

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

CARACTERIZAÇÃO DE LOCAIS DE ARMAZENAMENTO DE PRODUTOS
DE UMA SIDERÚRGICA

Rafael Makoto Shirahige Sato

São Paulo
2008

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

CARACTERIZAÇÃO DE LOCAIS DE ARMAZENAMENTO DE
PRODUTOS DE UMA SIDERÚRGICA

Trabalho de formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Graduação em Engenharia

Rafael Makoto Shirahige Sato

Orientador: Profa. Dra. Zehbour Panossian

Área de Concentração:
Engenharia Mecânica

São Paulo
2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Sato, Rafael Makoto Shirahige

Caracterização de locais de armazenamento de produtos de uma siderúrgica / R.M.S. Sato. -- São Paulo, 2008. 63 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica.

**1.Corrosão 2.Aço carbono 3.Metalurgia ferrosa
II.Universidade**

de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecânica III.t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família por sempre estar ao meu lado em todos os momentos de minha vida. Agradeço aos companheiros que passaram momentos difíceis nesta longa caminhada e que me ajudaram a superar todos os obstáculos. Agradeço a minha orientadora Prof. Zehbour Panossian pela paciência durante o trabalho, pelo conhecimento passado e principalmente pelo crescimento acadêmico e profissional proporcionado. Por fim, agradeço a toda a equipe do Laboratório de Corrosão do Instituto de Pesquisas Tecnológicas e principalmente ao Márcio Bispo de Almeida pela ajuda e compreensão.

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo a caracterização de cinco ambientes de armazenamento de produtos acabados de uma siderúrgica que produz arames de aço-carbono em relação à corrosão atmosférica. Para alcançar o objetivo proposto, foi feita uma revisão bibliográfica sobre corrosão atmosférica com ênfase nos procedimentos e métodos normalizados de caracterização de atmosferas. Foi verificado que a classificação de ambientes pode ser feita segundo duas metodologias. A primeira classifica as atmosferas tomando como base os resultados do tempo de molhamento, da taxa de deposição de cloreto e a taxa de sulfatação. A mesma classificação pode ser feita tendo como base a taxa de corrosão do metal de interesse, que no presente trabalho foi o aço-carbono. Com base nesta revisão, foram programados e realizados os ensaios e com os resultados obtidos foi possível classificar as cinco atmosferas em estudo. Verificou-se que duas das atmosferas são mais adequadas para o armazenamento de produtos acabados, pois apresentaram menor corrosividade das demais.

ABSTRACT

The goal of the present work was to characterize the corrosivity of the five storage shops of a wire producer. For that, a bibliographic review in atmospheric corrosion was done focusing on the standardized methods for atmosphere characterization. It was verified that there are two different methodologies used for the corrosivity classification of atmospheres. Through the first one, a classification is made based on time of the wetness, the chloride deposition rate and the sulfur compounds deposition rates. The same classification can be done based on the corrosion rate of the metal of interest. Based on the information of the review, the tests were scheduled and were done. With the obtained results the five storage shops were classified. It was verified that two of these environment were less aggressive being, therefore, more suitable as a storage shop.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS

LISTA DE FIGURAS

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
3. PESQUISA BIBLIOGRÁFICA – CORROSÃO ATMOSFÉRICA DO AÇO-CARBONO	13
4. PESQUISA BIBLIOGRÁFICA DE METODOLOGIAS DE ENSAIO.....	23
5. SELEÇÃO DOS LOCAIS DAS ESTAÇÕES ATMOSFÉRICAS.....	24
6. CLASSIFICAÇÃO DA CORROSIVIDADE DE AMBIENTES DE EXPOSIÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE MOLHAMENTO, DA TAXA DE SULFATAÇÃO E DA TAXA DE DEPOSIÇÃO DE CLORETOS	25
7. CLASSIFICAÇÃO DA CORROSIVIDADE DE AMBIENTES DE EXPOSIÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO TAXA DE CORROSÃO DO AÇO-CARBONO.....	31
8. TERMO-HIGRÔMETROS PARA DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE MOLHAMENTO, INSTALAÇÃO DAS VELAS DE CLORETO E DE COMPOSTOS DE ENXOFRE	33
9. DETERMINAÇÃO DA UMIDADE RELATIVA, TEOR DE CLORETOS E TAXA DE SULFATAÇÃO.....	50
10. RESULTADOS.....	56
11. ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	58
12. CONCLUSÃO / COMENTÁRIOS	62
13. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1 – Influência da umidade relativa na taxa de corrosão do ferro no ar sintético limpo, ar sintético contaminado com 0,01% de SO ₂ e com partículas de carvão ...	18
Fig. 2 – (a) Taxa de corrosão em função da temperatura em dias de chuva; (b) Taxa de corrosão em função da temperatura em umidade de 75%.....	22
Fig. 3 - Perda de massa do corpo-de-prova x tempo de imersão.	33
Fig. 4 – Termo-higrômetro com Dattalogger, marca Incoterm.....	34
Fig. 5 – Materiais necessários para preparo da vela úmida.....	36
Fig. 6 – Início da preparação da vela úmido, consistindo em envolver com gaze cirúrgica um cilindro de vidro.	36
Fig. 7 – Fixação do cilindro na rolha de borracha a ser usada para fechar o Erlenmeyer.	37
Fig. 8 – Passagem das duas pontas da gaze através dos pequenos tubos de vidro previamente fixados na rolha.	37
Fig. 9 – Aspecto do dispositivo de fixação de cloreto após ter sido instalada a gaze na rolha.....	38
Fig. 10 – Medição do comprimento da vela para calcular a área de contato com a atmosfera.	38
Fig. 11 – Medição do diâmetro da vela para calcular a área de contato com a atmosfera.	39
Fig. 12 – Preparação da solução de ensaio.....	39
Fig. 13 – Colocação da solução de ensaio no Erlenmeyer.	40
Fig. 14 – Fixação da Rolha no Erlenmeyer.....	40
Fig. 15 –Vela úmida fixada no painel preparada para ser colocada na área.	41
Fig. 16 – Materiais necessários para preparo da vela de dióxido de chumbo.	42
Fig. 17 – Materiais usados para preparação da pasta de goma adragante.....	43
Fig. 18 – Preparação da pasta de goma adragante.	43
Fig. 19 – Materiais usados para preparação da pasta reativa.	44
Fig. 20 – Preparação da pasta reativa.....	44
Fig. 21 – Materiais usados para montagem da vela.	45
Fig. 22 – Aplicação da goma adragante sobre o cilindro de vidro para o preparo da vela.	45
Fig. 23 – Utilização de gaze cirúrgica para envolver o cilindro.	46
Fig. 24 – Recobrimento das camadas de gaze cirúrgicas com a goma adragante.....	46
Fig. 25 – Recobrimento das camadas de gaze cirúrgica com a pasta de dióxido de chumbo.....	47
Fig. 26 – Recobrimento da camada de gaze cirúrgica com a pasta de dióxido de chumbo.	47
Fig. 27 – Repouso da vela em um dessecador por 24 horas.	48
Fig. 28 – Cilindro para transporte da vela para locais externos.	48
Fig. 29 – Instalação da vela de sulfato no painel fixada no painel preparado para ser colocada na área.	49

Fig. 30 – Vela de dióxido de chumbo pronta para instalação no local de ensaio.	49
Fig. 31 – Vela de Cloreto pronta para análise.....	51
Fig. 32 – adição de indicador misto.	51
Fig. 33 - Adição de HNO_3 0,05 M	52
Fig. 34 – Titulação com solução de nitrato mercúrico 0,0125 M até coloração azul- violeta permanente	52
Fig. 35 – Velas de dióxido de chumbo e béqueres com 5 g de carbonato de sódio.....	54
Fig. 36 – Separação da gaze impregnada do cilindro.....	54
Fig. 37 – Aquecimento da mistura por 30 minutos	55
Fig. 38 – Filtração rápida do conteúdo	55
Fig. 39 – Soluções acidificadas com ácido clorídrico 2 M usando alaranjado-de-metila como indicador.....	56
Fig. 40 – Aquecimento da solução até sedimentação	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção Siderúrgica Brasileira.....	12
Tabela 2 – Categoria de classificação de atmosferas de acordo com a ISO 9224 e ABNT NBR 4643	23
Tabela 3 – Classificação de categorias de atmosferas em função do tempo de molhamento.....	26
Tabela 4 – Classificação de categorias de atmosferas em função da taxa de deposição de cloretos	28
Tabela 5 – Classificação de categorias de atmosferas em função do taxa de sulfatação.	29
Tabela 6 – Classificação em graus de corrosividade de um ambiente de exposição em função da categoria obtida pelo tempo de molhamento, taxa de sulfatação e taxa de deposição de cloretos.	30
Tabela 7 – Resultados da determinação de tempo de molhamento	57
Tabela 8 – Resultados determinação da taxa de deposição de cloretos	57
Tabela 9 – Resultados da determinação da taxa de sulfatação.....	57
Tabela 10 – Classificação da corrosividade dos ambientes de exposição usando os dados de tempo de molhamento, taxa de deposição de cloretos e da taxa de sulfatação ...	58
Tabela 11 – Taxa de corrosão dos corpos-de-prova de aço-carbono expostos nos diferentes ambientes industriais e suas respectivas classificações.....	58
Tabela 12 – Resultados do tempo de molhamento, teor de cloreto, taxa de sulfatação, taxa de corrosão e classificação de cada local	59

1. INTRODUÇÃO

Desde os primeiros tempos, o homem tem estado à procura de materiais de alta resistência e durabilidade para fins de aplicação estrutural. Inicialmente, esta procura concentrava-se, principalmente, em materiais que oferecessem como propriedade fundamental uma alta resistência mecânica. Por isto, a importância do aço-carbono foi flagrante em todos os setores. Entretanto, em paralelo com as excelentes características que levaram o aço-carbono a este destaque, existe o inconveniente deste material apresentar uma baixa resistência à corrosão: o aço-carbono exposto à maioria dos meios naturais é corroído perdendo suas propriedades essenciais rapidamente (MORAES, NOGUEIRA, 1969).

Com o desenvolvimento tecnológico, além da alta resistência mecânica, a durabilidade também passou a ser considerada como uma propriedade importante, face aos equipamentos cada vez mais sofisticados que passaram a ser utilizados (TANAKA et al., s.d.). No entanto, a durabilidade, por sua vez, é uma propriedade que depende de vários outros fatores, dentre os quais está a durabilidade relacionada à resistência à corrosão. Assim sendo, o uso do aço-carbono está quase sempre relacionado com a preocupação de sua resistência à corrosão.

O ano de 2007 foi um ano de resultados positivos para a siderurgia. Em nível global o crescimento do consumo aparente foi da ordem de 6,8 % atingindo cerca de 1,20 bilhões de toneladas de produtos siderúrgicos. Foi o sexto ano de crescimento consecutivo, abrangendo praticamente todos os mercados, com a relevante exceção dos EUA. No que se refere à produção, as estimativas do IISI indicam um total da ordem de 1,29 bilhões de toneladas de aço bruto, mais de 7,5 % acima do registrado em 2006.

