

## 11. Corrosão atmosférica

A corrosão atmosférica ocorre quando o material suscetível a esse tipo de degradação fica exposto em atmosfera corrosiva para o material. A corrosão atmosférica não se limita somente a materiais expostos em ambientes atmosféricos externos (ao ar livre), mas também ocorre em materiais que ficam em ambientes cobertos ou ambientes fechados, protegidos das intempéries.

No caso de materiais metálicos, a situação crítica é quando há formação de eletrólito corrosivo na superfície do material. A formação de eletrólito pode ocorrer em locais específicos ou sobre toda a superfície exposta do material. O eletrólito apresenta baixa espessura e fica constantemente em contato com o ar atmosférico. Essas condições favorecem a aeração do eletrólito e o transporte de oxigênio até a superfície do material, criando condições favoráveis para a corrosão de materiais metálicos.

Tendo em vista que um determinado eletrólito pode ser corrosivo para um material e não corrosivo para outro, para a corrosão se manifestar em um material é necessário que o eletrólito formado seja corrosivo. Chama-se de corrosividade do meio a capacidade que o meio tem de causar corrosão no material. Portanto, a corrosividade do meio depende do material e do meio. No caso da corrosão atmosférica, as condições ambientais onde o material se encontra é que determina o grau de corrosividade do meio para o material exposto. Portanto, a corrosividade da atmosfera ou do eletrólito que se forma sobre a superfície de um material exposto ao ar livre depende do material e das condições climáticas e atmosféricas onde o material se encontra.

Uma das principais preocupações com a corrosão atmosférica está na acidez dos poluentes atmosféricos. A grande maioria dos poluentes gasosos lançados na atmosfera são precursores de substâncias ácidas solúveis em água. As substâncias ácidas diminuem o pH do eletrólito formado na superfície dos materiais, favorecendo o ataque corrosivo. As chuvas ácidas podem remover parcialmente ou totalmente os produtos de corrosão depositados, favorecendo a corrosão atmosférica dos materiais metálicos. As chuvas ácidas também atacam outros materiais, principalmente materiais contendo ou formados por compostos básicos tais como materiais cimentícios de construção e materiais calcários.

### 11.1. Tipos de atmosferas

As atmosferas podem ser divididas em atmosferas internas e externas. As atmosferas internas são aquelas contidas no interior de ambientes fechados. As atmosferas internas necessitam particularmente de atenção em lugares tais como bibliotecas e museus por causa da necessidade de conservação de obras literárias e de obras de arte. Muitas obras de arte são de metais ou de materiais calcários e podem sofrer alterações do estado de superfície por causa do meio. Outro exemplo de atmosferas internas que necessitam de atenção são as atmosferas de depósitos fechados de materiais metálicos do setor industrial. O meio atmosférico pode causar sérios danos e até mesmo inutilizar materiais quando não há controle da umidade relativa do ar ambiente, dependendo do material metálico, do clima da região e do tempo de estocagem.

A corrosividade atmosférica está diretamente relacionada com os poluentes oriundos da

superfície terrestre. Os poluentes atmosféricos corrosivos se concentram nas áreas urbanas e industriais, por causa da atividade humana moderna, e nas áreas próximas do mar, por causa dos aerossóis marinhos contendo principalmente sais de cloretos (suspensão aérea de gotículas ou cristais salinos). Sendo assim, as atmosferas naturais externas (ao ar livre) que envolvem a superfície terrestre normalmente são classificadas nos seguintes tipos:

**Atmosferas marinhas** – Compreende as atmosferas das áreas terrestres próximas do mar, habitadas ou não, e a atmosfera acima do nível da água do mar.

**Atmosferas rurais** – são atmosferas de áreas rurais e de pequenas cidades, situadas fora das áreas de atmosferas marinhas. Os principais poluentes presentes na atmosfera são basicamente compostos de enxofre, de nitrogênio e de dióxido de carbono, provenientes basicamente da queima de biomassa e de combustíveis fósseis resultantes da atividade humana.

Tendo em vista que os poluentes podem ser transportados a longas distâncias pelos ventos, as atmosferas rurais podem ser contaminadas por atmosferas marinhas, urbanas e/ou industriais. Em áreas rurais não muito distantes do mar ou de cidades densamente povoadas a contaminação é maior. Em locais mais distantes ela é menor ou desprezível.

A amônia, resultante da decomposição biológica de fertilizantes e de plantas contendo nitrogênio, ou de dejetos da criação animal, também pode estar presente em determinados meios atmosféricos rurais. As regiões desérticas e geladas situadas fora das áreas de atmosferas marinhas podem ser consideradas como casos extremos de atmosferas rurais.

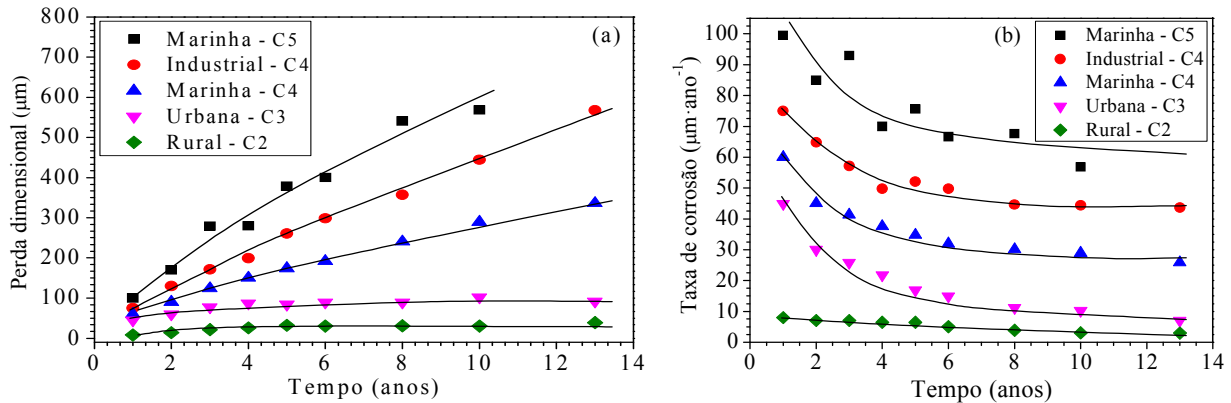
**Atmosferas urbanas** – são atmosferas de áreas urbanas densamente habitadas, situadas fora das áreas de atmosferas marinhas e das áreas de atmosferas industriais. Os principais poluentes são os óxidos de enxofre, de carbono, de nitrogênio e particulados provenientes da queima de biomassa e de combustíveis fósseis resultantes da atividade humana urbana. Pequenas emissões atmosféricas de poluentes industriais em áreas urbanas também fazem parte de atmosferas urbanas.

São basicamente os mesmos poluentes de atmosferas rurais, mas em maiores concentrações. A taxa de deposição de compostos de enxofre em atmosferas urbanas varia muito com as estações do ano por causa das condições climáticas de cada estação.

**Atmosferas industriais** – atmosferas muito poluídas por emissões de poluentes industriais. Os maiores poluentes são os compostos de enxofre, de carbono, de nitrogênio, cloretos, nitratos, fosfatos e particulados.

A queima de combustíveis fósseis é a principal fonte de poluentes corrosivos antropogênicos lançados na atmosfera. Os países que assinaram o protocolo de Kioto se comprometeram a reduzir os gases de efeito estufa. Um dos principais gases de efeito estufa é o CO<sub>2</sub>, que é proveniente, principalmente, da combustão de combustíveis fósseis. Os resultados dos estudos realizados mostraram que a concentração de dióxido de enxofre e de dióxido de nitrogênio na atmosfera diminuiu em muitas cidades de países da Europa depois do tratado de Kioto [1].

A Figura 11.1 mostra a perda dimensional e a taxa média de corrosão de um aço baixa liga (aço patinável) em função do tempo de exposição em diferentes tipos de atmosferas [2]. As amostras retangulares (chapas) ficaram expostas com inclinação de  $45^\circ$  com relação ao plano horizontal do solo. Os dados ambientais dos locais de ensaio constam na Tabela 11.8, onde  $\text{SO}_2$  representa a taxa de deposição de compostos de enxofre.



**Figura 11.1.** Perda dimensional (a) e taxa média de corrosão (b) de um aço patinável em função do tempo de exposição em diferentes atmosferas conforme Tabela 11.8. A concentração, em massa, dos elementos de liga do aço patinável é a seguinte: 0,44% C, 0,40% Mn, 0,018% S, < 0,22% P, < 0,05% Si, < 0,1% Cr, < 0,1% Ni, < 0,1% Mo e < 0,05% Cu [2].

A perda dimensional foi determinada por meio da Equação 8.6 (Figura 11.1a) e a taxa média de corrosão de cada ponto experimental foi calculada com a Equação 8.7 (Figura 11.1b). A corrosividade das atmosferas foi classificada pela perda dimensional acumulada em um ano de exposição do aço patinável com base nas categorias de corrosividade de atmosferas para o aço-carbono da Tabela 11.5 (veja na subseção 11.2.6).

Pode-se observar na Figura 11.1a que a perda dimensional aumenta com o grau de corrosividade de cada atmosfera para os mesmos tempos de exposição. A atmosfera industrial e a marinha (a menos agressiva) apresentam a mesma categoria de corrosividade (C4), mas a taxa média de corrosão foi maior em atmosfera industrial por causa da maior concentração de poluentes na atmosfera industrial, mesmo tendo um tempo de superfície úmida ( $\tau$ ) menor, conforme mostra a Tabela 11.8.

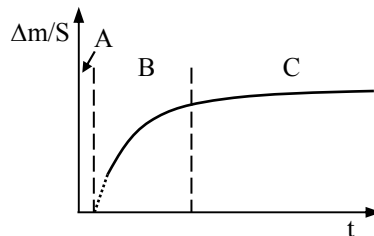
A perda dimensional ( $\Delta m/SD$ ) aumenta com o tempo com  $n$  entre 0 e 1 na Equação 11.29 em cada tipo de atmosfera (veja nas subseções 11.2.8 e 11.4.1). O valor do expoente  $n$  da Equação 11.29 para cada curva experimental da Figura 11.1a consta na Figura 11.13. Em atmosfera rural ou urbana o aço patinável tem boa resistência à corrosão após aproximadamente 4,5 anos de exposição, pois apresenta baixos valores de  $n$ . Para  $n \leq 0,5$  os produtos de corrosão são aderentes e cobrem completamente o material, sendo que a corrosão é controlada pelo transporte de massa das espécies químicas através do filme de produtos de corrosão. Para  $n > 0,5$  os produtos de corrosão formados sobre o aço não são protetores e a perda de massa é maior.

A corrosão atmosférica de materiais metálicos que formam filmes contínuos protetores de produtos de corrosão, para período de ensaios de longa duração, pode ser dividida em três

estágios conforme mostra a Figura 11.2:

**1. Estágio A** – corresponde ao tempo de início do ataque corrosivo. Ele inclui o tempo de superfície seca mais o tempo de superfície úmida (tempo de incubação) necessário para o início do ataque corrosivo. O tempo de início do ataque corrosivo depende das condições climáticas, do material e dos tipos e concentrações dos poluentes atmosféricos. O estágio A mostrado na Figura 11.2 termina a partir do momento que começa o ataque corrosivo.

**2. Estágio B** – começa a partir do momento que a perda de massa começa a aumentar. O início da curva com linha contínua na Figura 11.2 corresponde a uma perda de massa média, mensurável por gravimetria, das amostras retiradas no primeiro tempo de ensaio. Portanto, a linha pontilhada, antes do início da curva com linha contínua na Figura 11.2, corresponde ao intervalo de tempo entre o início do ataque corrosivo e o tempo do primeiro ponto experimental de perda de massa média, mensurável por gravimetria.



**Figura 11.2.** Gráfico ilustrativo da perda de massa por unidade de área ( $\Delta m/S$ ) em função do tempo de exposição ( $t$ ) ao ar atmosférico de materiais que formam filmes protetores de produtos de corrosão para período de ensaios de longa duração.

A perda de massa por unidade de área ( $\Delta m/S$ ) aumenta com o tempo de exposição ( $t$ ) com  $n \leq 0,5$  na Equação 11.29 por causa do crescimento generalizado dos produtos de corrosão protetores. Em determinados sistemas material-meio, produtos de corrosão transitórios, formados no início do processo de corrosão, podem se transformar em fases mais estáveis durante o estágio B.

**3. Estágio C** – depois de um determinado tempo (normalmente anos), a linha de tendência dos pontos experimentais no gráfico de perda de massa por unidade de área em função do tempo tende a um patamar para materiais com filmes protetores – a perda de massa por unidade de área em função do tempo entra em estado estacionário (ou regime permanente). A corrosão do aço patinável da Figura 11.1 leva aproximadamente 4,5 anos para entrar em estado estacionário em atmosfera rural ou urbana. A transição é marcada pela mudança de inclinação da reta dos pontos experimentais no gráfico da Figura 11.13.

## 11.2. Corrosividade de atmosferas

Chama-se de corrosividade da atmosfera a capacidade que a atmosfera tem de causar

corrosão em um determinado material. Portanto, para classificar a corrosividade de uma atmosfera para um determinado material é necessário quantificar a taxa de corrosão do material na atmosfera e os parâmetros atmosféricos e climáticos que tem influência significativa na corrosão atmosférica do material.

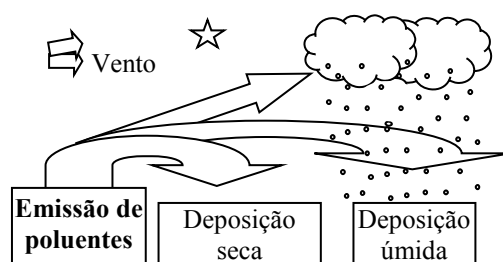
### 11.2.1. Principais substâncias atmosféricas para a corrosão de materiais metálicos

A camada da atmosfera que fica em contato com a superfície terrestre é chamada de troposfera. O ar puro da troposfera contém aproximadamente 21% em volume de oxigênio ( $O_2$ ), 0,04% em volume de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e 1% em volume de vapor de água no nível do mar [3]. A água é muito importante na corrosão atmosférica porque ela é um solvente e a responsável pela formação de eletrólitos na superfície dos materiais. O oxigênio é o responsável pela reação catódica de corrosão de materiais metálicos em meios aquosos aerados para pH acima de aproximadamente 4, e o dióxido de carbono é solúvel em água e contribui na acidificação dos eletrólitos aquosos depositados na superfície metálica.

O ar limpo da troposfera também contém traços (da ordem do ppmv – parte por milhão em volume) de gases raros inertes e de vários outros gases de origem natural e antropogênica (proveniente da atividade humana). O ar da troposfera está em constante processo de contaminação e limpeza. A qualidade do ar atmosférico depende do tipo e do volume de poluentes lançados e da capacidade da natureza em dispersar, transformar e remover os poluentes.

Os poluentes/contaminantes atmosféricos são constituídos por microrganismos e por substâncias orgânicas e/ou inorgânicas que podem estar no estado sólido, líquido ou gasoso. Do ponto de vista da corrosão pode-se classificar os poluentes atmosféricos em: gases, vapores, substâncias sólidas e substâncias líquidas.

Os poluentes lançados na atmosfera são chamados de poluentes primários e os poluentes que se formam na atmosfera são chamados de poluentes secundários. Os poluentes podem ser removidos da atmosfera por deposição úmida ou por deposição seca. Chama-se de deposição úmida quando os poluentes são removidos pela água da chuva, neve, névoa/nevoeiro ou granizo, e de deposição seca quando os poluentes são removidos naturalmente sem depender de um meio úmido (Figura 11.3).



**Figura 11.3.** Deposição seca ou úmida de poluentes atmosféricos de origem natural e/ou antropogênica.

A atmosfera contém agentes que podem transformar parcialmente ou totalmente uma substância primária antes de sua deposição. Os dois principais agentes são o ozônio ( $O_3$ ) e o radical hidroxila ( $\bullet OH$ ) [4]. A fotodissociação do ozônio pela radiação ultravioleta (UV), com comprimento de onda ( $\lambda$ ) inferior a 310 nm, resulta na formação de oxigênio gasoso e de átomos de oxigênio eletronicamente excitados (ativados), aqui representados por um asterisco (\*), com nível de ativação  $^1D$  [4]:



A reação dos átomos de oxigênio ativados ( $O^*$ ) com moléculas de água presentes na atmosfera produz radicais hidroxila [4].



Uma parte dos radicais hidroxila formados na Reação 11.2 reage com os poluentes lançados na atmosfera e a outra parte é consumida por moléculas de hidrocarbonetos, resultando na formação de radicais hidroperoxila ( $HO_2^\bullet$ ) como produto final. Em seguida, a reação radical-radical de  $HO_2^\bullet$  forma peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e oxigênio gasoso ( $O_2$ ) [4]:



O peróxido de hidrogênio é muito solúvel em água e pode se decompor em  $H_2O + \frac{1}{2}O_2$ . Sua decomposição em água é conhecida como água oxigenada.

#### 11.2.1.1. Dióxido de enxofre ( $SO_2$ )

O principal poluente gasoso responsável pela corrosão atmosférica de materiais metálicos é o dióxido de enxofre ( $SO_2$ ), proveniente principalmente da queima de combustíveis fósseis (carvão, gás natural e derivados de petróleo contendo enxofre). O dióxido de enxofre é um dos principais gases emitidos durante as erupções vulcânicas.

O dióxido de enxofre pode reagir com radicais hidroxila, formados na Reação 11.2, provocando reações em cascata com o oxigênio e com a água [4]:



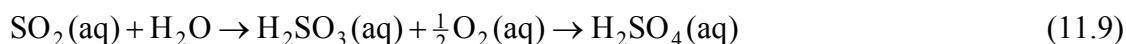
O  $SO_3$  é um composto de enxofre que também pode se formar na saída dos gases de

combustão pela reação entre o  $\text{SO}_2$  e o  $\text{O}_2$ , e formar  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em presença de  $\text{H}_2\text{O}$ :



O  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dissolvido na água forma uma solução aquosa de ácido sulfúrico. O  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é uma substância corrosiva em potencial, pois apresenta alto grau de ionização em água. As Reações 11.6 e 11.8 mostram que uma solução aquosa de ácido sulfúrico pode se formar pela dissolução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em água, ou pela dissolução de  $\text{SO}_3$  em água seguida de reação com a água.

Uma solução aquosa de ácido sulfúrico também pode se formar pela dissolução de  $\text{SO}_2$  em um meio aquoso (aq) aerado de acordo com as seguintes reações em cadeia:



A dissolução de  $\text{SO}_2$  em água deaerada provoca a hidrólise da água, resultando na diminuição do pH de acordo com as seguintes reações [4]:



O  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na forma de vapor pode reagir com a amônia ( $\text{NH}_3$ ) proveniente, por exemplo, da fabricação de fertilizantes e/ou da decomposição biológica de matéria orgânica contendo nitrogênio:  $x\text{NH}_3 + y\text{H}_2\text{SO}_4$ . A reação resulta na formação de sulfato de amônio/sulfato ácido de amônio [4]:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  ou  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  para  $x = 2$  e  $y = 1$ ,  $x = y = 1$  ou  $x = 3$  e  $y = 2$ , respectivamente.

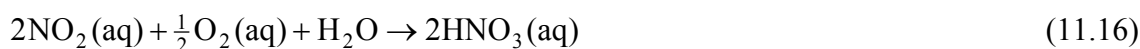
#### 11.2.1.2. Óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ )

O dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ) e o monóxido de nitrogênio ( $\text{NO}$ ) também são provenientes principalmente da queima de combustíveis fósseis. O  $\text{NO}$  dos gases de combustão tende a se transformar rapidamente em  $\text{NO}_2$  em contato com o oxigênio e o ozônio presentes na atmosfera [4]:



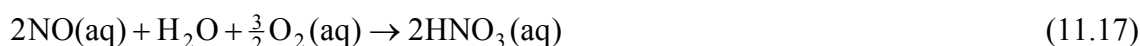
O dióxido de nitrogênio se transforma em  $\text{HNO}_3$  quando reage com radicais hidroxila (Reação 11.15) [4], ou forma uma solução aquosa de ácido nítrico quando se dissolve em água

aerada (Reação 11.16).



onde  $M$  representa uma molécula presente no meio atmosférico que não participa da reação, mas que absorve o excesso de energia.

A dissolução de monóxido de nitrogênio em água aerada forma uma solução aquosa de ácido nítrico de acordo com a seguinte reação [4]:



O dióxido de nitrogênio também pode se transformar em NO e  $\text{O}^*$  pela radiação solar (RS) [4]:



Em seguida, ocorre a formação de ozônio pela reação entre o  $\text{O}^*$  e o  $\text{O}_2$  presente na atmosfera [4]:



Os óxidos de nitrogênio apresentam baixa solubilidade em água, mas o  $\text{HNO}_3$ , formado pela dissolução dos óxidos de nitrogênio em água e/ou como resultado de suas reações na atmosfera, é uma espécie muito corrosiva, pois se ioniza facilmente em água. A reação entre o  $\text{HNO}_3$  e compostos básicos tais como amônia, óxidos de cálcio, potássio, sódio, etc., resulta na formação de sais de nitratos.

### 11.2.1.3. Outros poluentes gasosos corrosivos

Vários outros poluentes gasosos de origem natural ou antropogênica têm influência na corrosão atmosférica de materiais metálicos quando presentes em concentrações significativas. Um deles é a amônia ( $\text{NH}_3$ ), que é proveniente da fabricação de produtos de limpeza, da fabricação de fertilizantes, da decomposição de matéria orgânica, tais como dejetos de animais e plantas contendo nitrogênio, etc. A amônia aumenta o pH do meio aquoso por captura do próton  $\text{H}^+$  da molécula de água, formando  $\text{NH}_4^+$  e íons  $\text{OH}^-$ . A amônia lançada na atmosfera desempenha um papel importante na neutralização de ácidos. Sua presença em atmosferas poluídas com óxidos de nitrogênio ou de enxofre resulta na formação de sais de nitrato de amônio ou sulfato de amônio, respectivamente.



Outro poluente gasoso importante na corrosão atmosférica de materiais metálicos é o sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), também chamado de gás sulfídrico. O  $\text{H}_2\text{S}$  se ioniza parcialmente em água e contribui para a acidificação dos meios aquosos. Quando presente na atmosfera pode reagir com radicais hidroxila ou com o ozônio e formar  $\text{SO}_2$  de acordo com as Reações 11.20 e 11.21 [4], ou 11.22, respectivamente. Em seguida, o dióxido de enxofre pode se envolver nas Reações 11.4 a 11.12.



O  $\text{H}_2\text{S}$  é proveniente principalmente da decomposição bacteriana anaeróbia, em meios contendo matéria biodegradável e substâncias de enxofre, da erupção de vulcões, da produção de petróleo e gás, de centrais geotérmicas e de processos químicos envolvendo na maioria dos casos a reação entre uma substância ácida e o enxofre ou compostos contendo enxofre.

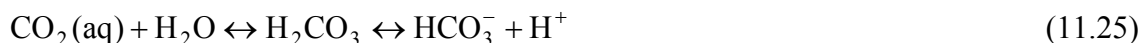
A incineração de resíduos contendo cloro assim como a combustão de combustíveis fósseis contendo cloro produz a emissão de cloreto de hidrogênio ( $\text{HCl}$ ). O  $\text{HCl}$  é solúvel em água e uma das espécies químicas mais corrosivas.

