

YURI CLEVERTON SICA

MAPEAMENTO DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA DE
SÃO LUÍS – MA E A CORRELAÇÃO DAS VARIÁVEIS AMBIENTAIS
QUE INFLUENCIARAM NA DEGRADAÇÃO DOS MATERIAIS
METÁLICOS

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de mestre, Curso de Pós-graduação em Engenharia, área de concentração em Engenharia e Ciências dos Materiais, do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Kleber Franke Portella.

Co-orientadora: MSc. Elaine Dalledone Kenny.

CURITIBA
2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

TERMO DE APROVAÇÃO**YURI CLEVERTON SICA****MAPEAMENTO DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA DE SÃO LUÍS – MA E
A CORRELAÇÃO DAS VARIÁVEIS AMBIENTAIS QUE INFLUENCIARAM NA
DEGRADAÇÃO DOS MATERIAIS METÁLICOS**

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de mestre, Curso de Pós-Graduação em Engenharia, Área de Concentração em Engenharia e Ciências dos Materiais, do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, pela comissão formada pelos professores:

Orientador: Prof^o. Dr. Kleber Franke Portella

LACTEC, UFPR

Prof^o. Dr. Ramon Sigifredo Paredes

Departamento de Mecânica, UFPR

Prof^o. Dr. Adhemar Colla Rúvolo Filho

Departamento de Química, UFScar

Curitiba, 20 de setembro de 2006

Dedico esta vitória, aos meus pais Cesar e Mirtes, que não mediram esforços para me ajudar, sempre estando ao meu lado com muito carinho, amor e dedicação. Serei eternamente grato pela batalha da vida que enfrentaram pelos seus filhos Everthon, Yuri e Rui. Amo vocês.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, em primeiro lugar, a Deus, pela força, coragem e proteção durante toda esta caminhada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Kleber Franke Portella, pela oportunidade e atenção dispensada ao longo deste trabalho. Agradeço também pelo incentivo em minha vida profissional, pela confiança, amizade e orientação.

A minha co-orientadora, MSc. Elaine Dalledone Kenny, pela amizade, ajuda, confiança e dedicação dispensadas ao longo desse trabalho. Sou grato pelos momentos de discussões e conselhos dados nestes últimos 5 anos e, hoje, como uma grande amiga, agradeço pelo apoio em minha vida pessoal e profissional.

Ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC – por possibilitar a utilização de sua infra-estrutura e pelo apoio financeiro, bem como as Concessionárias de Energia Elétrica ELETRONORTE e CEMAR pela parceria e suporte durante o desenvolvimento dos estudos de campo. Agradeço também a Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL – pelo incentivo a pesquisa.

A Universidade Federal do Paraná – UFPR, pelo apoio ao ensino e a pesquisa e por toda estrutura ofertada.

Agradeço aos membros das bancas de qualificação e defesa, Dr. Vitoldo Swinka Filho, Dra. Hellena Maria Wilhelm, Dr. Ramon Sigifredo Paredes, Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho e Dr. René Robert pelos questionamentos e preciosas contribuições neste trabalho.

Aos meus irmãos, Rui Cesar Sica e Everthon Taghori Sica, pela ajuda, carinho e brincadeiras. Em especial, ao Tato, pelas horas de estudo e seus preciosos ensinamentos, sem os quais não seria possível a elaboração deste trabalho, agradeço com um carinho e amor eterno e uma consideração inexplicável.

A amiga Ana Tereza Calmón pela paciência e ajuda no uso do Software utilizado para elaboração dos mapas.

A Marilda Munaro pelo apoio, carinho e amor dispensados em toda a minha jornada, e pelos momentos de descontração e conselhos em minha vida pessoal e profissional.

Agradeço aos amigos e companheiros do LACTEC, em especial a Gisele, Karla, Bruno, Heloísa, Laís, Michelli, Rosana, Orlando, Sérgio Henke e Sérgio Weckerlin pela ajuda, pelos conselhos e momentos de diversão durante a realização deste trabalho.

Aos amigos e companheiros Victor, Fábio, Cristiane Maciel e Heitor, e, em especial a Cristiane Carnevalli, Mariana Carnevalli e família pelo incentivo dado e pelos momentos de descontração nesses últimos anos.

A todos aqueles que, de forma direta ou indireta, possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho e que por desatenção, não foram citados.

Yuri Cleverthon Sica

É melhor tentar e falhar, que preocupar-se e ver a vida passar; é melhor tentar, ainda que em vão, que sentar-se fazendo nada até o final. Eu prefiro na chuva caminhar, que em dias tristes em casa me esconder. Prefiro ser feliz, embora louco, que em conformidade viver ..."

Martin Luther King

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	XIII
LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES	XV
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVII
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 DESCRIÇÃO GERAL E OBJETIVOS DA PESQUISA.....	3
1.2 PRODUÇÃO TÉCNICA E TRABALHOS PUBLICADOS	5
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	6
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	8
2.1 FUNDAMENTOS DA CORROSÃO	8
2.1.1 Definição e importância da corrosão.....	8
2.1.2 Mecanismos básicos da corrosão	10
2.1.3 Formas e tipos de corrosão metálica	15
2.1.4 Passivação de metais.....	17
2.2 CORROSÃO ATMOSFÉRICA.....	18
2.2.1 Mecanismos do processo de corrosão atmosférica	18
2.2.2 Principais variáveis que influenciam a corrosividade atmosférica.....	20
2.2.3 Tipos de atmosferas corrosivas.....	28
2.2.4 Corrosão atmosférica de metais estruturais.....	29
2.3 CINÉTICA DO PROCESSO DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA E FUNÇÕES DOSE-RESPOSTA	37
2.4 USO DO SISTEMA DE INFORMAÇÃO GEOGRÁFICA (SIG) COMO FERRAMENTA PARA MAPEAMENTO DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA.....	38
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 REGIÃO DE MONITORAMENTO	41
3.2 CLASSIFICAÇÃO CLIMÁTICA E LEVANTAMENTO DE DADOS METEOROLÓGICOS DA REGIÃO DE SÃO LUÍS-MA.....	45
3.3 ESTAÇÕES PARA O MONITORAMENTO DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS.....	50
3.3.1 Determinação do teor de cloretos (Cl ⁻) na atmosfera.....	50
3.3.2 Determinação da taxa de sulfatação total na atmosfera	53
3.3.3 Determinação do índice de partículas sedimentáveis na atmosfera	55
3.4 ESTAÇÕES DE INTEMPERISMO NATURAL.....	56

3.5	CLASSIFICAÇÃO DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA	64
3.6	METODOLOGIA PARA ELABORAÇÃO DAS FUNÇÕES DOSE-RESPOSTA	68
3.7	ELABORAÇÃO DO MAPA DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA.	74
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
4.1	CLASSIFICAÇÃO CLIMÁTICA E DADOS METEOROLÓGICOS	76
4.2	MONITORAMENTO DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS.....	81
4.2.1	Teor de cloretos	82
4.2.2	Taxa de sulfatação.....	86
4.2.3	Índice de partículas sedimentáveis.....	89
4.3	ENSAIOS DE INTEMPERISMO NATURAL.....	91
4.4	CLASSIFICAÇÃO DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA DE SÃO LUÍS	105
4.5	MODELO MATEMÁTICO BASEADO EM FUNÇÕES DOSE-RESPOSTA.....	107
4.6	MAPEAMENTO DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA DE SÃO LUÍS-MA.....	116
5	CONCLUSÕES.....	119
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	122
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO DA ÁGUA DO MAR.....	25
TABELA 2 – ECAS E MÓDULOS DE COLETA INSTALADOS NA REGIÃO DE SÃO LUÍS-MA.....	44
TABELA 3 – ÍNDICE DE DETERIORAÇÃO DE BROOKS.....	47
TABELA 4 – IDENTIFICAÇÃO DOS CPS EXPOSTOS NAS REDES EXPERIMENTAIS.....	60
TABELA 5 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS METAIS-PADRÃO ESTUDADOS.....	60
TABELA 6 – SOLUÇÕES UTILIZADAS PARA PREPARO E LIMPEZA, ANTES E APÓS ENSAIO DE INTEMPERISMO ARTIFICIAL NO CPS.....	62
TABELA 7 – VALORES PARA A CONSTANTE K.....	64
TABELA 8 – CATEGORIAS DE CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA.....	65
TABELA 9 – CLASSIFICAÇÃO DA CATEGORIA DE CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA EM FUNÇÃO DE TEMPO DE SUPERFÍCIE ÚMIDA (T), TEOR DE SO ₂ (A) E TEOR DE CLORETOS (B) NA ATMOSFERA.....	66
TABELA 10 – CATEGORIAS DE CORROSIVIDADE ESTIMADA DA ATMOSFERA SOBRE METAIS PADRÃO.....	66
TABELA 11 – CATEGORIAS DE CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA SEGUNDO DADOS OBTIDOS NO PRIMEIRO ANO DE EXPOSIÇÃO.....	67
TABELA 12 – CLASSIFICAÇÃO DO AMBIENTE CORROSIVO SEGUNDO LIESEGANG.....	67
TABELA 13 – TEOR MÉDIO DE CLORETOS, NOS PERÍODOS DE ESTIAGEM E CHUVA REGISTRADOS NAS ECAS DA RE I E RE II.....	82
TABELA 14 – TEOR MÉDIO DE SULFATOS, NOS PERÍODOS DE ESTIAGEM E DE CHUVA REGISTRADOS NAS ECAS DAS RE I E RE II.....	87
TABELA 15 – TEOR MÉDIO DE PARTÍCULAS SEDIMENTÁVEIS, NOS PERÍODOS DE ESTIAGEM E CHUVA REGISTRADOS NAS ECAS DA RE I E RE II.....	90
TABELA 16 – TAXA DE CORROSÃO, PERDA DE ESPESSURA E CATEGORIA DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA PARA O AÇO CARBONO NA RE I.....	92
TABELA 17 – TAXA DE CORROSÃO, PERDA DE ESPESSURA E CATEGORIA DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA PARA O AÇO CARBONO NA RE II.....	93
TABELA 18 – TAXA DE CORROSÃO, PERDA DE ESPESSURA E CATEGORIA DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA PARA O ALUMÍNIO NA RE I.....	95
TABELA 19 – TAXA DE CORROSÃO, PERDA DE ESPESSURA E CATEGORIA DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA PARA O ALUMÍNIO NA RE II.....	96
TABELA 20 – TAXA DE CORROSÃO, PERDA DE ESPESSURA E CATEGORIA DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA PARA O COBRE NA RE I.....	99
TABELA 21 – TAXA DE CORROSÃO, PERDA DE ESPESSURA E CATEGORIA DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA PARA O COBRE NA RE II.....	100
TABELA 22 – TAXA DE CORROSÃO, PERDA DE ESPESSURA E CATEGORIA DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA PARA O AÇO GALVANIZADO NA RE I.....	102
TABELA 23 – TAXA DE CORROSÃO, PERDA DE ESPESSURA E CATEGORIA DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA PARA O AÇO GALVANIZADO NA RE II.....	103

TABELA 24 – CLASSIFICAÇÃO DAS ECAS SEGUNDO OS TEORES DE CLORETOS (B), SULFATOS (A), TEMPO DE SUPERFÍCIE ÚMIDA E ÍNDICE DE CORROSIVIDADE MEDIDOS NO PERÍODO DE CHUVAS.....	105
TABELA 26 – VALORES DA CORROSIVIDADE (K) PREVISTOS PARA O AÇO-CARBONO EXPOSTO POR 21 MESES NAS ECAS 11 E 13. VALORES DA CONSTANTE “N” QUE EXPRIME O EFEITO PASSIVADOR DO AMBIENTE, EM CONJUNTO COM OS DADOS EXPERIMENTAIS PARA O MESMO PERÍODO, COM RESPECTIVOS DESVIOS-PADRÃO E COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DA CURVA.....	107
TABELA 27 – TRATAMENTO DOS DADOS DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS POR CORRELAÇÃO LINEAR MÚLTIPLA PARA O AÇO CARBONO.	108
TABELA 28 – VALORES DA CORROSIVIDADE (K) PREVISTOS PARA O COBRE EXPOSTO POR UM ANO NAS ECAS 11 E 13. VALORES DA CONSTANTE “N” QUE EXPRIME O EFEITO PASSIVADOR DO AMBIENTE, EM CONJUNTO COM OS DADOS EXPERIMENTAIS PARA O MESMO PERÍODO, COM RESPECTIVOS DESVIOS-PADRÃO E COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DA CURVA.....	111
TABELA 29 – TRATAMENTO DOS DADOS DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS POR CORRELAÇÃO LINEAR MÚLTIPLA PARA O COBRE.....	111
TABELA 30 – VALORES DA CORROSIVIDADE (K) PREVISTOS PARA O ALUMÍNIO EXPOSTO POR UM ANO NAS ECAS 11 E 13. VALORES DA CONSTANTE “N” QUE EXPRIME O EFEITO PASSIVADOR DO AMBIENTE, EM CONJUNTO COM OS DADOS EXPERIMENTAIS PARA O MESMO PERÍODO, OS RESPECTIVOS DESVIOS-PADRÃO E COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DA CURVA.....	114
TABELA 31 – TRATAMENTO DOS DADOS DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS POR CORRELAÇÃO LINEAR MÚLTIPLA PARA O ALUMÍNIO.....	114

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – CICLO DOS METAIS.....	10
FIGURA 2 – ESQUEMA REPRESENTANDO AS PRINCIPAIS REAÇÕES ANÓDICAS E CATÓDICAS DE UMA CÉLULA DE CORROSÃO.....	12
FIGURA 3 – FORMAS E TIPOS DE CORROSÃO.....	16
FIGURA 4 – VARIÁVEIS DO PROCESSO DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA.....	19
FIGURA 5 – PROCESSO CÍCLICO DE FORMAÇÃO DE FERRUGEM.....	28
FIGURA 6 – MAPA ILUSTRATIVO DA LOCALIZAÇÃO APROXIMADA, DAS 15 ECAS INSTALADAS QUE FORMAM A RE I E A RE II.....	42
FIGURA 7 – CLASSIFICAÇÃO DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA DO BRASIL, SEGUNDO O ÍNDICE DE DETERIORAÇÃO DE BROOKS.....	48
FIGURA 8 – CLASSIFICAÇÃO CLIMÁTICA DE KÖPPEN.....	49
FIGURA 9 – CLASSIFICAÇÃO CLIMÁTICA DE A. STRAHLER.....	49
FIGURA 10 – VELA COLETORA DE CLORETOS E SUPORTE DA VELA.....	51
FIGURA 11 – VELA COLETORA DE SULFATOS E SUPORTE DA VELA.....	53
FIGURA 12 – COLETOR DE PARTÍCULAS SEDIMENTÁVEIS E SUPORTE PARA O COLETOR.....	56
FIGURA 13 – PAINEL DE INTEMPERISMO NATURAL INSTALADO EM 17/05/2002 NA ECA1 C.I. NORTE.....	58
FIGURA 14 – PAINEL DE INTEMPERISMO NATURAL INSTALADO EM 16/05/2002 NA ECA2 RENASCENÇA.....	58
FIGURA 15 – PAINEL DE INTEMPERISMO NATURAL INSTALADO EM 06/05/2004 NA ECA11 C.I. SUL.....	59
FIGURA 16 – PAINEL DE INTEMPERISMO NATURAL INSTALADO EM 12/05/2004 NA ECA13 MIRANDA.....	59
FIGURA 17 – GRÁFICO REPRESENTADO A CURVA DA MASSA DO CORPO-DE-PROVA EM RELAÇÃO AO TEMPO DE LIMPEZA.....	63
FIGURA 18 – FLUXOGRAMA APRESENTADO AS DUAS VIAS PARA CLASSIFICAÇÃO DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA.....	65
FIGURA 19 – SOMA DOS QUADRADOS DAS DISTÂNCIAS VERTICAIS: $D_1^2 + D_2^2 + D_3^2$	70
FIGURA 20 – DESVIO DO COMPORTAMENTO BILOGARÍTMICO.....	74
FIGURA 21 – CURVAS DE PRECIPITAÇÃO ACUMULADA, TEMPERATURA E UMIDADE RELATIVA REPRESENTANDO VALORES MÉDIOS MENSIS OBTIDOS ENTRE O PERÍODO DE 2002-2005 PARA A REGIÃO DE SÃO LUÍS – MA.....	78
FIGURA 22 – GRÁFICO REPRESENTANDO A RADIAÇÃO SOLAR ACUMULADA, VALORES MÉDIOS MENSIS OBTIDOS ENTRE O PERÍODO DE 2002-2005 PARA A REGIÃO DE SÃO LUÍS – MA.....	79
FIGURA 23 – GRÁFICO REPRESENTANDO A PREDOMINANCIA DOS VENTOS, VALORES MÉDIOS MENSIS OBTIDOS ENTRE O PERÍODO DE 2002-2005 PARA A REGIÃO DE SÃO LUÍS – MA.....	81
FIGURA 24 - GRÁFICO REPRESENTANDO OS TEORES MÉDIOS DE CLORETOS ATMOSFÉRICOS PARA CADA ECA, DURANTE O PERÍODO ESTUDADO.....	83
FIGURA 25 – MAPA DO TEOR DE DEPOSIÇÃO DE CLORETOS DA REGIÃO DE SÃO LUÍS-MA PARA O PERÍODO DE CHUVAS. OS VALORES LISTADOS ESTÃO EM MILIGRAMAS DE $CL^- /M^2.DIA$	84
FIGURA 26 – MAPA DO TEOR DE DEPOSIÇÃO DE CLORETOS DA REGIÃO DE SÃO LUÍS-MA PARA O PERÍODO DE ESTIAGEM. OS VALORES LISTADOS ESTÃO EM MILIGRAMAS DE $CL^- /M^2.DIA$	85

FIGURA 27 – GRÁFICO REPRESENTANDO OS TEORES MÉDIOS DA TAXA DE SULFATAÇÃO POR ESTAÇÃO, DURANTE O PERÍODO ESTUDADO.	87
FIGURA 28 – MAPA DA TAXA DE SULFATAÇÃO DA REGIÃO DE SÃO LUÍS-MA. OS VALORES LISTADOS ESTÃO EM MILIGRAMAS DE SO ₂ /M ² .DIA.	88
FIGURA 29 – TEORES MÉDIOS DE PARTÍCULAS SEDIMENTÁVEIS PARA CADA ECA, NA REGIÃO DE SÃO LUÍS – MA, DURANTE O PERÍODO ESTUDADO.	90
FIGURA 30 – TAXAS DE CORROSÃO PARA O AÇO-CARBONO NAS ESTAÇÕES DE INTEMPERISMO NATURAL ESTUDADAS.	94
FIGURA 31 – MICROGRAFIAS POR MICROSCOPIA ÓPTICA, IDENTIFICANDO PITES NAS SUPERFÍCIES DE ALGUNS CPS DE ALUMÍNIO, AVALIADOS: (A) ECA1 – CP A1; (B) ECA2 – CP A10; (C) ECA11 – CP B17 E (D) ECA13 – CP B26.	97
FIGURA 32 – TAXAS DE CORROSÃO PARA O ALUMÍNIO NAS ESTAÇÕES DE INTEMPERISMO NATURAL ESTUDADAS.	98
FIGURA 33 – MICROGRAFIAS DE TOPO IDENTIFICANDO ALVÉOLOS AO LONGO DA SUPERFÍCIE DOS CPS DE COBRE, APÓS EXPOSIÇÃO DE 1 ANO AO INTEMPERISMO NATURAL: (A) ECA1 – CP C2; (B) ECA2 – CP C5; (C) ECA11 – CP C17; E, (D) ECA13 – CP C26.	101
FIGURA 34 – TAXAS DE CORROSÃO PARA O COBRE NAS ESTAÇÕES DE INTEMPERISMO NATURAL ESTUDADAS.	101
TABELA 25 – CATEGORIAS DE CORROSIVIDADE DA REGIÃO DAS ECAS DE SÃO LUÍS – MA, ESTIMADAS PARA A ATMOSFERA SOB ÍNDICE DE SUPERFÍCIE ÚMIDA, T4.	106
FIGURA 35 – GRÁFICO REPRESENTANDO A FUNÇÃO DOSE-RESPOSTA DESENVOLVIDA PARA O AÇO CARBONO EXPOSTO NA ECA11 C.I. SUL.	109
FIGURA 36 – GRÁFICO REPRESENTANDO A FUNÇÃO DOSE-RESPOSTA DESENVOLVIDA PARA O AÇO CARBONO EXPOSTO NA ECA13 MIRANDA.	110
FIGURA 37 – GRÁFICO REPRESENTANDO A FUNÇÃO DOSE-RESPOSTA DESENVOLVIDA PARA O COBRE EXPOSTO NA ECA11 C.I. SUL.	112
FIGURA 38 – GRÁFICO REPRESENTANDO A FUNÇÃO DOSE-RESPOSTA DESENVOLVIDA PARA O COBRE EXPOSTO NA ECA13 MIRANDA.	113
FIGURA 39 – GRÁFICO REPRESENTANDO A FUNÇÃO DOSE-RESPOSTA DESENVOLVIDA PARA O ALUMÍNIO EXPOSTO NA ECA11 C.I. SUL.	115
FIGURA 40 – GRÁFICO REPRESENTANDO A FUNÇÃO DOSE-RESPOSTA DESENVOLVIDA PARA O ALUMÍNIO EXPOSTO NA ECA3 MIRANDA.	115
FIGURA 41 – MAPA DE CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA DA REGIÃO DE SÃO LUÍS-MA PARA O PERÍODO DE CHUVAS. OS VALORES LISTADOS ESTÃO EM ÍNDICES DE CORROSIVIDADE CONFORME NORMA ABNT 14643.	117
FIGURA 42 – MAPAS DE CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA DA REGIÃO DE SÃO LUÍS-MA PARA O PERÍODO DE ESTIAGEM. OS VALORES LISTADOS ESTÃO EM ÍNDICES DE CORROSIVIDADE CONFORME NORMA ABNT 14643.	118

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- ABNT** – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ABRACO** – Associação Brasileira de Corrosão
- Am** - Clima Equatorial
- ANEEL** – Agência Nacional de Energia Elétrica
- ASTM** - American Society for Testing and Materials
- Aw** – Clima Tropical
- Bsh** – Clima Semi-árido
- C.I.** – Complexo Industrial
- CEMAR** – Companhia Energética do Maranhão
- Cf** – Clima Subtropical
- CITENEL** – Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica
- Cl** - Íons Cloretos
- CP** – Corpo-de-prova
- CPs** – Corpos-de-prova
- Cwa** – Clima Tropical de Altitude
- ECA** – Estação de Corrosão Atmosférica
- ECAs** – Estações de Corrosão Atmosférica
- ELETRONORTE** – Centrais Elétricas do Norte do Brasil
- EUA** – Estados Unidos da América
- Id** – Índice de Deterioração de Brooks
- ISO** – International Standards Organizations
- LACTEC** – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento
- Ma**– Maranhão
- MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura
- mEa** – Massa Equatorial Atlântica
- mEc** – Massa Equatorial Continental

mTa – Massa Tropical Atlântica

mTc – Massa Tropical Continental

mPa – Massa Polar Atlântica

MICAT – Mapa Ibero-americano de Corrosividade Atmosférica

NACE – The Corrosion Society International

NBR – Norma Brasileira

P.S. – Partículas Sedimentáveis

PIB – Produto Interno Bruto

PIPE – Programa de Pós Graduação em Engenharia

RE – Rede Experimental

SE – Subestação de Energia Elétrica

SIG – Sistemas de Informação Geográfica

SO₄²⁻ - Íons Sulfato

UFPR – Universidade Federal do Paraná

UR – Umidade Relativa

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

% - por cento

± - mais ou menos

° - grau

°C – grau Celsius

cm – centímetro

cm² – centímetro quadrado

e⁻ - elétrons

h – hora

log – logaritmo (base 10)

m² – metro quadrado

mbar – milibar

pH – potencial hidrogeniônico

t – tempo

μ – micron

μm – micrometros

P – pressão parcial de vapor

P_s – pressão de saturação

Σ – somatório

τ – tempo de superfície úmida

RESUMO

Para a caracterização, classificação e mapeamento da corrosividade atmosférica de São Luís-MA, região costeira do norte do Brasil, foi desenvolvida uma metodologia baseada na implantação de quinze estações para o estudo da corrosão atmosférica (ECA's) abrangendo diferentes ambientes corrosivos. Nestas ECA's foram monitorados, mensalmente, a taxa de deposição dos principais contaminantes atmosféricos (íons cloreto, expressos em Cl⁻; gases compostos de enxofre, expressos em SO₂; e partículas sedimentáveis), bem como parâmetros meteorológicos, a fim de obter subsídios para a classificação da corrosividade atmosférica. Em quatro destas ECA's foram instalados além dos módulos de coleta de contaminantes, painéis de intemperismo natural com exposição de corpos-de-prova de materiais metálicos padrões (aço-carbono, aço galvanizado, alumínio e cobre) para mensurar a taxa de corrosão. Estes metais são os mais utilizados no setor de distribuição e transmissão de energia elétrica. Com base na classificação atmosférica foi elaborado um mapa para promover a seleção dos materiais, segundo seu desempenho à corrosão em distintas regiões, buscando diminuir custos diretos e indiretos da corrosão pela extensão da sua vida-útil. Dos resultados da taxa de corrosão foram elaboradas funções dose-resposta para cada tipo de metal.

Palavras-chave: corrosão atmosférica; degradação de metais; mapa de corrosividade; funções dose-resposta.

ABSTRACT

The main purpose of this study was to develop a method to characterize and classify the atmospheric corrosivity of the city of São Luís – MA, located at the north coast of Brazil, by establishing 15 atmospheric corrosion sites, ACS's, in different environments. These sites were monitored on a monthly basis to determine the deposition rates of atmospheric contaminants such as chloride ions (Cl⁻), sulphur-containing substances represented by (SO₂) and sedimentable dust. These parameters were correlated to meteorological data and both were used to classify the atmospheric corrosivity. At the same time, metallic samples such as low carbon steel, galvanized steel, aluminum and copper, which are commonly used in transmission and distribution power lines, were exposed to the environment in four out of the 15 sites in order to assess the environmental aggressiveness according to the corrosion rate of these materials. Based on the mapping results it was possible to determine which materials are more appropriate to be used in specific areas, which could result in the reduction of costs due to a span-life extension of such materials. And based on the corrosion rate it was possible to determine the dose-response function for the metallic samples.

Keywords: atmospheric corrosion; metals degradation; corrosion mapping; dose-response function.

1 INTRODUÇÃO

Devido ao acelerado desenvolvimento industrial das últimas décadas, observou-se um significativo aumento de instalações, equipamentos e estruturas metálicas e não-metálicas expostas à atmosfera. Esta atmosfera, por sua vez, também se tornou mais poluída e, conseqüentemente, mais agressiva aos materiais nela expostos, dada a quantidade incessante de gases, produtos e vapores químicos lançados diariamente à atmosfera, solo, meios fluviais e marítimos. As proporções destes contaminantes são variáveis de acordo com a proximidade das fontes emissoras e das condições climáticas locais, tais como: temperatura, precipitação, umidade relativa e radiação solar^{1,2}.

Na sua totalidade, o estudo das variáveis que influenciam no processo de corrosão atmosférica é de fundamental relevância visto que grande parte dos materiais presentes no cotidiano está susceptível a tal processo. Têm-se como exemplos, a maioria dos produtos de engenharia, tais como postes e torres de linhas de transmissão de energia elétrica, cabos de comunicação e de energia, meios de transporte, linhas telefônicas, viadutos, passarelas, pontes, oleodutos, adutoras e tanques de armazenamento, entre outros³.

Há tempos vêm-se desenvolvendo trabalhos, com o intuito de estudar e desenvolver mecanismos ou metodologias que ajudem a minimizar as perdas causadas pela corrosão atmosférica. No entanto, ainda existem numerosas dúvidas sobre os mecanismos que governam suas reações e as variáveis que influenciam a cinética com que se desenvolvem os seus processos. Um dos motivos desta lacuna é que este fenômeno começou a ser seriamente investigado somente após 1920 e, ainda hoje, persiste a dificuldade com estudos e ensaios em laboratório por meio de técnicas da ciência dos materiais e da eletroquímica, pois um dos maiores problemas com que se deparam os pesquisadores é a simulação precisa em laboratório das condições meteorológicas e atmosféricas encontradas em campo^{4,5}.

Atualmente, existem pesquisadores de diversas instituições e grupos de cooperação técnico-científicos dedicados à compreensão e a monitoração das variáveis ambientais que influenciam no processo de corrosão atmosférica frente a diferentes tipos de materiais. Em geral, todas estas instituições têm como propósito, criar diferentes metodologias para o mapeamento das regiões quanto ao grau de agressividade da atmosfera sobre os materiais, pelos dados experimentais obtidos com o monitoramento de estações de corrosão atmosféricas em campo e com ensaios de intemperismo artificial para simulação em laboratório.

Sabe-se que o processo de corrosão atmosférica é, fundamentalmente, eletroquímico, sendo sintetizado como a soma dos processos parciais de corrosão que ocorrem todas as vezes que se forma uma camada de eletrólito sobre o metal, esta camada é definida pelo microclima e/ou clima específico de uma determinada região⁶.

As precipitações aquosas (chuva, neve ou neblina), a condensação da umidade ocorrida por mudanças de temperatura (orvalho) aliada à radiação global do sol e a composição química da atmosfera (contaminação do ar com gases, vapores ácidos e aerossóis urbanos, industriais e marinhos), sem dúvida, são os principais fatores responsáveis pelo processo de corrosão atmosférica e definem o macroclima de uma região⁷.

Atualmente, pesquisadores da área vêm desenvolvendo trabalhos⁸⁻¹² científicos, onde correlacionam as variáveis climatológicas e a contaminação atmosférica local, por meio de funções dose-resposta que auxiliam na avaliação da corrosividade atmosférica e tem como objetivo estimar a taxa de corrosão para diferentes tipos de materiais em uma determinada região. Porém, estes modelos matemáticos enfrentam grandes dificuldades na correlação das variáveis que influenciam a cinética da corrosão atmosférica.

As funções dose-resposta também auxiliam na construção de mapas de corrosividade atmosférica, que são úteis para fornecer resultados da taxa de corrosão local e/ou para identificar áreas com elevado risco de corrosão. Estes mapas são

importantes ferramentas para análise de custo-benefício, pois podem ajudar a indicar quais são os melhores materiais para exposição em uma determinada área devido à agressividade atmosférica local.

Com base nestas informações, esta pesquisa propõe apresentar uma metodologia para classificação da corrosividade atmosférica, aliada a um modelo matemático de predição da taxa de corrosão, baseado no monitoramento de contaminantes atmosféricos e dados meteorológicos da região de São Luís-MA, bem como estudar o desempenho de diferentes materiais metálicos (aço-carbono 1020; aço galvanizado; alumínio liga 6351 e cobre eletrolítico) de grande emprego nas estruturas utilizadas pelas concessionárias de energia elétrica da região de São Luís-MA e buscar correlacionar estes dados por meio de funções dose-resposta que, por conseguinte, auxiliarão na criação de um mapa de corrosividade atmosférica.

1.1 DESCRIÇÃO GERAL E OBJETIVOS DA PESQUISA

A presente dissertação foi realizada no Programa de Pós Graduação em Engenharia, área de concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais, alocado na Universidade Federal do Paraná – UFPR, em parceria com o Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC.

Para elaboração desta pesquisa, foram compilados dados obtidos de dois projetos de Pesquisa & Desenvolvimento realizados na região de estudo (São Luís-MA), em que participei como pesquisador bolsista de mestrado e apoio técnico do LACTEC. As pesquisas tiveram como foco os sistemas de transmissão e distribuição de energia elétrica local. O primeiro projeto, intitulado: “*Desenvolvimento de Tecnologia para Monitoramento do Grau de Poluição nos Alimentadores de 13,8 kV e 69 kV da Ilha de São Luís do Maranhão*”, foi proposto para a Companhia Energética do Maranhão – CEMAR. Os dados foram monitorados durante o período de 2002 a 2004. O segundo projeto, intitulado: “*Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologia para Minimizar o Impacto da corrosividade em Linhas de Transmissão*”, foi proposto

para as Centrais Elétricas do Norte do Brasil – ELETRONORTE, sendo realizado no período de 2004 a 2006. Como objetivo comum, foi proposta a elaboração de uma metodologia para classificação e mapeamento da corrosividade atmosférica dos diferentes ambientes agressivos da atmosfera de São Luís-MA e, para tal, a implementação de estações de corrosão atmosférica para o monitoramento de poluentes atmosféricos e exposição de corpos-de-prova padrões ao intemperismo natural. Os objetivos gerais desta pesquisa são:

- Complementação dos estudos sobre a influência dos contaminantes atmosféricos aliados às condições meteorológicas, que influenciam diretamente no processo de corrosão atmosférica dos metais.
- Monitorar no período de dois anos, contaminantes atmosféricos e dados meteorológicos em 15 estações de corrosão atmosférica em São Luís-MA, a fim de desenvolver um mapa de corrosividade atmosférica com uso do SIG (sistema de informação geográfica), visando demonstrar o grau de agressividade ambiental frente aos metais estudados.
- Estudar o desempenho do aço-carbono 1020, alumínio 6351, cobre eletrolítico e aço galvanizado, expostos em estações de corrosão atmosférica natural, na região de São Luís-MA, escolhidos pela importância e utilização destes nas linhas de transmissão.
- Desenvolver um modelo matemático baseado em funções dose-resposta, para prever o comportamento dos diferentes materiais estudados, nas regiões monitoradas.

1.2 PRODUÇÃO TÉCNICA E TRABALHOS PUBLICADOS

- SICA, Y. C.; PORTELLA, K. F.; KENNY, E. D.; C FILHO, D. F. Atmospheric corrosion performance of carbon steel, galvanized steel, aluminum and copper in the north Brazilian coast. Accepted in 06/06/09: 78_06. Journal of the Brazilian Chemical Society, Brazil, p. 1-38, 2006.
- SICA, Y. C.; KENNY, E. D.; CRUZ, O. M.; RAVAGLIO, M.; CALMÓN, A. T.; Mapeamento da corrosividade atmosférica da ilha de São Luís. In: LATINCORR - Congresso Latino Americano de Corrosão, 2006, Fortaleza - Brasil. Anais do LATINCORR 2006, 2006.
- SICA, Y. C.; KENNY, E. D.; CRUZ, O. M.; MENDES, P. R.; MENDES, J. C.; RAVAGLIO, M.; KAPP, W. A. Desenvolvimento de metodologia para monitoramento do grau de poluição nos alimentadores de 13,8 kV e 69kV da Ilha de São Luís parte II. In: III CITENEL, 2005, Florianópolis. Congresso de inovação tecnológica em energia elétrica, 2005.
- SICA, Y. C.; KENNY, E. D.; CRUZ, O. M.; SILVA, J. M.; RAVAGLIO, M.; MENDES, P. R.; MENDES, J. C.; JUNIOR, J.; Desenvolvimento de metodologia para monitoramento do grau de poluição nos alimentadores de 13,8 kV e 69 kV da Ilha de São Luís. In: 7ª COTEQ - Conferência sobre tecnologia de equipamentos, 2003, Florianópolis. 7ª Conferência sobre tecnologia de equipamentos, 2003.
- SICA, Y. C.; KENNY, E. D.; CRUZ, O. M.; SILVA, J. M.; LÁZARIS, J.; JUNIOR, J. V. N.; RAVAGLIO, M.; MENDES, P. R.; MENDES, J.C. O impacto da poluição atmosférica sobre a rede aérea de distribuição de energia da Ilha de São Luís. In: II CITENEL - Congresso de inovação tecnológica em energia elétrica, 2003, Salvador. Anais do II CITENEL. Salvador: ANEEL - Universidade de Salvador, p. 561-566, V. I, 2003.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação está estruturada em cinco capítulos. O *primeiro capítulo* apresenta a introdução sobre o tema a ser abordado, ou seja, corrosão atmosférica. Este capítulo apresenta as características principais da pesquisa e consubstancia o tema escolhido, os objetivos, a justificativa e a metodologia utilizada.

