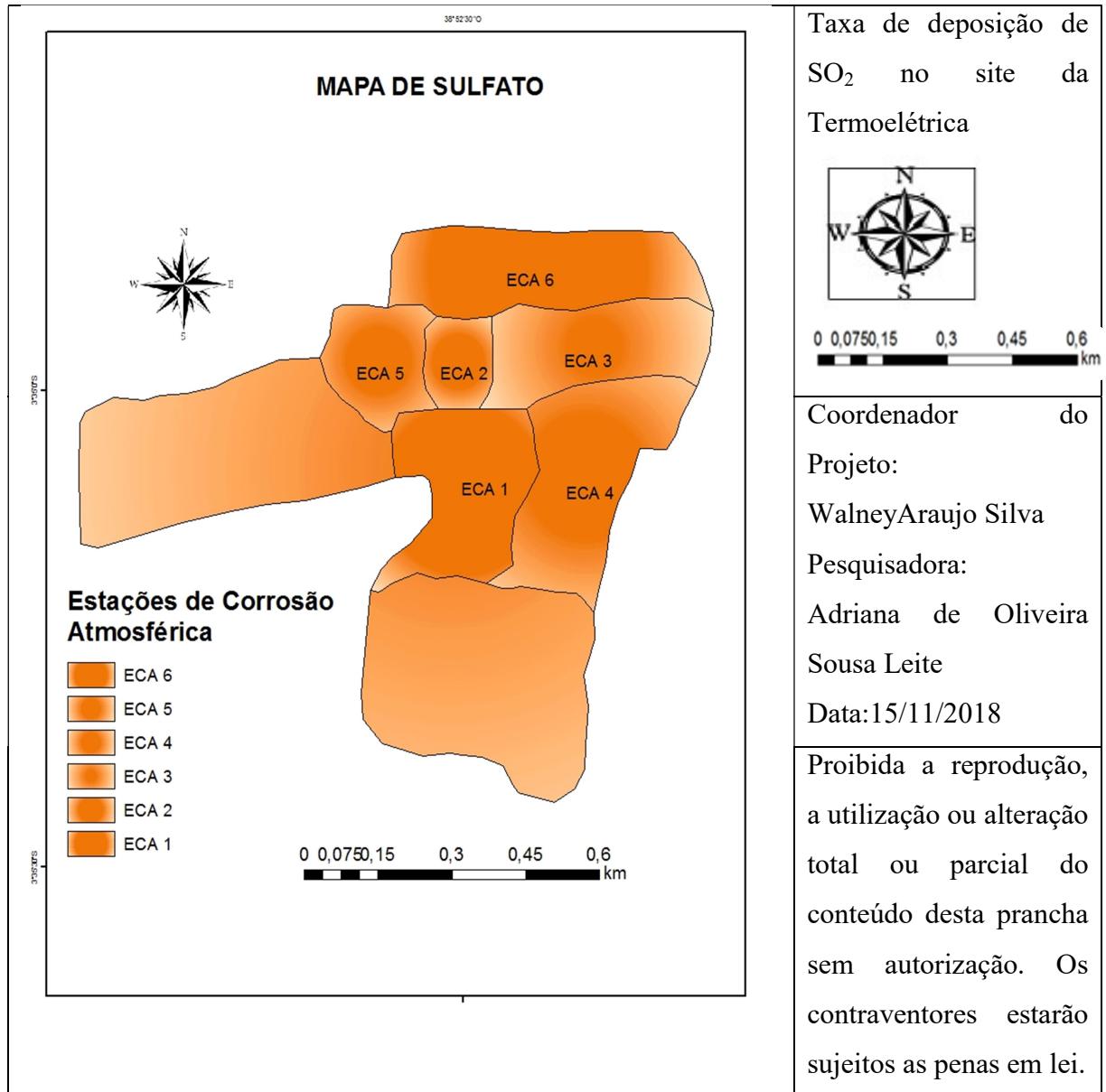


Fonte: Própria autora.

Para melhor visualização e considerando a extrapolação georreferencial, a região de Usina termoeétrica do Pecém-Ce foi mapeada, segundo a concentração de partículas sedimentáveis, sulfato e cloreto mensurados em todas as 06 ECAs, nos períodos de pesquisa, conforme Figuras 21. Cabe destacar que para uma maior precisão haveria necessidade de

umentar a quantidade de pontos de coleta para abranger toda a região. Estes mapas representam os gradientes de concentração médios do período estudado para cada ECA.

Figura 21 - Mapa da taxa média de sulfatação da região da Termoelétrica. Os valores listados estão em miligramas de SO₂/m².dia



Fonte: Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC).

4.2.3 Índice de partículas sedimentáveis

O índice de material particulado, medido nas ECAs instaladas no Pecém – Ce, está apresentado graficamente, na Figura 22. A importância deste parâmetro diz respeito não só à sua concentração, mas à sua forma e composição. A ação do vento nas pilhas de carvão e

depósitos de cinzas podem gerar emissões de poeiras, que influenciam nos processos de corrosão por abrasão ou erosão, partículas sólidas, sob a forma de poeira ou fuligem, são responsáveis por tornar a atmosfera mais corrosiva assim como a deposição de particulados metálicos que podem agravar o processo corrosivo se sua natureza química for diferente do metal-base ou substrato, devido a corrosão galvânica (ZANINI, 2007).

Analisando os resultados apresentados na Figura 22, foi possível determinar que as EC 5, EC 2 e EC 3 apresentaram as maiores taxas de partículas influenciadas, fortemente, pela localização de proximidade de esteiras de carvão, principalmente, durante o período de chuvas. As determinações foram prejudicadas em determinados meses, pois os reservatórios de grande volume chegavam com grandes quantidades de carvão. Entretanto, as estações EC1, EC4 e EC6 denotam áreas de baixa concentração de particulados, ficando os valores em torno de 1,65 g/cm².

Portanto, comparando as regiões foi possível classificá-las em função da deposição de material particulado, na seguinte ordem decrescente (da mais agressiva para a menos agressiva): ECA4 > ECA6 > ECA1 > ECA2 > ECA 5 > ECA 3. O teor médio da deposição de partículas sedimentáveis nos períodos de análises estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Teor médio de partículas sedimentáveis, nos períodos de análises registrados nas ECAs

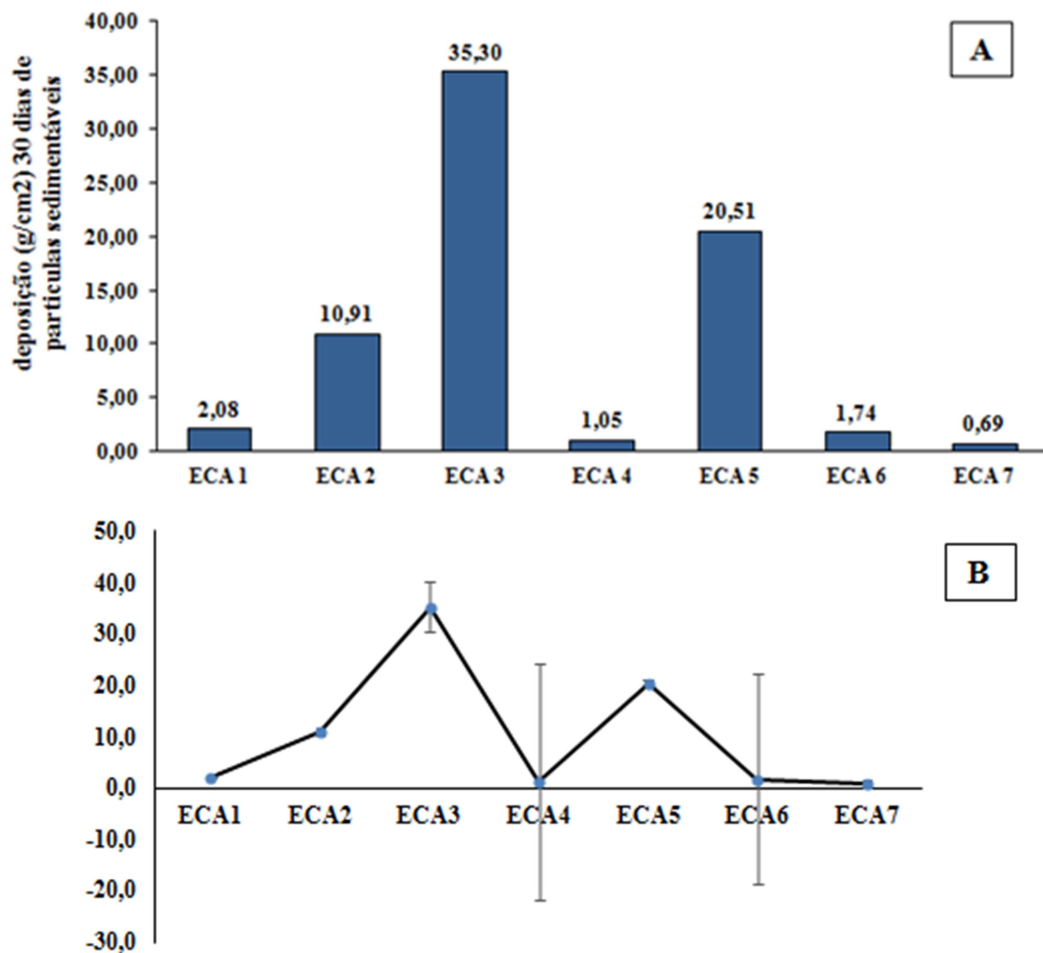
ECA	IDENTIFICAÇÃO	TAXA DE DEPOSIÇÃO (G/CM ²) 30 DIAS DE PARTÍCULAS SEDIMENTÁVEIS
ECA 1	<u>Entre torres de resf 1 e 2</u>	2,08
ECA 2	<u>Escada prox a caldeira 1</u>	10,91
ECA 3	<u>Prox Turbina</u>	35,30
ECA 4	<u>Prédio ADM</u>	1,05
ECA 5	<u>Esteira de Carvão</u>	20,51
ECA 6	<u>Torre de resf 3</u>	1,74
ECA 6	<u>UFC</u>	0,69

Fonte: Própria autora.