Quando presente na atmosfera, o  $\text{Cl}_2$  pode se transformar em radicais cloro pela radiação solar (RS) e, em seguida, formar  $\text{HCl}$  pela reação com compostos orgânicos (PH) [4]:



O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é um dos principais gases liberados na queima de biomassa e nas erupções vulcânicas. Ele também é um dos principais gases formados durante a combustão de combustíveis fósseis. No caso da produção de hidrogênio com gás metano e vapor de água o produto da reação é o  $\text{CO}_2$ .

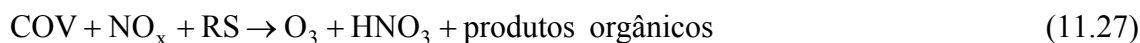
O  $\text{CO}_2$  pode se dissolver na água e formar ácido carbônico (Reação 11.25). O ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) é um ácido fraco e diminui levemente o pH da água pela liberação de cátions  $\text{H}^+$  de acordo com a dinâmica de equilíbrio químico entre as espécies do sistema carbonato, onde  $\text{HCO}_3^-$  é o ânion bicarbonato e  $\text{CO}_3^{2-}$  é o ânion carbonato:



A emissão de compostos orgânicos voláteis (COV) também tem influência na corrosão atmosférica de materiais metálicos (Reação 11.27). Os COV são compostos orgânicos que

vaporizam facilmente em condições de temperatura e pressão ambientes naturais (compostos com alta pressão de vapor). Os COV são provenientes da combustão incompleta de combustíveis fósseis, da vaporização de solventes, produtos químicos, lubrificantes e combustíveis.

Os COV e os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) reagem na atmosfera, principalmente quando induzidos pela radiação solar (RS), de acordo com a seguinte reação geral [4]:



Os COV são responsáveis pelas altas concentrações de ozônio a baixas altitudes em lugares poluídos com compostos de nitrogênio, fenômeno conhecido como névoa fotoquímica (*Photochemical smog*). O fenômeno é mais propenso em áreas poluídas sob determinadas condições climáticas, principalmente em períodos prolongados de sol.

#### 11.2.1.4. Materiais particulados

Os materiais particulados (MP) presentes na atmosfera são uma mistura de particulados orgânicos e inorgânicos. Esses poluentes atmosféricos apresentam diâmetros aerodinâmicos equivalentes entre alguns nanômetros até aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ , sendo que 2  $\mu\text{m}$  é o tamanho arbitrado que divide os particulados finos (< 2  $\mu\text{m}$ ) dos particulados grossos (> 2  $\mu\text{m}$ ) [5].

Normalmente o tamanho de um particulado é expresso em termos de diâmetro aerodinâmico equivalente, que é o diâmetro equivalente ao de uma esfera com densidade unitária ( $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) que tem velocidade terminal de queda no ar igual ao do particulado [5].

Muitos pesquisadores utilizam 2,5  $\mu\text{m}$  como limite entre particulados finos e grossos por causa dos padrões de qualidade do ar. De acordo com os padrões internacionais de qualidade do ar, as partículas inaláveis são aquelas com diâmetro igual ou inferior a 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{10}$ ). Os particulados finos são aqueles que tem diâmetro igual ou inferior a 2,5  $\mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{2,5}$ ) porque eles podem chegar nos alvéolos pulmonares enquanto que as partículas inaláveis grossas são aquelas que ficam retidas na parte superior do sistema respiratório e tem diâmetro acima de 2,5  $\mu\text{m}$  até 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{2,5-10}$ ).

As partículas com diâmetro inferior a 1  $\mu\text{m}$  são praticamente insensíveis às forças gravitacionais e tendem a ficar em suspensão no ar atmosférico. Normalmente elas se depositam por impacto devido às correntes de ar ou por deposição úmida. Partículas maiores já tem massa suficiente para decantar por gravidade e são chamadas de partículas sedimentáveis. Os particulados sedimentáveis são removidos da atmosfera por impacto (por meio do vento), por decantação devido às forças gravitacionais ou por deposição úmida.

Uma das principais fontes naturais de emissão de poluentes de matéria sólida ou líquida é o mar. As gotículas que se desprendem por agitação da água do mar, principalmente nas zonas de arrebentação, são carregadas e dispersas na atmosfera pelos ventos. A evaporação de gotículas de água do mar resulta na formação de particulados salinos. Os ventos carregam as gotículas e/ou os particulados salinos espalhando cloretos na atmosfera acima do mar e/ou em direção ao

interior dos continentes. A concentração total média de compostos inorgânicos na água do mar é de aproximadamente  $36 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Os compostos inorgânicos são constituídos basicamente por sais de cloreto de sódio, cloreto de magnésio, sulfato de sódio, cloreto de cálcio e cloreto de potássio (veja na Tabela 12.3). Além desses sais, a água do mar contém baixas concentrações de outros compostos solúveis que contribuem na condutividade elétrica da água do mar. Os aerossóis marinhos carregam todos esses compostos solúveis que se depositam pelo processo de deposição seca ou úmida.

O termo aerossol é utilizado em corrosão para mencionar uma suspensão gasosa de substâncias sólidas e/ou líquidas. São substâncias que podem permanecer por pelo menos um determinado tempo em suspensão na atmosfera. Esse termo é usado em analogia com os aerossóis comerciais. Portanto, isso exclui particulados lançados na atmosfera com diâmetro superior a aproximadamente  $100 \mu\text{m}$ .

A suspensão de partículas biológicas pelo vento é um aerossol de partículas biológicas, chamado de bioaerossol. As partículas biológicas são constituídas por particulados de origem vegetal (pólen, fragmentos de caules, cascas de árvores, folhas, membranas cuticulares, etc.), por microrganismos tais como bactérias, fungos, vírus, etc., por fragmentos de insetos, etc.

As queimadas de origem natural e as erupções vulcânicas são fontes esporádicas de emissões de gases e particulados que afetam temporariamente a atmosfera, principalmente os grandes incêndios florestais e as grandes erupções vulcânicas. Grandes quantidades de particulados lançados na atmosfera também ocorrem durante as tempestades de areia em desertos. Os particulados finos de qualquer origem podem permanecer por períodos prolongados de tempo na atmosfera e percorrer distâncias intercontinentais.

Os particulados antropogênicos lançados na atmosfera são provenientes essencialmente da combustão, mineração, transporte terrestre, construção, limpeza, agricultura, e de processos de fabricação, transformação e tratamento de materiais.

Durante o tempo de permanência na atmosfera os particulados ficam em suspensão gasosa, se dissolvem em gotículas de água ou servem de núcleos de condensação. Particulados de cloretos, nitratos, sulfatos, compostos orgânicos e cinzas volantes contendo sílica reativa favorecem a condensação de água. A condensação de água sobre partículas salinas resulta na formação de gotículas de eletrólitos aquosos.

O pH da água líquida formada na atmosfera depende do caráter ácido ou básico das substâncias dissolvidas na água. Em presença de substâncias ácidas na atmosfera, como é o caso de poluentes primários e/ou secundários de enxofre, de nitrogênio e/ou de carbono (veja nas subseções 11.2.1.1 a 11.2.1.3), o pH diminui, e em presença de substâncias básicas como é o caso, por exemplo, da amônia ou de óxidos básicos das cinzas da queima de biomassa, o pH aumenta. Tendo em vista que uma reação de neutralização, parcial ou total, resulta na formação de um sal, os sais dissolvidos na água dependem do comportamento ácido/base das substâncias dissolvidas e da dissolução de particulados salinos preexistentes na atmosfera. Os sais dissolvidos na água são removidos por deposição úmida ou são liberados na atmosfera pela evaporação da água.

Os materiais particulados solúveis e insolúveis são removidos mais ou menos

rapidamente dependendo do seu tamanho e densidade, de sua posição espacial geográfica e das condições climáticas. A norma ASTM D 1739 especifica o procedimento experimental para determinação da taxa de deposição de materiais particulados solúveis e insolúveis. Os materiais particulados insolúveis levados em consideração são aqueles que passam por uma peneira com abertura de 1 mm (peneira número 18).

### **11.2.2. Deposição de substâncias da atmosfera sobre a superfície metálica**

#### **11.2.2.1. Deposição seca**

Em atmosferas externas a deposição seca é predominante em locais muito poluídos e próximos das fontes poluidoras e/ou em locais com baixos índices pluviométricos. Com a distância das fontes poluidoras a deposição de particulados sedimentáveis diminui e os demais poluentes tendem a se dispersar na atmosfera.

A deposição seca de substâncias da atmosfera sobre a superfície de materiais metálicos é um processo permanente que depende de duas etapas:

**1. Processo aerodinâmico** – processo físico que envolve o movimento descendente de substâncias até a colisão com a superfície metálica. A deposição seca de gases/vapores e de partículas com diâmetros aerodinâmicos equivalentes inferiores a 1  $\mu\text{m}$  depende do movimento do ar atmosférico. Por outro lado, a deposição de partículas maiores é predominantemente governada pelas forças gravitacionais.

**2. Processo de superfície** – processo físico e/ou químico que envolve a acomodação física ou a adsorção e/ou absorção dependendo do poluente e da condição da superfície (seca ou com película de água). A habilidade que uma superfície tem de acomodar/capturar as substâncias depende do estado da superfície, das características das fases envolvidas (fase sólida/líquida/gasosa), e da geometria, orientação e inclinação da superfície do material.

#### **11.2.2.2. Deposição úmida**

A deposição úmida depende de um meio úmido (chuva, neve, granizo, névoa/nevoeiro) para transportar substâncias da atmosfera sobre a superfície metálica. O processo mais comum é a formação de aerossóis aquosos seguida de precipitação.

O processo de remoção de poluentes pela água da chuva começa na formação de nuvens onde os poluentes incorporados nas gotículas de água são removidos durante a precipitação pluviométrica (*rainout process*). A remoção de poluentes que se encontram dentro da zona de precipitação pluviométrica (abaixo das nuvens) ocorre por arraste dos poluentes que são interceptados pelas gotas de chuva (*washout process*).

A deposição úmida pela chuva é um processo eficiente de remoção de poluentes da atmosfera e mais importante do que a remoção por deposição seca em regiões mais distantes das fontes poluidoras e/ou em locais de elevada frequência e índice de precipitação pluviométrica.

**Chuva ácida** – a água na forma de chuva, neve/granizo ou névoa/nevoeiro em atmosferas não poluídas apresenta pH levemente ácido por causa da dissolução de  $\text{CO}_2$  presente na atmosfera (Reações 11.25 e 11.26). Assim, utiliza-se o termo chuva ácida para designar a precipitação de água com pH inferior a aproximadamente 5,5.

A chuva ácida é um dos problemas mais comuns em locais e proximidades de fontes emissoras de óxidos de enxofre, de óxidos de nitrogênio, de cloreto de hidrogênio e de compostos orgânicos voláteis. Os óxidos de enxofre e de nitrogênio são os principais precursores da chuva ácida por causa da formação de solução aquosa de ácido sulfúrico e de ácido nítrico (veja nas subseções 11.2.1.1 a 11.2.1.3). O  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  apresentam grande capacidade de ionização em meios aquosos e podem diminuir o pH da água para valores bem abaixo de 5,5, dependendo do volume das emissões e das condições climáticas locais. O fenômeno de chuva ácida é visível pelo aspecto queimado da vegetação em locais muito poluídos como o que tem sido observado em determinados polos industriais, principalmente de indústrias siderúrgicas.

### 11.2.3. Tempo de superfície úmida

O tempo de superfície úmida ( $\tau$ ) é o período durante o qual uma superfície metálica fica coberta por uma película de eletrólito capaz de provocar corrosão atmosférica. A água pode se depositar por condensação, ou pode ser depositada pela chuva, neve/granizo ou névoa/nevoeiro.

Em atmosferas internas o tempo de superfície úmida depende da umidade relativa do ar e da temperatura (do ar e da superfície metálica), e em atmosferas externas ele depende da umidade relativa do ar, temperatura, ventos, tempo de insolação, e tempo e frequência das chuvas ou de qualquer meio de deposição de água da atmosfera. O tempo de superfície úmida também depende do material e de seu estado de superfície, da geometria e inclinação das superfícies.

O tempo de superfície úmida pode ser determinado experimentalmente por meio de sensores ou pode ser estimado de acordo com a metodologia apresentada na norma ISO 9223 ou NBR 14643 (veja na subseção 11.2.6.1).

### 11.2.4. Composição do eletrólito na superfície metálica

O eletrólito que fica em contato com o material metálico contém espécies dissolvidas da atmosfera e das reações parciais de corrosão. A concentração das espécies dissolvidas varia com a taxa de deposição dos poluentes, taxa de corrosão, intervalos e intensidade das precipitações de água na forma líquida (chuvas, névoa/nevoeiro) ou na forma sólida (neve/granizo), presença de cobertura e condições de secagem (vento, sol).

As espécies iônicas mais comuns encontradas nos eletrólitos formados por poluentes atmosféricos são as seguintes:  $\text{H}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ . Evidentemente que o tipo de íon e sua concentração no eletrólito dependem das condições climáticas, dos tipos de poluentes e de suas concentrações na atmosfera.

Para estudar os efeitos das chuvas ácidas na corrosão dos materiais os ensaios de corrosão atmosférica em laboratório são realizados com uma solução simuladora de água de chuva ácida. A Tabela 11.1 mostra a composição iônica da solução aquosa proposta por Yang *et al.* [6] que pode ser utilizada como simuladora de água de chuva ácida para estudos de corrosão atmosférica. A solução foi preparada com a dissolução de produtos químicos em água destilada e apresenta pH de 3,98. Soluções aquosas simuladoras de água de chuva com pH de 4,4 e com diferentes concentrações de cloreto estão apresentadas na Tabela 11.2 [7].

**Tabela 11.1.** Composição iônica de solução aquosa simuladora de água de chuva ácida com pH de 3,98 [6].

Íon	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Concentração (mg·L <sup>-1</sup> )	0,12	1,00 (0,028 mM)	7,10	11,10	2,30	0,42	0,11	0,049	0,045

**Tabela 11.2.** Composição química de soluções aquosas simuladoras de água de chuva ácida com pH de 4,4 [7].

Com- posto	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 95%	NaCl
Concen- tração (mg·L <sup>-1</sup> )	0,64	0,712	0,270	1,229	0,735	11,7 µL	[Cl <sup>-</sup> ] 0,01 mM
	0,64	0,712	0,270	1,229	0,735	11,7 µL	16,95 [Cl <sup>-</sup> ] 0,3 mM

A coleta da água da chuva permite determinar a composição e o pH da água da chuva em um determinado local. A composição e o pH do eletrólito que passa sobre a superfície de um material inerte exposto também podem ser determinados experimentalmente coletando o eletrólito que escorre da superfície inerte exposta no local de interesse. Isso permite incluir o efeito da deposição seca e da deposição úmida na composição e pH do eletrólito em um determinado local. Normalmente isso é realizado para formular soluções simuladoras de eletrólito ou em paralelo com os ensaios de corrosão em ambientes naturais para o estudo da corrosão atmosférica dos materiais ensaiados.

Durante o tempo de superfície úmida a corrosão atmosférica de materiais metálicos ocorre por reação eletroquímica entre o material metálico e o meio aquoso. É um processo descontínuo que acontece em toda ou em parte da superfície metálica exposta ao meio atmosférico dependendo do tipo de ataque (generalizado ou localizado). A principal característica que distingue a corrosão atmosférica da corrosão por imersão em meios aquosos é o dinamismo do meio onde o material se encontra. Na corrosão atmosférica o contato do material metálico com o eletrólito é intermitente e a composição do eletrólito pode variar muito dependendo das condições climáticas e atmosféricas locais.

### 11.2.5. Parâmetros climáticos relevantes para a corrosividade atmosférica

#### 11.2.5.1. Umidade relativa

A umidade relativa (UR) é igual à razão entre a pressão parcial de vapor de água no ar atmosférico ( $P_{H_2O}$ ) e a pressão parcial de saturação de vapor de água no ar atmosférico ( $P_{Sat(H_2O)}$ ) à mesma temperatura:

$$UR = \frac{P_{H_2O}}{P_{Sat(H_2O)}} 100 \text{ (\%)} \quad (11.28)$$

Em linguagem menos técnica, a UR é a relação, em porcentagem, entre a concentração de vapor de água existente no ar atmosférico e a concentração de saturação de vapor de água no ar atmosférico à mesma temperatura. A umidade relativa depende principalmente do índice pluviométrico, da temperatura, altitude, latitude, topografia, vegetação, ventos, deslocamentos das massas de ar e tempo de radiação solar.

As classificações climáticas internacionais têm por base as metodologias de Wilhelm Köppen e de Arthur Strahler. Muitas vezes as duas metodologias são utilizadas como complemento uma da outra para classificar o tipo de clima de uma região. Os mapas de classificação climática de Köppen e de Strahler para o Brasil estão divulgados na internet nas páginas (*sites*) de climas.

A umidade relativa é um parâmetro climático importante na corrosão atmosférica de materiais metálicos por causa do fenômeno de condensação de água na superfície metálica. Na ausência de um meio aquoso, como é o caso de atmosferas internas ou entre os intervalos de precipitação de água em atmosferas externas, a formação de eletrólito na superfície metálica depende da condensação.

A condensação ocorre quando há uma diminuição da temperatura do ar saturado com vapor de água, ou quando o vapor de água entra em contato com uma superfície mais fria. Para umidade relativa do ar atmosférico inferior a 100%, a diferença de temperatura entre o ar ambiente e a superfície, necessária para a condensação, depende da umidade relativa. Por exemplo, para umidade relativa de 80% a condensação se manifesta quando o ar ambiente, com temperatura de 20 °C, entra em contato com uma superfície com temperatura igual ou inferior a 16 °C [8]. Neste exemplo, a temperatura de 16 °C é chamada de ponto de orvalho. Nessa temperatura, o ar em contato com a superfície metálica ultrapassa a saturação e o excesso de vapor de água condensa na superfície metálica. Quanto maior a umidade relativa, menor é a diferença de temperatura para a condensação. Para umidade relativa de 100% tem-se a condição de equilíbrio quando não há diferença de temperatura entre o ar e a superfície. Neste caso, para haver condensação é necessária uma supersaturação de vapor no ar atmosférico, ou uma diminuição na temperatura do ar ou na temperatura da superfície.

Em atmosferas internas a condensação muitas vezes ocorre devido à estocagem de materiais em lugares mais quentes e, eventualmente, mais úmidos. Também deve-se tomar o cuidado com a possibilidade de condensação em superfícies metálicas devido às variações ou diferenças de temperaturas durante a embalagem e o transporte dos materiais.

A condensação ocorre mais facilmente sobre uma superfície irregular/porosa e poluída do que sobre uma superfície limpa e lisa por causa do efeito capilar e/ou devido à natureza higroscópica de particulados e de produtos de corrosão depositados na superfície metálica. Os poros, interstícios, fendas ou frestas apresentam efeito de condensação equivalente a um capilar, chamado de condensação capilar. Esses "capilares" diminuem a pressão de vapor da água, favorecendo a condensação de água. Portanto, a microporosidade na superfície do material metálico (metal + produtos de corrosão), ou os interstícios, fendas/frestas na superfície do material metálico ou entre a superfície do material metálico e os particulados depositados favorecem a condensação de água (veja na Figura 11.5a). Dessa forma, a água pode condensar em uma superfície mesmo para umidade relativa do ar atmosférico inferior a 100% quando não há diferença de temperatura entre o ar atmosférico e a superfície.

As substâncias higroscópicas tais como os cloretos, sulfatos, nitratos, sílica-gel e carvão vegetal apresentam a propriedade de absorver água. Isso ocorre porque a pressão de vapor da água na substância é menor do que a pressão de vapor da água no ar ambiente. A umidade relativa mínima necessária para condensação depende de cada substância à mesma temperatura ambiente. Os sais metálicos de cloreto, por exemplo, podem absorver água a partir de baixos valores de umidade relativa à temperatura ambiente.

Por causa da presença de contaminantes na superfície metálica, uma película muito fina (invisível) de eletrólito tende a se formar na superfície dos materiais metálicos expostos ao ar atmosférico acima de um determinado valor crítico de umidade relativa. Para o ferro, por exemplo, foi demonstrado que o valor crítico de umidade relativa é de 60% em uma atmosfera livre de dióxido de enxofre [9]. Esse valor crítico não é constante, pois ele depende do material e de seu estado de superfície, do meio atmosférico e de contaminantes capazes de absorver umidade. Portanto, a temperatura, a umidade relativa, as irregularidades e os contaminantes presentes na superfície do material metálico têm influência no tempo de superfície úmida e na composição do eletrólito formado por condensação de água.

A norma ISO 9223 ou NBR 14643 classifica o tempo de superfície úmida (em horas por ano) em função do tempo de superfície úmida calculado para  $UR > 80\%$  e temperatura superior a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  para os seguintes tipos de climas ao ar livre: extremamente frio, frio, temperado frio, temperado quente, seco quente, seco moderadamente quente, seco extremamente quente, úmido quente, úmido quente - uniforme.

#### **11.2.5.2. Névoa/nevoeiro**

A névoa/nevoeiro é um fenômeno de condensação de água que ocorre no ar que fica rente ou próximo da superfície terrestre. A deposição úmida de substâncias da atmosfera sobre a superfície metálica pela névoa/nevoeiro, às vezes chamada de deposição oculta, ocorre quando o



material se encontra na zona da névoa/nevoeiro. A deposição úmida ocorre por colisão das gotículas de água com a superfície metálica. Dependendo das condições, o eletrólito pode ficar retido ou escorrer parcialmente da superfície, principalmente as superfícies que ficam na vertical.

Quando o escoamento é desprezível, a deposição de substâncias da atmosfera sobre a superfície metálica é cumulativa durante os intervalos de chuva. O eletrólito formado na superfície do material que se encontra dentro da zona da névoa/nevoeiro contém substâncias da deposição seca e da deposição úmida pela névoa/nevoeiro.

### 11.2.5.3. Precipitação pluviométrica

As chuvas promovem a corrosão molhada e aumentam a umidade relativa do ar atmosférico, influenciando também na corrosão úmida. Portanto, o tempo de superfície úmida depende muito das chuvas.

As chuvas podem variar muito as condições do eletrólito na superfície de um material dependendo da combinação entre deposição seca, deposição úmida, geometria, inclinação e orientação da superfície do material, e intensidade, duração e frequência das precipitações.

As chuvas limpam a atmosfera e lavam as superfícies expostas dos materiais em locais onde não há retenção da água da chuva. No início da precipitação, a chamada primeira chuva, pode ser muito corrosiva por causa da chuva ácida e dos poluentes previamente depositados. Em seguida, a chuva remove os poluentes da atmosfera e das superfícies laváveis dos materiais e o pH da água da chuva ou do eletrólito nas superfícies laváveis dos materiais aumenta para um valor mais próximo do neutro.

Embora possam remover os poluentes da atmosfera e de superfícies laváveis, as chuvas também removem os produtos de corrosão solubilizados durante a chuva. Portanto, a proteção natural dos materiais está diretamente relacionada com o pH do eletrólito. Dependendo dos produtos de corrosão e do pH do eletrólito pode haver uma dissolução parcial ou total dos produtos de corrosão depositados. A dissolução de compostos básicos depositados pode ser observada pelo pH do eletrólito que escorre da superfície metálica. Quando o pH da água de escoamento da superfície metálica é maior do que o pH da água da chuva significa que a água da chuva está dissolvendo substâncias básicas da superfície metálica. Para saber se as substâncias básicas dissolvidas são produtos básicos de corrosão é necessário comparar o pH da água de escoamento da superfície do material que está sendo ensaiado com o pH da água de escoamento de uma superfície inerte posicionada no mesmo local e com a mesma orientação e inclinação da superfície do material que está sendo ensaiado. Isso é necessário por causa da deposição seca que também interfere na composição e pH do eletrólito.