O *segundo capítulo* contém a revisão da literatura. Inicialmente relata uma breve revisão sobre os princípios básicos da corrosão aplicados a este trabalho e, de forma mais específica, aborda o estado da arte sobre corrosão atmosférica metálica, englobando seus mecanismos, variáveis ambientais, classificação, caracterização, técnicas de estudo aplicadas, funções dose-resposta e o mapeamento da corrosividade atmosférica.

No *terceiro capítulo* é apresentada a descrição da metodologia utilizada para a classificação da corrosividade atmosférica da região de estudo, São Luís-MA. Esta metodologia compreende todo o desenvolvimento experimental para a quantificação de poluentes atmosféricos; determinação da taxa de corrosão, bem como do desempenho dos metais padrões estudados; elaboração das funções dose-resposta e dos mapas de corrosividade atmosférica.

No *quarto capítulo* são apresentados dados gerais sobre o local de estudo, tais como a localização dos pontos monitorados e a classificação climática por meio do banco de dados meteorológicos levantados. Posteriormente são apresentados os resultados experimentais contendo os teores de poluentes atmosféricos e as taxas de corrosão registradas para cada material em cada ECA, bem como a classificação da corrosividade atmosférica de São Luís-MA. Por fim, ainda neste capítulo, é apresentado a aplicação do modelo matemático desenvolvido, baseado em funções dose-resposta, e os mapas de deposição de poluentes atmosféricos e classificação da corrosividade atmosférica para os períodos sazonais estudados.

No *quinto capítulo*, são apresentadas conclusões sobre a pesquisa e considerações finais sobre os resultados obtidos. Neste capítulo é discutido sobre a

corrosão dos metais estruturais expostos; a classificação da corrosividade atmosférica de São Luís-MA; o monitoramento de contaminantes; a taxa de corrosão dos metais estudados, bem como os mapas e as funções dose-resposta elaboradas. No *sexto* capítulo são descritas sugestões para futuros trabalhos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 FUNDAMENTOS DA CORROSÃO

A corrosão tem sua base científica bem definida, por isso, devem-se inicialmente procurar esclarecer os mecanismos dos processos corrosivos, a fim de indicar a melhor metodologia para avaliação, controle e proteção contra a corrosão. Nenhum desenvolvimento tecnológico, por mais simples que seja, dispensa o estudo teórico dos seus fenômenos. Apesar de alguns aspectos teóricos não serem aplicáveis rigorosamente em todos os casos práticos, na maioria deles a teoria se constitui num guia para o estudo destes fenômenos.

2.1.1 Definição e importância da corrosão

Como neste trabalho estudaremos a corrosão atmosférica de materiais metálicos que por sua vez é controlada essencialmente por fenômenos eletroquímicos, a corrosão pode ser definida como o resultado destrutivo de reações químicas e eletroquímicas entre o metal ou ligas metálicas e seu meio ambiente¹³. Em âmbito geral a corrosão é definida pela NACE, *apud* MUNGER, 1984¹⁴ como “... a destruição de uma substância (geralmente um metal) ou de suas propriedades devido a uma reação com o seu meio”.

Os danos causados por fenômenos físicos não se denominam corrosão, e sim erosão, abrasão ou desgaste. Em alguns casos o ataque químico vem acompanhado de danos físicos, denominando-se corrosão por erosão, desgaste corrosivo ou corrosão por fricção. Estes conceitos são mais utilizados para materiais metálicos, porém para alguns autores^{3,15} o fenômeno da corrosão pode ser expandido abrangendo outros tipos de materiais tais como a lixiviação ou deterioração do cimento empregado em concreto através da ação do sulfato; a perda da elasticidade da borracha devido à oxidação pelo

ozônio, a perda da resistência da madeira devido à exposição a soluções ácidas e sais ácidos formados devido à hidrólise da celulose; a erosão do granito, entre outros.

As implicações causadas pelos processos corrosivos fazem parte do cotidiano da sociedade de centros urbanos, ambientes rurais, indústrias e marinhos. A corrosão, além dos custos diretos e indiretos originados, pode pôr em risco a segurança, a saúde e o meio ambiente. Frequentemente são noticiados casos de quedas de linhas de transmissão, desabamento de construções e pontes devido à corrosão em armaduras metálicas do concreto, rupturas de tanques e reservatórios, entre outros.

Este estudo, trata-se da corrosão atmosférica de estruturas utilizadas nos sistemas de transmissão e distribuição de energia elétrica de regiões litorâneas, em áreas de clima tropical úmido como é a região de São Luís-MA. Nesta região, problemas tais como a quebra e substituição prematura de equipamentos, de cabos e de conectores, projetos superdimensionados para suportar o processo corrosivo, quedas intempestivas das linhas de transmissão deixando comunidades e instalações residenciais, de saúde e de comércio sem energia elétrica, causam elevados custos diretos e indiretos, os quais poderiam ser minimizados se metodologias de avaliação da corrosividade atmosférica fossem aplicadas para determinar quais materiais e/ou proteção anticorrosiva são mais indicadas e eficientes.

Sabe-se, também, que cerca de 25% da produção mundial de ferro é consumida na substituição do ferro perdido por corrosão. Estatísticas divulgadas em abril de 1995, pelas bases de corrosão da NACE *apud* GENTIL mostraram que são gastos anualmente, só nos Estados Unidos, cerca de US\$ 300 bilhões para reposição e substituição de materiais metálicos, desgastados pela corrosão. Esta cifra corresponde ao custo total da corrosão e a 3,5% do PIB dos EUA. Seguindo esse mesmo raciocínio, para o Brasil, tomando como base o PIB de 2005, que foi cerca de US\$ 795 bilhões¹⁶, estima-se que as perdas diretas e indiretas causadas pela corrosão estejam na ordem de US\$ 28 bilhões/ano. Outro fator importante, é o impacto ambiental causado pelo processo de extração do metal das reservas mundiais de minérios (fontes de recurso

natural não-renovável), devido à necessidade de reposição do metal perdido por corrosão. Esse processo, gera grandes passivos ambientais e um consumo abusivo de energia.

2.1.2 Mecanismos básicos da corrosão

Os processos de corrosão são espontâneos, contínuos e capazes de liberar energia sendo considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que ocorrem geralmente na interface entre o metal e o meio corrosivo. Como ilustração, na Figura 1 está apresentado o ciclo dos metais.

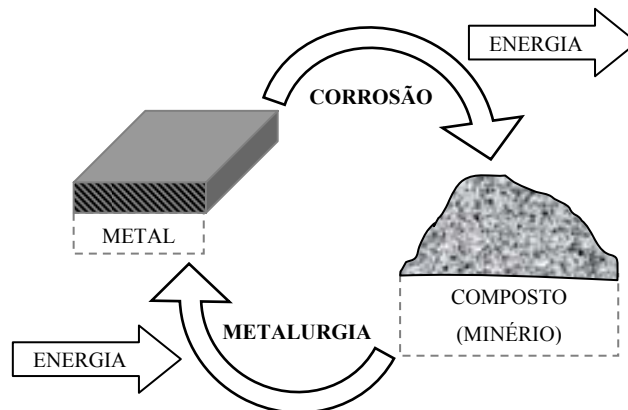


FIGURA 1 – CICLO DOS METAIS.

Como demonstrado na Figura 1, a corrosão é o retorno para o estado de metal composto muito similar ou idêntico ao minério correspondente. Normalmente o material metálico isolado está num estado de energia muito mais elevado do que no minério correspondente. A corrosão é, portanto, um regresso a estados mais baixos de energia (energia de Gibbs), pelas reações com o meio ambiente, tendendo para formas combinadas como óxidos, hidróxidos, carbonatos, silicatos, sulfetos e sulfatos¹⁷.

Como o processo de corrosão atmosférica é fundamentalmente eletroquímico, só ocorre com a presença de uma fina película de eletrólito, e se processa pelo equilíbrio de reações anódicas e catódicas ou reações de oxidação e redução (reações redox), onde todas as reações químicas consistem em ceder ou

receber elétrons, respectivamente. Os processos de corrosão seriam logicamente representados por reações de oxidação dos metais, isto é, o metal age como agente redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o agente oxidante, existente no meio corrosivo. Logo, a corrosão é um modo de destruição do metal, progredindo através de sua superfície. A equação iônica geral que exprime a oxidação dos metais denominada reação anódica, pode ser descrita conforme a reação:



Onde (M) é um metal qualquer, (e^{-}) é o número de elétrons e (n) é o um número inteiro que representa os elétrons cedidos pelo metal quando este se transforma em íons.

Dessa forma, têm-se a oxidação de um metal com a conseqüente passagem do mesmo para íon. Como esta perda de elétrons ou oxidação deve ser simultâneo com o ganho de elétrons, ou redução, este metal só se oxidará se estiver em reação com uma substância, o eletrólito, capaz de receber os elétrons cedidos pelo ânodo. O eletrólito pode ser definido como um *condutor iônico (solução) que na corrosão atmosférica é formado pela dissolução de contaminantes atmosféricos em suficientes monocamadas de água sobre ou ao redor do metal*. Quanto menor for a condutividade do eletrólito mais alta será a resistência à corrosão¹⁸.

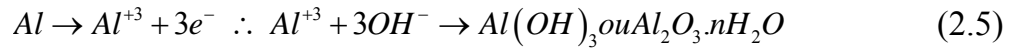
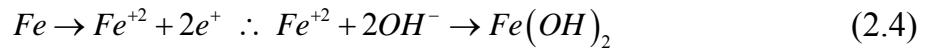
Considerando (X) como sendo a substância receptora ou agente oxidante, denomina-se reação catódica e pode ser descrita da seguinte forma:



O produto de corrosão será formado pela precipitação dos íons resultantes das reações anódicas (2.1) e catódicas (2.2) com a hidroxila (OH^{-}) conforme exemplificado na equação (2.3):



Abaixo, demonstra-se a reação anódica seguida da reação simplificada dos produtos de corrosão do Ferro (2.4) e do Alumínio (2.5) que serão abordados detalhadamente no item 2.2.4 quanto à natureza dos produtos de corrosão atmosférica.



O processo de corrosão mais tratado na bibliografia consultada¹⁹⁻²² é o da formação da “ferrugem” que se processa sobre o ferro e suas ligas. Sendo assim, este processo servirá de base para entendimento dos conceitos básicos sobre os mecanismos da corrosão que, conseqüentemente auxiliarão no entendimento dos processos de corrosão atmosférica dos outros metais discutidos no item 2.2.4.

A Figura 2 apresenta um esquema simplificado das principais reações anódicas e catódicas em um processo de corrosão sem ação de contaminantes atmosféricos.

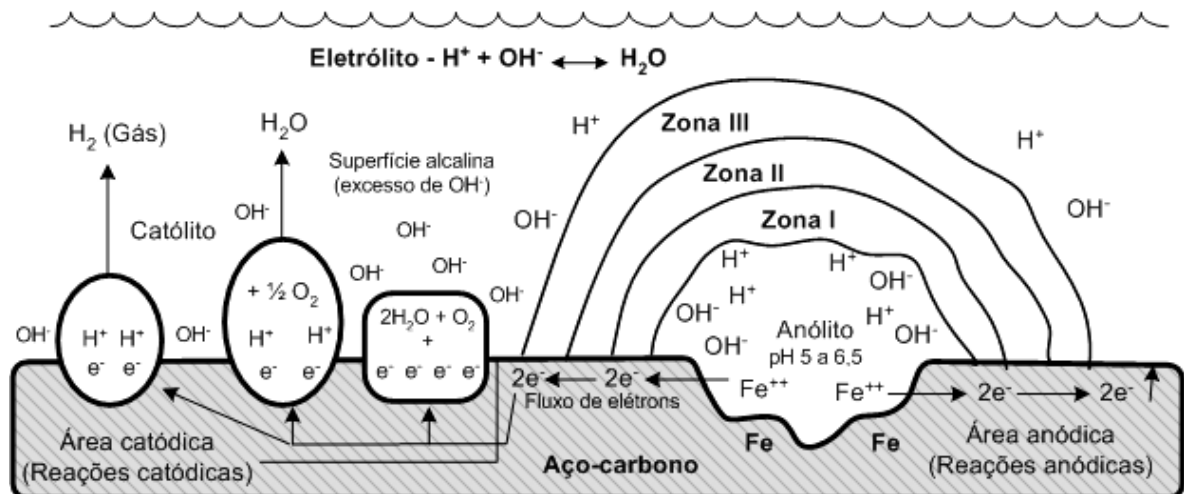


FIGURA 2 – ESQUEMA REPRESENTANDO AS PRINCIPAIS REAÇÕES ANÓDICAS E CATÓDICAS DE UMA CÉLULA DE CORROSÃO.

Uma célula de corrosão é formada de quatro elementos essenciais: o ânodo, o cátodo, o eletrólito e o circuito externo.

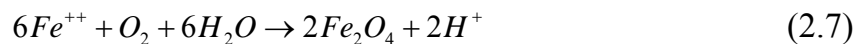
O *ânodo* ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2\text{e}^-$) é a área onde ocorre a ionização do metal (oxidação), isto é, o átomo metálico (Fe) deixa o metal para formar íons ferro (Fe^{++}) na solução (eletrólito) liberando dois elétrons. Esta é a primeira reação anódica que ocorre no anólito (solução adjacente ao ânodo).

Na *Zona I*, que compreende a área anódica limite do ferro com a solução, os íons ferro reagem com íons hidróxidos para formar o hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), conforme reação expressa em (2.6).

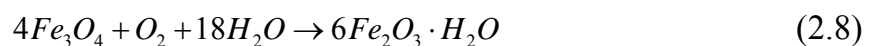


Esta reação é importante, pois remove o íon ferro da solução e gera o hidróxido de ferro solúvel. Isto altera o equilíbrio na célula de corrosão e permite que mais ferro se ionize passando assim para o eletrólito. O hidróxido de ferro é um precipitado branco transitório, que se forma na superfície do metal corroído.

Na *Zona II*, ocorre a formação do óxido de ferro magnético (Fe_3O_4), de coloração preta, conforme reação expressa em (2.7).

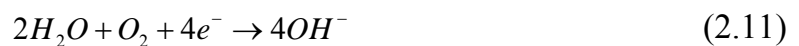
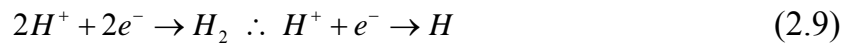


Para formação de tal óxido os íons ferro reagem com oxigênio e água, liberando íons hidrogênio. O hidróxido de ferro da Zona I pode reagir com oxigênio adicional para formar Fe_3O_4 ou com qualquer íon carbonato disponível no anólito para formar carbonato ferroso. A última reação anódica ocorre na *Zona III*, onde o Fe_3O_4 reage diretamente com o oxigênio para dar origem a conhecida “ferrugem”, que é a formação do óxido de ferro hidratado ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) de coloração característica amarelo-avermelhada, conforme representado pela reação (2.8).



Os íons negativos no eletrólito, como carbonatos, cloretos, sulfatos e hidroxilas, são atraídos para a área anódica por causa dos íons ferro positivos disponíveis neste ponto. Como as hidroxilas reagem com os íons ferro para formar hidróxidos de ferro, um excesso de íons hidrogênio permanece na solução, criando uma condição levemente ácida²³.

O *cátodo* ($H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$) é a região onde se tem a recepção de elétrons pelos íons ou moléculas existentes na solução através do cátodo, que é o eletrólito adjacente ao cátodo em uma célula de corrosão. As reações catódicas são extremamente importantes para determinação da taxa de corrosão e/ou cinética do processo corrosivo, pois estas administram a velocidade da reação anódica em que é dissociado o ferro metálico. A reação que ocorre no cátodo é a de neutralização dos elétrons que são gerados quando o ferro passa a solução, estes elétrons podem ser neutralizados por uma das três reações catódicas apresentadas a seguir:



A equação (2.9) demonstra o primeiro passo no processo corrosivo do ferro, a neutralização dos íons hidrogênio com elétrons para formar hidrogênio gasoso. Em uma solução ácida, onde se tem uma quantidade elevada de íons hidrogênio, as bolhas de gás formam-se rapidamente. O potencial eletrodo de equilíbrio (medido em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio) para o ferro a 25°C é -0,44V. Sendo assim o ferro desloca o gás hidrogênio da água espontaneamente^{13, 14}.

A segunda reação demonstrada na equação (2.10), também remove hidrogênio da superfície metálica da área catódica, este é o hidrogênio atômico com oxigênio formando água.

Na terceira e última reação catódica, equação (2.11), o oxigênio reage com a água e elétrons para formar hidroxilas. Que por serem fortemente alcalinas, elevam o pH da área catódica do metal (católito), e por consequência, qualquer revestimento sobre o metal, deverá ser fortemente resistente aos álcalis ou tenderá a saponificação e degradação.

O *circuito externo* pode ser áreas superficiais do mesmo metal, ou dois metais diferentes que possuem um meio condutor. No exemplo citado, o aço-carbono é o condutor externo, em que os elétrons deixados no metal devido à reação de dissolução movem-se para área catódica para serem consumidos por outra reação superficial.

2.1.3 Formas e tipos de corrosão metálica

Para identificar visualmente a forma de um ataque, bem como as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos apresentam-se de forma sucinta e voltada para corrosão atmosférica metálica as diferentes formas ou tipos de corrosão.

Uniforme: a corrosão se processa em toda a extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura.

Em placas: a corrosão se localiza em regiões da superfície metálica e não em toda a sua extensão, formando placas com escavações.

Alveolar: a corrosão se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro.

Puntiforme: a corrosão se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo *pites*, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que seu diâmetro.

Intergranular: a corrosão se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando

solicitado por esforços mecânicos.

Intragranular: a corrosão se processa nos grãos da rede cristalina do material metálico, o qual, perdendo suas propriedades mecânicas, poderá fraturar à menor sollicitação mecânica.

Filiforme: a corrosão se processa sob a forma de finos filamentos, que se propagam em diferentes direções e que não se cruzam.

Por esfoliação: a corrosão se processa de forma paralela à superfície metálica. Ocorre em chapas ou componente extrudados que tiveram seus grãos alongados e achatados. O produto de corrosão, volumoso, ocasiona a separação das camadas contidas entre as regiões que sofrem ações corrosivas.

Empolamento pelo hidrogênio: o hidrogênio atômico penetra no material metálico e, como tem pequeno volume atômico, difunde-se rapidamente em regiões com descontinuidades (inclusões e vazios) e transforma-se em hidrogênio molecular, H_2 , exercendo pressão e originando a formação de bolhas.

Na Figura 3 apresenta-se as várias formas de corrosão comentadas.

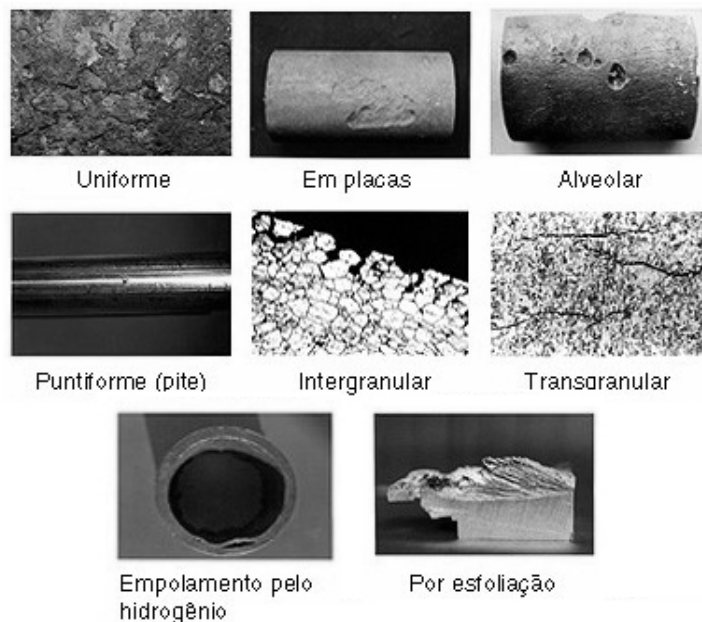
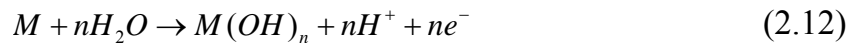


FIGURA 3 – FORMAS E TIPOS DE CORROSÃO.

2.1.4 Passivação de metais

Tendo em vista que reações anódicas do tipo (2.1), podem formar, dependendo do metal e do meio, óxidos ou hidróxidos conforme a seguinte reação:



Podemos determinar, em geral, que há dois tipos principais de reações anódicas. A primeira trata-se da simples dissolução do metal para formar cátions solúveis e a segunda, que define o conceito de passivação, é quando ocorre a dissolução do metal para formar produtos de corrosão sólidos.

Freqüentemente, este produto de corrosão sólido, é formado após exposição ao intemperismo natural e conseqüente ação do microclima local. Alguns metais, incluindo o ferro, o alumínio, o cobre e o zinco, apresentam, conforme a agressividade de cada meio, uma rápida ou lenta formação de uma fina película de óxido hidratado sobre a superfície do metal. Esta película é denominada de camada passiva, que separa os reagentes do eletrólito e, portanto, retarda a cinética do processo corrosivo. Porém essa camada passiva só proporcionará proteção por barreira se for formada por produtos de corrosão compactos, aderentes e pouco solúveis ou insolúveis. Essa teoria de passividade foi denominada por RAMANATHAN *apud* UHLIG de “teoria da película de óxido”.

A passividade de um metal pode ser destruída ou “quebrada”, provocando o início da corrosão por fatores eletroquímicos, mecânicos ou químicos. Alguns exemplos são: substâncias redutoras, polarização catódica e íons halogenetos, principalmente o íon cloreto (Cl⁻), que penetra na camada de óxido ou hidróxido ou a dispersa sob forma coloidal, aumentando sua permeabilidade. De acordo com a teoria da película de óxido, o Cl⁻ penetra nesta película através de falhas (poros ou trincas) com maior facilidade do que outros íons, ou dispersa coloidalmente a película de óxido e aumenta sua permeabilidade¹⁵.

2.2 CORROSÃO ATMOSFÉRICA

A maioria das estruturas metálicas e equipamentos estão expostos às condições físico-químicas e termodinâmicas da atmosfera, e que, segundo TOMASHOV²⁴, mais de 50% das perdas globais por corrosão são ocasionadas pela corrosão atmosférica.

A resistência dos materiais metálicos à corrosão atmosférica tem sido objeto de estudo e pesquisa que se iniciaram no Brasil, de um modo sistemático na década de 70 com a criação da ABRACO em convênio com a ABNT²⁵. Características do clima (condições meteorológicas e presença de poluentes naturais ou provenientes de atividades antropogênicas), desenvolvimento industrial e urbano próprio de cada país ou região, juntamente com a composição química, história da metalurgia e tratamentos de superfície do material metálico em estudo, influenciam na corrosividade da atmosfera^{25, 35}.

O estudo dos fenômenos que norteiam o processo de corrosão atmosférica, diferente de outros meios corrosivos, não são facilmente tratados com as técnicas da ciência dos materiais e da eletroquímica, visto que um dos principais agravantes que os pesquisadores enfrentam na prática é a simulação precisa em laboratório das variáveis ambientais existentes na prática e que influenciam diretamente no mecanismo e na cinética do processo de corrosão atmosférica.

2.2.1 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^{4,17}.

Em contrapartida o *microclima*, é o clima específico que se forma sobre os materiais, na camada de eletrólito, sendo composto por: (i) tempo de superfície úmida, em geral proveniente do orvalho ou precipitação; (ii) pelo aquecimento dos materiais por meio da radiação global, em especial, pela radiação infravermelha; e, (iii) pelo acúmulo de íons de natureza ácida (SO₃⁻²; NO₂⁻; 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 4.

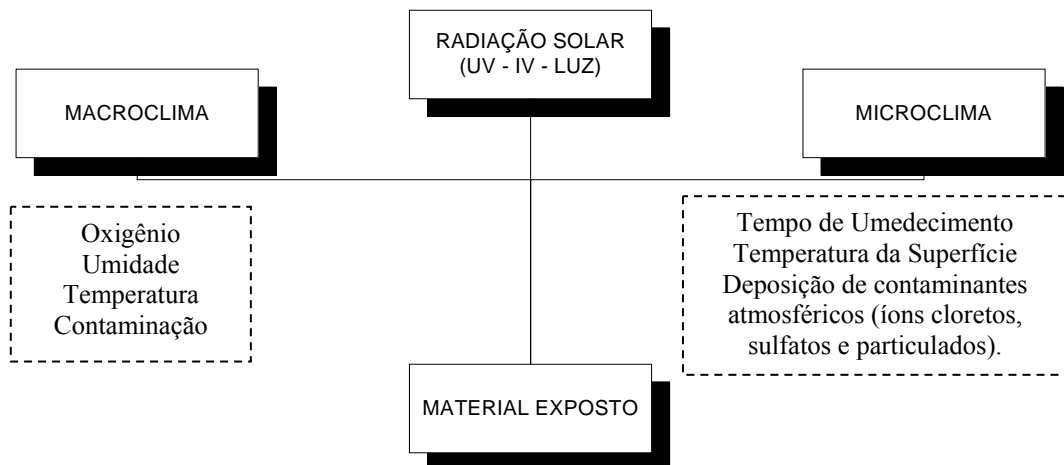


FIGURA 4 – VARIÁVEIS DO PROCESSO DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA.

O processo de corrosão atmosférica é a soma dos processos parciais de corrosão que ocorrem todas as vezes que se forma uma camada de eletrólito sobre o metal. A soma dos tempos parciais de umidade constitui o tempo de umedecimento, durante o qual torna-se possível a ocorrência da corrosão metálica. Encontra-se uma boa correlação entre o tempo de umedecimento e o tempo no qual a umidade relativa supera um determinado nível, em geral, superior a 80%²⁶.

Entre os fatores externos que determinam primariamente a intensidade do fenômeno está o tempo de permanência da película de eletrólito sobre a superfície do metal, a composição química da atmosfera (contaminação do ar com gases, vapores

ácidos e aerossóis marinhos) e a temperatura ambiente. A participação de grande número de outros fatores geralmente torna-se secundária.

Sob a película de eletrólito a maioria dos metais expostos se corrói por meio de um processo catódico de redução do oxigênio:



Unicamente no caso de um alto grau de contaminação por produtos ácidos, a reação de descarga de íons de hidrogênio adquire especial importância.



A partir de um certo nível de acidez é possível que o SO₂ das atmosferas contaminadas se comporte como oxidante, capaz de imprimir uma forte aceleração ao processo catódico.

A difusão do oxigênio através da película aquosa é o fator determinante da velocidade de corrosão. Esta velocidade aumenta ao diminuir a espessura da película sobre o metal até alcançar um valor máximo de espessura intermediária. Subentende-se que a união das gotas individuais para dar origem a camadas relativamente espessas de eletrólito reduza a velocidade de ataque por dificultar a entrada de oxigênio. Por outro lado, uma excessiva diminuição da espessura da camada de umidade freia o processo de corrosão devido à alta resistência ôhmica das películas extremamente finas e por interromper as reações de ionização e dissolução do metal^{4, 17}.

2.2.2 Principais variáveis que influenciam a corrosividade 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:

- ***Umidade Relativa***

A umidade relativa é a relação, em porcentagem, entre a quantidade de vapor d'água existente no ar e a quantidade máxima que o ar pode conter, na mesma temperatura. Esta UR pode ser expressa em função da pressão, sendo (P) a pressão parcial do vapor existente à temperatura média da região em estudo e (P_s) a pressão de saturação a essa mesma temperatura conforme equação (2.15)^{2, 3}.

$$UR = \frac{P}{P_s} \times 100 \quad (2.15)$$

A umidade relativa (UR) exerce um papel decisivo na corrosão atmosférica, sendo que abaixo de um determinado nível que varia de 60-80% para diferentes materiais, a corrosão torna-se insignificante, pois não existe uma película com monocamadas de água suficiente para formar um eletrólito sobre o metal. Mesmo que a UR exceda esses níveis, para que a velocidade de corrosão seja notável, a atmosfera deve estar realmente contaminada, visto que a corrosão atmosférica é um fenômeno controlado por mecanismos essencialmente eletroquímicos e ocorre descontinuamente, pois este eletrólito não se formaria a temperatura ambiente e em atmosfera seca²⁷.

Em ar relativamente limpo, o valor da umidade crítica para o aço carbono situa-se em torno de 60%, se o ambiente estiver livre de poluentes, porém em atmosferas contaminadas com poluentes industriais ou sais marinhos, ela é passível de diminuir consideravelmente, podendo situar-se entre 50 e 60%.

Em um estudo sistemático MENDONZA e CORVO²⁸ relatam, que no geral, a corrosão atmosférica é mais elevada se o local estudado apresenta ciclos freqüentes de “seco e molhado”, como é o caso da atmosfera de São Luís-MA, onde temos a formação de orvalho devido a grande variação de temperatura entre o período diurno e o período noturno, apesar de apresentar temperaturas relativamente constantes ao longo do ano, porém com dois períodos bem definidos, o de chuvas e o de estiagem, que fazem com que a umidade relativa média para os metais (cerca de 80%) aumente

no período de chuvas e diminua levemente no período de seca.

A película de eletrólito, é formada na superfície do metal quando exposto a um nível crítico de umidade. Este nível crítico de UR varia de 40% para atmosferas ricas em cloretos e em 85% em atmosferas que contém gases a base de enxofre²⁹. Em síntese a UR crítica para a corrosividade de um metal, é uma variável que depende da natureza corrosiva do metal, das deposições na superfície para absorver umidade, e da presença de poluentes atmosféricos. Sabe-se que com a presença desta fina película de eletrólito, a corrosão se processa pelo equilíbrio das reações anódicas e catódicas que ocorrem ao longo da superfície do metal. Como já mencionado, a reação de oxidação envolve o ataque da corrosão no metal, enquanto que a reação catódica é natural da reação de redução do oxigênio³⁰.

Quanto menor for a película de eletrólito maior será a concentração dos contaminantes corrosivos, porém é necessário ter mais que três monocamadas de água para representar uma constante dielétrica acima de 25 o que permite a dissolução dos íons agressivos e conseqüente formação da solução condutora (eletrólito).

- ***Temperatura***

A influência da temperatura em atmosferas naturais é mascarada pela influência de outros fatores como o teor de poluentes e a umidade relativa que atuam de forma sinérgica com a temperatura no processo corrosivo. Uma combinação de temperatura elevada e um prolongado contato da superfície metálica com o eletrólito acelera as reações químicas e provoca corrosão severa.

O efeito mais destacado da temperatura está relacionado com a possibilidade de condensação de água, sendo que, para um dado teor de vapor de água no ar, uma diminuição da temperatura pode aumentar a umidade relativa, chegando muitas vezes a ultrapassar a umidade crítica. Em contrapartida, se a temperatura for elevada, irá diminuir a possibilidade de condensação de vapor de água na superfície metálica e a adsorção de gases, o que conseqüentemente reduz a velocidade da corrosão devido a

não formação ou a diminuição da permanência do eletrólito sobre o metal.

Devido a variações climáticas locais, temperaturas relativamente baixas podem apresentar taxas de corrosão maiores do que locais com temperatura mais elevada. Portanto, o monitoramento das flutuações de temperatura é de extrema importância no estudo da corrosividade atmosférica.

- ***Precipitação***

A ação lixiviativa da chuva reduz o ataque da corrosão devido à eliminação ou simplesmente a diluição de agentes contaminantes. Em contrapartida, ela pode ser o agente veiculador para deposição de contaminantes atmosférico sobre a superfície metálica e, se houverem frestas ou regiões de estagnação as soluções dos sais podem ficar depositadas, aumentando a condutividade do eletrólito e acelerando o processo corrosivo.

- ***Radiação solar acumulada***

A radiação solar influencia diretamente na temperatura superficial metálica, proporcionando ciclos de seco e molhado. A intensidade da luz solar e a refletividade da superfície metálica com relação ao sol são os principais fatores que corroboram para esses ciclos. O aumento na temperatura pode aumentar ou reduzir a corrosão por secagem da superfície.

- ***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 região³¹.

- ***Partículas sedimentáveis na atmosfera***

As partículas sólidas, sob a forma de poeira ou fuligem, são responsáveis por tornar a atmosfera mais corrosiva devido a alguns fatores, em geral estas partículas retêm mais facilmente a umidade sobre o metal, dando origem a eletrólitos ativos, ou seja, estas partículas aumentam a condutividade da camada da superfície³². Podem-se citar dois fatores relevantes para nosso estudo em que o índice de partículas sedimentáveis interfere na cinética do processo corrosivo. (i) a deposição de material não-metálico como os silicatos, que por serem higroscópicos retêm umidade favorecendo a corrosão eletroquímica; (ii) a deposição de particulados metálicos como o ferro e o alumínio que podem criar condições de aeração diferencial ocorrendo corrosão localizada abaixo do depósito, ou ainda, se o material metálico for de natureza química diferente daquele da superfície, pode ocorrer corrosão galvânica do material mais ativo.

A atmosfera de São Luís-MA, por se tratar de uma atmosfera marinha, 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 água do mar pode ser considerada uma das mais corrosivas, visto que contém concentrações relativamente elevadas de sais funcionando como eletrólito forte, o que provoca um rápido processo eletroquímico de corrosão. De acordo a norma *ASTM D 1141-90*³³, encontra-se na Tabela 1 a composição química elementar da água do mar.

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO DA ÁGUA DO MAR.

Composto	Concentração (g/L)
NaCl	24,53
MgCl ₂	5,20
Na ₂ SO ₄	4,09
CaCl ₂	1,16
KCl	0,895
NaHCO ₃	0,201
KBr	0,101
H ₃ BO ₃	0,027
SrCl ₂	0,025
NaF	0,003
Ba(NO ₃) ₂	0,0000994
Mn(NO ₂) ₂	0,0000340
Cu(NO ₃) ₂	0,0000308
Zn(NO ₃) ₂	0,0000096
Pb(NO ₃) ₂	0,0000066
AgNO ₃	0,00000049

A salinidade em atmosferas marinhas acelera a corrosão metálica e varia dentro de amplos limites geográficos, contendo valores extremamente elevados perto das zonas de fortes rebentações oceânicas a valores baixos em águas calmas. A concentração de aerossóis marinhos na atmosfera depende diretamente de diversos fatores tais como a distância do mar, topografia da terra, orografia da terra (altura de montanhas e fronteiras), predominância e velocidade de ventos.

Em síntese, estas partículas salinas, combinadas com a umidade condensada iniciam a corrosão pela formação de pilhas galvânicas de aeração diferencial ou por que, devido a sua natureza higroscópica, formam eletrólitos sobre a superfície do metal.

- ***Teor de Cloretos (Cl⁻)***

Os íons cloretos (Cl⁻) originam produtos de corrosão mais solúveis do que os produtos de atmosferas rurais. Os cloretos marinhos dissolvidos na camada de umidade também elevam consideravelmente a condutividade da camada do eletrólito no metal e tendem a destruir todo filme passivante formado na superfície metálica.

Os íons cloretos (Cl⁻) são provenientes do sal marinho (NaCl) e incorporam-se na atmosfera pelos aerossóis que são veiculados pelas fortes rebentações oceânicas e influência dos ventos, tendo maior concentração quanto mais próximo for da orla.

As maiores partículas de aerossol marinho possuem um diâmetro >10 µm e permanecem por um curto período de tempo na atmosfera. Quanto maior a partícula mais curto é esse período de tempo. Por outro lado, as partículas com um diâmetro <10 µm podem viajar centenas de quilômetros no ar sem sedimentar. De acordo com AMBLER e BAIN *apud* MORCILO et al, a corrosão na superfície metálica é causada somente por partículas de sal e por gotas salinas de um tamanho maior do que 10 µm (coletadas ao sedimentar). Dado que estas partículas permanecem por somente um tempo curto na atmosfera, a corrosão perde completamente seu caráter marinho apenas alguns cem metros da orla (fonte de maior emissão de aerossóis marinhos).

