



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**CORRELAÇÃO ENTRE ENSAIOS ACELERADOS E ENSAIOS
DE CAMPO EM CORPOS-DE-PROVAS DE AÇO CARBONO
E AÇO PATINÁVEL, SEM E COM REVESTIMENTO**

RENATO ALTOBELLI ANTUNES

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientadora:
Dra. Isolda Costa

**São Paulo
2002**

**CORRELAÇÃO ENTRE ENSAIOS ACELERADOS E ENSAIOS
DE CAMPO EM CORPOS-DE-PROVAS DE AÇO CARBONO
E AÇO PATINÁVEL, SEM E COM REVESTIMENTO**

RENATO ALTOBELLI ANTUNES



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientadora:
Dra. Isolda Costa

**São Paulo
2002**

À minha família e à Mara.

AGRADECIMENTOS

À Dra. Isolda Costa, por seu apoio, confiança e constante colaboração em tudo o que foi necessário para a conclusão do trabalho.

Ao amigo M. Sc. Francisco Braga, por seu apoio e incentivo, sem os quais este trabalho não teria sido possível.

Ao amigo Olandir Vercino Correa, cujo suporte técnico e social é imprescindível para qualquer trabalho desenvolvido no Laboratório de Corrosão.

Ao amigo Jorge K. Yada pela ajuda durante os primeiros meses de estada em São Paulo.

Ao amigo M. Sc. Sérgio Luiz de Assis pela colaboração.

Ao pessoal do Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, em especial à Dra. Dalva Lúcia Araújo de Faria pela ajuda na obtenção e análise dos espectros Raman.

Ao pessoal do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, em especial ao Dr. Hercílio R. Rechenberg, por disponibilizar o equipamento, ao físico Renato Cohen, pela realização de todas as medidas e ao Dr. José Antônio Coaquira pela ajuda na interpretação, análise e ajuste dos espectros Mössbauer obtidos.

À COSIPA, em especial ao Eng. Nélon Capiotto, pelo fornecimento dos aços utilizados neste trabalho, bem como pela utilização da estação atmosférica, em Cubatão-SP.

À Empresa Paulista de Transmissão de Energia Elétrica S.A. (EPTE), em especial aos engenheiros Francisco Seixas e Jayme Leite Nunes Júnior, pela utilização da estação atmosférica Paula Souza.

À Empresa Metropolitana de Águas e Energia (EMAE), em especial ao engenheiro Nassim Miguel Caram, pela utilização da estação atmosférica Alto da Serra.

À Sherwin Williams do Brasil, em especial ao Eng. Celso Gnecco, pelo fornecimento dos sistemas de revestimentos utilizados neste trabalho.

Ao pessoal do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, do IPEN, em especial ao técnico Celso Vieira de Moraes, pela obtenção das micrografias mostradas neste trabalho.

Ao pessoal do laboratório de Difração de raios-X do IPEN, em especial à Marilene Morelli Serna, pela obtenção dos difratogramas.

Ao grupo de corrosão, Marcos Crivelaro, Fernanda Queiroz, Stela Fernandes, Clarice Kunishi, Danilo Gozzi, Felipe Dias, Lorenzo de Micheli.

Ao amigo Osvaldo Alves de Araújo (Cardoso), pelas caronas.

À FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro para o trabalho.

Correlação entre Ensaio Acelerados e Ensaio de Campo em Corpos-de-Prova de Aço Carbono e Aço Patinável, sem e com Revestimento

Renato Altobelli Antunes

RESUMO

Este trabalho envolveu a avaliação do desempenho de quatro sistemas de revestimentos orgânicos, aplicados sobre corpos-de-prova de aço carbono comum e patinável. Os corpos-de-prova foram submetidos a cinco ensaios, sendo três de campo e dois acelerados. Os ensaios de campo foram realizados nas estações atmosféricas Alto da Serra, em Cubatão-SP, COSIPA, também em Cubatão-SP e Paula Souza, no centro da cidade de São Paulo. Os ensaios acelerados consistiram na exposição a ciclos alternados de luz ultravioleta/condensação com exposição à névoa salina (ensaio UVCON alternado com Névoa Salina) e também na exposição a ciclos alternados de luz ultravioleta/condensação com ensaio Prohesion. O desempenho dos sistemas de revestimentos foi avaliado por observação visual, registro fotográfico e através de um método baseado nas normas ASTM D-610 ^[74], ASTM D-714 ^[75] e ASTM D-1654 ^[76]. As avaliações foram comparativas para os cinco ensaios realizados, levando em consideração, ainda, a influência dos diferentes substratos metálicos sobre o desempenho de cada sistema de revestimento.

A identificação das fases de óxidos formadas sobre corpos-de-prova não-revestidos, de aço comum e patinável, expostos aos mesmos ensaios dos corpos-de-prova revestidos, foi realizada por três técnicas distintas: difração de raios-X, microscopia Raman e espectroscopia Mössbauer. Em relação aos ensaios de campo, foram analisadas amostras retiradas com 1, 2, 3, 6, e 9 meses de exposição. Nos testes acelerados, as amostras foram retiradas após 1340 horas (4 ciclos) de ensaio.

A lepidocrocita (γ -FeOOH) foi o componente majoritário identificado em todas as amostras submetidas aos ensaios de campo e ao ensaio UVCON alternado com Prohesion, tanto para o aço comum como para o aço patinável. A goetita (α -FeOOH) e a magnetita (Fe_3O_4) foram as outras duas fases predominantemente encontradas. No ensaio UVCON

alternado com Névoa Salina, a magnetita foi o componente majoritário, em conjunto com quantidades menores de goetita e lepidocrocita.

A morfologia da camada de óxidos formada sobre os corpos-de-prova não-revestidos foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram observadas, principalmente, estruturas típicas de goetita e lepidocrocita, para todas as amostras, exceto aquelas submetidas ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina, nas quais as estruturas majoritárias observadas eram de magnetita e goetita.

Os corpos-de-prova de aço patinável, em geral, apresentaram uma cobertura de óxidos mais compacta e menos porosa, em relação aos de aço comum.

A atmosfera da estação da COSIPA foi a mais agressiva, apresentando corpos-de-prova com a camada de óxidos mais irregular e porosa, em relação às estações Alto da Serra e Paula Souza. Nesta última, a camada de óxidos se apresentava mais compacta, em relação aos outros dois locais, tendo sido considerada a atmosfera menos agressiva entre as três estações utilizadas.

**THE CORRELATION BETWEEN ACCELERATED AND FIELD CORROSION
TESTS PERFORMED IN CARBON STEEL AND WEATHERING STEEL
COUPONS, COATED AND NON-COATED.**

Renato Altobelli Antunes

ABSTRACT

The performance of four different organic coating systems applied to carbon and weathering steel coupons has been assessed in this investigation. applied on the surface of carbon steel and weathering steel coupons. The coupons have been evaluated using five different tests, three field tests and two accelerated tests. The field tests were carried out at three atmospheric stations, located at COSIPA in Cubatão-SP, at Alto da Serra in Cubatão-SP and at Paula Souza in São Paulo city. The accelerated tests consisted of (a) exposure to alternate cycles of ultraviolet radiation/condensation combined with salt spray cycles (UVCON combined with Salt Spray) and of (b) exposure to alternate cycles of ultraviolet radiation/condensation combined with the Prohesion test. The performance of the coatings was assessed by visual observation and photographs, using a method based on ASTM D-610 ^[74], ASTM D-714 ^[75] and ASTM-1654 ^[76] standards to rank them.

The oxide phases formed on the surfaces of the non-coated specimens of carbon and weathering steels, exposed to the same tests performed with the coated specimens, were identified using three different techniques: X-ray diffraction, Raman microscopy and Mössbauer spectroscopy. In the field tests, the specimens have been exposed for 1, 2, 3, 6 and 9 months. In the accelerated ones, the results were obtained after 1340 hours (4 cycles) test.

The main component identified in all the specimens collected from the field tests and from the UVCON combined with the Prohesion test was lepidocrocite (γ -FeOOH). Goethite (α -FeOOH) and magnetite (Fe_3O_4) were identified as the other two main phases present in all the specimens. In the UVCON combined with Salt Spray test, the dominant phase was magnetite, followed by goethite and lepidocrocite.

The morphology of the rust formed on the specimens was examined by scanning electron microscopy (SEM). Structures corresponding to goethite and lepidocrocite were recognized on all specimens, except those exposed to the UVCON combined with Salt Spray test. In this case, the structures corresponding to the phases magnetite and goethite were more frequently observed than that of lepidocrocite.

The weathering steel specimens, in general, presented a more compact and less porous rust layer, than that of the carbon steel specimens.

The atmosphere of the COSIPA station can be considered to be the most aggressive one compared to that of Alto da Serra and Paula Souza stations, because the oxide layer on its specimens was more irregular and porous than that on the specimens exposed at the other two stations. In the specimens from the Paula Souza station, the oxide layer was found to be more compact, and its atmosphere can be considered to be the least aggressive of the three locations.

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.CORROSÃO ATMOSFÉRICA	3
1.1 Aspectos relativos à corrosão atmosférica	3
1.2 Mecanismo de formação de óxidos e oxihidróxidos de ferro.....	7
1.2.1 Óxidos e complexos verdes.....	7
1.2.2 δ -FeOOH	8
1.2.3 Fe ₃ O ₄	8
1.2.4 γ -FeOOH (lepidocrocita).....	8
1.2.5 α -FeOOH (goetita).....	9
1.2.6 β -FeOOH.....	9
1.2.7 Cenário geral de corrosão.....	9
2. TINTAS.....	10
2.1 Introdução.....	10
2.2 Constituintes da tinta.....	11
2.2.1 Veículo	11
2.2.1.1 Tintas alquídicas	11
2.2.1.2 Tintas epóxi	12
2.2.1.3 Tintas de poliuretano	13
2.2.1.4 Tintas acrílicas	14
2.2.2 Pigmentos	16
2.2.3 Aditivos.....	16
2.2.4 Solventes	16
2.3 Mecanismos de Proteção das Tintas.....	17

2.3.1 Reação catódica.....	17
2.3.2 Reação Anódica.....	18
2.4 Aplicação e manutenção	18
2.5 Comportamento frente a condições atmosféricas	19
3. ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO.....	21
3.1 Introdução.....	21
3.2 Tipos de Ensaios.....	21
3.2.1 Névoa salina.....	22
3.2.2 Ultravioleta/Condensação – Aparelho UVCON (QUV).....	22
3.2.3. Prohesion	24
3.3 Estudos sobre ensaios acelerados de corrosão	24
CAPÍTULO 4 - ANÁLISE DOS PRODUTOS DE CORROSÃO.....	27
4.1 Introdução.....	27
4.2 Estudos sobre caracterização de produtos de corrosão.....	28
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
5.1. Materiais Utilizados	34
5.3. Características dos sistemas de pintura	38
5.3.1 Medidas de espessura.....	38
5.3.2. Medidas de brilho.....	40
5.4 Ensaios executados.....	43
5.4.1 Ensaios de campo (exposição ao intemperismo)	43
5.4.2 Ensaio UVCON alternado com Névoa Salina	45
5.4.3 Ensaio UVCON alternado com Prohesion	46
5.5 Técnicas utilizadas para caracterização dos produtos de corrosão	47

5.5.1 Difração de raios-X	47
5.5.2 Microscopia Raman	48
5.5.3 Espectroscopia Mossbauer.....	49
5.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
6. RESULTADOS	53
6.1. Avaliação dos sistemas de revestimentos – Índice de Desempenho Global.....	53
6.1.1 Ensaio de campo – Alto da Serra.....	57
6.1.1.1 Aço carbono patinável.....	57
6.1.1.2 Aço carbono comum.....	58
6.1.2 Ensaio de campo - COSIPA.....	60
6.1.2.1 Aço carbono patinável.....	60
6.1.2.2 Aço carbono comum.....	61
6.1.3. Ensaio de campo - Paula Souza	63
6.1.3.1 Aço carbono patinável.....	63
6.1.3.2 Aço carbono comum.....	64
6.1.4 Ensaio UVCON alternado com Névoa Salina	66
6.1.4.1 Aço carbono patinável.....	66
6.1.4.2 Aço carbono comum.....	68
6.1.5. Ensaio UVCON alternado com Prohesion	72
6.1.5.1. Aço carbono patinável.....	72
6.1.5.2. Aço carbono comum.....	75
6.1.6 Avaliação Visual – Comparação de desempenho	80
6.2 Microscopia Raman	88
6.3 Difração de raios-X	112
6.4 Espectroscopia Mössbauer	130

6.5 Caracterização dos produtos de corrosão por microscopia eletrônica de varredura	150
7. DISCUSSÃO	181
8. CONCLUSÕES	215
9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	218
10.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	220

Introdução e objetivos

A pintura é um método de proteção muito importante contra a corrosão de aços. Para aplicações industriais, a durabilidade de um sistema de pintura representa uma posição econômica essencial. A maior ou menor resistência de um revestimento anticorrosivo pode significar, a médio e longo prazo, uma grande redução de gastos com reposição de material metálico corroído. A avaliação da eficiência de um revestimento anticorrosivo, do ponto de vista industrial, precisa ser realizada com a maior velocidade possível. Neste ponto, os ensaios acelerados de corrosão desempenham um papel estratégico, possibilitando a avaliação de um sistema de pintura em tempos curtos, quando comparados a ensaios de intemperismo. Testes acelerados de corrosão têm sido usados desde o início do século XX como um meio de avaliar o desempenho de revestimentos quando a exposição a condições reais não é prática e nem disponível. Após a exposição, o espécime é examinado com relação a bolhas, ferrugem, etc.

Os testes acelerados de corrosão e, particularmente o ensaio de Névoa Salina (ASTM B-117), sofrem críticas devido à sua falta de correlação com resultados reais, em campo. Alguns autores ^[15-18] sugerem que o uso de ensaios cíclicos de corrosão seja um fator importante para a obtenção de resultados mais próximos de uma exposição real. Neste trabalho, foram utilizados dois ensaios acelerados, ambos cíclicos, envolvendo exposição a ciclos de luz ultravioleta/condensação alternados com exposição à Névoa Salina, em um dos ensaios, e a uma solução menos agressiva, contendo sulfato de amônio e cloreto de sódio, no outro ensaio (Prohesion).

Outro aspecto relevante é a caracterização dos produtos de corrosão de metais. A compreensão dos mecanismos de corrosão é fundamental para seu controle e, portanto, para o desenvolvimento de materiais mais resistentes, com conseqüências tecnológicas (desenvolvimento de ligas mais resistentes à corrosão) e econômicas. Neste trabalho, foram avaliados dois tipos de substratos metálicos: aço carbono e aço patinável. Os aços patináveis contêm pequenas quantidades de elementos de liga, tais como cobre, cromo e silício, que promovem a formação de uma camada de óxido protetora bastante aderente, resultando em uma resistência à corrosão atmosférica superior aos aços carbono.

A morfologia dos óxidos foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As características morfológicas encontradas permitem uma associação com estruturas típicas de óxidos, encontradas na literatura. É possível, também, avaliar a agressividade das atmosferas em que os corpos-de-prova ficaram expostos, observando se a cobertura de óxidos se apresenta regular ou irregular, mais aberta ou mais fechada, facilitando ou não a penetração de agentes corrosivos até o substrato metálico. Neste trabalho, os corpos-de-prova, tanto pintados quanto sem pintura, ficaram expostos em três locais distintos: no Alto da Serra, em Cubatão-SP (atmosfera úmida), na COSIPA, também em Cubatão-SP (atmosfera industrial) e na rua Paula Souza, próximo à estação da Luz, na cidade de São Paulo (atmosfera urbana).

A composição dos óxidos foi investigada por três técnicas distintas: difração de raios-X, microscopia Raman e espectroscopia Mossbauer.

Com a microscopia Raman, os espectros podem ser obtidos de uma maneira fácil e rápida, não sendo necessária a preparação das amostras. A espectroscopia Mössbauer é utilizada na caracterização de produtos de corrosão por ser uma técnica que fornece informações únicas de algumas propriedades físico-estruturais e magnéticas dos óxidos de ferro. Tem a vantagem, sobre a difração de raios-X, de identificar tanto fases amorfas quanto fases cristalinas. Neste trabalho, entretanto, como será mostrado na seção de resultados (capítulo 6), não foram identificados produtos de corrosão amorfos.

O objetivo deste trabalho foi a avaliação do comportamento frente à corrosão atmosférica de aço patinável e aço carbono, recobertos com diferentes sistemas de revestimentos orgânicos. O desempenho dos sistemas de revestimento, sobre cada um dos dois tipos de substrato metálico, foi avaliado e comparado, para cada um dos três locais de exposição, em campo. Foram realizados, ainda, ensaios acelerados, em laboratório, simulando condições atmosféricas, e os resultados foram comparados com os ensaios de intemperismo. Realizou-se também a caracterização das fases de óxidos formadas durante os períodos em que as amostras sem revestimento (sem pintura) dos aços carbono e patinável ficaram expostas aos ensaios de intemperismo. Foram comparados os resultados obtidos para cada um dos três locais de exposição. Para efeitos de comparação, também foram avaliadas amostras sem pintura, nos dois ensaios acelerados realizados, em relação aos produtos de corrosão formados ao final de cada ensaio.

1. Corrosão Atmosférica

1.1 Aspectos relativos à corrosão atmosférica

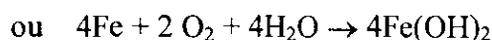
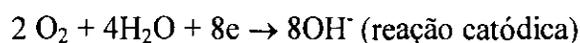
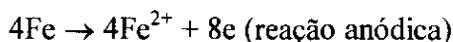
A corrosão de aço é, essencialmente, a conversão de ferro em uma forma hidratada de óxido de ferro (ferrugem). A força motriz da reação é a tendência de ferro a se combinar com oxigênio^[1].