A inclinação da superfície e o efeito de cobertura (ou abrigo) têm influência na deposição e retenção de água e de poluentes. Por exemplo, para uma chapa na posição horizontal, a face virada para cima retém mais poluentes sedimentáveis da deposição seca do que quando a mesma face fica na posição vertical. Além disso, na posição horizontal o eletrólito normalmente leva mais tempo para secar.

Quando a chapa fica na posição horizontal, a face virada para baixo fica mais protegida

da deposição de poluentes e da água das chuvas. É uma proteção do tipo cobertura ou abrigo, daí o termo efeito de cobertura/abrigo. Portanto, sempre que possível deve-se projetar estruturas que possam evitar o acúmulo de poluentes e retenção de água sobre os materiais.

#### **11.2.5.4. Temperatura**

A temperatura e a umidade relativa do ar são parâmetros climáticos importantes na corrosão atmosférica por causa da condensação. A condensação pode ocorrer para umidade relativa do ar atmosférico inferior a 100%, tanto em climas úmidos com baixas amplitudes térmicas assim como em climas mais secos com amplitudes térmicas maiores. Em regiões áridas ou semiáridas o ar seco inibe a formação de eletrólito. Contudo, as variações extremas de temperatura podem provocar a formação de orvalho.

O aumento da temperatura do eletrólito na superfície metálica pode estimular o ataque corrosivo aumentando a cinética das reações, o transporte de massa e a solubilidade de espécies iônicas no eletrólito. Por outro lado, o aumento da temperatura favorece a evaporação da água e diminui a solubilidade de espécies gasosas no eletrólito. Uma evaporação mais rápida da água diminui o tempo de superfície úmida e uma diminuição na solubilidade do oxigênio tem influência na corrente catódica quando o oxigênio é o oxidante do material metálico.

#### **11.2.5.5. Ventos e radiação solar**

O vento tem influência na dispersão e deposição seca de poluentes. A deposição seca é influenciada pela direção e intensidade dos ventos, e pela orientação e inclinação das superfícies dos materiais com relação à direção dos ventos. Superfícies frontais, perpendiculares à direção dos ventos, favorecem a deposição dos poluentes transportados pelos ventos. Portanto, a posição geográfica, topografia, obstáculos naturais e a orientação e inclinação das superfícies expostas dos materiais influenciam a deposição seca provocada pelos ventos.

O vento e a radiação solar têm impacto no tempo de superfície úmida, pois eles favorecem a secagem dos materiais expostos. O sol seca o ar atmosférico com o tempo e diminui a umidade relativa. Por outro lado, em lugares poluídos o tempo seco por períodos prolongados permite o acúmulo de poluentes por deposição seca e o fenômeno de névoa fotoquímica (*Photochemical smog*).

#### **11.2.6. Classificação da corrosividade de atmosferas externas baseada na norma ISO 9223 ou NBR 14643**

De acordo com a norma ISO 9223 ou NBR 14643 é possível classificar a corrosividade de atmosferas para o aço-carbono, o zinco, o cobre e o alumínio. É uma classificação de corrosividade de atmosferas que fica limitada a um pequeno grupo de materiais metálicos. Contudo, esses são os materiais metálicos de construção mais comuns na forma de metais ou ligas usados em meios atmosféricos naturais, satisfazendo pelo menos em grande parte as

necessidades práticas no que se refere à aplicação de materiais metálicos e revestimentos metálicos em meios atmosféricos.

As metodologias normalizadas pela ISO 9223 ou NBR 14643 para a classificação da corrosividade de atmosferas externas são as seguintes:

1. Classificação em função do tempo de superfície úmida e de poluentes atmosféricos.
2. Classificação em função da taxa média de corrosão de metais padrão.

A classificação da corrosividade de atmosferas é feita por meio da montagem de estações de corrosão atmosférica em locais estratégicos. Essas estações servem para coleta/medições de poluentes atmosféricos, medições de parâmetros climáticos e para ensaios de corrosão nos materiais de interesse.

O tempo mínimo total de monitoramento de parâmetros ambientais e/ou da taxa média de corrosão é de um ano, pois é o período mínimo para completar as estações do ano. Tendo em vista que não há um padrão de repetibilidade climática é necessário fazer um monitoramento por um período de 3 anos a 5 anos para ter resultados mais confiáveis. O procedimento experimental para classificação da corrosividade de atmosferas pelos dois métodos está normalizado nas séries ISO 9223 a ISO 9226 ou nas normas NBR 14643, NBR 6210, NBR 6211 e NBR 6921.

As normas ISO 9223 e NBR 14643 classificam a corrosividade de atmosferas em cinco categorias: C1 (muito baixa), C2 (baixa), C3 (média), C4 (alta) e C5 (muito alta).

#### **11.2.6.1. Classificação em função do tempo de superfície úmida e de poluentes atmosféricos**

Por esta metodologia, a classificação da corrosividade de atmosferas é realizada em função do tempo de superfície úmida, da taxa de deposição de cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e da concentração ou taxa de deposição de compostos de enxofre da atmosfera, representada na forma de  $\text{SO}_2$ . Outros poluentes ou materiais particulados não foram considerados relevantes. Os cloretos e os compostos de enxofre foram considerados os principais poluentes atmosféricos para a corrosão de materiais metálicos.

As normas ISO 9223 e NBR 14643 classificam o tempo de superfície úmida ( $\tau$ ) em cinco categorias:  $\tau_1 \leq 10 \text{ h}\cdot\text{ano}^{-1}$ ,  $10 \text{ h}\cdot\text{ano}^{-1} < \tau_2 \leq 250 \text{ h}\cdot\text{ano}^{-1}$ ,  $250 \text{ h}\cdot\text{ano}^{-1} < \tau_3 \leq 2500 \text{ h}\cdot\text{ano}^{-1}$ ,  $2500 \text{ h}\cdot\text{ano}^{-1} < \tau_4 \leq 5500 \text{ h}\cdot\text{ano}^{-1}$  e  $\tau_5 > 5500 \text{ h}\cdot\text{ano}^{-1}$ .

O tempo de superfície úmida pode ser medido com sensores (ASTM G 84, NBR 15085) [10] ou estimado de acordo com a metodologia descrita na norma ISO 9223 ou NBR 14643. De acordo com essas normas, deve-se medir o tempo, em horas por ano, em que a umidade relativa do ar atmosférico é maior que 80% ( $\text{UR} > 80\%$ ) para temperatura ( $T$ ) maior que  $0^\circ\text{C}$  ( $T > 0^\circ\text{C}$ ). Com esse tempo é possível determinar a categoria do tempo de superfície úmida. Por exemplo, supondo que o tempo em que a umidade relativa do ar ficou acima de 80% para  $T > 0^\circ\text{C}$  foi de  $2300 \text{ h}\cdot\text{ano}^{-1}$ , então, a categoria do tempo de superfície úmida é  $\tau_3$ . Isso significa que o tempo de superfície úmida ficou entre  $250 \text{ h}\cdot\text{ano}^{-1}$  e  $2500 \text{ h}\cdot\text{ano}^{-1}$ , conforme as categorias de tempo de superfície úmida apresentadas no parágrafo anterior.

As normas brasileiras NBR 6211 e NBR 6921 prescrevem como deve-se determinar a taxa de deposição de cloreto e a taxa de sulfatação pelo método da vela úmida e pelo método da vela de dióxido de chumbo, respectivamente. A vela consiste em um cilindro de material inerte envolvido com gaze cirúrgico.

Para a determinação da taxa de deposição de cloreto a vela é fixada na boca de um erlenmeyer de vidro e as extremidades da gaze ficam imersas em água glicerizada. A taxa de deposição de cloreto é a massa total de  $\text{Cl}^-$  (mg) por unidade de área da superfície exposta da vela ( $\text{m}^2$ ) e por unidade de tempo (dia).

Para a determinação da taxa de sulfatação a vela (gaze) é coberta com uma pasta constituída de goma adragante e dióxido de chumbo. Por esta técnica é possível quantificar os compostos de enxofre da atmosfera que reagem ou que se fixam sobre a vela, tais como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e sulfatos. A taxa de sulfatação corresponde à massa total de compostos de enxofre, expressa em miligramas (mg) de  $\text{SO}_2$ , por unidade de área da superfície exposta da vela ( $\text{m}^2$ ) e por unidade de tempo (dia).

Os métodos experimentais da vela úmida e da vela de dióxido de chumbo para determinar as taxas de deposição de cloreto e de compostos de enxofre também estão prescritos nas normas ASTM G 140 e ASTM D 2010, respectivamente. As metodologias para determinar a taxa de deposição de cloreto e a taxa de sulfatação também podem ser encontradas na norma ISO 9225. Normalmente a coleta de poluentes é feita uma vez por mês.

A taxa de deposição de cloreto e a taxa de deposição de compostos de enxofre, representados por  $\text{SO}_2$ , são classificadas em quatro categorias. As categorias de poluição, em  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$ , por cloreto ( $S$ ) estão divididas em  $S_0 \leq 3$ ,  $3 > S_1 \leq 60$ ,  $60 > S_2 \leq 300$  e  $300 > S_3 \leq 1500$ ; e as categorias de poluição, também em  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$ , por compostos de enxofre ( $P$ ) estão divididas em  $P_0 \leq 10$ ,  $10 > P_1 \leq 35$ ,  $35 > P_2 \leq 80$  e  $80 > P_3 \leq 200$ .

As categorias de corrosividade de atmosferas estimadas para o aço-carbono, o zinco e o cobre em função do tempo de superfície úmida e das taxas de deposição de cloreto e de compostos de enxofre estão apresentadas nas Tabelas 11.3 e 11.4.

**Tabela 11.3.** Categorias de corrosividade de atmosferas estimadas para o aço-carbono, representadas por 1 = C1, 2 = C2, 3 = C3, 4 = C4 e 5 = C5, de acordo com a norma NBR 14643.

	$\tau_1$			$\tau_2$			$\tau_3$			$\tau_4$			$\tau_5$		
	$S_0-S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_0-S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_0-S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_0-S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_0-S_1$	$S_2$	$S_3$
$P_0-P_1$	1	1	1 ou 2	1	2	3 ou 4	2 ou 3	3 ou 4	4	3	4	5	3 ou 4	5	5
$P_2$	1	1	1 ou 2	1 ou 2	2 ou 3	3 ou 4	3 ou 4	3 ou 4	4 ou 5	4	4	5	4 ou 5	5	5
$P_3$	1 ou 2	1 ou 2	2	2	3	4	4	4 ou 5	5	5	5	5	5	5	5

Fonte: NBR 14643:2001. Reproduzida com a permissão da ABNT.

**Tabela 11.4.** Categorias de corrosividade de atmosferas estimadas para o zinco e o cobre, representadas por 1 = C1, 2 = C2, 3 = C3, 4 = C4 e 5 = C5, de acordo com a norma NBR 14643.

	$\tau_1$			$\tau_2$			$\tau_3$			$\tau_4$			$\tau_5$		
	$S_0-S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_0-S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_0-S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_0-S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_0-S_1$	$S_2$	$S_3$
$P_0-P_1$	1	1	1	1	1 ou 2	3	3	3	3 ou 4	3	4	5	3 ou 4	5	5
$P_2$	1	1	1 ou 2	1 ou 2	2	3	3	3 ou 4	4	3 ou 4	4	5	4 ou 5	5	5
$P_3$	1	1 ou 2	2	2	3	3 ou 4	3	3 ou 4	4	4 ou 5	5	5	5	5	5

Fonte: NBR 14643:2001. Reproduzida com a permissão da ABNT.

Tendo em vista que os aços baixa liga são muito usados em construções, a tabela de categoria de corrosividade de atmosferas para os aços-carbono (Tabela 11.3) também pode ser utilizada para estimar a categoria de corrosividade de atmosferas para aços baixa liga com até 1% a 1,5% em massa de elementos de liga, mesmo que isso possa superestimar suas corrosividades atmosféricas.

#### 11.2.6.2. Classificação em função da taxa média de corrosão de metais padrão

A classificação da corrosividade de atmosferas em função da taxa média de corrosão de metais padrão consiste em determinar a taxa média de corrosão para um ano de exposição atmosférica para os metais padrão: aço-carbono, zinco, cobre e alumínio. É um método fácil, prático, de baixo custo e abrangente em termos de corrosividade de atmosferas, pois leva em consideração todas as influências climáticas e atmosféricas do meio local. Pelo método anterior é possível fazer uma estimativa da categoria de corrosividade de atmosferas, pois ele leva em consideração somente os cloretos e os compostos de enxofre, e a classificação é feita em função das categorias das taxas de deposição dos poluentes e da categoria do tempo de superfície úmida. Embora apresente limitações, a classificação normalizada da corrosividade de atmosferas em função do tempo de superfície úmida e das taxas de deposição de cloreto e de compostos de enxofre apresenta grande utilidade prática e demonstrou ser satisfatória para estimar a categoria de corrosividade de atmosferas para os aços-carbono, aços zincados, aços com até 1% a 1,5% em massa de elementos de liga, cobre, zinco e alumínio.

A classificação da corrosividade de atmosferas realizada em função da taxa média de corrosão de materiais expostos é mais precisa, pois leva em consideração todas as variáveis atmosféricas e climáticas do seu meio ambiente. A metodologia para a determinação da taxa média de corrosão atmosférica dos metais padrão está especificada na norma ISO 9226. A pureza mínima recomendada pela ISO 9226 é de 98,5% para o zinco, 99,5% para o cobre e 98,5% para o alumínio (% em massa). Para os aços-carbono a porcentagem em massa de cobre deve ficar entre 0,03% e 0,10% e a porcentagem em massa de fósforo deve ser inferior a 0,07%.

Normalmente utiliza-se corpos de prova retangulares (chapas) com dimensões de 100 mm

por 150 mm, mas podem ter dimensões mínimas de 50 mm por 100 mm e 1 mm de espessura. Os corpos de prova são previamente lixados, limpados, secados e pesados antes de ficarem expostos no local de interesse. Após a exposição por um período de um ano é feita a remoção/limpeza dos produtos de corrosão, secagem e pesagem dos corpos de prova para a determinação da taxa média de perda de massa ( $v_m$ ) conforme a Equação 8.3. A metodologia de ensaio está prescrita nas normas ISO 8565 e ISO 8407, e nas normas NBR 6209 e NBR 6210. É a mesma metodologia utilizada nos ensaios não acelerados de corrosão atmosférica (veja na subseção 11.4.1).

Com a determinação experimental da taxa média de corrosão em um ano pode-se classificar a corrosividade de atmosferas para cada metal padrão de acordo com a Tabela 11.5. A taxa média de perda dimensional ( $v_e$ ) apresentada na Tabela 11.5 foi calculada por meio da perda de massa com a Equação 8.7 ( $v_e = v_m/D$ ). A norma ISO 9226 considera os seguintes valores de massa específica ( $\rho$ ) para os metais Fe, Zn, Cu e Al, respectivamente:  $\rho_{Fe} = 7,86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\rho_{Zn} = 7,14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\rho_{Cu} = 8,96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  e  $\rho_{Al} = 2,70 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Para materiais maciços e compactos a densidade ( $D$ ) é considerada igual à massa específica do material.

**Tabela 11.5.** Categorias de corrosividade de atmosferas para os metais padrão em função da taxa média de corrosão para um ano de exposição, de acordo com a norma NBR 14643.

Categoria	Taxa média de corrosão para 1 ano de exposição				
	Unidades	Aço-carbono	Zinco	Cobre	Alumínio
C1	$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{ano}^{-1}$	$v_m \leq 10$	$v_m \leq 0,7$	$v_m \leq 0,9$	Desprezível
	$\mu\text{m}\cdot\text{ano}^{-1}$	$v_e \leq 1,3$	$v_e \leq 0,1$	$v_e \leq 0,1$	-
C2	$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{ano}^{-1}$	$10 < v_m \leq 200$	$0,7 < v_m \leq 5$	$0,9 < v_m \leq 5$	$v_m \leq 0,6$
	$\mu\text{m}\cdot\text{ano}^{-1}$	$1,3 < v_e \leq 25$	$0,1 < v_e \leq 0,7$	$0,1 < v_e \leq 0,6$	-
C3	$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{ano}^{-1}$	$200 < v_m \leq 400$	$5 < v_m \leq 15$	$5 < v_m \leq 12$	$0,6 < v_m \leq 2$
	$\mu\text{m}\cdot\text{ano}^{-1}$	$25 < v_e \leq 50$	$0,7 < v_e \leq 2,1$	$0,6 < v_e \leq 1,3$	-
C4	$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{ano}^{-1}$	$400 < v_m \leq 650$	$15 < v_m \leq 30$	$12 < v_m \leq 25$	$2 < v_m \leq 5$
	$\mu\text{m}\cdot\text{ano}^{-1}$	$50 < v_e \leq 80$	$2,1 < v_e \leq 4,2$	$1,3 < v_e \leq 2,8$	-
C5	$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{ano}^{-1}$	$650 < v_m \leq 1500$	$30 < v_m \leq 60$	$25 < v_m \leq 50$	$5 < v_m \leq 10$
	$\mu\text{m}\cdot\text{ano}^{-1}$	$80 < v_e \leq 200$	$4,2 < v_e \leq 8,4$	$2,8 < v_e \leq 5,6$	-

Fonte: NBR 14643:2001. Reproduzida com a permissão da ABNT.

O alumínio é um padrão que deve ser utilizado com prudência por causa de sua suscetibilidade à corrosão por pites. As categorias de corrosividade de atmosferas para os metais selecionados pelas normas ISO 9223 ou NBR 14643 são para corrosão generalizada.

Por causa das variações climáticas entre um ano e outro é recomendado repetir o ensaio anual por vários anos e determinar a média da taxa média anual de perda de massa dos metais padrão. Com esse procedimento pode-se determinar com maior confiabilidade a categoria de corrosividade de atmosferas para cada metal padrão.

### 11.2.7. Classificação da corrosividade de atmosferas internas

A corrosão atmosférica interna (*indoor atmospheric corrosion*) é um caso particular de corrosão atmosférica de materiais que ficam em lugares fechados. Nesses lugares o eletrólito é formado por condensação de água do ar ambiente interno e por poluentes depositados sobre o material.

Locais não necessariamente fechados, mas protegidos das intempéries e poucos ventilados podem apresentar condições ambientais favoráveis à corrosão. A atmosfera do interior de uma fábrica, por exemplo, pode ser mais corrosiva do que a atmosfera do lado de fora da fábrica. Processos que geram vapor de água e/ou poluentes no interior da fábrica aumentam a corrosividade atmosférica local quando a renovação do ar é precária, ou quando não há sistemas de purificação do ar e/ou de controle da umidade.

Em locais fechados e úmidos os ciclos térmicos entre o dia e a noite, e até mesmo o uso esporádico de aparelhos de ar condicionado, podem gerar ciclos de condensação e evaporação de água, provocando a corrosão dos materiais. A superfície de materiais estocados pode conter poluentes impregnados mesmo em ar ambiente interno limpo. Isso pode acontecer quando o material fica em um local poluído e depois é estocado em um local não poluído.

A norma ISO 11844 prescreve metodologias para classificação de atmosferas internas de baixa corrosividade (*Classification of low corrosivity of indoor atmospheres*). A corrosividade de atmosferas internas também é classificada em cinco categorias pela ISO 11844: IC1 (muito baixa), IC2 (baixa), IC3 (média), IC4 (alta) e IC5 (muito alta). Os metais padrão especificados pela norma ISO 11844 são o aço-carbono, o cobre, o zinco e a prata. A norma ISO 11844 está dividida em três partes: parte 1 – determinação e estimativa da corrosividade de atmosferas internas (ISO 11844-1), parte 2 – determinação do ataque corrosivo em atmosferas internas (ISO 11844-2) e parte 3 – medidas de parâmetros ambientais que influem na corrosividade de atmosferas internas (ISO 11844-3).

### 11.2.8. Classificação da corrosividade de atmosferas por meio de função dose-resposta

Consiste em estimar a categoria de corrosividade de atmosferas para metais padrão ou para seus equivalentes em função de parâmetros ambientais estatisticamente significativos. Esses parâmetros ambientais são selecionados por meio de um estudo estatístico entre os parâmetros ambientais monitorados e a taxa média de corrosão em um ano. Portanto, uma função dose-resposta é uma equação matemática que correlaciona a taxa média de corrosão para um ano de exposição de um material em função dos parâmetros ambientais estatisticamente significativos para a corrosão atmosférica do material.

A perda de massa por unidade de área inicial da superfície exposta ( $\Delta m/S$ ) de um material metálico em função do tempo de exposição ( $t$ ) pode ser representada pela equação de Pourbaix [11]:

$$\Delta m/S = K t^n \quad (\text{massa} \times \text{área}^{-1}) \quad (11.29)$$

na qual  $K$  é uma constante da equação e  $n$  é o coeficiente da equação de perda de massa por unidade de área em função do tempo.

Aplicando logaritmo base dez em ambos os lados da Equação 11.29 tem-se a chamada equação bilogarítmica de Pourbaix:

$$\log(\Delta m / S) = \log K + n \log t \quad (11.30)$$

A Equação 11.30 mostra que a representação dos resultados experimentais no gráfico  $\log(\Delta m / S)$  versus  $\log(t)$  corresponde a uma reta, onde  $n$  é o coeficiente angular dessa reta e  $K$  é a constante da equação de perda de massa por unidade de área em função do tempo. As constantes  $K$  e  $n$  podem ser determinadas por regressão linear (ASTM G 16).

Para o tempo de exposição de 1 ano a perda de massa por unidade de área do material metálico independe de  $n$  ( $t^n = 1^n = 1$ ). Substituindo  $t = 1$  na Equação 11.29 tem-se que  $\Delta m / S = K$ . Dividindo pelo tempo de exposição de 1 ano tem-se a Equação 11.31. A perda de massa acumulada em um ano dividida pelo mesmo período de tempo (1 ano) corresponde à taxa média de perda de massa ( $v_m$ ) em um ano. Assim, a taxa média de perda de massa por unidade de área para um ano de exposição é igual à constante  $K$ :

$$\frac{\Delta m / S}{1 \text{ ano}} = \frac{K}{1 \text{ ano}} = v_m = K \left( \frac{\text{massa}}{\text{área} \times 1 \text{ ano}} \right) \quad (11.31)$$

De acordo com a Equação 11.31 a constante  $K$ , assim como a taxa média de corrosão atmosférica de um material metálico ( $v_m$ ) para um ano de exposição, dependem de parâmetros climáticos e atmosféricos onde o material se encontra. A constante  $K$  pode, então, ser representada em função dos parâmetros ambientais estatisticamente significativos para a corrosão atmosférica do material metálico.

Supondo, por exemplo, que em uma estação de corrosão atmosférica foram expostas amostras de um metal padrão e que foram coletados os seguintes dados experimentais durante o período de um ano: perda de massa mensal por unidade de área do metal padrão, taxa mensal de deposição de compostos de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), taxa mensal de deposição de cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), taxa mensal de deposição de materiais particulados (MP) e pH médio mensal da água das chuvas. Com a perda de massa medida mensalmente durante o período de um ano determina-se o valor de  $K$  por regressão linear dos pontos experimentais plotados no gráfico  $\log(\Delta m / S)$  versus  $\log(t)$  (Equação 11.30), e com os valores coletados mensalmente dos parâmetros ambientais determina-se os valores médios anuais dos parâmetros ambientais monitorados. Portanto,  $K$  é a constante da Equação 11.30 ou da Equação 11.31 para  $t = 1$  ano,  $[\text{SO}_2]$  é a média anual da taxa de deposição de compostos de enxofre,  $[\text{Cl}^-]$  é a média anual da taxa de deposição de cloreto,  $[\text{MP}]$  é a média anual da taxa de deposição de materiais particulados e  $(\text{pH})$  é a média anual do pH médio da água das chuvas.