- ***Teor de sulfatos na atmosfera expresso em dióxido de enxofre (SO₂)***

O dióxido de enxofre (SO₂) procede tanto de fontes naturais como artificiais. Como fonte natural pode-se citar a atividade vulcânica, sendo as emissões antropogênicas provenientes principalmente da queima de combustíveis fósseis. Isso ocorre pelo fato de grande parte dos combustíveis fósseis conterem enxofre, procedente de aminoácidos e proteínas que formavam parte da matéria orgânica, a qual originou o combustível. Somente uma pequena parte do SO₂ emitido (cerca de 10%) provém de fundições e fabricação de ácido sulfúrico.

O dióxido de enxofre emitido pode ser oxidado na atmosfera, convertido em ácido sulfúrico através de reações homogêneas e heterogêneas (depósito úmido), ou

pode ser eliminado na forma de depósito seco sobre a água, plantas e edifícios, ou ser inalado pelos seres vivos. Por depósito úmido entende-se o retorno do ácido à superfície da terra, principalmente pela ação da chuva, originando a chuva ácida.

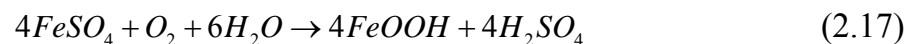
Ambas as formas de depósito (úmida e seca) se realizam, geralmente, próximo às fontes emissoras. No entanto, em alguns casos, também podem ocorrer a centenas de quilômetros do seu ponto gerador. Este fenômeno é favorecido pelas altas chaminés cujas centrais térmicas emitem seus gases.

A ação do SO₂ atmosférico, principalmente sobre o aço, vem sendo estudada há tempos. Neste fenômeno primeiramente ocorre à adsorção do SO₂ pela superfície metálica. Somente durante os períodos em que a umidade relativa é superficialmente alta (70-80%), o SO₂ adsorvido acelera o processo de corrosão.

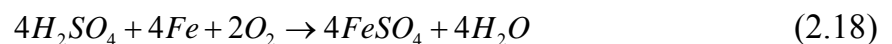
De forma simplificada, após a primeira etapa de adsorção de SO₂ sobre a ferrugem (FeOOH) ocorre a formação de sulfato ferroso pela ação direta do SO₂ e do O₂ sobre o ferro.



Posteriormente ocorre a formação de mais ferrugem a partir do sulfato ferroso em presença da umidade e com liberação de ácido sulfúrico:



Que reage com o ferro para originar mais sulfato ferroso:



Visto que o ácido sulfúrico se regenera com o consumo de água, a corrosão do metal depende do período de umedecimento superficial, conforme demonstra a Figura 5 no processo cíclico de formação de ferrugem.

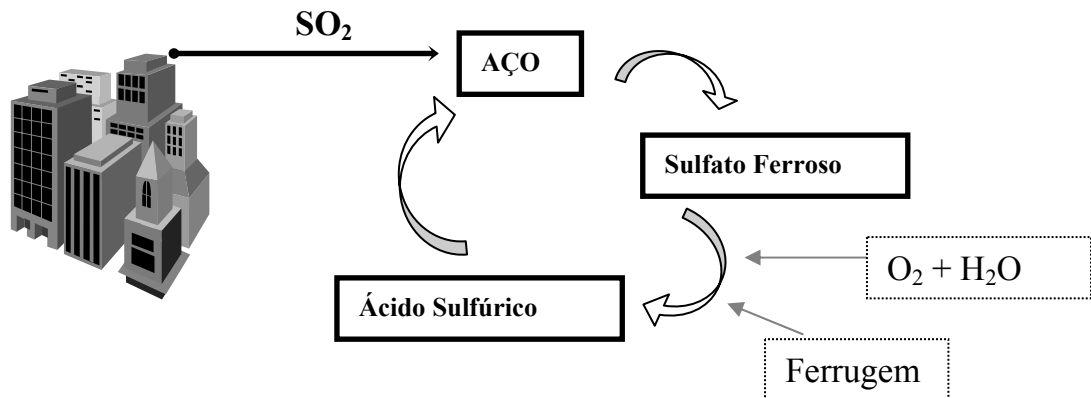


FIGURA 5 – PROCESSO CÍCLICO DE FORMAÇÃO DE FERRUGEM.

Por outro lado observa-se que a velocidade de corrosão do ferro recoberto de óxido em uma atmosfera bastante úmida aumenta com o conteúdo de compostos de enxofre oriundos da corrosão. Uma ferrugem pobre em compostos provenientes da oxidação progride relativamente devagar até umidades relativas próximas ao ponto de saturação.

2.2.3 Tipos de atmosferas corrosivas

A fim de desenvolver a metodologia para o estudo da corrosividade atmosférica, faz-se necessária a classificação dos diferentes tipos de ambientes corrosivos^{5, 34}:

Ambiente rural: Não apresenta contaminantes químicos fortes, contém poeiras orgânicas e inorgânicas. Pode promover ambiente corrosivo quando em mistura com elementos gasosos, alta umidade relativa, intensa luz solar e longos períodos de condensação.

Ambiente urbano: Presença de fumos e sulfatos provenientes da combustão. Em presença de alta umidade relativa e condensação pode estabelecer elevada taxa de corrosão, pois promove uma interação mais intensa dos contaminantes perante estruturas metálicas.

Ambiente Industrial: Altamente corrosivo, verificando-se a presença de compostos de enxofre, provenientes da queima de óleo, carvão e outros. O SO₂ se oxida por vários processos catalíticos a ácido sulfúrico, depositando-se sobre superfícies expostas, resultando num filme ácido hidratado quando em presença de orvalho.

Ambiente marinho: O cloreto é o principal agente contaminante. As finas partículas de sais marinhos podem ser levadas pelo vento e sedimentam sobre as superfícies metálicas expostas. A quantidade destas partículas no ar diminui rapidamente ao se distanciar da orla marítima.

Ambiente marinho-industrial: Neste ambiente é notável a presença de íons cloretos, bem como de compostos de enxofre devido à emissão de SO₂, SO₃, H₂S e outros, na atmosfera, pela queima de combustíveis fósseis. Caracteriza-se por regiões litorâneas altamente industrializadas, normalmente próximas de portos.

2.2.4 Corrosão atmosférica de metais estruturais

2.2.4.1 Corrosão atmosférica do aço carbono

A termodinâmica nos informa que um metal se dissolve pela formação de íons metálicos a um potencial dado pela equação de Nernst (2.20):



$$E^0 = -\frac{RT}{nF} \cdot \ln \left[\frac{a.Me^{++}}{a.Me} \right], e a.Me = 1 \quad (2.20)$$

Também nos informa que não há dissolução a um potencial inferior e que acima dele a forma estável é a iônica, dissolvendo-se o metal segundo a reação (2.19), e independente do pH do meio, visto que a presença dos íons H⁺ ou OH⁻ não intervém no processo^{3,6}.

Entretanto, de alguma forma os íons H^+ e OH^- , não somente altera o potencial, como condicionam as reações de corrosão, pois os íons Me^{++} produzidos nelas dão lugar a óxidos e hidróxidos, compostos que influem sobre a velocidade de corrosão através de suas características mais ou menos protetoras. Além disso, acima de certo valor de potencial, distinto para cada metal, os metais se dissolvem, juntamente com os óxidos e hidróxidos previamente precipitados, originando ânions ou íons complexos^{4,13}.

Tudo isso se torna importante para o estudo da corrosão, pois, nas condições em que se formam produtos solúveis é de se esperar que ocorra corrosão, enquanto que a formação de produtos insolúveis pode paralisá-la, chegando inclusive a proteger o metal por passivação. Sabe-se que a velocidade de corrosão alcança em um determinado período de exposição um regime estável e no geral muda pouco durante a exposição posterior.

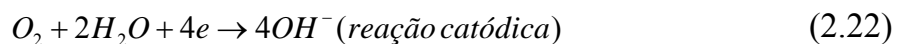
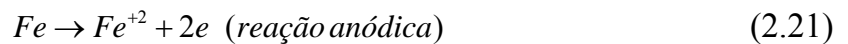
Entre os produtos da corrosão atmosférica do ferro geralmente encontram-se os oxi-hidróxidos (α -FeOOH, goethita; γ -FeOOH, lepidocrocita; β -FeOOH, akaganeita), o óxido ferroso-férrico (Fe_3O_4 , magnetita) e o hidróxido ferroso ($Fe(OH)_2$). Obviamente, os compostos que se detectam com maior facilidade são aqueles mais insolúveis e que, portanto, são encontrados em concentrações elevadas. Em contrapartida, os cloretos e sulfatos de ferro, por serem solúveis, lixiviam-se facilmente da camada de produtos de corrosão pela ação da água da chuva, e sua baixa concentração residual na camada de produtos de corrosão dificulta sua detecção.

A morfologia das camadas de produto de corrosão atmosférica do aço carbono é bastante complexa. As películas de corrosão são porosas, não fornecendo uma boa barreira à penetração de O_2 , H_2O e íons da atmosfera. As películas de corrosão formadas sobre o aço-carbono exposto à atmosfera mostram geralmente duas camadas: uma interna e de maior densidade, próxima à interface aço/ferrugem, em sua maioria composta de FeOOH amorfo com Fe_3O_4 cristalino, e uma camada mais externa e porosa de oxi-hidróxidos cristalinos, α -FeOOH (goethita) e γ -FeOOH

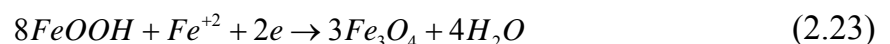
(lepidocrocita) geralmente^{4, 11}.

Nas atmosferas rurais, urbanas e industriais, longe da costa, geralmente se detecta exclusivamente goethita e lepidocrocita. Sua existência pode ser confirmada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nas atmosferas marinhas também ocorre a formação de akaganeita e magnetita. Pela lixiviação com água destilada quente e posterior concentração pode-se chegar a detectar a presença de cloretos e sulfatos de ferro solúveis. Ambas as espécies tendem a se concentrar na camada aderente de produtos de corrosão.

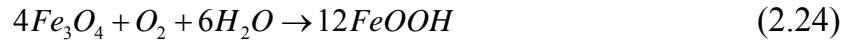
As reações eletroquímicas desempenham um papel importante na corrosão atmosférica do ferro e suas ligas. Acredita-se que as reações anódicas e catódicas primárias nos primeiros estágios da corrosão são as seguintes:



Em atmosferas não contaminadas, os produtos primários da corrosão do ferro, principalmente hidróxido ferroso, se transformam em óxidos férricos hidratados insolúveis (produtos secundários), de natureza amorfa e coloidal, que dificultam a difusão através dos reagentes e produtos da reação, freando extraordinariamente o processo da corrosão. Em ausência de acidez o $Fe(OH)_2$ precipita-se, inibindo a formação da película de ferrugem. Entretanto o $Fe(OH)_2$ não é estável, e em presença de oxigênio se oxida a $FeOOH$. Em regiões da película onde o acesso de oxigênio está limitado (próximo à interface aço/ferrugem), os oxi-hidróxidos se reduzem eletroquimicamente à magnetita, de acordo com a seguinte reação:

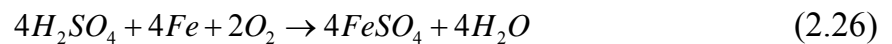
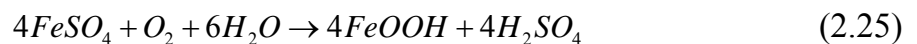


Posteriormente a magnetita se re-oxida pelo oxigênio do ar em presença de umidade:



Em ambientes contaminados, os produtos de corrosão, por exemplo, $FeCl_2 \cdot xH_2O$ e $FeSO_4 \cdot xH_2O$, devido a sua solubilidade, podem se difundir próximo de seu ponto de formação, dando lugar ao processo catalítico de formação acelerada de ferrugem.

Segundo este mecanismo, o H_2SO_4 gerado na solução pela oxidação do SO_2 dissolvido reage com o metal base para formar $FeSO_4$, que é o responsável pela regulação do pH da solução e por manter este suficientemente baixo nas zonas anódicas, evitando a precipitação do hidróxido de ferro. Assim, a dissolução do ferro encontra-se favorecida. De acordo com o mecanismo cíclico de geração de ácido, o $FeSO_4$ experimenta uma hidrólise oxidativa:



O que explica as altas velocidades de corrosão atmosférica do ferro encontradas em atmosferas com conteúdo de SO_2 relativamente pequeno.

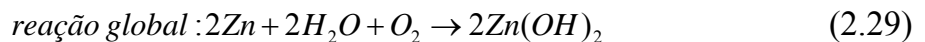
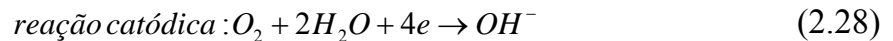
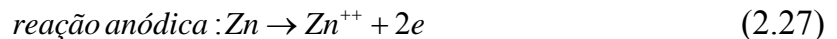
Um mecanismo que tem recebido atenção considerável é baseado na formação de “tubérculos” de sulfato. Segundo alguns pesquisadores, o SO_2 motiva a formação e propagação dos “tubérculos” de sulfato, que começam em pontos isolados da superfície mas cujo número aumenta até que toda a superfície esteja coberta por uma película de ferrugem. A hidrólise do sulfato ferroso formado nestes tubérculos controla sua propagação. A pressão osmótica, provocada pela água, pode chegar a arrebatá-los, aumentando assim a velocidade de corrosão. Os tubérculos mencionados estão recobertos por uma membrana que contém $FeOOH$. Quanto maior for o conteúdo de $FeOOH$ amorfo, maior será a estabilidade desta membrana e mais difícil

será o rompimento por efeito da pressão osmótica e das repetidas vezes em que a camada de ferrugem foi umedecida e seca.

Na corrosão do aço exposto a atmosferas contaminadas por cloretos não se formam tais tubérculos. A pressão osmótica do cloreto de sódio não influi na atividade corrosiva, sendo determinada por outras causas como a facilidade dos cloretos ferrosos e férricos de formarem complexos. A hidrólise oxidante não dá lugar ao FeOOH, mas ao complexo FeOOH.FeCl₃, ou a uma solução de FeCl₃ em FeOOH em forma de gel. Nesta situação não se origina nenhuma membrana de óxido / hidróxido amorfo.

2.2.4.2 Corrosão atmosférica do zinco

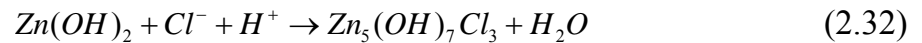
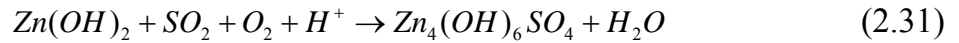
O zinco é um metal que, em presença de oxigênio e umidade, proporciona a formação de hidróxido de zinco (Zn(OH)₂), de acordo com as seguintes reações:



Em presença de dióxido de carbono atmosférico o zinco também pode propiciar a formação de ZnCO₃, um composto ligeiramente solúvel em soluções aquosas neutras.

Entre os produtos da corrosão atmosférica do zinco freqüentemente encontram-se espécies tais como hidrozincita (Zn₅(OH)₆(CO₂)₂) ou outros carbonatos básicos de zinco (Zn₂(OH)₂CO₃, Zn₄(OH)₆(CO₃)), óxido de zinco (ZnO), hidróxido de zinco (ε-Zn(OH)₂ e β-Zn(OH)₂) e outras hidroxilases de zinco (sulfato básico de zinco, cloreto básico de zinco, etc.). Todos os compostos apresentam baixas solubilidades em água fria.

O hidróxido de zinco formado reage com as espécies presentes na atmosfera (CO_2 , SO_2 , Cl^- , etc.) dando lugar aos correspondentes sais básicos, sempre quando o pH da película de umidade for suficientemente alto:



No caso de atmosferas ácidas (fortemente contaminadas por SO_2 , HCl , episódios de chuva ácida e outros), o pH da película de umidade adquire valores baixos. Neste caso não ocorre a formação de hidróxidos e sais básicos de zinco, ocorrendo a formação de sulfato e cloreto de zinco.

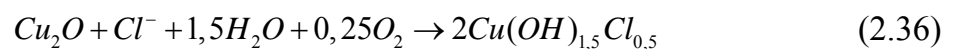
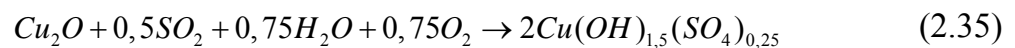


O caráter solúvel destes compostos faz com que se lixiviem da superfície de zinco através da ação da água da chuva. Em soluções ácidas o íon Zn^{2+} é a espécie estável, visto que os produtos de corrosão (ZnSO_4 , ZnCl_2) são muito solúveis em tais soluções.

Estudos realizados em amostras de zinco expostas durante um longo período a atmosferas contaminadas por SO_2 revelam que os produtos de corrosão se dispõem em uma estrutura de duas camadas: uma interna estável, sensível a concentração de SO_2 , que controla a cinética de corrosão do zinco, e outra externa, relativamente não protetora, que cresce de forma contínua.

2.2.4.3 Corrosão atmosférica do cobre

O primeiro produto de corrosão formado instantaneamente sobre a superfície do cobre é a cuprita (Cu_2O). Posteriormente a cuprita reage lentamente com os constituintes da atmosfera (SO_2 , Cl^- , CO_2) formando sais básicos, sempre quando o pH da película for suficientemente alto.



Em atmosferas moderadamente ácidas, os sais básicos formados conferem uma certa proteção à superfície do cobre, já que são estáveis a partir de um $\text{pH} > 4$, ao contrário do que ocorria com os sais básicos de zinco que eram instáveis a $\text{pH} < 6$. Isso explica também o alto conteúdo (cloretos e sulfatos) em soluções lixiviadas das camadas de produtos da corrosão por imersão em água quente.

As camadas de produtos da corrosão do cobre (pátinas) em atmosferas contaminadas por SO_2 e Cl^- , consideradas química e microestruturalmente complexas, tendem a apresentar muitas imperfeições devido ao seu poder protetor bastante exíguo. As pátinas naturais têm sido estudadas metalograficamente examinando amostras de cobre expostas à atmosfera por períodos que variam de 1 a 100 anos. São especialmente heterogêneas e apresentam uma estrutura grosseiramente laminar e porosa, permitindo o crescimento de uma pátina adicional. As camadas mais próximas ao cobre são de óxido de cobre e as exteriores são essencialmente de sais básicos de cloreto ou sulfato de cobre. Entretanto, existem muitas áreas em todos os planos da pátina que não formam um meio contínuo e, portanto, acarretam muitos defeitos para o transporte de íons desde a atmosfera até o substrato.

2.2.4.4 Corrosão atmosférica do alumínio

Na ausência de umidade forma-se sobre o alumínio exposto à atmosfera uma camada de alumina amorfa. A excelente resistência do alumínio puro e de suas ligas a distintos climas é devida à formação de uma camada contínua, tenaz, muito aderente, insolúvel em água e fortemente passivante de óxido de alumínio hidratado ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), que constitui uma excelente barreira contra a corrosão atmosférica.

Entre os produtos da corrosão atmosférica do alumínio identificam-se os seguintes compostos: alumina amorfa ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e bayerita ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). A formação dessas camadas inertes faz com que o alumínio e suas ligas sejam especialmente resistentes à corrosão.

Devido ao intenso uso do alumínio e de suas ligas em estruturas expostas diretamente a intempéries, têm sido realizadas diversas pesquisas para conhecimento da composição química e da estrutura da camada de óxido, bem como dos fatores que influem no seu crescimento e nas suas propriedades.

A corrosão atmosférica do alumínio é um processo mais complexo que a corrosão do zinco ou do cobre. Por um lado, o alumínio pode ser atacado de maneira uniforme pela dissolução da camada de óxido por ácidos ou outros íons reativos, conduzindo a formação de sais solúveis tais como o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ou sais básicos que se incorporam à camada de produtos da corrosão. Entretanto, o dano principal do alumínio está relacionado com seu ataque por pites.

A presença de íons halogênios (Cl^-) na atmosfera faz com que se absorvam aos defeitos da camada de óxido, conduzindo à formação de complexos solúveis $\text{Al(OH)}_2\text{Cl}$. A difusão das espécies solúveis distante da zona de reação produz o afinamento da camada de óxido e o surgimento de uma fissura. De acordo com diversos autores, a tendência dos ânions capazes de originar a formação de fissuras sobre o alumínio obedece a seguinte ordem:



No caso do alumínio, a avaliação do número (densidade) e profundidade das fissuras, inclusive a perda de propriedades mecânicas, tem maior sentido que a avaliação da perda de massa. Contudo, a dificuldade e tediosidade da medição das fissuras têm feito com que seja a perda de massa a técnica mais utilizada de avaliação de ataque do alumínio.

2.3 CINÉTICA DO PROCESSO DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA E FUNÇÕES DOSE-RESPOSTA

Os ensaios de intemperismo natural na atmosfera são em geral de longa duração e se processam em condições não repetitivas e não reprodutíveis, pois os resultados mostram uma apreciável dispersão. Em especial, as condições ambientais dos primeiros meses de ensaio afetam notavelmente os resultados de corrosão de alguns materiais metálicos, como o aço-carbono, a curto e médio prazo³⁵. A taxa de corrosão depende fundamentalmente do tempo de superfície úmida e da taxa de deposição de poluentes, em particular, os íons cloretos (Cl⁻) e compostos de enxofre (SO₂, SO₃, H₂S e SO₄⁻²).

Sabe-se que a velocidade da corrosão dos metais na atmosfera é controlada por fatores ambientais de complexa interação, tais como o efeito dos contaminantes atmosféricos aliados aos parâmetros meteorológicos. Estes fatores são característicos das diferentes atmosferas corrosivas relatadas no item 2.2.3, e conferem uma grande dispersão da velocidade de corrosão, que pode ser dezenas ou centenas de vezes maiores em uns lugares do que em outros. Este fato justifica o grande interesse de se conhecer as variáveis fundamentais que controlam o processo corrosivo na atmosfera.

Na bibliografia que trata sobre a corrosão atmosférica são escassos os dados referentes aos metais expostos por períodos prolongados (10-20 anos, ou mais). Unicamente mediante a análise destes dados é possível estabelecer quais relações matemáticas são mais consistentes para definir a cinética do processo de corrosão atmosférica em exposições prolongadas e que se possa predizer o comportamento dos

metais e suas ligas a longo prazo na atmosfera.

Funções dose-resposta, são relações matemáticas obtidas por meio de tratamentos estatísticos específicos para um conjunto de dados observados, que fornecem equações de correlação, que possibilitam, por exemplo, a predição da velocidade de corrosão a partir de parâmetros que influenciam diretamente no processo corrosivo de metais e ligas, como os parâmetros meteorológicos e os contaminantes atmosféricos.

2.4 USO DO SISTEMA DE INFORMAÇÃO GEOGRÁFICA (SIG) COMO FERRAMENTA PARA MAPEAMENTO DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA.

As predições de corrosão atmosférica e de agressividade das atmosferas, podem ser transpostas por meio de mapas de corrosividade atmosférica de países, ou áreas geográficas que informem diretamente os riscos da corrosão atmosférica para determinados metais-padrão.

O interesse em confeccionar estes mapas é antigo e crescente, principalmente para áreas como companhias de energia elétrica e telecomunicações, siderúrgicas e empresas fabricantes de tintas entre outras. Sendo assim, pesquisadores das mais diversas instituições e países estão em busca do desenvolvimento destes mapas. O projeto MICAT, iniciado em 1989 teve a participação de 14 países (Argentina, Brasil, Chile, Colômbia, Costa Rica, Cuba, Equador, Espanha, México, Panamá, Peru, Portugal, Uruguai e Venezuela) sendo que, um dos principais objetivos do projeto foi à elaboração de mapas de corrosividade da região ibero-americana que demonstrassem a agressividade das diferentes atmosferas.

A finalidade básica destes mapas é a representação visual do grau de corrosividade atmosférica para diferentes regiões. Porém o principal motivo pelo qual estes mapas são criados, é pela utilização destes como ferramenta para visualização da amplitude da agressividade atmosférica para um determinado local e, com isso, poder

selecionar o material metálico mais adequado, tanto do ponto de vista de resistência à corrosão como do econômico. Uma outra aplicação é a utilização do mapa para planejar a frequência de operações de manutenção conforme regiões mais agressivas.

Diversos países vêm confeccionando seus mapas de corrosividade, atribuindo diferentes critérios. Os principais e mais usuais são:

- Determinando a taxa de corrosão de metais-padrão (aço-carbono; alumínio; cobre e zinco) e posteriormente classificando-os conforme ISO 9223 em categorias de corrosividade ($C_1 - C_5$);
- Estimando a corrosividade de metais-padrão conforme norma ISO 9223 a partir de parâmetros ambientais, tais como a taxa de sulfatação total; deposição de íons cloretos e tempo de superfície úmida.
- Elaborando funções dose-resposta que possam predizer o tempo de vida útil dos diferentes materiais metálicos expostos na atmosfera, e a partir destas funções mapear regiões quanto ao grau de agressividade sobre os metais-padrão estudados.

Para elaboração do mapa de corrosividade atmosférica a partir de dados da taxa de corrosão de metais-padrão expostos na região de estudo, necessita-se de uma vasta rede experimental a qual possui alto custo de implantação. Devido esse empecilho, a forma mais econômica de se elaborar um mapa de corrosividade atmosférica é a partir da monitoração de poluentes atmosféricos (deposição de íons cloretos e de compostos de enxofre) e tempo de superfície úmida calculado sobre o metal, e posterior classificação dos ambientes em categorias de corrosividade para cada material metálico.

Na elaboração de mapas de corrosividade atmosférica, deve-se tomar muito cuidado ao se considerar os efeitos dos contaminantes, pois as zonas de ação dos focos de contaminação industrial, por exemplo, se forem consideradas levarão a uma informação errônea da região em estudo. Estas zonas de ação podem estender-se para uns 10 a 20 Km, enquanto as zonas afetadas pelas contaminações salinas podem se

distribuir como linhas ou gradientes de concentração a partir do litoral, por isso as estimativas da corrosividade e os efeitos de contaminação se introduzem freqüentemente como coeficientes de intensificação do índice de corrosividade.

Para elaboração dos mapas de classificação da corrosividade atmosférica e de concentração da deposição de poluentes foi utilizado um SIG denominado *ArcView 9.0*. Os SIG's constituem tecnologias para investigação de fenômenos diversos, relacionados com engenharia urbana, meio ambiente, geologia, mapas de corrosividade, entre outros. E possui quatro elementos essenciais. São eles: (i) aquisição de dados; (ii) processamento e armazenamento dos dados; (iii) manipulação e análise de dados; (iv) geração de produto. LIBOS³⁶ *apud* XAVIER³⁷ define SIG como:

- Sistema – um conjunto estruturado de objetos e atributos, isto é, uma estrutura organizada (com partes componentes diferenciadas), com limites definidos, funções internas e externas que expressem sua dinâmica própria e suas relações de inserção no restante da realidade percebida;
- Informação – entendida como obtenção ou ganho de conhecimento;
- Geográfico – é aplicado em relação ao sistema e não em relação à informação.

Um sistema de informações geográficas pode ser definido como uma coleção organizada de equipamento, código computacional, dados geográficos e pessoal envolvido no trabalho, projetado para eficientemente capturar, armazenar, atualizar, manipular, analisar e apresentar todas as informações referenciadas geograficamente.

Os sistemas de informações geográficas vêm se constituindo em uma das principais técnicas de geoprocessamento. Com o avanço tecnológico, houve um crescimento da aplicação dessa técnica em várias áreas do conhecimento inclusive a engenharia de corrosão. Além de permitir uma dinâmica mais acentuada no tratamento das informações e na visualização dos fenômenos, o SIG constitui uma ferramenta importantíssima na análise de tomada de decisão.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a classificação, correlação e mapeamento da corrosividade atmosférica da região de São Luís-MA foram levantados dados referentes a duas redes experimentais (RE). A RE I foi composta por 10 (dez) ECA's localizadas na porção norte da ilha de São Luís-MA e a RE II foi composta por 5 (cinco) ECA's, sendo uma localizada na porção sul da ilha de São Luís próximo a um complexo industrial (ECA11 C.I. Sul), e as restantes no continente. Perfazendo um total de quinze estações para o estudo da corrosão atmosférica, monitoradas e localizadas em áreas distintas de São Luís-MA. Estas estações têm como finalidade medir o índice de poluição e agressividade do meio sobre a superfície de diversos metais, por meio de parâmetros, tais como: taxa de sulfatação total na atmosfera expressa em teores de (SO₂); teor de deposição de cloretos (Cl⁻); e índice de partículas sedimentáveis (P.S), aliados a parâmetros meteorológicos, tais como: temperatura, umidade relativa, precipitação, tempo de umedecimento, pressão, radiação global, insolação, evaporação, direção e velocidade dos ventos.

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

3.1 REGIÃO DE MONITORAMENTO

As ECAs utilizadas para o monitoramento das principais variáveis ambientais que influenciam na corrosão atmosférica metálica, foram divididas geograficamente para melhor compreensão, em: 10 ECAs da RE I, localizadas na área norte da ilha de São Luís-MA e 5 ECAs da RE II, localizadas na área ao sul, que corresponde à região do complexo industrial sul e parte do continente.

Na Figura 6 têm-se esquematizado a localização das ECAs na região de São Luís-MA.

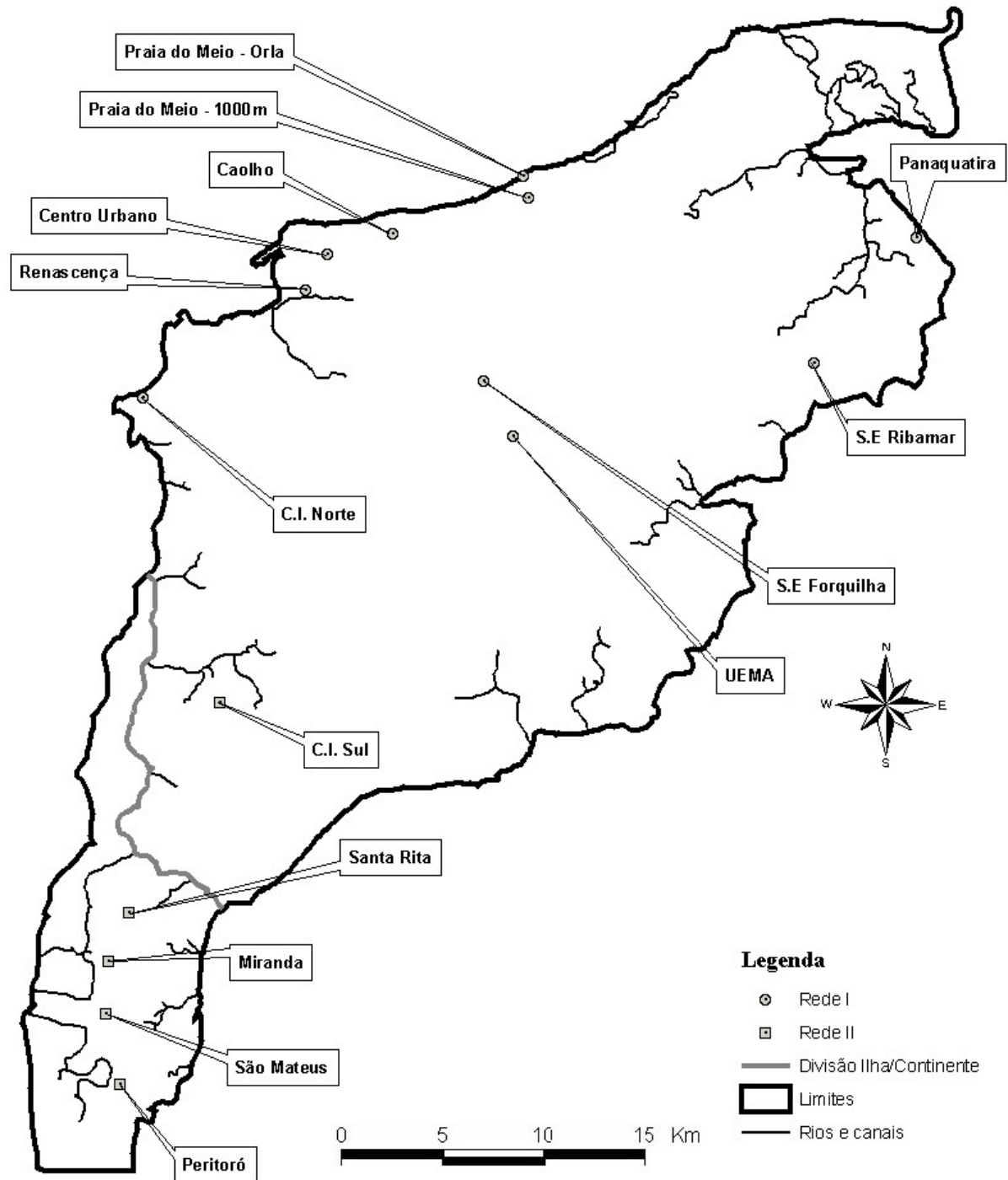


FIGURA 6 – MAPA ILUSTRATIVO DA LOCALIZAÇÃO APROXIMADA, DAS 15 ECA'S INSTALADAS QUE FORMAM A RE I E A RE II.

Para instalação e coleta dos dispositivos de quantificação dos contaminantes atmosféricos contou-se com auxílio técnico operacional das concessionárias de energia elétrica da região, a saber: CEMAR (Companhia Energética do Maranhão) auxiliou nas ECAs da RE I e a ELETRONORTE (Centrais Elétricas do Norte) auxiliou nas ECAs da RE II.

Na Tabela 2, encontram-se listados os módulos e o período de coleta de dados para cada ECA. Os módulos das ECAs 1 a 10 foram instalados em postes na altura das linhas de distribuição de energia elétrica e, os módulos das ECAs 11 a 15, foram instalados a, aproximadamente, 15 metros de altura em algumas torres da linha de transmissão de energia elétrica da ELETRONORTE, LT 500 kV Presidente Dutra, a qual possui 200 km de extensão e 3 circuitos, sendo circuitos 1 e 2 de 500 kV, e o circuito 3 de 230 kV.

TABELA 2 – ECA’S E MÓDULOS DE COLETA INSTALADOS NA REGIÃO DE SÃO LUÍS-MA.

ECAs	Localização	Período		Módulos de coleta
		Início	Fim	
ECA1	C.I. Norte	26/03/2002	27/09/2004	(1); (2); (3) e (4)
ECA2	Renascença	27/03/2002	27/09/2004	(1); (2); (3) e (4)
ECA3	Praia do Meio Orla	15/05/2002	28/09/2004	(1) e (2)
ECA4	Panaquatira	15/05/2002	28/09/2004	(1) e (2)
ECA5	UEMA	14/05/2002	27/09/2004	(1) e (2)
ECA6	Praia do Meio 1000m	02/07/2003	28/09/2004	(1) e (2)
ECA7	S.E Forquilha	07/07/2003	27/09/2004	(1) e (2)
ECA8	S.E Ribamar	04/07/2003	28/09/2004	(1) e (2)
ECA9	Caolho	12/04/2004	28/09/2004	(1) e (2)
ECA10	Centro urbano	12/04/2004	27/09/2004	(1) e (2)
ECA11	C.I. Sul	07/05/2004	21/02/2006	(1); (2); (3) e (4)
ECA12	Santa Rita	11/05/2004	14/02/2006	(1) e (2)
ECA13	Miranda	12/05/2004	16/02/2006	(1); (2); (3) e (4)
ECA14	São Mateus	13/05/2004	15/02/2006	(1); (2) e (3)
ECA15	Peritoró	13/05/2004	15/02/2006	(1) e (2)

Nota: C.I. e S.E correspondem à coleta de dados próxima a um complexo industrial e próximo a uma subestação de energia elétrica, respectivamente; (1) coletor de cloretos; (2) coletor de sulfatos; (3) coletor de partículas sedimentáveis; e (4), painel de intemperismo natural.