O ferro não apresenta corrosão aparente na ausência de água ou oxigênio. A reação geral na presença destas substâncias pode ser escrita:



Quando o suprimento de oxigênio é restrito o produto de corrosão pode conter íons ferrosos.

A reação geral pode ser desmembrada em duas meias-reações, uma produzindo elétrons e outra os consumindo:



Na presença de oxigênio, o hidróxido ferroso é convertido em $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Quando o ferro corrói, a conversão para óxido é acompanhada pelo fluxo de elétrons no metal de regiões anódicas para regiões catódicas, e pelo movimento de íons em solução^[1].

A corrosão atmosférica é um caso de corrosão eletroquímica. O suprimento de oxigênio para a reação de corrosão do ferro está sempre disponível. A taxa de corrosão depende da umidade e da concentração superficial de agentes estimulantes da corrosão no eletrólito. Também depende da espessura e natureza da camada de óxidos formada sobre a superfície corroída. O desenvolvimento de uma camada densa de produtos de corrosão sólidos diminui a taxa de corrosão, enquanto uma camada porosa, contendo sais higroscópicos, promove elevação desta taxa.

Atmosferas industriais são mais corrosivas que atmosferas rurais devido à presença de gases contendo enxofre, gerados pela queima de combustíveis fósseis. O dióxido de enxofre (SO₂), na presença de umidade, forma ácidos sulfúrico e sulfuroso, ambos bastante corrosivos ^[2]. Pequenas quantidades de cobre, níquel ou cromo aumentam a resistência à corrosão atmosférica de aços, pois formam um filme de óxido protetor, aderente ^[2]. Níquel e cobre são úteis em atmosferas industriais, pois formam sulfatos insolúveis que não são lavados da superfície e oferecem proteção ao substrato metálico.

Apesar dos dados e experiência acumulados sobre corrosão, o mecanismo da corrosão atmosférica e a influência dos parâmetros ambientais ainda não são bem compreendidos. A possível interação entre alguns dos poluentes, assim como de alguns parâmetros meteorológicos, de modo a prever o comportamento de qualquer metal em uma situação não é bem conhecida.

O efeito total da corrosão durante um período de tempo é determinado pelo tempo total de molhabilidade e a composição do eletrólito sobre a superfície metálica, assim como a duração de sua ação sobre o metal. Estes fatores, em conjunto com a temperatura, determinam a taxa de corrosão.

O tempo de molhabilidade depende principalmente dos parâmetros meteorológicos. Os fatores climáticos mais importantes para o processo de corrosão são a umidade relativa, horas de luz solar, temperatura do ar e da superfície metálica, velocidade do vento, duração e frequência da chuva, orvalho e neblina.

A formação de orvalho ocorre quando a temperatura da superfície metálica está abaixo do ponto de orvalho da atmosfera. Isto pode ocorrer durante a noite, com exposição ao ar, quando a temperatura da superfície pode decrescer pela transferência de calor entre a superfície metálica e o ar. Uma outra razão para a formação de orvalho são as condições atmosféricas da alvorada, quando a temperatura do ar aumenta mais rápido que a temperatura do metal, especialmente se a massa, e a capacidade calorífica, do metal é grande. Períodos de orvalho são considerados muito corrosivos, pois o efeito de lavagem da superfície metálica é, normalmente, bastante pequeno ou desprezível. Um fator que contribui para a elevada corrosividade do orvalho pode ser o alto teor de contaminantes atmosféricos nele contidos ^[3].

A corrosão atmosférica de metais é bastante significativa quando poluentes estão presentes na camada de água, os quais aumentam sua agressividade. Eles podem causar uma diminuição na umidade relativa crítica. Íons cloreto provenientes da atmosfera marítima e dióxido de enxofre são os agentes corrosivos atmosféricos mais comuns.

Um trabalho sobre corrosão atmosférica de aço, alumínio e aço galvanizado, realizado por Cordner ^[4], na Nova Zelândia, mostrou a influência da proximidade com o mar. O autor avaliou amostras expostas por 1 ano em quatro atmosferas distintas, classificadas como rural, industrial-marinha, rural-marinha e marinha (severa). Houve uma clara correspondência entre a taxa de corrosão e a proximidade à costa, confirmando que as taxas de corrosão atmosférica, na Nova Zelândia, estão relacionadas à deposição de cloretos.

A chuva cria camadas mais finas de eletrólito sobre a superfície metálica que o orvalho. A chuva afeta a corrosão ao originar uma camada de umidade sobre o metal e pela adição de agentes agressivos como H^+ e SO_4^{2-} . Por outro lado, a chuva também lava a superfície metálica de poluentes depositados durante o período em que ela estava seca ^[3].

Mendoza e Corvo ^[5] avaliaram a corrosão atmosférica de aço carbono exposto a ambientes rural, urbano-industrial e costeiro, em Cuba, em locais abertos e fechados. Como era de se esperar, as taxas de corrosão das amostras expostas ao ambiente rural chegaram a ser 10 vezes menores que nos outros ambientes, sendo que esta relação continuou diminuindo conforme se avaliavam períodos de tempo mais longos. Além disso, as amostras expostas em locais fechados também apresentaram taxas de corrosão mais baixas do que as expostas em locais abertos. Os autores propuseram ainda um modelo considerando a relação entre quantidade de chuva/tempo e a interação entre poluentes e diferentes tempos de molhabilidade.

Os aços patináveis contêm pequenas quantidades de elementos de liga, tais como cobre, cromo, níquel, silício e fósforo, os quais promovem a formação de uma camada de óxido protetora bastante aderente, resultando em uma resistência à corrosão atmosférica superior a dos aços carbono. Esta camada é conhecida como pátina. À medida que ela se forma, a taxa de corrosão diminui, pois a pátina atua como barreira protetora entre o metal e o meio corrosivo ^[3]. O silício pode melhorar a resistência à corrosão sob tensão fraturante do metal (stress corrosion cracking) ^[6]. O cobre é capaz de retardar a taxa de corrosão,

atuando durante o período de secagem do metal exposto à corrosão atmosférica ^[7]. O efeito do cromo ocorre durante o período úmido ou seco, provavelmente pela inibição da reação catódica ^[7].

A camada de ferrugem, formada sobre o aço patinável, para tempos longos de exposição (vários anos), é composta por duas camadas: uma camada externa, composta por γ -FeOOH (lepidocrocita) e uma camada interna, de α -FeOOH, enriquecida em cromo. Esta camada é compacta e aderente, atuando como uma barreira para o transporte de água, oxigênio e poluentes ^[7]. Em atmosferas de baixa agressividade, como a atmosfera rural, a formação desta camada é muito lenta, fazendo com que a superioridade do aço patinável sobre o aço carbono seja percebida apenas após um tempo muito longo de exposição. Ambos apresentam comportamento similar nestas condições, e o uso do aço carbono patinável não se justifica. A superioridade do aço patinável em relação ao aço carbono é evidente em atmosferas de agressividade moderada (teor de SO₂ inferior a 115 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Em ambientes industriais agressivos, o aço patinável também é superior, porém, sua taxa de corrosão é alta em termos absolutos e ele necessita de proteção adicional contra a corrosão, como pintura, por exemplo. Em ambientes agressivos e com molhamento contínuo, a diferença de comportamento frente à corrosão é bastante pequena entre o aço carbono e o aço patinável ^[8].

Komp et al ^[9] empreenderam um estudo sobre a corrosão de aços patináveis em âmbito mundial. Iniciaram um programa de exposição no começo dos anos 70 e obtiveram resultados de até 16 anos de exposição. Além dos aços patináveis (USS COR-TEN A e USS COR-TEN B), para efeito de comparação, também foi avaliado o aço carbono. Foram utilizados locais de exposição nos Estados Unidos, Grã-Bretanha, Bélgica, Japão, França, África do Sul, Suécia e Alemanha. As atmosferas de teste incluíram a urbana-industrial, a rural e a marinha. Para praticamente todos os locais de exposição, os resultados confirmaram a superioridade do aço patinável em relação ao aço carbono, mostrando as menores taxas de corrosão.

1.2 Mecanismo de formação de óxidos e oxihidróxidos de ferro

O diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O é um ponto de partida para a compreensão do mecanismo de formação das camadas de óxido. Estas camadas geralmente são constituídas por Fe₃O₄, δ-FeOOH, γ-FeOOH, α-FeOOH, β-FeOOH e γ-Fe₂O₃ [10]. A figura 1 mostra o diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O a 25°C.

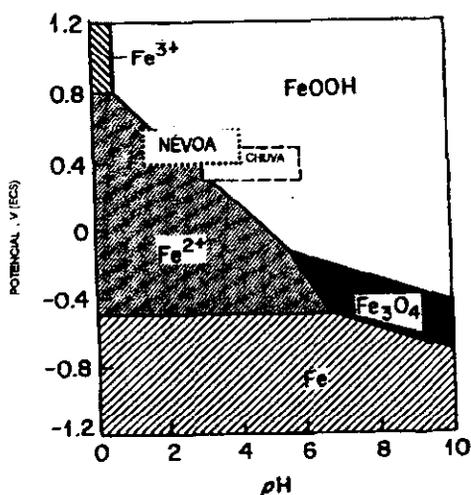


Figura 1 – Diagrama de Pourbaix do sistema Fe-H₂O, a 25°C [2].

Filmes formados sobre ferro ou aços em soluções aquosas tais, como uma camada de ferrugem e um filme anódico de óxido, que consistem de óxidos e oxihidróxidos de ferro, desempenham um papel importante na corrosão dos aços. São estas fases de óxidos que se formam quando amostras de aço são expostas à corrosão atmosférica. A seguir, são mostrados os mecanismos de formação dos principais óxidos e oxihidróxidos de ferro em soluções aquosas, a temperatura ambiente, segundo Misawa et alii [11].

1.2.1 Óxidos e complexos verdes

Óxidos e complexos verdes são formados como intermediários e uma oxidação posterior é governada pela sua existência prévia. Portanto, suas estruturas, composições e processos de formação são essenciais para a oxidação do ferro.

Há dois tipos de óxidos verdes: óxido verde I e óxido verde II. Sua formação ocorre da seguinte forma:

- Precipitação a partir de complexos verdes I e II, os quais são produzidos dependendo da coexistência de ânions como Cl^- e SO_4^{2-} durante oxidação ao ar de FeOH^+ .
- Transformação de estado sólido do $\text{Fe}(\text{OH})_2$ com oxidação ao ar.

1.2.2 δ -FeOOH

δ -FeOOH foi obtido pela oxidação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ pela adição de peróxido de hidrogênio a soluções alcalinas contendo $\text{Fe}(\text{OH})_2$ precipitado. A oxidação violenta de complexos verdes e óxidos verdes também origina δ -FeOOH. É um óxido amorfo.

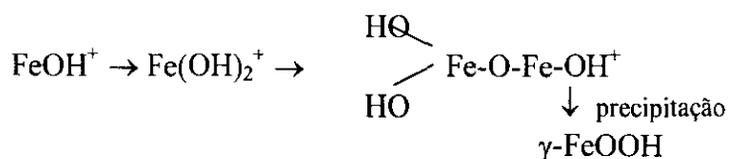
1.2.3 Fe_3O_4

A magnetita pode ser formada de dois modos: 1) transformação de estado sólido de óxidos verdes durante oxidação lenta ao ar ou precipitação de Fe_3O_4 por oxidação ao ar de complexos verdes e 2) formação de Fe_3O_4 pela neutralização de soluções mistas de $\text{Fe}(\text{II})_1$ - $\text{Fe}(\text{III})_2$. Apresenta estrutura cristalina cúbica.

1.2.4 γ -FeOOH (lepidocrocita)

A lepidocrocita apresenta empacotamento cúbico compacto de oxigênios. Pode ser formada dos seguintes modos:

- transformação de estado sólido de óxidos verdes por oxidação rápida ao ar,
- precipitação de γ -FeOOH por oxidação rápida ao ar de complexos verdes,
- precipitação de γ -FeOOH por oxidação ao ar de solução ferrosa, segundo a equação:



1.2.5 α -FeOOH (goetita)

No caso de corrosão atmosférica, ocorre a reprecipitação de α -FeOOH pela dissolução de γ -FeOOH. Devido ao valor negativo de mudança de energia livre de reação, γ -FeOOH tende a se transformar em α -FeOOH em solução aquosa a 25°C. A goetita parece ser mais estável em configuração que a lepidocrocita, devido à diferença relativa ao arranjo de átomos de oxigênio em suas estruturas. A estrutura cristalina apresenta empacotamento hexagonal compacto de oxigênios.

1.2.6 β -FeOOH

β -FeOOH forma-se pela hidrólise de soluções férricas contendo Cl^- ou F^- sob aquecimento. No caso de sais de Fe(II), a temperatura ambiente, β -FeOOH pode ser obtido pela oxidação seca ao ar de β - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, o qual precipita-se a partir de soluções levemente ácidas de cloreto ferroso a temperatura ambiente.

Os íons grandes Cl^- ou F^- parecem induzir uma estabilidade da rede tetragonal de β -FeOOH, levando à sua cristalização.

1.2.7 Cenário geral de corrosão

É importante notar que o ferro é inicialmente oxidado a Fe(II), que os produtos intermediários de corrosão incluem tanto Fe(II) quanto Fe(III) e que os produtos finais de corrosão incluem apenas Fe(III). Um ponto crucial é a identidade dos oxidantes principais e as etapas de reação no processo como um todo. Oxigênio é o principal oxidante em uma superfície seca. Para exposições exteriores, quando as superfícies metálicas são geralmente cobertas com uma camada fina de água, a solubilidade relativamente baixa do oxigênio torna sua influência menos decisiva. Nestas condições, o O_2 pode não ser o principal oxidante. Deve-se considerar a oxidação por radicais livres, onde estão envolvidos peróxido de hidrogênio ou radicais de espécies relacionadas como OH^\cdot ou HO_2^\cdot [10]

2. Tintas

2.1 Introdução

Sistemas de tinta aplicados a superfícies metálicas incluem geralmente preparação da superfície, pré-tratamento da superfície, tinta de fundo (primer), tinta intermediária e tinta de acabamento. A preparação da superfície remove contaminantes e auxilia a adesão; pré-tratamentos promovem adesão entre filmes de tinta e o substrato; a tinta de fundo adere ao substrato e pode prover proteção à corrosão por incorporação de um pigmento inibidor e a tinta de acabamento confere uma aparência estética, mais resistência às intempéries e ataque químico.

A explicação sobre o motivo pelo qual as tintas protegem os metais ainda não é bem clara. Os filmes de tinta não são barreiras impermeáveis a agentes corrosivos, como água, vapor d'água, oxigênio e íons. Em alguns casos, mais água e oxigênio são permeados através do filme de tinta do que seria necessário para atingir taxas de corrosão observadas em metais sem pintura, indicando que a permeação de água e oxigênio não deve ser o fator controlador da taxa de corrosão. Em tais casos, a difusão de íons pode ser o fator determinante. Em outros filmes de tinta, o fator controlador parece ser a permeabilidade ao oxigênio. Algumas tintas permitem apenas a difusão de ânions ou cátions, mas não de ambos. Outras têm taxas de difusão tão baixas que a única maneira pela qual os íons podem estar envolvidos na degradação é se eles já estavam presentes como impurezas na superfície metálica. A penetração de água pode levar à perda de adesão no estado úmido, o que pode ser um fator determinante da taxa de corrosão. Neste caso, pode ocorrer solubilização de íons, aumentando as taxas de difusão iônica, ou gerando caminhos dentro do filme polimérico reticulado, constituinte do filme de tinta. A diversidade de tipos de tintas aplicados a diferentes substratos, expostos a uma variedade de ambientes, deve resultar em mais de um mecanismo de degradação e, provavelmente, muitos fatores podem estar envolvidos ^[12].

2.2 Constituintes da tinta

A tinta consiste essencialmente de um pigmento, uma resina (veículo), aditivos de vários tipos e água ou um solvente orgânico que evaporam após a sua aplicação.

2.2.1 Veículo

O veículo é o principal componente da maioria das tintas. É a resina de que a tinta é feita. Ele determina as propriedades físicas e químicas da tinta. Como exemplos de veículos têm-se resinas alquídicas, vinílicas, epoxídicas, poliuretanos, acrílicas, borracha clorada [1]. A seguir, são descritos os veículos utilizados neste trabalho. A tabela 2.1 mostra as propriedades destas resinas.

2.2.1.1 Tintas alquídicas

A figura 2 mostra a estrutura molecular de uma resina alquídica obtida por reticulação com anidrido ftálico.

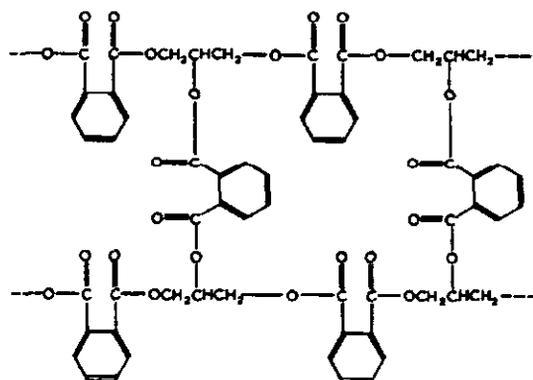


Figura 2 – Exemplo de estrutura molecular de uma resina alquídica reticulada [1].