A presença de partículas sólidas, como é o caso do carvão e da areia, promove o processo corrosivo de forma indireta. A deposição destes materiais não-metálico sobre a superfície das amostras não atacou diretamente o material metálico, porém criou condições

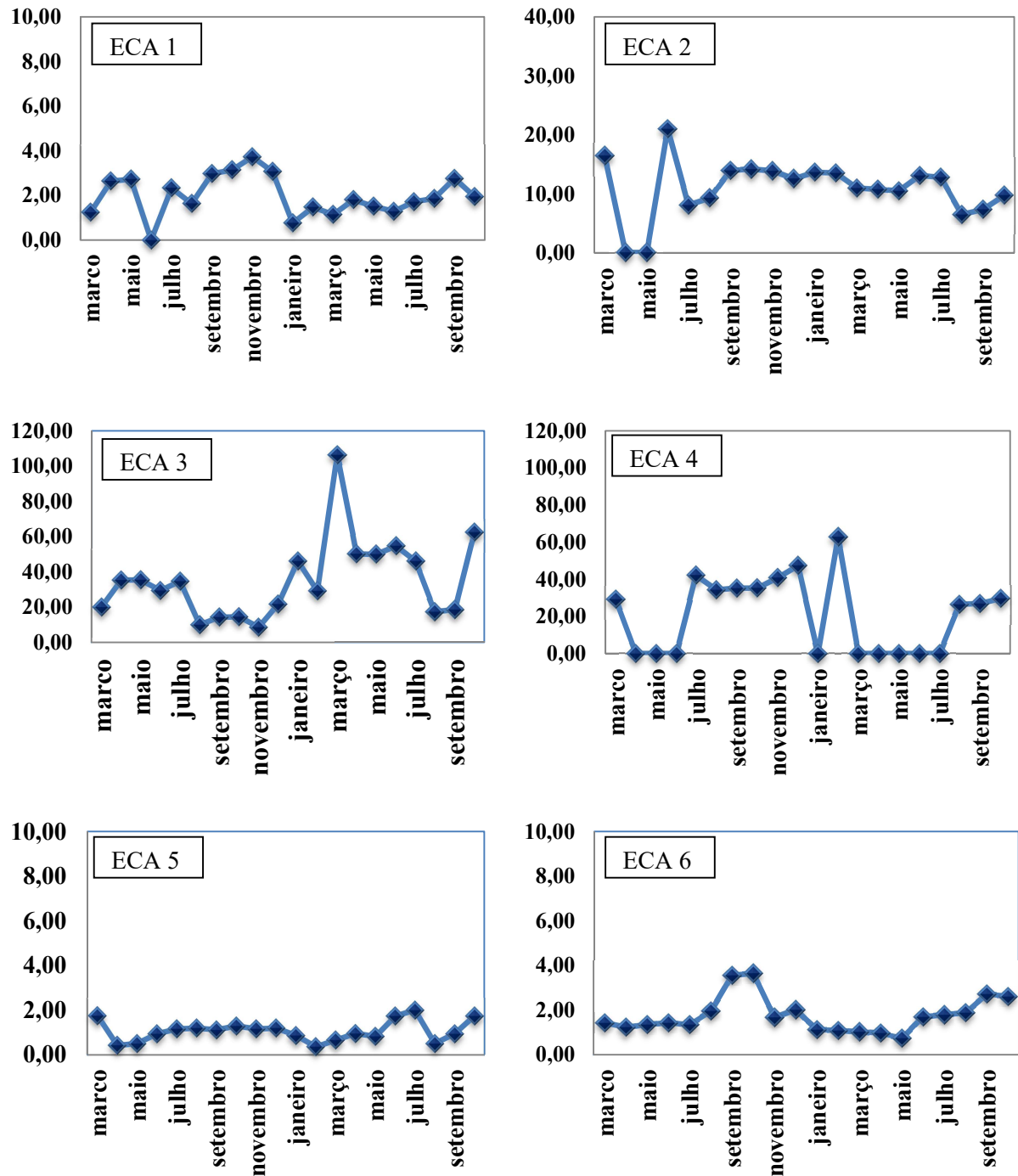
para o mecanismo de corrosão por aeração diferencial. Neste processo, o material é atacado localmente sob o particulado (com presença reduzida de oxigênio). A presença de particulados, também ocasionou a retenção de umidade, acelerando assim o processo corrosivo.

Figura 22 - **A)** Teores médios de partículas sedimentáveis atmosféricas para cada eca, durante o período estudado e **B)** Desvio padrão das medidas



Fonte: Própria autora.

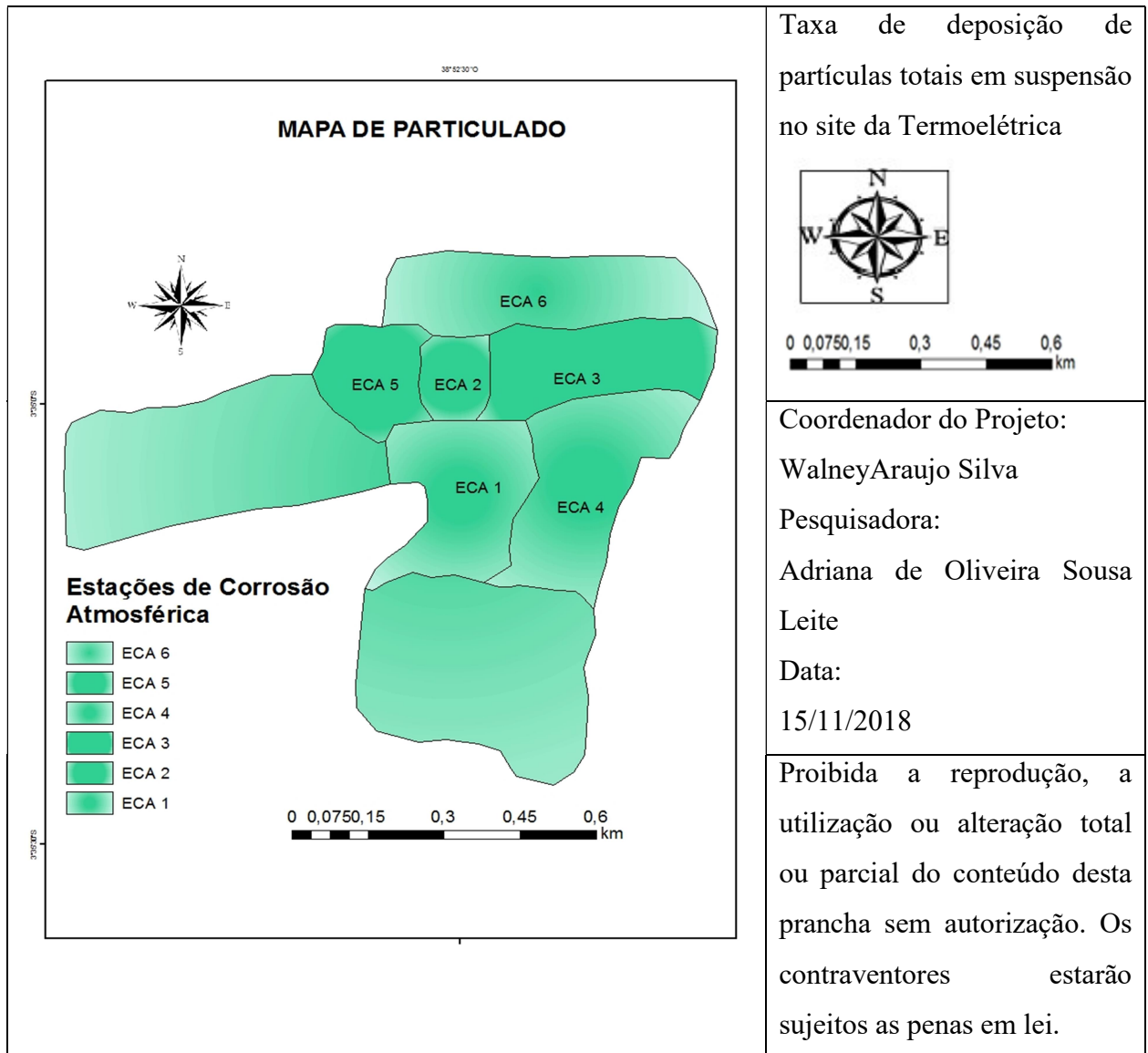
Figura 23 - Monitoramento dos teores de partículas sedimentáveis (g/cm^2) atmosférico para as eca do site da termoeétrica, durante o período estudado



Fonte: Própria autora.

O mapa de agressividade ambiental quanto a este agente agressivo para a região do Pecém-Ce, pode ser visualizado na Figura 24. Este mapa representa gradientes de concentração médios do período estudado para cada ECA.

Figura 24 - Mapado índice de partículas sedimentáveis da região da Termoelétrica. Os valores listados estão em g/cm² 30 DIAS



Fonte: Própria autora.

Outro fator importante são os particulados que, sob a forma de poeira ou fuligem, podem tornar a atmosfera mais corrosiva, assim como a deposição de partículas metálicas podem agravar o processo corrosivo se sua natureza química for diferente do metal base ou substrato, devido ao processo de corrosão galvânica. Analisando os resultados apresentados na Figura 21, pode ser observado que o site fabril da Termelétrica do Pecém apresenta locais com elevado teor de partículas, neste caso carvão, caso das EC2, EC3 e EC5 que, possivelmente por ficarem próximas das esteiras de carvão, tiveram os resultados quanto ao teor particulado majorados em alguns meses, em razão das variações climáticas entre as

estações do ano. Por outro lado, as estações EC1, EC4 e EC6 apresentaram áreas de baixa concentração de particulados, com médias em torno de $1,63 \text{ g/cm}^2$.

4.3 Ensaio de intemperismo natural

Neste segmento, foram apresentadas as taxas de corrosão dos materiais metálicos, fazendo as devidas comparações entre eles, e caracterizando os produtos formados sobre as superfícies dos materiais metálicos após a exposição dos materiais durante o período analisado.

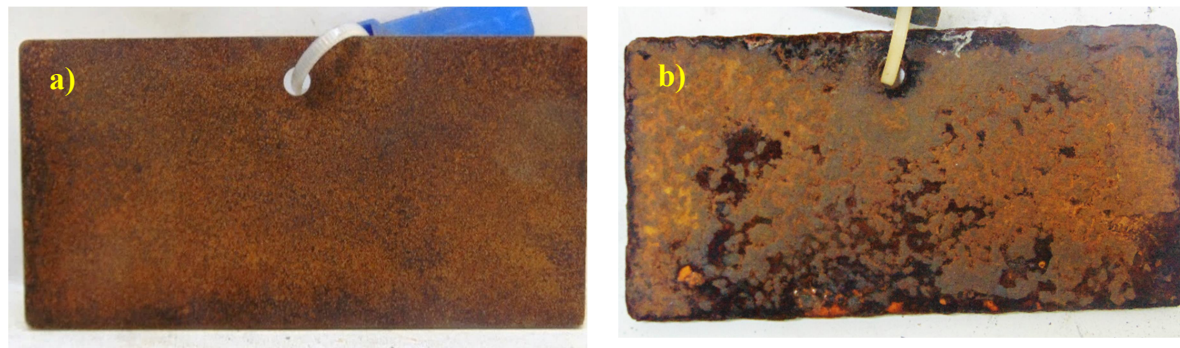
A formação da pátina, com a conseqüente resistência frente à corrosão atmosférica, leva em conta a composição química do próprio aço, principalmente os teores de cobre e fósforo, e os fatores ambientais, como a umidade, as presenças de dióxido de enxofre e de cloreto, a temperatura, a direção e a velocidade dos ventos. Além desses, a geometria das peças é um fator importante a ser considerado nos projetos, pois pode alterar localmente as condições de exposição.

4.3.1 Grau de corrosividade

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 G33-99. Apresentam-se nas fotografias expostas na Figura 25, após o 1º mês de exposição, cujo tempo de exposição começa-se a perceber visualmente diferenças significativas entre as taxas de corrosão dos sítios estudados.

A forma de corrosão observada, para todas as amostras de aço, foi a uniforme, com pequenos pites nas amostras de aço A36, apresentaram descamação dos produtos de corrosão, com tal efeito sendo observado logo após os primeiros meses de exposição, sendo destacado que até o período final dos 19 meses foi observada nas amostras de ASTM A36 a presença de camadas soltas dos produtos de corrosão nas faces das amostras.