O critério para localização das ECAs foi definido com o auxílio das concessionárias de energia elétrica da região caracterizando-se pela escolha das redes com maior registro de quedas intempestivas de energia devido à elevada agressividade local frente aos materiais metálicos e, conseqüentemente, alto custo com manutenção da rede de distribuição e transmissão de energia elétrica.

Inicialmente foram selecionados cinco ambientes distintos para implantação das estações para estudo da Corrosão Atmosférica (ECA), a saber: ECA1 – **C.I. Norte** (nas proximidades da Companhia Vale do Rio Doce); ECA2 – **Renascença** (nas

proximidades de mangue); ECA3 – **Praia do Meio Orla** (orla marítima com rebentação de ondas e forte influência das marés e dos ventos); ECA4 – **Panaquatira** (orla marítima com mar calmo e forte influência dos ventos); e ECA5 – **UEMA** (campus da Universidade Estadual do Maranhão, em frente ao Núcleo de Meteorologia).

A partir do segundo ano (2003), com a finalidade de ampliar a área monitorada, foram acrescentadas novas estações perfazendo um total de 10 pontos investigados na região norte. Sendo assim, após um ano de coleta de dados, foram selecionadas mais quatro ECAs, sendo elas: ECA6 – **Praia do Meio 1000m** (a 1000 metros da orla); ECA7 – **Forquilha** (subestação de energia elétrica); ECA8 – **Ribamar** (subestação de energia elétrica); ECA9 – **Caolho** (a 1000 metros da orla); ECA10 – **Centro urbano** (no centro da cidade de São Luís-Ma).

Com a finalidade de monitorar a região sul de São Luís-MA, e assim obter um melhor mapeamento da área estudada, no primeiro semestre de 2004 foram instaladas as ECAs: ECA11 – **C.I. Sul**; ECA12 – **Santa Rita**; ECA13 – **Miranda**; ECA14 – **São Mateus** e ECA15 – **Peritoró**. A ECA11 está localizada próxima a um dos maiores complexos industriais de produção de alumínio e alumina do mundo (ALUMAR), contendo elevado teor de resíduos de bauxita como depósito de particulados. As demais ECAs levam o nome de regiões próximas.

3.2 CLASSIFICAÇÃO CLIMÁTICA E LEVANTAMENTO DE DADOS METEOROLÓGICOS DA REGIÃO DE SÃO LUÍS-MA.

A atmosfera é o conjunto de camadas de ar que envolve a terra e onde se desenvolvem os fenômenos meteorológicos que originam os diferentes climas. É composta basicamente por nitrogênio (75%), oxigênio (23%), argônio (1,26%), vapor da água (0,7%) e dióxido de carbono (0,04%), podendo também conter vários contaminantes tais como fumaça, cinzas, partículas em suspensão, aerossóis marinhos e gases ácidos, provenientes de unidades industriais, de motores de combustão interna

e de outras fontes naturais e/ou antropogênicas. As proporções de determinados contaminantes são variáveis de acordo com a proximidade destas fontes e condições climáticas, participando ativamente no processo de deterioração dos materiais.

Os poluentes que envolvem a terra são fortemente afetados pelas condições atmosféricas específicas tais como temperatura, precipitação, umidade relativa, radiação solar e pressão. A movimentação do ar quando em direção vertical afeta o clima e os processos sinérgicos importantes para a sua poluição. Quando a atmosfera tem pouca movimentação vertical a mesma é habitualmente chamada de *estável*, caso contrário, é chamada de *instável*. A velocidade do vento é outro fator importante na dispersão de poluentes. Em locais com alto teor de partículas em suspensão, a velocidade dos ventos pode atuar como agente veiculador da corrosão por abrasão eólica. É por isso que não é possível estudar a corrosão atmosférica sem o estudo preliminar dos aspectos meteorológicos que interferem sobre a mesma em uma determinada região ou área.

Como já verificado, condições de altos teores de umidade em conjunto com altas temperaturas favorecem, notavelmente, aos processos de deterioração dos materiais na atmosfera. Baseado neste conceito, Brooks *apud* Morcillo *et al*⁴ apresentou um índice sobre o potencial corrosivo a partir de dados meteorológicos. O valor numérico denominado índice de deterioração de Brooks (Id), pode representar um importante índice sobre o potencial corrosivo a partir de dados meteorológicos, e é calculado a partir da pressão de saturação do vapor de água à temperatura e umidade relativa médias da região, conforme equação (3.1).

$$Id = \frac{(UR - 65) \cdot P}{100} \quad (3.1)$$

Onde (Id) é o índice de deterioração média anual de Brooks; (UR) é a umidade relativa média anual (em porcentagem) e (P) é a pressão de saturação do vapor de água na atmosfera (em mbar), correspondente à temperatura média anual; este valor pode ser obtido experimentalmente ou por meio de tabelas padrão³⁸.

De acordo com o valor de (Id) podem ser estabelecidos os seguintes graus de deterioração que tem correlação direta com a agressividade do ambiente conforme ilustrado na Tabela 3.

TABELA 3 – ÍNDICE DE DETERIORAÇÃO DE BROOKS.

Id	Grau de Deterioração	Id	Agressividade
Id < 1	Muito baixo	0 – 1	Não agressivo
1 < Id < 2	Baixo	1 – 2	Muito pouco agressivo
2 < Id < 5	Moderado	2 – 4	Pouco agressivo
Id > 5	Alto	4 – 5	Agressivo
		5 – 10	Muito agressivo

De acordo com os dados meteorológicos das diferentes regiões do Brasil, tem-se na Figura 7, a classificação da corrosividade atmosférica segundo a metodologia de Brooks.

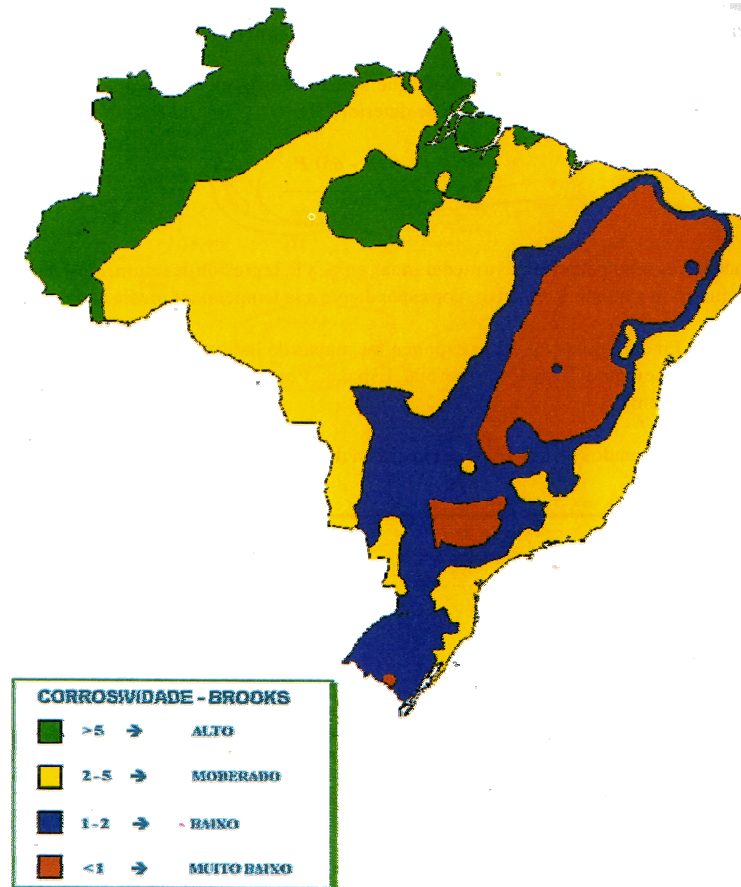


FIGURA 7 – CLASSIFICAÇÃO DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA DO BRASIL, SEGUNDO O ÍNDICE DE DETERIORAÇÃO DE BROOKS.

Para classificação climática da região de São Luís-MA foi seguida a metodologia de Köppen e como complemento à de A. Strahler. A classificação climática de Köppen apresenta cinco tipos de clima que classificam o Brasil com base na temperatura e na pluviosidade média anual (Am – equatorial; Aw – tropical; Bsh – semi-árido; Cwa – tropical de altitude e Cf – subtropical). Köppen baseia-se também nos principais sistemas dinâmicos da circulação atmosférica atuantes no Brasil (massa equatorial atlântica e continental – mEa e mEc, massa tropical atlântica e continental – mTa e mTc e a massa polar atlântica – mPa). Já a classificação climática de A. Strahler propõe que os climas no território brasileiro são controlados por massas de ar equatoriais-tropicais e tropicais-polares e divide, igualmente a Köppen, a atmosfera em cinco tipos climáticos: clima equatorial úmido – convergência dos alísios; clima litoral

úmido – influenciado pela mTa; clima tropical alternadamente úmido e seco; clima tropical semi-árido e clima subtropical úmido. Nas Figuras 8 e 9 encontram-se mapas com o resumo da classificação climática de Köppen e os diferentes climas do Brasil por A. Strahler.



FIGURA 8 – CLASSIFICAÇÃO CLIMÁTICA DE KÖPPEN.



FIGURA 9 – CLASSIFICAÇÃO CLIMÁTICA DE A. STRAHLER.

3.3 ESTAÇÕES PARA O MONITORAMENTO DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS.

Para o monitoramento dos contaminantes atmosféricos foram instalados módulos para coleta de sulfatos e de cloretos em cada estação. Foram instalados também coletores de partículas sedimentáveis nas ECAs C.I. Norte, Renascença, C.I. Sul, Miranda e São Mateus. Faz-se importante ressaltar que o local de instalação da estação foi cuidadosamente selecionado, a fim de evitar vandalismo e contaminação da população por contato direto às velas coletoras de cloretos e, principalmente, às velas de sulfatos, pelo potencial altamente tóxico do dióxido de chumbo (PbO_2).

Para instalação das estações de coleta de poluentes foram analisados os atuais e relevantes problemas de corrosão registrados na área pelas concessionárias de energia, bem como a provável origem dos poluentes na região de interesse. A direção e velocidade dos ventos são parâmetros importantes na escolha do local, pois influenciam diretamente na *dispersão* e *sinergismo* dos contaminantes. A seguir é apresentada a metodologia adotada para quantificação destes poluentes.

A amostragem nas estações de coleta de poluentes foi programada para ser realizada com periodicidade de, aproximadamente, 30 dias. O material foi coletado e etiquetado de forma a conter todas as informações relevantes sobre o período de exposição e sobre a coleta. Após a coleta, o material foi despachado para o laboratório de corrosão do LACTEC, via transporte rodoviário, para a realização das análises químicas quantitativas.

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

A determinação do teor de cloretos existente na atmosfera foi realizada conforme a norma ABNT NBR 6211³⁹, que prescreve 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)

proveniente 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 é composta de vela coletora, frasco coletor, suporte do frasco coletor e proteção da aparelhagem.

Vela coletora: a vela coletora de cloretos atmosféricos foi constituída de um cilindro de material inerte (tubo de ensaio de vidro) com aproximadamente 25 mm de diâmetro e 200 mm de altura, envolto com gaze cirúrgica. A área externa da gaze exposta tem aproximadamente 100 cm². O cilindro é introduzido numa rolha de borracha ficando com uma altura de 150 mm acima da rolha, conforme observa-se na Figura 10. Ambas as extremidades da gaze passam por orifícios de 8 mm de diâmetro a 20 mm distante da base do cilindro, de modo que reste um comprimento livre suficiente para que possam ficar mergulhadas na solução coletora: 200 ml de Glicerol – $\text{CHOH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ em 1000 ml de água destilada, a qual serve para aprisionar o conteúdo absorvido pela gaze, funcionando como o princípio do bulbo úmido.



FIGURA 10 – VELA COLETORA DE CLORETOS E SUPORTE DA VELA.

Frasco coletor: o material para confecção do frasco coletor é um frasco de material inerte (vidro). Devido aos elevados valores de precipitação e UR da região de São Luís-MA, é necessário que este tenha aproximadamente 1000 ml de capacidade e seja fechado por uma rolha de borracha com um orifício por onde penetrará o cilindro (vela coletora). Teve-se o cuidado para que o líquido que desce pela gaze por capilaridade seja drenado, sem perdas, para o frasco coletor; pois este contém a

solução coletora que é responsável pela adsorção do cloreto atmosférico.

Suporte da aparelhagem: a aparelhagem foi instalada sobre um suporte adequado, de modo a fornecer fixação e proteção contra intempéries. Conforme 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. Como o foco do trabalho foi a avaliação de estruturas metálicas utilizadas nas linhas de transmissão e distribuição, optou-se por instalar a aparelhagem sobre os postes e torres do sistema de energia elétrica da região.

Princípio do método: consiste na adsorção do 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 mercúrio-difenilcarbazona, de cor azul-violeta, em pH 2,3 – 2,8. De acordo com a norma³⁹ os resultados são expressos em mg de cloreto por unidade de área, por dia, conforme equação (3.2), reportando-se sempre o início e o término do ensaio, bem como o local de exposição.

$$\text{Cloreto (mg / (m}^2 \cdot \text{dia))} = \frac{2 \times (A - B) \times \text{Mol} \times 35,5 \times V_t}{V_a \times S \times t} \quad (3.2)$$

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); (V_t) é o volume total da amostra após a diluição, em ml; (V_a) 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.

3.3.2 Determinação da taxa de sulfatação total na atmosfera

Foi realizada conforme a norma ABNT NBR 6921⁴⁰, que prescreve o método para determinação gravimétrica da taxa de sulfatação total na atmosfera, obtida pela oxidação ou fixação, em uma superfície reativa, de compostos de enxofre como SO_2 , SO_3 , H_2S e SO_4^{-2} . A aparelhagem dos coletores de sulfatos é composta de vela coletora a base de dióxido de chumbo (PbO_2), abrigo da vela e embalagem para transporte das velas.

Vela Coletora: a vela coletora foi constituída por um cilindro com aproximadamente 25 mm de diâmetro, de material inerte como vidro ou porcelana, envolvido com gaze cirúrgica. Esta foi recoberta com uma pasta reativa constituída de goma adragante (Agar) e dióxido de chumbo impregnado na proporção de 8 g de dióxido de chumbo para 8 ml de pasta de goma adragante, de modo a formar uma superfície reativa aos compostos de enxofre. A gaze foi enrolada no cilindro (tubo de ensaio de vidro), a fim de que se obtenha uma área com aproximadamente 100 cm^2 , conforme observa-se na Figura 11. Tem-se assim um método comparativo, em que é possível mensurar o teor de compostos de enxofre por unidade de área, e relacioná-lo com a deposição deste em superfícies de estruturas metálicas expostas a atmosfera.

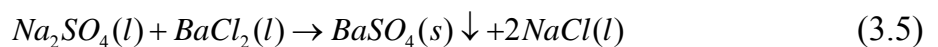
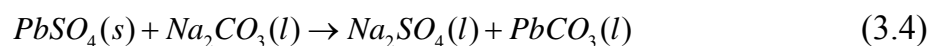
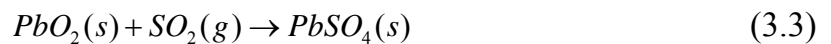


FIGURA 11 – VELA COLETORA DE SULFATOS E SUPORTE DA VELA.

Abrigo da vela: o local onde deve ser fixada a vela foi constituído por uma caixa com venezianas a fim de proporcionar proteção contra a chuva e assegurar ventilação adequada para coleta do poluente. O abrigo foi confeccionado de madeira

(itauba) pintada com verniz marítimo ou outro material opaco de baixa reatividade aos compostos de enxofre. O uso de tintas de acabamento a base de chumbo não é recomendado pela norma. O abrigo 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 postes e torres das linhas de distribuição e transmissão de energia elétrica de São Luís-MA, respectivamente.

Princípio do Método: consiste na oxidação ou fixação de compostos contendo enxofre por uma superfície reativa composta por pasta de goma adragante (Agar) e PbO_2 sobre gaze cirúrgica enrolada em um tubo de ensaio, sendo este conjunto denominado vela coletora de sulfatos. Após um determinado período de tempo, usualmente 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.



De acordo com a norma, os resultados são expressos em mg de $SO_3/m^2 \cdot dia$, e o cálculo da taxa de sulfatação total é realizado conforme equação (3.6).

$$Taxa \ de \ sulfatação \ (mgSO_3 / (m^2 \cdot dia)) = \frac{(A - B) \times 0,343}{S \times t} \quad (3.6)$$

Onde: (A) é a massa de $BaSO_4$ obtida na vela exposta, em mg; (B) é a massa

de BaSO₄, em mg, obtida na vela em branco, ou seja, vela que ficou armazenada em local hermeticamente fechado livre de compostos de enxofre; (S) é a área da gaze recoberta com a pasta de PbO₂, em m² e (t) é o tempo de exposição, em dias.

A taxa de sulfatação total mensurada para cada ECA, é utilizada para a classificação da corrosividade atmosférica da cidade de São Luís-MA, desta forma, faz-se necessária a transformação da unidade pela qual foram obtidos os resultados conforme norma ABNT NBR 6209 (mg de SO₃/m².dia), para a unidade especificada na norma ISO 9223 (mg de SO₂/m².dia) utilizada para tal classificação. Sendo assim, por meio de cálculos estequiométricos, estabeleceu-se uma nova fórmula para cálculo da taxa de sulfatação total expressa em mg de SO₂ conforme a equação (3.7).

$$\text{Taxa de sulfatação (mgSO}_2\text{ / (m}^2\text{ . dia))} = \frac{(A - B) \times 0,2745}{S \times t} \quad (3.7)$$

3.3.3 Determinação do índice de partículas sedimentáveis na atmosfera

Determinado conforme a norma ASTM D1739⁴¹, que prescreve o método para a coleta de partículas sedimentáveis atmosféricas em grandes áreas por dissolução ou sedimentação, em um recipiente 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 composta de recipiente coletor e suporte do recipiente, conforme mostrado na Figura 12.



FIGURA 12 – COLETOR DE PARTÍCULAS SEDIMENTÁVEIS E SUPORTE PARA O COLETOR.

Conforme a norma o cálculo da taxa de deposição (D) em $g/m^2 \cdot 30$ dias de partículas sedimentáveis (P.S), utilizado para a quantificação do material particulado tanto solúvel quanto insolúvel, é realizado conforme a equação (3.8):

$$D = \frac{W}{A} \cdot g / m^2 \cdot 30 \text{ dias} \quad (3.8)$$

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, normalizada quando necessário para um período de 30 dias de coleta.

3.4 ESTAÇÕES DE INTEMPERISMO NATURAL.

A implantação das estações de intemperismo natural teve como objetivo avaliar a agressividade dos contaminantes atmosféricos, aliada às condições climáticas locais, sobre o desempenho de CPs metálicos semelhantes às estruturas metálicas usadas na região. Estas estações foram situadas em áreas capazes de representar, o melhor possível, a região de avaliação de forma a considerar todos os parâmetros ambientais envolvidos, pois de acordo com a natureza e a concentração dos

contaminantes um ambiente pode ser caracterizado como muito agressivo para um determinado metal e pouco agressivo para outro.

As estações foram localizadas no mesmo espaço geográfico das estações de coleta de contaminantes a fim de possibilitar a avaliação das variáveis micro e macroclimáticas da corrosão atmosférica local. Os locais escolhidos para instalação dos painéis que servem de suporte para exposição de corpos-de-prova (CPs) padrões para o estudo da corrosividade do meio foram as ECAs 1 e 2 (C.I. Norte e Renascença) na RE I e as ECAs 11 e 13 (C.I. Sul e Miranda) na RE II.

Os painéis foram instalados conforme norma ABNT NBR 6209⁴², havendo necessidade de algumas adaptações, embora isto não viesse a prejudicar a confiabilidade dos resultados. O painel da ECA1, demonstrado na Figura 13, ao invés de ser instalado com a frente voltada para a direção norte, conforme norma, foi posicionado na direção noroeste de forma que ficasse voltado para o complexo industrial de produção de ferro e aço, bem como para o oceano. O painel da ECA2, demonstrado na Figura 14, foi posicionado com a frente voltada para o norte geográfico, a fim de proporcionar maior incidência diária dos raios solares sobre as superfícies metálicas. Os painéis das ECAs 11 e 13 foram instalados na parte estrutural aérea das torres da linha de transmissão de energia elétrica da ELETRONORTE, a uma altura de aproximadamente 15 metros do chão, sendo o primeiro voltado para o complexo industrial de produção de alumina e alumínio (ALUMAR) e o segundo para o norte geográfico, conforme Figura 15 e 16, respectivamente, sempre na tentativa de caracterizar o ambiente mais agressivo. A direção e velocidade dos ventos foram parâmetros importantes na escolha do local, por influenciarem diretamente na dispersão e sinergismo dos poluentes. Os CPs apresentados nos painéis de intemperismo natural, por meio das figuras 13, 14, 15 e 16, apresentam produtos de corrosão na superfície, pois já estavam expostos a 3 meses, quando foi realizado o registro fotográfico.



FIGURA 13 – PAINEL DE INTEMPERISMO NATURAL INSTALADO EM 17/05/2002 NA ECA1 C.I. NORTE.



FIGURA 14 – PAINEL DE INTEMPERISMO NATURAL INSTALADO EM 16/05/2002 NA ECA2 RENASCENÇA.



FIGURA 15 – PAINEL DE INTEMPERISMO NATURAL INSTALADO EM 06/05/2004 NA ECA11 C.I. SUL.



FIGURA 16 – PAINEL DE INTEMPERISMO NATURAL INSTALADO EM 12/05/2004 NA ECA13 MIRANDA.

Os painéis para exposição de corpos-de-prova foram confeccionados em perfis de aço galvanizado com inclinação de 30° em relação à horizontal, dotados de estabilidade mecânica suficiente para resistir à força dos ventos e à massa dos CPs. Procurou-se evitar aproximação de elevações, de construções de grande porte e outros fatores que pudessem influenciar o microclima.

Os CPs foram devidamente cortados, desengraxados com solvente (acetona), preparados por limpeza química, conforme é demonstrado na Tabela 6, pesados e tiveram sua área determinada conforme a norma ABNT NBR 6210⁴³. Após o preparo dos CPs da RE I, estes foram codificados por meio de um orifício na superfície do metal, com braçadeiras poliméricas e anilhas de letras e números; já os CPs da RE II foram codificados por estampagem manual de letras e números. Na Tabela 4 demonstra-se a lista de metais padrão expostos nas respectivas REs, e na Tabela 5 está apresentada a composição química destes metais.

TABELA 4 – IDENTIFICAÇÃO DOS CPs EXPOSTOS NAS REDES EXPERIMENTAIS.

ECA	Código do CP	Material / Revestimento	Nº de ensaios de taxa de corrosão
ECAs 1 e 2	R	Aço carbono 1020	06
	A	Alumínio 6351	04
	C	Cobre eletrolítico	05
	G	Aço galvanizado	04
ECAs 11 e 13	A	Aço carbono 1020	14
	B	Alumínio 6351	14
	C	Cobre eletrolítico	14
	G	Aço galvanizado	14

TABELA 5 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS METAIS-PADRÃO ESTUDADOS.

Metal	Elementos Químicos (%)													
	S	C	Mg	Ti	Fe	Pb	Cu	Mn	Si	Zn	Al	Sn	Ni	P
Aço carbono 1020	0,02	0,12	---	0,12	99,20	---	---	0,40	0,05	---	0,04	---	---	0,02
Alumínio 6351	---	---	0,01	---	0,40	---	0,13	0,02	0,11	---	99,33	---	---	---
Cobre eletrolítico	---	---	---	---	0,01	0,01	99,96	---	---	---	---	0,01	0,01	---

A norma ISO 9223, recomenda o uso de CPs de zinco com composição mínima de 98,5% em Zn metálico, no entanto, foram utilizados CPs de aço galvanizado que são constituídos de um substrato (aço-carbono) revestido com zinco por imersão a quente. Esta escolha baseou-se na grande utilização deste material nas estruturas metálicas utilizadas no setor de distribuição e transmissão de energia elétrica local.

Os CPs foram retirados com periodicidade semestral para as ECAs 1 e 2 (RE I) e periodicidade trimestral para ECAs 11 e 13 (RE II). Após cada período de exposição dos CPs e de terem passado por uma prévia inspeção visual minuciosa e registro fotográfico semestral para RE I e trimestral para RE II, foi realizada à limpeza adequada dos produtos de corrosão de acordo com o tipo de material padrão. Tal limpeza pode ser feita por processos mecânicos, químicos e eletrolíticos, tomando-se o devido cuidado para não remover também o material metálico não atacado (substrato ou revestimento). Neste trabalho foi adotada, primeiramente, a limpeza mecânica leve dos produtos de corrosão fracamente aderidos, utilizando-se escovas de cerdas macias, e, em seguida, procedeu-se à limpeza química que implica na remoção dos produtos de corrosão dissolvendo-os em reagentes químicos adequados para cada tipo de material, conforme normas ABNT NBR 6210 e ASTM G1-90⁴⁴. A Tabela 6 apresenta as soluções ou processos utilizados para preparo e limpeza dos CPs antes de serem expostos, bem como para a remoção dos produtos de corrosão após o ensaio de intemperismo natural.

TABELA 6 – SOLUÇÕES UTILIZADAS PARA PREPARO E LIMPEZA, ANTES E APÓS ENSAIO DE INTEMPERISMO ARTIFICIAL NO CPs.

Corpo-de-prova	Método/Solução de limpeza (antes do ensaio)	Solução de remoção dos produtos de corrosão (após o ensaio)
Aço carbono	Jateamento abrasivo da superfície com granalha de aço	Solução de Clarke (1L-HCl; 20g-Sb ₂ O ₃ ; 50g-SnCl ₂)
Alumínio	Solução de hidróxido de sódio (1L-H ₂ O; 30g-NaOH)	Solução ácida (1L-H ₂ O; 20g-CrO ₃ ; 50ml-H ₃ PO ₄)
Cobre	Solução de ácido nítrico (1L-H ₂ O; 50ml-HNO ₃)	Solução de ácido clorídrico (1L-H ₂ O; 500ml-HCl)
Aço galvanizado	Solução de hidróxido de amônia (1L-H ₂ O; 150ml-NH ₄ OH)	A mesma do preparo

O tempo necessário para o preparo dos CPs é o suficiente para limpeza completa em temperatura ambiente. Já para a remoção dos produtos de corrosão o tempo varia conforme o tipo de metal:

- aço carbono: temperatura ambiente e tempo necessário para limpeza visual;
- alumínio: temperatura de 80°C e tempo médio para limpeza de 5 a 10 minutos;
- cobre: temperatura ambiente e tempo médio para limpeza de 1 a 7 minutos;
- aço galvanizado: temperatura ambiente e tempo médio para remoção dos produtos de corrosão de 1 a 30 minutos.

Como estas soluções de limpeza são susceptíveis a atacar o metal-base, foi utilizado o método de limpeza sugerido pela norma, no qual realiza-se várias vezes o processo de limpeza, pesando o CP após cada intervalo de limpeza e anotando os pontos para o levantamento de uma curva que relaciona o tempo de limpeza com a massa do CP após cada intervalo. Os intervalos utilizados foram a cada 30 segundos para os CPs que visualmente apresentavam menos produtos de corrosão e a cada 60 segundos para os CPs que apresentavam maior ataque ou produtos de corrosão mais

aderentes. A massa final dos CPs após remoção dos produtos de corrosão foi determinada pela interseção das retas correspondentes à remoção dos produtos de corrosão e ao ataque do metal-base, conforme demonstra a Figura 17.

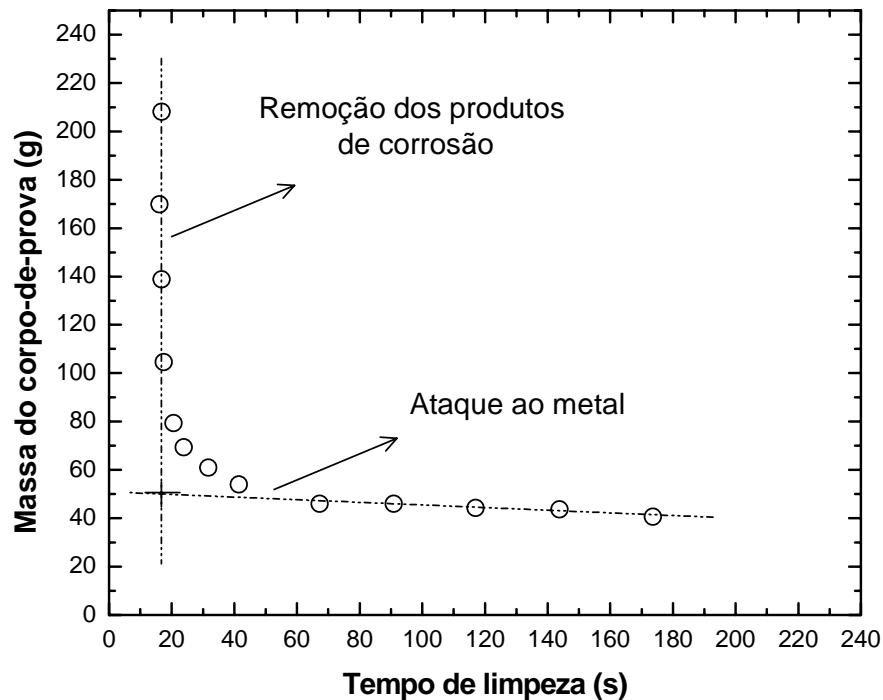


FIGURA 17 – GRÁFICO REPRESENTADO A CURVA DA MASSA DO CORPO-DE-PROVA EM RELAÇÃO AO TEMPO DE LIMPEZA.

Devido essa perda de massa 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 norma.

$$Taxa\ de\ corrosão = \frac{K \cdot M}{S \cdot t \cdot \rho} \quad (3.9)$$

Onde (K) é uma constante que determina a unidade da taxa de corrosão (conforme Tabela 7); (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 $0,01\ cm^2$; (t) é o tempo de exposição em horas e (ρ) é a massa específica em g/cm^3 .

TABELA 7 – VALORES PARA A CONSTANTE K.

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

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.

Para os CPs de alumínio e cobre, após constatação de ataque localizado, estes foram avaliados quanto a forma e o tipo de corrosão com auxílio de um microscópio estereoscópio da marca NIKON, modelo SMZ800 e, posteriormente, em uma investigação mais detalhada, foi realizada análise metalográfica utilizando um microscópio óptico Leitz-Wetzlar, modelo MM6. As amostras para metalografia foram cortadas, embutidas a quente com baquelite, lixadas até grana 1200 e polidas com pasta de diamante de $3\mu\text{m}$.

3.5 CLASSIFICAÇÃO DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA

No ano de 1991 foram elaboradas uma série de normas, ISO 9223⁴⁵, ISO 9224⁴⁶, ISO 9225⁴⁷ e ISO 9226⁴⁸ com o objetivo de fornecer guias padrões para classificar do grau de corrosividade da atmosfera frente a materiais metálicos padrões tais como o aço carbono, alumínio, cobre e zinco.

Estas normas, as quais equivalem em síntese a NBR 14643⁴⁹ da ABNT, refletem o atual conhecimento sobre classificação da corrosividade atmosférica e caracterizam a atmosfera em cinco categorias de corrosividade, variando de C₁ (muito baixa) a C₅ (muito alta), conforme demonstrado na Tabela 8.

A classificação pode ser realizada com base em três variáveis independentes que são, tempo de superfície úmida (t) e contaminação por teores de SO_2 (A) e Cl^- (B), conforme Tabelas 9 e 10, bem como por medidas da variável dependente – taxa de corrosão – de metais padrão, conforme Tabela 11. O fluxograma apresentado na Figura 18 demonstra as duas vias que podem ser utilizadas para a classificação da corrosividade atmosférica de uma determinada região.

FIGURA 18 – FLUXOGRAMA APRESENTADO AS DUAS VIAS PARA CLASSIFICAÇÃO DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA.

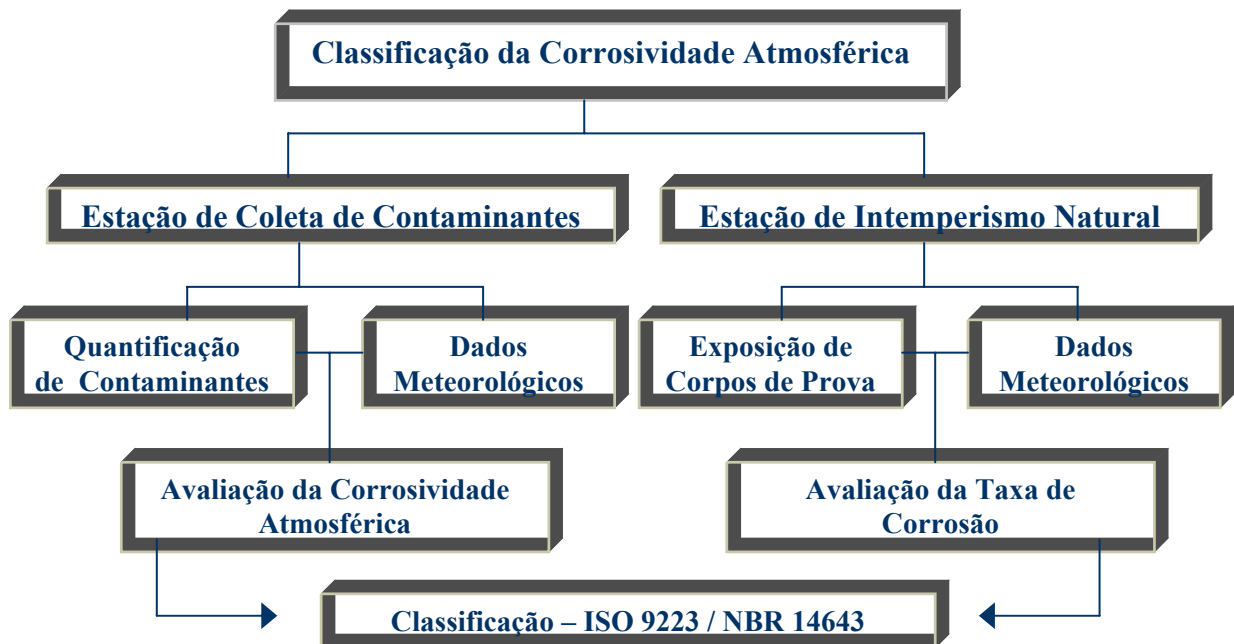


TABELA 8 – CATEGORIAS DE CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA.

Categoria de Corrosividade	Agressividade
C_1	Muito baixa
C_2	Baixa
C_3	Média
C_4	Alta
C_5	Muito Alta

TABELA 9 – CLASSIFICAÇÃO DA CATEGORIA DE CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA EM FUNÇÃO DE TEMPO DE SUPERFÍCIE ÚMIDA (t), TEOR DE SO₂ (A) E TEOR DE CLORETOS (B) NA ATMOSFERA.

Categoria	(t) (h/ano)	SO₂ (A) (mg/m².dia)	Cl⁻ (B) (mg/m².dia)
t ₁ ; A ₀ ; B ₀	≤ 10	≤ 10	≤ 3
t ₂ ; A ₁ ; B ₁	10 – 250	10 – 35	3 – 60
t ₃ ; A ₂ ; B ₂	250 – 2500	35 – 80	60 – 300
t ₄ ; A ₃ ; B ₃	2500 – 5500	80 – 200	300 – 1500
t ₅	> 5500	> 200*	> 1500*

Nota: * valores estimados.

TABELA 10 – CATEGORIAS DE CORROSIVIDADE ESTIMADA DA ATMOSFERA SOBRE METAIS PADRÃO.