Tintas e revestimentos alquídicos curam pela absorção de oxigênio do ar e pela reação (oxidação) com o óleo na porção de resina do filme. Este processo de oxidação converte o filme líquido em um revestimento seco, sólido. Os revestimentos alquídicos precisam de tempo suficiente para reagir com o oxigênio disponível para curar. O oxigênio

deve reagir com o óleo por todo o filme. Se umidade condensa-se sobre a superfície durante os estágios iniciais de cura, o filme pode apresentar-se seco na superfície, mas estará ainda não-curado abaixo. Poderá perder um pouco de brilho, dependendo de quanto tempo levou para a deposição da umidade sobre a superfície, após a aplicação. Em casos extremos, poderá não curar.

A resistência é o ponto fraco para a maior parte dos revestimentos alquídicos. Como não há reação química entre os dois componentes, o filme curado tem densidade menor que revestimentos de epóxi e poliuretano, por exemplo. Isto o torna mais susceptível ao ataque por solventes e produtos químicos. A ação de luz solar e chuva pode prejudicar o brilho do revestimento alquídico, mas normalmente não destrói a integridade de um revestimento bem curado.

Os revestimentos alquídicos não devem ser usados em imersão, pois apresentam pouca resistência química, a solventes e água quando em imersão constante^[13].

2.2.1.2 Tintas epóxi

Tintas epóxi são tintas bicomponentes. O filme é formado quando a resina epóxi na tinta reage com o agente de cura (que pode ser poliamina ou poliamida). As partes separadas devem ser misturadas nas proporções corretas. O produto tem um tempo limitado de validade. As tintas epóxi podem ser à base de água, com solvente ou sem solvente. Suas características podem ser modificadas pela escolha do agente de cura ou resina de hidrocarboneto modificada. Estes produtos têm alta resistência a ataque químico e boa aderência à superfície metálica. As tintas epóxi tendem a embranquecer (chalk) em aplicações externas. São usadas em pontes, tanques, estruturas para processamento de madeira e indústrias químicas, transporte de veículos e outros equipamentos^[14]. A figura 3, abaixo, mostra um exemplo de molécula de resina epóxi.

As características da tinta são modificadas pela seleção dos componentes. Por exemplo, o uso de resina acrílica e isocianato alifático irá resultar em uma tinta altamente resistente a amarelamento e intemperismo. Isocianatos aromáticos são usados como agente de cura apenas para aplicações em interiores. Produtos de poliuretano são usados como tinta de acabamento para sistemas epóxi em pontes, superfícies externas de tanques e transporte de veículos, etc ^[14].

2.2.1.4 Tintas acrílicas

As tintas acrílicas incluem tanto as tintas que utilizam solvente quanto as tintas a base de água e mostram, geralmente, boa resistência à ação das intempéries. As tintas acrílicas a base de solvente orgânico são usadas em pontes e tanques. Os tipos a base de água são adequados para pintura de estruturas de aço interna e externas assim como vários tipos de equipamentos e máquinas. A tinta acrílica é classificada como uma tinta que cura fisicamente. O filme é formado quando o solvente evapora e as moléculas do veículo (resina) se conectam. A taxa de secagem é afetada pela taxa de evaporação do solvente e pela espessura do filme ^[14]. A figura 4, abaixo, mostra a molécula de uma resina acrílica. A primeira molécula é o produto principal obtido e a segunda aparece em pequenas quantidades.

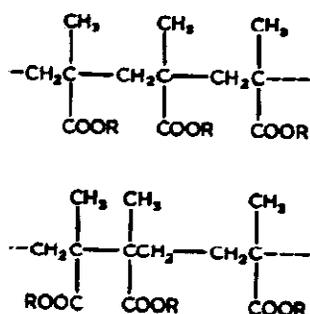


Figura 4 – Molécula de uma resina acrílica obtida a partir de acetona cianohidrina ^[1].

Tabela 2.1 - Propriedades dos tipos de tintas

	Acrílica	Alquídic	Poliuretano (aromático)	Poliuretano (alifático)	Epóxi
Retenção de brilho	excelente	boa	ruim	excelente	ruim
Retenção de cor	excelente	boa	ruim	excelente	ruim
Resistência a:					
Imersão em água	ruim	ruim	ruim	ruim	excelente
Umidade	excelente	boa	excelente	excelente	excelente
Solventes	ruim	ruim	boa	ruim	boa
Ácidos	ruim	ruim	ruim	ruim	ruim
Alcalis	ruim	ruim	ruim	ruim	boa
Resistência ao calor (seca)					
60-70°C	excelente	excelente	excelente	excelente	excelente
70-120°C	ruim	boa	excelente	excelente	excelente
120-150°C	ruim	ruim	boa	boa	boa
150°C - >	ruim	ruim	ruim	ruim	ruim
Propriedades Físicas					
Wear resistance	ruim	boa	excelente	boa	excelente
Resistência ao impacto	boa	ruim	excelente	excelente	excelente
Flexibilidade	boa	ruim	excelente	excelente	excelente
Dureza	boa	excelente	excelente	excelente	excelente
Métodos de aplicação adequados					
Pincel	bom	excelente	bom	bom	excelente
Rolo	ruim	excelente	bom	bom	bom
Pistola de ar	excelente	excelente	excelente	excelente	excelente

2.2.2 Pigmentos

Pigmentos reforçam estruturalmente o filme de tinta e provêem cor e opacidade. Pigmentos coloridos são selecionados para fins estéticos, retenção de brilho, assim como para auxiliar a impermeabilidade e estrutura do filme ^[15]. Alguns exemplos são óxidos de ferro, dióxido de titânio, carbono e outros.

Numa tinta de acabamento, a função do pigmento é dar cor, mas em uma tinta de fundo (primer), ele deve contribuir para a preservação do substrato metálico e melhorar a adesão com o sistema de acabamento. Os pigmentos são essencialmente pós secos, os quais são insolúveis no veículo e precisam ser nele dispersos^[1].

2.2.3 Aditivos

Aditivos são utilizados em pequenas quantidades nas formulações das tintas para prover funções específicas. Por exemplo, óxido de zinco pode ser adicionado para retardar a deterioração da resina por aquecimento. Tintas vinílicas têm frequentemente 1% de ácido carboxílico (geralmente ácido maléico) para promover maior adesão ao metal.

O uso de um aditivo particular pode ser crucial para o desempenho da tinta, e são difíceis de ser detectados através de análise da tinta, por serem normalmente adicionados em quantidades muito pequenas ^[15].

2.2.4 Solventes

O solvente pode consistir apenas de um componente volátil, que dissolve o veículo sólido e reduz sua viscosidade ou, além deste componente, chamado de verdadeiro solvente, de um não-solvente ou diluente. Quando se utiliza esta mistura (solvente + diluente), o objetivo é reduzir custos ou obter um teor de sólidos mais elevado a uma dada viscosidade. Deve-se tomar cuidado para assegurar que o diluente seja mais volátil que o solvente verdadeiro de modo que o veículo permaneça em solução durante a secagem da tinta.

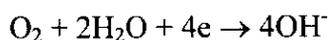
Uma pequena quantidade de solvente pode ser necessária para auxiliar na aplicação ou para permitir a saída de pequenas bolhas de ar em filmes aplicados com "spray".

A classificação de solvente é feita normalmente pela composição química, por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, álcool, éster, cetona, etc. Na escolha de um solvente para uma formulação de tinta, deve-se levar em conta os riscos de incêndio e a toxicidade da substância ^[1].

2.3 Mecanismos de Proteção das Tintas

2.3.1 Reação catódica

A reação catódica em soluções neutras aeradas envolve usualmente oxigênio, água e elétrons:



Se um filme de tinta previne esta reação, ele deve ser impermeável a elétrons, pois, de outro modo, a reação catódica é apenas transferida da superfície do metal para a superfície do filme. Filmes orgânicos não contêm elétrons livres, exceto quando contêm pigmentos metálicos, conseqüentemente assume-se que a condutividade de filmes de tinta é estritamente iônica. Os filmes devem ser impermeáveis tanto à água quanto ao oxigênio para que possam evitar que qualquer um deles atinja a superfície do metal. L. L. Sheir ^[1], fundamentado pelos resultados experimentais de outros autores, conclui que os filmes de tinta são tão permeáveis à água e oxigênio que não podem inibir a corrosão evitando que algum deles alcance a superfície metálica, ou seja, não podem inibir a reação catódica. Entretanto, Flik ^[14] relata que a densidade do filme de tinta, a qual pode ser influenciada pela seleção apropriada de veículo e pigmento, resiste à penetração de água e oxigênio através do filme. Uma resina epóxi origina um filme mais denso que uma resina alquídica. Um filme de tinta também será mais denso se sua espessura for aumentada. Ainda segundo Flik ^[14], a reação catódica também pode ser prevenida pelo uso de pigmentos anti-corrosivos contendo zinco. Os íons de zinco são precipitados sobre a superfície catódica na forma de hidróxido de zinco, formando assim uma camada protetora que bloqueia a reação catódica.

2.3.2 Reação Anódica

A reação anódica consiste da passagem de íons de ferro a partir da rede cristalina metálica para a solução, com liberação de elétrons, os quais são consumidos no cátodo pela reação com água e oxigênio.

Uma reação anódica de material ferroso pode ser evitada impedindo que íons de ferro se formem no anodo. Pigmentos anticorrosivos ativos, como fosfato de zinco, precipitam compostos na área anódica, os quais não permitem a passagem de íons de ferro. A reação também pode ser evitada com proteção catódica, como uma tinta com um pigmento de um metal que é mais eletronegativo que o ferro. Tintas ricas em zinco provêm este tipo de proteção. O fluxo de elétrons entre dois eletrodos de uma célula de corrosão pode ser impedido com um filme de tinta se ele fornece resistência suficiente à célula. Revestimentos epóxi estão nesta categoria ^[14].

Khireddine ^[16] aborda vários aspectos relativos aos mecanismos de degradação de materiais metálicos protegidos por pintura. Ele considera, revisando diversos trabalhos encontrados na literatura, tanto a influência do substrato metálico quanto a natureza do filme orgânico, suas heterogeneidades estruturais, permeabilidade a água, oxigênio e íons, além de fenômenos de interface entre metal/revestimento. O autor cita, ainda, diversas explicações propostas na literatura para os mecanismos de degradação dos filmes de tinta.

2.4 Aplicação e manutenção

Deve-se preparar a superfície metálica de modo a receber a tinta. Esta preparação é normalmente realizada com desengraxe do metal para remoção de óleos e graxas, seguido por jateamento abrasivo para remoção de óxidos superficiais, regiões com pintura antiga previamente aplicada e outros contaminantes. O ar e o abrasivo utilizados para o jateamento devem ser limpos e livres de umidade, óleo e outros contaminantes. Esta preparação é essencial para uma boa aplicação da tinta sobre o revestimento, garantindo o sucesso da adesão da tinta ao substrato metálico e maximizando sua vida útil como proteção anticorrosiva.

Deve-se tomar cuidado, quando se procede à aplicação, para não diluir excessivamente a tinta. A espessura do revestimento deve ser controlada conforme as especificações do fabricante. Deve-se também seguir as proporções de mistura indicadas no caso de tintas bicomponentes, bem como o intervalo recomendado entre demãos.

Um trabalho de pintura, mesmo quando bem realizado, não é eterno. O sistema de pintura tem uma vida útil em serviço, que pode ser maior ou menor conforme as condições de agressividade a que ele está sujeito. Portanto, deve-se sempre inspecionar as peças pintadas e realizar a manutenção de áreas comprometidas, antes que todo o revestimento seja perdido, acarretando um ônus maior com a preparação superficial de toda a peça e a reaplicação do sistema de pintura ^[15].

2.5 Comportamento frente a condições atmosféricas

J. Simancas e M. Morcillo ^[17] estudaram os fatores que condicionam a durabilidade de sistemas de pinturas anticorrosivas sobre aço em exposições atmosféricas. Eles utilizaram dez tipos de revestimentos, sendo dois deles coincidentes com os utilizados neste trabalho: poliuretânico e alquídico. Os tipos de degradação encontrados foram: a) mudanças em algumas propriedades físicas e químicas do revestimento por ação direta do meio atmosférico (mudança de coloração, perda de brilho, engessamento, etc.), b) corrosão do metal base na interface metal/revestimento, manifestando-se por empolamento da tinta, produtos de corrosão do aço na superfície de pintura e delaminação do revestimento na incisão da película de pintura. Os tempos de exposição foram de até 8 anos, em atmosferas distintas, na Espanha. A maior ou menor corrosividade da atmosfera de exposição influenciou decisivamente no grau de delaminação do revestimento na zona de incisão. Quanto ao tipo de revestimento em si, não foi observado um comportamento distinto nas diferentes atmosferas. Os autores justificam esta semelhança de comportamento pela transferência de íons até a interface metal/revestimento ser lenta (por exemplo, de íons cloreto em regiões marinhas), não havendo influência decisiva nos primeiros 8 anos de exposição.

Santos e Almeida ^[18] avaliaram o comportamento em médio prazo, frente à corrosão atmosférica, de revestimentos utilizados para manutenção industrial. As autoras utilizaram

seis sistemas de pintura em três diferentes atmosferas: rural-urbana, marinha e industrial. Entre os revestimentos avaliados, estão um sistema epoxídico e um poliuretânico, semelhantes aos utilizados neste trabalho. Os outros sistemas eram constituídos por resinas vinílicas ou alquídicas. Os melhores resultados foram obtidos para os sistemas de tinta epoxídica. Santos e Almeida ^[18] sugerem que revestimentos com menor velocidade de transferência de vapor de água (maior impermeabilidade) têm menor tendência à formação de empolamentos, oferecendo maior proteção anticorrosiva. O trabalho de um outro autor, C. Munger ^[19] mostrou que um revestimento epoxídico apresenta velocidade de transferência de vapor de água muito pequena, enquanto um alquídico tem uma velocidade muito superior. Santos e Almeida ^[18] também concluíram que a espessura em que o sistema de tintas é aplicado contribui para a proteção anticorrosiva, proporcionando um efeito de barreira. Os revestimentos de tinta epóxi não apresentaram vestígios de corrosão ou empolamento por períodos superiores a dois anos de exposição, mesmo na atmosfera mais agressiva de ensaio. O sistema de tinta poliuretânica foi um dos de pior comportamento, mostrando empolamento logo no primeiro ano de exposição, nas três atmosferas de ensaio, além de vestígios de corrosão do ferro. Neste caso, a formação da película de revestimento é gerada pela reação de grupos isocianato com grupos hidroxila. Quanto maior o número de grupos hidroxila existentes no polioliol (grupo molecular da resina poliuretânica), que constitui o endurecedor, maior é o grau de reticulação, podendo levar à formação de películas pouco flexíveis.

Um outro trabalho de Morcillo e Simancas ^[20] envolveu exposição de corpos-de-prova em atmosferas rural, industrial, urbana e marítima, recobertos com diversos sistemas de revestimentos, entre os quais alquídico e poliuretânico, por um período de até 14 anos. Os autores avaliaram o efeito da presença de agentes contaminantes nos corpos-de-prova, como cloretos e sulfatos. Nas atmosferas rural, urbana e industrial, todos os sistemas de pintura apresentaram falha, sendo que o sistema poliuretânico foi mais sensível a teores mais baixos de cloreto do que os demais sistemas avaliados pelos autores. Durante os primeiros 8 anos de exposição, a influência da contaminação por sulfatos não afetou a integridade dos revestimentos. Para tempos maiores de exposição, teores mais elevados de sulfatos e menor espessura de camada seca dos sistemas de revestimentos, foi observada deterioração da pintura na interface tinta/substrato metálico. Em relação à atmosfera

marítima. o risco de falha na pintura é mais elevado, para teores de contaminantes equivalentes aos analisados para as atmosferas rural, urbana e industrial.

3. Ensaaios Acelerados de Corrosão

3.1 Introdução

Ensaaios de Intemperismo – Os fatores primários de exposição às intempéries que resultam em degradação do produto exposto são a radiação solar, calor, umidade, vento, poluentes e contaminantes presentes no ar. Um fato que complica a compreensão dos mecanismos de degradação é que os fatores mencionados acima são sinérgicos, seus efeitos combinados podem diferir dos efeitos obtidos pela exposição a algum deles individualmente.

3.2 Tipos de Ensaaios

Testes acelerados de corrosão têm sido usados desde o início do século XX como um meio de avaliar o desempenho de recobrimentos quando a exposição a condições reais não é prática e nem disponível. Um teste acelerado de corrosão é usualmente definido como qualquer método de teste a partir do qual são obtidos resultados em um período mais curto de tempo do que a partir de uma exposição natural. Após a exposição, a amostra é examinada com relação a bolhas, ferrugem e outros. O teste ASTM B-117 (névoa salina) é o mais comumente utilizado.

Os testes acelerados de corrosão e, particularmente o ASTM B-117, sofrem críticas devido à falta de correlação com resultados reais em campo ^[21].

Este fato deu origem a um estudo de 5 anos, no Japão, para o desenvolvimento de ensaios acelerados de corrosão que obtivessem resultados mais próximos aos de uma exposição real, em campo. O estudo foi desenvolvido por Suga e Suga ^[22] e chegou ao desenvolvimento de um teste com norma, conhecido como JASO M 609 para recobrimentos metálicos e de tintas sobre aço. O teste envolve basicamente 2 horas de névoa salina, seguidas por 4 horas de secagem e 2 horas em condição de umidade. O ensaio

é conhecido como CCT (cyclic corrosion test). Uma variação do CCT, essencial no caso da avaliação de sistemas revestimentos orgânicos, é sua combinação com exposição à luz artificial.

3.2.1 Névoa salina

O teste ASTM B-117 acelera a perda de aderência entre a tinta e o substrato metálico. Uma característica importante do teste é sua variabilidade inerente. Um sistema de recobrimento pode resistir 1000 horas em uma cabine de névoa salina em um teste e 800 horas em outro teste, na mesma cabine. O mesmo produto testado em duas cabines diferentes pode resistir 1000 horas em uma delas e apenas 500 horas na outra. Outros fatores que podem causar variação nos resultados são o tipo de amostras testadas e os critérios de avaliação selecionados, bem como o controle das variáveis de operação.