Figura 25 - Aspecto superficial dos corpos de prova do Aço ASTM A36 durante a exposição atmosférica marinha industrial do complexo Termelétrico EDP/ENEVA a) 1º Mês e b) 19ºMês

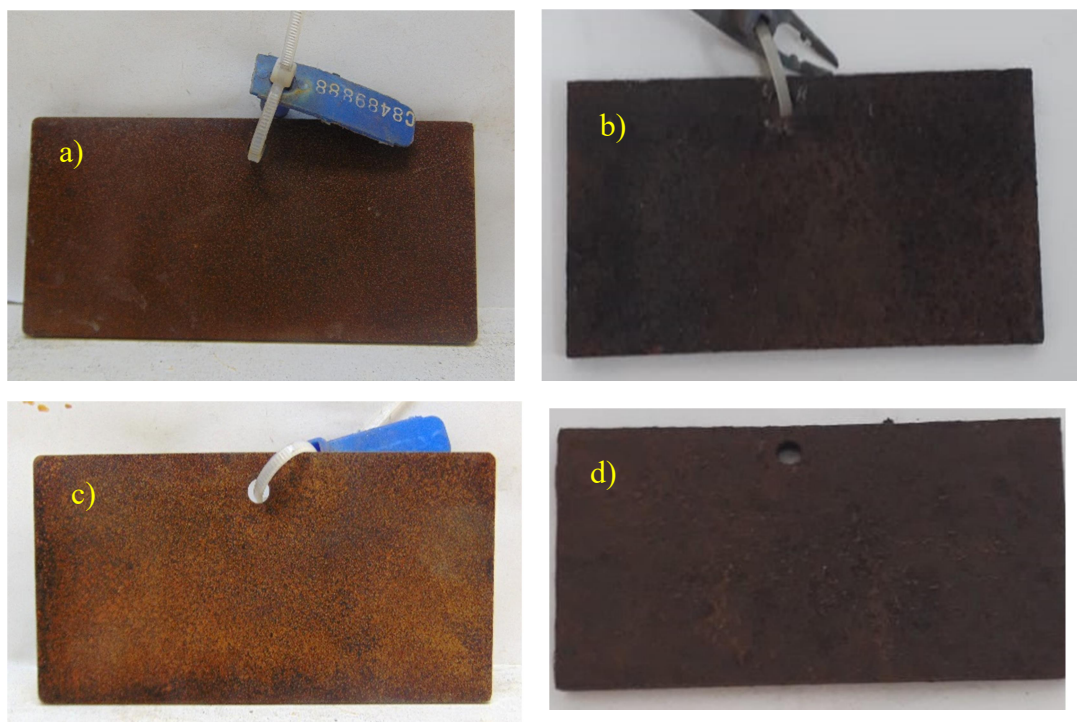


Fonte: Própria autora.

Analisando os aços patináveis foi observado a formação da patina já no 1º. mês de exposição, após 19 meses de ensaio os aspectos superficiais dos corpos de prova configuraram um produto de corrosão bem aderente, diferentemente do aço carbono cujo produto era quebradiço. A Figura 26, apresenta um aspecto superficial dos corpos de prova para as amostras de aço patinável, USI-SAC 300 e USI-SAC 350M, aspectos mais homogêneos entre as faces, com pequenos sinais de descamação.

A taxa de corrosão do Aço ASTM A36, ao contrário dos outros materiais avaliados, foi cerca de 102% maior que dos aços patináveis USI-SAC 300 e USI-SAC 350M em todas as 6 estações avaliadas, atingindo o valor médio de perda de 144 $\mu\text{m}/\text{ano}$, esta taxa de corrosão classifica a corrosividade para o aço carbono em C₅ (80 a 200) $\mu\text{m}/\text{ano}$.

Figura 26 - Aspecto superficial dos corpos de prova do aço patinável USI-SAC 300 e USI-SAC 350M durante a exposição atmosférica marinha industrial no Pecém-Ce. **a)** USI-SAC 300, 1º Mês; **b)** USI-SAC 300, 19º Mês; **c)** USI-SAC 350, 1º Mês e **d)** USI-SAC 350, 19º Mês



Fonte: Própria autora.

Na condição de atmosfera industrial, onde os teores de SO_2 foram significativos, os três tipos de aços mostraram as maiores taxas de corrosão. Os aços patináveis USI-SAC 300 e USI-SAC 350M, tiveram velocidades de corrosão média de $0,18 \text{ (g/m}^2\cdot\text{ano)}$ e $0,14 \text{ (g/m}^2\cdot\text{ano)}$, respectivamente. Assim, os aços USI-SAC 300 e USI-SAC 350M apresentaram uma menor taxa de corrosão atmosférica frente aos contaminantes avaliados, em cerca de 55% e 43%, respectivamente quando comparado ao aço ASTM A36 para todas as estações avaliadas. Nas estações da usina Termoelétrica a classificação de corrosividade dos aços USI-SAC 300 e USI-SAC 350M foi C_1 . Todas as taxas e classificações do grau de corrosividade estão dispostas na Tabela 6.

Estas ocorrências associadas às taxas de Cl^- e SO_2 podem levar a considerações de que os óxidos formados na presença dos íons contaminantes não foram, suficientemente, compactados e aderentes, ao ponto de reduzir o avanço da corrosão nos referidos materiais, principalmente o aço carbono A36 (YAMASHITA, 2001; FARIA, 2007).

Na atmosfera marinha, os teores mais elevados dos íons Cl^- comprometem a eficiência da camada protetora dos óxidos formados, inclusive para aços patináveis estudados. Os gráficos apresentados na tabela 6 mostram as perdas de massa por estação avaliada no período de 240 dias. Nesta análise foi possível constatar que a EC 6 se apresentou mais agressiva para todos os materiais estudados.

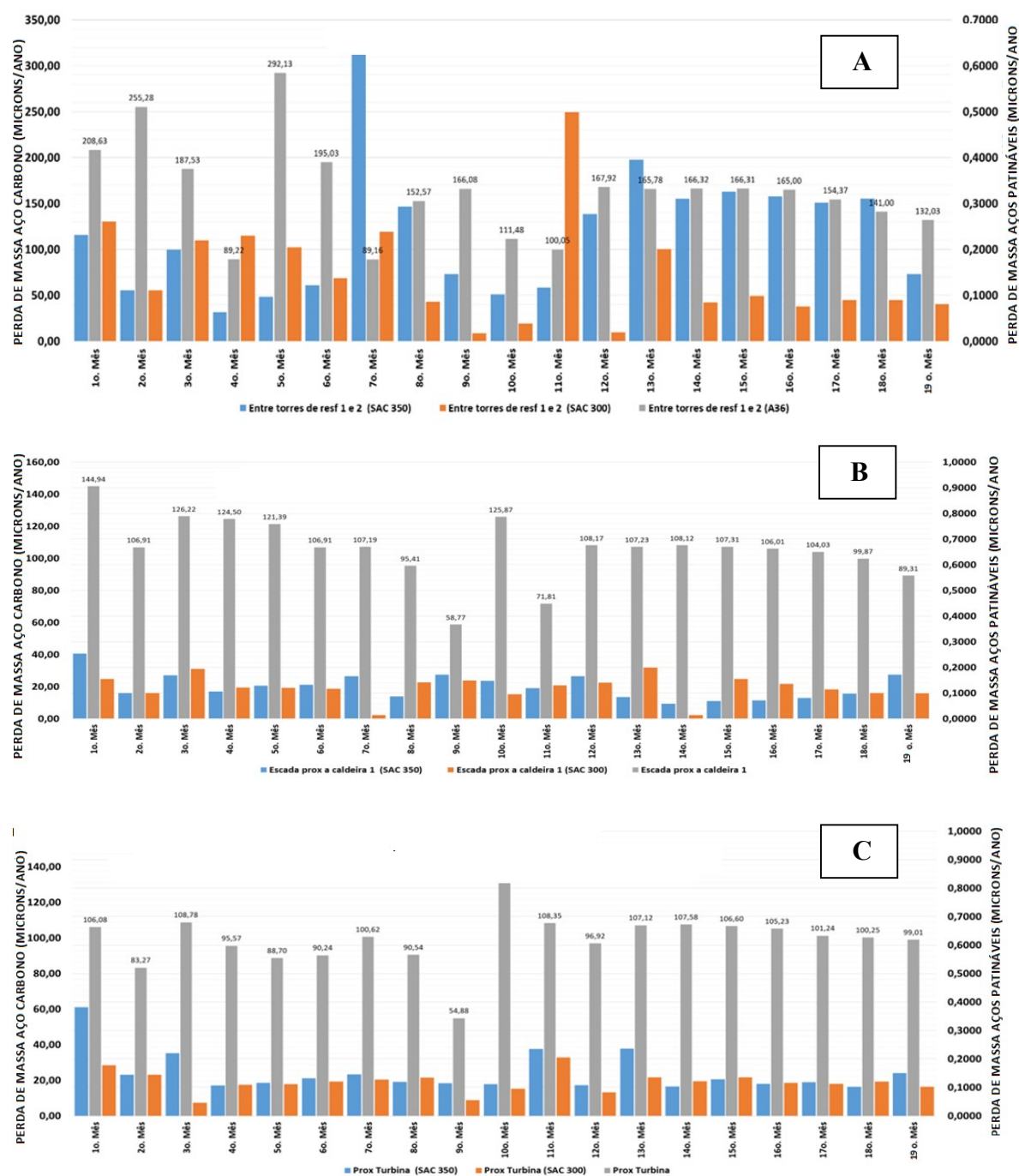
Tabela 6 - Critérios de corrosividade para o aço carbono nas estações da termelétrica

Estação	Tempo de ensaio	Cl^-	SO_2	Taxa de corrosão de aço Carbono		Taxa de corrosão aços patináveis		
				$\mu\text{m}/\text{ano}$	grau	$\mu\text{m}/\text{ano}$ USISAC 300	$\mu\text{m}/\text{ano}$ USISAC 350M	grau
EC 1	240	B ₂	A ₁	183,69	C ₅	0,265	0,209	C ₁
EC 2	240	B ₂	A ₁	116,68	C ₅	0,207	0,135	C ₁
EC 3	240	B ₂	A ₀	95,47	C ₅	0,153	0,128	C ₁
EC 4	240	B ₂	A ₀	111,23	C ₅	0,141	0,111	C ₁
EC 5	240	B ₂	A ₀	138,67	C ₅	0,147	0,111	C ₁
EC 6	240	B ₃	A ₁	218,71	C _x	0,194	0,188	C ₁

Fonte: Próprio autora.