Aço-carbono															
	t ₁			t ₂			t ₃			t ₄			t ₅		
	B ₀ - B ₁	B ₂	B ₃	B ₀ - B ₁	B ₂	B ₃	B ₀ - B ₁	B ₂	B ₃	B ₀ - B ₁	B ₂	B ₃	B ₀ - B ₁	B ₂	B ₃
A ₀ - A ₁	1	1	1 - 2	1	2	3 - 4	2 - 3	3 - 4	4	3	4	5	3 - 4	5	5
A ₂	1	1	1 - 2	1 - 2	2 - 3	3 - 4	3 - 4	3 - 4	4 - 5	4	4	5	4 - 5	5	5
A ₃	1 - 2	1 - 2	2	2	3	4	4	4 - 5	5	5	5	5	5	5	5
Zinco e Cobre															
A ₀ - A ₁	1	1	1	1	1 - 2	3	3	3	3 - 4	3	4	5	3 - 4	5	5
A ₂	1	1	1 - 2	1 - 2	2	3	3	3 - 4	4	3 - 4	4	5	4 - 5	5	5
A ₃	1	1 - 2	2	2	3	3 - 4	3	3 - 4	4	4 - 5	5	5	5	5	5
Alumínio															
A ₀ - A ₁	1	2	2	1	2 - 3	4	3	3 - 4	5	3	3 - 4	5	4	5	5
A ₂	1	2	2 - 3	1 - 2	3 - 4	4	3	4	5	3 - 4	4	5	4 - 5	5	5
A ₃	1	2 - 3	3	3 - 4	4	4	3 - 4	5	5	4 - 5	5	5	5	5	5

Nota: a corrosividade é expressa como parte numérica do código de categoria de corrosividade (exemplo: 1 em vez de C₁).

A classificação do grau corrosividade de uma atmosfera sobre cada um dos quatro metais – aço carbono, zinco, cobre e alumínio – pode ser realizada a partir das taxas de corrosão obtidas no primeiro ano de exposição, conforme demonstrado na

Tabela 11, ou a partir das taxas de corrosão a partir de um ano de exposição dos CPs, caracterizando uma taxa de corrosão estacionária definida e classificada conforme tabelas do anexo A da norma NBR 14643.

TABELA 11 – CATEGORIAS DE CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA SEGUNDO DADOS OBTIDOS NO PRIMEIRO ANO DE EXPOSIÇÃO.

Categoria de Corrosividade	Unidades	Aço Carbono	Zinco	Cobre	Alumínio
C₁	g/m ² /ano µm/ano	≤ 10 ≤ 1,3	≤ 0,7 ≤ 0,1	≤ 0,9 ≤ 0,1	Desp. -
C₂	g/m ² /ano µm/ano	10 – 200 1,3 – 25	0,7 – 5 0,1 – 0,7	0,9 – 5 0,1 – 0,6	≤ 0,6 -
C₃	g/m ² /ano µm/ano	200 – 400 25 – 50	5 – 15 0,7 – 2,1	5 – 12 0,6 – 1,3	0,6 – 2 -
C₄	g/m ² /ano µm/ano	400 – 650 50 – 80	15 – 30 2,1 – 4,2	12 – 25 1,3 – 2,8	2 – 5 -
C₅	g/m ² /ano µm/ano	650 – 1500 80 – 200	30 – 60 4,2 – 8,4	25 – 50 2,8 – 5,6	5 – 10 -

Nota: desp. = desprezível

Uma forma auxiliar para classificação da corrosividade atmosférica em tipos de ambientes agressivos foi elaborada por Liesegang e encontra-se apresentada na Tabela 12.

TABELA 12 – CLASSIFICAÇÃO DO AMBIENTE CORROSIVO SEGUNDO LIESEGANG.

Ambiente corrosivo	Contaminação atmosférica		
	SO₃ (mg/100cm ² .dia)	SO₂ - calculado (mg/m ² .dia)	Cl⁻ (mg/m ² .dia)
1. Rural	0,12 – 0,37	9,6 – 29,6	< 30
2. Urbano	0,37 - 1,25	29,6 – 100,0	< 30
3. Industrial	1,25 - 2,50	100,0 – 200,0	< 30
4. Marinho	0,12 - 0,37	9,6 – 29,6	30 – 3000
5. Marinho industrial	1,25 - 2,50	100,0 – 200,0	30 – 3000

3.6 METODOLOGIA PARA ELABORAÇÃO DAS FUNÇÕES DOSE-RESPOSTA

Vários autores^{11, 30, 50, 51}, nos últimos 20 anos observaram que a equação (3.10) estabelecida por Pourbaix⁵², é a expressão que melhor define a cinética do processo de corrosão atmosférica e que representa uma boa aproximação da dependência da velocidade de corrosão atmosférica para muitos metais e ligas, permitindo assim, a predição da perda de espessura ou a taxa de corrosão a longo prazo para determinadas regiões, apenas com o monitoramento da taxa de corrosão para o primeiro ano.

$$P = K \times t^n \quad (3.10)$$

Onde (P) representa a perda de espessura média do metal por corrosão em μm ao longo de (t) anos ou meses de exposição atmosférica; (K) e (n) são *constantes calculadas* pela linearização logarítmica desta equação exponencial. A constante (K) representa a velocidade de corrosão em μm durante o primeiro ano de exposição, e a constante (n) sugere o efeito apassivador do ambiente, o qual depende diretamente da composição do metal, das condições físico-químicas dos diferentes tipos de atmosfera e de condições de exposição.

Como a maioria dos pontos se situa muito próximo à curva definida pela equação (3.11), também é possível denominá-la lei bilogarítmica ou lei potencial (a representação em coordenadas log-log da equação (3.10) é uma linha reta). Esta relação linear está descrita teoricamente na norma ASTM G101⁵³, em se tratando do metal aço-carbono. Sendo assim é possível deduzir que as constantes (K) e (n) são determinadas empiricamente a partir da extrapolação bilogarítmica dos dados experimentais de perda de espessura (μm) vs tempo (meses).

$$\log P = \log K + n \log t \quad (3.11)$$

Para a referida extrapolação é aplicada uma regressão linear simples por meio do método dos mínimos quadrados e, assim, as constantes K (intercepto) e n (inclinação) da reta são calculadas, onde essas constantes equivalem as constantes a e b da equação da reta.

O método dos mínimos quadrados é uma técnica utilizada por pesquisadores a fim de determinar funções, a partir de dados observados, que relacionam duas ou mais variáveis com vistas a predições úteis sobre situações práticas como é o caso da determinação da taxa de corrosão para diferentes metais-padrão em distintas atmosferas corrosivas.

Neste caso, admite-se conhecer os dados para um determinado metal, relativo a n pontos de perda de espessura vs tempo de exposição $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$, e que tal meta seja a de encontrar uma função $y = f(x)$ que se ajuste razoavelmente bem a esses dados. O primeiro passo consiste em decidir qual é o tipo de função a ser empregada. Para isso se faz necessário uma análise teórica da situação prática ou um exame do gráfico de n pontos em função do tempo de exposição, pode conduzir a esta decisão.

A revisão da literatura, retrata extensivamente que o processo de corrosão dos metais na atmosférica obedece, razoavelmente bem, a uma função exponencial do tipo (3.10).

Ao se aplicar a lei bilogarítmica, pode-se observar que o comportamento da dispersão dos dados de corrosão distribuem-se aproximadamente ao longo de uma reta, caso em que a função linear seria uma escolha adequada:

$$y = a + bx \quad (3.12)$$

Critério dos mínimos quadrados: escolhido o tipo de função, o passo seguinte é determinar a função específica para este tipo, cujo gráfico mais se aproxime ao conjunto de pontos dados. O melhor método para se aferir o grau de ajustamento da curva escolhida à distribuição de pontos consiste em calcular a soma dos quadrados das distâncias verticais dos pontos à curva, conforme Figura 19⁵⁴.

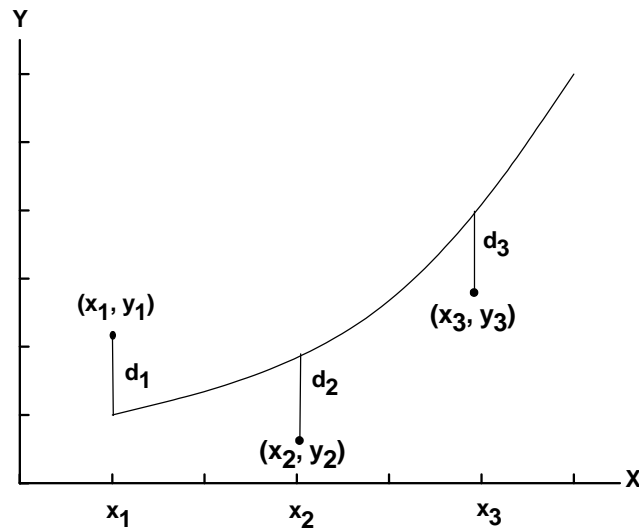


FIGURA 19 – SOMA DOS QUADRADOS DAS DISTÂNCIAS VERTICAIS: $D_1^2 + D_2^2 + D_3^2$.

A Figura 19, determina que quanto mais próxima a curva estiver dos pontos, menor será a soma ($d_1^2 + d_2^2 + d_3^2$).

Diz-se que, segundo o critério dos *mínimos quadrados*, a curva para a qual esta soma é a menor encontra-se mais próxima do conjunto de pontos.

A *reta dos mínimos quadrados* é a reta que mais se aproxima do conjunto de pontos, porém, como a lei bilogarítmica foi aplicada no modelo proposto, essa reta é substituída por uma curva, visto que o comportamento da corrosão é não-linear. As constantes (K) e (n) determinam a interseção e o coeficiente angular da reta dos mínimos quadrados com o eixo y, respectivamente. Estas constantes podem ser determinadas resolvendo simultaneamente as equações (3.13) e (3.14).

$$\sum y = an + b \sum x \quad (3.13)$$

$$\sum xy = a \sum x + b \sum x^2 \quad (3.14)$$

É possível determinar, também, uma constante K' que correlacione a corrosividade inicial calculada pela lei potencial (K) com a média anual dos teores de poluentes atmosféricos (Cl e SO₂) e do material particulado (P.S), monitorados

mensalmente na região foco. Esta correlação é realizada pelo método da regressão linear múltipla que resulta em uma equação linear conectando as variáveis independentes (contaminantes atmosféricos) com a variável dependente (K'), como representa a equação (3.15).

$$K' = a_0 + a_1 [Cl^-] + a_2 [SO_2] + a_3 [P.S] \quad (3.15)$$

Onde os coeficientes (a_0 , a_1 , a_2 e a_3) são constantes calculadas; (K') é a perda de espessura anual por corrosão em μm ; $[Cl^-]$ é a média anual do teor de deposição de cloretos em $\text{mg } Cl^-/\text{m}^2.\text{dia}$; $[SO_2]$ é a média anual da taxa de sulfatação total na atmosfera em $\text{mg } SO_2/\text{m}^2.\text{dia}$ e $[P.S]$ é a média anual do teor de partículas sedimentáveis em $\text{mg}/\text{m}^2.30\text{dias}$.

O método de regressão linear múltipla é uma generalização do método dos mínimos quadrados para mais de que uma variável. Se existir alguma relação linear entre a variável dependente z e duas ou mais variáveis independentes x e y , tem-se a seguinte equação correlacionando estas variáveis.

$$z = a + bx + cy \quad (3.16)$$

Esta equação é denominada de equação de regressão de x sobre y e z . Como a equação (3.16) representa um plano em um sistema retangular tridimensional de coordenadas, é chamado de um plano de regressão. Para encontrar o plano de regressão dos mínimos quadrados, determina-se a , b e c em (3.16) de modo que:

$$\sum z = na + b \sum x + c \sum y \quad (3.17)$$

$$\sum xy = a \sum x + b \sum x^2 + c \sum xy \quad (3.18)$$

$$\sum yz = a \sum y + b \sum xy + c \sum y^2 \quad (3.19)$$

Estas equações são denominadas equações normais correspondentes a equação (3.16). Por meio deste método, generalizações são facilmente feitas para mais variáveis envolvendo equações lineares ou não-lineares, levando o plano de regressão em espaços de três ou mais dimensões⁵⁵.

Por meio deste tratamento estatístico, onde se correlaciona a perda de espessura média do primeiro ano (K) calculada pela lei potencial com as médias anuais dos teores de deposição dos íons cloretos, sulfatos e do teor de partículas sedimentáveis, obtêm-se a função dose-resposta que exprime a perda de espessura média para cada metal na determinada ECA natural conforme equação abaixo:

$$C = K' \times t^n \quad (3.20)$$

Onde (C) é a predição da perda de espessura, por corrosão, em μm para um determinado período de tempo (t) em anos ou meses. A equação (3.21) representa a taxa de corrosão em função do tempo (t) em $\mu\text{m}/\text{ano}$, de acordo com a seguinte equação diferencial:

$$\frac{dC}{dt} = C' = K' \times n \times t^{(n-1)} \quad (3.21)$$

Para um mecanismo controlado pela difusão, a massa do reagente que entra em contato e reage com a superfície metálica deve ser inversamente proporcional à espessura (x) da película de produtos de corrosão que cobre a superfície, conforme a seguinte equação:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{W}{x}; \quad x^2 = 2Wt \quad (3.22)$$

Onde: (x) é a espessura da película que cobre a superfície; (t) é o tempo; e (W) é a massa de reagente, desenvolvendo a equação (3.22), têm-se:

$$x = (2W)^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad (3.23)$$

Para $(2W)^{1/2} = a$, tem-se $x = a \cdot t^{1/2}$, equação análoga à equação $C = K \cdot t^n$, para $n = 0,5$. Esse é o caso de um mecanismo ideal controlado pela difusão quando todos os produtos da corrosão permanecem sobre a superfície como camada não afetada. Entretanto, se o coeficiente de difusão decresce com o tempo, por exemplo, devido a um decréscimo da porosidade da camada de ferrugem (por recristalização, aglomeração, fechamento dos poros pelos mesmos produtos de corrosão, etc.), então n adquire valores mais baixos que 0,5.

Contrariamente, se o processo de difusão se acelera pelo desaparecimento total ou parcial da camada de ferrugem (por erosão, dissolução, desprendimento ou outros processos similares) o expoente n adquirirá valores maiores que 0,5, alcançando um valor limite de 1,0. Portanto, o expoente n é um bom indicador do comportamento físico-químico da camada de produtos da corrosão, assim como das reações dessa camada com os fatores ambientais.

A equação (3.23) é uma equação de balanço de massa que mostra que o processo difusional é o determinante da velocidade da reação, e esta velocidade depende das propriedades de difusão da camada que separa os reagentes.

Observa-se, que em alguns casos, ocorre um *desvio do comportamento bilogarítmico*, ou seja, o comportamento dos dados na sua totalidade não se ajusta à função (3.10) Depois de um certo tempo de exposição do material metálico, por exemplo, no caso do aço-carbono, os resultados se afastam do comportamento bilogarítmico, ajustando-se a outra linha reta, porém de menor inclinação do que a primeira. Os gráficos obtidos em coordenadas log-log dos resultados de perda de corrosão (μm) em função de exposição ao intemperismo natural, se adaptam melhor a uma equação do tipo:

$$C = K_1 t_p^{n_1 - n_2} \cdot t^{n_2} \quad (t \geq t_p) \quad (3.24)$$

Onde C é a corrosão durante t anos, K_1 é a corrosão no primeiro ano, t_p , a duração (em anos) do primeiro período de exposição da inclinação n_1 e n_2 a inclinação do segundo período. Na Figura 20 tem-se o modelo da representação gráfica do desvio do comportamento bilogarítmico.

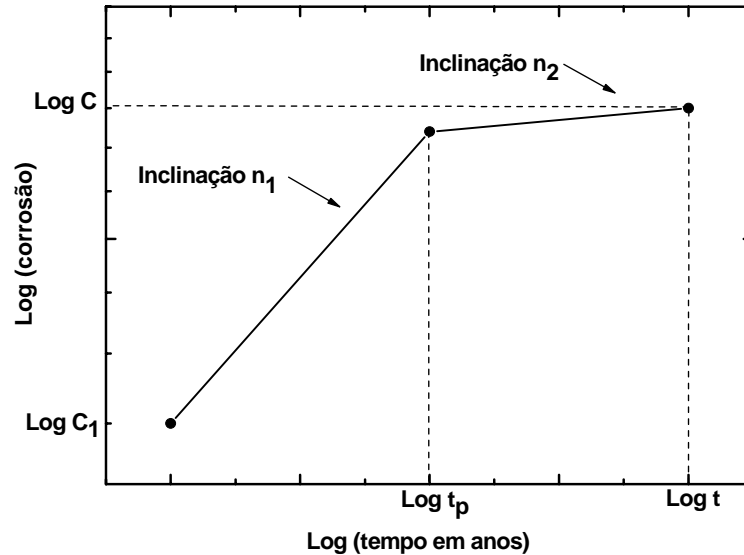


FIGURA 20 – DESVIO DO COMPORTAMENTO BILOGARÍTMICO.

3.7 ELABORAÇÃO DO MAPA DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA.

Para o mapeamento da região de São Luís-MA foi utilizado o banco de dados ambientais (meteorológicos e teor de contaminantes atmosféricos) registrados durante o período estudado nas 15 ECAs. A partir destes dados foram estimadas, para cada ECA, as categorias de corrosividade conforme Tabela 10, utilizando-se valores médios do teor de poluentes atmosféricos monitorados (Cl^- e SO_2) correspondentes ao período de estiagem, de julho a dezembro, por ser o mais crítico quanto a corrosão. Estes dados foram georreferenciados por meio de um software de geoprocessamento, *ArcView GIS 9.0*, que trata-se de um software de *SIG*, que possui um alto nível de modelagem de dados geográficos para representação espacial e informações sobre feições (perfis), sejam dados vetoriais ou matriciais⁵⁶.

De posse dos dados georreferenciados foram definidos “*layers*” pontuais e vetoriais para serem interpolados pelo método de interpolação determinística, denominado “*Inverse Distance Weighted*”, IDW, o qual assume que cada dado de entrada tem uma influência local que diminui com a distância de afastamento do foco problema³⁶. O método IDW é um recurso de análise geo-espacial disponível na extensão “*Spatial Analyst*” do “*ArcView 9.0*”. Este método se baseia na linearidade ponderada da combinação do conjunto de índices de agressividade, determinados para cada ECA, no qual o fator de ponderação é o inverso da distância, fornecendo uma superfície contínua, denominada “*raster*” da corrosividade atmosférica¹².

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 CLASSIFICAÇÃO CLIMÁTICA E DADOS METEOROLÓGICOS

A ilha de São Luís-MA está localizada no litoral norte do estado do Maranhão, especificamente na região do golfo maranhense, bacia costeira de São Luís, costa setentrional do Brasil. A cidade de São Luís situa-se na parte nordeste da ilha, de frente para a baía de São Marcos. O clima é tropical úmido e a temperatura média anual é de 27 °C. A precipitação pluviométrica ocorre durante todo o ano, mas atinge cerca de 2084 mm³ entre os meses de janeiro a junho, estes são os meses que possuem maior intensidade de chuvas registradas⁵⁷.

Com base na literatura^{4,58}, no que se refere à dinâmica da circulação atmosférica, o clima da ilha de São Luís-MA é controlado por massas de ar equatoriais e tropicais. De acordo com a classificação climática de STRAHLER *apud* MORCILLO *et al*, o Estado do Maranhão pode ser enquadrado entre o clima tropical, seja úmido e seco e o clima equatorial úmido, alternadamente. Tem a influência da massa equatorial atlântica (mEa) que possui seu centro de origem no Oceano Atlântico, enquanto que, durante o verão, este clima é dominado pela massa equatorial continental (mEc) com centro de origem na parte ocidental da Amazônia, provocando chuvas freqüentes. Devido ao encontro dos ventos alísios, a maior parte das precipitações que aí ocorrem são chuvas de convecção. As chuvas são abundantes e a estação seca é relativamente curta. Embora as massas de ar continentais sejam em geral secas, a mEc é quente e úmida por ser coberta pela floresta amazônica e atuar sobre uma região de rios caudalosos.

Como os processos corrosivos dependem de vários fatores, tais como: pH; teor de oxigênio dissolvido; sais dissolvidos; da temperatura do meio que, de um modo geral, quanto mais alta for mais acelera este mecanismo, 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.

Na Figura 21, estão apresentadas às médias mensais dos parâmetros meteorológicos de precipitação acumulada, umidade relativa e temperatura do período de 2002 a 2005 para a ilha de São Luís-MA. Destaca-se o período de estiagem observado entre julho e dezembro, e o comportamento sazonal, entre os parâmetros meteorológicos citados.

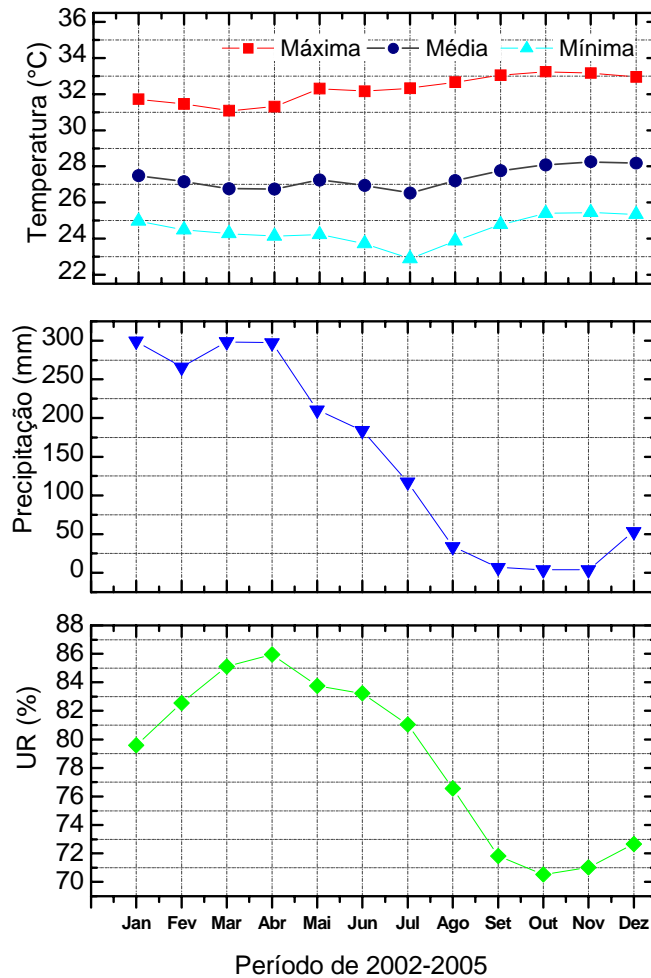


FIGURA 21 – CURVAS DE PRECIPITAÇÃO ACUMULADA, TEMPERATURA E UMIDADE RELATIVA REPRESENTANDO VALORES MÉDIOS MENSIS OBTIDOS ENTRE O PERÍODO DE 2002-2005 PARA A REGIÃO DE SÃO LUÍS – MA.

Dos resultados observados, duas condições podem ser discutidas:

1. De aumento da probabilidade do processo de corrosão dos materiais

Com base nos dados meteorológicos disponíveis⁵⁹, referentes aos anos de 2002 a 2005, confirma-se a classificação da região de São Luís-MA entre o clima Am – equatorial e Aw – tropical, segundo KÖPPEN *apud* MORCILLO *et al*, caracterizando-se por apresentar duas estações definidas: *período de seca (de julho a dezembro)* e *período de chuvas (janeiro a junho)*. A temperatura média de São Luís-MA observada foi da ordem de (28 ± 4) °C, sendo bastante estável ao longo do ano, mas apresentando um elevado índice de UR variando entre 70 e 90%. Essa umidade

pode ter ampliada a probabilidade de ocorrer corrosão dos materiais expostos pelo longo tempo de permanência de superfície úmida e conseqüente acúmulo de sais dissolvidos nesta película¹².

A radiação solar acumulada, para o período de chuvas é, em média, ao redor de 672 MJ/m^2 , em contrapartida, tem seus maiores valores no período de estiagem, com médias de 1027 MJ/m^2 , como demonstrado na Figura 22. Isto influencia, diretamente, o tempo de superfície úmida do metal e, por conseqüência, a taxa de corrosão, devido a fatores relacionados ao comportamento semicondutor dos óxidos formados pelos produtos de corrosão.

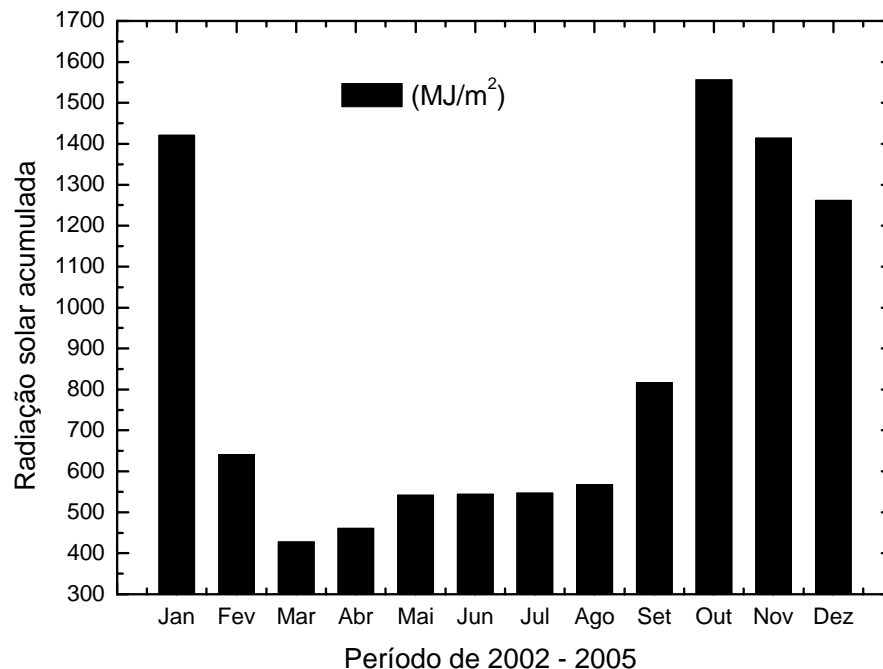


FIGURA 22 – GRÁFICO REPRESENTANDO A RADIAÇÃO SOLAR ACUMULADA, VALORES MÉDIOS MENCIAIS OBTIDOS ENTRE O PERÍODO DE 2002-2005 PARA A REGIÃO DE SÃO LUÍS – MA.

2. De redução da probabilidade do processo de corrosão dos materiais

Em contrapartida, como houve um índice de precipitação das chuvas, acumulado no mês, no período de janeiro a junho de, aproximadamente, 260 mm , este 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 dos mesmos.

A predominância da direção dos ventos na região é de ventos alísios nordeste, com velocidade da ordem de $(6,3 \pm 1,3) \text{ m/s}$, os quais influenciam, diretamente, na dispersão e no sinergismo dos poluentes atmosféricos, além de interferirem no tempo de secagem do eletrólito sobre a superfície do metal.

De acordo com a norma NBR 14643, o tempo de superfície úmida, calculado para o período avaliado, classifica a atmosfera da ilha de São Luís-MA à categoria de corrosividade *t4*, isto é, atmosfera de alta corrosividade, considerando um valor médio anual de tempo de superfície úmida de, aproximadamente, *4.400 horas*. A condição apresentada de UR, superior a 70%, aliada às temperaturas médias anuais próximas de 30 °C, favorecem aos processos de deterioração dos materiais na atmosfera, principalmente, no caso dos metais. Este índice de deterioração da atmosfera (Id), obtido por meio dos dados meteorológicos, foi calculado pela expressão de BROOKS *apud* MORCILLO *et al.* Desta forma, o grau de deterioração da atmosfera (Id) é igual a 4,7 para a cidade de São Luís-MA, classificando o ambiente como *agressivo*, com *grau de deterioração moderado* com tendência a alto.

A direção dos ventos predominantes na Ilha de São Luís-MA é a *nordeste*, conforme mostra a Figura 23, o que vem a corroborar com inspeções realizadas sobre os componentes metálicos nas redes de distribuição de energia elétrica, localizadas ao longo da orla marítima, em que foi observada uma maior tendência à corrosão e processo de abrasão eólica na superfície dos materiais voltada para a mesma direção (NE).

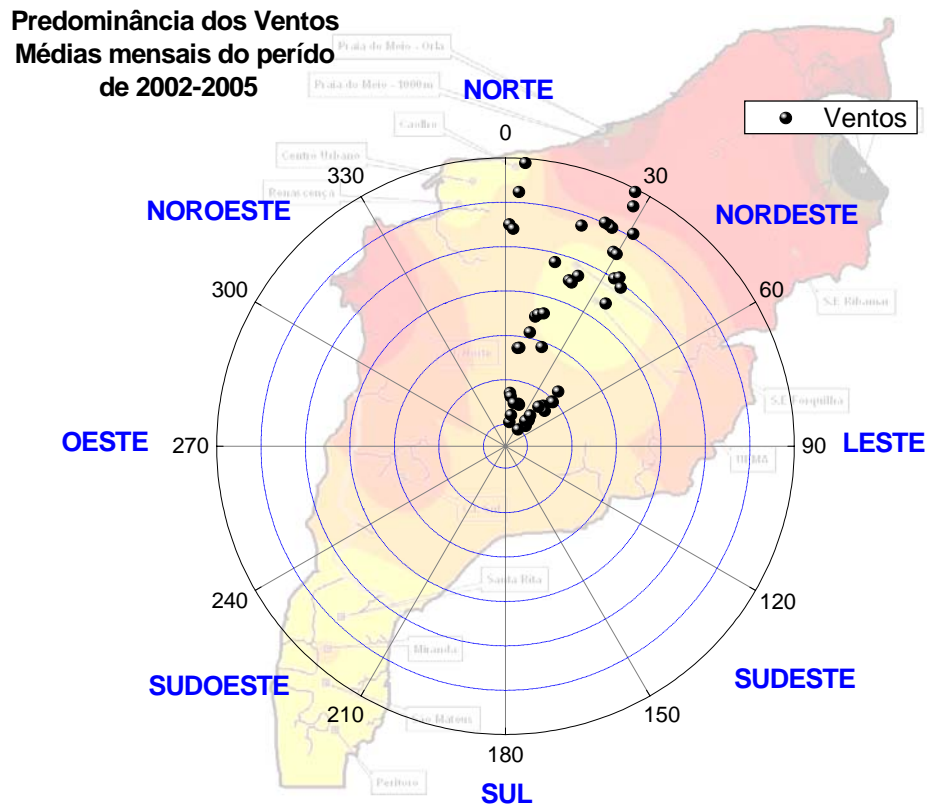


FIGURA 23 – GRÁFICO REPRESENTANDO A PREDOMINANCIA DOS VENTOS, VALORES MÉDIOS MENSAIS OBTIDOS ENTRE O PERÍODO DE 2002-2005 PARA A REGIÃO DE SÃO LUÍS – MA.

4.2 MONITORAMENTO DE 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 e, até mesmo, em ambos os locais, caso típico de boa parte das capitais brasileiras da costa leste. Os grandes centros urbanos, também, contribuem acelerando a taxa de corrosão dos materiais de engenharia, assim como, as áreas rurais com grandes taxas de aplicação de nutrientes agrícolas, alguns tipos de herbicidas e fungicidas⁶⁰.

4.2.1 Teor de cloretos

Os teores de cloreto foram mais expressivos do que os teores de sulfato, em virtude da proximidade das ECAs à orla marítima. Na Figura 24 é demonstrado os teores médios de cloretos para cada ECA. As ECAs 3 e 4 obtiveram os maiores índices de cloretos, sendo de 380 e $290 \text{ mg/m}^2.\text{dia}$ respectivamente, devido à sua maior proximidade à orla em relação às outras estações. Como os valores de UR ficaram acima de 70% , os íons cloretos têm papel fundamental na degradação dos materiais metálicos, por serem higroscópicos e formarem eletrólito forte. Em função destes teores, foi elencado, em ordem decrescente (da mais agressiva para menos agressiva), o grau de corrosividade ambiental nas respectivas ECAs, sendo: $ECA3 > ECA4 > ECA1 > ECA6 > ECA8 > ECA2 > ECA7 > ECA11 > ECA10 \cong ECA12 > ECA13 \cong ECA9 > ECA5 > ECA14 \cong ECA15$. O teor médio de cloretos de cada ECA das RE I e RE II, nos períodos de estiagem e de chuva analisados, estão apresentados na Tabela 13.

TABELA 13 – TEOR MÉDIO DE CLORETOS, NOS PERÍODOS DE ESTIAGEM E CHUVA REGISTRADOS NAS ECAS DA RE I E RE II.

Taxa de deposição média de cloretos ($\text{mg Cl/m}^2.\text{dia}$) 2002 - 2005				
Nº.	ECA	Média	Período de Estiagem (Jul. a Dez.)	Período de Chuvas (Jan. a Jun.)
1	C.I. Norte	$75,26 \pm 66,65$	$127,37 \pm 56,45$	$23,16 \pm 8,31$
2	Renascença	$35,46 \pm 27,06$	$56,36 \pm 23,35$	$14,55 \pm 4,05$
3	Praia do Meio Orla	$376,36 \pm 284,54$	$554,91 \pm 281,46$	$197,82 \pm 149,65$
4	Panaquatira Orla	$291,55 \pm 215,51$	$463,84 \pm 163,23$	$119,26 \pm 66,96$
RE I	5	UEMA	$11,46 \pm 4,15$	$13,82 \pm 3,70$
	6	Praia do Meio 1000m	$63,66 \pm 48,18$	$94,95 \pm 34,90$
	7	S.E Forquilha	$26,10 \pm 18,84$	$40,03 \pm 16,69$
	8	S.E Ribamar	$44,40 \pm 35,83$	$73,63 \pm 26,79$
	9	Caolho	$14,77 \pm 8,49$	$24,83 \pm 11,20$
	10	Centro urbano	$16,66 \pm 10,95$	$23,15 \pm 13,15$
	11	C.I. – Sul	$24,52 \pm 17,35$	$33,38 \pm 17,00$
RE II	12	Santa Rita	$17,44 \pm 11,81$	$23,27 \pm 9,07$
	13	Miranda	$14,74 \pm 12,22$	$20,11 \pm 13,19$
	14	São Mateus	$10,15 \pm 8,83$	$13,55 \pm 9,60$
	15	Peritoró	$9,32 \pm 7,31$	$12,62 \pm 8,09$

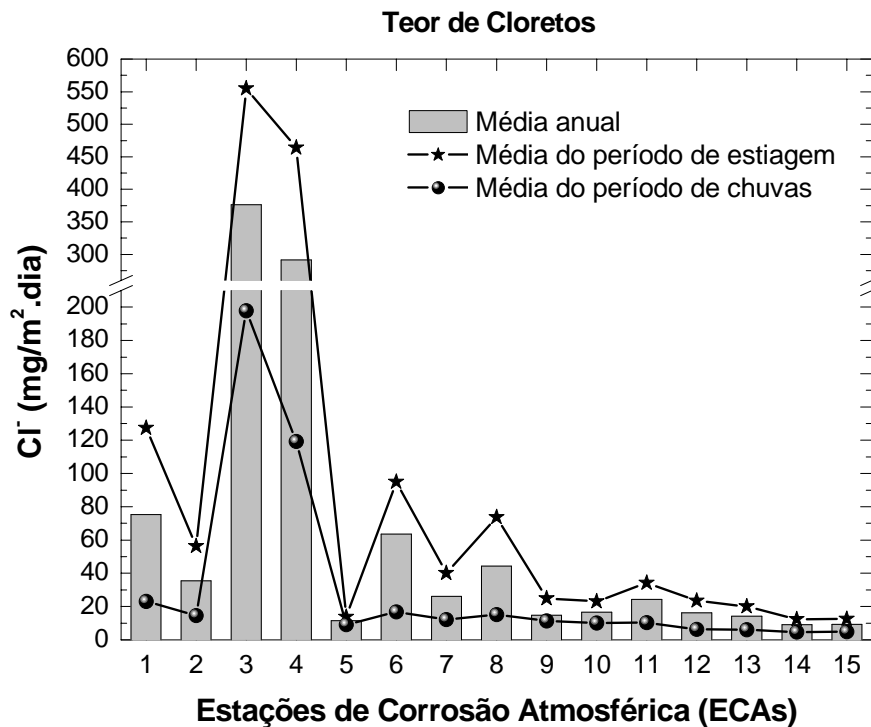


FIGURA 24 - GRÁFICO REPRESENTANDO OS TEORES MÉDIOS DE CLORETOS ATMOSFÉRICOS PARA CADA ECA, DURANTE O PERÍODO ESTUDADO.