Supondo que os parâmetros ambientais mais importantes são as taxas de deposição de



$\text{Cl}^-$ , de  $\text{SO}_2$  e de MP, então, uma primeira tentativa para correlacionar a constante  $K$  do metal padrão com os parâmetros ambientais pode ser realizada, por exemplo, somando os três parâmetros ambientais:

$$K = a_0 + a_1[\text{SO}_2] + a_2[\text{Cl}^-] + a_3[\text{MP}] \quad (11.32)$$

onde  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$  são os coeficientes da equação.

Entrando com os valores experimentais de  $K$  e dos parâmetros ambientais da Equação 11.32 pode-se determinar os valores dos coeficientes  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$  por regressão linear múltipla (ASTM G 16), pelo método dos mínimos quadrados, por meio de um programa computacional estatístico. Normalmente os programas computacionais gráficos mais completos fazem esse tipo de cálculo.

Os parâmetros ambientais da Equação 11.32 assim como o tipo de equação podem ser alterados de modo a encontrar a melhor correlação entre o valor de  $K$  experimental e os parâmetros ambientais monitorados. Para encontrar a melhor correlação matemática pode-se fazer um estudo estatístico da correlação entre as variáveis independentes (parâmetros ambientais), e entre a variável dependente ( $K$ ) e as variáveis independentes para definir a função dose-resposta.

Supondo que todos os parâmetros ambientais monitorados são estatisticamente significativos e que a melhor correlação matemática entre o valor de  $K$  experimental e os parâmetros ambientais monitorados corresponde a um somatório dos parâmetros ambientais monitorados, então, tem-se que  $K = a_0 + a_1[\text{SO}_2] + a_2[\text{Cl}^-] + a_3[\text{MP}] + a_4(\text{pH})$ . Dessa forma, são definidos a correlação matemática e os parâmetros ambientais estatisticamente significativos, e determinados os coeficientes da equação final, no caso,  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  e  $a_4$ .

Conhecendo-se os coeficientes  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  e  $a_4$ , a Equação 11.33 fornece o valor estimado da taxa média de corrosão em um ano ( $K'$ ) sempre que entrar com os valores médios anuais dos parâmetros ambientais que estão na função dose-resposta.

$$K' = a_0 + a_1[\text{SO}_2] + a_2[\text{Cl}^-] + a_3[\text{MP}] + a_4(\text{pH}) \quad (11.33)$$

Tendo em vista que o valor de  $K'$  corresponde ao valor estimado da taxa média de corrosão ( $v_m$ ) em um ano, pode-se estimar a categoria de corrosividade da atmosfera para o metal padrão/equivalente por meio da Tabela 11.5.

As Equações 11.29 a 11.33 podem ser expressas em termos de perda dimensional. Para isso é necessário dividir a perda de massa por unidade de área, obtida experimentalmente, pela densidade do material. Dessa forma, a taxa média de corrosão pode ser expressa em termos de taxa média de perda dimensional ( $v_e$ ).

Para uma maior confiabilidade é necessário repetir o ensaio de corrosão  $\Delta m/S$  versus  $t$  por vários anos e em paralelo monitorar os parâmetros ambientais durante os ensaios de corrosão. Dessa forma, pode-se determinar um valor médio de  $K$  assim como valores médios anuais dos dados ambientais coletados por vários anos. Também é necessário coletar dados experimentais

do maior número possível de parâmetros ambientais que possam ser relevantes para a corrosão atmosférica dos materiais de interesse. Com isso é possível identificar os parâmetros ambientais que tem influência significativa na corrosão atmosférica para um determinado material por meio de tratamento estatístico dos resultados experimentais. Uma vez definida a função dose-resposta pode-se estimar ou fazer previsões da corrosividade atmosférica para um determinado metal padrão/equivalente por meio de medidas experimentais ou estimativas dos parâmetros ambientais da função dose-resposta. As Equações 11.34, 11.35, 11.37 e 11.38 mostram exemplos de funções dose-resposta para o aço-carbono e o zinco.

#### 11.2.9. Mapeamento da corrosividade atmosférica

O mapeamento da corrosividade atmosférica permite conhecer as diferentes categorias de corrosividade atmosférica para um determinado metal padrão/equivalente em uma zona geográfica. Essa informação é muito importante para projeto e manutenção de tudo o que é criado pelo homem com os materiais padrão/equivalentes e que está sujeito à corrosão atmosférica, principalmente os sistemas de engenharia que ficam distribuídos sobre os territórios nacionais ou que cobrem grandes extensões territoriais.

Vários projetos de cooperação internacional foram criados entre diversos países para estudar os efeitos ambientais na corrosão de materiais e incentivar o mapeamento da corrosividade atmosférica em todos os continentes. São projetos liderados por organizações ou instituições que contam com a colaboração de pesquisadores parceiros responsáveis pela coleta dos dados experimentais nas estações de corrosão atmosférica. Uma particularidade desses projetos de pesquisa foi o desenvolvimento de funções dose-resposta por meio de tratamento estatístico de resultados experimentais coletados em diferentes países.

A iniciativa de mapeamento da corrosividade atmosférica se deve principalmente a três grandes projetos de cooperação internacional (ISOCORRAG, MICAT e ICP *Materials*).

O ISOCORRAG (ou ISO CORRAG) foi o primeiro projeto internacional de ensaios atmosféricos realizado pela ISO (ISO/TC 156/WG 4 – *Corrosion of metals and alloys – Classification of corrosivity of atmospheres*). Um dos objetivos do projeto foi de coletar dados experimentais para aperfeiçoar a metodologia de classificação da corrosividade de atmosferas normalizada pela ISO 9223. A coleta de dados experimentais foi realizada por 12 anos (1986-1998) em 53 estações de corrosão atmosférica situadas em 9 países da Europa, Argentina, Canadá, Japão, Nova Zelândia e Estados Unidos [12].

Outro projeto envolvendo um grande grupo de países foi o MICAT (Mapa Ibero-americano de Corrosão Atmosférica) [13], cujo objetivo principal foi o mapeamento da corrosividade atmosférica nos países ibero-americanos. O projeto foi criado em 1988 como parte do Programa Ibero-americano de Ciência e Tecnologia para o Desenvolvimento (*Ciencia y Tecnologia para El Desarrollo - CYTED*) e contou com a participação de 14 países (Brasil, Argentina, México, Costa Rica, Panamá, Colômbia, Venezuela, Equador, Peru, Chile, Cuba, Uruguai, Portugal e Espanha). Foram 4 anos de coleta de dados experimentais em 46 estações de corrosão atmosférica situadas em zonas de atmosferas marinhas, urbanas, industriais e rurais

(inclusive na Antártida) [13]. A metodologia de pesquisa utilizada no projeto MICAT foi basicamente a mesma do projeto ISOCORRAG, o que permitiu o compartilhamento de dados e a ampliação dos resultados estatísticos.

Outra iniciativa de grandes proporções foi o projeto *ICP Materials - International Co-operative Programme on Effects on Materials, including Historic and Cultural Monuments*. Lançado em 1985 pela UNECE (*United Nations Economic Commission for Europe*) como parte do programa CLRTAP (*Convention on Long-range Transboundary Air Pollution*), conta com mais de 60 estações de corrosão atmosférica em 22 países da Europa, Estados Unidos, Canadá e Israel. O projeto é bem mais amplo do que o ISOCORRAG e o MICAP, pois, além dos ensaios de corrosão atmosférica por período de ensaios de longa duração, está sendo realizado o monitoramento de várias substâncias gasosas ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ) e de espécies iônicas da água da chuva e de materiais particulados solúveis depositados ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ). Os ensaios de corrosão atmosférica envolvem uma grande gama de materiais incluindo materiais metálicos (aço-carbono, zinco, cobre, alumínio, bronze fundido, aços patináveis, aço galvanizado, níquel, prata), rochas, revestimentos, materiais para contato elétrico, vidros e polímeros. Os resultados dos estudos são divulgados na página da internet [1] e em meios de divulgação científica [14].

Na Ásia, outros projetos menos ambiciosos tais como o projeto coordenado pela Austrália, com 13 estações de corrosão atmosférica na Austrália, Indonésia, Filipinas, Tailândia e Vietnã [15], e o projeto coordenado pelo Japão com 23 estações de corrosão atmosférica no Japão, China e Coreia do Sul [16] também merecem ser mencionados.

Parte do continente Africano foi incluído no projeto *RAPIDC/Corrosion (Regional Air Pollution in Developing Countries - RAPIDC)* por iniciativa da agência Sueca *Swedish International Development Cooperation Agency* (SIDA). O projeto foi coordenado pelo Instituto de Corrosão Sueco (*Swedish Corrosion Institute - SCI*) no período de 2001 a 2006. A rede de coleta de dados experimentais foi formada por 4 estações de corrosão atmosférica na África (África do Sul, Zâmbia e Zimbábue) e 12 na Ásia (Índia, Vietnã, Tailândia, Malásia e China) [17]. Em todas as estações de corrosão atmosférica foram monitorados os poluentes gasosos  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{O}_3$ , a deposição de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  de materiais particulados solúveis, e determinada a taxa média de corrosão em diferentes materiais (aço-carbono, zinco, cobre, rocha e aço revestido com pintura).

Os parâmetros climáticos tais como temperatura, umidade relativa, índice pluviométrico e pH da água das chuvas, entre outros, dependendo do projeto, também são monitorados nas estações de corrosão atmosférica ou nas redondezas durante a coleta de dados atmosféricos e os ensaios de corrosão. Com esses dados ambientais e com a taxa média de corrosão dos materiais em diferentes climas é possível desenvolver funções dose-resposta mais completas e precisas. Esses modelos matemáticos são necessários para o cálculo de mapas de corrosividade atmosférica por meio de programas de computador. Atualmente existem programas de computador do tipo Sistema de Informação Geográfica (SIG) que permitem a apresentação dos resultados, coletados ou processados, na forma de mapas digitais.

A disponibilidade de programas de computador para elaborar mapas de corrosividade atmosférica permite:

1. Rápida atualização e divulgação dos mapas em função da evolução dos parâmetros ambientais.
2. A visualização geográfica das categorias de corrosividade atmosférica para os materiais de interesse por meio de imagens digitalizadas.
3. A simulação ou a previsão da corrosividade atmosférica para os materiais de interesse em função da evolução dos poluentes ou da previsão de mudanças climáticas e/ou atmosféricas em uma determinada zona geográfica.
4. O armazenamento e o compartilhamento de arquivos digitais.

Muitos países apresentam mapas completos de corrosividade atmosférica para metais padrão. O Brasil ainda não tem um mapa completo das categorias de corrosividade atmosférica para metais padrão em todo o seu território. O mapa criado a partir do projeto MICAT incluiu algumas regiões e necessita de uma revisão por causa da evolução de poluentes atmosféricos e, eventualmente, de mudanças climáticas.

Para exemplificar, a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) registrou uma diminuição progressiva das emissões veiculares de poluentes no estado de São Paulo entre 2006 e 2017 (relatório de 2018) devido ao desenvolvimento de veículos motorizados menos poluidores. A emissão de SO<sub>2</sub> teve uma queda acentuada em 2014 por causa da redução do teor de enxofre do óleo diesel em 2013 e da gasolina em 2014 [18].

Dois conjuntos de funções dose-resposta merecem ser destacados dos projetos de cooperação internacional. O primeiro é resultado dos projetos ISOCORRAG, MICAT e de dados experimentais de estações de corrosão atmosférica na Rússia. Os dados coletados de estações de corrosão atmosférica na Rússia também foram utilizados para incluir resultados experimentais de climas frios [19]. As funções dose-resposta foram desenvolvidas com base nos poluentes especificados pela norma ISO (grupo ISO) para a classificação da corrosividade de atmosferas. As funções dose-resposta desenvolvidas para o aço-carbono e o zinco foram as seguintes [19]:

$$K'_{\text{aço}} = 1,58[\text{SO}_2]^{0,52} e^{0,02\text{UR}+\text{fs}(T)} + 0,102[\text{D}_{\text{Cl}}]^{0,62} e^{0,033\text{UR}+0,04T} \quad (11.34)$$

$$K'_{\text{zinco}} = 0,011[\text{SO}_2]^{0,44} e^{0,046\text{UR}+\text{fz}(T)} + 0,0175[\text{D}_{\text{Cl}}]^{0,57} e^{0,008\text{UR}+0,085T} \quad (11.35)$$

onde  $K'$  é a taxa média de corrosão para um ano de exposição ( $\mu\text{m}\cdot\text{ano}^{-1}$ ),  $[\text{SO}_2]$  é a média anual da concentração de SO<sub>2</sub> ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $[\text{D}_{\text{Cl}}]$  é a média anual da taxa de deposição de cloreto ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$ ), UR é a média anual da umidade relativa (%),  $T$  é a média anual da temperatura (°C),  $\text{fs}(T) = 0,038 \times (T - 10)$  quando  $T < 10$  °C, caso contrário  $\text{fs}(T) = -0,071 \times (T - 10)$ , e  $\text{fz}(T) = 0,15 \times (T - 10)$  quando  $T < 10$  °C, caso contrário  $\text{fz}(T) = -0,054 \times (T - 10)$ .

Na ausência de dados experimentais, a taxa de deposição de cloreto marinho pode ser estimada pela equação proposta por Gustafsson [20]:

$$D_{Cl} = 10,6 e^{0,478u} d^{0,011-0,024u} \quad (11.36)$$

onde  $D_{Cl}$  é a média anual da taxa de deposição de cloreto ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ ),  $d$  é a distância do mar em direção ao interior do continente (m) e  $u$  é a velocidade média dos ventos no sentido do mar para o interior do continente ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

A Equação 11.36 deve ser utilizada com cautela, pois está baseada somente na velocidade dos ventos. Considera que  $u$  é constante o dia todo e que fica na direção e sentido do mar para o continente. Além disso, não leva em consideração a interferência de fatores locais na circulação dos ventos, tais como construções, florestas e topografia.

O Projeto ICP *Materials* gerou funções dose-resposta para uma quantidade maior de materiais. As Equações 11.37 e 11.38 correspondem aos modelos desenvolvidos para o aço-carbono e o zinco. A relação completa das funções dose-resposta para os materiais estudados pode ser encontrada na página do ICP *Materials* [1].

$$K'_{\text{aço}} = 6,5 + 0,178[\text{SO}_2]^{0,6} \text{UR}_{60} e^{\text{fs}(T)} + 0,166(\text{P}_{\text{pluv}})[\text{H}^+] + 0,076\text{MP}_{10} \quad (11.37)$$

$$K'_{\text{zinco}} = 0,49 + 0,066[\text{SO}_2]^{0,22} e^{0,018\text{UR}+\text{fz}(T)} + 0,0057(\text{P}_{\text{pluv}})[\text{H}^+] + 0,192[\text{HNO}_3] \quad (11.38)$$

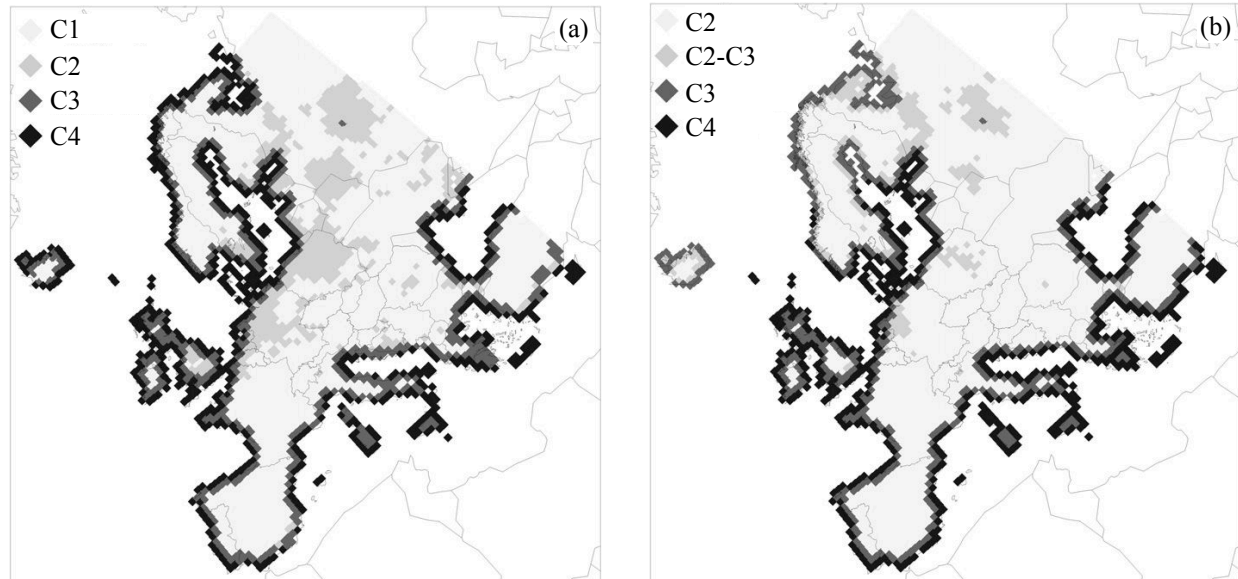
na qual  $K'$  = taxa média de corrosão para um ano de exposição ( $\mu\text{m} \cdot \text{ano}^{-1}$ ),  $[\text{SO}_2]$  = média anual da concentração de  $\text{SO}_2$  ( $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $\text{UR}$  = média anual da umidade relativa (%),  $\text{UR}_{60} = \text{UR} - 60$  para  $\text{UR} > 60$ , caso contrário  $\text{UR} = 0$ ,  $\text{fs}(T) = 0,15 \times (T - 10)$  quando  $T < 10$  °C, caso contrário  $\text{fs}(T) = -0,054 \times (T - 10)$ , e  $\text{fz}(T) = 0,062 \times (T - 10)$  quando  $T < 10$  °C, caso contrário  $\text{fz}(T) = -0,021 \times (T - 10)$ ,  $\text{P}_{\text{pluv}}$  = média anual da precipitação pluviométrica ( $\text{mm} \cdot \text{ano}^{-1}$ ),  $[\text{H}^+]$  = média anual da concentração do íon hidrogênio na água das chuvas ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{MP}_{10}$  = média anual da concentração de materiais particulados com diâmetro igual ou inferior a  $10 \mu\text{m}$  ( $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $[\text{HNO}_3]$  = média anual da concentração de  $\text{HNO}_3$  ( $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

A diferença básica entre as equações dos dois grupos dos projetos de pesquisa é que as funções dose-resposta do aço-carbono e do zinco do projeto ICP *Materials* (Equações 11.37 e 11.38) foram desenvolvidas para serem utilizadas em locais onde a deposição de cloreto é desprezível. Por outro lado, elas incluem outros poluentes atmosféricos, a precipitação pluviométrica e sua acidez em termos de concentração de  $\text{H}^+$ .

Tidblad [21] fez uma previsão da corrosividade atmosférica para o aço-carbono e o zinco na Europa com as Equações 11.34 e 11.35 para o período de 2070 a 2099. A previsão foi realizada com base em um banco de dados do projeto europeu 6FP NOAH's ARK (*Global Climate Change Impact on Built Heritage and Cultural Landscapes*), realizado no período de 2004 a 2007. Nesse projeto foram realizadas previsões da concentração de  $\text{SO}_2$  para 2085 e previsões climáticas para o período de 2070 a 2099. Foi com base nesses dados ambientais previstos que Tidblad calculou os valores de  $K'$  do aço-carbono e do zinco. Até 100 km de distância do mar a taxa de deposição de cloreto foi calculada com a Equação 11.36 e no interior do continente a taxa de deposição de cloreto usada nas Equações 11.34 e 11.35 foi de

$3 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ .

A Figura 11.4 mostra os mapas de corrosividade atmosférica para o aço-carbono e o zinco previstos para o período de 2070 a 2099 com base nos cálculos de  $K'$  realizados por Tidblad [21] e nas categorias de corrosividade de atmosferas da norma ISO 9223. Os mapas foram calculados por meio de um programa de computador com uma resolução (grade) de  $50 \text{ km} \times 50 \text{ km}$ .



**Figura 11.4.** Previsão da corrosividade atmosférica para o aço-carbono (a) e o zinco (b) na Europa para 2070 a 2099. Mapa calculado com as equações 11.34 e 11.35 com base em previsões ou estimativas dos parâmetros ambientais [21].

Os mapas mostram que a corrosividade atmosférica prevista para o aço-carbono e o zinco na Europa será alta (C4) ou média (C3) nas proximidades do mar, com possibilidade de aumentar uma categoria de corrosividade se a temperatura média for mais elevada do que a prevista [21]. No interior do continente a previsão é de que a corrosividade atmosférica para o aço-carbono e o zinco fique entre baixa (C2) e muito baixa (C1). Essa previsão foi feita sem levar em consideração o sal utilizado no degelo em ruas e estradas durante o inverno.

### 11.3. Tipos de corrosão atmosférica

#### 11.3.1. Corrosão atmosférica seca

A corrosão atmosférica seca (*dry atmospheric corrosion*) é aquela que ocorre em ar atmosférico seco, na ausência de eletrólito aquoso na superfície do material. Muitos autores não consideram esse tipo de corrosão atmosférica porque a perda de massa é desprezível.

Meios naturais com umidade relativa inferior a 30% são típicos de regiões áridas. Nesses locais a precipitação pluviométrica anual é muito baixa, podendo ser irrelevante ou inexistente durante anos, como é o caso do deserto de Atacama (Chile). Dependendo da umidade relativa do

ar e da amplitude térmica entre o dia e a noite pode haver a formação de orvalho, mesmo em locais áridos.

Em regiões áridas o principal gás oxidante presente na atmosfera para materiais metálicos é o oxigênio e, portanto, os principais produtos de corrosão de materiais metálicos são os óxidos. Quando um metal (redutor) puro é exposto nessa atmosfera, um filme contendo um ou mais tipos de óxidos se forma em sua superfície. Esse processo de corrosão está apresentado na Figura 2.1. Em temperatura ambiente, o crescimento do filme é induzido pelo campo elétrico formado entre a interface interna (metal/filme) e a interface externa (filme/ar). Com o aumento da espessura do filme o campo elétrico diminui e, conseqüentemente, a cinética de crescimento do filme também diminui, atingindo um estado estacionário após um determinado tempo. O crescimento do filme ocorre por migração (veja na Figura 6.1), pois o transporte de massa por difusão é desprezível à temperatura ambiente.

Em atmosferas contaminadas por gases ou vapores corrosivos pode haver a formação de outros produtos de corrosão, dependendo do material e da concentração das substâncias corrosivas na atmosfera. Os produtos de corrosão formam filmes muito finos e somente depois de um determinado tempo, que depende do material e do meio, é possível observar um ofuscamento da superfície devido à oxidação (*tarnishing*).

O processo de corrosão atmosférica seca é similar ao da corrosão por gases ou vapores oxidantes que está apresentado na seção 14.1. A corrosão atmosférica seca é um processo que ocorre à temperatura ambiente e, portanto, não há a formação de filmes espessos como na corrosão em temperaturas elevadas. A natureza química dos filmes formados depende da variação de energia de Gibbs de reação do material com os gases ou vapores presentes no meio, podendo haver a formação de uma ou mais fases dependendo do material e do meio. Quanto menor (mais negativa) a variação de energia de Gibbs de uma reação, maior é a tendência de formação da fase. As fases formam camadas sobrepostas em ordem decrescente de estabilidade termodinâmica no sentido do material para o meio em sistemas com filmes multicamadas, quando não há interferência da atividade e da cinética na formação do filme.