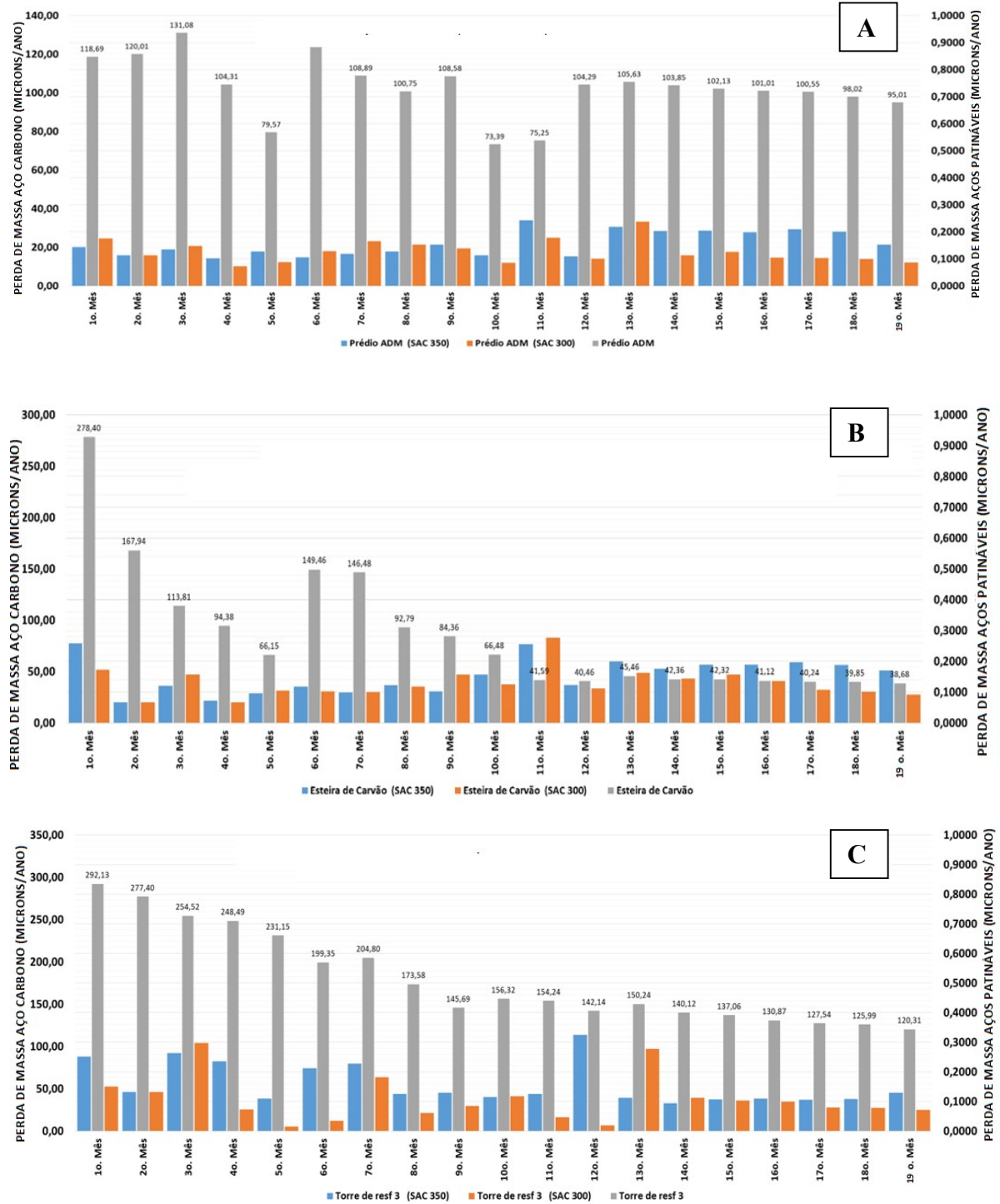
Foi possível observar que a taxa de corrosão para os aços patináveis, ao longo do tempo de exposição, não apresentou significativas alterações de aumento da velocidade de corrosão nas estações de 1 a 5, sendo verificado uma leve alteração mensal na estação 6 (Figura 27 e 28). Este comportamento é comum e pode ser creditada à barreira proporcionada pela camada de óxidos, que dificulta o contato entre o ferro do substrato metálico e o oxigênio, umidade e os agentes corrosivos do ambiente.

Figura 27 - Perda de massa de materiais metálicos nas estações de corrosão **A)** Eca 1, **B)** Eca 2 e **C)** Eca 3 instaladas na usina termoeletrica do Pecém, durante 19 meses



Os aços patináveis avaliados possuem resistência à corrosão superior quando comparado aos aços estruturais convencionais e seu uso apresenta como principais vantagens o aumento da vida útil dos componentes, melhor rigidez, resistência mecânica e uma ótima relação custo/benefício. Estas características permitem uma ausência de revestimento contra a corrosão, sendo que a pátina pode levar em média de 2 a 3 anos para se formar, dependendo do ambiente e da exposição do aço. As características deste material podem ser fator de decisão, quando na escolha de materiais metálicos para futuras manutenções na usina.

Figura 28 - Perda de massa de materiais metálicos nas estações de corrosão **A)** Eca 4, **B)** Eca 5 e **C)** Eca 6 instaladas na usina termoletrica do Pecém, durante 19 meses

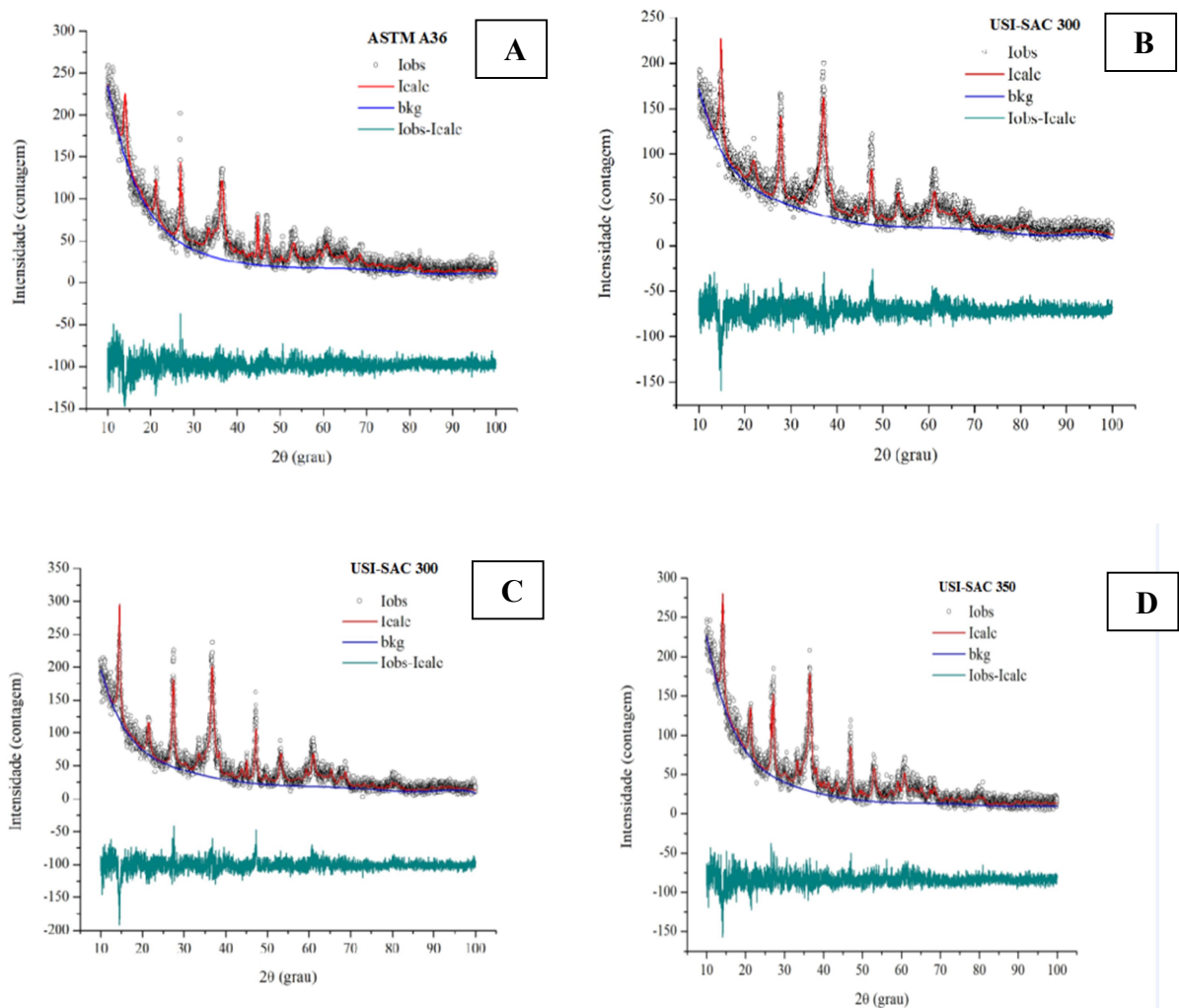


Fonte: Própria autora.

4.3.2 Análise do produto de corrosão por difração de raios X

Passaram por difratometria de raios X, na camada de óxido formada, o primeiro e o segundo grupo de amostras, constituídos por aços ASTM A36 e aços patináveis USI-SAC 300 e 350M, expostos durante 120 e 570 dias em atmosfera marinha e industrial. A figura 29 apresenta os resultados.

Figura 29 - Difratometria de Raios X nos aços expostos em atmosfera industrial e marinha durante 120 dias. **a)** Aço carbono ASTM A36; **b)** USI-SAC 300 - Estação 01; **c)** USI-SAC 300 – Estação 06 e **d)** USI-SAC 350M – Estação 06



Fonte: Própria autora.

De acordo com a Figura 29, todas as amostras apresentam fases cristalinas, denominadas magnetita, lepidocrocita, goetita, ferro α e óxido de silício.

Para os parâmetros estruturais de identificação e quantificação das fases, foram definidos utilizando o método (Rietveld), com auxílio do software GSAS/EXPGUI (LARSON, VON DREELE, 2000; TOBY, 2001). A partir dessa análise, todos os outros resultados serão divididos em grupos, 1 e 2.

Os fatores refinados para as amostras analisadas com radiação de cobalto mostraram pontos transparentes que representam a intensidade lograda experimentalmente (Iobs), a linha de cor vermelha corresponde a intensidade calculada a partir do refinamento de Rietveld (Icalc) e a linha verde determina a diferença entre as duas intensidades (Iobs-Icalc).

Foi realizado a quantificação das fases, usando o método Rietveld. Obteve-se um bom ajuste no refinamento, ver tabela 7 e 8. Não foi observado a presença de picos característicos de fases amorfas, indicando que as mostras são cristalinas.

Na Tabela 7, estão descritas as fases cristalográficas encontradas nos três tipos de aços diferentes. O estudo da caracterização do produto de corrosão desses materiais mostrou que as fases nos óxidos encontradas são as mesmas, variando apenas o tamanho dos cristais e as quantidades relativas entre eles. Segundo Yashimita, (2000).

Comparando, o aço baixa liga USI-SAC 300, expostos nas Estações 1 e 6, respectivamente, a estação 01, região considerada um pouco menos agressiva, levando em consideração o teor de cloreto, apresenta uma maior porcentagem de goetita ou seja, camada interna compacta e ultrafina, resistente a corrosão atmosférica. Comparando os três aços presente na estação 06, verificou-se que o USI-SAC 300 apresenta uma maior porcentagem de goetita, em relação aos outros materiais, com essa informações, o aço USI-SAC 300, possivelmente poderá ser mais resistente a corrosão atmosférica.