Observa-se que a ECA 6, distante 1000 m da orla marítima, possui uma concentração de 6 vezes menos íons cloretos do que a ECA 3, o que comprova a grande influência da orla marítima e a necessidade de mais estações para um mapeamento mais preciso do teor de deposição de cloretos na atmosfera de São Luís-MA.

Para melhor visualização e considerando a extrapolação georreferencial, a região de São Luís-MA foi mapeada, segundo a concentração dos íons cloretos mensurados em cada ECA, nos períodos de estiagem e de chuvas, conforme Figuras 25 e 26, respectivamente. Cabe destacar que para uma maior precisão haveria necessidade de aumentar a quantidade de pontos de coleta para abranger a região de São Luís-MA considerada.

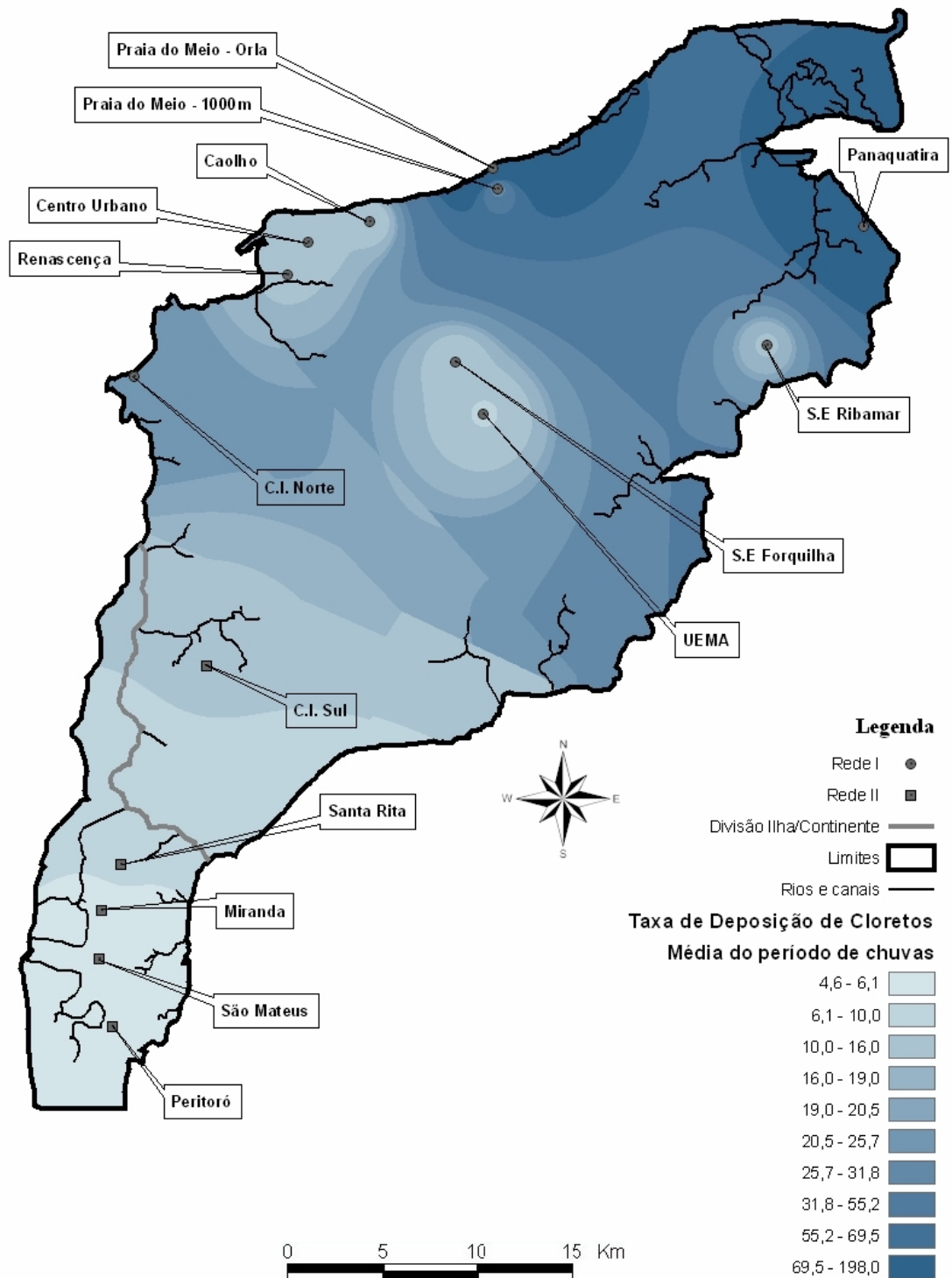
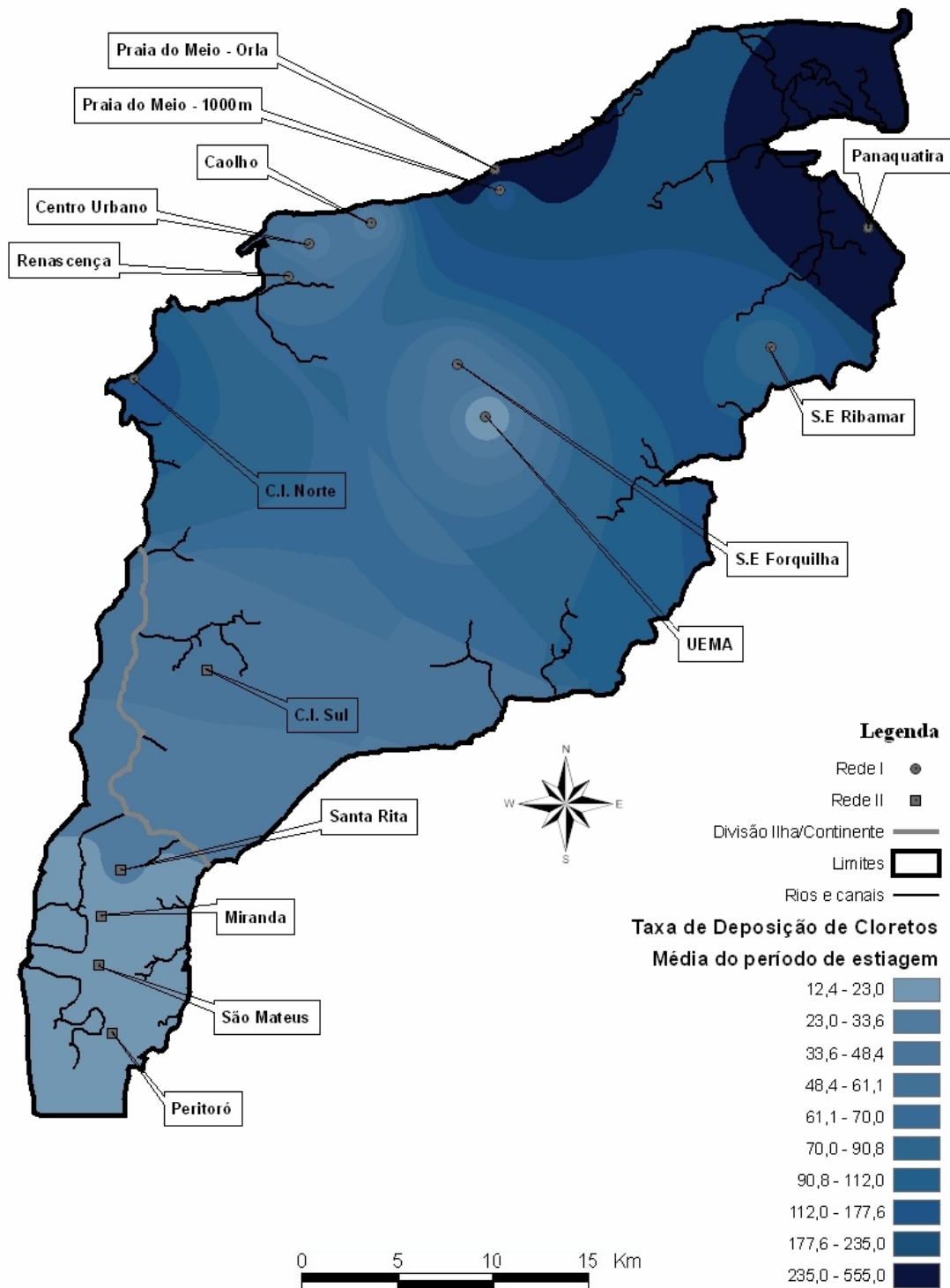


FIGURA 25 – MAPA DO TEOR DE DEPOSIÇÃO DE CLORETOS DA REGIÃO DE SÃO LUÍS-MA PARA O PERÍODO DE CHUVAS. OS VALORES LISTADOS ESTÃO EM MILIGRAMAS DE $Cl^{-}/m^2.DIA$.



(B)

FIGURA 26 – MAPA DO TEOR DE DEPOSIÇÃO DE CLORETOS DA REGIÃO DE SÃO LUÍS-MA PARA O PERÍODO DE ESTIAGEM. OS VALORES LISTADOS ESTÃO EM MILIGRAMAS DE $\text{Cl}^-/\text{m}^2/\text{DIA}$.

Observa-se na Figura 26 que o teor de cloretos é maior no período de estiagem, sendo levado para, praticamente, todas as regiões de coleta de dados consideradas. Este fato pode ser conseqüente, principalmente, da alta solubilidade do sal em água e, também, da temperatura atmosférica, velocidade, intensidade e direção dos ventos no período.

4.2.2 Taxa de sulfatação

A taxa de sulfatação na região analisada expressa em função do dióxido de enxofre (SO_2), pode ser visualizada no gráfico da Figura 27. Este agente agressivo não foi significativo para a classificação quanto à corrosividade do ambiente, sendo considerado para as estações estudadas de baixa agressividade como ambientes tipicamente rurais e, no limite inferior a da urbana, pelo método de LIESEGANG apud KENNY.

As ECAs 3 e 4, igualmente aos teores de cloreto, apresentaram a maior taxa de sulfatação, provavelmente, pelo arraste de partículas de sulfato, em conseqüência da arrebenção das ondas do mar e ventos predominantes. Mesmo assim, foram valores considerados baixos, com teores entre *6,9 e 17,6 mg de $SO_2/m^2.dia$* , que comparados com a classificação de LIESEGANG, ficam no intervalo entre rural e urbano, conforme Tabela 12. No entanto, nesta faixa de valores o ambiente local pode ser classificado como de corrosividade marinho devido o índice de cloretos. Comparando as regiões, foi possível classificá-las em função da taxa de sulfatação, na seguinte ordem decrescente (da mais agressiva para a menos agressiva): $ECA4 \cong ECA3 > ECA7 > ECA1 > ECA6 > ECA10 > ECA9 \cong ECA11 \cong ECA2 \cong ECA8 > ECA5 > ECA13 \cong ECA14 \cong ECA15$. O teor médio da taxa de sulfatação de cada ECA das RE I e RE II, nos períodos de estiagem e de chuva analisados, estão apresentados na Tabela 14.

TABELA 14 – TEOR MÉDIO DE SULFATOS, NOS PERÍODOS DE ESTIAGEM E DE CHUVA REGISTRADOS NAS ECAS DAS RE I E RE II.

Taxa de sulfatação média total (mg SO₂/m².dia)					
Nº.	ECA	Média	Período de Estiagem (Jul. a Dez.)	Período de Chuvas (Jan. a Jun.)	
RE I	1	C.I. Norte	7,14 ± 2,56	8,46 ± 1,83	5,82 ± 2,63
	2	Renascença	4,46 ± 1,90	3,94 ± 1,71	4,98 ± 2,09
	3	Praia do Meio Orla	11,93 ± 8,39	17,01 ± 9,19	6,85 ± 2,88
	4	Panaquatira Orla	12,54 ± 7,53	17,56 ± 6,43	6,51 ± 2,64
	5	UEMA	2,78 ± 1,61	2,16 ± 0,93	3,41 ± 1,97
	6	Praia do Meio 1000m	6,06 ± 2,81	7,89 ± 1,59	3,87 ± 2,35
	7	S.E Forquilha	8,19 ± 6,15	8,53 ± 7,55	7,86 ± 5,10
	8	S.E Ribamar	4,19 ± 2,47	4,86 ± 1,76	3,52 ± 3,04
	9	Caolho	4,61 ± 2,43	5,17 ± 1,82	4,42 ± 2,94
	10	Centro urbano	5,50 ± 3,80	3,13 ± 0,86	7,88 ± 4,29
RE II	11	C.I. – Sul	5,16 ± 2,72	5,97 ± 3,01	4,17 ± 2,51
	12	Santa Rita	3,96 ± 2,45	4,20 ± 2,36	3,41 ± 2,92
	13	Miranda	2,11 ± 1,33	2,19 ± 1,46	2,02 ± 1,25
	14	São Mateus	2,29 ± 2,23	2,23 ± 2,27	2,40 ± 2,41
	15	Peritoró	1,41 ± 0,98	1,54 ± 1,07	1,17 ± 0,98

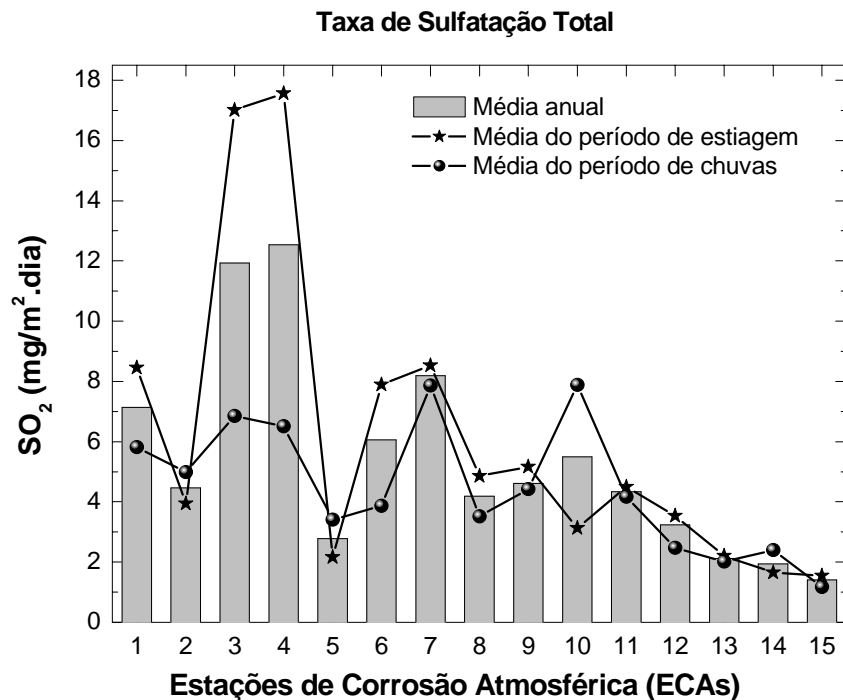


FIGURA 27 – GRÁFICO REPRESENTANDO OS TEORES MÉDIOS DA TAXA DE SULFATAÇÃO POR ESTAÇÃO, DURANTE O PERÍODO ESTUDADO.

O mapa de agressividade ambiental quanto a este agente agressivo para a região de São Luís – MA, pode ser visualizado na Figura 28. Este mapa representa gradientes de concentração médios do período estudado para cada ECA.

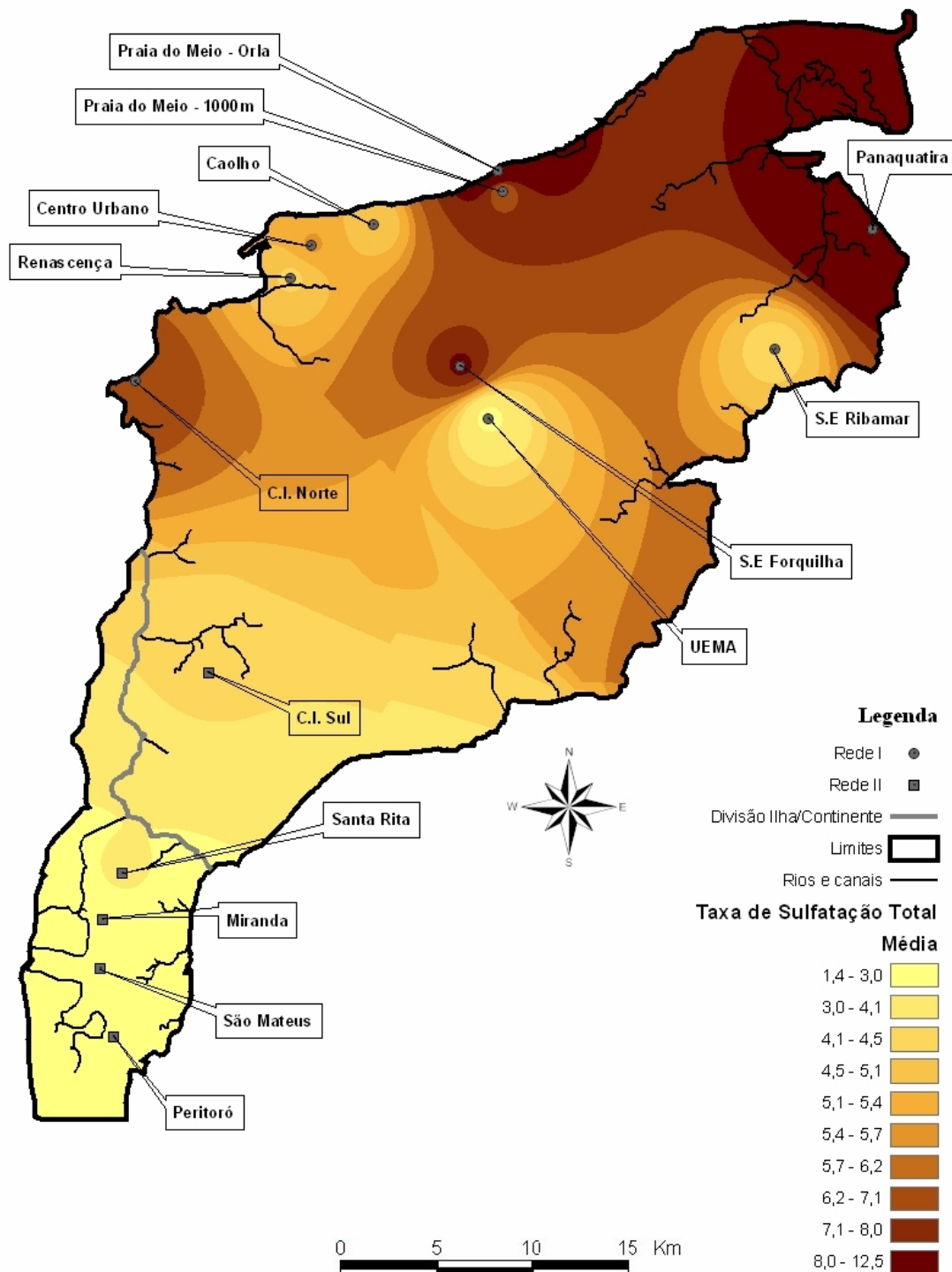


FIGURA 28 – MAPA DA TAXA DE SULFATAÇÃO DA REGIÃO DE SÃO LUÍS-MA. OS VALORES LISTADOS ESTÃO EM MILIGRAMAS DE $\text{SO}_2/\text{M}^2.\text{DIA}$.

4.2.3 Índice de partículas sedimentáveis

O índice de material particulado, medido nas ECAs instaladas em São Luís – MA, está apresentado graficamente, na Figura 29. A importância deste parâmetro diz respeito não só à sua concentração, mas à sua forma e composição. Partículas sólidas, sob a forma de poeira ou fuligem, são responsáveis por tornar a atmosfera mais corrosiva devido a alguns fatores, tais como: se o material é higroscópico ou não, caso típico da sílica amorfa que possui a capacidade de reter a umidade e favorecer à corrosão eletroquímica, criando também condições de aeração diferencial e provocando corrosão localizada abaixo do depósito. O mesmo acontece com a deposição de particulados metálicos, como o ferro e o alumínio, que podem agravar o processo corrosivo se sua natureza química for diferente da do metal-base ou substrato, devido ao processo de corrosão galvânica. A forma e a composição dos materiais particulados no processo de corrosão de estruturas metálicas não foram objetos deste estudo.

Analisando os resultados verifica-se que a ECA1 apresenta o maior índice de partículas sedimentáveis, principalmente, durante o período de chuvas, seguida da ECA2, estando ambas próximas à orla marítima e a complexos industriais com elevada emissão de fuligem e particulados. As ECAs 11, 13 e 14 apresentaram baixos valores o que pode ser explicado por estarem instaladas a cerca de 15 m de altura em ambiente rural.

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): $ECA1 \gg ECA2 > ECA11 > ECA13 \cong ECA14$. O teor médio da deposição de partículas sedimentáveis nos períodos de estiagem e de chuva registrados para cada ECA das RE I e RE II, estão apresentados na Tabela 15.

TABELA 15 – TEOR MÉDIO DE PARTÍCULAS SEDIMENTÁVEIS, NOS PERÍODOS DE ESTIAGEM E CHUVA REGISTRADOS NAS ECAS DA RE I E RE II.

Teor médio de partículas sedimentáveis ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 30\text{dias}$)					
	Nº.	ECA	Média	Período de Estiagem (Jul. a Dez.)	Período de Chuvas (Jan. a Jun.)
RE I	1	C.I. Norte	$18,20 \pm 15,20$	$8,64 \pm 2,97$	$27,77 \pm 16,72$
	2	Renascença	$6,51 \pm 2,62$	$7,16 \pm 3,38$	$5,73 \pm 1,24$
	11	C.I. Sul	$6,67 \pm 2,03$	$4,85 \pm 2,34$	$9,39 \pm 1,56$
RE II	13	Miranda	$11,23 \pm 1,28$	$10,21 \pm 1,14$	$12,75 \pm 1,53$
	14	São Mateus	$16,58 \pm 1,05$	$26,01 \pm 0,87$	$1,75 \pm 1,14$

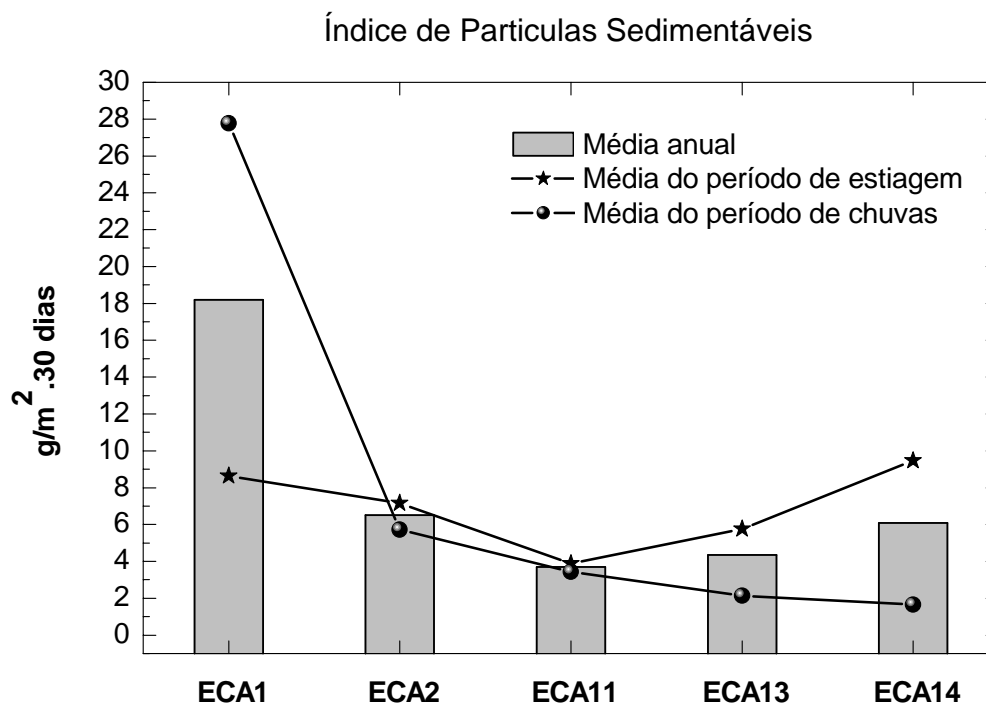


FIGURA 29 – TEORES MÉDIOS DE PARTÍCULAS SEDIMENTÁVEIS PARA CADA ECA, NA REGIÃO DE SÃO LUÍS – MA, DURANTE O PERÍODO ESTUDADO.

Por meio do monitoramento dos teores de contaminantes atmosféricos foi possível mostrar que os íons cloreto, aliados à temperatura média anual da ordem de $28\text{ }^\circ\text{C}$ e à fração de tempo de superfície úmida (τ) calculada, superior a 45%, foram os principais fatores responsáveis pela elevada corrosividade observada nas ECAs instaladas em São Luís-MA. É importante considerar que os maiores índices de cloretos e sulfatos atmosféricos foram registrados no período de seca (julho a dezembro), período em que não ocorreu a lavagem natural de contaminantes.

4.3 ENSAIOS DE INTEMPERISMO NATURAL

Nas Tabelas 16 a 23 apresenta-se as taxas de corrosão e as perdas de espessura média para o aço carbono, alumínio, cobre e aço galvanizado, respectivamente, bem como a sua classificação em categorias de corrosividade para as RE I e RE II.

Verificou-se, em função dos resultados e da avaliação visual, que o grau de agressividade das estações de intemperismo natural frente aos metais estudados pode ser elencado, em ordem decrescente, segundo o critério de corrosividade, como:

Para o aço carbono código R para RE I e código A para RE II: ECA11 C.I. Sul >> ECA1 C.I. Norte > ECA2 Renascença > ECA13 Miranda. Os respectivos valores encontrados após exposição ao intemperismo natural, bem como a superfície do CP com mais tempo de exposição encontram-se na Tabela 16 para RE I e na Tabela 17 para RE II.

TABELA 16 – TAXA DE CORROSÃO, PERDA DE ESPESSURA E CATEGORIA DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA PARA O AÇO CARBONO NA RE I.





Estação	Código	Exemplo de CP avaliado	Tempo de Exposição		Taxas de Corrosão		Perda de espessura	Class.
			dias	meses	($\mu\text{m}/\text{ano}$)	($\text{g}/\text{m}^2.\text{ano}$)	(μm)	
ECA 1 C.I. Norte	R3		151	5,0	35,6	280,36	14,8	C ₃
	R1		390	13,0	29,5	232,40	31,6	C ₃
	R2		719	24,0	22,7	178,35	44,7	C ₅
ECA 2 Renascença	R4		152	5,1	22,6	177,62	9,4	C ₂
	R5		477	15,9	15,0	118,25	19,7	C ₄
	R6		720	24,0	15,6	122,67	30,8	C ₄

TABELA 17 – TAXA DE CORROSÃO, PERDA DE ESPESSURA E CATEGORIA DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA PARA O AÇO CARBONO NA RE II.

Estação	Código	Exemplo de CP avaliado	Tempo de Exposição		Taxas de Corrosão		Perda de espessura	Class.
			dias	meses	($\mu\text{m}/\text{ano}$)	($\text{g}/\text{m}^2.\text{ano}$)	(μm)	
ECA 11 C.I. Sul	A 16		104	3,5	30,3	238,22	8,6	C ₃
	A 19		182	6,1	79,9	628,64	39,8	C ₄ -C ₅
	A 21		294	9,8	164,6	1294,82	132,5	C ₅
	A 17		371	12,4	133,3	1049,18	135,5	C ₅
	A 18		476	15,9	169,5	1334,21	221,9	C ₅ +
	A 20		561	18,7	126,4	995,02	195,6	C ₅ +
	A 22		656	21,9	121,1	953,40	217,7	C ₅ +
ECA 13 Miranda	A 23		99	3,3	21,8	171,34	5,9	C ₂
	A 24		176	5,9	24,6	193,36	11,8	C ₂ -C ₃
	A 25		287	9,6	24,3	191,30	19,1	C ₂ -C ₃
	A 26		364	12,1	19,8	155,69	19,7	C ₂
	A 29		469	15,6	19,7	154,88	25,3	C ₄ -C ₅
	A 27		554	18,5	22,3	175,80	35,2	C ₅
	A 28		645	21,5	22,4	176,65	39,7	C ₅

Para uma melhor interpretação, apresentam-se na Figura 30 as diferentes taxas de corrosão determinadas para o aço carbono nas estações de intemperismo natural estudadas.

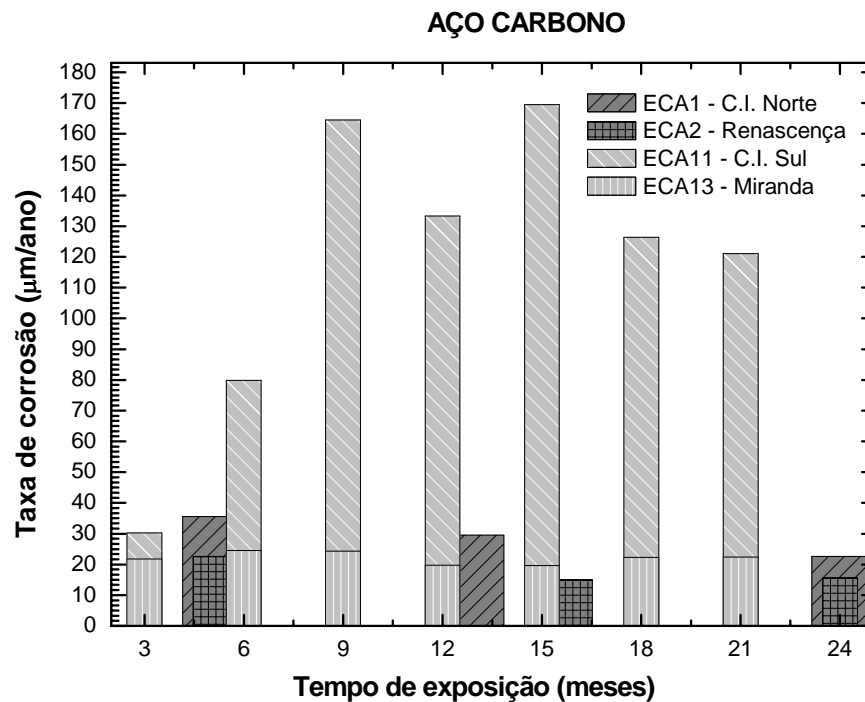


FIGURA 30 – TAXAS DE CORROSÃO PARA O AÇO-CARBONO NAS ESTAÇÕES DE INTEMPERISMO NATURAL ESTUDADAS.

Para o alumínio: ECA2 Renascença > ECA1 C.I. Norte > ECA11 C.I. Sul > ECA13 Miranda. Em específico, para este metal, tem-se a corrosão puntiforme localizada ou por pites, conseqüente da corrosão atmosférica por cloretos. Os respectivos valores encontrados após exposição ao intemperismo natural, bem como a superfície do CP com mais tempo de exposição encontram-se na Tabela 18 para RE I e na Tabela 19 para RE II.

TABELA 18 – TAXA DE CORROSÃO, PERDA DE ESPESSURA E CATEGORIA DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA PARA O ALUMÍNIO NA RE I.





Estação	Código	Exemplo de CP avaliado	Tempo de Exposição		Taxas de Corrosão		Perda de espessura	Class.
			dias	meses	($\mu\text{m}/\text{ano}$)	($\text{g}/\text{m}^2.\text{ano}$)	(μm)	
ECA 1 C.I. Norte	A2		151	5,0	4,7	12,70	1,9	C ₅ +
	A3		390	13,0	1,1	3,07	1,2	C ₄
	A1		719	24,0	2,4	6,61	4,8	C ₅
ECA 2 Renascença	A10		477	15,9	1,3	3,51	1,7	C ₄

TABELA 19 – TAXA DE CORROSÃO, PERDA DE ESPESSURA E CATEGORIA DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA PARA O ALUMÍNIO NA RE II.

Estação	Código	Exemplo de CP avaliado	Tempo de Exposição		Taxas de Corrosão		Perda de espessura (μm)	Class.
			dias	meses	($\mu\text{m}/\text{ano}$)	($\text{g}/\text{m}^2.\text{ano}$)		
ECA 11 C.I.Sul	B 16		104	3,5	0,3	0,93	0,1	C ₃
	B 19		182	6,1	1,3	3,54	0,7	C ₄
	B 21		294	9,8	0,6	1,53	0,5	C ₃
	B 17		371	12,4	0,5	1,39	0,5	C ₃
	B 18		476	15,9	0,6	1,58	0,8	C ₃
	B 20		561	18,7	0,6	1,53	0,9	C ₃
	B 22		656	21,9	0,7	1,78	1,2	C ₃
ECA 13 Miranda	B 23		99	3,3	0,1	0,24	0,0	C ₂
	B 24		176	5,9	0,2	0,65	0,1	C ₃
	B 25		287	9,6	0,2	0,55	0,2	C ₂ - C ₃
	B 26		364	12,1	0,1	0,33	0,1	C ₂
	B 29		469	15,6	0,2	0,41	0,2	C ₂
	B 27		554	18,5	0,1	0,39	0,2	C ₂
	B 28		645	21,5	0,1	0,34	0,2	C ₂

Como a atmosfera de São Luís-MA é rica em cloretos, este reage formando complexos solúveis $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, que atuam como um forte agente oxidante, solubilizando a película passivadora de óxido de alumínio (alumina - Al_2O_3) que se forma espontaneamente sobre a superfície dos CPs de alumínio, conferindo ataque por pite neste material, conforme pode ser visualizado na Figura 31, por microscopia óptica.

O CP A1 após 24 meses de exposição apresentou pites com profundidade de até $75 \mu\text{m}$. Os CPs B17 e B26, ambos com 12 meses de exposição e o CP A10 com 16 meses de exposição obtiveram pites com profundidades de até $25 \mu\text{m}$.

Uma outra forma de ilustrar o ataque por pites nos CPs foi por meio do cálculo de pites por unidade de área, em que o CP A1 apresentou, aproximadamente, 137 pites/cm^2 ; o CP A10, 40 pites/cm^2 ; o CP B17, 48 pites/cm^2 ; e, o CP B26, 33 pites/cm^2 .

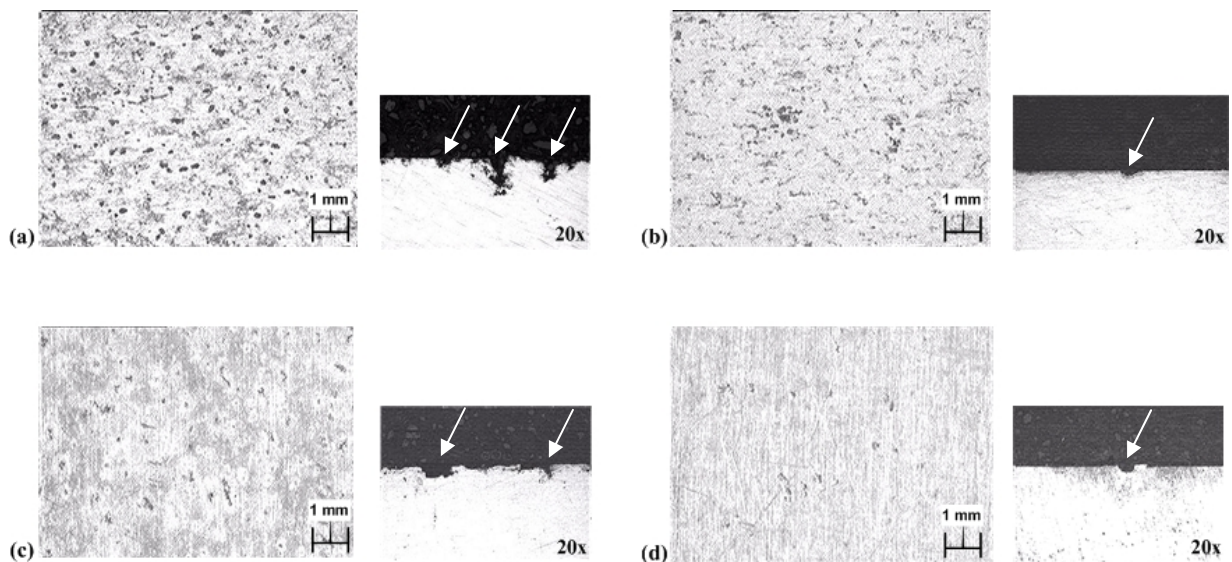


FIGURA 31 – MICROGRAFIAS POR MICROSCOPIA ÓPTICA, IDENTIFICANDO PITES NAS SUPERFÍCIES DE ALGUNS CPS DE ALUMÍNIO, AVALIADOS: (A) ECA1 – CP A1; (B) ECA2 – CP A10; (C) ECA11 – CP B17 E (D) ECA13 – CP B26.