O aumento de demanda no mercado interno foi observado em praticamente todos os grandes setores consumidores com destaque aos bens de capital (+30,7 %), construção civil (+16,2 %), automotivo (+17,8 %) e utilidades comerciais (+16,7 %). O consumo aparente doméstico apresentou, assim, crescimento de 19,7 % totalizando cerca de 22,2 milhões de toneladas de produtos, sendo 13,4 milhões de toneladas de produtos planos (+20,5 %) e 8,8 milhões de toneladas de produtos longos (+18,5 %).

É possível observar a produção siderúrgica brasileira na Tabela 1, apresentada a seguir.

Tabela 1 – Produção Siderúrgica Brasileira

PRODUTOS	JAN/FEV		08/07 (%)	DEZ 2007	JAN 2008	FEVEREIRO		08/07 (%)	ÚLTIMOS 12 MESES
	2008(*)	2007				2008(*)	2007		
AÇO BRUTO	5.680,6	5.210,0	9,0	3.010,1	2.971,0	2.709,6	2.506,7	8,1	34.252,9
LAMINADOS	4.285,5	3.903,9	9,8	2.207,3	2.250,5	2.035,0	1.885,7	7,9	26.057,4
PLANOS	2.545,5	2.428,3	4,8	1.354,0	1.380,0	1.185,5	1.165,4	1,7	15.808,5
LONGOS	1.740,0	1.475,6	17,9	853,3	890,5	849,5	720,3	17,9	10.248,9
SEMI-ACABADOS P/VENDAS	1.001,0	833,1	20,2	588,3	542,4	458,6	433,3	5,8	5.990,3
PLACAS	731,7	525,4	39,3	418,7	398,9	332,8	249,2	33,5	4.142,2
LINGOTES, BLOCOS E TARUGOS	269,3	307,7	(12,5)	169,6	143,5	125,8	184,1	(31,7)	1.848,1
FERRO-GUSA	6.037,3	5.508,1	9,6	2.908,0	3.149,4	2.887,9	2.696,6	7,1	36.100,1
USINAS INTEGRADAS	4.532,9	3.945,9	14,9	2.116,3	2.380,2	2.152,7	1.887,2	14,1	26.529,8
PRODUTORES INDEPENDENTES	1.504,4	1.562,2	(3,7)	791,7	769,2	735,2	809,4	(9,2)	9.570,3
FERRO-ESPONJA	41,7	59,5	(29,9)	34,4	31,0	10,7	29,8	(64,1)	344,2

Fonte: Instituto Brasileiro de Siderurgia

Com a produção em alta escala, problemas diversos surgem, dentro os quais não poderia deixar de ser citada a corrosão durante o armazenamento e transporte. Isto porque, para atender o mercado, as indústrias produzem cada vez mais e devido a uma falha na própria infra-estrutura e logística, o produto muitas vezes é armazenado em lugares inadequados, acarretando a perda de lotes inteiros do produto.

A corrosão metálica é a transformação de um material metálico ou liga metálica pela sua interação química ou eletroquímica num determinado meio de exposição, processo que resulta na formação de produtos de corrosão e na liberação de energia.

Geralmente, a corrosão atmosférica metálica (por mecanismo eletroquímico) está associada à exposição do metal num meio capaz de determinar a formação de uma fina camada de água rica em oxigênio, contendo eventuais compostos presentes na atmosfera como contaminantes. Dependendo das condições de exposição, esta fina camada de água pode determinar a deterioração prematura de produtos armazenados. Isto requer a adoção de medidas de controle da corrosão durante o armazenamento e transporte de produtos siderúrgicos.

A adoção de uma ou mais formas de proteção contra a corrosão dos metais deve levar em conta aspectos técnicos e econômicos. Entre os aspectos técnicos, o controle do

meio de exposição é um parâmetro de grande importância. Quanto a este parâmetro, o uso de inibidores de corrosão ou o controle de agentes agressivos (SO_2 , Cl^-) são impraticáveis nos casos em que se deseja proteger um determinado metal contra a corrosão atmosférica e o mesmo vale para a utilização da proteção catódica, restando nestes casos somente a confinamento do metal, por meio do condicionamento dos produtos em embalagens específicos, a escolha do local de armazenamento mais adequado ou a interposição de barreiras como uma alternativa para proteção contra a corrosão. O presente trabalho focará uma destas medidas preventivas, a saber: escolha do local de armazenamento mais adequado dos produtos produzidos pela siderúrgica em estudo.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é a caracterização dos diversos ambientes de uma siderúrgica que produz arames de aço e com base nos resultados obtidos selecionar aqueles mais apropriados para serem destinados como local de armazenamento.

3. PESQUISA BIBLIOGRÁFICA – CORROSÃO ATMOSFÉRICA DO AÇO-CARBONO

3.1 - Aço-carbono

Como foi citado anteriormente, o aço-carbono é amplamente utilizado na indústria devido às suas propriedades mecânicas. Por definição, o aço-carbono é a liga ferro-carbono contendo, geralmente, 0,008 % a 2 % de carbono, além de certos elementos residuais resultantes dos processos de fabricação. O limite inferior de 0,008 % corresponde à máxima solubilidade de carbono no ferro à temperatura ambiente e o limite superior de 2 % corresponde, aproximadamente, à máxima quantidade de carbono que se dissolve no ferro e que ocorre a 1148 °C. Distinguem-se dos ferros fundidos, que também são ligas de ferro e carbono, mas com teor de carbono entre 2,11 % e 6,67 %.

Normalmente, cada aço é classificado de acordo com suas características mais marcantes, de acordo com:

- composição química;

- processos de fabricação (laminação a frio ou a quente, fundição);
- forma do produto (chapas, tubos, perfis);
- características predominantes (aços-ferramenta, inoxidáveis e para construção);
- propriedades exigidas na utilização (aço comum, aço de qualidade e especiais).

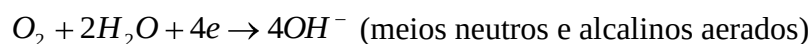
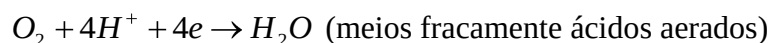
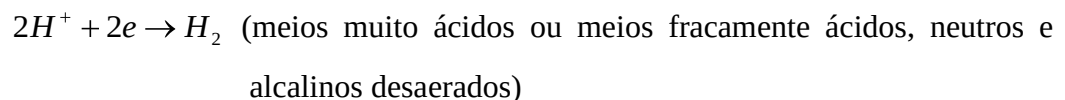
Hoje, um dos sistemas mais utilizados é o SAE-AISI. Nele, o aço-carbono é classificado com um número de quatro dígitos, a saber, 10XX. Os dois primeiros números indicam tratar de aço-carbono e os dois últimos, o teor médio de carbono. Exemplificando, um aço AISI 1005 é um aço-carbono com teor médio de carbono de 0,05 %

3.2 - Corrosão

Como dito anteriormente, devido à necessidade de se encontrar materiais de alta resistência e durabilidade para fins de aplicação estrutural, principalmente aqueles que oferecessem como propriedade fundamental uma alta resistência mecânica, hoje o aço-carbono é utilizado em ampla escala. Entretanto, existe o inconveniente deste material apresentar uma baixa resistência à corrosão.

Basicamente a corrosão é a transformação de um metal em um íon metálico pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra.

As principais reações catódicas do aço exposto aos meios naturais são:



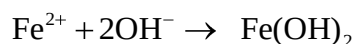
Por outro lado, a reação anódica é dada por:



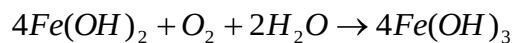
No caso de uma siderúrgica, lembrando que o produto final sofre apenas com a corrosão atmosférica, ou seja, em um meio fracamente ácido ou neutro, os produtos da

corrosão irão se formar sobre a superfície do metal, pois estes não são muito solúveis. Assim, será formada uma camada constituída de óxidos e/ou hidróxidos de ferro ou de compostos de ferro como cloretos e sulfatos. Esta ocorrência é totalmente indesejável para o produto final, pois, apesar desta camada funcionar como uma tênue barreira que controla a intensidade da corrosão, ela altera a aparência do produto e dependendo da intensidade, ele passa a não atender as necessidades do cliente.

O hidróxido ferroso é formado através da reação entre os íons hidroxila provenientes da reação catódica e os íons ferrosos da reação anódica:



E, como na atmosfera há oxigênio suficiente, ele irá oxidar o hidróxido ferroso para hidróxido férrico de acordo com a seguinte reação:



O hidróxido férrico tem coloração alaranjada a vermelha, também conhecido como ferrugem.

3.3 - Corrosão Atmosférica

A corrosão causada quando o produto está exposto na atmosfera apresenta natureza eletroquímica e é promovida pela água proveniente da umidade relativa da atmosfera, água de chuvas ou orvalho, neblina ou adsorção de vapor d'água.

Neste caso, deve-se considerar os fatores climáticos e de poluição, pois eles interferem diretamente na corrosão atmosféricas dos metais.

3.3.1 - Classificação das atmosferas

Anteriormente as atmosferas eram classificadas em:

- rural: atmosfera, ao ar livre, à grande distância das fontes poluidoras. Caracteriza-se por um teor relativamente baixo de poluentes;
- marinha: atmosfera, ao ar livre, sobre o mar e perto da costa. A atmosfera marinha contém cloreto de sódio, tanto em forma de cristais, como em gotículas de água

salgada. O teor de cloreto de sódio diminui sensivelmente com o aumento da distância à beira-mar, podendo tornar-se baixo a alguns metros da mesma;

- urbana: atmosfera, ao ar livre, de centros populacionais contendo, normalmente, impurezas em forma de óxidos de enxofre (SO_2 , SO_3) e fuligem;
- industrial: atmosfera, ao ar livre, em zonas industriais contaminadas por gases e cinzas.

Gradativamente esta classificação está sendo abandonada, pois muitas vezes não se consegue definir os locais em estudo. Portanto, no presente trabalho, os locais escolhidos para instalação das estações atmosféricas serão classificados de acordo com as normas atualmente vigentes (ISO 9224.e ABNT NBR 4643). A nova classificação e o método para obtê-la será descrito nos itens 4 e 6 com maiores detalhes.

3.3.2 - Tempo de Molhamento

A corrosão atmosférica é um processo intermitente: durante os períodos em que a superfície do metal permanece coberta de água (mesmo que a camada seja fina e invisível) a corrosão ocorre, cessando nos períodos em que a superfície metálica fica efetivamente seca. Por esta razão, a agressividade de um ambiente de exposição é medida pelo tempo de superfície úmida ou de molhamento. Este tempo pode ser determinado usando sensores que acusam quando a superfície metálica está molhada ou pela soma dos períodos de tempo em que a umidade relativa do ambiente de exposição fica com umidade relativa acima de 80 % (para temperaturas acima de 0 °C). Assim sendo, este parâmetro será determinado usando termo-higrômetros que registram a umidade relativa em função do tempo. Este procedimento é realizado, portanto, para determinar o tempo de superfície úmida, ou seja, o tempo em que a umidade atmosférica é maior que 80 %. O tempo de superfície úmida calculado não corresponde necessariamente ao tempo de superfície úmida real, porque a molhabilidade é influenciada pelo tipo e geometria do metal, pela massa e orientação do objeto, pela quantidade de produtos de corrosão, pela natureza de poluentes sobre a superfície metálica e outros fatores. Estes fatores podem aumentar ou diminuir o tempo de

superfície úmida real. No entanto, os erros introduzidos são perfeitamente aceitáveis, de modo que este procedimento é mundialmente aceito.