Tabela 7 - Resultados de análise semiquantitativa obtidas por difratometria de Raios X nos aços expostos em atmosfera industrial e marinha durante 120 dias

Estação	Tipo	Fases	Teor
06	Aço Carbono ASTM A36	Fe ₃ O ₄ Magnetita	30,7%
		γ-FeOOH Lepidocrocita	34,6%
		α-FeOOH Goetita	27,4%
		Fe-α	2,8%
		SiO ₂	4,5%
01	Aço Patinável USI-SAC 300	Fe ₃ O ₄ Magnetita	19,7%
		γ-FeOOH Lepidocrocita	46,5%
		α-FeOOH Goetita	32,5%
		Fe-α	1,3%
06	Aço Patinável USI-SAC 300	Fe ₃ O ₄ Magnetita	23,3%
		γ-FeOOH Lepidocrocita	51,2%
		α-FeOOH Goetita	24,4%
		Fe-α	1,1%
06	Aço Patinável USI-SAC 350M	Fe ₃ O ₄ Magnetita	30,7%
		γ-FeOOH Lepidocrocita	34,6%
		α-FeOOH Goetita	27,4%
		Fe-α	2,8%
		SiO ₂	3%

Fonte: Própria autora, 2019.

4.3.3 Análise de crescimento dos óxidos e pátina por Difração de raios X

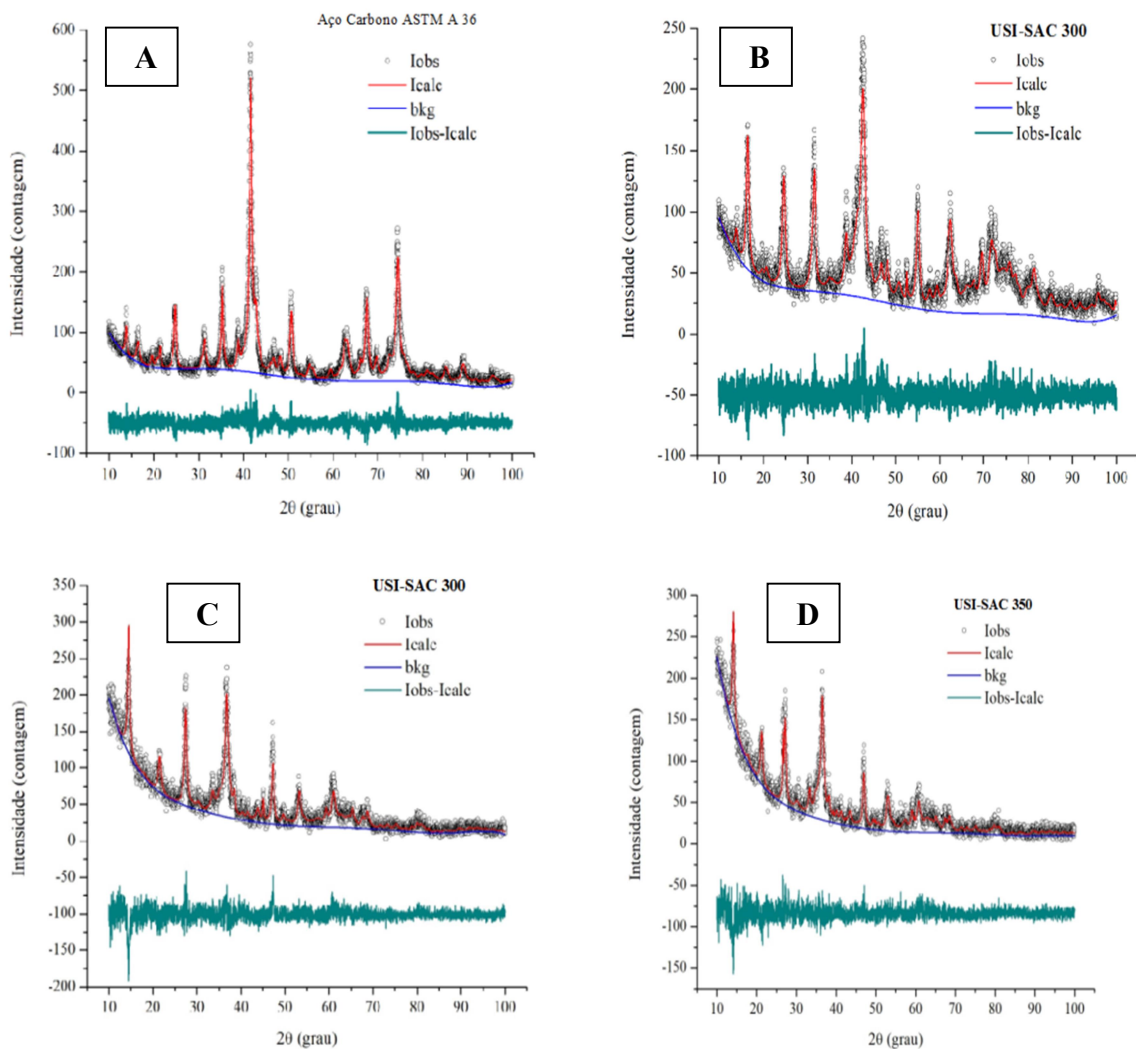
Passaram também por difratometria de raios X, na camada de óxido formada o segundo grupo de amostras, aços ASTM A36 e aços patináveis USI-SAC 300 e 350 M, expostos durante 570 dias em atmosfera marinho e industrial, onde foi observado o crescimento da pátina.

Os parâmetros estruturais de identificação e quantificação das fases, foram os mesmos utilizados para as análises do grupo 01. Para o refinamento das amostras foi utilizado

o método Rietveld, com auxílio do software GSAS/EXPGUI (Larson, Von Dreele, 2000/Toby,2001).

A Figura 28 apresenta todos os refinamentos das amostras de aço carbono e aços patináveis, respectivamente, as amostras de aços patináveis, apresentam um padrão de difração semelhantes, pois apresentam a mesma estrutura, as amostras de aço carbono apresentam uma pequena diferença nos picos de difração, que são um pouco mais elevados que dos aços acimáveis.

Figura 30 - Difratomia de Raios X nos aços expostos em atmosfera industrial e marinha expostos por 570 dias: **A)** Aço carbono ASTM A36; **B)** USI-SAC 300 - Estação 01; **C)** USI-



Fonte: Própria autora.

Na tabela 8, tem-se as fases cristalográficas para os aços que passaram pelo o crescimento da camada de óxido, com isso detectou-se que a fase majoritária para os aços patináveis é a goetita, com exceção do aço aclimável USI-SAC 350M, que apresenta como fase dominante a lepidocrocita, essa exibe uma baixa resistência atmosférica, diferente da goetita que é muito mais resistente ao meio corrosivo, protegendo assim o material exposto.

O Aço USI-SAC 300, exposto na estação 06, estação atmosférica mais agressiva que a 01, apresenta um percentual menor da fase goetita. Isso mostra que o aço patinável não está totalmente protegido do processo corrosivo. O aço carbono apresentou com fase predominante a hematita, seguido de goetita, lepidocrocita e Akaganeíta. O aço carbono é bem menos resistente que os aços patináveis, levando em consideração suas fases cristalinas.

Tabela 8 - Resultados da análise semiquantitativa obtidas por difratometria de Raios X, observação do crescimento da pátina

Estação	Tipo	Fases	Teor
06	Aço Carbono ASTM A36	Fe ₃ O ₄ Magnetita γ-FeOOH Lepidocrocita α-FeOOH Goetita FeO (OH)Cl Akaganeíta	54,1% 9,1% 27,2% 9,6%
01	Aço Patinável USI-SAC 300M	Fe ₃ O ₄ Magnetita γ-FeOOH Lepidocrocita α-FeOOH Goetita FeO (OH)Cl Akaganeíta Fe-α	15,9% 31,3% 43,1% 9,2% 0,5%
06	Aço Patinável USI-SAC 300M	Fe ₃ O ₄ Magnetita γ-FeOOH Lepidocrocita α-FeOOH Goetita Fe-α	40,7% 16,4% 34,8% 8,1%
06	Aço Patinável USI-SAC 350	Fe ₃ O ₄ Magnetita γ-FeOOH Lepidocrocita α-FeOOH Goetita Fe-α SiO ₂	30,7% 34,6% 27,4% 2,8%

Fonte: Própria autora.

4.3.4 *Análise do produto de corrosão por fluorescências de raios X*

Nas amostras que foram observados o crescimento da pátina foi identificado a composição química de cada amostra que correspondeu ao resultado esperado para os aços carbonos e patináveis. A composição química dos elementos foi pesquisada utilizando a técnica de fluorescência de raios X (FRX). Os elementos das amostras apresentam subordinação dos tipos de materiais fabricado no processo, sendo capaz de apresentar materializações de elementos provenientes do ambiente do qual foram expostos.

A Tabela 09, correlaciona os valores das análises químicas das alíquotas, contendo produto de corrosão, depois de 570 dias expostas no site da termoeletrica do Pecém, em amostras que foi observado o crescimento da camada de óxido, foi identificada que a composição química de cada amostra, corresponde ao esperado com base na literatura relatada na revisão bibliográfica desse presente trabalho. A Tabela 09, apresenta a composição química gerada pelo o fabricante dos produtos estudados nessa pesquisa.

Tabela 9 - Resultados de análise quantitativa de Florescência de raios X de óxidos raspados de amostras com 570 dias de exposição

Estação	Elementos	Cr	Mn	Cu	P	Al	S	Si	Zn	Ca	Fe
06	Aço Carbono A36	-	0,48	---			0,04			---	99,24
01	Patinável USI-SAC 300	0,26	0,44	0,08	0,03	---	0,2	1,54	0,63	0,21	96,76
06	Patinável USI-SAC 300	0,15	0,5	---	0,05	0,38	0,20	1,53	---	0,24	97,2
06	Patinável USI-SAC 350M	0,16	0,44	0,11	0,055	0,26	0,27	0,643	0,06	0,29	97,42

Fonte: Própria autora.

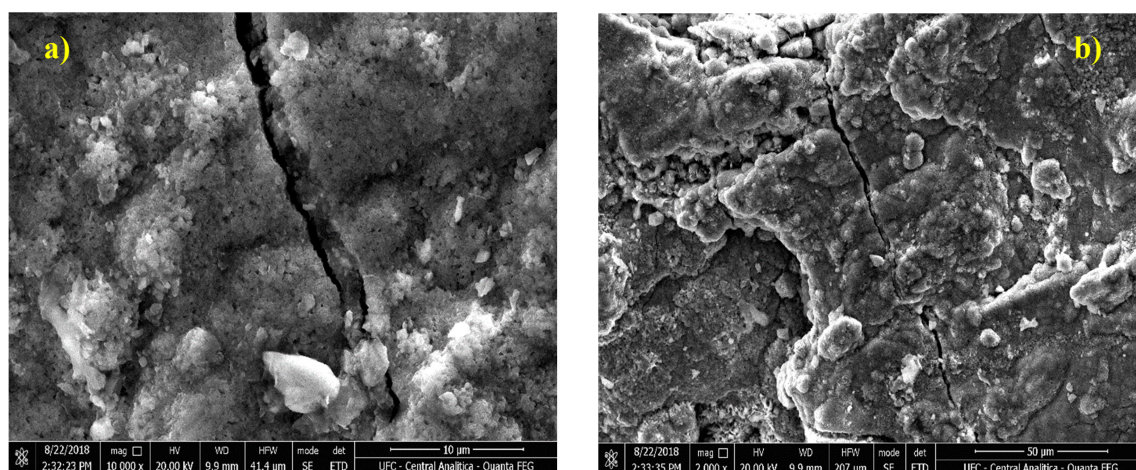
4.3.5 *Análise do Produto de Corrosão por MEV (crescimento dos óxidos)*

As morfologias superficiais dos materiais metálicos expostos nas diversas estações estudadas, após 19 meses de exposição a atmosfera industrial e marinho, são apresentadas por tipo de material: aço carbono e aços patináveis.