Para uma melhor interpretação, apresentam-se na Figura 32 as diferentes taxas de corrosão determinadas para o alumínio nas estações de intemperismo natural estudadas.

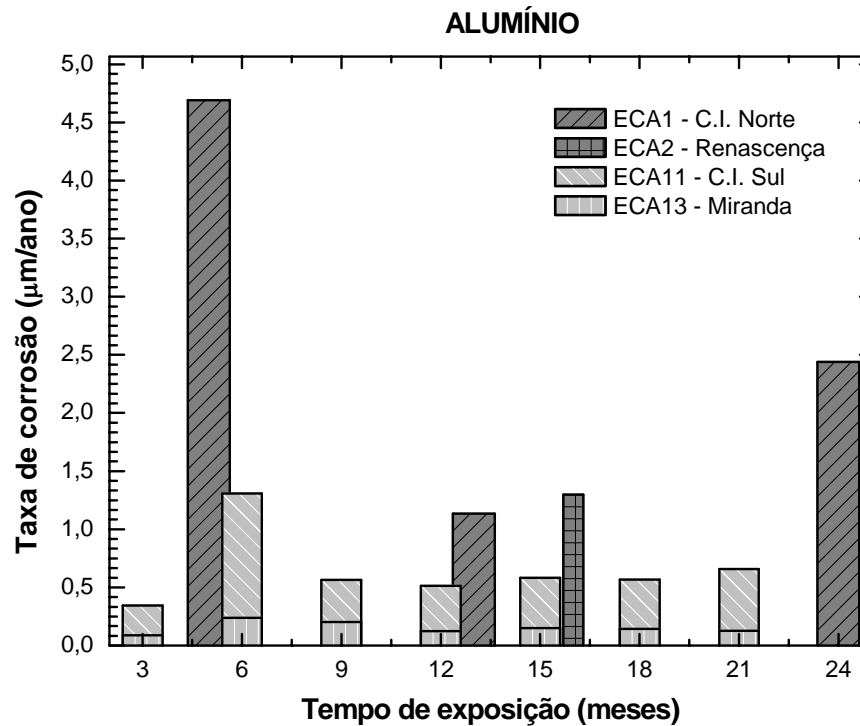


FIGURA 32 – TAXAS DE CORROSÃO PARA O ALUMÍNIO NAS ESTAÇÕES DE INTEMPERISMO NATURAL ESTUDADAS.

Para o cobre: *ECA1 C.I. Norte* \cong *ECA11 C.I. Sul* > *ECA2 Renascença* > *ECA13 Miranda*. Os respectivos valores encontrados após exposição ao intemperismo natural, bem como a superfície do CP com mais tempo de exposição encontram-se na Tabela 20 para RE I e na Tabela 21 para RE II.

TABELA 20 – TAXA DE CORROSÃO, PERDA DE ESPESSURA E CATEGORIA DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA PARA O COBRE NA RE I.





Estação	Código	Exemplo de CP avaliado	Tempo de Exposição		Taxas de Corrosão		Perda de espessura	Class.
			dias	meses	($\mu\text{m}/\text{ano}$)	($\text{g}/\text{m}^2.\text{ano}$)	(μm)	
ECA 1 C.I. Norte	C1		151	5,0	7,6	68,28	3,2	C ₅ +
	C2		390	13,0	6,1	54,50	6,5	C ₅ +
	C3		719	24,0	4,6	40,87	9,0	C ₅
ECA 2 Renascença	C5		391	13,0	5,3	47,17	5,6	C ₅
	C4		720	24,0	4,4	39,85	8,8	C ₅

TABELA 21 – TAXA DE CORROSÃO, PERDA DE ESPESSURA E CATEGORIA DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA PARA O COBRE NA RE II.

Estação	Código	Exemplo de CP avaliado	Tempo de Exposição		Taxas de Corrosão		Perda de espessura	Class.
			dias	meses	($\mu\text{m}/\text{ano}$)	($\text{g}/\text{m}^2.\text{ano}$)	(μm)	
ECA 11 C.I. Sul	C 16		104	3,5	3,4	30,78	1,0	C ₅
	C 19		182	6,1	5,3	47,11	2,6	C ₅
	C 21		294	9,8	8,0	71,52	6,4	C ₅₊
	C 17		371	12,4	6,4	57,51	6,5	C ₅₊
	C 18		476	15,9	5,1	45,52	6,6	C ₅
	C 20		561	18,7	5,7	51,38	8,8	C ₅
	C 22		656	21,9	4,7	42,00	8,4	C ₅
ECA 13 Miranda	C 23		99	3,3	4,0	36,00	1,1	C ₅
	C 24		176	5,9	4,3	38,78	2,1	C ₅
	C 25		287	9,6	3,4	30,90	2,7	C ₅
	C 26		364	12,1	2,9	25,86	2,9	C ₄
	C 29		469	15,6	2,4	21,22	3,0	C ₄
	C 27		554	18,5	4,1	36,29	6,1	C ₅
	C 28		645	21,5	2,1	18,96	3,7	C ₄

Os CPs de cobre submetidos ao intemperismo natural tiveram como resultado taxas de corrosão significativamente mais elevadas do que as de alumínio, caracterizando as regiões das ECAs de São Luís-MA com índice de corrosividade C₅ (muito alta) para este material. Em análise mais detalhada foi constatado ataque do tipo alveolar, conforme mostrado em detalhe, por microscopia óptica, na Figura 33.

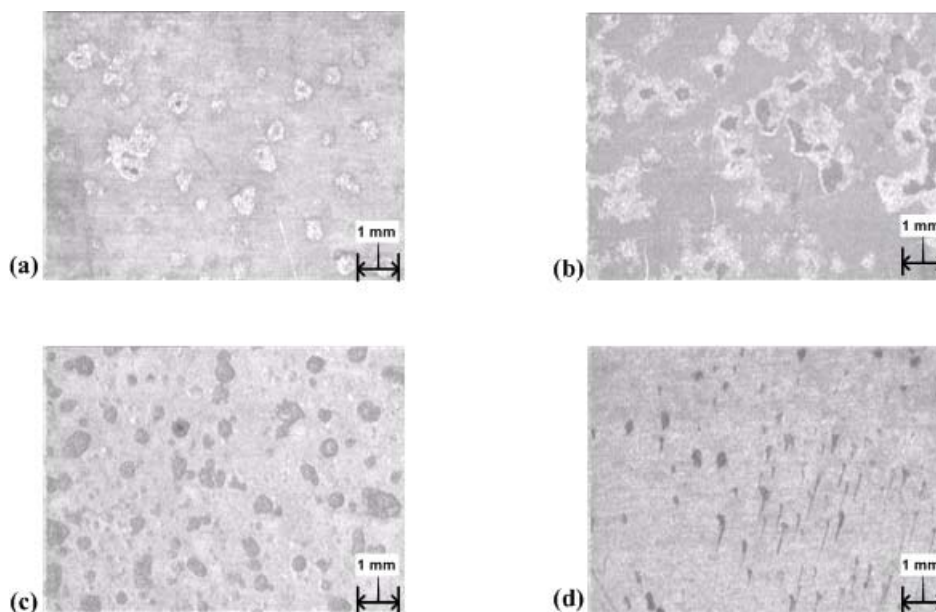


FIGURA 33 – MICROGRAFIAS DE TOPO IDENTIFICANDO ALVÉOLOS AO LONGO DA SUPERFÍCIE DOS CPS DE COBRE, APÓS EXPOSIÇÃO DE 1 ANO AO INTEMPERISMO NATURAL: (A) ECA1 – CP C2; (B) ECA2 – CP C5; (C) ECA11 – CP C17; E, (D) ECA13 – CP C26.

Para uma melhor interpretação, apresentam-se na Figura 34 as diferentes taxas de corrosão determinadas para o cobre nas estações de intemperismo natural estudadas.

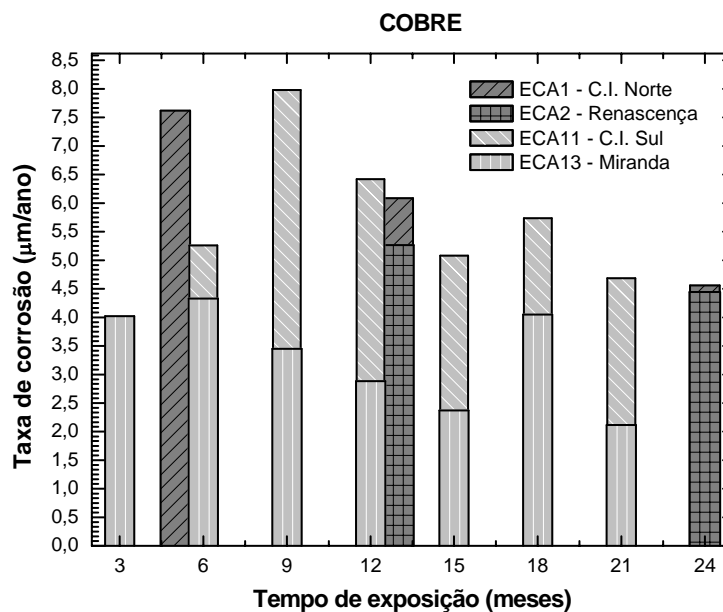


FIGURA 34 – TAXAS DE CORROSÃO PARA O COBRE NAS ESTAÇÕES DE INTEMPERISMO NATURAL ESTUDADAS.

Para o aço galvanizado: ECA2 Renascença > ECA11 C.I. Sul > ECA13 Miranda > ECA1 C.I. Norte. Os respectivos valores encontrados após exposição ao intemperismo natural, bem como a superfície do CP com mais tempo de exposição encontram-se na Tabela 22 para RE I e na Tabela 23 para RE II.

TABELA 22 – TAXA DE CORROSÃO, PERDA DE ESPESSURA E CATEGORIA DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA PARA O AÇO GALVANIZADO NA RE I.





Estação	Código	Exemplo de CP avaliado	Tempo de Exposição		Taxas de Corrosão		Perda de espessura	Class.
			dias	meses	($\mu\text{m}/\text{ano}$)	($\text{g}/\text{m}^2.\text{ano}$)	(μm)	
ECA 1 C.I. Norte	G13		390	13,0	Desp.	Desp.	Desp.	C ₁
	G14		719	24,0	1,0	7,09	1,9	C ₃
ECA 2 Renascença	G15		391	13,0	1,9	13,68	2,0	C ₃
	G16		720	24,0	0,4	2,51	0,7	C ₂

TABELA 23 – TAXA DE CORROSÃO, PERDA DE ESPESSURA E CATEGORIA DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA PARA O AÇO GALVANIZADO NA RE II.

Estação	Código	Exemplo de CP avaliado	Tempo de Exposição		Taxas de Corrosão		Perda de espessura	Class.
			dias	meses	($\mu\text{m}/\text{ano}$)	($\text{g}/\text{m}^2.\text{ano}$)	(μm)	
ECA 11 C.I. Sul	G 16		104	3,5	3,6	25,45	1,0	C ₄
	G 19		182	6,1	2,7	19,14	1,3	C ₄
	G 21		294	9,8	2,4	16,89	1,9	C ₄
	G 17		371	12,4	*	*	*	*
	G 18		476	15,9	*	*	*	*
	G 20		561	18,7	*	*	*	*
	G 22		656	21,9	*	*	*	*
ECA 13 Miranda	G 23		99	3,3	1,9	13,56	0,5	C ₃
	G 24		176	5,9	*	*	*	*
	G 25		287	9,6	*	*	*	*
	G 26		364	12,1	0,1	1,07	0,1	C ₂
	G 29		469	15,6	*	*	*	*
	G 27		554	18,5	*	*	*	*
	G 28		645	21,5	*	*	*	*

* CPs com ganho de massa.

Todas as ECAs, independente do material exposto, apresentaram uma estabilização da taxa de corrosão ao longo do tempo, com estabilização mais rápida para o alumínio seguido do cobre e do aço carbono.

Após 1 ano de exposição dos CPs, a atmosfera corrosiva do complexo industrial sul (ECA11) conferiu um ataque mais agressivo ao aço-carbono, seguido da ECA1 do complexo industrial norte, região de Itaquí. Tal efeito foi atribuído à fração de tempo de superfície úmida calculado, para o período de exposição de maio de 2002 a junho de 2003, de 34% para a ECA1 e de 49% para a ECA11, no período de maio de 2004 à maio de 2005. O tempo de superfície úmida obtido justifica a maior taxa de corrosão da ECA11, mesmo considerando teores de poluentes mais baixos para a devida estação.

No que diz respeito ao revestimento metálico, os CPs de aço galvanizado das ECAs11 e 13 não apresentaram bom desempenho, devido à pequena espessura de

camada de zinco depositado por imersão a quente de $\pm 30 \mu\text{m}$. Já, para as ECAs 1 e 2, o oposto foi observado, o aço galvanizado com espessuras da ordem de $100 \mu\text{m}$ apresentaram melhor desempenho.

Observou-se, também, que os CPs galvanizados com baixa espessura de revestimento apresentaram em sua superfície, camada de óxido aderente não extraído pela metodologia recomendada em norma, o que conferiu ganho de massa e, por isso, impossibilitou o cálculo da taxa de corrosão. Em função deste fenômeno, possivelmente, a classificação exceda ao limite listado, já que foi visualmente comprovada a corrosão superficial.

4.4 CLASSIFICAÇÃO DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA DE SÃO LUÍS

Resumidamente e, baseado nos valores resultantes de cloretos, sulfatos, tempo de superfície úmida e o índice de corrosividade, foi elaborada a Tabela 24, de classificação geral das ECAs 1 a 15.

TABELA 24 – CLASSIFICAÇÃO DAS ECAS SEGUNDO OS TEORES DE CLORETOS (B), SULFATOS (A), TEMPO DE SUPERFÍCIE ÚMIDA E ÍNDICE DE CORROSIVIDADE MEDIDOS NO PERÍODO DE CHUVAS.

ECA	Classificação da corrosividade devida a: cloretos (B); sulfatos (A); superfície úmida (t); taxa de corrosão (C); e, ambiente corrosivo.							
	B		A		t		Ambiente	
	S*	C*	S*	C*	S*	C*	S*	C*
ECA1 C.I. Norte	B ₂	B ₁	A ₀	A ₀	t ₄	t ₄	M ¹	M ¹
ECA2 Renascença	B ₁	B ₁	A ₀	A ₀	t ₄	t ₄	M ¹	R
ECA3 P. do Meio Orla	B ₃	B ₂	A ₁	A ₀	t ₄	t ₄	M	M
ECA4 Panaquatira Orla	B ₃	B ₂	A ₁	A ₀	t ₄	t ₄	M	M
ECA5 UEMA	B ₁	B ₁	A ₀	A ₀	t ₄	t ₄	R	R
ECA6 P. do Meio 100m	B ₂	B ₁	A ₀	A ₀	t ₄	t ₄	M	R
ECA7 S.E Forquilha	B ₁	B ₁	A ₀	A ₀	t ₄	t ₄	M	R
ECA8 S.E Ribamar	B ₂	B ₁	A ₀	A ₀	t ₄	t ₄	M	R
ECA9 Caolho	B ₁	B ₁	A ₀	A ₀	t ₄	t ₄	M ¹	R
ECA10 Centro urbano	B ₁	B ₁	A ₀	A ₀	t ₄	t ₄	M ¹	R
ECA11 C.I. – Sul	B ₁	B ₁	A ₀	A ₀	t ₄	t ₄	M	R
ECA12 Santa Rita	B ₁	B ₁	A ₀	A ₀	t ₄	t ₄	M ¹	R
ECA13 Miranda	B ₁	B ₁	A ₀	A ₀	t ₄	t ₄	M ¹	R
ECA14 São Mateus	B ₁	B ₁	A ₀	A ₀	t ₄	t ₄	R	R
ECA15 Peritoró	B ₁	B ₁	A ₀	A ₀	t ₄	t ₄	R	R

*Notas: S, corresponde ao período de estiagem; C, período de chuvas; M, ambiente marinho; U, ambiente urbano; R, ambiente rural; índices 1 a 4: classificação crescente quanto à propriedade medida, sendo 5 (o maior índice considerado); M¹, valor muito próximo do limite, sendo considerado, no trabalho, como ambiente marinho.

Na Tabela 25 é apresentada a classificação da agressividade atmosférica sobre os metais padrões, para cada ECA no período de chuvas e de estiagem.

TABELA 25 – CATEGORIAS DE CORROSIVIDADE DA REGIÃO DAS ECAS DE SÃO LUÍS – MA, ESTIMADAS PARA A ATMOSFERA SOB ÍNDICE DE SUPERFÍCIE ÚMIDA, T4.

Categorias de Corrosividade Estimadas da Atmosfera - Período de Chuvas															
Metal Padrão	Estações de Corrosão Atmosférica														
	ECA 1	ECA 2	ECA 3	ECA 4	ECA 5	ECA 6	ECA 7	ECA 8	ECA 9	ECA 10	ECA 11	ECA 12	ECA 13	ECA 14	ECA 15
<i>Aço-carbono</i>	C ₃	C ₃	C ₄	C ₄	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃
<i>Zinco e Cobre</i>	C ₃	C ₃	C ₄	C ₄	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃
<i>Alumínio</i>	C ₃	C ₃	C ₃₋₄	C ₃₋₄	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃

Categorias de Corrosividade Estimadas da Atmosfera - Período de Estiagem															
Metal Padrão	Estações de Corrosão Atmosférica														
	ECA 1	ECA 2	ECA 3	ECA 4	ECA 5	ECA 6	ECA 7	ECA 8	ECA 9	ECA 10	ECA 11	ECA 12	ECA 13	ECA 14	ECA 15
<i>Aço-carbono</i>	C ₄	C ₃	C ₅	C ₅	C ₃	C ₄	C ₃	C ₄	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃
<i>Zinco e Cobre</i>	C ₄	C ₃	C ₅	C ₅	C ₃	C ₄	C ₃	C ₄	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃
<i>Alumínio</i>	C ₃₋₄	C ₃	C ₅	C ₅	C ₃	C ₃₋₄	C ₃	C ₃₋₄	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃	C ₃

As ECAs 9, 10, 12 e 13 foram consideradas ambientes marinhos pois possuem teores de cloretos próximos a $30 \text{ mg Cl/m}^2.\text{dia}$ no período de estiagem.

As ECAs 5, 14 e 15 foram classificadas como ambientes rurais de baixa agressividade pois apresentaram baixos teores de deposição de cloretos ($\pm 14,5 \text{ mg/m}^2.\text{dia}$). A região da ECA3, foi considerada como a mais agressiva na categoria de corrosividade atmosférica, apresentando corrosividade muito alta, seguida da ECA4.

A atmosfera das ECA1 e ECA11 foram classificadas na categoria de corrosividade muito alta, apresentando elevados teores de partículas sedimentáveis. A ECA8, também, se encontra na categoria de alta corrosividade e, a ECA2, na categoria de corrosividade média, surpreendendo com a baixa taxa de sulfatação, ao lado da

ECA7, e das ECAs 9 a 15.

Observou-se um escurecimento intenso com tendência avermelhada nos CPs da ECA1, devido ao depósito de minério de ferro o que, também, ocorreu sobre as instalações e componentes metálicos do sistema de distribuição e transmissão de energia elétrica situados nas proximidades.

4.5 MODELO MATEMÁTICO BASEADO EM FUNÇÕES DOSE-RESPOSTA

- **Para o aço-carbono**

Da Tabela 17, foram extraídos os dados da corrosão dos CPs de aço-carbono, medidos em função da perda de espessura e do tempo de exposição em meses na ECA11 C.I. Norte e ECA13 Miranda.

No modelo matemático foi aplicado bilogarítimo aos dados experimentais de corrosão (μm), em função dos 21 meses de exposição. Dos resultados foram obtidos, por meio do método dos mínimos quadrados, as constantes K e n, ou seja a corrosividade inicial e a ação passivadora da atmosfera, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 26, em conjunto com os dados experimentais, para o mesmo período de análise.

TABELA 26 – VALORES DA CORROSIVIDADE (K) PREVISTOS PARA O AÇO-CARBONO EXPOSTO POR 21 MESES NAS ECAS 11 E 13. VALORES DA CONSTANTE “N” QUE EXPRIME O EFEITO PASSIVADOR DO AMBIENTE, EM CONJUNTO COM OS DADOS EXPERIMENTAIS PARA O MESMO PERÍODO, COM RESPECTIVOS DESVIOS-PADRÃO E COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DA CURVA.

Aço-carbono						
ECA	K	n	P(12)/μm (previsto)	Experimental μm	Desvio padrão	r
11 C.I. Sul	1,4180	1,7574	111,75	135,51	16,80	0,96
13 Miranda	1,9393	0,9731	21,77	19,73	1,44	0,99

A constante K, também pode ser determinada em função dos teores de poluentes atmosféricos para cada ECA (reunidos nas Tabelas 13 a 15, respectivamente), por meio do tratamento estatístico por correlação linear múltipla. Os resultados obtidos forneceram um novo K', conforme Tabela 27.

TABELA 27 – TRATAMENTO DOS DADOS DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS POR CORRELAÇÃO LINEAR MÚLTIPLA PARA O AÇO CARBONO.

ECA	Média anual (dados extraídos das Tabelas 13 a 15, segundo suas próprias unidades de medidas)						[K ₁ ']	[K ₂ ']	[K ₃ ']
	[Cl]	[SO ₂]	[P.S]	[Cl]*[SO ₂]	[Cl]*[P.S]	[SO ₂]*[P.S]			
11	24,52	5,16	6,67	126,52	163,55	34,42	105,17	111,75	111,73
13	14,74	2,11	11,23	31,10	165,53	23,70	11,87	21,77	21,74
Correlação linear (r)							0,94	1,00	0,99

Para o cálculo de K' de melhor correlação com a corrosividade inicial (K) calculada pela lei bilogarítmica, foram atribuídas três variáveis independentes (Cl⁻; SO₂ e P.S) e interações binárias destas, obtendo-se, assim, as equações que exprimem K'.

$$K_1 = -26,7128 - 3,2561 \cdot [Cl^-] + 41,0315 \cdot [SO_2] \quad (4.1)$$

$$K_2 = -82,4110 - 5,0674 \cdot [Cl^-] + 54,3089 \cdot [SO_2] + 5,7243 \cdot [P.S] \quad (4.2)$$

$$K_3 = -2,9775 \cdot [Cl^-] + 0,5021 \cdot [Cl^-] \cdot [SO_2] - 0,6318 \cdot [Cl^-] \cdot [P.S] + 6,5241 \cdot [SO_2] \cdot [P.S] \quad (4.3)$$

Analisando-se a Tabela 27, e os coeficientes de correlação gerados entre a perda de espessura obtida experimentalmente e a calculada pela função dose-resposta para os diferentes metais, utilizando o K₁, K₂ e K₃, nota-se que a expressão de K' com melhor correlação (r) foi a demonstrada na equação (4.2) e, por isso, foi utilizada na predição da corrosão do aço carbono em função do tempo para ECAs 11 e 13, conforme a equação (4.4).

$$C = K_2 \cdot t^n \therefore C = (-82,4110 - 5,0674 \cdot [Cl^-] + 54,3089 \cdot [SO_2] + 5,7243 \cdot [P.S]) \cdot t^n \quad (4.4)$$

Nas Figuras 34 e 35, encontram-se representadas as funções dose-resposta desenvolvidas para o aço-carbono exposto nas ECAs 11 e 13, respectivamente. Todos os valores para estimar a corrosividade dos metais cobre e alumínio, além, do próprio aço-carbono, expostos nas ECAs 11 e 13, via função dose-resposta, foram obtidos segundo a equação (4.2).

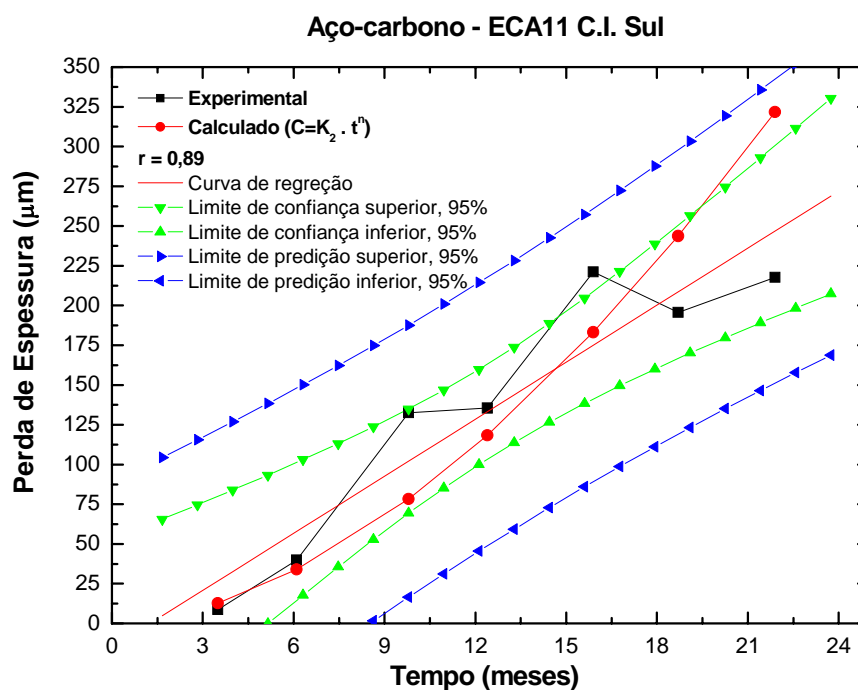


FIGURA 35 – GRÁFICO REPRESENTANDO A FUNÇÃO DOSE-RESPOSTA DESENVOLVIDA PARA O AÇO CARBONO EXPOSTO NA ECA11 C.I. SUL.

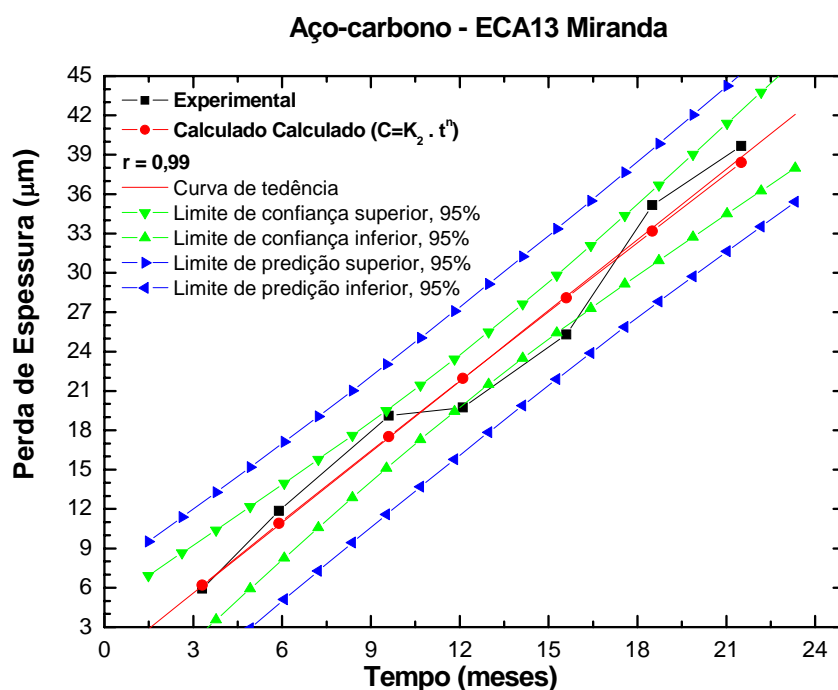


FIGURA 36 – GRÁFICO REPRESENTANDO A FUNÇÃO DOSE-RESPOSTA DESENVOLVIDA PARA O AÇO CARBONO EXPOSTO NA ECA13 MIRANDA.

Como exemplo de aplicação, uma vez que esta função é pontual, pode-se supor o desempenho quanto à corrosão de uma estrutura de aço-carbono com 3 mm ou 3000 μm de espessura exposta na região da ECA13 Miranda em 5 anos de exposição.

$$C = K_2 \cdot t^n \therefore C = (-82,4110 - 5,0674 \cdot [Cl^-] + 54,3089 \cdot [SO_2] + 5,7243 \cdot [P.S]) \cdot t^n \quad (4.5)$$

$$C = (-82,4110 - 5,0674[14,74] + 54,3089[2,11] + 5,7243[11,23]) \times (12 \times 5)^{0,9731} \quad (4.6)$$

$$C = (21,77) \times 5^{0,9731} \quad (4.7)$$

$$C \approx 105 \cdot \mu\text{m} \quad (4.8)$$

Pode-se, também, prever o tempo de duração da espessura da estrutura conforme a seguinte equação:

$$t = (C / K_2)^{1/n} \quad (4.9)$$

Como exemplo, pode-se utilizar a mesma estrutura de aço carbono com 3 mm, a qual demoraria cerca de 77,5 anos para perder a metade de sua espessura, ou seja, 1500 μm de acordo com a equação (4.9).

- **Para o cobre**

Os respectivos valores da função dose-resposta para o cobre exposto nas ECAs 11 e 13, encontram-se reunidos na

Tabela 28. Como observado, valores muito próximos dos obtidos experimentalmente foram determinados. Na Tabela 29, apresenta-se os valores da constante K' determinada em função das médias dos poluentes atmosféricos registrados para cada ECA (reunidos nas Tabelas 13 a 15, respectivamente), por meio do tratamento estatístico por correlação linear múltipla.

TABELA 28 – VALORES DA CORROSIVIDADE (K) PREVISTOS PARA O COBRE EXPOSTO POR UM ANO NAS ECAS 11 E 13. VALORES DA CONSTANTE “N” QUE EXPRESSA O EFEITO PASSIVADOR DO AMBIENTE, EM CONJUNTO COM OS DADOS EXPERIMENTAIS PARA O MESMO PERÍODO, COM RESPECTIVOS DESVIOS-PADRÃO E COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DA CURVA.

Cobre						
ECA	K	n	P(12)/μm (previsto)	Experimental μm	Desvio padrão	r
11 C.I. Sul	0,6844	0,8410	5,53	6,52	0,70	0,95
13 Miranda	0,6037	0,6157	2,79	2,88	0,06	0,97

TABELA 29 – TRATAMENTO DOS DADOS DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS POR CORRELAÇÃO LINEAR MÚLTIPLA PARA O COBRE.

ECA	Média anual (dados extraídos das Tabelas 13 a 15, segundo suas próprias unidades de medidas)						[K₁']	[K₂']	[K₃']
	[CI]	[SO₂]	[PS]	[CI]*[SO₂]	[CI]*[P.S]	[SO₂]*[P.S]			
11	24,52	5,16	6,67	126,52	163,55	34,42	5,71	5,56	5,53
13	14,74	2,11	11,23	31,10	165,53	23,70	3,06	2,82	2,78
Correlação linear (r)							0,95	1,00	0,99

Analisando-se a Tabela 29, nota-se que a expressão de K' com melhor correlação (r) é a demonstrada na equação (4.10) e, por isso, foi utilizada na predição da corrosão do cobre em função do tempo para ECAs 11 e 13, conforme a equação (4.11).

$$K_2 = 3,0029 + 0,0175 \cdot [Cl^-] + 0,6087 \cdot [SO_2] - 0,1563 \cdot [P.S] \quad (4.10)$$

$$C = K_2 \cdot t^n \therefore C = (3,0029 + 0,0175 \cdot [Cl^-] + 0,6087 \cdot [SO_2] - 0,1563 \cdot [P.S]) \cdot t^n \quad (4.11)$$

As curvas resultantes ao metal cobre, exposto em ambas as ECA's 11 e 13 encontram-se mostradas nas Figuras 36 e 37.

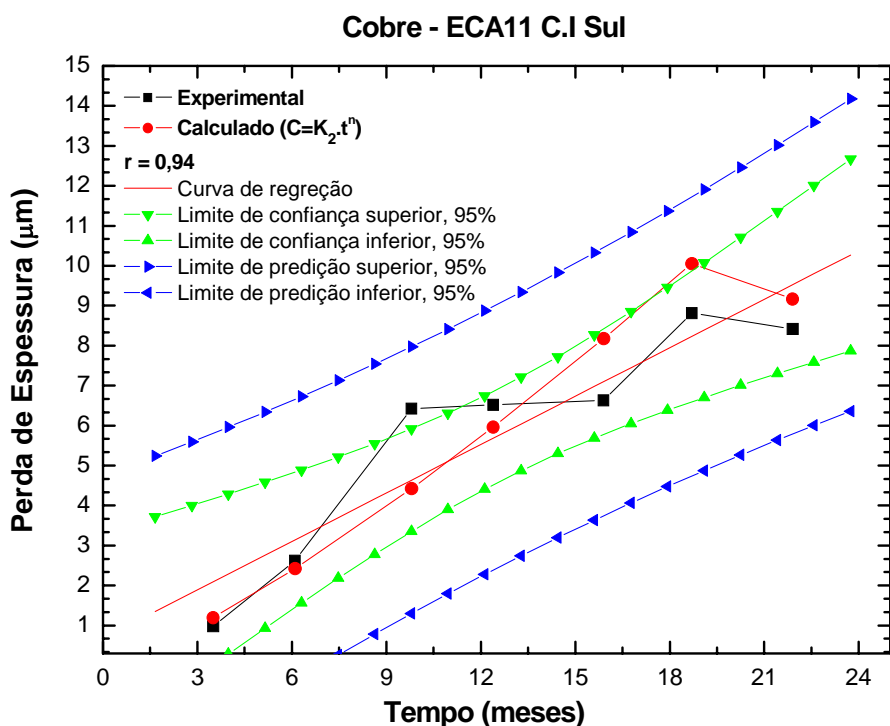


FIGURA 37 – GRÁFICO REPRESENTANDO A FUNÇÃO DOSE-RESPOSTA DESENVOLVIDA PARA O COBRE EXPOSTO NA ECA11 C.I. SUL

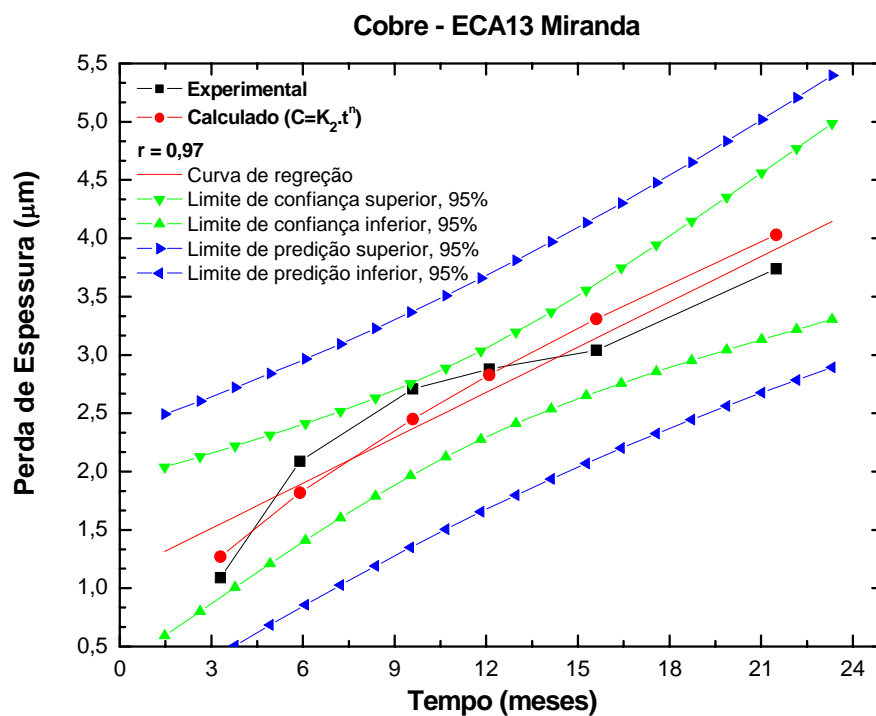


FIGURA 38 – GRÁFICO REPRESENTANDO A FUNÇÃO DOSE-RESPOSTA DESENVOLVIDA PARA O COBRE EXPOSTO NA ECA13 MIRANDA.