3.3.3 - Umidade relativa e condensação de vapor d'água da atmosfera

Nas atmosferas naturais, ou seja, em locais de estoque de produtos de uma siderúrgica, há a presença de vapor d'água e sua quantidade varia de acordo com as condições climáticas, geográficas (próximos a rios, mares, etc.) ou humanas (vapor produzido em processos industriais). Quando a quantidade de vapor d'água atinge seu valor máximo, que varia em função da temperatura, diz-se que a atmosfera está saturada.

Este fato é muito comum, quando há o resfriamento do ambiente, principalmente no período da noite. Se o produto de aço-carbono está exposto em um ambiente em temperatura ambiente ($\pm 25^{\circ}\text{C}$) e 60 % de umidade relativa e eventualmente ocorrer, à noite, uma queda de temperatura do metal para 15°C , ter-se-á um valor de 100 % (Figura ASFASF – Diagrama de Mollier) e, assim, haverá condensação de água no produto. Um exemplo prático disso pode ser observado na condensação na superfície de um veículo devido ao fato do metal resfriar-se mais rapidamente do que o ar.

3.3.4 - Umidade relativa crítica e camada de água devido à adsorção de vapor d'água da atmosfera

Considere uma situação em que a superfície do produto final está isento de qualquer produto e é exposta a uma atmosfera de umidade relativa muito baixa, a taxa de corrosão dela é praticamente nula. Se aumentarmos gradativamente a umidade relativa até 100 %, nota-se ligeira elevação do ataque do metal, mas ainda permanece baixa. Se observarmos o caso de atmosferas contaminadas ou de superfícies metálicas cobertas, total ou parcialmente, com produtos sólidos, o comportamento observado é bastante diferente. Como o primeiro caso, a taxa de corrosão persiste em valores baixos até um certo valor de umidade relativa, sendo chamada de umidade relativa crítica. A partir deste valor, é possível observar um aumento brusco da taxa de corrosão. Há um aumento contínuo da taxa de corrosão devido à elevação da umidade relativa.

É possível observar na Fig. 1, a influência da umidade relativa na taxa de corrosão do ferro em três atmosferas: ar sintético limpo, ar sintético contaminado com 0,01 % de SO₂ e com partículas de carvão. Para montar estes gráficos, a umidade relativa, inicialmente zero, foi sendo gradativamente aumentada até 99 %, após o que foi mantida neste valor até o fim do ensaio.

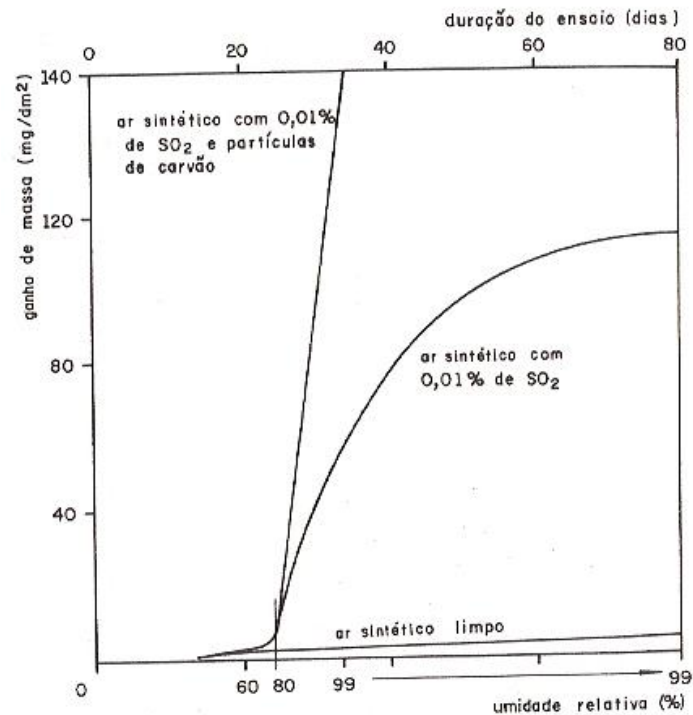


Fig. 1 – Influência da umidade relativa na taxa de corrosão do ferro no ar sintético limpo, ar sintético contaminado com 0,01% de SO₂ e com partículas de carvão

Cada sistema metal/atmosfera apresenta um valor específico de umidade relativa crítica, variando na maioria das vezes entre 50 % e 70 %.

O aumento da taxa de corrosão dos metais, a partir da umidade relativa crítica, é devido a formação de uma camada de água na superfície do metal, como resultado de adsorção de vapor d'água presente na atmosfera. A adsorção é favorecida pela:

- presença de imperfeições na superfície do metal: a adsorção é favorecida por efeito de capilaridade;

- presença de depósitos na superfície do metal: certos tipos de depósitos (partículas higroscópicas) possuem a capacidade de adsorção de vapor d'água.

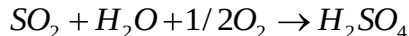
3.3.5 - Efeito de poluentes

O ar atmosférico de uma siderúrgica contém outros constituintes além do oxigênio, nitrogênio e vapor d'água. Deve-se levar em conta sua influência na corrosão do aço-carbono.

3.3.5.1 - Dióxido de enxofre

Provém principalmente da queima de óleo combustível. Sua presença afeta significativamente a corrosão do aço-carbono, sendo as taxas de corrosão tanto maiores quanto maior a concentração deste poluente no ar.

O dióxido de enxofre é oxidado na presença de oxigênio e de partículas sólidas úmidas e produz ácido sulfúrico, como pode ser observado na reação:



O ácido sulfúrico poderá ser parcialmente neutralizado na atmosfera por outros poluentes, como a amônia, assim o dióxido de enxofre poderá estar presente na atmosfera tanto na forma de ácido sulfúrico como de sulfatos. Os principais processos de deposição destes compostos sobre a superfície de metais são:

- adsorção do gás (SO_2) pela superfície metálica (com posterior oxidação sobre o metal úmido originando o ácido sulfúrico);
- deposição de partículas de sais por ação da gravidade (sais de sulfatos);
- deposição de gás, de sais ou de ácido sulfúrico, através de chuvas contaminadas.

A deposição por adsorção constitui o meio mais significativo de contaminação na superfície do produto, sendo dependente tanto da umidade relativa do ar, como da natureza do metal e dos produtos presentes na sua superfície. A taxa de adsorção varia diretamente com o aumento da umidade relativa do ar.

Entretanto, a taxa de adsorção depende diretamente de proximidade das fontes poluidoras, diminuindo gradativamente à medida que se afasta delas. Isso ocorre, pois a

vida de SO₂ na atmosfera é relativamente curta (aproximadamente ½ dia a 2 dias), transformando em ácido sulfúrico por oxidação sobre partículas úmidas, passando a contaminação a ocorrer por deposição na forma de partículas sólidas ou chuvas ácidas.

Além destes fatores, a concentração de dióxido de enxofre na atmosfera influencia na taxa de deposição.

3.3.5.2 - Gás sulfídrico

O gás sulfídrico (H₂S) tem recebido pouca importância se comparada ao dióxido de enxofre no ponto de vista de corrosão de metais. Porém, na presença de umidade, ele se torna muito agressivo, principalmente no aço-carbono.

3.3.5.3 - Dióxido de carbono

O dióxido de carbono (CO₂) apresenta concentração variando de 0,03 % a 0,05 % em volume na atmosfera, porém seu efeito na corrosão dos metais ainda não é bem compreendido.

As opiniões divergem, alguns pesquisadores dizem que é prejudicial e outros afirmam o contrário.

Provavelmente, o efeito do dióxido de carbono é função da natureza do eletrólito presente na superfície do metal e dos produtos de corrosão.

Caso a adsorção de CO₂, pela camada de água, presente na superfície dos metais expostos à atmosfera, causar acidificação, o seu efeito será prejudicial. Se o CO₂ for responsável pela formação de carbonatos insolúveis na superfície dos metais, a presença deste gás será benéfica.

3.3.5.4 - Cloreto de sódio

É possível observar em ambientes marinhos a presença maior de metais que sofreram corrosão do que na maioria dos ambientes.

Esta agressividade do ambiente é justificada pela presença no ar de partículas sólidas de cloreto de sódio e/ou gotículas de água contendo cloreto de sódio, lembrando também que é um ambiente com alta umidade relativa.

A contaminação dos produtos metálicos devido à presença de cloretos ocorre por deposição, pela ação da gravidade, tanto das gotículas de água contendo cloreto de sódio, como das próprias partículas de cloreto de sódio.

Podem-se listar, de modo simplificado, os motivos pelo qual a presença deste poluente acelera a corrosão atmosférica do aço-carbono:

- aumenta a condutividade da camada de água na superfície metálica;
- impede a formação ou ocasiona quebra localizada da película passiva;
- diminui a umidade relativa crítica devido a sua higroscopicidade;
- forma cloretos de metais que por serem, em geral, solúveis não são efetivos na formação de camada protetora.

3.3.5.5 - *Material Particulado*

Junto com os poluentes gasosos e ao cloreto de sódio, a presença de material particulado em suspensão na atmosfera, por exemplo, partículas provenientes de fumaça e de origem vegetal afeta, a corrosão dos metais. Podem-se citar os principais casos:

- sais dissociáveis: participam do processo corrosivo, aumentando a condutividade da camada de água presente na superfície do metal, modificar a natureza dos produtos de corrosão tornando-se menos protetores, ou por impedir a passivação dos metais;
- partículas higroscópicas: nesta situação, a corrosão é acelerada devido à absorção do vapor d'água do ar;
- partículas capazes de adsorver gases: algumas partículas, como, por exemplo, as diferentes formas de carbono amorfo (carvão) são capazes de adsorver gases da atmosfera, tais como SO₂;
- partículas inertes: algumas partículas são inertes com relação adsorção de vapor d'água e/ou gases. No entanto, a sua presença, se bem que menos prejudicial do que as demais, pode causar aceleração da corrosão, pois a adsorção de vapor d'água pode ocorrer por efeito de capilaridade;

3.3.6 - Efeito da Temperatura

A temperatura pode tanto elevar a taxa de corrosão dos metais quanto diminuir. O aumento da temperatura favorece tanto a velocidade das reações eletroquímicas, como os processos de difusão. Porém, este mesmo aumento facilita a evaporação da água presente na superfície dos metais, de modo que promove a secagem com conseqüente diminuição do tempo de molhamento. Outro fato que ocorre é a diminuição da solubilidade do oxigênio e de outros gases corrosivos causando uma diminuição da taxa de corrosão dos metais.

Pode-se observar um diferente comportamento para duas situações: durante chuva e outra com umidade relativa de 75 %. Em uma situação com chuva, o aumento da temperatura aumenta a taxa de corrosão (a), pois não há secagem da superfície metálica. Já no outro caso, no início há um aumento da taxa de corrosão, porém o efeito de secagem prevalece após 10 °C e assim um aumento da temperatura causa a diminuição da taxa de corrosão (b).