O processo corrosivo do aço carbono ASTM A36, diferentemente ao do aço patinável, manifesta-se sobre toda a extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura. O processo de corrosão generalizada ocorre nestes materiais metálicos que não apresentam películas protetoras naturais.

De forma geral, observa-se que os produtos de corrosão aço carbono A36 são semelhantes nas diversas estações, na figura 31, as peças de aço apresentaram estruturas superficiais na forma de grumos, características de produtos de óxidos de ferro.

Figura 31 - Morfologia da superfície da amostra de aço carbono ASTM A36, exposta na estação atmosférica 06 após 570 dias: a) 10 μ m e b) 50 μ m



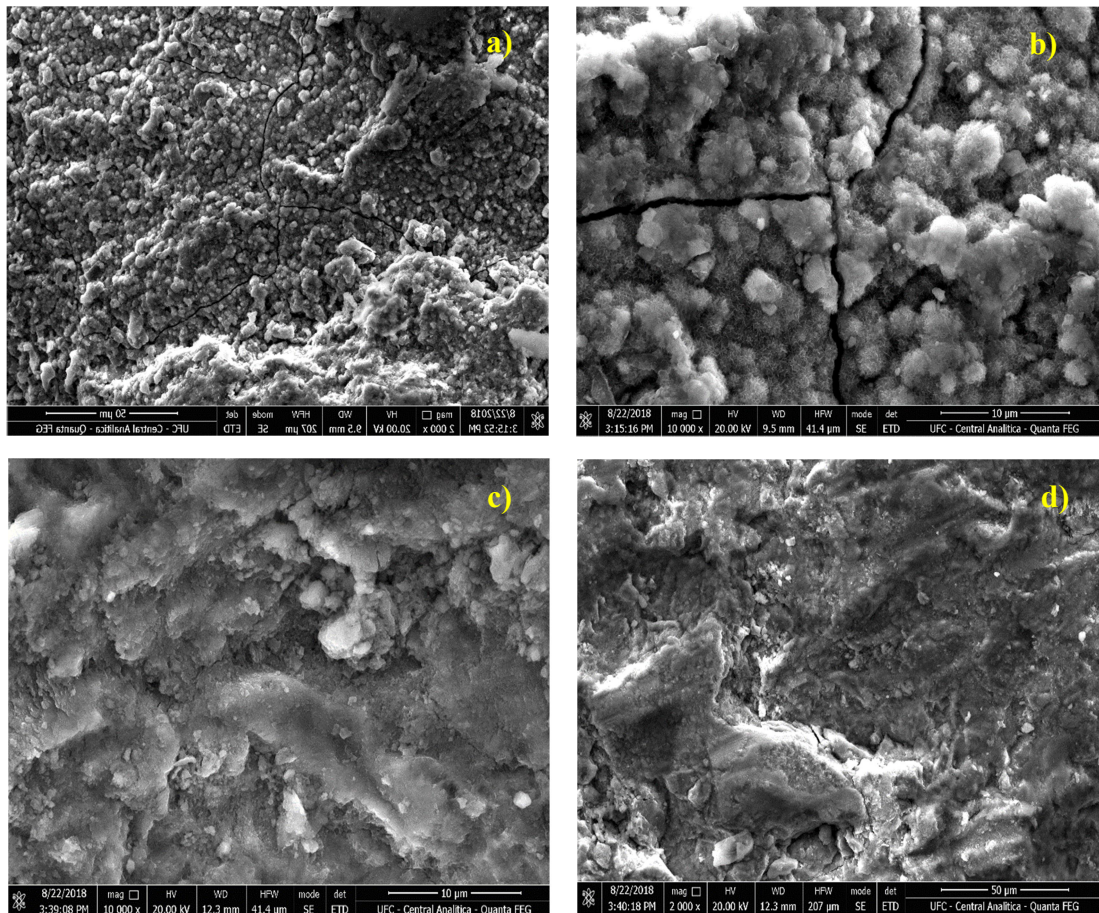
Fonte: Própria autora.

As amostras de aço comum apresentaram uma grande quantidade de estruturas achatadas por toda superfície, característica da fase magnetita. Estas estruturas são bastante regulares, sugerindo a presença de produtos de corrosão extremamente cristalinos. Estas formações apresentam regularidade, mas não são fechadas, permitindo a penetração de agentes corrosivos. As amostras de aço comum apresentam uma superfície totalmente corroída, com produtos de corrosão mais soltos e quebradiços.

Na figura 32 são apresentadas as morfologias dos óxidos formados na superfície dos aços patináveis. As "bolas de algodão", típicas de goetita semicristalina foram encontradas na amostra de aço patinável USI-SAC 300. A estrutura apresenta-se mais fechada do que na amostra de aço comum A36. Visualmente, as amostras de aços patináveis apresentaram-se menos degradada, com produtos de corrosão menos soltos e quebradiços do que as de aços comuns. Também foi observada a morfologia típica da magnetita, com regiões

achatadas, principalmente no aço patinável USI-SAC 350M, também foi verificada regiões escuras, com grãos circulares, por toda a extensão da superfície da amostra.

Figura 32 - Morfologia da superfície da amostra de aço patinável, exposta na estação atmosférica 06 após 570 dias: **a)** USI-SAC 300, 02 μ m; **b)** USI-SAC 300, 10 μ m; **c)** USI-SAC 350M, 10 μ m e **d)** USI-SAC 350M, 10 μ m.



Fonte: Própria autora.

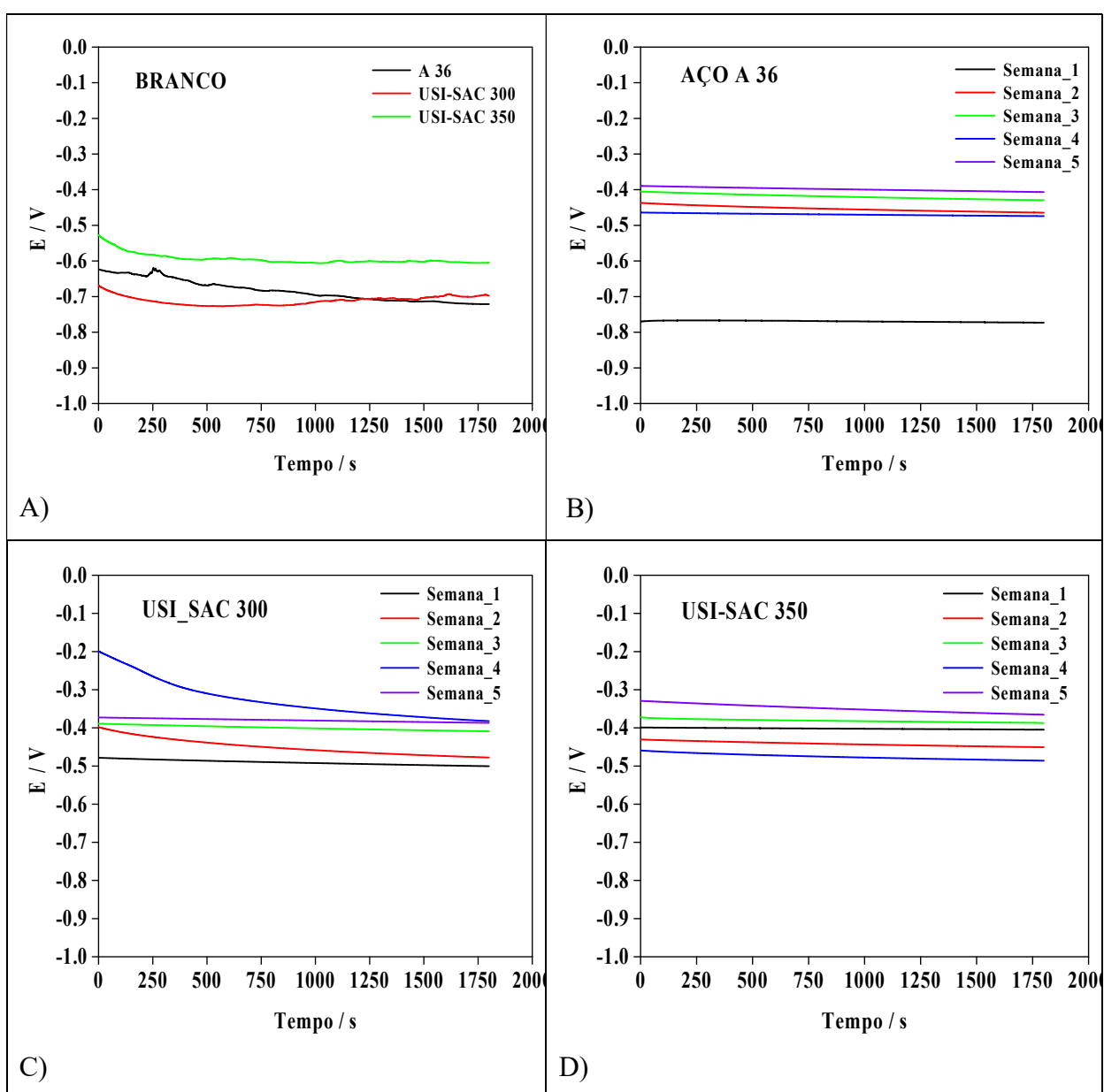
4.4 Ensaios eletroquímicos

4.4.1 Potencial de circuito aberto - OCP

As análises de OCPs, realizadas nas amostras de Aços, ASTM A36, USI-SAC 300 e 350M, expostos na estação atmosférica, Campus do Pici, na Universidade Federal do Ceará (UFC), passaram por análises semanalmente, para que fossem verificadas possíveis alterações nas superfícies dos corpos de prova.