Apesar das várias limitações do teste ASTM B-117, quando utilizado corretamente, o método pode ser muito significativo. Se as variáveis são controladas apropriadamente, pode-se prever o desempenho relativo de diferentes sistemas de recobrimento. As horas de névoa salina são mais úteis quando estabelecidas por correlação com testes de campo e outras medidas do desempenho em serviço de um sistema de recobrimento ^[22].

3.2.2 Ultravioleta/Condensação – Aparelho UVCON (QUV)

Os menores comprimentos de onda na luz solar são o ultravioleta (295nm). Ainda que o UV constitua apenas cinco por cento da luz solar incidente sobre a Terra, estes comprimentos de onda curtos são responsáveis por virtualmente todos os danos a polímeros. Por esta razão, as lâmpadas no aparelho QUV são projetadas para produzir apenas UV. Este é um bom modo de reproduzir os efeitos danificadores da luz solar.

O QUV simula com sucesso os efeitos da luz solar, reproduzindo apenas seus menores comprimentos de onda, pois quanto menor o comprimento de onda maior a sua capacidade de causar dano fotoquímico.

Os efeitos destrutivos do UV são acelerados quando a temperatura é aumentada. A melhor maneira de simular ataque por umidade externa em materiais orgânicos é com

condensação. Além disso, a exposição à condensação deve ser conduzida a temperaturas elevadas para acelerar o processo de deterioração.

O QUV simula chuva e orvalho pela condensação de água diretamente sobre a amostra sob teste. Aquece-se água na base da câmara de teste, preenchendo a câmara com vapor quente e criando 100% de umidade na faixa de 40°C a 50°C. Ar ambiente na parte de trás da câmara resfria as amostras alguns poucos graus abaixo da temperatura de vapor. Este resfriamento, por sua vez, causa condensação no lado frontal. Há importantes razões para que o método de condensação do QUV seja o melhor modo de simular exposição à umidade natural. Os materiais são umedecidos pelo orvalho com mais freqüência e por períodos de tempo mais longos do que se imagina. Para condensar o orvalho, um material deve ser mais frio que o ar circunvizinho. Mais especificamente, deve estar abaixo da temperatura do ponto de orvalho do ar. Umidade elevada não pode causar condensação da água a menos que haja uma diferença de temperatura. O orvalho é saturado com oxigênio. Este é freqüentemente o caso em que a água não é destrutiva por si só, mas causa dano por trazer o oxigênio em contato com o material, promovendo sua oxidação. Tentativas de simular umidade por exposição externa devem assegurar que a água seja completamente saturada com oxigênio. O único modo de conseguir isto é pela condensação.

O fato que o orvalho permanece sobre os materiais por muitas horas é também de importância crucial. Isto permite que a água penetre no material para causar oxidação interna. Permite também que haja tempo para aditivos solúveis serem lixiviados do material. E, no caso de filmes de tintas, dá tempo à água para permear através do revestimento e dissolver produtos solúveis entre o revestimento e o substrato. Isto cria uma célula osmótica, com o revestimento agindo como a membrana. O orvalho puro condensado é a solução diluída, e a água entre substrato e revestimento é a solução concentrada. A pressão osmótica resultante literalmente bombeia água através do revestimento, causando bolhas e desprendendo o revestimento. Uma simulação adequada de umidade externa deve prover períodos úmidos de várias horas de duração, de preferência a poucos minutos de névoa seguidos por períodos secos ^[23].

3.2.3. Prohesion

Este ensaio foi desenvolvido nos anos 70, como um método alternativo para o ensaio de Névoa Salina (ASTM B-117), numa tentativa de conseguir resultados com melhor correlação aos obtidos com ensaios de exposição ao intemperismo do que se consegue com o ensaio ASTM B-117 ^[24].

O método Prohesion utiliza ciclos de umidificação e secagem, alternados, com duração de uma hora cada. A névoa do ciclo de umidificação é obtida de uma solução de sulfato de amônio e cloreto de sódio. Estas características foram desenvolvidas a partir de estudos de alguns pesquisadores como Harrison, Skerry e Timmins (como citado ^[24]). Foi Timmins quem batizou o ensaio de Prohesion, numa alusão à frase “Protection is Adhesion”, significando que a proteção do substrato metálico é obtida através da aderência da tinta e que a falha de aderência precede a corrosão e não o contrário.

3.3 Estudos sobre ensaios acelerados de corrosão

O organismo Cleveland Society Technical Committee ^[25] promoveu um estudo de correlação entre os resultados de exposição natural e ensaios acelerados de corrosão. Os ensaios acelerados utilizados foram o ensaio de névoa salina, o ensaio Prohesion, o ensaio Prohesion alternado com exposição à luz ultravioleta (QUV/Prohesion) e o ensaio de névoa salina cíclico. Entre estes ensaios, o que melhor correlacionou-se com a exposição natural, para todos os sistemas de tinta testados, em todos os ambientes, foi o ensaio QUV/Prohesion.

Steinsmo ^[26], do SINTEF Corrosion Center, na Noruega, faz uma análise dos métodos de teste para avaliação de sistemas de recobrimento orgânicos. Segundo a autora, métodos convencionais como o de névoa salina não são adequados para avaliar o desempenho de um recobrimento na atmosfera, em longo prazo. Foi sugerido que pesquisas e programas de avaliação futuros devem realizar testes de exposição cíclica e medidas das propriedades do recobrimento e da interface metal/recobrimento. Além disso, não apenas a validade dos testes de laboratório deve ser considerada, mas também a validade do teste de exposição exterior também deve ser levada em conta.

Roy et al.^[27] avaliaram o desempenho de tintas para aplicação exterior no ambiente tropical de Cingapura. Os autores utilizaram a exposição natural e o teste acelerado no aparelho QUV, em dois tipos de tintas, ambos a base de água: um tipo resistente a algas (SS345) e outro não-resistente a algas (SS150). No caso da exposição natural, os resultados mostraram maior resistência das tintas nas atmosferas rural e costeira que na atmosfera industrial. No caso da correlação com o ensaio no aparelho QUV, um tempo de ensaio de 1800-2000 horas no QUV foi equivalente a 1 ano de exposição natural para ambas as tintas.

Pednekar^[28] estudou o teste de névoa salina (ASTM B-117), para amostras de aço AISI 1020, como uma alternativa à exposição marítima de longo prazo, nos Estados Unidos. As amostras não foram pintadas. Logo nas primeiras poucas horas de teste na névoa salina, as amostras apresentaram produtos de corrosão preto-acinzentados em sua superfície. A área superficial recoberta com produtos de corrosão aumentou com tempos maiores de ensaio. Os produtos pareciam pouco aderentes e não protetores. Suas cores indicaram que o filme consistia de α e γ -FeOOH (amarelo e laranja, respectivamente), α e γ -Fe₂O₃ (marrom e vermelho-tijolo para preto, respectivamente) e, talvez, um pouco de magnetita, Fe₃O₄ (preto). Para se ter uma idéia da agressividade do ensaio de névoa salina, o autor chegou à conclusão de que 1 ano de exposição na atmosfera marinha de Kure Beach, Estados Unidos, equivale a aproximadamente 24 dias na câmara de névoa salina.

Boelen et al.^[29] avaliaram alguns testes acelerados de corrosão atmosférica, comparando-os com a exposição natural. Entre os testes avaliados estavam o teste de névoa salina (ASTM B117) e o teste UV/condensação (realizado num equipamento QUV). Os autores não avaliaram os resultados de nenhum ensaio acelerado cíclico alternado, como o Prohesion/UVCON, por exemplo. Segundo suas conclusões, embora algumas correlações entre os ensaios acelerados e o ensaio de exposição natural sejam obtidas para aços pré-revestidos (precoated steel cladding), os ensaios acelerados também mostram discordâncias quanto a: a) os ciclos que simulam atmosferas industriais produzem grande formação de ferrugem. Isto não é encontrado com exposição natural em uma atmosfera industrial; b) em muitas exposições naturais, a formação de bolhas nas bordas é seguida por lascamento (flaking), o que não acontece em testes acelerados; c) muitos ensaios acelerados produzem rápida redução no brilho das tintas, de um modo muito mais acelerado do que ocorre na realidade. Ainda segundo os autores, o desenvolvimento de um ensaio acelerado para

simular a corrosão natural de aços pintados, deveria ser baseado em bancos de dados obtidos a partir de locais de exposição típicos. Um bom monitoramento de parâmetros relevantes, combinado com um estudo das morfologias dos produtos de corrosão e sua composição química, deve resultar em uma melhor compreensão dos mecanismos de corrosão envolvidos, e permitir o desenvolvimento de um novo ensaio acelerado.

Simpson et al ^[30] avaliaram ensaios acelerados de corrosão em tintas de manutenção industrial. Os sistemas de pintura aplicados foram três: epóxi, acrílico e alquídico, sobre um substrato de aço. Os ensaios acelerados utilizados foram o ensaio de névoa salina (ASTM B-117), o ensaio Prohesion e o ensaio Prohesion alternado com ciclos de luz ultravioleta/condensação (ASTM 5894-96), todos levados até 2000 horas de duração. Além destes ensaios foram também empreendidos dois ensaios de campo, um em atmosfera industrial e outro em atmosfera marítima, com um ano e vinte e sete meses de exposição dos corpos-de-prova, respectivamente. O ensaio Prohesion alternado com ciclos de luz ultravioleta/condensação mostrou a melhor correlação com os ensaios de campo. O ensaio Prohesion não produziu resultados conclusivos, não tendo sido possível classificar com clareza o desempenho dos sistemas de pintura ao seu final. O ensaio de névoa salina produziu resultados opostos aos obtidos com os ensaios de campo. Quanto aos sistemas de pintura, em quase todos os ensaios realizados, tanto em campo quanto em laboratório, a tinta epóxi apresentou o pior desempenho, exceto no ensaio de névoa salina, em que teve um comportamento superior aos sistemas acrílico e alquídico. No ensaio Prohesion, o sistema com melhor desempenho foi o alquídico. No Prohesion alternado com ciclos de luz ultravioleta/condensação e nos ensaios de campo o melhor desempenho frente à corrosão foi do sistema acrílico.

Grossman ^[31] examinou o efeito de luz ultravioleta, água e temperatura em exposições naturais, teorizando sobre a validade do conceito de que exposição em ambientes severos se correlacionam com o desempenho em condições de ensaios acelerados menos agressivas. Segundo o autor, em suas tentativas de correlação, é difícil classificar a importância relativa do efeito da água, temperatura e luz ultravioleta. Alguns materiais são degradados apenas pela luz ultravioleta, alguns apenas por água, e a maior parte por uma combinação de ambas.

Um outro estudo do organismo Cleveland Society Technical Committee ^[32] envolveu a exposição natural, nos Estados Unidos, de nove diferentes sistemas de revestimentos, entre os quais, sistemas alquídico e acrílico, além de seis diferentes ensaios acelerados, como os ensaios ASTM B-117 (Névoa Salina), Prohesion e Prohesion alternado com exposição a ciclos de luz ultravioleta/condensação. Foi realizada uma avaliação do nível de degradação dos sistemas de revestimentos através da presença de bolhas e produtos de corrosão na superfície do corpo-de-prova. O ensaio acelerado que mostrou melhor correlação com os resultados obtidos pela exposição natural foi o ensaio Prohesion alternado com ciclos de luz ultravioleta/condensação.

Cremer ^[24] realizou um estudo, comparando resultados obtidos com exposição de corpos-de-prova aos ensaios Prohesion, Névoa Salina e de intemperismo. Os sistemas de revestimentos utilizados foram alquídico, epóxi e látex. A melhor correlação com a exposição natural foi conseguida com o ensaio Prohesion. O ensaio de Névoa Salina não mostrou correlação com a exposição natural.

Capítulo 4 - Análise dos Produtos de Corrosão

4.1 Introdução

Para um melhor entendimento dos mecanismos de corrosão de aço, são necessários estudos sobre a influência do ambiente sobre a taxa de corrosão e também sobre a formação de produtos de corrosão. Neste contexto, destacam-se algumas técnicas de análise destes produtos como difração de raios-X, espectroscopia Raman e espectroscopia Mössbauer. Os resultados de medidas com espectroscopia Mössbauer e difração de raios-X mostram importantes diferenças. Frequentemente, a espectroscopia Mössbauer a baixa temperatura pode ser utilizada para identificar fases amorfas, as quais não são identificadas por difração de raios-X. Além disso, deve ser mais fácil realizar uma análise quantitativa de fases de óxidos a partir de medidas espectroscópicas de Mössbauer, comparadas com medidas de difração de raios-X. A principal razão é que o alargamento da linha de difração é muito pronunciado para amostras de óxido devido ao pequeno tamanho de partícula dos componentes da maioria dos tipos de óxidos. Esta situação com partículas muito pequenas,

entretanto, também confere problemas para a interpretação dos espectros Mossbauer. Nos espectros à temperatura ambiente o efeito do superparamagnetismo nas partículas menores que 100 Å produz dubletos ou singletos nos espectros Mossbauer a partir de fases, as quais, com tamanho de partícula maior, produzem espectros com sextetos. Estes efeitos podem ser evitados a temperaturas bastante baixas (aproximadamente 10 K). A estas temperaturas, entretanto, é difícil distinguir entre Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, especialmente na presença de $\alpha\text{-FeOOH}$, o qual apresenta linhas com superposição parcial [33].

4.2 Estudos sobre caracterização de produtos de corrosão

Graham e Cohen [34] publicaram um trabalho bastante didático sobre a identificação de produtos de corrosão de ferro, utilizando a espectroscopia Mössbauer. Neste estudo, os autores mostram espectros de padrões de óxidos de ferro e de amostras expostas à corrosão atmosférica.

Feng-I Wei [35] estudou amostras de aço patinável, com e sem adição de fósforo, testadas em Taiwan, em três locais diferentes (ambiente urbano-rural, ambiente costeiro e ambiente costeiro-industrial), comparando a resistência à corrosão de aços patináveis com aços carbono. Para todos os ambientes, foram obtidos dados mais favoráveis ao aço patinável do que ao aço carbono, para a resistência à corrosão. Entretanto, no caso do ambiente costeiro, o aço patinável contendo fósforo não se mostrou resistente à corrosão.

A aparência da superfície dos aços patináveis, na maioria dos meios, mudou gradualmente para vermelho escuro; então, a taxa de corrosão caiu marcadamente. Neste estado, deve haver uma camada de óxido estável e protetora sobre a superfície. Esta mudança depende da condição ambiental. Feng observou que a camada de óxido estável desenvolveu-se mais rapidamente no ambiente urbano-rural, depois no costeiro-industrial e então no costeiro.

As camadas de óxido foram analisadas por difração de raios-X. A camada mais interna era composta de oxihidróxido férrico amorfo e algum $\gamma\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-FeOOH}$ e $\delta\text{-FeOOH}$, enquanto a camada mais exterior era composta de $\gamma\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-FeOOH}$ e algum Fe_3O_4 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. No estágio inicial, $\gamma\text{-FeOOH}$ é o principal óxido presente, mas ao

longo do tempo, α -FeOOH torna-se o óxido predominante em uma atmosfera relativamente seca e rica em SO₂.

Gómez ^[36] estudou os produtos de corrosão de aço, formados em diferentes períodos de exposição, em Cuba. Os produtos foram removidos cuidadosamente das superfícies das placas de aço. Foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer para identificar os produtos de corrosão. Nos estágios iniciais de corrosão, foi observada a predominância de lepidocrocita (γ -FeOOH) e pouca goetita (α -FeOOH). Para períodos de tempo mais longos, a quantidade de goetita aumenta e há uma redução na quantidade de lepidocrocita.

Cook ^[37] estudou os produtos de corrosão formados sobre a superfície de amostras de aço carbono patinável (weathering steel), expostas a atmosferas costeira e rural, nos Estados Unidos. A técnica utilizada para a identificação dos produtos de corrosão foi a espectroscopia Mössbauer. Os principais produtos encontrados foram γ -FeOOH e α -FeOOH, sendo este último presente em maior quantidade nas amostras expostas a atmosfera rural, revelando que a conversão de γ -FeOOH para α -FeOOH é mais rápida em uma atmosfera mais seca.

Rincón et al. ^[38] avaliaram os produtos de corrosão de aço carbono em Cuba e na Venezuela, com amostras expostas a atmosferas urbana, costeira-industrial, costeira e rural. Por difração de raios-X, os óxidos identificados como produtos de corrosão foram, após um período de doze meses de exposição, γ -FeOOH (lepidocrocita), α -FeOOH (goetita) e Fe₃O₄ (magnetita) para as regiões de exposição em Cuba; para a área costeira, a magnetita foi o principal óxido encontrado e, nas demais atmosferas, as fases presentes em maior quantidade foram a lepidocrocita e a goetita.

Nos casos de exposição na Venezuela, além dos três óxidos que foram identificados nas amostras expostas em Cuba (lepidocrocita, goetita e magnetita), foram encontrados ainda γ -Fe₂O₃ e β -FeOOH (akaganeíta), sendo este último típico de ambientes costeiros.

Comparando os resultados de espectroscopia Mossbauer com os obtidos por difração de raios-X, houve uma concordância quanto à quantidade de lepidocrocita e goetita, entretanto foram observadas algumas discrepâncias em relação à quantidade de akaganeíta e magnetita. A presença de akaganeíta no produto de corrosão das amostras expostas à atmosfera costeira na Venezuela e sua ausência nas amostras expostas ao mesmo

tipo de atmosfera, em Cuba, sugeriram aos autores que, para ocorrer a formação de akaganeíta, a taxa de deposição de íon cloreto, bem como sua permanência na superfície do metal, são fatores importantes. A permanência do cloreto na superfície do metal depende da quantidade de chuva e esta era maior na estação cubana que na estação venezuelana.