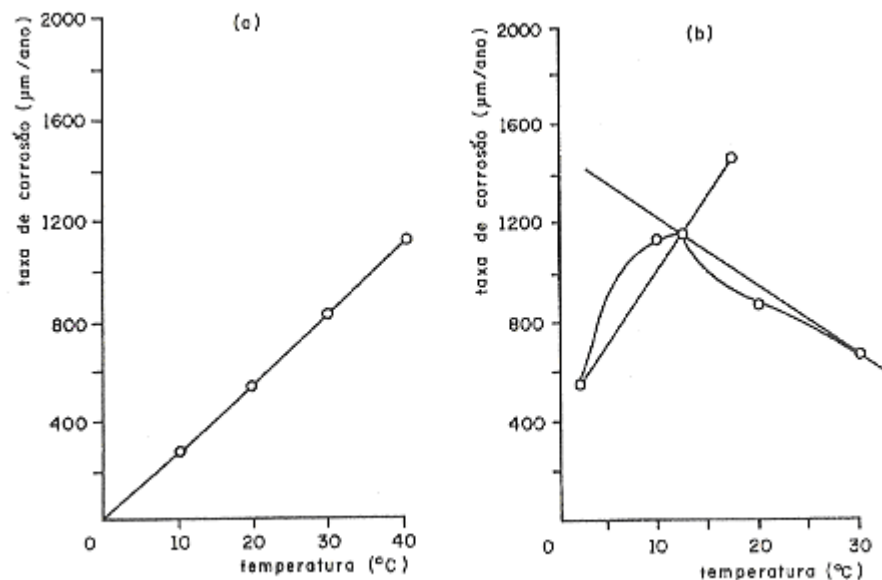


Fig. 2 – (a) Taxa de corrosão em função da temperatura em dias de chuva; (b) Taxa de corrosão em função da temperatura em umidade de 75%

3.3.7 - Efeito de outros fatores climáticos

Podem ser citados outros fatores climáticos, como direção e velocidade dos ventos. Os ventos podem favorecer a secagem da superfície metálica, mas também podem causar a aceleração da corrosão se carregarem poluentes.

4. PESQUISA BIBLIOGRÁFICA DE METODOLOGIAS DE ENSAIO

Para este trabalho, foi decidido que o foco inicial seria a seleção dos locais a serem destinados para armazenamento dos produtos produzidos pela siderúrgica em estudo. Isto é justificado pelo fato que os ensaios realizados são ensaios de corrosão não-acelerados os quais são de longa duração. Tais ensaios consistem da exposição de corpos-de-prova de aço às condições atmosféricas do ambiente selecionado e determinação da taxa de corrosão do referido aço. Nestes ensaios, os materiais ficam sujeitos aos efeitos cíclicos do clima, às influências geográficas e aos poluentes atmosféricos, fatores que não podem ser reproduzidos realisticamente em laboratório. Assim, a agressividade do meio de ensaio é a natural e, portanto, a duração desses ensaios é normalmente longa.

Além da determinação da taxa de corrosão, os locais escolhidos foram caracterizados de acordo com sua taxa de sulfatação, taxa de deposição de cloretos e o nível de umidade relativa da atmosfera. Os instrumentos de medição foram preparados de acordo com as normas da ABNT.

Segundo as normas atualmente vigentes (ISO 9224 e ABNT NBR 4643), uma atmosfera pode ser classificada em cinco categorias conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Categoria de classificação de atmosferas de acordo com a ISO 9224 e ABNT NBR 4643

Categoria	Corrosividade
C ₁	Muito Baixa
C ₂	Baixa
C ₃	Média
C ₄	Alta
C ₅	Muito Alta

Segundo as referidas normas, a classificação mostrada na Tabela 2 pode ser feita de duas maneiras:

- com base na umidade relativa, na taxa de sulfatação e na taxa de deposição do cloretos;
- com base nas taxas de corrosão do metal de interesse, que no presente trabalho é o aço-carbono.

5. SELEÇÃO DOS LOCAIS DAS ESTAÇÕES ATMOSFÉRICAS

Os locais que poderiam ser destinados ao armazenamento da produção da siderúrgica escolhida, apresentam características distintas. Tais locais são utilizados para armazenar a produção sem nenhum critério em relação à corrosão. Isto decorre da falta de conhecimento das características de cada local. Nestes locais, os produtos finais são embalados ou são armazenados sem uma proteção adicional. Cabe mencionar, que em alguns produtos, a siderúrgica adota embalagem hermética. No entanto, não controla ou seleciona as condições climáticas adequadas para efetuar a embalagem. Isto traz problemas de corrosão, visto que as condições climáticas durante a embalagem hermética de produtos são essenciais para a conservação dos mesmos dentro das embalagens. Se a embalagem é feita em dias de umidade relativa elevada, dentro da embalagem esta umidade é retida e, posteriormente, quando os produtos embalados são expostos a uma temperatura mais baixa, ocorre a condensação desta umidade dentro das embalagens o que determina a corrosão prematura dos produtos embalados.

Foram escolhidos cinco locais diferentes, a saber:

Local 1: local utilizado para embalar e armazenar o produto final. Galpão fechado, com sistema de exaustão;

Local 2: local utilizado para embalar e armazenar o produto final. Local próximo a um portão de abertura para passagem de veículos e próximo a uma fonte geradora de cloretos;

Local 3: local utilizado para armazenar, próximo a uma fonte geradora de cloreto, de menor proporção do que a fonte próxima do local 2;

Local 4: local utilizado para embalar e armazenar. Apesar de ser um galpão, há muitas entradas de ar e a umidade do local é muito alta;

Local 5: local utilizado para embalar e armazenar. Local com alta umidade e que apresenta alta probabilidade de contaminação com altos teores de cloreto.

6. CLASSIFICAÇÃO DA CORROSIVIDADE DE AMBIENTES DE EXPOSIÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE MOLHAMENTO, DA TAXA DE SULFATAÇÃO E DA TAXA DE DEPOSIÇÃO DE CLORETOS

Conforme foi citado, para uma adequada caracterização de uma atmosfera é necessária a determinação dos seguintes parâmetros:

- umidade relativa (usado para determinar o tempo de molhamento);
- taxa de sulfatação;
- taxa de deposição de cloretos.

A seguir, a metodologia adotada para a obtenção de cada um desses parâmetros é discutida.

6.1 - Umidade Relativa – tempo de superfície úmida ou tempo de molhamento

A corrosão atmosférica é um processo intermitente: durante os períodos em que a superfície do metal permanece coberta de água (mesmo que a camada seja fina e invisível) a corrosão ocorre, cessando nos períodos em que a superfície metálica fica efetivamente seca. Por esta razão, a agressividade de um ambiente de exposição é medida pelo tempo de superfície úmida ou de molhamento. Este tempo pode ser determinado usando sensores que acusam quando a superfície metálica está molhada ou pela soma dos períodos de tempo em que a umidade relativa do ambiente de exposição fica com umidade relativa acima de 80 % (para temperaturas acima de 0 °C). Assim sendo, este parâmetro foi determinado usando termo-higrômetros que registram a umidade relativa em função do tempo. Este procedimento foi realizado, portanto, para determinar o tempo de superfície úmida, ou seja, o tempo em que a umidade atmosférica é maior que 80 %. O tempo de superfície úmida calculado não corresponde necessariamente ao tempo de superfície úmida real, porque, conforme já citado, a

molhabilidade é influenciada pelo tipo e geometria do metal, pela massa e orientação do objeto, pela quantidade de produtos de corrosão, pela natureza de poluentes sobre a superfície metálica e outros fatores. Estes fatores podem aumentar ou diminuir o tempo de superfície úmida real. No entanto, os erros introduzidos são perfeitamente aceitáveis, de modo que este procedimento é mundialmente aceito.

Com base no tempo de molhamento, uma atmosfera é classificada em categorias conforme apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Classificação de categorias de atmosferas em função do tempo de molhamento.

Categoria	Tempo de molhamento (h/a)	Umidade relativa (%)
t₁	$\Delta \leq 10$	$\delta \leq 0,1$
t₂	$10 \leq \delta < 250$	$0,1 \leq \delta < 3$
t₃	$250 \leq \delta < 2500$	$3 \leq \delta < 30$
t₄	$2500 \leq \delta < 5500$	$30 \leq \delta < 60$
t₅	$\delta \geq 5500$	$\delta \geq 60$

6.2 - Teor de cloretos

O método para determinar a taxa de deposição de cloretos baseia-se na instalação de uma vela coletora que fixa os cloretos, que consistiu em um cilindro envolvido com gaze cirúrgica e fixado a um frasco coletor por meio de uma rolha. O cilindro era constituído de material inerte como vidro ou polietileno, de aproximadamente 2,5 cm de diâmetro, sobre o qual foi enrolada uma camada dupla de gaze cirúrgica. A área da superfície da gaze exposta à atmosfera foi de aproximadamente 100 cm² e cuidadosamente determinada e expressa em metros quadrados. O cilindro foi introduzido numa rolha de borracha, ficando com uma altura de cerca de 15 cm acima desta. A rolha tinha dois tubos de vidro localizados o mais próximo possível do cilindro, pelos quais passavam as extremidades da gaze, que deviam atingir o fundo do frasco. Estes tubos tinham formato adequado para que o líquido que descia pela gaze fosse drenado, sem perda, para o frasco coletor.

O líquido que se encontrava no fundo do frasco foi uma solução de água glicerizada (continha 200 mL de glicerol diluído a 1000 mL e 20 gotas de ácido octanóico como fungicida).

As velas preparadas foram colocadas nos diferentes ambientes de exposição. Depois de 39 dias, as velas foram recolhidas sendo substituída por uma nova. As velas recolhidas foram levadas para o laboratório onde foram feitas as titulações com solução de nitrato mercúrico 0,0125 M. Anotou-se o volume gasto de solução (A) para cada titulação.

Outra vela foi preparada para o ensaio em branco, guardando-a em local isento de cloreto. O ensaio em branco foi realizado utilizando o mesmo processo da vela recolhida, assim encontrando o volume gasto de solução (B).

Os resultados foram expressos em massa de cloreto por unidade de área e por unidade de tempo, especificando-se sempre o início e o término do ensaio e o local de exposição.

A taxa de deposição de cloretos foi determinado pela seguinte equação:

$$\text{Cloreto} \left(\frac{\text{mg}}{\text{m}^2 \text{ d}} \right) = \frac{2(A - B) \cdot M \cdot 35,5 \cdot V_T}{V_a \cdot S \cdot T} \quad (1)$$

Onde:

A é o volume gasto de solução-padrão de nitrato mercúrico a alíquota, em milímetros;

B é o volume gasto de solução-padrão de nitrato de mercúrico com o branco, em milímetros;

M é a concentração de solução-padrão de nitrato mercúrico, em molaridade;

V_T é o volume total da amostra após a diluição, em milímetros;

V_s é o volume de alíquota em milímetros;

S é a área de gaze exposta em metros quadrados;

t é o tempo de exposição, em dias

Com base na taxa de deposição de cloretos, uma atmosfera é classificada em categorias conforme apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 – Classificação de categorias de atmosferas em função da taxa de deposição de cloretos

Categoria	Taxa de deposição de cloretos (mg / (m ² d))
B ₀	$B < 3$
B ₁	$3 \leq B < 60$
B ₂	$60 \leq B < 300$
B ₃	$300 \leq B < 1500$

6.3 - Taxa de sulfatação

A taxa de sulfatação é a massa de compostos de enxofre fixada numa superfície reativa, expressa em miligramas de SO₃ em função da unidade de área e da unidade de tempo. Para a sua determinação foi utilizada uma vela coletora de dióxido de chumbo que foi instalada em cada um dos locais de armazenamento.