### 11.3.2. Corrosão atmosférica úmida

A corrosão atmosférica úmida (*damp atmospheric corrosion*) é aquela que ocorre em ar atmosférico úmido, em presença de eletrólito aquoso na superfície do material, sendo que o eletrólito é formado por substâncias depositadas na superfície do material e por condensação de água do ar atmosférico para umidade relativa do ar inferior a 100%.

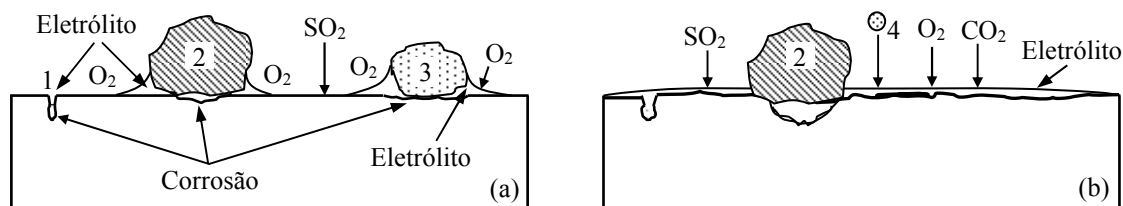
O ponto de orvalho corresponde a uma situação de supersaturação de vapor de água mínima necessária para haver condensação de água. Sempre que a umidade relativa do ar atmosférico em contato com o material ultrapassa a saturação ocorre a deposição do excesso de vapor de água. Isso ocorre para umidade relativa do ar superior a 100% quando o ar atmosférico e a superfície do material estão à mesma temperatura ambiente, ou para umidade relativa inferior a 100% quando a diferença de temperatura entre o ar atmosférico e a superfície do material é suficiente para haver condensação.

Tendo em vista as irregularidades e as contaminações das superfícies metálicas expostas ao ar atmosférico poluído, a condensação de água ocorre para umidade relativa do ar inferior a 100% mesmo quando o ar atmosférico e a superfície do material metálico estão à mesma temperatura ambiente. Isso acontece por causa do efeito capilar e da natureza higroscópica de contaminantes conforme comentado na subseção 11.2.5.1.

Para haver mobilidade da água na superfície metálica são necessárias, no mínimo, de duas a três monocamadas de moléculas de água depositadas [4]. Portanto, são necessárias três ou mais monocamadas de moléculas de água depositadas para haver formação de eletrólito aquoso.

Para a corrosão atmosférica de materiais metálicos, a umidade relativa de 75%-80% corresponde a um valor crítico de umidade relativa a partir da qual a taxa de corrosão aumenta bruscamente comparada com a taxa de corrosão para umidade relativa abaixo de 75%-80% por causa das condições mais favoráveis de umidade relativa do ar atmosférico para a formação da película de eletrólito na superfície metálica contaminada.

A Figura 11.5a mostra a corrosão localizada devida à formação de eletrólito por condensação de água localizada sobre uma superfície metálica contaminada e a Figura 11.5b mostra a corrosão generalizada devida à formação de uma película contínua de eletrólito por condensação de água sobre toda a superfície do material para umidade relativa do ar inferior a 100%.



**Figura 11.5.** Corrosão localizada devida à condensação de água localizada provocada por particulados depositados (a), e corrosão generalizada devida à formação de uma película contínua de eletrólito por condensação de água na superfície do material (b), onde 1 = fenda/fissura, 2 = particulado insolúvel, 3 = particulado salino (solúvel), 4 = particulado solúvel de nitrato, sulfato ou cloreto.

Quando os particulados higroscópicos condensam água em pontos localizados da superfície metálica, ocorre a formação de pilhas eletroquímicas localizadas (Figura 11.5a). A diferença de aeração no eletrólito provoca a formação de pilha de aeração diferencial (veja nas Figuras 9.39 e 9.40), e em caso de deposição de particulados insolúveis condutores na superfície metálica, há a formação de pilha galvânica quando há passagem de corrente elétrica entre o particulado e a superfície metálica (veja na seção 9.2).

Os depósitos insolúveis favorecem o ataque localizado mesmo quando há formação de uma película contínua de eletrólito na superfície do material (Figura 11.5b), pois sob o depósito leva mais tempo para secar. O ataque sob os depósitos insolúveis tende a se acentuar enquanto eles não são removidos pelas chuvas. O ataque corrosivo influenciado pelos particulados insolúveis depositados se manifesta na forma de cavidades nos locais de depósito.



### 11.3.3. Corrosão atmosférica molhada

A corrosão atmosférica molhada (*wet atmospheric corrosion*) é aquela que ocorre quando há molhamento da superfície do material exposto ao ar atmosférico. Portanto, a corrosão atmosférica molhada é aquela provocada pela formação de eletrólito aquoso devido à deposição de água da chuva, da neve/granizo ou da condensação de água do ar atmosférico saturado com vapor de água.

A Figura 11.5b mostra a formação de uma película de eletrólito que também pode se formar por molhamento da superfície do material, como é comumente o caso de molhamento pela água das chuvas. Neste caso, cavidades podem se formar sob os particulados insolúveis que não são removidos da superfície dos materiais pelas chuvas.

A corrosão atmosférica molhada depende muito das chuvas, principalmente em países onde a ocorrência de neve é pequena ou inexistente. Os ciclos de molhagem e secagem e os tipos de substâncias atmosféricas corrosivas e suas concentrações é determinante na corrosão atmosférica dos materiais expostos ao ar livre. As chuvas ácidas, em particular, são prejudiciais porque elas podem dissolver parcialmente ou totalmente o filme de produtos de corrosão formado na superfície metálica.

## 11.4. Ensaios de corrosão atmosférica

A avaliação da corrosão atmosférica pode ser feita de maneira qualitativa ou quantitativa dependendo do tipo de ensaio e da aplicação/finalidade do material. A avaliação qualitativa está baseada no aspecto visual ou na extensão da degradação provocada pela corrosão.

Em determinadas aplicações a aparência do material é a característica mais importante, pois ela afeta a estética do material. Chama-se de **corrosão cosmética** a corrosão aparente (visível) que provoca aspecto indesejável ou antiestético do ponto de vista da aparência. Nessas situações, o tempo de início da corrosão visível na superfície do material pode ser usado como parâmetro para comparar a resistência à corrosão cosmética dos materiais de interesse.

Os ensaios de corrosão atmosférica podem ser divididos em três grupos: (1) ensaios não acelerados ou naturais, (2) ensaios acelerados ou artificiais e (3) ensaios mistos.

### 11.4.1. Ensaios não acelerados (ou naturais)

São os ensaios realizados ao ar atmosférico, em condições reais. A vantagem dos ensaios de campo é que os materiais ficam expostos às condições climáticas e atmosféricas naturais, permitindo avaliar o comportamento real dos materiais. A desvantagem é que os ensaios em condições naturais são demorados, principalmente quando não é possível extrapolar os resultados experimentais. Em compensação, a grande vantagem está no resultado, que permite conhecer a degradação real do material com o tempo.

Os ensaios de corrosão atmosférica ao ar livre de materiais metálicos são normalizados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e estão prescritos na NBR 6209 e NBR 6210. Metodologias de ensaios não acelerados de corrosão atmosférica também constam nas normas internacionais ASTM G 50, ASTM G 1, ISO 8565 e ISO 8407.

Normalmente os ensaios são realizados em triplicatas com corpos de prova retangulares (chapas) de 100 mm × 150 mm, mas podem ter dimensões mínimas de 100 cm<sup>2</sup> (NBR 6209) e espessura mínima de 0,75 mm (ASTM G 50). Para período de ensaios de longa duração é recomendado espessuras de, no mínimo, vários milímetros para evitar o consumo total ou a perfuração das amostras antes do tempo previsto dos ensaios, principalmente em atmosferas muito corrosivas.

Os corpos de prova são fixados em painéis de exposição, os quais devem ficar orientados para o norte geográfico, para ensaios no hemisfério sul, ter altura mínima de 1 m na parte mais baixa do painel e inclinação de 30° com relação ao plano horizontal do solo. Esses pré-requisitos são obrigatórios para fins comparativos de acordo com a norma NBR 6209, mas outras orientações e inclinações podem ser usadas para estudos de corrosão atmosférica. Na beira do mar é prática comum deixar os painéis de frente para o mar.

Tendo em vista que a inclinação tem influência na corrosão atmosférica, inclinações de 0° (horizontal), 45° e 90° (vertical) também são frequentemente utilizadas nos ensaios de campo. Nas metodologias de ensaio das normas ISO 8565 e ISO 17752 a inclinação é de 45°. A norma ISO 17752 prescreve procedimentos para determinar a taxa de liberação (perda) de metal para o meio ambiente devido ao escoamento de eletrólito da superfície dos corpos de prova durante o tempo de superfície úmida.

Informações sobre a construção de painéis e fixação dos corpos de prova, localização dos ensaios, preparação do local e fixação dos painéis estão detalhadas nas normas NBR 6209, ASTM G 50 e ISO 8565. As metodologias de preparação e limpeza das superfícies dos corpos de prova antes dos ensaios e a remoção dos produtos de corrosão após os ensaios constam nas normas NBR 6210, ASTM G 1 e ISO 8407.

Para corrosão generalizada, os resultados são apresentados em gráficos de perda de massa por unidade de área, ou de perda dimensional, em função do tempo de exposição, e/ou em gráficos de taxa de corrosão em função do tempo de exposição (veja no Capítulo 8). No caso de corrosão por pites pode-se utilizar as técnicas mencionadas na subseção 9.3.3.1 para medir a profundidade de penetração dos pites. Quando a profundidade de penetração dos pites é quantificada em função do tempo, pode-se apresentar os resultados em um gráfico de profundidade de penetração em função do tempo de exposição.

De acordo com a NBR 6209, o período mínimo de ensaios é de dois anos, a menos que haja perfuração ou destruição parcial ou total das amostras antes de dois anos. O período mínimo de ensaios também depende da possibilidade de extrapolação dos resultados experimentais. Para materiais em que a perda de massa por unidade de área tende a estabilizar depois de um determinado tempo de exposição (veja na Figura 11.2), o ensaio pode ser interrompido depois de confirmada a estabilidade, quando a perda de massa por unidade de área tende a ser constante com o tempo.

Para corrosão atmosférica generalizada, a taxa média de corrosão pode ser modelizada por meio da equação de Pourbaix. Dividindo os termos dos dois lados da igualdade da Equação 11.29 por  $t$  e aplicando logaritmo base dez em ambos os lados da igualdade tem-se que:

$$\log(v_m) = A + (n-1)\log t \quad (11.39)$$

na qual  $v_m = \Delta m/(St)$  é a taxa média de perda de massa por unidade de área (Equação 8.3) e  $A = \log K$ .

A Equação 11.39 também pode ser representada em termos de taxa média de perda dimensional ( $v_e$ ) conforme Equação 8.7 ( $v_e = v_m/D$ ). Neste caso, o termo  $v_m$  da Equação 11.39 é substituído por  $v_e$  e  $A = \log (K/D)$ , onde  $K$  é a constante obtida por meio do gráfico  $\Delta m/S$  versus  $t$ .

Derivando a Equação 11.29 em função do tempo e aplicando, em seguida, logaritmo base dez em ambos os lados da igualdade tem-se a equação da taxa instantânea de corrosão:

$$\log(v_i) = A + \log n + (n-1)\log t \quad (11.40)$$

onde  $v_i$  representa a taxa instantânea de corrosão.

Para  $n \leq 0,5$  os produtos de corrosão aderidos são protetores. Quanto menor o valor de  $n$ , maior é a proteção do material pelos produtos de corrosão aderidos e, portanto, menor é a taxa de corrosão. Para  $n$  maior que 0,5 a taxa de corrosão é maior porque os produtos de corrosão aderidos não são protetores ou porque os produtos de corrosão se dissolvem no meio. Quando  $n = 1$  a taxa de corrosão, tanto a média quanto a instantânea, são constantes e iguais a  $A$ , pois os demais termos do lado direito da igualdade das Equações 11.39 e 11.40 são nulos para  $n = 1$ .

#### 11.4.2. Ensaios acelerados (ou artificiais)

Os ensaios acelerados de corrosão podem ser divididos em ensaios estáticos e ensaios cíclicos. Os ensaios estáticos são ensaios realizados em condições constantes (estáticas) enquanto que os ensaios cíclicos são ensaios realizados com ciclos intercalados de diferentes condições de ensaio. Os ensaios cíclicos permitem simular de maneira simplificada a variação de determinados parâmetros ambientais, possibilitando realizar ensaios em condições mais próximas das condições reais do que os ensaios estáticos. Os ensaios acelerados mais comuns são os de névoa salina, de câmara úmida e de intemperismo artificial.

O ensaio estático de névoa salina (*salt spray test*) é realizado em um equipamento composto basicamente por uma câmara, onde são alojados os corpos de prova, um reservatório para a solução, um sistema de aquecimento da câmara e da solução do reservatório, um sistema de ar comprimido para a atomização da solução, um ou mais bicos atomizadores, responsáveis pela nebulização da solução salina na câmara, e coletores da solução salina.

O ensaio estático de névoa salina é realizado com uma nebulização contínua de NaCl 5%

em massa, à temperatura de 35 °C e pH entre 6,5 a 7,2. Esse ensaio é padronizado pelas normas ASTM B 117, ISO 9227-06 e NBR 8094.

A ASTM G 85 padronizou o ensaio modificado de névoa salina que permite realizar ensaios estáticos ou cíclicos nas seguintes condições conforme os anexos da norma:

1. Ensaio estático de névoa salina acidificada com ácido acético (Anexo A1).
2. Ensaio cíclico de névoa salina acidificada com ácido acético (Anexo A2).
3. Ensaio cíclico de névoa salina com nebulização de água do mar sintética (ASTM D 1141) acidificada com ácido acético (Anexo A3).
4. Ensaio cíclico com ciclos de névoa salina e/ou SO<sub>2</sub> (Anexo A4). Ensaio estático ou cíclico em atmosfera de SO<sub>2</sub> e ar úmido constam na norma ASTM G 87.
5. Ensaio cíclico com ciclos de névoa salina diluída e secagem. Uma hora de nebulização com solução diluída de cloreto de sódio e sulfato de amônio, e uma hora de secagem com fluxo de ar (Anexo A5).

O ensaio estático de câmara úmida é realizado em uma câmara com umidade relativa de aproximadamente 100%. O ensaio em câmara úmida também pode ser realizado em condições dinâmicas para simular ciclos de condensação e evaporação de água na superfície metálica. Os procedimentos de ensaio constam nas normas ASTM D 2247, NBR 8095, ISO 6270-1 e ISO 6270-2.

O ensaio com ciclos de molhagem e secagem da superfície dos corpos de prova pode ser realizado por meio de ensaios cíclicos de imersão e emersão. Os ciclos são constituídos por uma etapa de tempo em ar atmosférico (emersão), onde pode-se controlar a umidade relativa e a temperatura, e uma etapa de tempo de imersão em solução. A imersão pode ser em uma solução simuladora de chuva ácida tal como uma daquelas das Tabelas 11.1 e 11.2, ou uma solução salina mais simples, acidificada ou não.

Os equipamentos para ensaio de intemperismo artificial são muito usados para estudo de polímeros ou revestimentos poliméricos em materiais metálicos e também podem ser usados para estudar determinados efeitos climáticos na corrosão de materiais metálicos não revestidos. Existem várias normas para ensaio e avaliação da corrosão de materiais metálicos revestidos com filmes poliméricos, como por exemplo, a ASTM D 1654 e D 5894. A primeira fornece métodos de ensaio para avaliar a corrosão de materiais revestidos e a segunda prescreve metodologias para ensaio cíclico de névoa salina e radiação ultravioleta em materiais metálicos pintados.

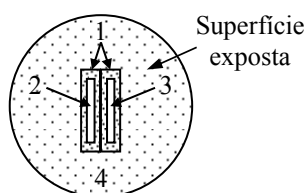
Outra norma que é muito utilizada para realizar ensaios acelerados de corrosão atmosférica é a norma SAE J2334. Ela foi criada por meio de estudos de cooperação realizados entre as indústrias automobilística e de aço para desenvolver um ensaio padronizado de corrosão. Embora a norma tenha sido desenvolvida para avaliar a resistência à corrosão de chapas de aço com pintura automotiva, ela também pode ser utilizada para ensaio cíclico de corrosão em qualquer material metálico revestido ou não. Para a indústria automobilística a preocupação maior é com a aparência (corrosão cosmética) e com a perfuração das chapas de aço, chamada de corrosão perfurante.

O ciclo automático de ensaio de corrosão prescrito pela SAE J2334 consiste em três etapas:

1. Período de exposição em ar atmosférico úmido saturado ( $UR = 100\%$ ) a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  - 6 horas.
2. Período de imersão ou pulverização salina à temperatura ambiente - 15 min. A solução salina é composta por  $0,5\%$  NaCl +  $0,1\%$   $\text{CaCl}_2$  +  $0,075\%$   $\text{NaHCO}_3$  (% em massa).
3. Período de secagem em ar atmosférico com umidade relativa de  $50\%$  a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  - 17,45 horas.

Estudos de corrosão atmosférica também têm sido realizados por meio de ensaios eletroquímicos. A Figura 11.6 mostra a fixação dos dois eletrodos que foram usados por Wall *et al.* [22] para realizar ensaios eletroquímicos com corrente contínua ou alternada. Eles variaram a umidade relativa e a concentração dos poluentes do meio com o objetivo de identificar a faixa de parâmetros ambientais onde o processo de corrosão poderia ser detectado e quantificado por meio de ensaios eletroquímicos.

Os eletrodos, na forma de chapas finas, foram revestidos com material isolante e embutidos em resina epóxi, um do lado do outro, como mostra a Figura 11.6. Em seguida, a superfície foi lixada para expor os eletrodos (metais) ao ar atmosférico. Assim, uma célula eletroquímica se forma quando ocorre a formação de uma película de eletrólito em contato com os eletrodos. Para realizar os ensaios eletroquímicos o contato elétrico com os eletrodos foi realizado pelo lado oposto da superfície exposta.



**Figura 11.6.** Superfície exposta dos eletrodos revestidos embutidos em resina, após lixamento/polimento da superfície: revestimento isolante (1), eletrodo de trabalho (2), eletrodo auxiliar e eletrodo de referência (3) e resina epóxi (4).

#### 11.4.3. Ensaios mistos

Os ensaios mistos podem ser uma alternativa para realizar ensaios mais próximos das condições ambientais e ao mesmo tempo mais rápidos do que os ensaios em meios naturais (não acelerados). São ensaios com condições intermediárias com relação aos ensaios acelerados e não acelerados e que não necessitam de equipamentos específicos ou sofisticados. Pode ser qualquer ensaio de campo, mas acelerado artificialmente pela deposição periódica de poluentes, tais como particulados salinos ou gotículas salinas, acidificadas ou não.

A deposição da solução aquosa pode ser realizada pela pulverização periódica de uma solução corrosiva tal como água do mar sintética, solução simuladora de água de chuva, ou aquelas citadas na norma ASTM G 85. A deposição pode ser realizada manualmente ou por meio de dispositivos. Um exemplo de dispositivo que pode ser fabricado para pulverização de

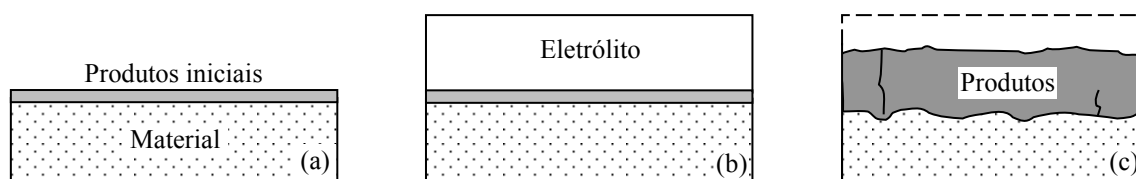
soluções corrosivas pode ser encontrado na referência [23].

A norma ISO 11474 prescreve o procedimento experimental para ensaio em atmosfera natural externa (ao ar livre), acelerado por aspersão intermitente de solução salina de NaCl.

### 11.5. Corrosão atmosférica de materiais metálicos de construção comumente usados em engenharia

Os materiais metálicos de construção mais usados em aplicações de engenharia em meios atmosféricos são o aço-carbono, o cobre, o zinco e o alumínio. Ligas à base desses materiais também são usadas, dependendo do meio e/ou das propriedades necessárias para a aplicação. O zinco e o alumínio também são muito usados como revestimentos metálicos para proteger os aços contra a corrosão, principalmente os aços-carbono.

A Figura 11.7a mostra em forma esquemática um corpo de prova, previamente preparado, no instante em que ele é deixado no local de ensaio de corrosão atmosférica. O tempo de início do ataque corrosivo na superfície do corpo de prova depende do tempo de superfície seca mais do tempo de incubação. O tempo de incubação é o tempo de superfície úmida necessário para o início do ataque corrosivo (Figura 11.7b). Esse tempo depende do meio corrosivo e dos produtos de corrosão iniciais – produtos de corrosão presentes na superfície metálica antes do início do ataque corrosivo. É o estágio A da Figura 11.2.



**Figura 11.7.** Ilustração em forma esquemática da etapa inicial da corrosão atmosférica (a, b) e produtos de corrosão resultantes da corrosão generalizada (c). Material com produtos de corrosão iniciais (a), período de incubação (b) e período de superfície seca com novos produtos de corrosão (c). A linha tracejada representa os ciclos de superfície úmida.

As espécies agressivas presentes no eletrólito interagem com os produtos de corrosão iniciais e provocam um ataque generalizado ou localizado dependendo do material e do meio. Os íons metálicos dissolvidos reagem com ânions presentes no eletrólito e formam novos produtos de corrosão (Figura 11.7c). De modo geral, os produtos de corrosão aderidos encontrados nos corpos de prova após os ensaios de corrosão atmosférica ao ar livre são óxidos e/ou hidróxidos metálicos, carbonatos metálicos, carbonatos básicos metálicos, cloretos básicos metálicos e sulfatos básicos metálicos. A formação desses compostos está relacionada com a composição do eletrólito formado na superfície dos materiais metálicos expostos ao ar livre (veja na subseção 11.2.4).

Os produtos de corrosão solubilizados durante o tempo de superfície úmida são removidos da superfície metálica sempre que ocorre escoamento de eletrólito da superfície dos materiais.