Leidheiser e Musíc ^[39] investigaram a composição dos produtos de corrosão de superfícies de amostras de aço expostas a atmosfera rural, na Pensilvânia, nos Estados Unidos. A técnica utilizada para análise foi a espectroscopia Mossbauer. Foram analisadas amostras expostas a períodos de duas semanas, dois meses, seis meses. Os autores concluíram que inicialmente forma-se γ -FeOOH (lepidocrocita), a qual, com o passar do tempo, converte-se para α -FeOOH (goetita) e γ -Fe₂O₃. Também foram analisadas amostras expostas por cinco anos e vinte e cinco anos (período estimado de amostras retiradas de um trilho de trem). Para estes períodos mais longos de exposição, o óxido predominante encontrado foi o γ -Fe₂O₃.

Misawa et alli ^[40] estudaram a camada protetora de óxido formada sobre aço patinável por corrosão atmosférica por um quarto de século, em uma atmosfera industrial. Este tempo tão longo foi considerado como o tempo suficiente para que se formasse uma camada de óxido totalmente estável e protetora sobre o aço patinável. Os autores chegaram à conclusão de que se formam duas camadas de óxido sobre o aço: uma exterior e uma interior. Em ambas as camadas, através de análise por difração de raios-X, os óxidos cristalinos principalmente encontrados foram α -FeOOH e γ -FeOOH, tendo sido detectada também a presença de uma menor quantidade de Fe₃O₄. Foi feita ainda análise das camadas externa e interna por espectroscopia Raman. Na camada externa o principal óxido encontrado foi γ -FeOOH e na camada interna α -FeOOH. Nesta camada, foi encontrado o elemento Cr, sendo inferido que esta é a camada responsável pela proteção à corrosão atmosférica do aço patinável.

S. J. Oh et alli ^[41] estudaram os produtos de corrosão formados sobre aços carbono e patinável expostos a atmosferas marinha, rural e industrial por dezesseis anos, utilizando espectroscopia Mossbauer e Microscopia Raman. Foram identificados quatro óxidos, α -FeOOH, γ -FeOOH, Fe₃O₄ e γ -Fe₂O₃. Pela análise Raman, foi possível identificar que a camada protetora mais interna era constituída de α -FeOOH e γ -Fe₂O₃ nanométrico. Os autores chegaram à conclusão que a presença deste último óxido era favorável à proteção

contra a corrosão atmosférica. Os aços com maior teor de silício tinham maior quantidade de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanométrico como produto de corrosão e, conseqüentemente, maior resistência à corrosão atmosférica.

Singh et al ^[33] analisaram amostras de óxidos formados sobre aço doce a partir de locais de exposição em diferentes atmosferas, na Suécia. As técnicas utilizadas foram espectroscopia Mossbauer e difração de raios-X. Os resultados obtidos através das duas técnicas apresentaram uma boa concordância entre si. Os tempos de exposição analisados foram de 1 ano e 4 anos. Para as amostras de óxidos de atmosferas rural e urbana apenas foram encontrados $\alpha\text{-FeOOH}$ e $\gamma\text{-FeOOH}$ e, para ambiente marinho, foram identificadas outras fases de óxido, mas os componentes majoritários (>70%) também eram $\alpha\text{-FeOOH}$ e $\gamma\text{-FeOOH}$. A razão $\alpha\text{-FeOOH}/\gamma\text{-FeOOH}$ aumentou proporcionalmente ao teor de SO_2 na atmosfera, levando os autores à explicação de que este poluente é responsável por uma taxa mais rápida de transformação de $\gamma\text{-FeOOH}$ em $\alpha\text{-FeOOH}$. Foi detectada a presença de $\beta\text{-FeOOH}$ nos sítios de exposição marinhos. Os autores reportaram uma taxa de deposição de cloreto sobre a superfície de aço de 1000 mg.m^{-2} para a formação de quantidades detectáveis de $\beta\text{-FeOOH}$. A presença de Fe_3O_4 foi verificada apenas nas amostras expostas nas atmosferas mais agressivas.

Marco et al ^[42] utilizaram também espectroscopia Mössbauer e difração de raios-X para a caracterização de produtos de corrosão de aço carbono. O tempo de exposição foi de 1 ano em duas atmosferas : uma na Antártida (clima polar) e outra na Ilha de Páscoa (clima subtropical). A goetita foi o principal óxido encontrado nas amostras retiradas da Antártida, em conjunto com uma grande quantidade de lepidocrocita e pequenas quantidades de ferrihidrita e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Já para as amostras expostas ao clima subtropical da Ilha de Páscoa, a lepidocrocita foi o componente majoritário encontrado, além de grande quantidade de ferrihidrita e uma quantidade menor de goetita e maghemita.

Cook e Oh ^[43] estudaram a camada protetora de óxido formada sobre aços patináveis em períodos de exposição de 11 a 29 anos em atmosferas industriais, nos Estados Unidos e Japão. As técnicas utilizadas foram espectroscopia Mössbauer, microscopia Raman e difração de raios-X. Os principais óxidos encontrados foram lepidocrocita, goetita, maghemita e magnetita, sendo os dois primeiros majoritários. A fração de goetita encontrada aumentou com o aumento do tempo de exposição. Os autores reportaram a

goetita como a forma de óxido mais estável e quando presente em frações grandes, com partículas nanométricas, oferece proteção ao substrato metálico.

D. Hernández Torres et al. ^[44] caracterizaram os produtos de corrosão atmosférica de amostras de aço doce expostas durante 1 e 5 anos em duas estações ambientais, em zona industrial-costeira, em Cuba. A técnica utilizada foi espectroscopia Mossbauer e difração de raios-X. Os principais produtos de corrosão encontrados foram lepidocrocita (γ -FeOOH), goetita (α -FeOOH) e magnetita (Fe_3O_4). Na estação mais próxima do mar, com maior concentração de íons cloreto, durante 1 ano, ocorrem as transformações γ -FeOOH \rightarrow Fe_3O_4 e γ -FeOOH \rightarrow α -FeOOH. Para 5 anos de exposição, também foi observada a transformação γ -FeOOH \rightarrow β -FeOOH, característica de ambientes contaminados com cloreto. Na outra estação, mais distante da costa, e contaminada principalmente por SO_2 , o mecanismo fundamental, para ambos os tempos de exposição, foi γ -FeOOH \rightarrow α -FeOOH, tendo sido constatada também a presença de fases amorfas.

Oh et al., em um outro trabalho ^[45], fizeram análises por espectroscopia Raman e espectroscopia Mössbauer de padrões de óxidos de ferro puros. Esta referência é bastante útil para identificar os componentes de óxidos de ferro e foi bastante consultada, neste trabalho. Em outra referência, os mesmos autores ^[46] caracterizaram os produtos de corrosão formados sobre aço carbono em um ambiente marítimo, no México, utilizando espectroscopia Mössbauer, microscopia Raman e difração de raios-X. O tempo de exposição das amostras foi de sete meses e doze meses. Os resultados indicaram a presença majoritária de lepidocrocita, na camada de óxido mais externa e de goetita na camada mais interna (para as amostras mais distantes do mar). Para as amostras retiradas da praia, a akaganeíta foi a fase dominante, o que foi atribuído, pelos autores, à maior concentração de cloreto nesta região. Também foi verificada a presença de magnetita ou maghemita, em quantidades menores.

Alguns autores publicaram valores característicos de bandas Raman das principais fases de óxidos de ferro ^[47-51]. Os valores são referentes a padrões dos óxidos de ferro puros e foram bastante utilizados neste trabalho, como referência na identificação dos componentes presentes nas amostras analisadas por microscopia Raman.

Diversos autores observaram a morfologia dos óxidos de ferro ^[52-64]. As fases comumente encontradas, como goetita, lepidocrocita e magnetita, apresentaram estruturas

características, permitindo sua identificação nas amostras analisadas. A goetita, por exemplo, apresenta-se sob duas formas típicas: glóbulos chamados de "bolas de algodão" (goetita semicristalina) e formações aciculares (goetita cristalina), que podem se aglomerar em estruturas que lembram flores de pétalas pontiagudas. A lepidocrocita aparece também com duas estruturas típicas: formações arenosas (pequenos glóbulos cristalinos) ou "eflorescências laminares", que são formadas por placas finas e achatadas. A magnetita aparece normalmente como uma região achatada, com grãos circulares, escura e que pode se apresentar em camadas.

5. Materiais e Métodos

5.1. Materiais Utilizados

Aços

Foram utilizados dois tipos de aço: aço carbono comum e aço carbono patinável. A composição química de ambos é vista na tabela 5.1. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais da COSIPA, segundo a norma NGP 360006, num equipamento ICP Optima 3000DV/ Leco Cs444. Os aços foram fornecidos pela COSIPA para a realização deste trabalho, em placas de dimensões 150mmx100mm. Houve necessidade de cortar algumas placas nas dimensões de 150mmx75mm para a realização dos ensaios acelerados, envolvendo o ensaio de luz ultravioleta/condensação, no equipamento UVCON.

Tabela 5.1 – Composição química dos aços utilizados.

Elemento	Teor (% em peso)	
	Aço Comum	Aço Patinável
C	0,037	0,056
S	0,009	0,007
Al	0,062	0,017
Cu	< 0,005	0,26
Mn	0,27	0,59
P	0,020	0,023
Si	0,011	0,23
Cr	<0,005	0,52

Especificação dos sistemas de pintura utilizados

(a) Sistema 1

Tinta de fundo – tinta alquídica modificada com resina fenólica, monocomponente, com pigmento de óxido de ferro e cromato de zinco (cor vermelha). A tinta foi aplicada em duas demãos de 40 micrometros cada, numa espessura final próxima a 80 micrometros, com intervalo entre demãos de 16 horas a 3 dias, seguindo a recomendação do fabricante. Esta tinta tem uso recomendado sobre aço carbono para aplicação em estruturas, máquinas, bombas e motores, parte externa de tanques expostos em ambientes de baixa e média agressividade.

Tinta de acabamento – tinta alquídica modificada com resina fenólica, monocomponente, de aspecto brilhante, na cor branca. Foram aplicadas duas demãos de 25 micrometros cada, com espessura final entre 50 e 60 micrometros, seguindo a recomendação do fabricante. Assim como na tinta de fundo, o intervalo entre demãos recomendado é de 16 horas a 3 dias. Seu uso é recomendado para aplicação em estruturas, máquinas, bombas e motores, parte externa de tanques expostos em ambientes de baixa e média agressividade.

(b) Sistema 2

Tinta de fundo - tinta acrílica, monocomponente, hidrossolúvel, na cor vermelha. Compõe sistema adequado para componentes expostos em ambientes rurais, marítimos abrigados ou urbanos. A espessura final recomendada é de 75 micrometros, tendo sido conseguida em duas demãos, com intervalo de 24 horas entre cada demão, segundo especificação do fabricante. Seu uso é recomendado para aço carbono, galvanizado ou alumínio, em estruturas, máquinas, bombas, painéis, parte externa de tanques. Não é recomendada para serviços de imersão, ambientes com agressividade química, ataque de vapores, derrame de solventes, exposição direta a ácidos ou bases.

Tinta de acabamento – tinta acrílica modificada, monocomponente, hidrossolúvel, de aspecto semibrilhante, na cor branca. A espessura final recomendada é de 75

micrometros, tendo sido conseguida em duas demãos, com intervalo de 24 horas entre cada demão, segundo especificação do fabricante. O uso desta tinta é recomendado para aço carbono, galvanizado ou alumínio, em estruturas, máquinas, bombas, painéis, parte externa de tanques. Não é recomendada para serviços de imersão, ambientes com agressividade química, ataque de vapores, derrame de solventes, exposição direta a ácidos ou bases.

(c) Sistema 3

Tinta de fundo – tinta epóxi modificada de alta espessura, bicomponente, de cor vermelha. Tinta de baixo teor de compostos orgânicos voláteis, alta dureza, resistência mecânica e resistência química. Espessura recomendada entre 75 e 150 micrometros. A espessura alcançada neste trabalho esteve entre 75 e 100 micrometros, conseguida com a aplicação de duas demãos com intervalo superior a 6 horas entre cada demão, conforme especificação do fabricante. É recomendada para uso sobre superfícies de aço carbono jateadas, expostas em ambientes de fábricas de papel e celulose, indústrias químicas e petroquímicas, siderúrgicas, usinas de açúcar e álcool.

Tinta de acabamento – tinta epóxi modificada de alta espessura, bicomponente, de aspecto semibrilhante, na cor branca. Tinta de baixo teor de compostos orgânicos voláteis, alta dureza, resistência mecânica e resistência química. Espessura recomendada entre 75 e 150 micrometros. A espessura alcançada neste trabalho esteve entre 75 e 100 micrometros, conseguida com a aplicação de duas demãos com intervalo superior a 9 horas entre cada demão, conforme especificação do fabricante. Tem uso recomendado sobre superfícies de aço carbono jateadas, expostas em ambientes de fábricas de papel e celulose, indústrias químicas e petroquímicas, siderúrgicas, usinas de açúcar e álcool.

(d) Sistema 4

O sistema 4 é um poliuretano acrílico-alifático, formulado especialmente para aplicação direta sobre superfície de aço galvanizado, alumínio e aço carbono. Não há tinta de fundo, sendo ele próprio fundo e acabamento. A espessura recomendada por demão é 30-40 micrometros. O intervalo entre demãos é de no mínimo 2 horas e, no máximo, 24

horas. A espessura final utilizada neste trabalho esteve entre 60 e 80 micrometros, conseguida em duas demãos. É recomendada para pintura de torres de telecomunicações, torres de energia elétrica, antenas e retransmissores.

5.2 Pré-tratamento da superfície dos aços e aplicação dos sistemas de pintura

Os corpos-de-prova de aço foram, inicialmente, densengraxados com tetracloreto de carbono (CCl_4), sendo, em seguida, jateados com SINTERBALL (material derivado do minério de alumínio) de granulometria 40-70 μm , obtendo um acabamento Sa 2 1/2 de acordo com a norma SIS SS 055900 ^[65].

O passo seguinte foi a aplicação dos sistemas de revestimentos descritos no item 5.1. A aplicação foi realizada com pistola de ar comprimido, seguindo as especificações do fabricante das tintas, no que concerne ao intervalo entre demãos e espessura da camada ^[66].

Para cada tipo de aço utilizado, comum e patinável, foram preparados quinze corpos-de-prova de cada sistema de pintura. Sendo utilizados quatro sistemas de pintura, foram pintados sessenta corpos-de-prova de aço comum e 60 de aço patinável, totalizando 120. Foi aplicada resina epóxi às bordas dos corpos-de-prova para evitar infiltração do meio corrosivo. Além disto, como proteção adicional, os corpos-de-prova foram vedados em toda a região das bordas com fita adesiva anticorrosiva da 3M, deixando uma área exposta para ensaio de aproximadamente 48 cm^2 , seguindo o mesmo procedimento anteriormente adotado por Assis ^[67].

Em cada ensaio realizado, conforme descrito no item 5.4, foram utilizados três corpos-de-prova de cada sistema de revestimento, para cada um dos dois aços, totalizando doze corpos-de-prova de cada aço. Dos três corpos-de-prova de cada sistema de pintura, em dois foi feita uma incisão vertical um pouco menor que 7 cm, expondo o substrato metálico. O corpo-de-prova restante foi utilizado como referência, não tendo recebido a incisão. Este procedimento teve como objetivo a simulação de uma falha ou dano mecânico no revestimento, verificando, então, a proteção anticorrosiva que o sistema de pintura oferece.

Foram ainda preparados corpos-de-prova sem pintura, para caracterização dos produtos de corrosão formados pela exposição aos ensaios acelerados e de campo. Para estes corpos-de-prova a preparação foi idêntica aos corpos-de-prova pintados, ou seja,

desengraxe com tetracloreto de carbono e jateamento com SINTERBALL (material derivado do minério de alumínio de granulometria 40-70 μm) até o padrão de acabamento Sa 2 1/2 , de acordo com a norma SIS SS 055900 ^[65]. Para os ensaio de campo, foram expostos nove corpos-de-prova sem pintura de cada aço, num total geral de dezoito. Foram programadas retiradas periódicas de um corpo-de-prova de cada aço para 1, 2, 3, 6, 9, 12, 18, 24 e 36 meses de exposição. Neste trabalho, devido ao prazo de conclusão, serão avaliados resultados de até 9 meses de exposição. Para os ensaios acelerados, foram utilizados dois corpos-de-prova sem pintura, um de cada aço, os quais foram retirados ao final dos ensaios para análise e caracterização dos produtos de corrosão, conforme descrito na seção 5.5.

5.3. Características dos sistemas de pintura

5.3.1 Medidas de espessura

A espessura do filme de tinta seco, após a cura, foi medida com o aparelho “Elcometer 300- Coating Thickness Gauge”, executando medições não-destrutivas. Estas medições foram realizadas sempre após a cura de cada demão de tinta aplicada sobre o substrato metálico, de modo a garantir a maior proximidade possível com as especificações do fabricante. Os valores médios obtidos para cada sistema de revestimento são mostrados na tabela 5.2.

A identificação dos corpos-de-prova foi feita com etiquetas coladas no verso da face a ser exposta aos ensaios acelerados e de campo. Sobre as etiquetas, foi aplicada uma camada de adesivo epóxi, visando a impedir que as inscrições nelas contidas fossem apagadas ao longo do tempo de exposição aos ambientes corrosivos. Abaixo, segue um exemplo de como foi feita a identificação dos corpos-de-prova, mostrando-se a simbologia utilizada neste processo.