A vela coletora consiste em um cilindro envolvido com camadas de gaze cirúrgica, recoberta com uma pasta constituída de goma adragante e dióxido de chumbo, formando a superfície reativa. Esta vela foi colocada em um abrigo para proporcionar proteção contra agentes externos e assegurar a ventilação adequada. Este abrigo foi localizado a 1 m acima do solo e em posição mais alta que todos os obstáculos situados num raio de 3 m.

A amostra foi obtida através da oxidação ou fixação de compostos de enxofre, tais como SO₂, SO₃, H₂S e sulfatos, por uma superfície reativa de dióxido de chumbo (vela) num determinado período de tempo.

Depois de 39 dias, a vela foi recolhida sendo substituída por uma nova. A vela exposta foi então levada para o laboratório e a quantidade de enxofre fixada foi determinada por método gravimétrico após precipitação com sal de bário. Como resultado foi obtida a massa de sulfato de bário formada pelos compostos fixados na vela.

Outra vela foi preparada para o ensaio em branco, guardando-a em local isento de compostos de enxofre. Esta vela foi submetida ao mesmo processo de análise da vela exposta na estação atmosférica.

A taxa de sulfatação é expressa em massa de SO_3 por unidade de área e por unidade de tempo. Ela é calculada pela seguinte equação:

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

Onde:

A é a massa de BaSO_4 obtida na vela exposta, em miligramas;

B é a massa de BaSO_4 obtida na vela em branco, em miligramas;

S é a área de gaze recoberta com a pasta de PbO_2 , em metros quadrados;

t é o tempo de exposição, em dias.

Com base na taxa de sulfatação, uma atmosfera é classificada em categorias conforme apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 – Classificação de categorias de atmosferas em função do taxa de sulfatação.

Categoria	Taxa de deposição de SO_2 ($\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$)	Concentração de SO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
A₁	$A_d < 10$	$A_c < 12$
A₂	$10 \leq A_d < 35$	$12 \leq A_c < 40$
A₃	$35 \leq A_d < 80$	$40 \leq A_d < 90$
A₄	$80 \leq A_d < 200$	$90 \leq A_d < 250$

6.4 - Classificação da atmosfera em categorias de corrosividade com base nas categorias obtidas pelos parâmetros tempo de molhamento, taxa de sulfatação e taxa de deposição de cloretos

Uma vez obtidas as três diferentes categorias relacionadas com o tempo de molhamento, a taxa de sulfatação e a taxa de deposição de cloretos, os ambientes foram então classificados em graus de corrosividade conforme mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 – Classificação em graus de corrosividade de um ambiente de exposição em função da categoria obtida pelo tempo de molhamento, taxa de sulfatação e taxa de deposição de cloretos.

Categoria de Corrosividade	Taxa de Corrosão		Tempo de superfície úmida calculado para UR > 80% e T > 0°C																			
	g/m²a	Estado Estacionário µm/a	t ₁ δ < 10 ambiente interno com controle climático				t ₂ 10 < δ < 250 ambiente interno sem controle climático, exceto em climas úmidos				t ₃ 250 < δ < 2500 ambiente externo em climas frios e secos, galpões ventilados em climas temperados				t ₄ 2500 < δ < 5500 ambiente externo em climas temperados, galpões não ventilados em climas temperados, galpões ventilados em climas úmidos				t ₅ δ > 5500 ambiente externo em climas úmidos, galpões não ventilados em climas úmidos			
Salinidade																						
Taxa de deposição de cloreto mg/(m².d)																						
Poluição industrial pelo SO ₂			B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃
Concentração µg/m³		Taxa de deposição mg/m²d	B < 3	3 < B < 60	60 < B < 300	300 < B < 1500	B < 3	3 < B < 60	60 < B < 300	300 < B < 1500	B < 3	3 < B < 60	60 < B < 300	300 < B < 1500	B < 3	3 < B < 60	60 < B < 300	300 < B < 1500	B < 3	3 < B < 60	60 < B < 300	300 < B < 1500
A _c < 12	A ₀	A _d < 10	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	5	5	5	5	5
12 < A _c < 40	A ₁	10 < A _d < 35																				
40 < A _c < 90	A ₂	35 < A _d < 80	1	1	1 ou 2	1 ou 2	3 ou 4	3 ou 4	3 ou 4	3 ou 4	4 ou 5	4	4	5	4 ou 5	5	5	5	5	5	5	5
90 < A _c < 250	A ₃	80 < A _d < 200	1 ou 2	1 ou 2	2	2	3	4	4	4 ou 5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

7. CLASSIFICAÇÃO DA CORROSIVIDADE DE AMBIENTES DE EXPOSIÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO TAXA DE CORROSÃO DO AÇO-CARBONO

Conforme já mencionado, a classificação de um ambiente de exposição pode ser feita, também, com base na taxa de corrosão do aço-carbono. Convém citar que as normas vigentes citam a taxa de corrosão de outros metais, como o zinco. No entanto, como no presente estudo, o metal de interesse é o aço-carbono, somente este metal foi considerado.

Para determinar a taxa de corrosão do aço-carbono, foram preparados, para cada estação, nove corpos-de-prova de aço-carbono, fornecidos pela indústria siderúrgica. Estes corpos-de-prova foram expostos nos diferentes locais selecionados durante um tempo pré-determinado. Após este tempo, a perda de massa de cada um deles foi determinada e a partir dos valores encontrados foram obtidas as taxas de corrosão.

O preparo inicial dos corpos-de-prova consistiu das seguintes etapas:

- corte dos corpos-de-prova de comprimento de 100 mm e diâmetro de 4,00 mm;
- os corpos-de-prova foram dobrados para facilitar a suspensão dos mesmos nos locais de ensaio;
- identificação dos corpos-de-prova. Nesta etapa a identificação ainda não era fixada ao próprio corpo-de-prova, ela foi passada para uma etiqueta que permaneceu aderida a um saco plástico, o qual continha o corpo-de-prova;
- determinação das dimensões dos corpos-de-prova;
- determinação da área dos corpos-de-prova;
- desengraxe dos corpos-de-prova com acetona comercial;
- imersão dos corpos-de-prova em etanol comercial;
- secagem dos corpos-de-prova com ar quente;
- todos os corpos-de-prova tiveram sua massa inicial determinada. Esta foi obtida por meio da pesagem do corpo-de-prova em uma balança analítica.

A perda de massa dos corpos-de-prova nos diferentes ambientes de exposição foi obtida após 39 dias de exposição. Em cada período, os corpos-de-prova foram retirados, levados ao laboratório para a determinação da sua massa final.

A determinação da massa final do corpo-de-prova, por sua vez, levou em consideração a solubilidade dos produtos de corrosão que se formaram sobre a superfície do mesmo. Se tais produtos fossem solúveis no meio em questão, uma simples lavagem do corpo-de-prova seria suficiente antes da pesagem. No entanto, os produtos de corrosão eram aderentes à superfície do corpo-de-prova, então os mesmos tiveram que ser retirados antes da pesagem. O procedimento adotado para a remoção dos produtos de corrosão foi feito com base nas normas ASTM G-1:1994 e NBR 6210:1982, estando descrito de maneira resumida a seguir:

- cada corpo-de-prova foi medido e pesado;
- o corpo-de-prova foi imerso por um minuto na solução de Clark (ácido clorídrico concentrado com inibidores – trióxido de antimônio e cloreto estanhoso);
- lavou-se o corpo-de-prova em um béquer com água;
- lavou-se o corpo-de-prova em um béquer com álcool;
- secou-se o corpo-de-prova com secador;
- pesou-se o corpo-de-prova novamente;
- repetiu-se o procedimento até que a massa do corpo-de-prova ficasse constante.

Para a determinação da massa final, os valores dos pares de pontos (tempo de decapagem, massa) foram locados num gráfico conforme ilustrado na Figura 2 (ASTM G-1:1994, correspondente a NBR 6210:1982). Este procedimento leva a obtenção de duas retas: uma mais inclinada que corresponde à remoção dos produtos de corrosão e outra menos inclinada que corresponde ao ataque ao substrato. O ponto de interseção destas duas retas fornece o valor da massa final do corpo-de-prova.

Com os valores de massa inicial e massa final calculou-se a taxa de corrosão por meio da equação apresentada a seguir:

$$\boxed{\text{taxa de corrosão } (g/(m^2 \text{ a})) = \frac{m_i - m_f}{At}} \quad (3)$$

onde:

m_i é massa inicial em g;

m_f é massa final em g;

A é área do corpo-de-prova em m^2 ;

t é tempo de exposição em anos.

Uma vez obtidas as taxas de corrosão, a corrosividade de cada ambiente foi determinada usando também a Tabela 6.

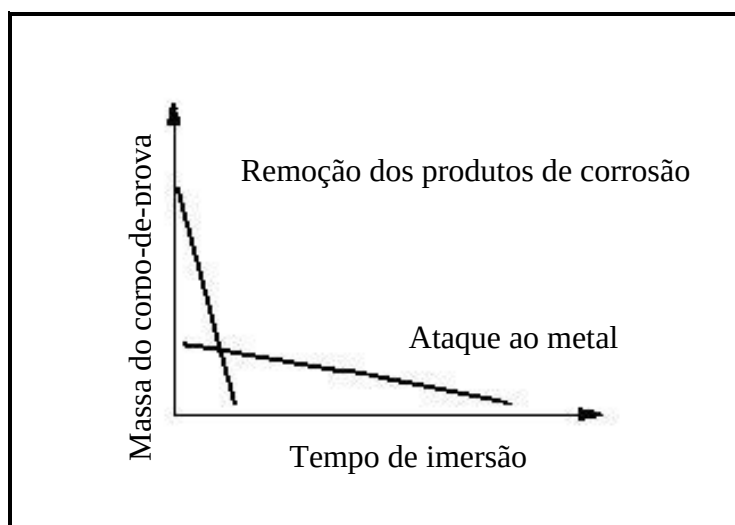


Fig. 3 - Perda de massa do corpo-de-prova x tempo de imersão.

8. TERMO-HIGRÔMETROS PARA DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE MOLHAMENTO, INSTALAÇÃO DAS VELAS DE CLORETO E DE COMPOSTOS DE ENXOFRE

Neste item, serão apresentados detalhadamente os procedimentos para a determinação do tempo de molhamento, da taxa de deposição de cloretos e da taxa de sulfatação. Esta etapa é considerada uma das mais importantes, pois serão as velas de cloreto e sulfato, juntamente com os dados de tempo de molhamento, que irão caracterizar cada ambiente. Portanto, elas foram feitas cuidadosamente e seguindo corretamente as normas estabelecidas.

A seguir, serão descritas, com ilustração fotográfica, todas as etapas de preparo da vela úmida de cloreto e da vela de sulfato feitas em laboratório. Lembrando que cada

local foram colocadas ambas as velas e também o termo-higrômetro para uma completa caracterização.