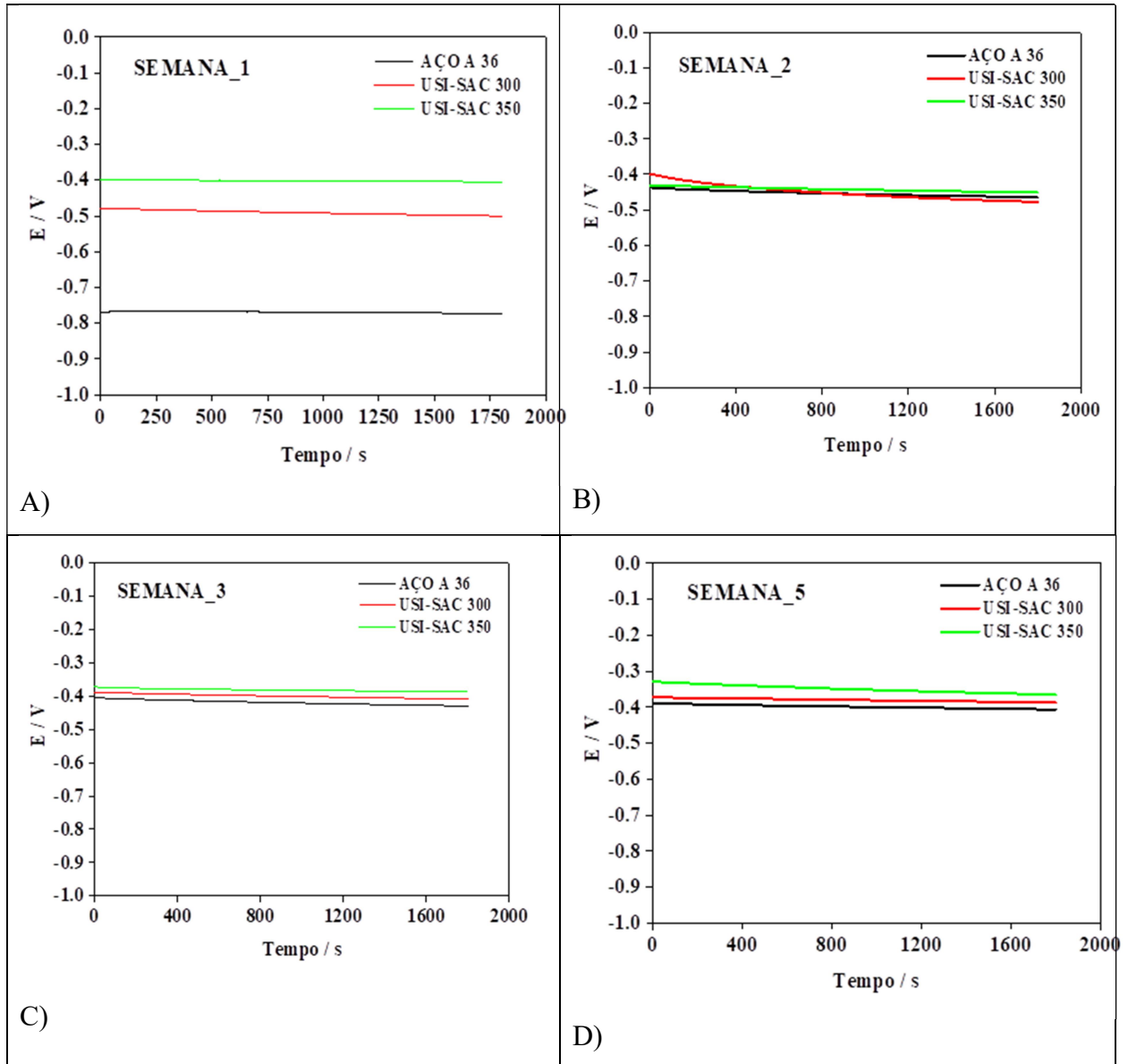
Os testes foram realizados em triplicatas e os valores médios foram apresentados nos gráficos que podem ser observados nas Figuras 33 e 34. É possível observar que as amostras, sem óxido formado na superfície, apresentam os potenciais mais catódicos de corrosão quando comparado as superfícies com óxido formado (figura 34 a), tanto para o aço carbono (figura 33 b) como para os aços patináveis (figura 33 c e d).

Figura 33 - Potencial de circuito aberto em solução 0.6M de NaCl para exposição em atmosfera da Estação da UFC durante 5 semanas: **A)** material sem oxido, **B)** aço carbono A36, **C)** USI-SAC 300 e **D)** USI-SAC 350M



Fonte: Própria autora.

Figura 34 - Potencial de circuito aberto em solução 0.6M de NaCl para exposição em atmosfera da Estação da UFC durante 5 semanas: **A)** 1ª semana, **B)** 2ª semana, **C)** 3ª semana e **D)** 5ª semana



Fonte: Própria autora.

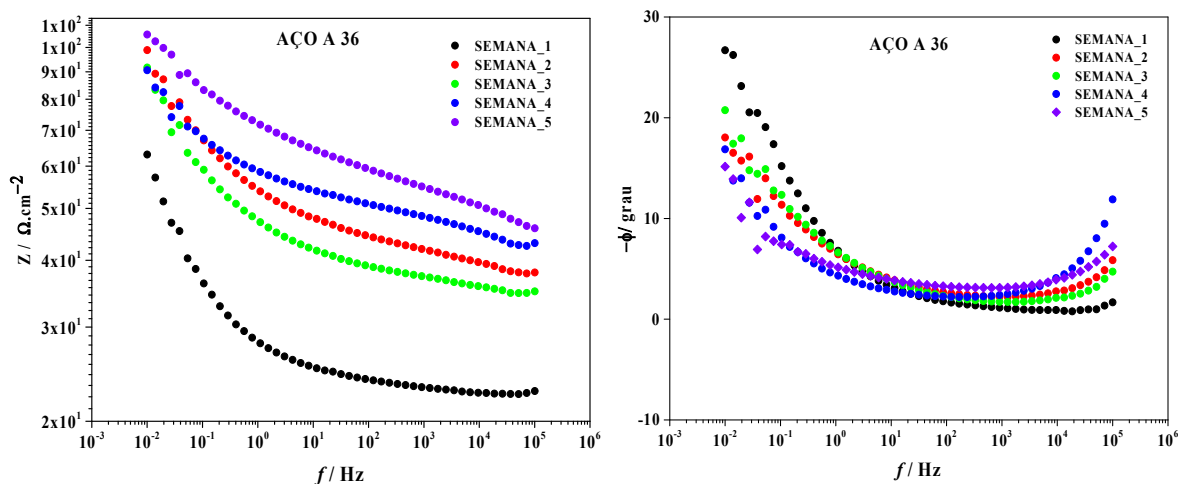
De acordo com o período de exposição (5 semanas), houve um pequeno deslocamento do potencial para valores mais positivos, destacando os maiores deslocamentos dos aços patináveis, passível de ser atribuído a presença de uma camada interna de óxidos rica em goetita ultrafina e compacta, resistente à corrosão, os aços comuns apresentam uma mistura de partículas grosseiras de lepidocrocita e goetita contendo vazios e trincas que reduzem sua resistência contra a corrosão (YAMASHITA et al., 2001). A literatura não relata diferenças entre os tipos de óxidos formados sobre aços carbono, sejam eles patináveis ou

comuns, mas sim reporta diferenças nas quantidades relativas, nos tamanhos dos cristais, e na estrutura dos óxidos que varia de acordo com o tipo de atmosfera a que o aço está exposto (YAMASHITA et al., 2001). Avaliando semanalmente cada material, conforme os gráficos apresentados na Figura 33 foi possível constatar que a superfície da amostra em branco, no período inicial, apresentou-se muito ativa e com um potencial mais negativo, quando comparado às superfícies das amostras dos aços patináveis. No decorrer do tempo, ocorreu uma aproximação dos valores dos potenciais, indicando um comportamento similar nos fenômenos eletroquímicos da interface.

4.4.2 Impedância eletroquímica

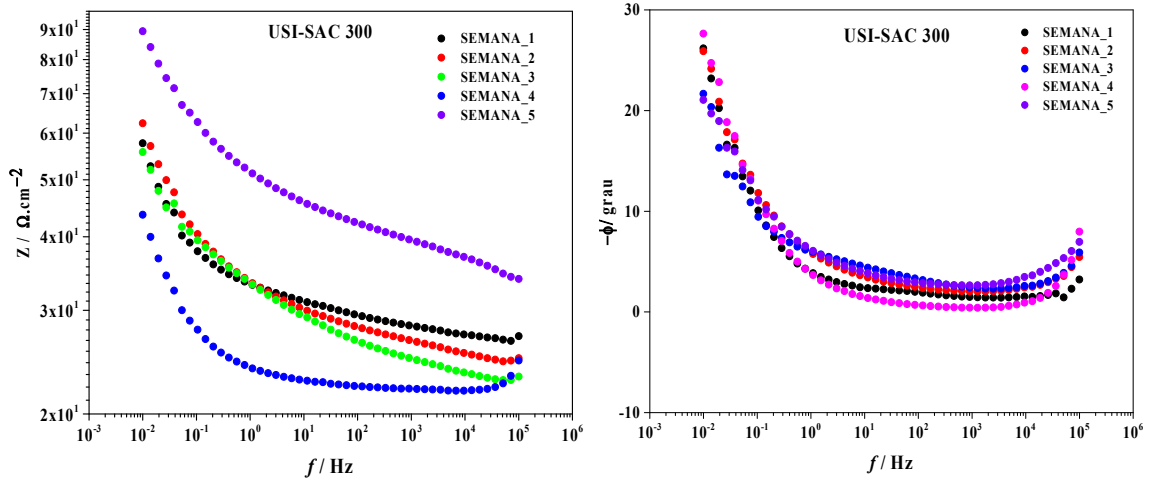
Nas Figuras 35, 36 e 37 são apresentados os diagramas de Bode representando a variação da impedância absoluta $|Z|$ e do ângulo de fase (φ) em função da frequência (ω) em relação ao tempo de exposição. (CARMONA *et al.*, 2005). Os resultados nos permitem confirmar a formação de apenas uma constante de tempo nos aços carbono e patináveis, mesmo com o passar do tempo de exposição em estação de corrosão atmosférica. O perfil associado aos espectros de impedância indica que o processo é regido por transferência de carga.

Figura 35 - Diagrama de Bode da espectrometria de impedância eletroquímica do aço carbono A36 durante exposição em 5 semanas em estação de corrosão ensaiadas em NaCl 0,6M



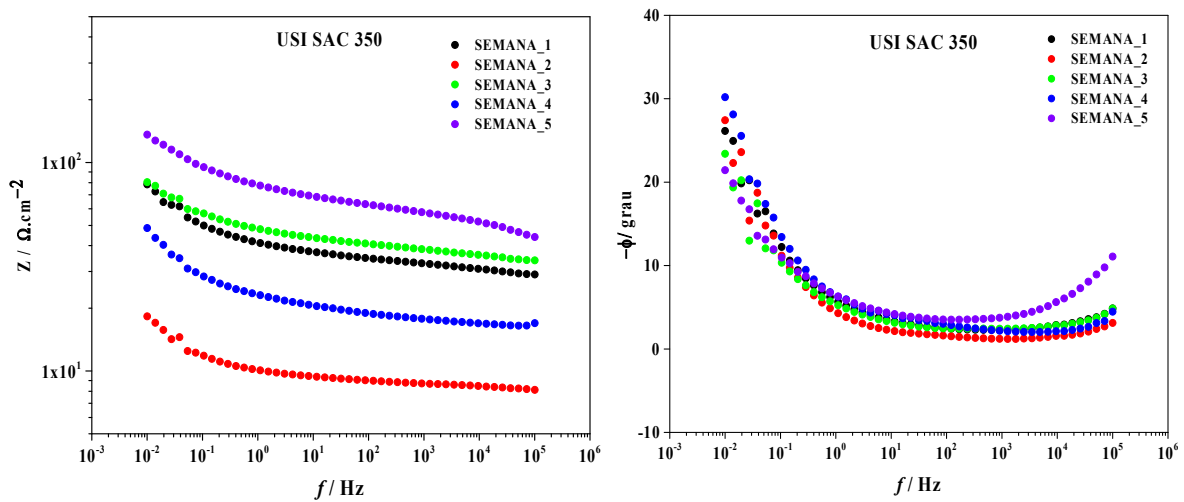
Fonte: Própria autora.