SXAP amostra Y

X varia de 1 a 4, identificando qual o sistema de tinta utilizado. Foi determinada a seguinte sequência:

Revestimento alquídico	S1
Revestimento acrílico	S2
Revestimento epóxi	S3
Revestimento poliuretânico	S4

AP - designa o aço carbono patinável

AC - designa o aço carbono comum.

Y - designa o número da amostra.

Tabela 5.2 - Espessura média da camada de tinta aplicada aos corpos-de-prova

Sistema de Revestimento	Aço Comum		Aço Patinável		Espessura recomendada pelo fabricante (μm)
	Espessura média (μm)	Desvio Padrão	Espessura média (μm)	Desvio Padrão	
S1	139	9,40	137	12,0	130
S2	126	9,00	129	9,20	150
S3	186	11,5	191	15,8	150 - 300
S4	70,1	10,8	69,7	11,3	60 - 80

5.3.2. Medidas de brilho

O brilho dos revestimentos foi avaliado através do aparelho “Glossmeter – Micro-Gloss 60^o”, uma unidade portátil que pode determinar o brilho de tintas, plásticos, papéis e materiais similares. Neste equipamento, raios ultravioleta provenientes de uma lâmpada de filamento de tungstênio (2,5V, 60 mA) são direcionados para a superfície do corpo-de-prova, do qual se deseja avaliar o brilho, em um ângulo definido. A luz refletida é medida fotoeletricamente e detectada por um “Silicon Photoelement”. A unidade de medida é o GU (“gloss units”).

As medidas de brilho foram realizadas de acordo com a norma ASTM D-523 ^[68]. Tais medidas foram realizadas para os corpos-de-prova submetidos aos ensaios acelerados, em laboratório, UVCON alternado com Névoa Salina e UVCON alternado com Prohesion, além do ensaio de intemperismo na estação ambiental de Paula Souza. Os valores médios de brilho medidos antes e após a execução dos ensaios e a retenção de brilho estão mostrados nas tabelas 5.3.1 a 5.3.5.

Tabela 5.3.1 - Valores médios de brilho dos corpos-de-prova de cada revestimento, antes e após o ensaio de campo, na estação do Alto da Serra. São mostrados ainda os valores de retenção de brilho ao final de cada ensaio.

	Aço Comum					Aço Patinável				
	Brilho (antes do ensaio)		Brilho (após ensaio)		Retenção (%)	Brilho (antes do ensaio)		Brilho (após ensaio)		Retenção (%)
	Média Inicial	Desvio Padrão	Média Final	Desvio Padrão		Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	
S1	84,1	2,6	57,9	4,3	68,8	80,7	3,20	62,1	4,9	77,0
S2	78,6	1,4	40,7	5,3	51,8	75,6	2,30	61,7	1,0	81,6
S3	74,3	4,2	2,8	0,2	3,8	75,6	3,50	2,8	0,2	3,7
S4	44,0	2,4	36,5	4,9	83,0	43,1	2,70	42,4	2,6	98,4

Tabela 5.3.2 - Valores médios de brilho dos corpos-de-prova de cada revestimento, antes e após o ensaio de campo, na estação da COSIPA. São mostrados ainda os valores de retenção de brilho ao final de cada ensaio.

	Aço Comum					Aço Patinável				
	Brilho (antes do ensaio)		Brilho (após ensaio)		Retenção (%)	Brilho (antes do ensaio)		Brilho (após ensaio)		Retenção (%)
	Média Inicial	Desvio Padrão	Média Final	Desvio Padrão		Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	
S1	84,1	2,6	11,0	0,3	13,1	80,7	3,20	11,8	0,5	14,6
S2	78,6	1,4	30,7	3,3	39,1	75,6	2,30	31,2	2,9	41,3
S3	74,3	4,2	2,4	0,3	3,2	75,6	3,50	2,6	0,1	3,4
S4	44,0	2,4	22,0	1,0	50	43,1	2,70	24,1	0,5	55,9

Tabela 5.3.3 - Valores médios de brilho dos corpos-de-prova de cada revestimento, antes e após o ensaio de campo, na estação de Paula Souza. São mostrados ainda os valores de retenção de brilho ao final de cada ensaio.

	Aço Comum					Aço Patinável				
	Brilho (antes do ensaio)		Brilho (após ensaio)		Retenção (%)	Brilho (antes do ensaio)		Brilho (após ensaio)		Retenção (%)
	Média Inicial	Desvio Padrão	Média Final	Desvio Padrão		Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	
S1	84,1	2,6	24,3	2,5	28,9	80,7	3,20	26,7	2,5	33,1
S2	78,6	1,4	48,2	2,5	61,3	75,6	2,30	50,8	0,4	67,2
S3	74,3	4,2	2,4	0,1	3,2	75,6	3,50	2,5	0,15	3,3
S4	44,0	2,4	10,8	2,0	24,5	43,1	2,70	10,8	2,6	25,1

Tabela 5.3.4 - Valores médios de brilho dos corpos-de-prova de cada revestimento, antes e após o ensaio acelerado UVCON alternado com Névoa Salina. São mostrados ainda os valores de retenção de brilho ao final de cada ensaio.

	Aço Comum					Aço Patinável				
	Brilho (antes do ensaio)		Brilho (após ensaio)		Retenção (%)	Brilho (antes do ensaio)		Brilho (após ensaio)		Retenção (%)
	Média Inicial	Desvio Padrão	Média Final	Desvio Padrão		Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	
S1	84,1	2,6	33,8	6,1	40,2	80,7	3,20	24,0	3,5	29,7
S2	78,6	1,4	22,1	6,5	21,1	75,6	2,30	24,1	2,4	31,9
S3	74,3	4,2	1,8	0,2	2,4	75,6	3,50	1,9	0,1	2,5
S4	44,0	2,4	9,4	1,4	21,4	43,1	2,70	11,0	1,3	25,5

Tabela 5.3.5 - Valores médios de brilho dos corpos-de-prova de cada revestimento, antes e após o ensaio acelerado UVCON alternado com Prohesion. São mostrados ainda os valores de retenção de brilho ao final de cada ensaio.

	Aço Comum					Aço Patinável				
	Brilho (antes do ensaio)		Brilho (após ensaio)		Retenção (%)	Brilho (antes do ensaio)		Brilho (após ensaio)		Retenção (%)
	Média Inicial	Desvio Padrão	Média Final	Desvio Padrão		Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	
S1	84,1	2,6	21,7	0,8	25,8	80,7	3,20	9,9	1,6	12,3
S2	78,6	1,4	15,8	0,6	20,1	75,6	2,30	18,9	1,2	25,0
S3	74,3	4,2	1,6	0,2	2,2	75,6	3,50	1,5	0,2	2,0
S4	44,0	2,4	34,3	2,7	78,0	43,1	2,70	33,6	2,8	78,0

5.4 Ensaio executados

5.4.1 Ensaio de campo (exposição ao intemperismo)

Foram realizados três ensaios de campo, em três locais distintos: em Cubatão-SP, na COSIPA (atmosfera industrial), também em Cubatão-SP, no Alto da Serra (região de umidade elevada) em uma área pertencente à Empresa Metropolitana de Águas e Energia (EMAE) e no centro da cidade de São Paulo, próxima à estação da Luz, na sede da Empresa Paulista de Transmissão de Energia Elétrica (EPTE), na rua Paula Souza (atmosfera urbana).

- (i) Estação Alto da Serra – Nesta estação, o ensaio de campo teve início em junho/2001. Os registros fotográficos avaliados neste trabalho são de março/2002, com nove meses de exposição. Este tempo de exposição relativamente curto deve-se ao prazo para conclusão do trabalho não permitir que se avance além desta data, de modo a não comprometer tudo o que foi realizado até o momento. Os corpos-de-prova não foram retirados, entretanto, e continuam em exposição para avaliação posterior em trabalhos futuros. O mesmo ocorre com os corpos-de-prova expostos nas outras duas estações.
- (ii) Estação COSIPA – Neste local, o ensaio de campo teve início em abril/2001. Os registros fotográficos avaliados neste trabalho são de março/ 2002, com onze meses de exposição.
- (iii) Estação Paula Souza – Nesta estação, o ensaio de campo teve início em maio/2001. Os registros fotográficos avaliados neste trabalho são de março/2002, com dez meses de exposição.

A exposição dos corpos-de-prova foi realizada conforme a norma ASTM G50-76 ^[69]. Nas três estações, foram expostos 24 corpos-de-prova com revestimento, sendo 12 de aço comum e 12 de aço patinável. Destes 12 corpos-de-prova, foram utilizados três de cada sistema de revestimento, sendo dois com incisão e um sem incisão. Esta incisão tinha um comprimento pouco menor que 7 cm e foi feita verticalmente

no corpo-de-prova. Foram, ainda, expostos mais 18 corpos-de-prova sem pintura, 9 de cada aço, para caracterização dos produtos de corrosão, conforme descrito no item 5.5.

A monitoração da degradação dos sistemas de pintura foi realizada através de registro fotográfico e visualmente.

Caracterização das estações atmosféricas

Um fator muito importante para comparar os resultados obtidos, nos três locais de exposição utilizados, é a caracterização dos parâmetros atmosféricos neles encontrados. O conhecimento sobre temperatura, umidade relativa, precipitação de chuva e concentração dos principais poluentes, em cada estação de ensaio, auxilia a interpretar o desempenho relativo dos sistemas de revestimentos aplicados sobre o aço comum e o aço patinável, na medida em que fornece uma indicação da agressividade atmosférica, em cada local. Durante o período em que este trabalho foi desenvolvido, foram adquiridos equipamentos para monitoração destes parâmetros atmosféricos. Entretanto, tais equipamentos, chamados de estações meteorológicas, são importados, e o tempo transcorrido entre a solicitação de compra e sua chegada ao Brasil, foi longo. Outro fator de atraso foram problemas técnicos enfrentados para sua instalação, nos locais de ensaio. Deste modo, os dados começaram a ser obtidos destas estações meteorológicas, sobre as atmosferas de ensaio, no período final do trabalho, muito próximo ao término do prazo para sua conclusão. Assim sendo, não houve possibilidade de aproveitá-los aqui.

As três estações atmosféricas utilizadas (Alto da Serra, COSIPA e Paula Souza), no entanto, já foram caracterizadas em trabalhos anteriores ^[70,71]. Os dados são referentes a outros períodos de exposição, diferentes das datas em que os corpos-de-prova utilizados neste trabalho ficaram expostos, porém fornecem uma indicação sobre a agressividade relativa de cada uma das três atmosferas. Estes dados são reproduzidos na tabela 5.4.1, abaixo.

Tabela 5.4.1 – Dados ambientais das estações atmosféricas (média).

Estação	T (°C)	UR (%)	Precip. (mm/ano)	SO ₂ (mg/m ² d)	Cl ⁻ (mg/m ² d)	Taxa de Corrosão (µm/ano)
Alto da Serra ₁ (rural)	18,9	90,4	3660	---- ³	não disponível	---- ³
COSIPA ² (industrial)	22,7	74,2	982,0	54,2	7,87	119
Paula Souza ₂ (urbana)	19,6	75,0	1456	57,0	insignificante	15,4

1. Dados retirados da referência 71

2. Dados retirados da referência 70

3. Como os dados foram retirados de duas referências diferentes, é difícil comparar os resultados de taxa de corrosão. No boletim 57, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas [71], no entanto, são comparadas taxas de corrosão das estações Alto da Serra e Paula Souza. No Alto da Serra, a taxa de corrosão era, aproximadamente, quatro vezes superior à estação Paula Souza. Em relação à deposição de SO₂, os valores, na estação Alto da Serra, são da mesma ordem dos valores da estação Paula Souza.

OBS: Os dados ambientais da estação Alto da Serra foram coletados entre julho/1985 e agosto/1988. Os dados das estações da COSIPA e Paula Souza foram coletados por períodos de de 1 a 4 anos, com início em 1989. Os dados de temperatura, principalmente para as estações da COSIPA e Paula Souza, parecem demasiadamente baixos. Entretanto, é o que a literatura consultada apresenta.

5.4.2 Ensaio UVCON alternado com Névoa Salina

Este ensaio consistiu na exposição dos corpos-de-prova ao ensaio de Névoa Salina (ASTM B-117 [72]) alternado com o ensaio UVCON (ASTM G-53-88 [73]). Os corpos-de-prova permaneceram uma semana em cada câmara de ensaio, UVCON e Névoa Salina, num total de 170 horas em cada uma, aproximadamente. Foram utilizados três corpos-de-prova de cada sistema de revestimento, para cada um dos aços (comum e patinável), totalizando 12 corpos-de-prova de aço comum e 12 de aço patinável. Destes três espécimes, em dois foi feita uma incisão vertical e um foi colocado sem incisão, do mesmo modo descrito no item

5.4.1 para os ensaios de campo Foram também colocados dois corpos-de-prova sem pintura, um de cada aço, para caracterização dos produtos de corrosão. Ao final deste tempo, os corpos-de-prova eram transferidos manualmente de uma câmara para outra.

No ensaio UVCON, os corpos-de-prova foram expostos a ciclos de 4 horas de exposição à luz ultravioleta (8 lâmpadas UVA, 340 nm) e 4 horas de condensação de umidade, alternadamente. No ciclo de radiação ultravioleta, a temperatura de ensaio foi de $60 \pm 1^\circ \text{C}$. No ciclo de condensação, a temperatura foi de $50 \pm 1^\circ \text{C}$. O vapor de água que condensava sobre a superfície dos corpos-de-prova foi obtido com vaporização de água deionizada.

No ensaio ASTM B-117, os corpos-de-prova foram expostos a uma névoa contínua de solução 5% (P/P) de NaCl com pH na faixa de 6,5 a 7,2 e uma temperatura de $35 \pm 2^\circ \text{C}$.

O ensaio teve uma duração total de 1340 horas, aproximadamente, sendo 670 horas na câmara UVCON e 670 horas na câmara de névoa salina. Este tempo foi suficiente para a classificação dos quatro sistemas de revestimentos utilizados.

5.4.3 Ensaio UVCON alternado com Prohesion

Este ensaio foi baseado na norma ASTM D 5894-96 ^[74]. Assim como no ensaio UVCON alternado com Névoa Salina (ver item 5.4.2), foram utilizados três corpos-de-prova de cada sistema de pintura, para cada aço (comum e patinável), totalizando 12 espécimes de aço comum e 12 de aço patinável. Destes três corpos-de-prova, em dois foi feita uma incisão vertical, do mesmo modo descrito no item 5.4.1 para os ensaios de campo e um foi ensaiado sem incisão. Além dos espécimes com revestimento, foram também utilizados dois corpos-de-prova sem pintura, para caracterização dos produtos de corrosão.

O ensaio UVCON foi realizado conforme descrito no item 5.4.2. Os corpos-de-prova permaneciam por uma semana (aproximadamente 170 horas) na câmara UVCON, sendo, em seguida, transferidos manualmente para a câmara do ensaio Prohesion.

O ensaio Prohesion foi executado conforme a norma ASTM G-85-98, anexo A5 ^[75]. Os corpos-de-prova foram expostos por uma semana (aproximadamente 170 horas) a ciclos alternados de umidificação e secagem, de uma hora cada. A solução utilizada para o ciclo de umidificação era composta de 0,35% (P/P) de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e 0,05% (P/P) de NaCl. Durante o

ciclo de umidificação, a temperatura na câmara era mantida a $24 \pm 3^\circ \text{C}$ e durante o ciclo de secagem, a $35 \pm 1,5^\circ \text{C}$. Ao final de 170 horas de ensaio, os corpos-de-prova voltavam para a câmara UVCON e assim sucessivamente.

A duração total do ensaio foi de 1700 horas, sendo 850 horas na câmara UVCON e 850 horas na câmara Prohesion.

5.5 Técnicas utilizadas para caracterização dos produtos de corrosão

5.5.1 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos no laboratório de difração de raios-X do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM), no IPEN. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku, modelo DMAX-2000, utilizando radiação $\text{Cu-K}\alpha$.

As amostras foram cortadas a partir dos corpos-de-prova expostos aos ensaios de campo (seção 5.4.1) em dimensões retangulares de 1cm x 2cm. Os difratogramas foram obtidos da própria superfície das amostras, ou seja, não foi feita a raspagem dos produtos de corrosão para análise. As amostras foram retiradas de seus locais de ensaio com 1, 2, 3, 6 e 9 meses exposição. Foram retiradas duas amostras para cada um dos tempos de exposição: uma de aço comum e outra de aço patinável, para comparação dos óxidos formados sobre cada um dos aços. Estas retiradas foram realizadas em cada uma das três estações ambientais utilizadas: Alto da Serra, COSIPA e Paula Souza. Portanto, para cada tempo de exposição, foram retiradas 6 amostras (2 de cada local, uma de cada aço), perfazendo um total de 30, para os cinco períodos de exposição.

Nas amostras obtidas com os corpos-de-prova submetidos aos ensaios acelerados (UVCON alternado com Névoa Salina e UVCON alternado com Prohesion), não foi possível realizar a análise diretamente sobre a superfície corroída, pois os produtos de corrosão apresentavam-se demasiadamente soltos e quebradiços, desprendendo-se com muita facilidade do substrato metálico quando se procedia à operação de corte das amostras nas dimensões de 1cm x 2cm. Para o ensaio UVCON alternado com Névoa Salina foi necessário realizar a análise apenas do pó raspado da superfície. Já para o ensaio UVCON alternado com Prohesion, foram retiradas lascas da cobertura de óxidos, as quais não foram

moídas, e as análises foram realizadas com estas lascas. O total foi de quatro amostras, duas para o ensaio UVCON alternado com Névoa Salina e duas para o ensaio UVCON alternado com Prohesion, sendo uma de aço comum e uma de aço patinável.