8.1 - Termo-higrômetro

O termo-higrômetro que foi utilizado para determinar o tempo de molhamento dos locais escolhidos foi o termo-higrômetro da marca Incoterm modelo 3030 com Datalogger, e registros de até 3000 leituras (Fig. 4). Os dados obtidos foram transferidos para um computador e a partir dele foi traçada a curva de umidade relativa (UR) em função do tempo e, assim, foi possível determinar o tempo de molhamento.



Fig. 4 – Termo-higrômetro com Datalogger, marca Incoterm.

8.2 - Vela úmida – Teor de cloretos

Como citado no primeiro relatório, a vela úmida consiste basicamente em um cilindro envolvido com gaze cirúrgica e fixado a um frasco coletor por meio de uma rolha. A solução que se encontra no interior do frasco é uma solução de água glicerinada (contém 200 mL de glicerol diluído a 1000 mL e 20 gotas de ácido octanóico como fungicida).

As velas úmidas a serem instaladas, nos diferentes ambientes da indústria em estudo, foram preparadas da seguinte maneira

- primeiramente foram providenciados os seguintes materiais: um Erlenmeyer de 1 L, água destilada, água de glicerina, ácido octanóico, gaze cirúrgica, cilindro de vidro e rolha (Fig. 5);
- para a preparação da vela, propriamente dita, inicialmente utilizou-se a gaze cirúrgica para envolver o cilindro de vidro (Fig. 6);
- depois do cilindro estar completamente envolto com a gaze, prendeu-se o mesmo na rolha destinada a fechar o Erlenmeyer (Fig. 7);
- previamente, na rolha foram fixados dois pequenos tubos de vidro. Com a ajuda de uma pinça, as pontas da gaze foram introduzidas nos referidos tubos (Fig. 8 e Fig. 9);
- utilizando um paquímetro, mediu-se o comprimento e o diâmetro da parte superficial do cilindro que está coberta com a gaze (Fig. 10 e Fig. 11) para calcular a área de contato da vela com a atmosfera. Este fator é importante para determinar a taxa de deposição de cloretos;
- em seguida, preparou-se a solução da vela, que consiste em uma solução de água glicerinada, com 200 mL de glicerol diluído a 1000 mL e adição de 20 gotas de ácido octanóico como fungicida (Fig. 12);
- a solução pronta foi colocada no Erlenmeyer de 1 L (Fig. 13) e, utilizando a rolha presa ao cilindro já com a gaze, fechou-se o recipiente (Fig. 14);
- por fim, fixou-se a vela em um painel de exposição, confeccionado segundo recomendações de norma, no local escolhido para o ensaio (Fig. 15).



Fig. 5 – Materiais necessários para preparo da vela úmida



Fig. 6 – Início da preparação da vela úmido, consistindo em envolver com gaze cirúrgica um cilindro de vidro.

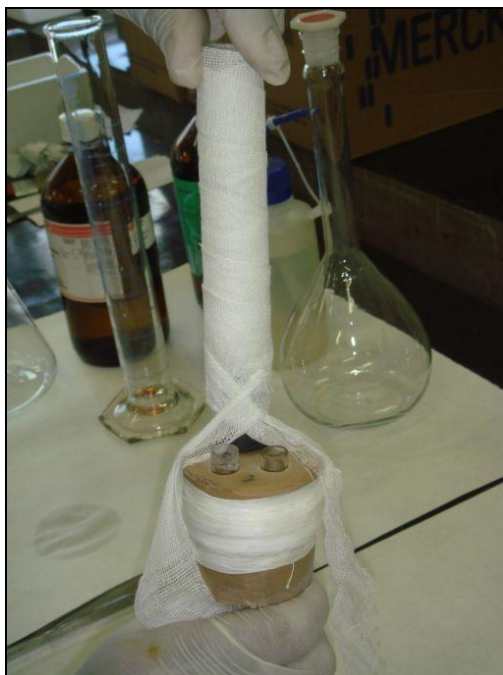


Fig. 7 – Fixação do cilindro na rolha de borracha a ser usada para fechar o Erlenmeyer.



Fig. 8 – Passagem das duas pontas da gaze através dos pequenos tubos de vidro previamente fixados na rolha.



Fig. 9 – Aspecto do dispositivo de fixação de cloreto após ter sido instalada a gaze na rolha



Fig. 10 – Medição do comprimento da vela para calcular a área de contato com a atmosfera.



Fig. 11 – Medição do diâmetro da vela para calcular a área de contato com a atmosfera.



Fig. 12 – Preparação da solução de ensaio.



Fig. 13 – Colocação da solução de ensaio no Erlenmeyer.

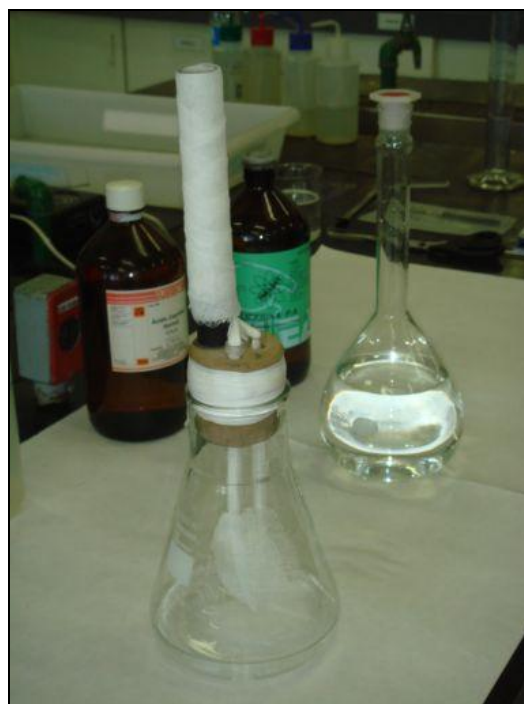


Fig. 14 – Fixação da Rolha no Erlenmeyer



Fig. 15 –Vela úmida fixada no painel preparada para ser colocada na área.

8.3 - Vela de Dióxido de Chumbo – Taxa de Sulfatação

A vela de dióxido de chumbo é semelhante à vela úmida. Ela consiste basicamente em um cilindro envolvido com camadas de gaze cirúrgica, recoberta com uma pasta constituída de goma adragante e dióxido de chumbo. Entretanto ela não apresenta nenhuma solução em seu interior. Seu preparo foi feito da seguinte maneira:

- primeiramente foram providenciados os seguintes materiais: aquecedor provida de agitador magnético, Erlenmeyer de 1 L, cilindros graduados, pincel, espátulas, tesoura, pinça, gaze cirúrgica, goma adragante em pó, dióxido de chumbo em pó, álcool etílico, água destilada (Fig.16);
- em seguida, preparou-se a pasta de goma adragante. Para isto, dispersou-se 2 g de goma adragante em pó em 10 mL de álcool etílico (95%) e adicionou-se, com agitação, 190 mL de água quente. Agitou-se até que um gel claro e uniforme fosse obtido (Fig. 17 e Fig. 18);

- depois, foi preparada a pasta reativa. Para tal, foi adicionada, em pequenas quantidades e com agitação contínua, 8 g de dióxido de chumbo a 8 mL de pasta de goma adragante (Fig.19 e Fig. 20);
- depois de prontas as pastas, a vela foi montada (Fig. 21). Uma pequena quantidade de goma adragante foi passada no cilindro de vidro (Fig. 22) e, em seguida, foi colocada a camada de gaze cirúrgica sobre o cilindro de vidro (Fig. 23). Sobre a camada de gaze, foi aplicada mais goma adragante (Fig. 24) seguida de uma camada de pasta reativa (Fig. 25 e Fig. 26);
- assim que pronta a vela coletora, ela foi colocada em um dessecador onde permaneceu por 24 horas (Fig. 27);
- finalmente, a vela foi transportada, acondicionada no interior de um outro cilindro (Fig. 28) para evitar eventuais contaminações, e finalmente foi colocada sobre um painel de exposição, confeccionado segundo recomendações de norma, no local escolhido para o ensaio (Fig. 29).



Fig. 16 – Materiais necessários para preparo da vela de dióxido de chumbo.



Fig. 17 – Materiais usados para preparação da pasta de goma adragante.

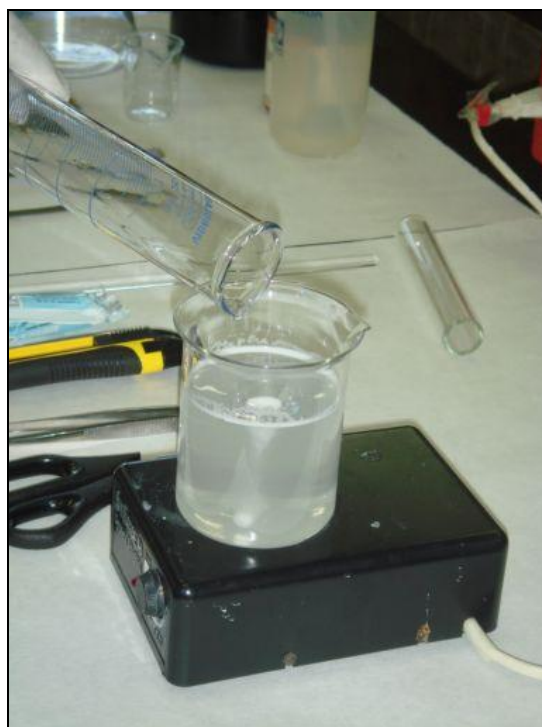


Fig. 18 – Preparação da pasta de goma adragante.



Fig. 19 – Materiais usados para preparação da pasta reativa.

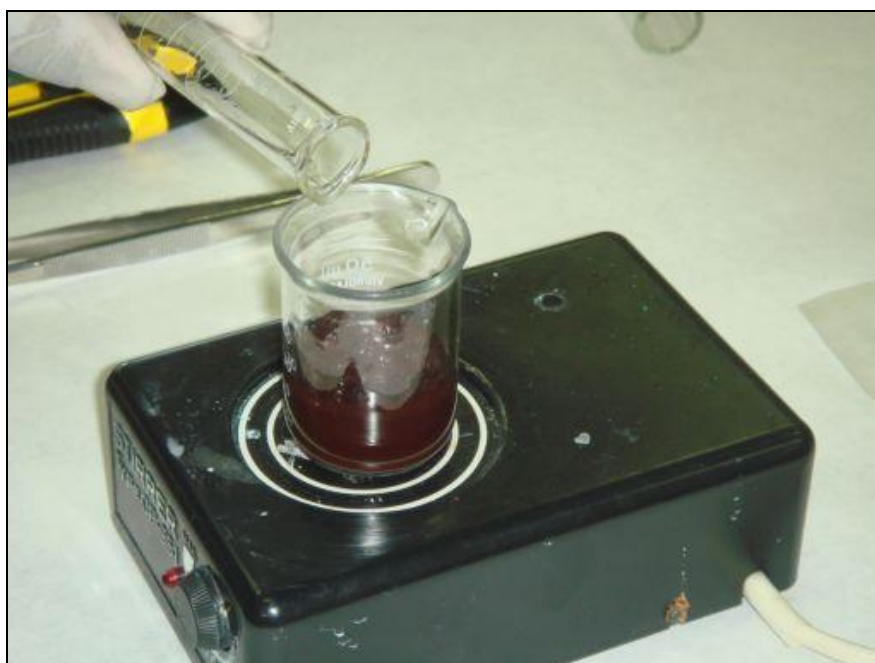


Fig. 20 – Preparação da pasta reativa.