Figura 36 - Diagrama de Bode da espectrometria de impedância eletroquímica do aço patinável USI-SAC 300 durante exposição em 5 semanas em estação de corrosão ensaiadas em NaCl 0,6M



Fonte: Própria autora.

Figura 37 - Diagrama de Bode da espectrometria de impedância eletroquímica do aço patinável USI-SAC 350M durante exposição em 5 semanas em estação de corrosão ensaiadas em NaCl 0,6M



Fonte: Própria autora.

Um ponto importante a ser destacado é que devido a formação da patina, ocorre inicialmente uma diminuição no valor da resistência para, em seguida, ser observado um aumento da impedância.

Nota-se que os aços patináveis apresentaram uma maior resistência à corrosão em comparação com o aço carbono. Este fato pode ser justificado pela formação da camada amorfa na camada interna da patina.

5 CONCLUSÃO

Foi constatado que as condições climáticas no site da Termoelétrica apresentaram a temperatura média anual na região avaliada foi de $31\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, a umidade relativa (UR) foi consideravelmente alta, variando de 70 a 80%. A região apresentou pluviosidade anual de 1262 mm/ano, e os meses de fevereiro a agosto foram as maiores precipitações com cerca de 160 mm, e a direção predominante do vento no avaliado foi proveniente do oceano, atingindo velocidades médias de 12 km/h.

A classificação baseada no Índice de Brooks ficou em (ID = 2,2) apontando para uma corrosividade moderada em praticamente toda a extensão do complexo Termelétrico EDP/ENEVA.

Foi determinado que as estações EC 5, EC 2 e EC 3 apresentaram as maiores taxas de deposição de partículas sedimentáveis, influenciadas pela localização de proximidade de esteiras de carvão, principalmente, durante o período de chuvas. E as estações EC1, EC4 e EC6 denotaram áreas de baixa concentração de particulados.

A taxa de deposição de SO_2 foi variável ao longo do período ensaiado, destacando as estações EC 1 e EC 6 com as maiores concentrações deste contaminante, atribuídos a elevação da produção da usina e a baixa eficiência do ciclo de combustão. Segundo NBR 6921:2002 todas as estações foram classificadas como A1.

Quanto os teores de cloretos para cada estação de corrosão atmosférica no período analisado, foi possível constatar que as estações EC 6 e a EC1 obtiveram os maiores índices de cloretos. Os teores de cloreto foram mais expressivos do que os teores de sulfato, em virtude da proximidade da planta industrial a zona costeira e a velocidade dos ventos observados.

A taxa de corrosão do aço carbono foi superior aos aços patináveis, em todas as 6 estações avaliadas, a taxa de corrosão foi classificada em C5 (80 a 200) μm /ano. Estas ocorrências foram associadas às taxas de Cl^- e SO_2 que acarretam a formação de óxidos não suficientemente, compactos e aderentes para reduzir o avanço da corrosão no referido material. A taxa de corrosão do aço carbono, foi cerca de 102% maior do que a taxa de corrosividade dos aços patináveis USI-SAC 300 e USI-SAC 350M em todas as 6 estações avaliadas. Baseado nas taxas de corrosão, a corrosividade da atmosfera para os aços patináveis é classificada no nível C1 ($< 1,3\text{ }\mu\text{m}/\text{ano}$).

As fases goetita, lepidocrocita e magnetita foram identificadas na camada de óxido formada nos aços após exposição em atmosfera marinho-industrial. Os resultados da

técnica de fluorescência de raios X indicaram a presença majoritária dos elementos ferro, oxigênio e carbono nos óxidos formados após exposição dos aços.

O teste de campo em atmosfera marinha apresentou resultados mais próximos dos testes de espectroscopia de impedância eletroquímica em solução salina de NaCl 10% m/v no que tange à identificação do melhor desempenho dos aços frente à corrosão em ambientes com alta deposição de cloretos. Foi possível identificar usando-se microscopia eletrônica de varredura a fase goetita semicristalina típica dos aços patináveis. As peças de aço carbono apresentaram estruturas superficiais na forma de grumos, características de produtos de óxidos de ferro. Foi caracterizado as "bolas de algodão", típicas de goetita semicristalina foram encontradas na amostra de aço patinável USI-SAC 300. No aço patinável USI-SAC 350M, regiões achatadas e escuras, com grãos circulares, por toda a extensão da superfície da amostra foi observado.

A partir das análises eletroquímicas foi observado que os aços patináveis apresentaram uma maior resistência à corrosão em comparação ao aço carbono, provavelmente devido a formação da camada interna amorfa na superfície da amostra.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6209: **materiais metálicos não revestidos – ensaio não acelerado de corrosão atmosférica**. Rio de Janeiro, 1986, 5 p. 43.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6210: **preparo, limpeza e avaliação da taxa de corrosão de corpos de prova em ensaios de corrosão atmosférica**. Rio de Janeiro, 1982, 16 p. 44.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6211: **determinação de cloretos na atmosfera pelo método da vela úmida**. Rio de Janeiro: ABNT, 2001, p. 40.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6921: **sulfatação total na atmosfera – determinação da taxa pelo método da vela de dióxido de chumbo**. Rio de Janeiro: ABNT, 2002, p. 41.

ASTM D1141-90 - **Standard specification for substitute ocean water**, USA: ASTM, 1990.

ASTM D 1739 - **Standard testmethod for collection and measurement of dust fall (Settleable Particulate Matter)**, USA: ASTM, 1994.

ASTM G33-**Standard practice for recording data from atmospheric corrosion tests of metallic-coated steel specimens**, USA: ASTM, 1999.

ASTM G92 - **Standard practice for characterization of atmospheric test sites**.

BRAMBILLA, Kelly Jacqueline Campos. **Investigação do grau de corrosividade sobre materiais metálicos das redes aéreas de distribuição de energia elétrica (RD) da Região Metropolitana de Salvador-BA**. 2009. 116f. (Dissertação de Mestrado, Engenharia Metalúrgica e de Materiais), da Universidade Federal do Paraná, 2009.

BROOKS, T.; KODRICK-BROWN, A. **Atlantic for estextinctions**. Nature, Philadelphia, v. 380, p. 115, 1996.

CARMONA, M.L. **Influência dos elementos de liga na corrosão de aços patináveis. 2005.104f. Tese** (Doutorado em Engenharia e Ciências dos materiais) - Universidade Federal do Ceará, 2005.

CASCUDO, Oswaldo. **O controle da corrosão de armaduras em concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas.** São Paulo, Pini; Goânia, editora UFG, 1997. 237 p.

CORUS CONSTRUCTION Centre. **Weathering Steel Bridges.** [S.l]: Corus, 2001.

FARIA, Adão Vieira. **Avaliação do desempenho frente à corrosão atmosférica dos aços usi-sac-41 e usi-sac-300 em atmosferas industrial e marinha.** 2007 182. f. (Dissertação Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, 2007

FELIÚ, S.; MORCILLO, M. **Corrosión y protección de los metales em la atmósfera.** Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Ediciones Bellaterra S.A.: Madrid, v.3, p.246, 1982.

GENTIL, V. **Corrosão.** 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1996.

GENTIL, Vicente. **Corrosão.** rev. Livros Técnicos e Científicos Editora SA, Rio de Janeiro, 2003.

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

INMET, Instituto Nacional de Meteorologia. Dados de estações automáticas (s.d). Disponível em: Acesso em: 12 mar. 2019.

KAMIMURA, T.; HARA, S.; MIYUKI, H.; YAMASHITA, M. and UCHIDA, H. **Composição e capacidade protetora da camada de ferrugem em aço exposto a vários ambientes.** Corrosion Science, v.48, p.2799-2812, 2006

KUCERA, V.; MATTSON, E. **Atmospheric corrosion, Corrosion mechanics.** F. Mansfeld, New York, NY: Mercel Dekker, 1987.

LANDOLT, Dieter. **Corrosão e química de superfícies de metais: prensas politécnicas**. Suíça: PPUR, 1997.

LARSON, A. C.; DREELE, R. B. V. **General Structure Analysis System (GSAS)**. **Publicação de Los Alamos National Laboratory (ANL)**, 1994. Disponível em: Acesso em: 23 ago. 2014

LEITE, Leandro Alberto Silva. **Estudo da corrosão de aços-carbono e patinável durante 39 meses de exposição em ambiente marinho-industrial**. 89f. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2007.

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

MEIRA, G. R. et al. **Penetração de cloretos em estruturas de concreto em zona de atmosfera marinha—resultados de quatro anos de exposição natural no Nordeste do Brasil**, 2006.

MORCILLO, M.; ALMEIDA, E.; ROSALES, B.; URUCHURTU, J.; MARROCOS, M.; **Corrosión y protección de metales en las atmósferas de iberoamerica: programa CYTED**. Gráficas Salué: Madrid, 2000. p. 816.

PANNONI, F. D. E. **Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio**. [S.l]: Perfis Açominas, 2002. v. 2.

PANNONI, F. D. **História, comportamento e usos dos aços patináveis na engenharia estrutural brasileira**. *In: Congresso Anual da ABM*, 59, 2004. São Paulo. Anais [...]. São Paulo, 2004. p. 678-689.

PANOSSIAN, Zehbour. **Manual corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. [São Paulo]: Eletropaulo, 1993.

PIAZZOLA, Jacques; DESPIAU, S. **Contribution of marine aerosols in the particle size distributions observed in Mediterranean coastal zone**. Atmospheric Environment, 1997, 31.18: 2991-3009.

Roberge, P.R. 1999. “**Handbook of Corrosion Engineering**”. Ed. McGraw-Hill.

SPIEL, D. E.; LEEUW, G. **Formation and Production of Sea Spray Aerosol**. J. Aerosol Sci, v. 27, s1, 1996.

SICA, Yuri Cleverthon. **Mapeamento da corrosividade atmosférica de São Luís – Ma e a correlação das variáveis ambientais que influenciaram na degradação dos materiais metálicos**. 127f. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SOUZA, Rui Barbosa et al. **Influência das variáveis atmosféricas na degradação dos materiais da construção civil**. REEC-Revista Eletrônica de Engenharia Civil, 2016, 13.1.

TOBY, B. H. **ExpGui, a graphical user interface for gsas**. Journal of Applied Crystallography, v. 34, n. 2, p. 210–213, 2001.

VERGÉS, M. Andrés; MARTINEZ, M.; MATIJEVIĆ, E. **Síntese e caracterização de partículas de ferrita de zinco preparadas por decomposição hidrotérmica de soluções de quelato de zinco**. Revista de pesquisa de materiais, v. 8, n. 11, p. 2916-2920, 1993.

VIANA, R. O. **O programa de corrosão atmosférica desenvolvido pelo CENPES**. Technical bulletin PETROBRAS, 1980, 23-1.

WANG, J. H., WEI, F. L., 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.

Zanini, M. T. F. (2007). **Trust within organizations of new economy – a cross-industrial study**. Wiesbaden, Germany: DUV.

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.