- **Para o alumínio**

Finalmente, para o alumínio, os respectivos valores da função dose-resposta encontram-se reunidos na Tabela 30. Como observado, valores muito próximos dos obtidos experimentalmente foram determinados. Na Tabela 31, apresenta-se os valores da constante K' determinada em função das médias dos poluentes atmosféricos registrados para cada ECA (reunidos nas Tabelas 13 a 15, respectivamente), por meio do tratamento estatístico por correlação linear múltipla.

TABELA 30 – VALORES DA CORROSIVIDADE (K) PREVISTOS PARA O ALUMÍNIO EXPOSTO POR UM ANO NAS ECAS 11 E 13. VALORES DA CONSTANTE “N” QUE EXPRESSA O EFEITO PASSIVADOR DO AMBIENTE, EM CONJUNTO COM OS DADOS EXPERIMENTAIS PARA O MESMO PERÍODO, OS RESPECTIVOS DESVIOS-PADRÃO E COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DA CURVA.

Alumínio						
ECA	K	n	P(12)/ μm (previsto)	Experimental μm	Desvio padrão	r
11 C.I Sul	0,0195	1,3241	0,52	0,52	0,00	0,99
13 Miranda	0,0104	1,0604	0,15	0,12	0,02	0,91

TABELA 31 – TRATAMENTO DOS DADOS DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS POR CORRELAÇÃO LINEAR MÚLTIPLA PARA O ALUMÍNIO.

ECA	Média anual (dados extraídos das Tabelas 13 a 15, segundo suas próprias unidades de medidas)						[K₁']	[K₂']	[K₃']
	[Cl]	[SO₂]	[P.S]	[Cl]*[SO₂]	[Cl]*[P.S]	[SO₂]*[P.S]			
11	24,52	5,16	6,67	126,52	163,55	34,42	0,52	0,52	0,48
13	14,74	2,11	11,23	31,10	165,53	23,70	0,15	0,15	0,13
Correlação linear (r)							0,99	1,00	0,99

Analisando-se a Tabela 31, nota-se que a expressão de K' com melhor correlação (r) é a demonstrada na equação (4.12) e, por isso, foi utilizada na predição da corrosão do cobre em função do tempo para ECAs 11 e 13, conforme a equação (4.13).

$$K_2 = 0,0447 \cdot [Cl^-] - 0,0702 \cdot [SO_2] - 0,0322 \cdot [P.S] \quad (4.12)$$

$$C = K_2 \cdot t^n \therefore C = (0,0447 \cdot [Cl^-] - 0,0702 \cdot [SO_2] - 0,0322 \cdot [P.S]) \cdot t^n \quad (4.13)$$

As curvas resultantes ao metal alumínio, exposto em ambas as ECAs 11 e 13 encontram-se mostradas nas Figuras 38 e 39.

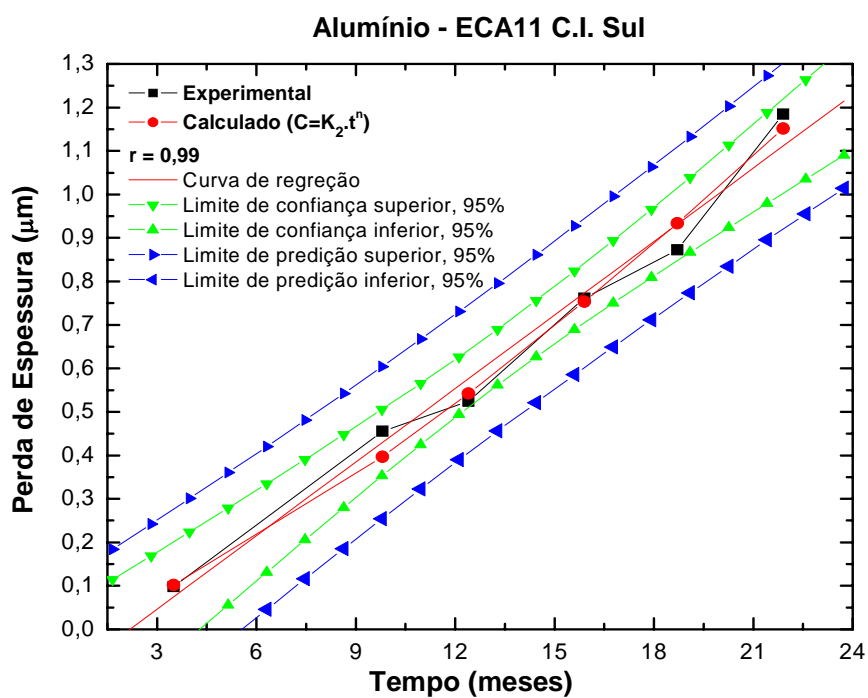


FIGURA 39 – GRÁFICO REPRESENTANDO A FUNÇÃO DOSE-RESPOSTA DESENVOLVIDA PARA O ALUMÍNIO EXPOSTO NA ECA11 C.I. SUL.

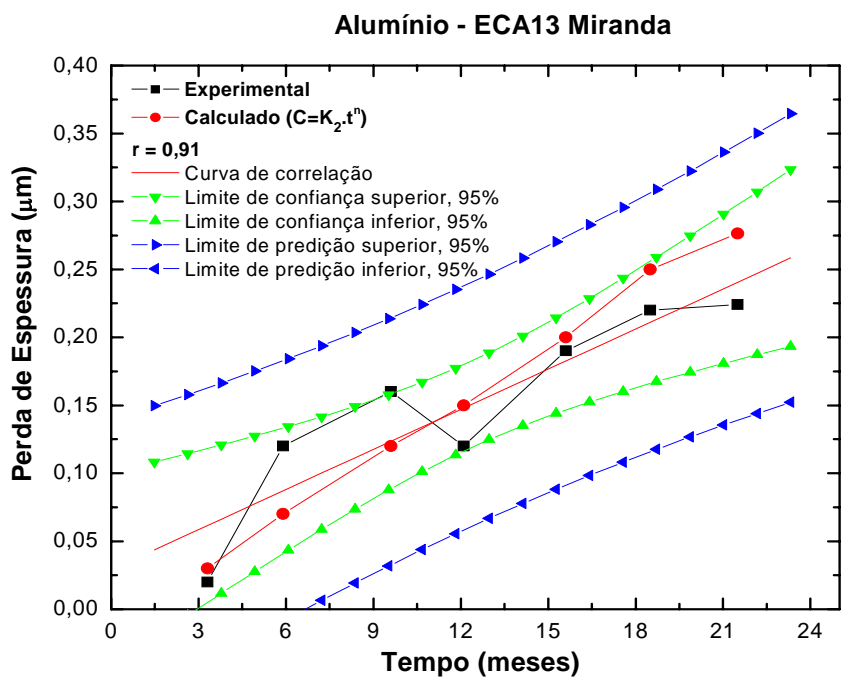


FIGURA 40 – GRÁFICO REPRESENTANDO A FUNÇÃO DOSE-RESPOSTA DESENVOLVIDA PARA O ALUMÍNIO EXPOSTO NA ECA3 MIRANDA.

- **Para o aço galvanizado**

Devido ao aumento de massa obtido para este metal exposto em ambas as ECAs 11 e 13, a função dose-resposta não foi calculada. A espessura inicial do revestimento de zinco dos CPs galvanizados (cerca de $\pm 30\mu\text{m}$) apresentou dissolução parcial com ataque localizado no substrato, ou seja, não foi suficiente para oferecer proteção catódica ao aço-carbono durante o período exposto. Houve, também, corrosão branca, aderente ao substrato e de difícil retirada, o que inferiu erros na determinação da taxa de corrosão.

4.6 MAPEAMENTO DA CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA DE SÃO LUÍS-MA

Para a elaboração dos mapas de corrosividade atmosférica foi utilizado o critério da classificação das regiões em função dos dados ambientais (meteorológicos e contaminantes) e do seu efeito sobre os materiais. Foram consideradas as médias geradas pelo monitoramento mensal de cloretos e sulfatos em cada ECA durante o período mais crítico (julho a dezembro - período de seca), e para o período mais ameno (janeiro a junho - período de chuvas). A partir destas médias foi estimada a corrosividade atmosférica para cada localidade (ECA) em períodos sazonais, e em função do tempo de superfície úmida calculado “ t_4 ”, conforme apresentado na Tabela 25. As Figuras 41 e 42 demonstram os mapas de corrosividade atmosférica para o período de chuvas e para o período de estiagem, respectivamente.

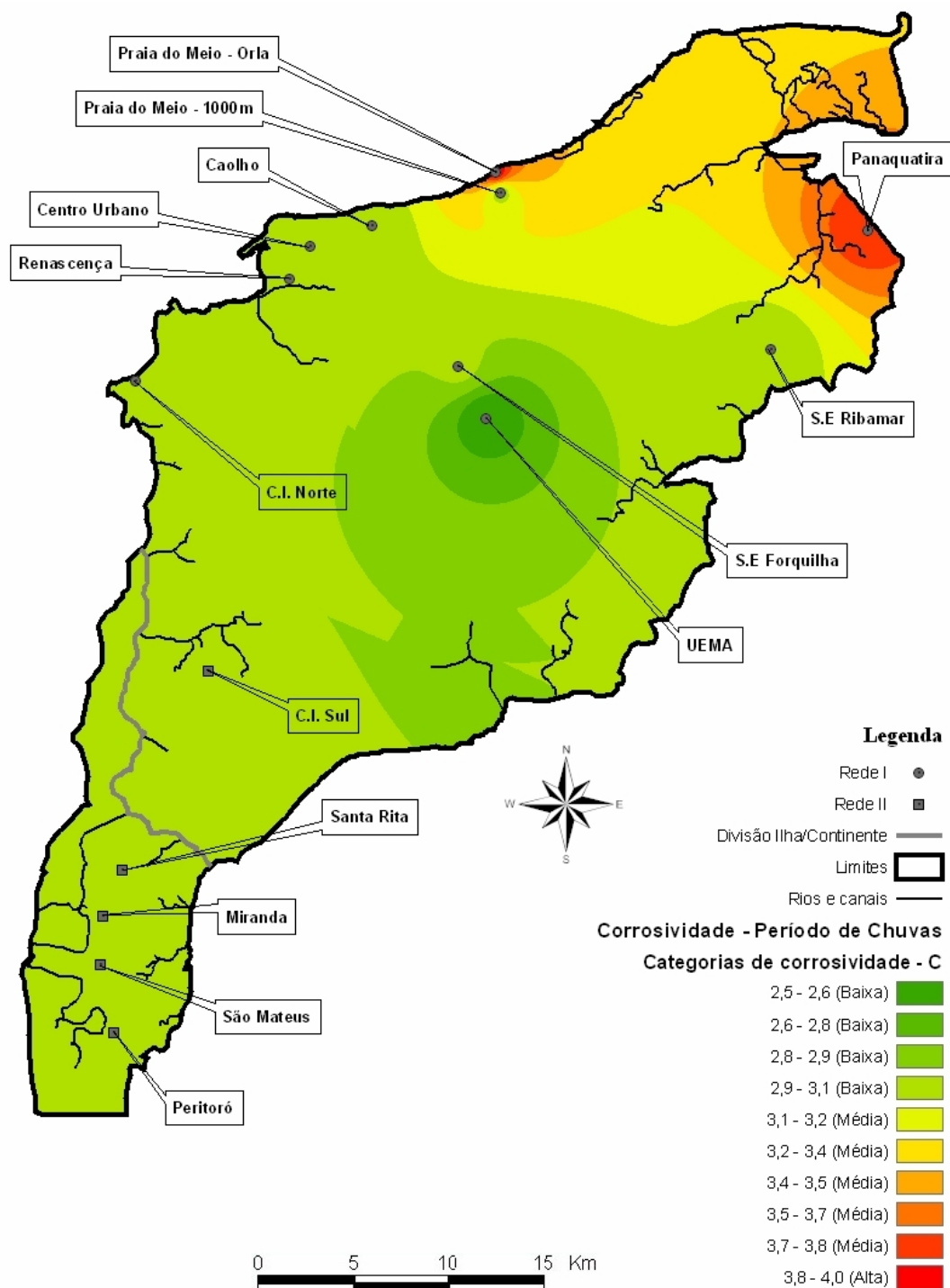


FIGURA 41 – MAPA DE CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA DA REGIÃO DE SÃO LUÍS-MA PARA O PERÍODO DE CHUVAS. OS VALORES LISTADOS ESTÃO EM ÍNDICES DE CORROSIVIDADE CONFORME NORMA ABNT 14643.

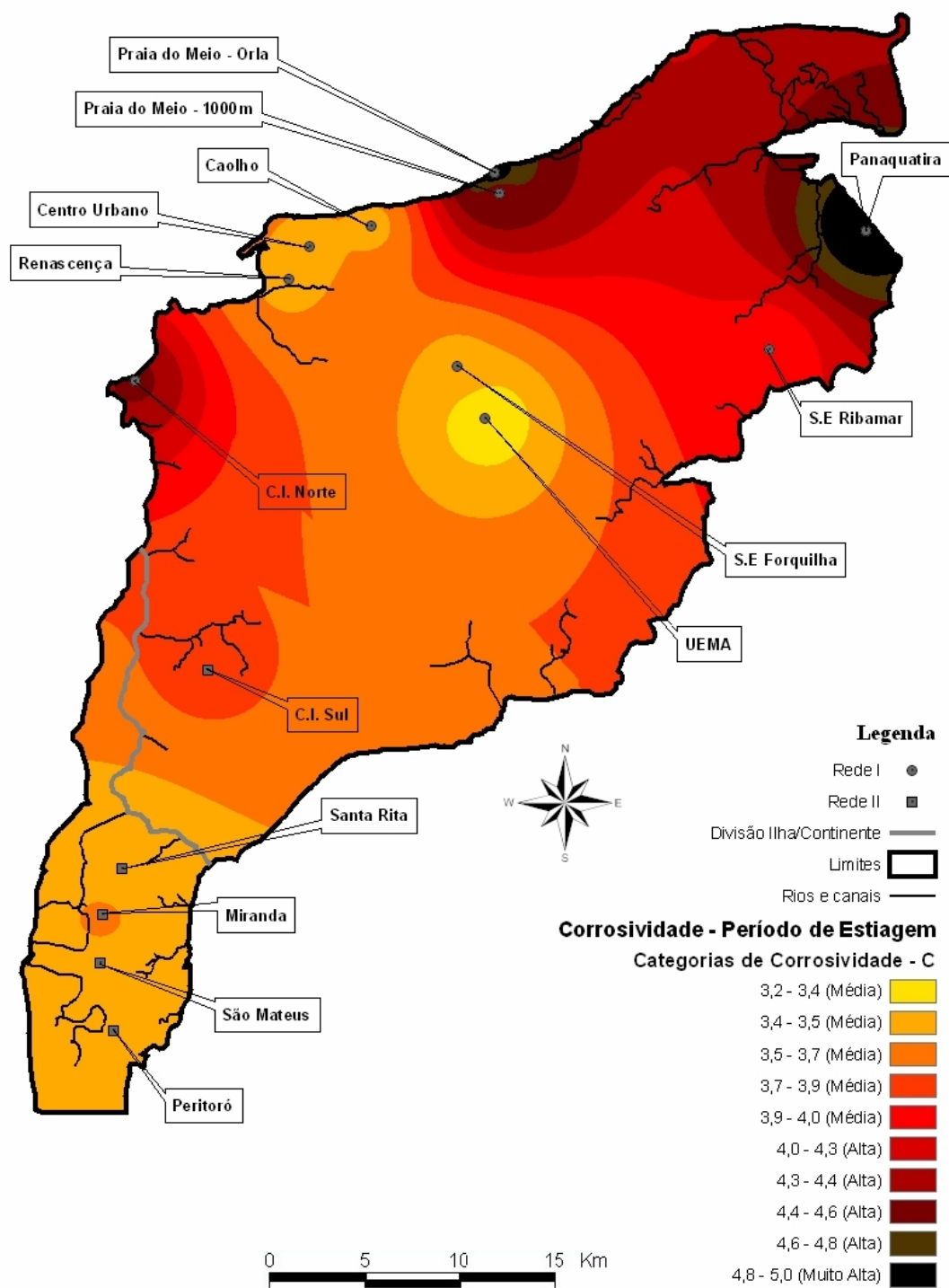


FIGURA 42 – MAPAS DE CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA DA REGIÃO DE SÃO LUÍS-MA PARA O PERÍODO DE ESTIAGEM. OS VALORES LISTADOS ESTÃO EM ÍNDICES DE CORROSIVIDADE CONFORME NORMA ABNT 14643.

5 CONCLUSÕES

O potencial corrosivo determinado pelo índice de Brooks, a partir de dados meteorológicos foi de 4,7, o qual classifica a atmosfera das regiões estudadas em São Luís-MA como agressiva e de grau de deterioração moderado com tendência a alto.

O clima da região, no período, foi controlado por massas de ar equatoriais e tropicais que caracterizaram a atmosfera local em duas estações bem definidas, a de estiagem, de julho a dezembro, e a de chuvas, de janeiro a junho, sendo classificado pela metodologia de Köppen como *Aw-tropical*. Ainda, com base nos dados climáticos, a condição apresentada durante o período de estudo, de alta umidade relativa, superior a 70%, aliada a temperaturas médias de 30 °C, resultou em um tempo de superfície úmida t_4 compreendendo 4.400 h que equivalem a 50% da fração anual, o que favorece aos processos de deterioração superficial dos metais na atmosfera.

Quanto à presença de contaminantes, os teores de cloretos foram mais expressivos do que as taxas de sulfatação, predominando o ambiente marinho. Observou-se que para as ECAs 3 e 4, a taxa de sulfatação total acompanhou a sazonalidade dos teores de cloretos, nestas ECAs os teores de sulfatos foram mais expressivos, porém, ainda considerados baixos como contaminantes na corrosão atmosférica.

Os maiores índices de partículas sedimentáveis foram registrados nas ECAs 1 e 2, ambas próximas aos complexos industriais, o que refletiu nas elevadas taxas de corrosão encontradas nessas estações.

Os CPs galvanizados das ECAs 11 e 13, cuja espessura inicial do revestimento foi de $\pm 30\mu\text{m}$, apresentaram dissolução parcial do revestimento com ataque localizado do substrato, pois a espessura da camada de revestimento de zinco inicial, não foi suficiente para oferecer proteção catódica ao aço-carbono durante o período exposto, ao contrário das ECAs 1 e 2 cuja corrosividade foi de C_1 a C_3 . Houve corrosão branca, aderente ao substrato e de difícil retirada, o que, também, inferiu

erros na determinação da taxa de corrosão.

No período analisado, a agressividade ambiental constatada para o aço carbono e para o alumínio, dada a influência da contaminação por poluentes, principalmente, os íons cloreto (Cl⁻) e as condições climáticas, resultou para atmosfera de São Luís-MA, como de alta a muito alta. Em específico, para o aço carbono, a corrosividade foi classificada de alta a muito alta para as ECAs 1, 2 e 11, e média com tendência à baixa para a ECA13, devido ao baixo teor de cloretos e sulfatos registrados.

Em inspeções realizadas na rede de distribuição de São Luís-MA observou-se corrosão por erosão nos componentes metálicos, preferencialmente, nas superfícies voltadas para a direção nordeste que é a dos ventos predominantes.

Em geral, observou-se que as condições atmosféricas das regiões analisadas em São Luís-MA, de acordo com a norma ISO 9223, resultou em uma classificação de corrosividade C₅, quanto ao grau de corrosão para o cobre, ou seja, muito alta.

Analisando o comportamento da corrosão dos metais, foi notada a tendência a inflexão da taxa de corrosão, primeiramente, para os CPs de alumínio e, posteriormente, para os CPs de cobre e aço-carbono, devido a formação de óxidos passivantes e produtos de corrosão pouco porosos e aderentes, que aumentaram a resistência à corrosão destes metais. Este é um fato relevante a ser discutido, primeiro, porque a metodologia adotada e recomendada nas normas trabalhadas e referenciadas estabelecem que, a cada período de análise, um novo CP seja retirado. Esta recomendação tem sua lógica, uma vez que se estabelece um comportamento similar ao das estruturas das redes, seja de distribuição quanto de transmissão de energia, que permanecem expostas ao intemperismo atmosférico da mesma maneira. Porém, ao se analisar os resultados com a curva de potência estabelecida por Pourbaix verificou-se a ação de agentes passivantes, dando maior peso ao fator exponencial da sua equação. Se, no caso, um único CP fosse analisado ao longo do período, a camada de óxido superficial seria de tempos em tempos retirada quando da análise de perda de massa ou

de espessura, adequando o resultado ao comportamento potencial verificado por Pourbaix. Também, pelas análises microscópicas, evidenciou-se a presença de pites em CPs, de alumínio, o que agrava o aspecto da corrosão das estruturas.

Na função dose-resposta, ou seja, no trabalho estatístico para a interpretação do fenômeno da corrosão atmosférica dos metais aço-carbono, cobre e alumínio, foram obtidos, inicialmente, 4 parâmetros para a predição da taxa de corrosão para as duas ECAs estudadas, ambas com bom coeficiente de correlação. O erro no período de análise foi minimizado a partir do uso de pesos específicos aos poluentes detectados localmente (cloretos, sulfatos e partículas sedimentáveis) e que foram introduzidos na determinação dos parâmetros K da equação de Pourbaix.

Estes dados podem ser utilizados nas ECAs estudadas e desde que se trabalhe com os mesmos materiais metálicos e condições ambientais similares ao do período analisado. Mesmo assim, o valor resultante é estimativo e está condicionado ao erro inerente da predição.

O mapa da corrosividade atmosférica da região de São Luís-MA, demonstra que as regiões mais agressivas, ou seja, com índice de corrosividade C_5 de acordo com a classificação dada pela norma ISO 9223⁷, são as ECAs 3, Praia do Meio, orla, e a ECA 4, Panaquatira, evidenciando uma maior influência de íons Cl^- sobre esta classificação. Cabe ressaltar que na região de Panaquatira, deveria haver mais estações de poluentes atmosféricos para melhor visualizar o grau de agressividade local, segundo o gradiente de tonalidade apresentado pela concentração de cloreto. Nota-se que as estações mais centrais não são tão agressivas devido à menor taxa de deposição de cloretos que diminui gradativamente com a distância da orla, como é o caso das ECAs 7 e 9 para área ao norte e ECAs de 11 a 15 para a área ao sul.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os dados não foram suficientes para uma caracterização mais apurada, no sentido de classificar a corrosividade atmosférica e mapear a região de São Luís, MA, quanto aos teores de contaminantes, por isso, é recomendado ampliar o número de estações de coleta de poluentes em período de análise sazonal similar ou maior.

Observamos, que o índice de particulados, em conjunto com os teores de cloretos e a taxa de sulfatação, tem grande influência na predição da perda de espessura por corrosão. Sendo assim, para um próximo estudo, aconselha-se instalar módulos de coleta de partículas sedimentáveis em todas as estações de regiões costeiras como São Luís-MA.

Como comparação, a predição da perda de espessura ou taxa de corrosão, deve ser por outro modelo matemático, como o de redes neurais artificiais. Assim pode-se comparar os resultados com as funções dose-resposta desenvolvidas.

Em um estudo mais específico, recomenda-se analisar qualitativamente e quantitativamente a composição química dos materiais particulados em regiões próximas a complexos industriais. Isto se faz necessário para concretizar a hipótese de corrosão galvânica causada por pares bimetálicos, como provavelmente têm-se na ECA1 para o alumínio, pela provável presença de particulados de ferro e na ECA11 pela provável presença de particulados de alumina e alumínio.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LORA E. S.; Prevenção e controle da poluição nos setores energéticos, industrial e de transporte. ANEEL: Brasília-DF, 2000, 503 p.
2. VIANA R. O.; O programa de corrosão atmosférica desenvolvido pelo CENPES. Boletim técnico PETROBRAS, V. 23, n. 1, p. 39-47, 1980.
3. GENTIL, V.; Corrosão. 4ª ed., LTC-Livros Técnicos e Científicos S.A.: Rio de Janeiro, 2003, 341 p.
4. 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, 1998, 816 p.
5. SICA, Y. C.; KENNY, E. D.; CRUZ, O. M.; SILVA, J. M.; RAVAGLIO, M.; MENDES, P. R.; MENDES J.C. Desenvolvimento de metodologia para monitoramento do grau de poluição nos alimentadores de 13,8 kV e 69 kV da ilha de São Luís. Curitiba: LACTEC, Relatório técnico, 2005, 98 p.
6. BARTON, K. Protection Against Atmospheric Corrosion. Theories and Methods, Translation: Jonh R. Duncan, Nottingham University, Ed John Wiley & Sons, 1976.
7. ULLER, L.; MORCILLO, M.; Mapa iberoamericano de corrosividade atmosférica (MICAT). Anais de corrosão. XVII Congresso Brasileiro de Corrosão – ABRACO, Anais de congresso, T-47, p. 462-470, 1993.
8. RODRÍGUEZ, J. J. S.; HERNÁNDEZ, F. X. S.; GONZÁLEZ, J. E. G. The effect of environmental and meteorological variables on atmospheric corrosion of carbon steel, cooper, zinc and aluminium in a limited geographic zone with different types of environment. Corrosion Science (In Press), V. 44, p. 0-0, 2002.
9. RODRÍGUEZ, J. J. S.; HERNÁNDEZ, F. J. S.; GONZÁLEZ, J. E. G. Mathematical and electrochemical characterization of the layer of corrosion products on carbon steel in various environments. Corrosion Science, V. 44, p. 2597-2610, 2002.
10. LEUENBERGER-MINGER, A. U.; BUCHMANN. B.; FALLER. M.; RICHNER. P.; ZÖBELI. M. Dose – response functions for weathering steel, copper and zinc obtained from a four-year expnure programme in Switzerland. Corrosion Scince, V. 44, p. 675-687, 2002.

11. FELIU, S.; MORCILLO, M.; FELIU, S. JR.. The prediction of atmospheric corrosion from meteorological and pollution parameters-II. Long-term forecasts. *Corrosion Science*, V. 34, p. 415-422, 1993.
12. KUCERA, V. Dose-response functions as a basic for assessment of acceptable levels. Swedish Corrosion Institute, Kraeftriket 23, SE - 104 05, November 2002 Stockholm, Sweden.
13. JONES, D. A.; Principles and Prevention of Corrosion, 2^a ed., Department of Chemical and Metallurgical Engineering, University of Nevada, Reno, 1996, 600p.
14. MUNGER, C.G.; Corrosion prevention by protective coatings. National Association of Corrosion Engineers, 1984, 512p.
15. UHLIG, H. H. Corrosion y control de corrosion. Bilbao: Urmo, 1975. 393 p.
16. Banco central do Brasil. Indicadores econômicos consolidados. Disponível em: <http://www.bcb.gov.br/pec/indeco/Port/ie6-16.xls>, acesso em: 25/01/2006.
17. FELIÚ, S.; MORCILLO, M.; Corrosión y protección de los metales en la atmósfera. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Ediciones Bellaterra S. A.: Madrid, 1982, 246 p.
18. RAMANATHAN, L. V.; Corrosão e seu controle, Hemus editora LTDA: São Paulo, 1988, 339 p.
19. VERA, R.; ROSALES, B. M.; TAPIA, C. Effect of the exposure angle in the corrosion rate of plane carbon steel in a marine atmosphere. *Corrosion Science*, V. 45, p. 321-337, 2003.
20. RODRÍGUEZ, J. J. S.; HERNÁNDEZ, F. J. S.; GONZÁLEZ, J. E. G. XRD and SEM studies of the layer of corrosion products for carbon steel in various different environment in the province of las palmas (The canary islands, spain). *Corrosion Science*, V. 44, p. 2425-2438, 2002.
21. OH, S. J.; COOK, D. C.; TOWNSEND, H. E. Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments. *Corrosion Science*, V. 41, p. 1687-1702, 1999.
22. CORVO, F.; BETANCOURT, N.; MENDOZA, A. The influence of airborne salinity on the atmospheric corrosion of steel. *Corrosion Science*, V. 37, n. 12 12, p. 1889-1901, 1995.

23. VERGÉS, G. R.; Estudo do desempenho de sistemas de pintura para materiais das redes de distribuição de energia elétrica situadas em regiões litorâneas. Curitiba, 2005. 213 p. Dissertação (mestrado) – PIPE, Universidade Federal do Paraná.
24. TOMASHOV, N. D.; Theory of corrosion and protection of metals. MacMillan Co.: Nova York, 1966, 367 p.
25. ARAÚJO, M. M.; FRAGATA, F. L.; Estudos de corrosão atmosférica no Brasil. Anais de corrosão. XVII Congresso Brasileiro de Corrosão – ABRACO, Anais de congresso, T-46, p. 447-460, 1993.
26. XU, N. ; ZHAO, L.; DING, C.; ZHANG, C.; LI, R.; ZHONG, Q. Laboratory observation of dew formation at an early stage of atmospheric corrosion of metals. Corrosion Science, V. 44, p. 163-170, 2002.
27. KENNY, E. D.; PORTELA, K. F.; SILVA, J. M.; D’ALKAINE, C. V.; Exposição de materiais metálicos em atmosferas no Paraná – parte I – dois anos de experiência. XVII Congresso Brasileiro de Corrosão – ABRACO, Anais de congresso, T-48, p. 471-483, 1993.
28. MENDOZA, A. R.; CORVO, F. Outdoor and indoor atmospheric corrosion of carbon steel. Corrosion Science, V. 41, p. 75-86, 1999.
29. D’ALKAINE, C.V.; CUNHA, M.R.; MIELE, A.C.; AZARITE, J.E. Conclusões e perspectivas sobre a corrosão de linhas telefônicas aéreas no Brasil. Anais do I Simpósio Internacional sobre novas tecnologias em redes telefônicas, v.1, p. 73-79, 1985.
30. ROBERGE, P. R.; KLASSEN, R. D.; HABERRECHT, P. D. Atmospheric corrosivity modeling - a review. Materials & Design, V. 23, p. 321-330, 2002.
31. MORCILLO, M.; CHICO, B.; MARIACA, L.; OTERO, E. Salinity in marine atmospheric corrosion: Its dependence on the wind regime existing in the site. Corrosion Science, V. 42, p. 91-104, 2000.
32. MENDOZA, A. R.; CORVO, F. Outdoor and indoor atmospheric corrosion of non-ferrous metals. Corrosion Science, V. 42, p. 1123-1147, 2000.
33. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 1141 – 90: standard specification for substitute ocean water. Philadelphia, 1990, 6p.
34. DAVIS, J.R.; et al. ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMITEE: Metals Handbook, v. 13 (Corrosion), Tenth edition, 1990.

35. ROSALES, M. R.; Mapa tentativo de corrosividad de atmosferas de Argentina. Anais de corrosão. XVII Congresso Brasileiro de Corrosão – ABRACO, Anais de congresso, T-38, p. 371-381, 1993.
36. LIBOS, C. M. I. P.; Ph.D. Tese, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2002.
37. XAVIER, S. J.; A Estrutura Lógica de Análise e Integração, Apostila do CEGEOP – Curso de Especialização em Geoprocessamento, Geografia, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 1999.
38. PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. Manual de engenharia química. Tradução: Horácio Macedo; Luiza M. Barboza e Paulo Emídio de F. Barbosa. 5ª ed, Guanabara dois S.A.: Rio de Janeiro, 1980, cap. 3, p. 50.
39. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6211: determinação de cloretos na atmosfera pelo método da vela úmida. Rio de Janeiro, 2001, 6 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, 2002, 7 p.
41. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 1739: Standard test method for collection and measurement of dustfall (Settleable Particulate Matter). Philadelphia, 1994, 4 p.
42. 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. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G 1-90: Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. 1990, 7 p.
45. INTERNATIONAL ORGANIZATION OF STANDARDIZATION. ISO 9223: corrosion of metal and alloys - classification of corrosivity of atmospheres. Genebra, 1992, 18 p.

46. INTERNATIONAL ORGANIZATION OF STANDARDIZATION. ISO 9224: corrosion of metal and alloys – guiding values for the corrosivity categories. Genebra, 1992, 5 p.
47. INTERNATIONAL ORGANIZATION OF STANDARDIZATION. ISO 9225: corrosion of metal and alloys - corrosivity of atmospheres - methods of measurement of pollution. Genebra, 1992, 10 p.
48. INTERNATIONAL ORGANIZATION OF STANDARDIZATION. ISO 9226: corrosion of metal and alloys - corrosivity of atmospheres - determination of corrosion rate of standard specimens for the evaluation of corrosivity. Genebra, 1992, 4 p.
49. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14643: corrosão atmosférica – classificação da corrosividade de atmosferas. Rio de Janeiro, 2001, 11 p.
50. LEUENBERGER-MINGER, A. U.; BUCHMANN, B.; FALLER, M.; RICHNER, P.; ZÖBELI, M.; 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.
51. ESMANHOTO, E. J.; KENNY, E. D. Tratamento estatístico do desempenho de materiais metálicos no estado do Paraná. XVII Congresso Brasileiro de Corrosão – ABRACO, Anais de congresso, T-23, p. 283-296, 1993.
52. POURBAIX, M. International cooperation in the prevention of corrosion of materials. In: IX International Congress of metallic Corrosion. Florença, Itália. Anais. 1990.
53. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G 101-97: Estimating the atmospheric corrosion resistance of low-alloy steels. 1997, 6 p.
54. HOFFMAN, L. D.; Um curso moderno e suas aplicações. Vol 02, LTC – Livros técnicos e científicos, editora LTDA: Rio de Janeiro, 1990, 308 p.
55. SPIEGEL, M. R.; SCHILLER, J.; SRINIVASAN, R. A.; Teoria e problemas de probabilidade e estatística. Coleção Schaum, 2ª edição, Ed. Bookman: Porto Alegre, 2004.

56. SANTOS, L. K. S.; Treinamento em ArcView GIS 8.3 básico. Curitiba 2005, 141 p. Apostila do Curso de Especialização em Geoprocessamento – Universidade Federal do Paraná, CIEG – Centro integrado de estudos em geoprocessamento.
57. MENDES, Wellington da Silva, SILVA, Antonio Augusto Moura da, TROVAO, José de Ribamar et al. Expansão espacial da leishmaniose visceral americana em São Luis, Maranhão, Brasil. Rev. Soc. Bras. Med. Trop., maio/jun. 2002, vol.35, no.3, p.227-231. ISSN 0037-8682.
58. COELHO, M. A.; Geografia Geral: O espaço natural e sócio-econômico. 3ª Ed., Editora Moderna LTDA: São Paulo, 1996, 320 p.
59. Centro de previsão de tempo e clima, CPTEC. Disponível em <http://www.cptec.inpe.br>, acessada em Setembro de 2005.
60. SICA, Y. C.; PORTELLA, K. F.; LACERDA, L. A.; SILVA, J. M.; LAZARIS, J.; KENNY, E. D.; Pesquisa e desenvolvimento de metodologias para minimizar o impacto da corrosividade em LT's. Curitiba: LACTEC, Relatório técnico, 2006, 86p.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)