A corrosão atmosférica úmida ou molhada é um processo que ocorre durante o tempo de superfície úmida. A perda de massa (ou dimensional) acumulada (total) pode ser representada pela seguinte equação:

$$C = \sum_{x=1}^{x=m} v_x \tau_x \quad (11.41)$$

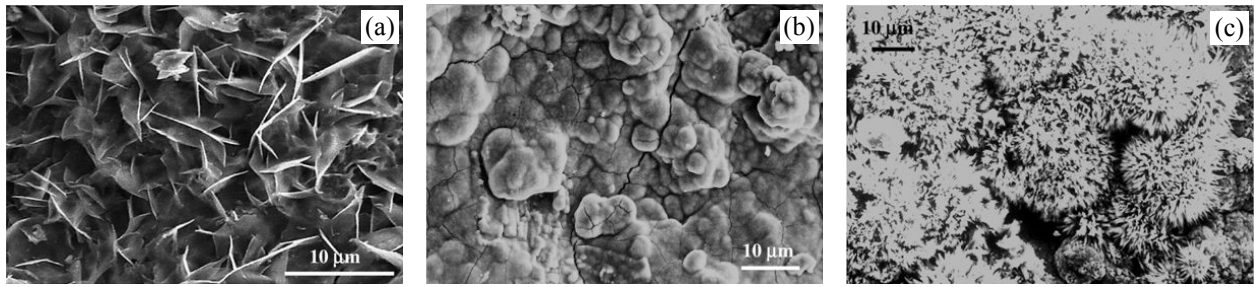
na qual  $C$  é a perda de massa por unidade de área (ou perda dimensional) acumulada,  $v_x$  é a taxa média de corrosão correspondente ao ciclo  $x$ ,  $\tau_x$  é o tempo de superfície úmida correspondente ao ciclo  $x$ , e  $x$  é o número de ciclos de superfície úmida, de 1 até  $m$ . Equação análoga pode ser usada para descrever a corrosão por pites, onde  $C$  seria a profundidade de penetração máxima ou média acumulada e  $v$  a taxa média de profundidade de penetração máxima ou média dos pites, respectivamente.

### 11.5.1. Corrosão atmosférica do aço-carbono

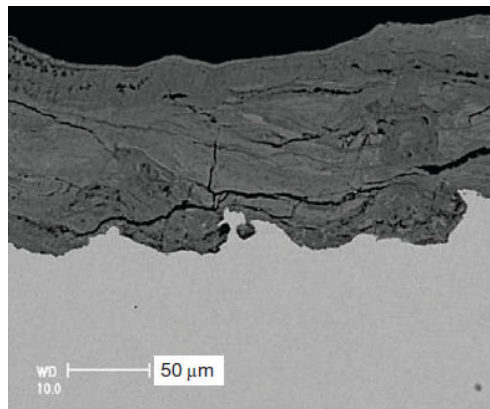
O aço-carbono é um dos materiais mais usados em engenharia por causa de suas propriedades mecânicas e de seu baixo custo comparado com outros materiais metálicos de construção. Contudo, é um material que necessita de proteção artificial por causa de sua baixa resistência à corrosão. Normalmente o aço é protegido com revestimento metálico e/ou polimérico, tais como revestimento de zinco, zinco-alumínio e/ou tintas/esmalte asfáltico, para atender as especificações de construção. Dependendo da aplicação pode necessitar também de proteção catódica.

Depois de um determinado tempo, que depende do tipo e da qualidade da proteção, os revestimentos podem apresentar alguma danificação ou ruptura localizada provocada por algum fator externo ou pela corrosão através de defeitos do revestimento. A exposição do aço-carbono ao meio atmosférico leva à formação de produtos de corrosão porosos, frágeis e de baixa aderência, conhecidos por ferrugem.

A ferrugem que se forma na superfície do ferro ou do aço-carbono é constituída por uma mistura complexa de diferentes fases cristalinas e amorfas. A lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH), goetita ( $\alpha$ -FeOOH) e a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) são as fases cristalinas mais comuns encontradas na superfície do ferro ou do aço-carbono após os ensaios de corrosão atmosférica, principalmente para longos tempos de exposição em atmosferas externas [2]. Em atmosferas marinhas também é comum a presença da fase akaganeita ( $\beta$ -FeOOH) [2]. A magnetita e as fases amorfas se formam na parte interna da camada da ferrugem, adjacentes ao metal, enquanto que a lepidocrocita, goetita e akaganeita se formam na parte externa. A Figura 11.8 mostra imagens, realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), da morfologia típica da superfície exposta dessas três fases [24] e a Figura 11.9 mostra uma imagem da seção transversal da camada de ferrugem formada sobre o aço-carbono após 12 meses de exposição em atmosfera marinha [25]. Pode-se observar que a camada de ferrugem é porosa e está fissurada.

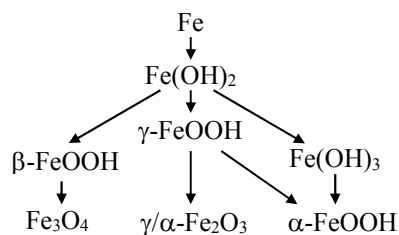


**Figura 11.8.** Imagens realizadas por MEV mostrando a morfologia típica da superfície exposta da lepidocrocita (a), goetita (b) e akaganeita (c) [2,24].



**Figura 11.9.** Imagem realizada por MEV da seção transversal mostrando a camada de ferrugem formada sobre o aço-carbono após 12 meses de exposição a 375 metros do mar onde a taxa de deposição média anual de cloreto foi de aproximadamente  $85 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$  [25].

Os mecanismos de formação da ferrugem são complexos e envolvem várias reações de oxidação e de redução. As principais fases cristalinas que se formam durante a corrosão atmosférica do ferro ou do aço-carbono estão apresentadas na Figura 11.10.



**Figura 11.10.** Processo de formação das principais fases cristalinas da ferrugem.

Na corrosão atmosférica, normalmente o ferro se dissolve com grau de oxidação 2+ e forma  $\text{Fe(OH)}_2$  de acordo com a seguinte reação global:



Em seguida, o  $\text{Fe(OH)}_2$  reage com o  $\text{O}_2$  dissolvido no eletrólito e forma  $\text{FeOOH}$  amorfo ou



cristalino [26]:



O oxi-hidróxido amorfo pode ser melhor representado pela fórmula  $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$  por causa da variação de estequiometria da fase, onde  $0 < x \leq 1$ .

A primeira fase cristalina formada é a  $\gamma$  (lepidocrocita). A fase  $\alpha$  (goetita) é mais estável, mas se forma lentamente, por isso que ela é detectada para tempos mais longos de corrosão atmosférica.

Em presença de baixas concentrações, o cloreto estimula a transformação  $\gamma \rightarrow \alpha$  de acordo com o seguinte mecanismo [25]:



O processo é acelerado pelos ciclos de superfície úmida e seca, especialmente durante o ciclo de secagem, quando o HCl é liberado para a atmosfera (Equação 11.45).

A reação do  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  com a água e o oxigênio dissolvido também pode formar  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , que pode se transformar em goetita com o tempo [26]:



Parte da lepidocrocita pode se transformar em maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ):



A fase maghemita tem sido encontrada na composição da ferrugem, mas em pequena proporção e nem sempre bem cristalizada [2]. A maghemita é a mais comum, mas dependendo da combinação da atmosfera e dos ciclos de superfície úmida e seca parte da lepidocrocita também pode se transformar em hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [2].

A fase  $\beta$  (akaganeita) tem sido observada em atmosferas marinhas onde é catalisada pelo cloreto de acordo com o seguinte processo [25]:



A fase  $\beta$  não é muito estável e pode se transformar em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de acordo com a seguinte reação [27]:



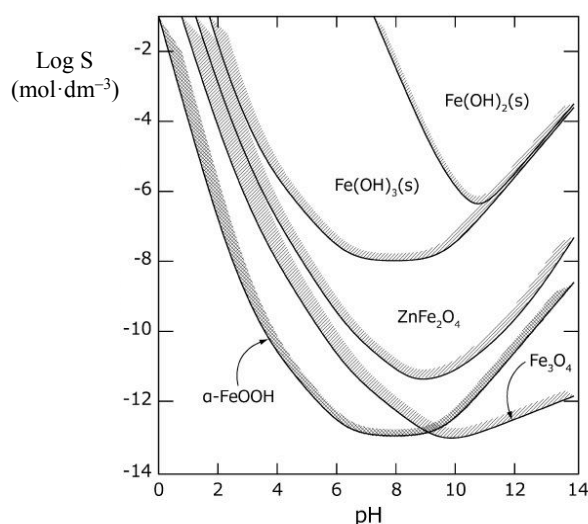
A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) também pode se formar por redução do  $\text{FeOOH}$  e reação com os íons ferrosos:



Muitas vezes a magnetita é encontrada na forma  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (não estequiométrica) [2]. A variação de estequiometria tem influência negativa na resistência à corrosão, pois ela aumenta a concentração de defeitos pontuais no composto.

A proteção natural do aço-carbono pelos produtos de corrosão depende basicamente dos seguintes fatores:

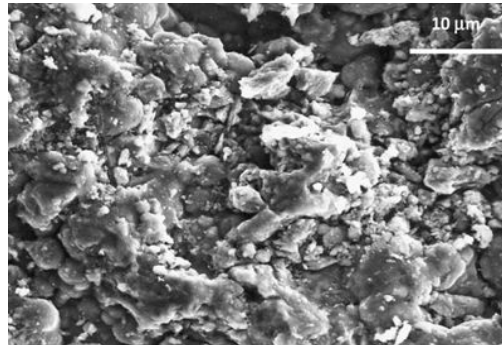
1. Da composição da ferrugem e da proporção das fases, principalmente da proporção entre  $\alpha$  e  $\gamma$ , onde  $\alpha$  é a fração em massa de  $\alpha\text{-FeOOH}$  ou a soma da fração em massa de  $\alpha\text{-FeOOH}$  + compostos amorfos, e  $\gamma$  é a soma da fração em massa de  $\gamma\text{-FeOOH}$  +  $\beta\text{-FeOOH}$  + magnetita [28].
2. Da estabilidade termodinâmica das fases formadas, principalmente das menos porosas e/ou defeituosas (mais protetoras). A Figura 11.11 mostra a solubilidade de algumas fases em função do pH [29]. Pode-se observar que a estabilidade é maior para valores de pH entre aproximadamente 7,5 e 11. A solubilidade dos compostos aumenta com a diminuição ou com o aumento do pH a partir do ponto mais baixo da curva de cada composto no gráfico da Figura 11.11. A goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) e a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) são as mais estáveis das fases apresentadas no diagrama, pois são as que tem menor solubilidade para qualquer valor de pH.



**Figura 11.11.** Solubilidade ( $S$ ) de produtos de corrosão em função do pH [29].

A solubilidade das fases da ferrugem é um fator importante na corrosão atmosférica onde há a formação de eletrólitos ácidos, pois eles podem dissolver parcialmente ou totalmente a ferrugem. A Figura 11.12 mostra a erosão química da superfície da lepidocrocita e da goetita

provocada pelas chuvas ácidas em atmosfera industrial [2]. A morfologia típica da lepidocrocita (Figura 11.8a) e da goetita (Figura 11.8b) é completamente modificada pela dissolução parcial da superfície das fases.

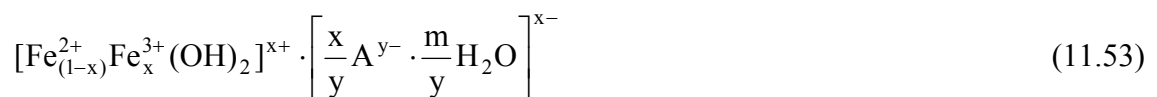


**Figura 11.12.** Erosão parcial da superfície da lepidocrocita e da goetita provocada pelas chuvas ácidas em atmosfera industrial [2].

3. Da morfologia de superfície dos produtos de corrosão. Embora a presença de ferrugem diminua a perda de massa de ferro por oxidação ela também cria condições favoráveis para a corrosão atmosférica, pois a porosidade e a rugosidade de superfície dos produtos de corrosão favorecem a deposição de poluentes e a retenção de água.

4. Da presença de impurezas ou formação de compostos com estequiometria variável. Compostos contendo impurezas ou com variação de estequiometria apresentam menor resistência à corrosão por causa da maior concentração de defeitos.

Em atmosferas pouco poluídas as fases da ferrugem podem conter pequenas concentrações iônicas de impurezas tais como cloreto, sulfato e/ou carbonato. Em presença de maiores concentrações e em determinadas condições pode formar compostos não estequiométricos e normalmente amorfos, chamados de ferrugem verde. A ferrugem verde é constituída por compostos básicos de ferro ( $2+$  e  $3+$ ) que se formam no início da corrosão atmosférica durante a transformação da fase  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  em  $\gamma\text{-FeOOH}$ . Ela pode ser representada pela seguinte fórmula [27]:



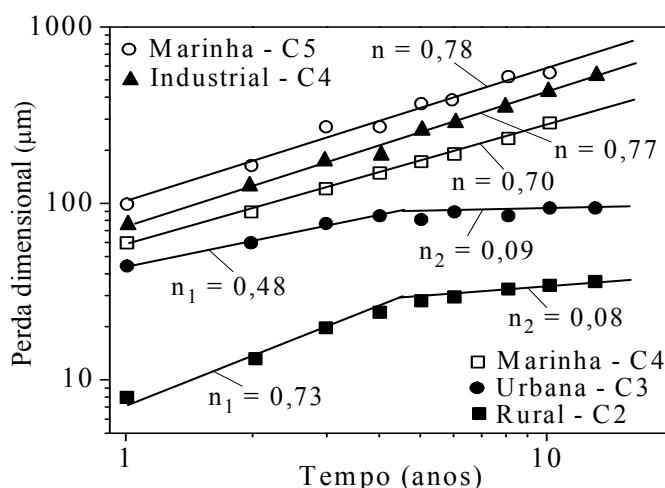
onde  $x$  é a fração molar de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $x/y$  e  $m/y$  são coeficientes estequiométricos e  $A^{y-}$  é um ânion tal como cloreto, sulfato, etc.

A ferrugem verde é classificada em ferrugem verde do tipo I, na qual  $A^{y-}$  normalmente é um ânion  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{CO}_3^{2-}$ ; e ferrugem verde do tipo II, na qual  $A^{y-}$  normalmente é o ânion  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### 11.5.2. Corrosão atmosférica de aços patináveis

Um aço patinável é um tipo de aço baixa liga contendo baixas concentrações de uma série de elementos químicos que melhoram a resistência à corrosão atmosférica dos aços-carbono tais como Cu, Cr, Ni, P, Si, Mo [30-32].

A eficiência dos elementos de adição e de suas concentrações na resistência à corrosão atmosférica do aço patinável pode ser observada pelo valor do  $n$  da equação de Pourbaix (Equação 11.29 ou 11.30). A Figura 11.13 mostra os valores de  $n$  correspondentes às linhas de tendência dos pontos experimentais de corrosão atmosférica do aço patinável da Figura 11.1a [2]. Após aproximadamente 4,5 anos o valor do  $n$  fica bem abaixo de 0,5 em atmosfera rural ou urbana, mostrando que os produtos de corrosão são protetores nessas atmosferas. Em atmosfera industrial ou marinha o valor do  $n$  é maior que 0,5 e, portanto, os produtos de corrosão formados não são protetores.



**Figura 11.13.** Representação log-log da perda dimensional em função do tempo de exposição de um aço patinável em diferentes atmosferas conforme dados ambientais da Tabela 11.8 [2].

Embora os produtos de corrosão majoritários formados nos aços-carbono e nos aços patináveis sejam basicamente os mesmos, a morfologia do filme é diferente. O filme formado nos aços-carbono é irregular, com fissuras e porosidades que permitem o contato do eletrólito com o metal. O filme formado sobre os aços patináveis é mais regular, aderente e compacto, principalmente em atmosferas pouco poluídas. De modo geral, a resistência à corrosão atmosférica dos aços patináveis é de 2 a 8 vezes maior do que aquela dos aços-carbono na mesma atmosfera [32].

### 11.5.3. Corrosão atmosférica do zinco ou do aço zincado

Aproximadamente metade (ou mais da metade) de todo o zinco produzido no mundo é utilizado para a galvanização de aços. O aço galvanizado é muito utilizado na construção civil, na fabricação de automóveis, de móveis, de eletrodomésticos, etc., e pode ficar diretamente

exposto em ambientes atmosféricos não muito poluídos.

Em atmosferas não poluídas o zinco apresenta alta resistência à corrosão atmosférica devida à formação natural de um filme passivo composto de óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) e de hidróxido de zinco ( $\text{Zn(OH)}_2$ ) sobre a sua superfície [33,34]. A camada de óxido de zinco se forma em contato com o metal (camada interna) e a camada de hidróxido de zinco se forma na parte externa do filme passivo (camada externa).

Em atmosferas corrosivas as espécies agressivas presentes no eletrólito atacam a camada passiva formada na superfície do zinco provocando a formação de novos produtos de corrosão. A Tabela 11.6 mostra os compostos mais comuns de carbonato, de sulfato ou de cloreto encontrados na superfície do zinco após os ensaios de corrosão atmosférica e os principais produtos de corrosão insolúveis formados na superfície do zinco em função dos principais ânions formadores de compostos de zinco em meios atmosféricos.

**Tabela 11.6.** Compostos insolúveis mais comuns de carbonato, de sulfato ou de cloreto e principais produtos de corrosão insolúveis formados na superfície do zinco em função dos principais ânions formadores de compostos de zinco em meios atmosféricos.

Composto/Ânions	Produtos de corrosão	Nº	Referências
Carbonato mais comum	$\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$	(1)	[35-37]
	ou $\text{ZnCO}_3$	(2)	
Sulfato mais comum	$\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	(3)	[34,37,38]
Cloreto mais comum	$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(4)	[36,37]
	(4)		
$\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ )	$\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(5)	[35,39,40]
$\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ ( $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ )	(3) $\text{Zn}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(6)	[35,39,40]
$\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ ( $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ )	(1) ou (2), (4), (5)		

A zincita ( $\text{ZnO}$ ) é a primeira fase que se forma quando o zinco entra em contato com o ar atmosférico e não consta na Tabela 11.6, mas é um dos produtos de corrosão mais encontrados na superfície corroída do zinco após os ensaios de corrosão atmosférica, juntamente com os produtos de corrosão da Tabela 11.6.

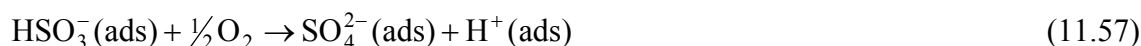
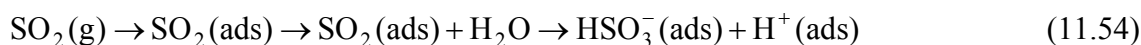
Os compostos mais comuns de carbonato, sulfato ou cloreto encontrados na superfície do zinco após os ensaios de corrosão atmosférica são o  $\text{ZnCO}_3$  (carbonato de zinco) ou o  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  (hidroxicarbonato de zinco ou hidrozincita) [35-37], o  $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (hidroxissulfato de zinco hidratado), onde  $n$  normalmente corresponde a 1, 3 ou 4 [34,37,38], e o  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (hidroxicloreto de zinco hidratado) [36,37], respectivamente.

A zincita e a hidrozincita são normalmente encontradas em atmosferas rurais, marinhas e

urbanas contendo baixas concentrações de compostos de enxofre. O hidroxissulfato de zinco é um produto típico de atmosferas industriais poluídas com compostos de enxofre e também pode ser encontrado em atmosferas urbanas [35-38].

Os carbonatos são compostos brancos porosos e frágeis, e podem se formar em atmosferas úmidas isentas ou com baixa concentração de compostos de enxofre. Muitas vezes eles são responsáveis pela corrosão branca do zinco ou do aço zincado que fica armazenado em atmosferas úmidas, principalmente em lugares não arejados. O carbonato de zinco ( $\text{ZnCO}_3$ ) pode se formar em pH menores do que aqueles de formação do carbonato básico de zinco em meios aquosos. Porém, sua formação também depende da concentração de gás carbônico na atmosfera e de sua solubilidade no eletrólito. Os dois compostos mais comuns de carbonato básico de zinco são o  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  e o  $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6$ , ambos podendo estar na forma hidratada. Embora o  $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6$  possa se formar durante a corrosão do zinco ou do aço zincado em atmosferas formadoras de carbonatos, o produto de corrosão mais comum de carbonato básico encontrado é o  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  [35-37,39,40].

O  $\text{NO}_2$  na forma de gás não tem influência significativa na corrosão do zinco, mas em conjunto com o  $\text{SO}_2$  ele tende a aumentar a taxa de corrosão atmosférica [34,38]. O efeito sinérgico é pequeno e é atribuído ao efeito catalítico que o  $\text{NO}_2$  exerce na oxidação do  $\text{SO}_2$  a sulfato na superfície do zinco em presença de umidade. As reações de oxidação do  $\text{SO}_2$  adsorvido (ads) na superfície do zinco até a formação de sulfato são as seguintes [34]:



O efeito catalítico do  $\text{NO}_2$  na oxidação do  $\text{SO}_2$  favorece a acidificação da água em contato com o material, diminuindo a estabilidade do filme passivo de óxido e de hidróxido de zinco [34]. A acidificação do eletrólito em presença de  $\text{NO}_2$  na atmosfera também ocorre por meio da formação de ácido nítrico. Portanto, em presença de  $\text{SO}_2$  o  $\text{NO}_2$  estimula a dissolução de compostos protetores e a formação de compostos menos protetores de sulfatos, resultando em um aumento na taxa de corrosão do zinco. Na ausência ou presença de  $\text{NO}_2$ , os produtos de corrosão aderidos na superfície do zinco são os mesmos daqueles encontrados unicamente em presença de  $\text{SO}_2$  na atmosfera [34,38].

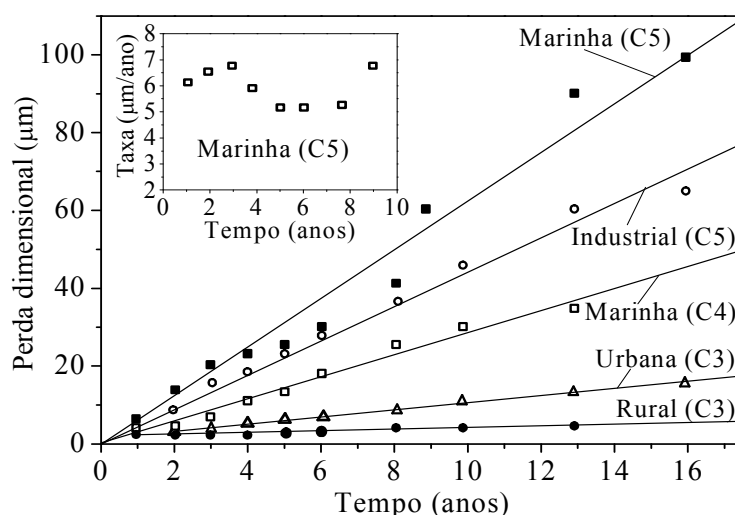
Em atmosferas marinhas o zinco ou o aço zincado apresentam baixa resistência à corrosão devido à formação de produtos de corrosão insolúveis não protetores. O principal produto de corrosão insolúvel formado em atmosferas marinhas é o  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (*simonkolleite*) [36,37]. Além desse composto também é comum a formação de  $\text{ZnO}$  e de  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  ou  $\text{ZnCO}_3$  em atmosferas marinhas isentas ou com concentrações muito baixas de compostos de enxofre [35-37,39,40].

Em atmosferas marinhas contendo baixas concentrações de compostos de enxofre, os

principais produtos de corrosão que se formam são o  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (hidroxiclorossulfato de sódio e zinco hidratado), e  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  ou  $\text{ZnCO}_3$  [35,37,39,40].

Em regiões onde a taxa de deposição de compostos de enxofre é maior do que aquela de cloreto, os principais produtos encontrados são:  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Zn}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [35,39,40]. O  $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  se forma mais rapidamente (dentro de semanas) e o  $\text{Zn}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  leva mais tempo para começar a se formar. Em regiões não muito afastadas do mar também pode haver a formação de  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , dependendo da taxa de deposição de cloreto [39,40].