5.5.2 Microscopia Raman

Os ensaios de microscopia Raman foram realizados no Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQUSP). Foi utilizado um microscópio Raman Renishaw (Sistema 3000) contendo um microscópio metalúrgico marca Olympus e um detector CCD (600x400 pixels). As amostras foram excitadas com radiação de 632,8 nm a partir de um laser He-Ne, resfriado a ar, com uma potência de 35 mW. Foi utilizada uma lente de 80x para focalizar o laser sobre as amostras.

As amostras foram obtidas a partir dos corpos-de-prova expostos nas estações climáticas da COSIPA, em Cubatão (SP), da EPTE, na rua Paula Souza, em São Paulo (SP) e do Alto da Serra, em Cubatão (SP), em uma unidade da EMAE. Elas foram retiradas destes locais com tempos determinados de exposição e, em seguida, então, cortadas em retângulos de 1,5x2,0 cm para análise no equipamento Raman. O número de amostras analisado foi também de 30, no total, exatamente como descrito no item 5.5.1 para a análise por difração de raios-X.

No caso das amostras obtidas dos corpos-de-prova expostos aos ensaios acelerados (UVCON/Névoa Salina e UVCON/Prohesion), ao contrário do que ocorreu na técnica de difração de raios-X, não houve necessidade de raspar os produtos de corrosão da superfície metálica. A técnica de microscopia Raman não tem limitações quanto às dimensões da amostra, tendo-se analisado, portanto, o óxido diretamente sobre a superfície metálica, sem necessidade de cortar os corpos-de-prova em dimensões menores. Assim como no caso da difração de raios-X, o total foi de quatro amostras, duas para o ensaio UVCON alternado com Névoa Salina e duas para o ensaio UVCON alternado com Prohesion, sendo uma de aço comum e uma de aço patinável.

5.5.3 Espectroscopia Mossbauer

O efeito Mössbauer – A descoberta de Mössbauer em 1958, pela qual ele recebeu o prêmio Nobel de Física em 1961, é que se os átomos estão firmemente ligados em sólidos, os núcleos podem emitir ou absorver raios- γ de baixa energia, sem sofrer um recuo. Convenientemente de um ponto de vista da corrosão, o efeito é mais prontamente observado no núcleo do Fe^{57} o qual está presente em $\sim 2\%$ no ferro natural.

Considerando brevemente o efeito: raios- γ de 14,4 keV, produzidos por decaimento de captura eletrônica de Co^{57} , são absorvidos ressonantemente por um espécime contendo Fe^{57} , os núcleos Mössbauer, elevando os núcleos para um estado excitado. Quase imediatamente os raios- γ são re-emitidos e os núcleos retornam a seu estado fundamental. Os níveis nucleares são influenciados pelo ambiente eletrônico dos núcleos e de modo a observar o efeito ressonante completo, a energia do raio- γ incidente é modulada usando o efeito Doppler. Na prática, a velocidade da fonte de Co^{57} é variada linearmente com o tempo, entre dois limites pré-fixados e os raios- γ , transmitidos através da amostra ou espalhados a partir de sua superfície, são contados como uma função da velocidade. Uma faixa de velocidade Doppler da fonte de $\pm 10 \text{ mm.s}^{-1}$ é suficiente para revelar todos os fenômenos de absorção do Fe^{57} .

Na geometria de transmissão, ocorrem mínimos na taxa de contagem na ressonância porque os raios- γ capturados são reemitidos em todas as direções, e assim os espectros aparecem como uma série de picos invertidos correspondendo a cada absorção ressonante. Na geometria de espalhamento, a taxa de contagem é aumentada com a ressonância. Nesta geometria, além dos raios- γ de 14,4 keV, pode-se obter um espectro Mössbauer a partir de raios-X e elétrons de conversão ^[34]. A figura 5.5.3.1 mostra a geometria de espalhamento e um exemplo de como o espectro Mössbauer aparece (pico). A figura 5.5.3.2 mostra a geometria de transmissão e um exemplo de como o espectro Mössbauer aparece.

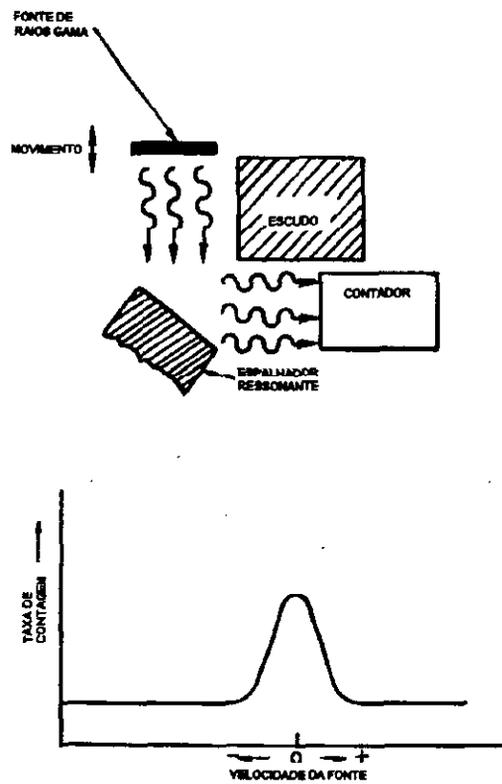


Figura 5.5.3.1 – Aparato Mössbauer: geometria de espalhamento.

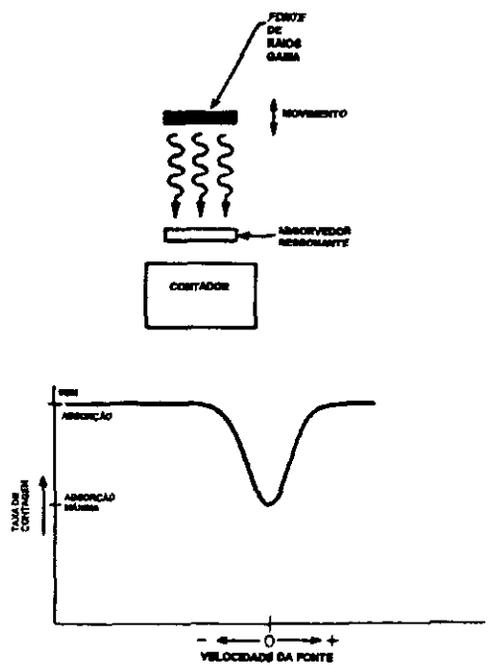


Figura 5.5.3.2 – Aparato Mössbauer: geometria de transmissão.

O esquema de funcionamento de um espectrômetro Mössbauer é o seguinte: uma fonte radioativa de Co^{57} está fixa na ponta do eixo ligado a um transdutor, o qual executa movimentos oscilatórios na direção longitudinal. Este transdutor é controlado por um dispositivo, conhecido como *drive Mössbauer*, que controla a velocidade percorrida pela fonte, sincronizado por meio de um sinal oscilante triangular fornecido por um gerador de função digital. A detecção da radiação- γ ou dos elétrons de conversão é feita através de um contador proporcional (tensão 1,8 kV). O sinal proveniente deste detector é amplificado em dois estágios por meio de um pré-amplificador, modelo 142 EG&G Ortec, e um amplificador linear modelo 816 Canberra. O componente de interesse deste sinal resultante, correspondente à energia característica do núcleo de Fe^{57} (14.4 kV), é discriminado por meio de um analisador multicanal Hamner, modelo NC-11. Após esta separação, o sinal resultante é armazenado em 512 canais através da placa de analisador multicanal ACE-MCS EG&G Ortec, acoplada a um microcomputador. O sinal de referência fornecido pelo gerador de função fornece a sincronização para a placa a fim de que ela relacione cada canal medido com o movimento da fonte radioativa colocado no transdutor. O sistema de aquisição é controlado por meio de um software chamado MCS que acompanha a placa ACE-MCS.

As amostras foram cortadas a partir dos corpos-de-prova expostos aos ensaios de campo (seção 5.4.1) em dimensões quadradas de 1,5cm x 1,5cm. As medidas foram realizadas diretamente da superfície das amostras, ou seja, não foi feita a raspagem dos produtos de corrosão para análise. Para isto, utilizou-se a geometria de espalhamento (CEMS- Conversion electron Mössbauer Spectroscopy). Assim como no caso das técnicas de difração de raios-X e microscopia Raman, as amostras foram retiradas de seus locais de ensaio com 1, 2, 3, 6 e 9 meses exposição. Foram retiradas duas amostras para cada um dos tempos de exposição: uma de aço comum e outra de aço patinável, para comparação dos óxidos formados sobre cada um dos aços. Estas retiradas foram realizadas em cada uma das três estações ambientais utilizadas: Alto da Serra, COSIPA e Paula Souza. Portanto, para cada tempo de exposição, foram retiradas 6 amostras (2 de cada local, uma de cada aço), perfazendo um total de 30.

Nas amostras obtidas com os corpos-de-prova submetidos aos ensaios acelerados (UVCON alternado com Névoa Salina e UVCON alternado com Prohesion), não foi

possível realizar a análise diretamente sobre a superfície corroída, pois os produtos de corrosão apresentavam-se demasiadamente soltos e quebradiços, desprendendo-se com muita facilidade do substrato metálico, quando se procedia a operação de corte das amostras nas dimensões de 1,5cm x 1,5cm. Então, foi necessário realizar a análise apenas do pó raspado da superfície. O total foi de quatro amostras de pós, duas provenientes do ensaio UVCON alternado com Névoa Salina e duas do ensaio UVCON alternado com Prohesion, sendo uma de aço comum e uma de aço patinável. Para esta análise dos pós raspados da superfície dos corpos-de-prova, foi utilizada a geometria de transmissão.

5.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura utilizado para a observação das amostras foi o modelo XL30 da Phillips. Foram analisadas 30 amostras, no total, provenientes dos corpos-de-prova submetidos aos ensaios de campo. Do mesmo modo descrito para as demais técnicas de caracterização dos óxidos formados, foram observadas amostras retiradas de seus locais de exposição com 1, 2, 3, 6 e 9 meses. Para cada um destes tempos de exposição, foi retirado um corpo-de-prova de aço comum e um de aço patinável. Este procedimento foi executado para os três locais de ensaio: Alto da Serra, COSIPA e Paula Souza, totalizando as 30 amostras mencionadas acima. As amostras tinham dimensões retangulares variando de 1cm x 2 cm até 3cm x 2cm. Foi feito recobrimento condutor com ouro em todas as amostras.

As amostras provenientes dos corpos-de-prova submetidos aos ensaios acelerados de corrosão (UVCON alternado com Névoa Salina e UVCON alternado com Prohesion) não foram cortadas, pois os produtos de corrosão formados estavam muito soltos e quebradiços, desprendendo-se com muita facilidade do substrato metálico, quando era realizada a operação de corte. Então, foi necessário realizar a análise de lascas da cobertura de óxidos, retiradas da superfície. O total foi de quatro amostras, duas provenientes do ensaio UVCON alternado com Névoa Salina e duas do ensaio UVCON alternado com Prohesion, sendo uma de aço comum e uma de aço patinável.

6. Resultados

6.1. Avaliação dos sistemas de revestimentos – Índice de Desempenho Global

Foi realizada uma classificação dos sistemas de revestimentos utilizados neste trabalho. Após os ensaios descritos no item 5.4, os corpos-de-prova passaram por um conjunto de avaliações, tendo como base as seguintes normas: ASTM D 610-95 ^[74], ASTM D 714-87 ^[75] e ASTM D 1654-92 ^[76]. Este método permitiu considerar as seguintes características: (a) grau de empolamento, através do tamanho e frequência de bolhas (ASTM D 610-95), (b) extensão de ferrugem sobre a superfície dos corpos-de-prova, na região da incisão, chamada de “rust through” (ASTM D 714-87) e (c) a corrosão sob o revestimento, chamada de “undercutting” (ASTM D 1654-92). Cada um destes itens forneceu uma nota para o corpo-de-prova. A soma de todas as notas gerou um índice de desempenho global, permitindo classificar os sistemas de revestimentos em ordem progressiva de proteção conferida ao substrato metálico. Um método semelhante ao aqui adotado foi anteriormente utilizado por Simpson et al ^[30] e Assis ^[67].

Em relação ao grau de empolamento da superfície, foram adotados os seguintes valores para a classificação do tamanho de bolhas: 10 para ausência de bolhas; 8 para bolhas pequenas; 6, 4 e 2 para bolhas progressivamente maiores. No caso da frequência de bolhas, foram adotados os valores 10, 8, 6 e 4, indicando variação progressiva de menor para maior frequência.

Para avaliar a extensão de ferrugem sobre a superfície dos corpos-de-prova, próximo à região da incisão, foi adotada uma escala de 0 a 10. A nota “10” foi atribuída no caso em que menos que 0,01% da região ao redor da incisão estava danificada e a nota “0” no caso em que aproximadamente 100% da região ao redor da incisão estava danificada.

A corrosão sob o revestimento (“undercutting”) foi avaliada de um modo semelhante: foi utilizada uma escala de 0 a 10, para os extremos inferior e superior, respectivamente, ou seja, 0 para o corpo-de-prova mais danificado e 10 para o mais conservado.

O método foi aplicado a corpos-de-prova de diferentes sistemas de revestimentos, submetidos ao mesmo ensaio. Trata-se de um método relativo de classificação, para um ensaio com condições específicas. Os corpos-de-prova de cada sistema de revestimento foram comparados e, então, foi atribuída a nota, para cada uma das três características avaliadas.

As tabelas 6.1.1 a 6.1.6 mostram os resultados das avaliações dos sistemas de revestimentos, após o final dos ensaios executados.

Tabela 6.1.1 – Avaliação dos sistemas de revestimentos após o ensaio de campo, na estação do Alto da Serra.

Características Avaliadas	Aço Comum				Aço Patinável			
	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4
Empolamento/Tamanho	10	8	10	8	10	10	10	8
Empolamento/Freqüência	10	8	10	6	10	10	10	8
Extensão da ferrugem	10	10	10	8	10	10	10	10
Corrosão sob revestimento	8	8	10	6	10	10	10	8
Índice de Desempenho Global	38	34	40	28	40	40	40	34

Tabela 6.1.2 – Avaliação dos sistemas de revestimentos após o ensaio de campo, na estação da COSIPA.

Características Avaliadas	Aço Comum				Aço Patinável			
	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4
Empolamento/Tamanho	10	10	10	8	10	10	10	10
Empolamento/Freqüência	10	10	10	8	10	10	10	10
Extensão da ferrugem	6	6	10	6	8	8	10	8
Corrosão sob revestimento	5	6	8	3	7	8	10	9
Índice de Desempenho Global	31	32	38	25	35	36	40	37

Tabela 6.1.3 – Avaliação dos sistemas de revestimentos após o ensaio de campo, na estação de Paula Souza.

Características Avaliadas	Aço Comum				Aço Patinável			
	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4
Empolamento/Tamanho	10	10	10	10	10	10	10	10
Empolamento/Frequência	10	10	10	10	10	10	10	10
Extensão da ferrugem	8	8	10	8	10	8	10	8
Corrosão sob revestimento	10	10	10	10	9	10	10	9
Índice de Desempenho Global	38	38	40	38	39	38	40	37

Tabela 6.1.4 – Avaliação dos sistemas de revestimentos após o ensaio acelerado UVCON alternado com Névoa Salina

Características Avaliadas	Aço Comum				Aço Patinável			
	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4
Empolamento/Tamanho	10	8	6	8	10	10	6	8
Empolamento/Frequência	10	6	8	8	10	10	8	6
Extensão da ferrugem	10	8	4	2	10	8	6	4
Corrosão sob revestimento	10	7	5	3	10	8	5	3
Índice de Desempenho Global	40	29	23	21	40	36	25	21

Tabela 6.1.5 – Avaliação dos sistemas de revestimentos após o ensaio o ensaio acelerado UVCON alternado com Prohesion

Características Avaliadas	Aço Comum				Aço Patinável			
	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4
Empolamento/Tamanho	10	10	10	10	10	10	10	10
Empolamento/Freqüência	10	10	10	10	10	10	10	10
Extensão da ferrugem	10	8	6	6	10	8	8	8
Corrosão sob revestimento	10	8	9	8	9	8	8	9
Índice de Desempenho Global	40	36	35	34	39	36	36	37

Através do índice de desempenho global obtido nas tabelas 6.1.1 a 6.1.5, realizou-se a classificação do desempenho dos quatro sistemas de revestimentos utilizados, para cada ensaio. A tabela 6.1.6 mostra estes resultados.

Tabela 6.1.6 – Ordem de classificação de desempenho dos sistemas de revestimentos utilizados neste trabalho.

Ensaio	Classificação	
	Aço Comum	Aço Patinável
Ensaio de Campo Alto da Serra	S3>S1>S2>S4	S1≈S2≈S3>S4
Ensaio de Campo COSIPA	S3>S1≈S2>S4	S3>S4≈S2≈S1
Ensaio de Campo Paula Souza	S3>S4≈S2≈S1	S3>S1≈S2>S4
UVCON + Névoa Salina	S1>S2>S3>S4	S1>S2>S3>S4
UVCON + Prohesion	S1>S2≈S3>S4	S1>S4>S3≈S2

AVALIAÇÃO VISUAL DA DEGRADAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

6.1.1 Ensaio de campo – Alto da Serra

6.1.1.1 Aço carbono patinável

A figura 6.1.1.1 mostra os corpos-de-prova, com substrato de aço patinável, dos quatro sistemas de revestimentos, após o final do ensaio, na estação do Alto da Serra.