Fig. 21 – Materiais usados para montagem da vela.



Fig. 22 – Aplicação da goma adragante sobre o cilindro de vidro para o preparo da vela.

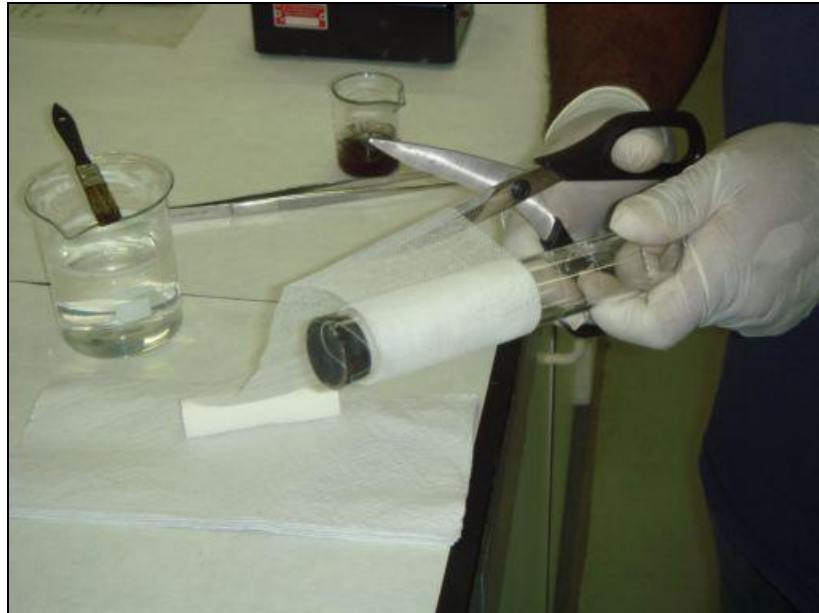


Fig. 23 – Utilização de gaze cirúrgica para envolver o cilindro.



Fig. 24 – Recobrimento das camadas de gaze cirúrgicas com a goma adragante.



Fig. 25 – Recobrimento das camadas de gaze cirúrgica com a pasta de dióxido de chumbo.



Fig. 26 – Recobrimento da camada de gaze cirúrgica com a pasta de dióxido de chumbo.



Fig. 27 – Repouso da vela em um dessecador por 24 horas.

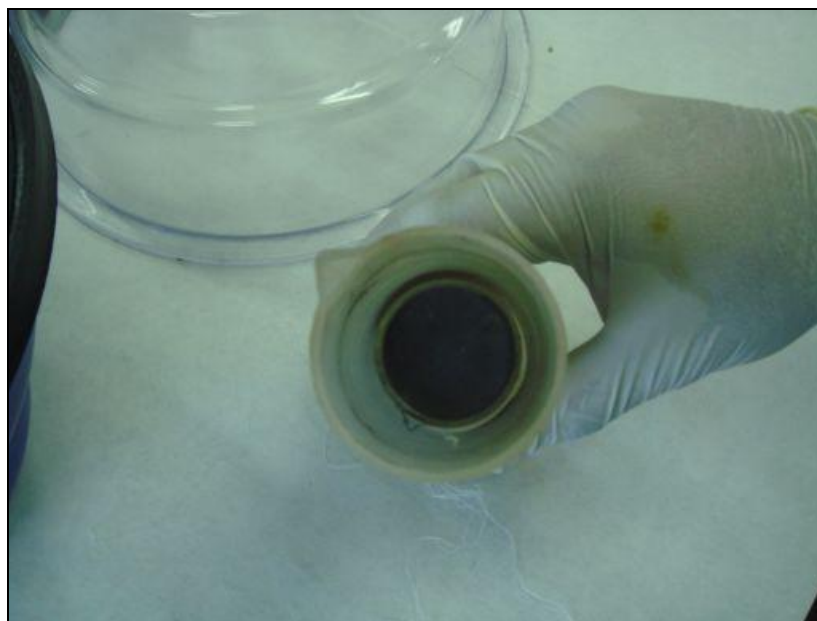


Fig. 28 – Cilindro para transporte da vela para locais externos.



Fig. 29 – Instalação da vela de sulfato no painel fixada no painel preparado para ser colocada na área.



Fig. 30 – Vela de dióxido de chumbo pronta para instalação no local de ensaio.

9. DETERMINAÇÃO DA UMIDADE RELATIVA, TEOR DE CLORETOS E TAXA DE SULFATAÇÃO

9.1 - Umidade relativa

Utilizando o termo-higrômetro descrito anteriormente e utilizando seu software foi possível determinar a umidade relativa de cada local em intervalos de 15 minutos. E seus dados depois exportados no Excel para a determinação do tempo de molhamento.

9.2 - Teor de cloretos

Para determinação do teor de cloretos na vela úmida foi necessário seguir o seguinte procedimento:

- desenrolar a gaze por meio de uma pinça e colocá-la em recipiente adequado, contendo cerca de 200 mL de água;
- agitar a solução para que os cloretos retidos na gaze se dissolvam;
- retirar a gaze lavando-a com água;
- juntar a solução do frasco coletor às águas de lavagem, assim como água de lavagem do frasco, e completar a um volume conhecido;
- tomar uma alíquota que não contivesse mais que 20 mg de íon cloreto (V_a);
- adicionar 5 a 10 gotas de indicador misto (Fig. 32);
- adicionar HNO_3 0,05 M, gota a gota até mudar a coloração para amarela (Fig. 33);
- titular com solução de nitrato mercúrico 0,0125 M até coloração azul-violeta permanente (A) (Fig. 34);
- efetuar o ensaio em branco (B);
- substituir os resultados obtidos na fórmula



Fig. 31 – Vela de Cloreto pronta para análise.

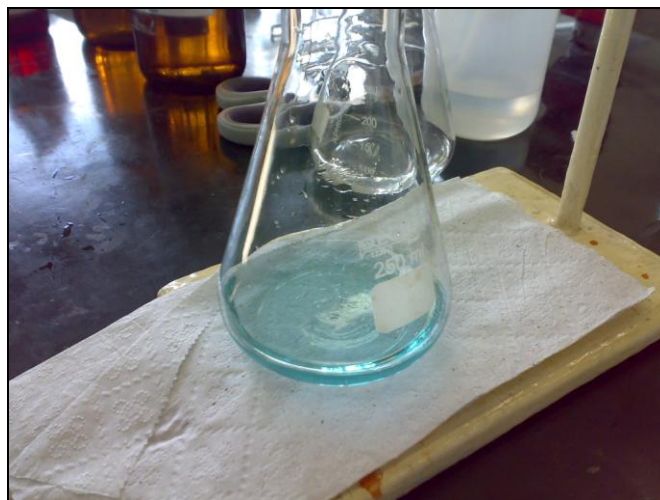


Fig. 32 – adição de indicador misto.

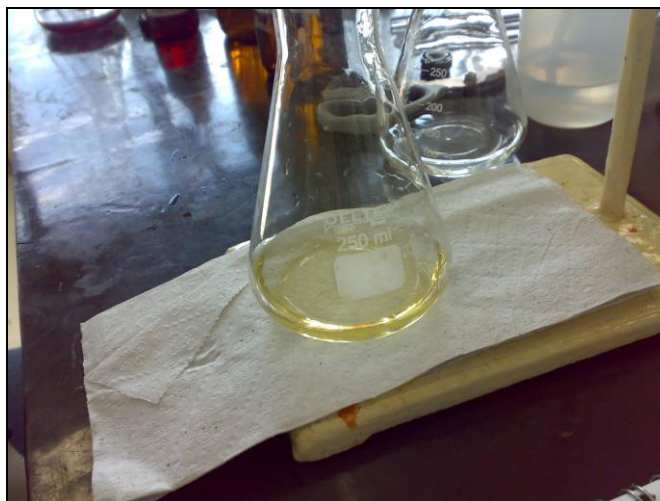


Fig. 33 - Adição de HNO_3 0,05 M

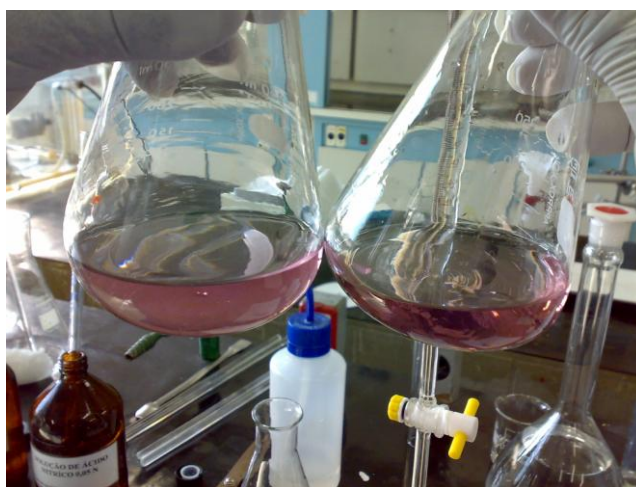


Fig. 34 – Titulação com solução de nitrato mercúrico 0,0125 M até coloração azul-violeta permanente

9.3 - Taxa de sulfatação

Para a determinação da taxa de sulfatação na vela de dióxido de chumbo utilizou-se o seguinte procedimento:

- separar do cilindro a gaze impregnada;
- colocar a gaze em um béquer contendo 5 g de carbonato de sódio dissolvido em cerca de 60 mL de água;

- remover para o béquer toda a pasta de dióxido de chumbo que tenha ficado aderida ao cilindro;
- deixar a gaze submersa por um tempo mínimo de 3 h, agitando ocasionalmente;
- ferver cuidadosamente a mistura por 30 minutos. Cobrir adequadamente o béquer para ocorrer o mínimo de evaporação;
- filtrar o conteúdo do béquer através de um papel de filtragem rápida;
- acidificar o filtrado com ácido clorídrico 2 M, até uma faixa de pH entre 3 e 4, usando-se alaranjado-de-metila como indicador;
- ajustar o volume com água para aproximadamente 300 mL;
- aquecer a solução até a ebulição, agitando-a lentamente e adicionar, com rapidez, cerca de 5 mL de solução de cloreto de bário quente;
- manter a temperatura abaixo do ponto de ebulição até a sedimentação efetiva do precipitado (este período deve ser maior que 2 horas);
- filtrar o precipitado através de papel filtro quantitativo e de lavagem lenta;
- lavar o precipitado com água morna até que pequena porção do filtrado, colhida na ponta do funil, não apresente turvação característica da presença de íons cloreto quando ensaiada com solução de nitrato de prata;
- dobrar o papel de filtro contendo o precipitado e colocar em cadinho previamente tarado;
- secar o papel em estufa a 105 °C e calcinar a 800 °C durante 1 hora;
- resfriar em dessecador por 1 hora, pesar e anotar a massa (A);
- efetuar o ensaio em branco seguindo o procedimento descrito anteriormente e anotar a massa (B);