A Figura 11.14 mostra a perda dimensional do zinco em função do tempo de exposição em diferentes atmosferas corrosivas. A perda dimensional foi determinada por meio de medidas da perda de massa em amostras planas (chapas) posicionadas a  $45^\circ$  com relação ao plano horizontal do solo [35]. A Tabela 11.8 fornece os valores das taxas de deposição de cloreto e de compostos de enxofre, representados por  $\text{SO}_2$  (taxa de sulfatação), para cada tipo de atmosfera. A corrosividade das atmosferas foi classificada pela perda dimensional acumulada em um ano com base nas categorias de corrosividade de atmosferas para o zinco da Tabela 11.5.



**Figura 11.14.** Perda dimensional do zinco com o tempo de exposição de acordo com os tipos de atmosferas da Tabela 11.8 [35].

Nas atmosferas rural, urbana e industrial a perda dimensional segue a Equação 11.29 com  $n$  igual a 1. Esse comportamento linear da perda dimensional com o tempo de exposição foi atribuído às chuvas ácidas e à fissuração do filme de produtos de corrosão [35]. Mesmo na atmosfera rural os produtos de corrosão aderidos foram afetados pelas chuvas ácidas. Porém, a remoção dos produtos de corrosão aderidos foi parcial [35]. Nas atmosferas rural e urbana os autores do trabalho [35] também observaram penetrações da corrosão, na forma de cavidades do tipo pites, provocadas pela deposição de particulados insolúveis na superfície dos corpos de prova.

Os ensaios em atmosferas marinhas mostraram uma ondulação dos pontos experimentais em torno da linha de tendência média obtida por regressão linear dos pontos experimentais de

perda dimensional em função do tempo (Figura 11.14). Esse efeito ficou mais evidente na representação gráfica da taxa média de corrosão nos primeiros dez anos como pode ser observado no gráfico inserido na Figura 11.14 para a atmosfera marinha mais agressiva (C5). O mesmo comportamento foi observado na atmosfera marinha menos agressiva (C4) e foi atribuído aos ciclos de formação → compactação → fissuração/desprendimento do filme de produtos de corrosão [35].

Durante a corrosão atmosférica a taxa média de corrosão diminui com o aumento da espessura do filme de produtos de corrosão e aumenta a partir do momento que ocorre fissuração, seguida, eventualmente, de desprendimento parcial do filme. Após o fissuramento/desprendimento novos produtos de corrosão se formam nas áreas desprotegidas, diminuindo a taxa média de corrosão novamente até o momento em que ocorre nova fissuração/desprendimento parcial do filme, aumentando novamente a taxa média de corrosão. Esses ciclos provocaram um efeito de ondulação na taxa média de corrosão, ou uma ondulação dos pontos experimentais em torno da reta média dos pontos experimentais plotados no gráfico de perda dimensional *versus* tempo de exposição.

O efeito de cobertura (abrigo) afeta consideravelmente o comportamento à corrosão atmosférica dos corpos de prova (chapas) de zinco com inclinação de 30° ou 45° com relação ao plano horizontal do solo. A face virada para baixo das chapas expostas ao ar livre apresenta menor taxa de corrosão do que a face virada para cima. A face virada para baixo fica mais protegida das deposições seca e úmida de poluentes atmosféricos e, conseqüentemente, o eletrólito formado na face virada para baixo é menos corrosivo do que o eletrólito formado na face virada para cima. Além disso, a face virada para baixo não sofre os mesmos efeitos de escoamento de eletrólito e de molhagem provocados pela água das chuvas do que a face virada para cima.

As proximidades de construções que utilizam telhados, fachadas ou beiradas feitas de chapas de zinco ou de aço zincado podem ser afetadas significativamente pela liberação de metal iônico na água de escoamento das superfícies corroídas das chapas de zinco ou de aço zincado por causa das grandes áreas metálicas expostas. Chama-se de **processo de liberação de metal pela corrosão atmosférica** o processo de liberação de metal iônico da superfície do material e sua dispersão no meio ambiente (*metal release process*). Tendo em vista que a liberação de metal é provocada essencialmente pelas chuvas, o processo também é chamado de processo de remoção/escoamento de metal (pela chuva) (*metal runoff process*).

A taxa de liberação de metal é diferente da taxa de corrosão, pois o processo de liberação de metal depende dos processos eletroquímico e químico (dissolução parcial/total do filme de produtos de corrosão), enquanto que a taxa de corrosão durante o tempo de superfície úmida depende do processo eletroquímico, em presença ou não de produtos insolúveis. A taxa média de corrosão é a perda de massa por unidade de área dividida pelo tempo de exposição do material enquanto que a taxa média de liberação de metal para o meio ambiente é a perda de massa por unidade de área de metal iônico removido da superfície dividida pelo tempo de exposição do material.

Vários sais solúveis de zinco tais como  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Zn(NO}_3)_2$  são removidos

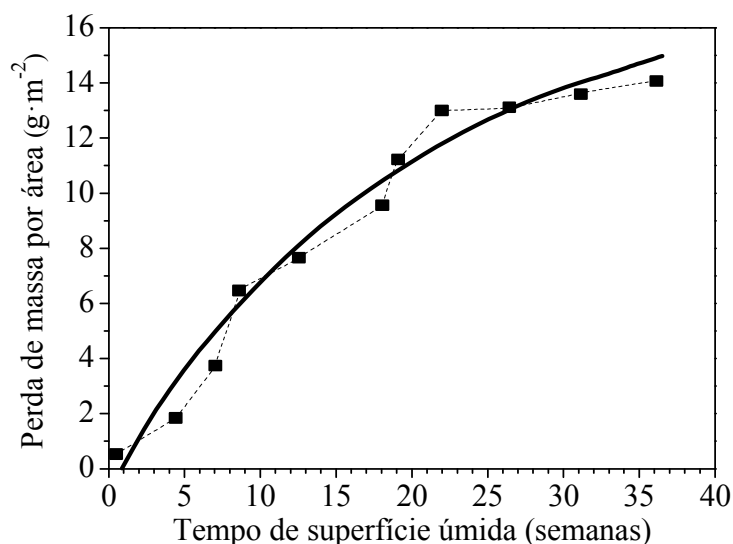


rapidamente já no início das chuvas. A solubilidade de outros produtos de corrosão depositados depende do composto e do pH do eletrólito. Ela é maior no início da precipitação pluviométrica (primeira chuva), e tende a diminuir com o tempo de chuva por causa do aumento do pH durante a chuva. A taxa média de íons de zinco removidos pela primeira chuva é da ordem de  $1,6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{ano}^{-1}$ ,  $2,6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{ano}^{-1}$  e  $3,7 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{ano}^{-1}$  em atmosfera rural, urbana e marinha, respectivamente, para precipitação pluviométrica de  $500 \text{ mm}\cdot\text{ano}^{-1}$  [41].

Veleva *et al.* [42] estudaram a liberação de zinco iônico para o meio ambiente de amostras planas (chapas) de um aço galvanizado (por imersão em banho fundido de zinco) em uma área urbana situada a 68 km de distância do mar. Eles mediram a perda de massa das amostras e a concentração iônica de zinco da água de escoamento da superfície das amostras de aço galvanizado. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ISO 17752 por um período de dois anos. Nesse período, a temperatura média e a umidade relativa média foram de  $27^\circ\text{C}$  e de 82%, respectivamente. A taxa de deposição de compostos de enxofre variou entre  $2,9 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$  e  $5,8 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$ , e a taxa de deposição de cloreto ficou entre  $3,8 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$  e  $10,0 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$ . A precipitação pluviométrica foi de 1406 mm para o primeiro ano e 2050 mm para o segundo ano, sendo que o pH da água das chuvas ficou entre 3,7 e 5,5.

Com a perda de massa e a área de superfície exposta ( $S$ ) das amostras eles calcularam a perda de massa por unidade de área, e com a perda de massa de zinco iônico e a área  $S$  das amostras eles calcularam a perda de massa de zinco iônico por unidade de área.

A Figura 11.15 mostra a perda de massa por unidade de área do aço galvanizado em função do tempo de superfície úmida ( $\tau$ ), determinado de acordo com a norma ISO 9223 [42].



**Figura 11.15.** Perda de massa por unidade de área em função do tempo de superfície úmida de um aço galvanizado, por imersão em banho fundido de zinco, exposto em uma área urbana situada a 68 km de distância do mar [42].

De acordo com os experimentos realizados por Veleva *et al.* [42], a perda de massa acumulada (total) por unidade de área em um ano de exposição foi de  $10,0 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2} \pm 0,3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  –

aproximadamente 17 semanas de superfície úmida, e em dois anos de exposição foi de  $14,7 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2} \pm 0,3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ , que corresponde a aproximadamente 35 semanas de superfície úmida, conforme pode ser observado na Figura 11.15. Nesses mesmos períodos a perda de massa acumulada por unidade de área de zinco iônico removido da superfície das amostras foi de  $8,2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2} \pm 0,3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  e de  $12,4 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2} \pm 0,3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ , respectivamente. Portanto, a taxa média de liberação de zinco iônico foi de aproximadamente 16% a 18% menor do que a taxa média de corrosão [42]. Isso significa que somente 16% a 18% de zinco oxidado ficou na superfície na forma de produtos de corrosão aderidos, ou, aproximadamente 82% a 84% dos produtos de corrosão depositados foram removidos pela água das chuvas.

Veleza *et al.* [42] propuseram uma equação matemática para a perda de massa por unidade de área do aço galvanizado em função do tempo de superfície úmida. Com base nos resultados da Figura 11.15 eles encontraram a seguinte equação da linha de tendência dos pontos experimentais:

$$C = C_f(1 - e^{(-\tau/\tau_e)}) \quad (11.58)$$

na qual  $C$  é a perda de massa por unidade de área ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ),  $\tau$  é o tempo de superfície úmida (semanas), e  $C_f$  e  $\tau_e$  são os coeficientes da equação da linha de tendência dos pontos experimentais. A linha de tendência teórica é a linha contínua mostrada na Figura 11.15.

Admitindo que a perda de massa por unidade de área segue a Equação 11.58 para período de ensaios de longa duração, é possível calcular a perda de massa acumulada por unidade de área quando ela entra em estado estacionário – quando ela estabiliza no tempo. Portanto, o valor de  $C_f$  representa a perda de massa acumulada por unidade de área para um longo tempo de exposição. É o valor máximo de perda de massa por unidade de área esperado para o material nas condições ambientais em que ele se encontra. Esse valor correspondente ao valor do patamar da linha de tendência dos pontos experimentais plotados no gráfico de perda de massa por unidade de área em função do tempo de superfície úmida, quando a perda de massa estabiliza (entra em estado estacionário).

Para os resultados experimentais mostrados na Figura 11.15, os valores encontrados de  $C_f$  e  $\tau_e$  foram  $18,2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  e 20 semanas, respectivamente. Portanto, o valor de  $18,2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  é a perda de massa máxima por unidade de área prevista para o aço galvanizado usado nos ensaios experimentais para as condições ambientais onde ele ficou exposto.

Na Equação 11.58, quando  $\tau = \tau_e$ ,  $C = C_f(1 - e^{-1}) = 0,63C_f$ . Isso significa que  $\tau_e$  é o tempo de superfície úmida necessário para a perda de massa por unidade de área chegar a 63% de  $C_f$ . Assim, o valor de  $\tau_e$  indica o tempo necessário para a perda de massa chegar a 63% da perda de massa máxima esperada para o material ( $C_f$ ).

A derivada da Equação 11.58 permite calcular a taxa instantânea de perda de massa por unidade de área ( $v_{mi}$ ) [42]:

$$v_{mi} = \frac{dC}{d\tau} = \left( \frac{C_f}{\tau_e} \right) e^{(-\tau/\tau_e)} \quad (11.59)$$

A taxa instantânea de corrosão pode ser calculada facilmente com a Equação 11.59, quando os valores de  $C_f$  e  $\tau_e$  são conhecidos. Quando a taxa instantânea de corrosão tende a estabilizar com o tempo de superfície úmida significa que a perda de massa por unidade de área se aproxima de  $C_f$  (valor máximo).

A equação da perda de massa por unidade de área em função do tempo de superfície úmida pode ser representada pela equação de Benarie e Lipfert [43], que é uma adaptação da equação de Pourbaix:

$$C = A (t^*)^b \quad (11.60)$$

onde  $A$  e  $b$  são coeficientes da equação e  $t^*$  é a razão entre o tempo de superfície úmida e o tempo de exposição ( $t$ ) ( $t^* = \tau/t$ ).

Os valores de  $A$  e  $b$  da Equação 11.60 podem ser determinados por regressão linear dos pontos experimentais plotados no gráfico  $\log C$  versus  $\log t^*$ , pelo mesmo método utilizado para determinar os coeficientes da equação de Pourbaix (Equação 11.30).

O valor de  $b$  da Equação 11.60 pode ser estimado pela Equação 11.61, onde  $\text{pH}_{\text{méd.ch}}$  é o pH médio da água das chuvas. A Equação 11.61 é válida para pH entre 3,5 e 7,7 [43].

$$b = 1,55 - 0,142 \times \text{pH}_{\text{méd.ch}} \quad (11.61)$$

Veleza *et al.* [42] demonstraram que quando  $b = 1$ ,  $A \approx (C_f/\tau_e)t$ . Substituindo  $(C_f/\tau_e)t$  em  $A$  e  $\tau/t$  em  $t^*$  na Equação 11.60, para  $b = 1$ , tem-se que [42]:

$$C = \frac{C_f}{\tau_e} \tau \quad (11.62)$$

A Equação 11.62 permite estimar a perda de massa acumulada por unidade de área em função do tempo de superfície úmida para uma situação extrema de corrosividade atmosférica, supondo que a linha de tendência teórica possa ser representada pela Equação 11.62 ao invés de ser representada pela Equação 11.58 no gráfico de perda de massa por unidade de área em função do tempo de superfície úmida da Figura 11.15.

#### 11.5.4. Corrosão atmosférica do cobre

O cobre é um metal que é muito usado em engenharia por causa de sua resistência à corrosão e alta condutividade térmica e elétrica. Ligas à base de cobre tais como os latões e os bronzes também são muito usados em engenharia por causa da boa resistência à corrosão

associada a uma maior resistência mecânica do que o cobre não ligado.

O bronze é uma das ligas mais antigas que marcou uma época da humanidade por causa de sua utilização, chamada de idade (ou era) do bronze. A herança de civilizações antigas também está presente em obras de arte feitas de bronze. São materiais que podem ficar expostos em atmosferas não muito poluídas por substâncias ácidas por causa da formação de um filme protetor de produtos de corrosão (pátina). Contudo, com o aumento da poluição ambiental no último século a acidez da água das chuvas em áreas urbanas está desestabilizando a pátina formada na superfície das obras de arte de bronze expostas ao ar livre.

O cobre puro forma naturalmente um filme passivo de CuO e Cu<sub>2</sub>O quando entra em contato com o ar atmosférico. Em atmosferas não muito poluídas por substâncias ácidas tais como em atmosferas rurais ou marinhas as espécies agressivas presentes no eletrólito atacam o filme passivo e formam lentamente uma pátina constituída basicamente por compostos básicos de cobre. A Estátua da Liberdade em Nova Iorque é um dos exemplos mais conhecidos do efeito estético provocado pela formação de uma pátina de produtos de corrosão no cobre exposto ao ar atmosférico.

A pátina esverdeada é típica de atmosferas marinhas por causa da mistura de cloretos básicos e carbonatos básicos de cobre formados sobre o cobre. O cloreto provoca a dissolução do filme passivo por causa da formação de espécies solúveis tais como CuCl (Cu<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>), CuCl<sup>+</sup> e CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> [44]. Embora várias espécies solúveis possam se formar, os íons de CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> são os principais íons responsáveis pela formação da pátina [45].

Com a dissolução de cobre e a formação de OH<sup>-</sup> da reação catódica de redução do oxigênio, parte do cobre dissolvido precipita na forma de Cu<sub>2</sub>O de coloração avermelhada [45,46]:



Em seguida, parte da cuprita (Cu<sub>2</sub>O) é transformada em paratacamita (CuCl<sub>2</sub>·3Cu(OH)<sub>2</sub>) e/ou atacamita (Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl) dependendo da concentração de cloreto [8,45-47]:



onde  $x$  é igual a 2 ou 1 e  $y$  é igual a 3 ou 2 para formação de paratacamita ou atacamita, respectivamente.

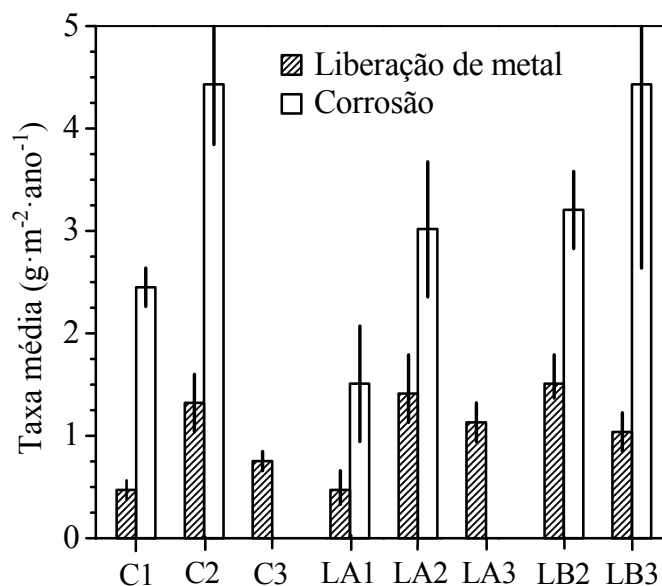
A formação de atacamita aumenta o pH do meio favorecendo a dissolução de CO<sub>2</sub> da atmosfera no eletrólito (Reações 11.25 e 11.26) e a precipitação de carbonato básico de cobre, Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (malaquita) [8,45-47]. Assim, o filme de produtos de corrosão é formado por Cu<sub>2</sub>O na parte interna, em contato com o metal, e por compostos básicos de cobre nas demais partes do filme.

A cuprita, malaquita, atacamita e paratacamita são produtos de corrosão típicos de atmosferas marinhas [47]. Quando concentrações importantes de íons nitrato estão presentes no

eletrólito também pode haver a formação de nitrato básico de cobre ( $\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$ ) [48]. O carbonato básico de cobre é um produto de corrosão que também pode se formar com o tempo em atmosferas rurais ou urbanas com baixa concentração de compostos de enxofre [8,49].

Em presença de compostos de enxofre como é o caso de atmosferas urbanas e industriais, o cobre forma lentamente uma pátina de coloração mais escura do que aquela formada em atmosferas marinhas por causa da formação de sulfatos básicos de cobre. A tonalidade da pátina varia de um lugar a outro por causa dos diferentes tipos de compostos, proporções e impurezas presentes. Os produtos de corrosão mais comuns encontrados em atmosferas urbanas e industriais são o  $\text{Cu}_2\text{O}$ , o  $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$  e o  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$  ou  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1$  ou  $2$ ) [8,47-50].

Os produtos de corrosão formados sobre o cobre ou ligas à base de cobre também sofrem os efeitos dos meios ácidos. A solubilidade da pátina aumenta com a diminuição do pH do eletrólito, e os metais dissolvidos são liberados para o meio ambiente por meio da água que escorre da superfície dos materiais. A Figura 11.16 mostra as médias anuais da taxa média de corrosão e da taxa média de liberação de metal de amostras de cobre e dos latões Cu - 15% Zn e Cu - 20% Zn (% em massa) expostas em atmosferas urbanas no período de 2007 a 2010 [46]. Os ensaios foram repetidos anualmente nesse período de acordo com as normas ISO 9226 (1992) e ISO 17752 (2011), respectivamente. Parte dos parâmetros ambientais registrados no período de 2007 a 2010 estão na Tabela 11.7 [49].



**Figura 11.16.** Médias anuais (de 2007 a 2010) da taxa média de corrosão e da taxa média de liberação de metal (Zn + Cu) do cobre e de latões em diferentes cidades [49]: C = Cu, LA = Cu - 20% Zn, LB = Cu - 15% Zn (% em massa), 1 = Madri, 2 = Milão, 3 = Estocolmo.

Pode-se observar na Figura 11.16 que a taxa média de corrosão dos latões foi significativamente menor do que aquela do cobre. Entre os latões não houve diferença significativa na taxa média de corrosão em Milão, mas o valor médio da taxa média de corrosão do LA (LA2) foi um pouco menor do que aquele do LB (LB2).

**Tabela 11.7.** Parâmetros ambientais médios registrados durante o período de 2007 a 2010 [49].

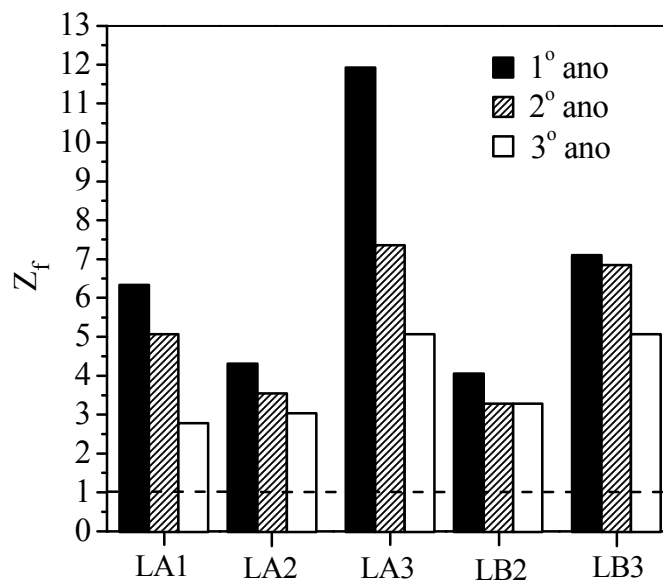
	SO <sub>2</sub> (μg·m <sup>-3</sup> )	NO <sub>2</sub> (μg·m <sup>-3</sup> )	CO (mg·m <sup>-3</sup> )	Cloreto (g·m <sup>-2</sup> ·ano <sup>-1</sup> )	Nitrato (g·m <sup>-2</sup> ·ano <sup>-1</sup> )	T (°C)	UR (%)	Chuva (mm·ano <sup>-1</sup> )
Milão	6 ± 5	59 ± 35	1,8 ± 1,4	0,33 ± 0,08	1,79 ± 1,49	14 ± 8	59 ± 17	868 ± 201
Madri	10 ± 5	45 ± 22	0,3 ± 0,2	0,17 ± 0,05	0,21 ± 0,18	15 ± 9	58 ± 22	281 ± 107
Estocolmo	2 ± 1	37 ± 8	0,7 ± 0,1	0,30 ± 0,06	0,76 ± 0,14	9 ± 7	71 ± 12	485 ± 96

A Figura 11.16 também mostra que a remoção dos produtos de corrosão foi parcial, pois a taxa média de liberação de metal foi menor do que a taxa média de corrosão. Porém, ao contrário da taxa média de corrosão, a taxa média de liberação de metal foi maior nos latões do que no cobre. A liberação de metal (Zn + Cu) para o meio ambiente foi maior nos latões por causa do fenômeno de dezincificação (veja na seção 9.1). A liberação de cobre para o meio ambiente das amostras dos latões foi aproximadamente 30% a 40% menor do que aquela das amostras de cobre não ligado [49].

A Figura 11.17 mostra o fator de dezincificação ( $Z_f$ ) dos latões, calculado pela divisão entre a razão molar Zn/Cu liberados e a razão molar Zn/Cu da liga [49]:

$$Z_f = \frac{(Zn/Cu)_{\text{liberado}}}{(Zn/Cu)_{\text{liga}}} \quad (11.65)$$

Quanto maior o  $Z_f$ , maior é a dezincificação (liberação de zinco com relação à liberação de cobre). Para  $Z_f = 1$  significa que a liberação de zinco e de cobre ocorre simultaneamente, na mesma proporção de Zn e Cu da liga.



**Figura 11.17.** Fator de dezincificação ( $Z_f$ ) dos latões em diferentes cidades no período de 2007 a 2010 [49]: LA = Cu - 20% Zn, LB = Cu - 15% Zn (% em massa), 1 = Madri, 2 = Milão, 3 = Estocolmo.

A dezincificação foi maior no primeiro ano, principalmente para o latão com maior concentração de zinco (LA), e diminuiu nos anos subsequentes (Figura 11.17) por causa do enriquecimento da superfície dos latões em cobre. A dezincificação em uma cidade foi diferente daquela nas outras cidades por causa das diferenças ambientais, que tem influência no tempo de superfície úmida, na composição e pH do eletrólito formado durante o tempo de superfície úmida. O pH médio do eletrólito, coletado da água de escoamento de uma placa inerte, posicionada com a mesma inclinação e orientação das amostras, foi de 7,3, 6,3 e 5,2 para a cidade de Madri, Milão e Estocolmo, respectivamente [49].

Os produtos de corrosão em comum nos três materiais foram o  $\text{Cu}_2\text{O}$  e o  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$  ou  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [49]. Nos latões também foi observado a formação de  $\text{ZnO}$  e de fases amorfas à base de zinco na superfície das amostras expostas na cidade de Estocolmo. Nas outras cidades, principalmente em Milão, produtos de corrosão contendo zinco foram identificados na pátina, predominantemente constituída por compostos à base de cobre [49].

#### 11.5.5. Corrosão atmosférica do alumínio

O alumínio e suas ligas apresentam uma variada gama de propriedades que fazem com que eles sejam muito usados nas construções de engenharia. O alumínio e suas ligas têm grande aplicação na construção civil, setor elétrico, indústria automobilística e aeroespacial, e produtos em geral da indústria metal-mecânica.

Em atmosferas não poluídas o alumínio forma um filme passivo composto inicialmente por alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Dentro de alguns meses de exposição atmosférica forma-se uma fina camada de boemita ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ), que na sequência é coberta por uma camada de baierita ( $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) [51-53]. A camada de alumina é mais compacta enquanto que a camada de boemita e a camada de baierita são mais permeáveis [51].

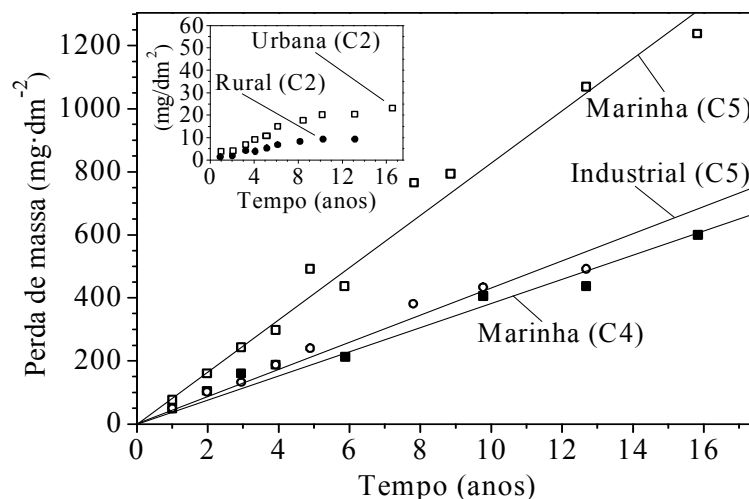
Ensaio de campo demonstraram que o alumínio tem boa resistência à corrosão em atmosferas rurais ou em atmosferas urbanas contendo concentrações não muito elevadas de compostos de enxofre. Em atmosferas rurais ou em atmosferas urbanas contendo baixas concentrações de compostos de enxofre forma-se uma camada protetora de produtos de corrosão na interface alumínio/filme, tais como  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [8,51,52], e uma camada externa não protetora (porosa/fissurada) de sulfato básico de alumínio ou de sulfato de alumínio hidratado [51-55].

Concentrações mais elevadas de compostos de enxofre na atmosfera diminuem o pH do eletrólito e aumentam a solubilidade dos produtos de corrosão protetores do alumínio. Em atmosferas muito poluídas com compostos de enxofre formam-se filmes de baixa proteção por causa da presença predominante de sulfatos básicos de alumínio e de sulfatos de alumínio. Normalmente nesses meios também encontra-se  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , mas não na forma de camada contínua [48,51,54]. Os sulfatos básicos de alumínio podem ser representados pela fórmula geral:  $\text{Al}_x(\text{SO}_4)_y(\text{OH})_z$ , podendo estar hidratado, como por exemplo,  $\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  [48].

Em atmosferas muito poluídas com compostos de enxofre e com baixas concentrações de cloretos o filme formado é composto essencialmente por hidróxido de alumínio, sulfatos básicos de alumínio e sulfatos de alumínio hidratados [48,51,54]. Muitas vezes os sulfatos estão na forma amorfa [51]. O principal composto cristalino de sulfato de alumínio hidratado encontrado após os ensaios de corrosão atmosférica é o  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [54]. O hidróxido de alumínio representa uma pequena parcela na proporção dos produtos de corrosão, constituídos majoritariamente por sulfatos básicos de alumínio e sulfatos de alumínio hidratados em atmosferas industriais ou em atmosferas urbanas muito poluídas com compostos de enxofre [48,51,54].

Em atmosferas contendo cloretos o alumínio e suas ligas ficam suscetíveis à corrosão por pites. Em presença predominante de compostos de enxofre na atmosfera a corrosão tende a ser mais generalizada enquanto que na presença predominante de cloretos o ataque é mais localizado. A deposição de compostos de enxofre tem influência no pH do eletrólito. A diminuição do pH do eletrólito afeta a estabilidade do filme passivo, favorecendo o ataque localizado da camada passiva pelos íons cloreto presentes no eletrólito. A diminuição do pH do eletrólito também favorece o crescimento lateral dos pites, diminuindo a relação profundidade/diâmetro dos pites quando comparada com aquela dos pites formados em um meio neutro.

A Figura 11.18 mostra a perda de massa por unidade de área de amostras planas (chapas) de alumínio expostas ao ar livre com inclinação de  $45^\circ$  com relação ao plano horizontal do solo. A Tabela 11.8 mostra as atmosferas onde as amostras ficaram expostas e os parâmetros ambientais monitorados durante o período de ensaios [51]. A corrosividade das atmosferas foi classificada por meio da perda de massa acumulada em um ano com base nas categorias de corrosividade de atmosferas para o alumínio da Tabela 11.5.



**Figura 11.18.** Perda de massa por unidade de área em função do tempo de exposição do alumínio de acordo com os tipos de atmosferas da Tabela 11.8 [51].

Pode-se observar no gráfico inserido na Figura 11.18 que a perda de massa por unidade de área na atmosfera rural ou urbana foi bem menor do que aquela na atmosfera industrial ou do



que aquelas nas atmosferas marinhas. Na atmosfera rural ou urbana a perda de massa por unidade de área em função do tempo tende a estabilizar depois de aproximadamente oito ou dez anos, respectivamente, por causa da formação de um filme protetor de produtos de corrosão. Nas amostras ensaiadas nessas duas atmosferas foi observado a presença de algumas cavidades formadas preferencialmente no lado de baixo das amostras (lado protegido das chuvas), que podem estar relacionadas com a deposição de particulados do solo [51].

**Tabela 11.8.** Tipos de atmosferas, parâmetros ambientais e categoria de corrosividade das atmosferas para um aço patinável [2], o zinco [35] e o alumínio [51], conforme norma ISO 9223 ou norma NBR 14643.

Atmosfera	$\tau$ (h·ano <sup>-1</sup> )	Taxa de deposição (mg·m <sup>-2</sup> ·dia <sup>-1</sup> )		Corrosão em 1 ano (*) / categoria (**)					
		SO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	(*) Patinável (μm)	(**) Patinável	(*) Zn (μm)	(**) Zn	(*) Al (g·m <sup>-2</sup> )	(**) Al
Rural	3900	8	Desprezível	7,5	C2	0,9	C3	0,12	C2
Urbana	2100	56	Desprezível	43,7	C3	1,4	C3	0,25	C2
Industrial	3000	81	41	69,6	C4	5,2	C5	7,38	C5
Marinha	3200	52	27	49,9	C4	2,2	C4	4,10	C4
Marinha	4300	126	219	92,6	C5	5,8	C5	7,36	C5

Na atmosfera industrial ou nas atmosferas marinhas a perda de massa por unidade de área aumenta linearmente com o tempo ( $n = 1$  na Equação 11.29) devido à formação de produtos de corrosão porosos e à grande fissuração da camada de bayerita (Al(OH)<sub>3</sub>) [51]. Pode-se observar na Figura 11.18 e na Tabela 11.8 que a perda de massa por unidade de área nas diferentes atmosferas foi proporcional à soma das taxas de deposição de cloreto (Cl<sup>-</sup>) e de compostos de enxofre, representados por SO<sub>2</sub>.

Em atmosferas marinhas a densidade de pites depende da taxa de deposição de cloreto. Para taxas de deposição de cloreto acima de aproximadamente 30 mg·m<sup>-2</sup>·dia<sup>-1</sup> a 35 mg·m<sup>-2</sup>·dia<sup>-1</sup> a densidade de pites sobre a superfície do alumínio é elevada [51]. Quanto maior é a densidade inicial de pites, menor é a área não atacada do filme passivo e, conseqüentemente, mais rapidamente a área intacta é destruída pelo crescimento lateral dos pites. Portanto, a corrosão inicialmente localizada torna-se generalizada dentro de pouco tempo nas zonas costeiras marinhas.

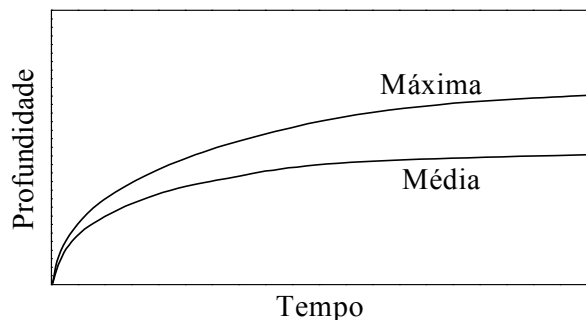
O ataque localizado do alumínio passivado com um filme de hidróxido de alumínio (ou de alumina hidratada) em meios contendo cloreto pode ocorrer de acordo com o seguinte mecanismo proposto [56]:





De acordo com as Equações 11.66 a 11.68 a interação do cloreto com o filme passivo resulta na formação de sal solúvel de cloreto de alumínio. Independentemente do mecanismo de nucleação dos pites, a interação do cloreto com o filme passivo resulta na formação de áreas anódicas ativas. O alumínio dissolvido reage com ânions presentes no eletrólito e forma novos produtos de corrosão. Em presença de íons sulfato e carbonato no eletrólito, os compostos básicos de alumínio que podem se formar na fase inicial da corrosão do alumínio em atmosferas marinhas são: cloreto básico de alumínio, sulfato básico de alumínio e carbonato básico de alumínio [57]. Com o tempo, a proporção dos compostos de sulfato aumenta em detrimento dos compostos de carbonato e de cloreto [57]. Nos ensaios atmosféricos de longa duração os produtos de corrosão mais comuns encontrados na superfície do alumínio em atmosferas marinhas poluídas com compostos de enxofre são o hidróxido de alumínio, sulfatos básicos de alumínio e sulfatos de alumínio hidratados [51,54,57].

A Figura 11.19 mostra curvas típicas de profundidade de penetração média e máxima dos pites em ligas de alumínio em função do tempo de exposição em atmosferas marinhas. A profundidade de penetração máxima é quantificada pela profundidade do pite mais profundo ou pela profundidade média dos dez pites mais profundos. De modo geral, a profundidade de penetração dos pites aumenta rapidamente até dois anos de exposição e, em seguida, o crescimento em profundidade torna-se lento. Depois de uma determinada profundidade, o crescimento é muito lento e o ataque torna-se mais importante em áreas ainda não atacadas e nos pites de baixa profundidade.



**Figura 11.19.** Curvas típicas de profundidade de penetração dos pites em ligas de alumínio em função do tempo de exposição em atmosferas marinhas.

A profundidade máxima da corrosão por pites ( $P_{máx}$ ) em função do tempo ( $t$ ) tem sido correlacionada pela equação de Pourbaix ( $P_{máx} = b \times t^a$ ) ou por uma expressão do tipo [51,58]:

$$P_{máx} = a \times \log(t) + b \quad (11.69)$$

onde  $a$  e  $b$  são parâmetros das equações.

Alguns trabalhos científicos também sugeriram a Equação 11.70, que correlaciona a profundidade máxima da corrosão por pites ( $P_{\text{máx}}$ ) com a perda de massa por unidade de área ( $\Delta m/S$ ), onde  $h$  e  $y$  são constantes da equação [51,58,59].

$$P_{\text{máx}} = h \times \log(\Delta m/S) + y \quad (11.70)$$

## Referências

- [1] [www.corr-institute.se/ICP-Materials](http://www.corr-institute.se/ICP-Materials), acessado em 2015 e em maio de 2020.
- [2] de la FUENTE, D.; DÍAZ, I.; SIMANCAS, J.; CHICO, B.; MORCILLO, M. *Corrosion Science*, 53, p. 604, 2011.
- [3] [http://en.wikipedia.org/wiki/Earth%27s\\_atmosphere](http://en.wikipedia.org/wiki/Earth%27s_atmosphere), acessado em janeiro de 2015 e em maio de 2020.
- [4] SCHWEITZER, P.A. *Atmospheric Degradation and Corrosion Control*. New York: Marcel Dekker, 1999, p. 22, 201.
- [5] ALVES, C. *Química Nova*, 28, p. 859, 2005.
- [6] YANG, L.; ZHANG, Y.; ZENG, X.; SONG, Z. *Corrosion Science*, 59, p. 229, 2012.
- [7] HERTING, G.; WALLINDER, I.O.; LEYGRAF, C. *Journal of the Electrochemical Society*, 152, p. B23, 2005.
- [8] VARGEL, C.; JACQUES, M.; SCHMIDT, M.P. *Corrosion of Aluminium*. London: Elsevier, 2004, p. 246.
- [9] SYED, S. *Emirates Journal for Engineering Research*, 11, p. 1, 2006.
- [10] SCHINDELHOLZ, E.; KELLY, R.G.; COLE, I.S.; GANTHER, W.D.; MUSTER, T.H. *Corrosion Science*, 67, p. 233, 2013.
- [11] POURBAIX, M. *The Linear Bilogarithmic Law for Atmospheric Corrosion*, em *Atmospheric Corrosion*, AILOR, W.H. (editor). New York: Wiley, 1982, p. 107.
- [12] KNOTKOVA, D. *Atmospheric Corrosivity Classification. Results of the International Testing Program ISOCORRAG*, em *Corrosion Control for Low-cost Reliability*, 12th International Corrosion Congress, Houston (Texas), Progress Industries Plant Operations, NACE International, v. 2, 1993, p. 561.
- [13] MORCILLO, M.; ALMEIDA, E.M.; ROSALES, B.M. *Functiones de Dano (Dosis/Respuesta) de la Corrosion Atmospherica en Iberoamerica, Corrosion y Proteccion de Metales en las Atmosferas de Iberoamerica*, Projeto CYTED, Madrid, Espanha, 1998, p. 629.
- [14] TIDBLAD, J.; KREISLOVÁ, K.; FALLER, M.; de la FUENTE, D.; YATES, T.; VERNEY-CARRON, A.; GRØNTØFT, T.; GORDON, A.; HANS, U. *Materials*, 10, p. 969, 2017.
- [15] COLE, I.S. *Mechanisms of Atmospheric Corrosion in Tropical Environments*, em *Marine Corrosion in Tropical Environments*, ASTM STP 1399, DEAN, S.W.; HERNANDEZ-DUQUE DELGADILLO, G.; BUSHMAN, J.B. (editores). West Conshohocken (Estados Unidos da América): American Society for Testing and Materials, 2000, p. 33.
- [16] MAEDA, Y.; MORIOCKA, J.; TSUJINO, Y.; SATOH, Y.; XIAODAN, Z.; MIZOGUCHI,

- T.; HATAKEYAMA, S. *Water, Air, and Soil Pollution*, 130, p. 141, 2001.
- [17] TIDBLAD, J.; KUCERA, V.; SAMIE, F.; DAS SURENDRA, N.; BHAMORNSUT, C.; PENG, L.C.; SO, K.L.; DAWEI, Z.; LIEN, L.T.H.; SCHOLLENBERGER, H.; LUNGU, C.V.; SIMBI, D. *Water, Air, and Soil Pollution*, 7, p. 241, 2007.
- [18] [https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2019/07/Cetesb\\_QualidadeAr\\_2018R.pdf](https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2019/07/Cetesb_QualidadeAr_2018R.pdf), acessado em abril de 2020.
- [19] MIKHAILOV, A.A.; TIDBLAD, J.; KUCERA, V. *Protection of Metals*, 40, p. 541, 2004.
- [20] GUSTAFSSON, M.E.R. *Agricultural and Forest Meteorology*, 84, p. 169, 1997.
- [21] TIDBLAD, J. *Atmospheric Environment*, 55, p. 1, 2012.
- [22] WALL, F.D.; MARTINEZ, M.A.; MISSERT, N.A.; COPELAND, R.G.; KILGO, A.C. *Corrosion Science*, 47, p. 17, 2005.
- [23] KATAYAMA, H.; NODA, K.; MASUDA, H.; NAGASAWA, M.; ITAGAKI, M.; WATANABE, K. *Corrosion Science*, 47, p. 2599, 2005.
- [24] DEAN, S.W.; KNOTKOVA, D.; KREISLOVA, K. *ISOCORRAG. International Atmospheric Exposure Program: Summary of Results*, ASTM Data Series 71, ASTM International, West Conshohocken, Estados Unidos da América, 2010.
- [25] MA, Y.; LI, Y.; WANG, F. *Corrosion Science*, 51, p. 997, 2009.
- [26] XIAO, K.; DONG, C.-F.; LI, X.-G.; WANG, F.-M. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 15, p. 42, 2008.
- [27] BADEA, G.E.; SETEL, A.; SEBESAN, M.; CRET, P.; LOLEA, M.; COVACI, H. *Corrosion Studies in Atmospheric Environment*, em Building Services, Mechanical and Building Industry Days, 17th Urban Energy Conference, Debrecen, Hungria, 2011.
- [28] KAMIMURA, T.; YAMASHITA, M.; UCHIDA, H.; MIYUKI, H. *Journal of the Japan Institute of Metals*, 65, p. 922, 2001.
- [29] TAMURA, H. *Corrosion Science*, 50, p. 1872, 2008.
- [30] MI, F.-Y.; WANG, X.-D.; LIU, Z.-P.; WANG, B. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 18, p. 67, 2011.
- [31] DAMGAARD, N.; WALBRIDGE, S.; HANSSON, C.; YEUNG, J. *Journal of Constructional Steel Research*, 66, p. 1174, 2010.
- [32] LIANG, C.-F.; HOU, W.-T. *Journal of the Chinese Society of Corrosion and Protection*, 25, p. 1, 2005.
- [33] CHEN, Z.Y.; PERSSON, D.; LEYGRAF, C. *Corrosion Science*, 50, p. 111, 2008.
- [34] CASTAÑO, J.G.; de la FUENTE, D.; MORCILLO, M. *Atmospheric Environment*, 41, p. 8681, 2007.
- [35] de la FUENTE, D.; CASTAÑO, J.G.; MORCILLO, M. *Corrosion Science*, 49, p. 1420, 2007.
- [36] PROSEK, T.; THIERRY, D.; TAXEN, C.; MAIXNER, J. *Corrosion Science*, 49, p. 2676, 2007.
- [37] CHEN, Y.Y.; CHUNG, S.C.; SHIH, H.C. *Corrosion Science*, 48, p. 3547, 2006.
- [38] COLE, I.S.; PATERSON, D.A.; GANTHER, W.D. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 38, p. 129, 2003.

- [39] LINDSTRÖM, R.; SVENSSON, J.-E.; JOHANSSON, L.-G. *Journal of the Electrochemical Society*, 149, p. B57, 2002.
- [40] NEUFELD, A.K.; COLE, I.S.; BOND, A.M.; FURMAN, S.A. *Corrosion Science*, 44, p. 555, 2002.
- [41] BERTLING, S.; WALLINDER, I.O.; LEYGRAF, C.; BERGGREN, D. *Environmental Effects of Zinc Runoff from Roofing Materials - A New Multidisciplinary Approach*, em *Outdoor Atmospheric Corrosion*, ASTM STP 1421, TOWNSEND, H.E. (editor). West Conshohocken (Estados Unidos da América): American Society for Testing and Materials International, 2002, p. 200.
- [42] VELEVA, L.; ACOSTA, M.; MERAZ, E. *Corrosion Science*, 51, p. 2055, 2009.
- [43] BENARIE, M.; LIPFERT, F.L. *Atmospheric Environment*, 20, p. 1947, 1986.
- [44] STRANDBERG, H.; JOHANSSON, L.G. *Journal of the Electrochemical Society*, 145, p. 1093, 1998.
- [45] LIAO, X.-N.; CAO, F.-H.; ZHENG, L.-Y.; LIU, W.-J.; CHEN, A.-N.; ZHANG, J.-Q.; CAO, C.-N. *Corrosion Science*, 53, p. 3289, 2011.
- [46] LIAO, X.-N.; CAO, F.-H.; CHEN, A.-N.; LIU, W.-J.; ZHANG, J.-Q.; CAO, C.-N. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22, p. 1239, 2012.
- [47] SANTANA RODRÍGUEZ, J.J.; SANTANA HERNÁNDEZ, F.J.; GONZÁLEZ GONZÁLEZ, J.E. *Corrosion Science*, 45, p. 799, 2003.
- [48] OESCH, S.; FALLER, M. *Corrosion Science*, 39, p. 1505, 1997.
- [49] GOIDANICH, S.; BRUNK, J.; HERTING, G.; ARENAS, M.A.; WALLINDER, I.O. *Science of the Total Environment*, 412-413, p. 46, 2011.
- [50] MARTENS, W.; FROST, R.L.; KLOPROGGE, J.T.; WILLIAMS, P.A. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34, p. 145, 2003.
- [51] de la FUENTE, D.; OTERO-HUERTA, E.; MORCILLO, M. *Corrosion Science*, 49, p. 3134, 2007.
- [52] SUN, S.; ZHENG, Q.; LI, D.; WEN, J. *Corrosion Science*, 51, p. 719, 2009.
- [53] OESCH, S.; FALLER, M. *Corrosion Science*, 39, p. 1505, 1997.
- [54] NATESAN, M.; VENKATACHARI, G.; PALANISWAMY, N. *Corrosion Science*, 48, p. 3584, 2006.
- [55] VERA, R.; DELGADO, D.; ROSALES, B.M. *Corrosion Science*, 48, p. 2882, 2006.
- [56] WANG, B.; ZHANG, L.; SU, Y.; MOU, X.; XIAO, Y.; LIU, J. *Materials and Design*, 50, p. 15, 2013.
- [57] DAN, Z.; TAKIGAWA, S.; MUTO, I.; HARA, N. *Corrosion Science*, 53, p. 2006, 2011.
- [58] MORCILLO, M.; FELIU, S. *Mapas de España de Corrosividad Atmosférica*, Projeto CYTED - Ciência y Tecnología para El Desarrollo, Madrid, Espanha, 1993, p. 57.
- [59] OTERO, E.; LIZARBE, R.; FELIU, S. *British Corrosion Journal*, 13, p. 82, 1978.