Fig. 35 – Velas de dióxido de chumbo e béqueres com 5 g de carbonato de sódio



Fig. 36 – Separação da gaze impregnada do cilindro



Fig. 37 – Aquecimento da mistura por 30 minutos



Fig. 38 – Filtração rápida do conteúdo

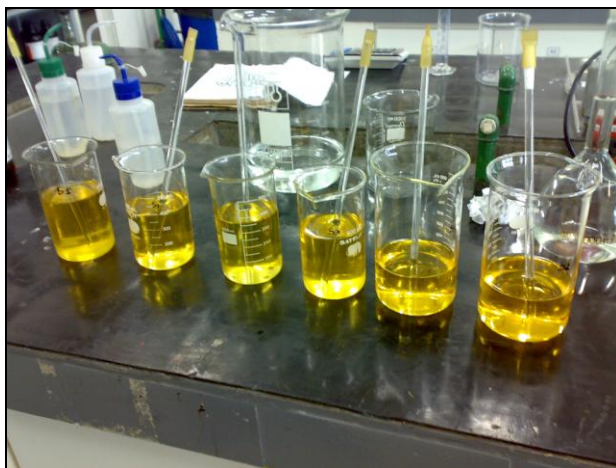


Fig. 39 – Soluções acidificadas com ácido clorídrico 2 M usando alaranjado-de-metila como indicador

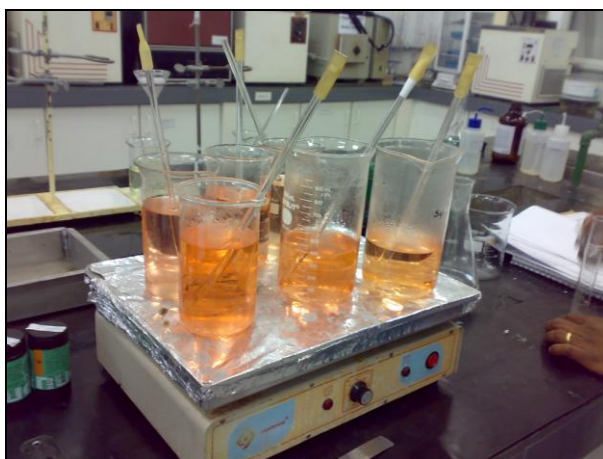


Fig. 40 – Aquecimento da solução até sedimentação

10. RESULTADOS

Após 39 dias em exposição, as velas de foram analisadas e, através dos cálculos descritos anteriormente, foi possível chegar aos resultados apresentados nas Tabela 7 a 10.

Tabela 7 – Resultados da determinação de tempo de molhamento

	Tempo de Molhamento (h/a)	Categoria
Local 1	81	t ₂
Local 2	1989	t ₃
Local 3	185	t ₂
Local 4	83	t ₂
Local 5	3003	t ₄

Tabela 8 – Resultados determinação da taxa de deposição de cloretos

	Teor de Cloreto (mg / m².d)	Categoria
Local 1	0,78	B ₀
Local 2	1,37	B ₀
Local 3	0,62	B ₀
Local 4	0,50	B ₀
Local 5	0,53	B ₀

Tabela 9 – Resultados da determinação da taxa de sulfatação

	Taxa de Sulfatação (mg / m².d)	Categoria
Local 1	-1,23	A ₁
Local 2	0,15	A ₁
Local 3	-0,85	A ₁
Local 4	1,28	A ₁
Local 5	-2,36	A ₁

Tabela 10 – Classificação da corrosividade dos ambientes de exposição usando os dados de tempo de molhamento, taxa de deposição de cloretos e da taxa de sulfatação

	Classificação do Ambiente
Local 1	1
Local 2	2 ou 3
Local 3	1
Local 4	1
Local 5	3

Paralelamente à obtenção dos dados de umidade relativa, da taxa de deposição de cloretos e taxa de sulfatação, os corpos-de-prova expostos foram avaliados, por meio da determinação de suas taxas de corrosão de acordo com a metodologia descrita anteriormente. Os valores estão apresentados na Tabela 11. Comparando os valores obtidos com os indicados na Tabela 6, classificou-se o grau de corrosividade de cada ambiente de exposição. Esta classificação também está apresentada na Tabela 11.

Tabela 11 – Taxa de corrosão dos corpos-de-prova de aço-carbono expostos nos diferentes ambientes industriais e suas respectivas classificações.

	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Taxa de Corrosão (g/(m ² .a))	Classificação
Local 1	14,4277	14,4132	86	C ₂
Local 2	14,2145	14,1913	140	C ₂
Local 3	14,4962	14,4809	91	C ₂
Local 4	14,4208	14,4115	55	C ₂
Local 5	14,5629	14,5400	135	C ₂

11. ANÁLISE DOS RESULTADOS

Para facilitar a análise dos resultados obtidos é apresentada a Tabela 12, que reúne os valores do tempo de molhamento, da taxa de deposição de cloretos e da taxa de sulfatação.

Tabela 12 – Resultados do tempo de molhamento, teor de cloreto, taxa de sulfatação, taxa de corrosão e classificação de cada local

Ambiente de Exposição	Tempo de molhamento (h/a)	Taxa de deposição de cloretos (mg/(m ² .d))	Taxa de Sulfatação (mg/(m ² .d))	Classificação	Taxa de Corrosão (μ/a)	Classificação
Local 1	81	0,78	-1,23	C1	86	C2
Local 2	1989	1,37	0,15	C2 ou C3	140	C2
Local 3	185	0,62	-0,85	C1	91	C2
Local 4	83	0,6	1,28	C1	55	C2
Local 5	3003	0,63	-2,36	C3	136	C2

A partir dos dados mostrados na Tabela 12, pode-se observar que os locais 2 e 5 apresentaram piores características referentes à corrosão atmosférica. Isto é evidenciado, principalmente, devido ao alto tempo de molhamento de cada um sendo um deles classificado como t₃ e o outro como t₄.

O local 2 apresentou tempo de molhamento entre 10 a 20 vezes maior se comparado aos locais 1, 3 e 4. Entretanto, o local 5 apresentou o maior tempo de molhamento e, comparando ao local 2, seu valor é maior em 30 %.

Observando a Tabela 12 percebe-se ainda que os valores da taxa de sulfatação foram muito próximos do zero, com alguns valores negativos. Isto pode ser justificado devido ao desvio presente na análise, e como a maioria dos locais não apresenta fontes geradoras de poluentes, é coerente afirmar que a taxa de sulfatação dos cinco locais analisados é quase nula.

Quanto à taxa de deposição de cloretos, considerando os desvios de medições, pode-se afirmar que os teores de cloretos dos locais 1, 3, 4 e 5 são muito próximos um do outro. Já o local 2 apresenta uma taxa de deposição de cloretos maior do que os demais locais, chegando a apresentar um valor praticamente o dobro dos demais locais, inclusive do local 5.

Quanto aos valores da taxa de corrosão, verifica-se que os maiores valores obtidos corresponderam aos locais 2 e 5, que apresentaram valores praticamente iguais e superiores aos demais. Se considerar somente o parâmetro tempo de molhamento, esperar-se-ia que o valor da taxa de corrosão do local 5 fosse superior ao do local 2, pois este último apresentou um tempo de molhamento cerca de 30 % inferior. No entanto, este mesmo local apresentou uma taxa de deposição de cloretos superior. Isto indica que

a maior taxa de corrosão do local 5 deve-se à maior umidade relativa deste local enquanto que no local 2 a taxa de corrosão teve a influência da presença de cloretos.

Vale ressaltar, comparando os locais 4 e 5, a importância do tempo de molhamento. Ambos tiveram teor de cloreto semelhante e, devido ao alto tempo de molhamento, o local 5 apresentou maior taxa de corrosão do aço-carbono.

Analisando os resultados obtidos através das duas metodologias (parâmetros climáticos e taxa de corrosão) pode-se afirmar que tanto o local 2 quanto o local 5 apresentaram piores condições para armazenamento. Pode-se observar que o método de tempo de molhamento, teor de cloreto e taxa de sulfatação indicou que os locais 2 e 5 possuem um ambiente propenso a corrosão atmosférica. E, comparando com os resultados do método da taxa de corrosão das amostras de aço-carbono, foi comprovada esta característica na prática.

Observando para os outros locais (local 1, 3 e 4), através do mesmo raciocínio, percebe-se que estes são mais adequados ao armazenamento de produtos acabados de aço-carbono.

Finalmente, vale chamar a atenção sobre alguns pontos:

- se a análise dos dados fosse feita apenas nos valores da classificação sugerida pelas normas, a distinção entre os locais estudados não ficaria tão clara. Isto ocorre principalmente devido ao fato das normas mencionadas adotarem uma classificação com faixas muito amplas de cada parâmetro analisado, o que permite diferenciar apenas ambientes muito diferentes entre si (rural da marinha, por exemplo) o que não é o caso do presente trabalho;
- os resultados aqui apresentados e discutidos tiveram como base ensaios de exposição de 39 dias e as normas consultadas sugerem a realização de ensaios de duração de pelo menos um ano. Isto leva a recomendar que a siderúrgica realize ensaios de maior tempo de duração para confirmar os dados aqui obtidos;
- finalmente cabe enfatizar que a determinação dos parâmetros ambientes é de fundamental importância, pois dá subsídios para a tomada de ações corretivas para diminuir a agressividade do ambiente. Por exemplo, no local 2, pode-se diminuir a

agressividade procurando identificar a fonte de cloretos e tentar minimizar a emissão deste poluente no ambiente industrial.

12. CONCLUSÃO / COMENTÁRIOS

Com base nos resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

- tanto pelo método de classificação dos ambientes com base no tempo de molhamento, na taxa de deposição de cloretos e na taxa de sulfatação quanto para o método de classificação pela taxa de corrosão atmosférica do aço-carbono, obtiveram-se resultados semelhantes, mesmo que não tenham apresentado a mesma classificação, o que indica que as duas metodologias são concordantes;
- com isso, verificou-se que ambos os métodos são eficazes para esta aplicação, com o diferencial do método do tempo de molhamento, teor de cloretos e taxa de sulfatação, pois ele indica qual característica que está fora da normalidade, assim facilitando o estudo e propostas de soluções para os problemas de cada local;
- os resultados obtidos permitiram verificar que dentre os cinco locais estudados, o local 2 e o local 5 são os menos adequados para o armazenamento de peças acabadas da siderúrgica onde foram conduzidos os ensaios.

Vale ressaltar que o estudo ideal realizado deve ser feito durante o período de um ano, para que sejam contempladas as diferentes estações do ano, mas para o presente estudo ficou comprovado que ambas as metodologias são eficazes.

13. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA – IBS. Apresenta dados sobre produção de aço mundial. Disponível em: <http://www.ibs.org.br>. Acesso em: 13 de abr. 2008.

MORAES, J.; SILVA, M. M. da; NOGUEIRA FILHO, C. A. Reunião aberta sobre produção e uso de chapas zincadas. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS, 14, 1969., São Paulo.

TANAKA, D. K. et al. s.d. **Curso de corrosão**. São Paulo: IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

PANOSSIAN, Z. 1993. **Corrosão e proteção contra corrosão de equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: IPT. v.1. (IPT Pub.2030)