Sistemas 1,2 e 3. Para os corpos-de-prova de aço patinável, estes três sistemas tiveram um bom desempenho. Não foram observadas bolhas, próximas à incisão e os produtos de corrosão formados eram aderentes. Em relação aos corpos-de-prova de aço comum, o sistema 2 teve desempenho ligeiramente superior sobre o substrato de aço patinável, apresentando menor quantidade de produtos de corrosão, na região da incisão, assim como o sistema 1. O sistema 3 teve excelente desempenho, tanto para o aço comum como para o patinável.

Sistema 4. Assim como nos corpos-de-prova de aço comum, para o aço patinável, o sistema 4 também obteve a pior classificação. Foi o único dos quatro sistemas a apresentar bolhas, próximas à incisão. Em relação ao aço comum, a quantidade de bolhas é menor, bem como a de produtos de corrosão, na região da incisão (a foto mostrada na figura 6.1.1.1 não mostra as bolhas com clareza, devido às suas dimensões bastante reduzidas).

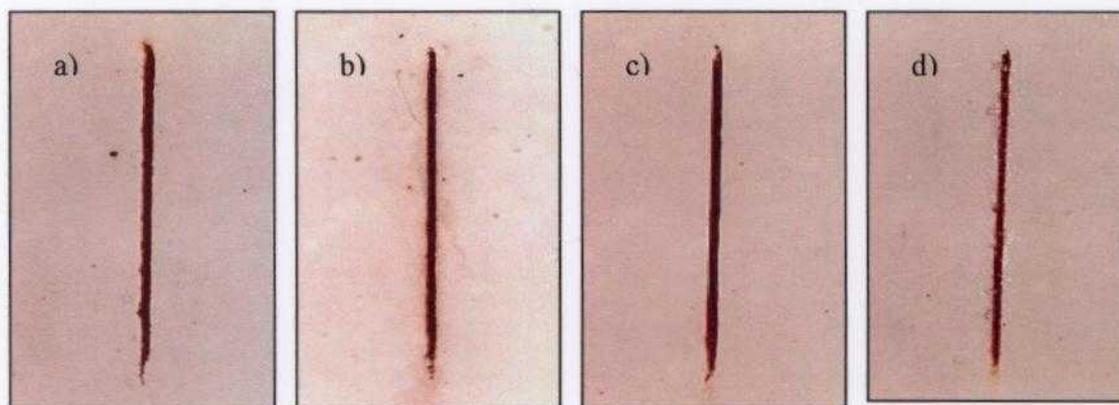


Figura 6.1.1.1 – Sistemas de revestimentos expostos na estação do Alto da Serra (aço patinável): (a) sistema 1 (alquídico); (b) sistema 2 (acrílico); (c) sistema 3 (epóxi) e (d) sistema 4 (poliuretânico). Escala:1.52

6.1.1.2 Aço carbono comum

A figura 6.1.1.2 mostra os corpos-de-prova, com substrato de aço comum, dos quatro sistemas de revestimentos, após o final do ensaio, na estação do Alto da Serra.

Sistema 1. Os corpos-de-prova deste sistema não apresentaram bolhas próximas à região da incisão. Foram observados produtos de corrosão, na incisão. Estes produtos são pouco solúveis e permaneceram aderentes. O desempenho do sistema foi bom, inferior apenas ao do sistema 3.

Sistema 2. A quantidade de produtos de corrosão formados, na região da incisão, foi maior nos corpos-de-prova do sistema 2, em relação ao sistema 1. Além disto, estes produtos apresentaram-se menos aderentes. Formaram-se bolhas de dimensões bastante reduzidas, próximas à região da incisão, o que não ocorreu nos corpos-de-prova do sistema 1 (a foto mostrada na figura 6.1.1.2 não mostra as bolhas com clareza, devido às suas dimensões bastante reduzidas).

Sistema 3. Com este sistema, foi obtido o melhor desempenho. Os produtos de corrosão formados, na região da incisão, são aderentes e estão presentes em quantidade menor do que a apresentada nos corpos-de-prova dos demais sistemas avaliados (1,2 e 4). Não foram observadas bolhas. Não houve sinais visíveis de degradação do revestimento.

Sistema 4. A degradação do revestimento nos corpos-de-prova deste sistema foi a mais severa entre os quatro avaliados. Houve formação de maior quantidade de produtos de corrosão, na região da incisão. Estes produtos mostraram-se pouco aderentes. Foram observadas muitas bolhas pequenas, próximas à incisão. O sistema 4 não apresentou um bom desempenho, tendo sido classificado em último lugar.

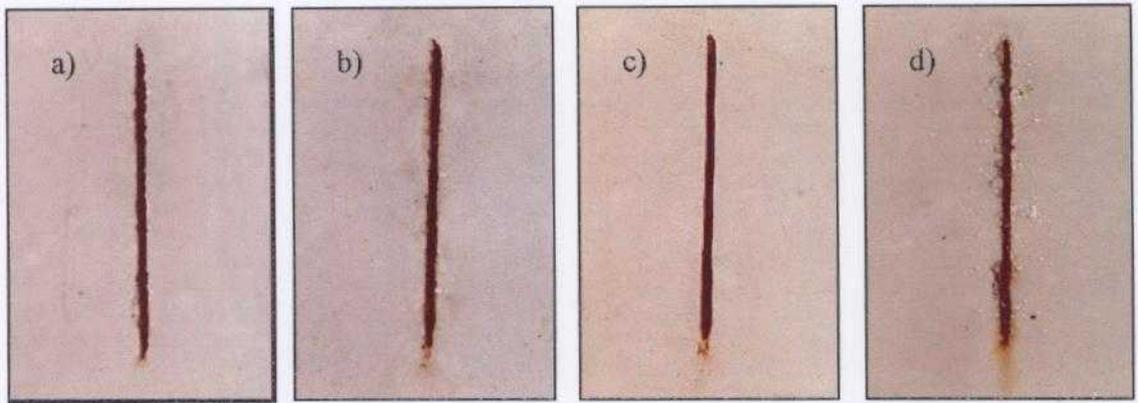


Figura 6.1.1.2 – Sistemas de revestimentos expostos na estação do Alto da Serra (aço comum): (a) sistema 1 (alquídico); (b) sistema 2 (acrílico); (c) sistema 3 (epóxi) e (d) sistema 4 (poliuretânico). Escala:1.52

6.1.2 Ensaio de campo - COSIPA

6.1.2.1 Aço carbono patinável

A figura 6.1.2.1 mostra os corpos-de-prova, com substrato de aço patinável, dos quatro sistemas de revestimentos, após o final do ensaio, na estação da COSIPA.

Sistema 1. Os corpos-de-prova deste sistema apresentaram produtos de corrosão aderentes à incisão, pouco solúveis. Não foi constatada a ocorrência de bolhas, após o final do ensaio. A degradação do revestimento não foi severa e seu desempenho foi relativamente bom.

Sistema 2. Com relação a este sistema, os corpos-de-prova apresentaram produtos de corrosão aderentes à incisão, mas também verificou-se a ocorrência de uma pequena quantidade de produtos de corrosão solúveis. Não houve formação de bolhas, próximas à região da incisão. O sistema 2 mostra uma quantidade um pouco menor de produtos de corrosão na região da incisão, em relação ao sistema 1. Seu desempenho foi ligeiramente superior ao do sistema 1.

Sistema 3. O sistema 3 não apresentou produtos de corrosão solúveis na região da incisão. Os produtos formados são aderentes à incisão e estão presentes em menor quantidade que nos corpos-de-prova dos sistemas 1 e 2. Não foi observada a presença de bolhas. Este sistema foi o que apresentou melhor desempenho, não tendo mostrado sinais visíveis de degradação.

Sistema 4. Os corpos-de-prova do sistema 4 mostraram pouca formação de produtos de corrosão, na região da incisão. Visualmente, apresentaram poucos sinais de degradação: não ocorreram bolhas e os produtos de corrosão ocuparam menor volume que nos corpos-de-prova do sistema 1. Seu desempenho foi semelhante ao do sistema 2. Apenas o sistema 3 obteve um desempenho superior ao do sistema 4.

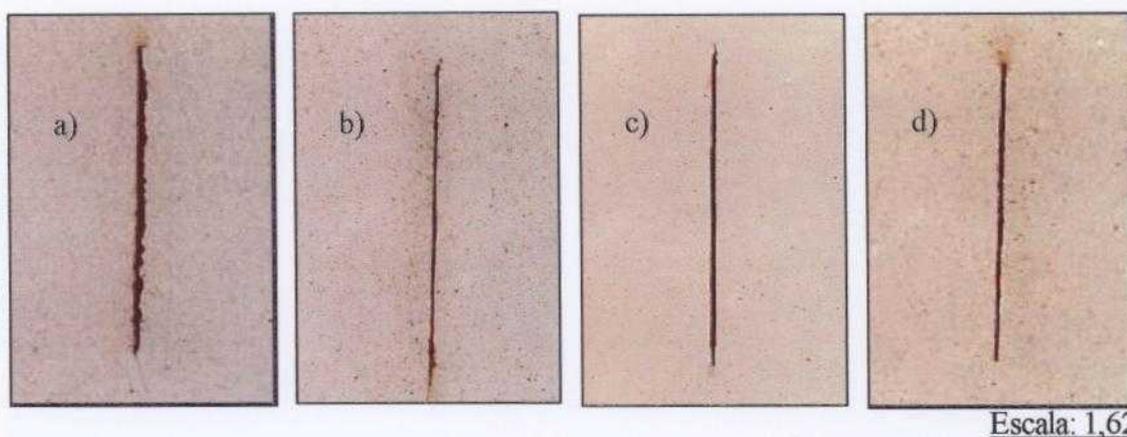


Figura 6.1.2.1 – Sistemas de revestimentos expostos na estação da COSIPA (aço patinável): (a) sistema 1 (alquídico); (b) sistema 2 (acrílico); (c) sistema 3 (epóxi) e (d) sistema 4 (poliuretânico).

6.1.2.2 Aço carbono comum

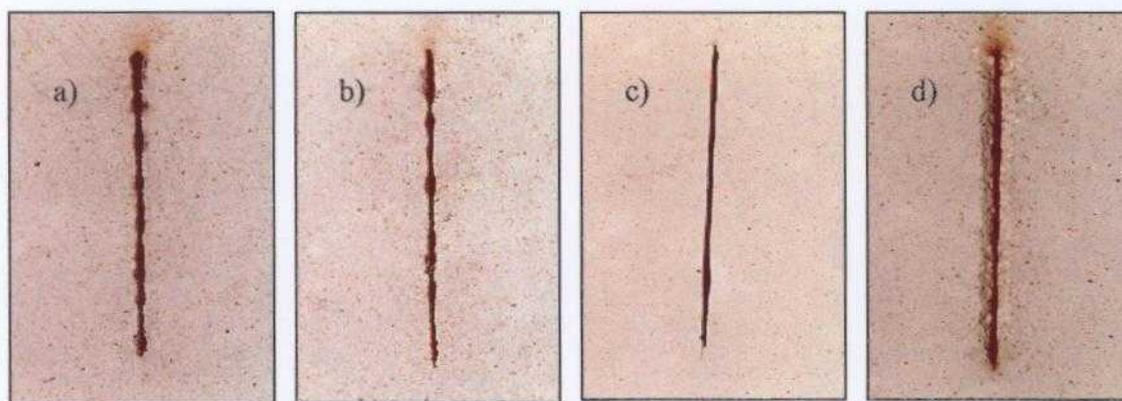
A figura 6.1.2.2 mostra os corpos-de-prova, com substrato de aço comum, dos quatro sistemas de revestimentos, após o final do ensaio, na estação da COSIPA.

Sistema 1. Os corpos-de-prova apresentaram produtos de corrosão solúveis e menos aderentes do que os corpos-de-prova de aço patinável. A quantidade de produtos de corrosão formados também foi maior para o aço comum. Não foi constatada a ocorrência de bolhas ao final do ensaio. O sistema 1 obteve o segundo pior desempenho entre os quatro sistemas avaliados, para o substrato de aço comum.

Sistema 2. Para o sistema 2, os corpos-de-prova apresentaram produtos de corrosão aderentes à incisão e uma incidência menor de produtos de corrosão solúveis, em relação ao sistema 1. Ao final do ensaio, não se constatou a presença de bolhas, próximas à região da incisão. Comparativamente aos corpos-de-prova de aço carbono patinável, pintados com o mesmo sistema, os de aço carbono comum apresentaram quantidade maior de produtos de corrosão na região da incisão.

Sistema 3. Assim como para os corpos-de-prova de aço patinável, no substrato de aço comum, o sistema 3 apresentou excelente desempenho, o melhor entre os quatro sistemas avaliados. A quantidade de produtos de corrosão na região da incisão foi pequena. Além disto, estes produtos mostraram-se aderentes e pouco solúveis. Não houve formação de bolhas. O sistema não apresentou sinais visíveis de degradação.

Sistema 4. As amostras do sistema 4 apresentaram uma elevada concentração de produtos de corrosão, na região da incisão. Foi constatada a presença de pequenas bolhas, na região da incisão. O sistema 4 foi o que apresentou o pior desempenho entre os quatro sistemas avaliados, para o aço comum. Em comparação com os corpos-de-prova de aço carbono patinável, os de aço comum mostraram quantidade superior de produtos de corrosão, penetrando sob o revestimento, mostrando elevação da camada de tinta, em toda a região da incisão.



Escala: 1,62

Figura 6.1.2.2 – Sistemas de revestimentos expostos na estação da COSIPA (aço comum): (a) sistema 1 (alquídico); (b) sistema 2 (acrílico); (c) sistema 3 (epóxi) e (d) sistema 4 (poliuretânico).

6.1.3. Ensaio de campo - Paula Souza

A figura 6.1.3.1.1 mostra os corpos-de-prova, com substrato de aço patinável, dos quatro sistemas de revestimentos, após o final do ensaio, na estação Paula Souza.

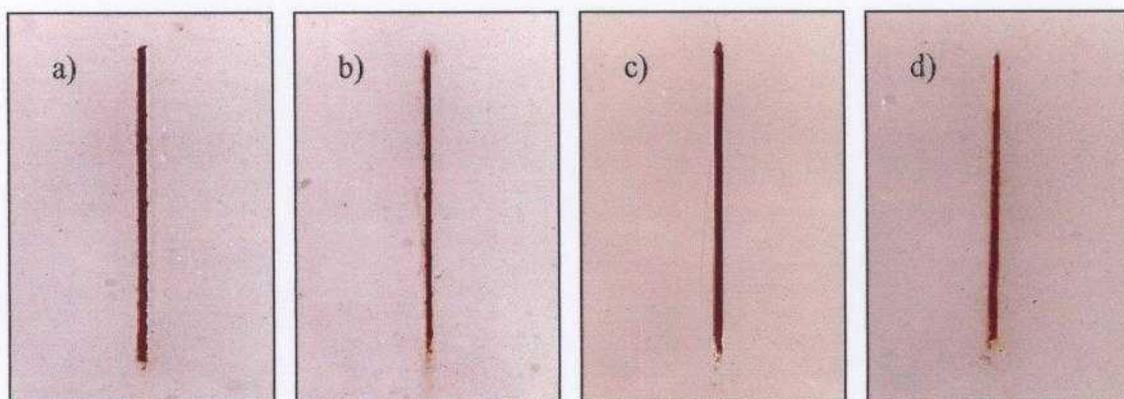
6.1.3.1 Aço carbono patinável

Sistema 1. Os corpos-de-prova deste sistema apresentaram produtos de corrosão aderentes à incisão, pouco solúveis. Não foi constatada a ocorrência de bolhas, após o final do ensaio. A degradação do revestimento não foi severa e seu desempenho foi bom. Apenas o sistema 3 apresentou um pouco menos de produtos de corrosão e foi melhor classificado que o sistema 1. A distinção entre os quatro revestimentos, entretanto, foi bastante sutil. No geral, a degradação não foi severa para nenhum dos quatro revestimentos.

Sistema 2. Com relação a este sistema, os corpos-de-prova apresentaram produtos de corrosão aderentes à incisão e pouco solúveis. Não houve formação de bolhas, próximas à região da incisão. O sistema 2 mostra uma quantidade um pouco maior de produtos de corrosão na região da incisão, em relação ao sistema 1. Seu desempenho foi ligeiramente inferior ao do sistema 1. Esta distinção, no entanto, é bastante sutil e não é possível afirmar que um sistema tenha sido melhor que o outro, na atmosfera da estação de Paula Souza.

Sistema 3. O sistema 3 não apresentou produtos de corrosão solúveis na região da incisão. Os produtos formados foram aderentes à incisão e em menor quantidade que nos corpos-de-prova dos sistemas 1 e 2. Não foi observada a presença de bolhas. Este sistema foi o que apresentou melhor desempenho, não tendo mostrado sinais visíveis de degradação. No entanto, esta distinção é sutil e não demonstra uma superioridade significativa, na atmosfera da estação de Paula Souza.

Sistema 4. Os corpos-de-prova do sistema 4 mostraram pouca formação de produtos de corrosão, na região da incisão. Visualmente, apresentam poucos sinais de degradação: sem bolhas e o desempenho foi semelhante ao dos sistemas 1 e 2. O sistema 3 obteve um desempenho superior ao do sistema 4, em relação à quantidade de produtos de corrosão formados.



Escala: 1.65

Figura 6.1.3.1.1 – Sistemas de revestimentos expostos na estação Paula Souza (aço patinável): (a) sistema 1 (alquídico); (b) sistema 2 (acrílico); (c) sistema 3 (epóxi) e (d) sistema 4 (poliuretânico).

6.1.3.2 Aço carbono comum

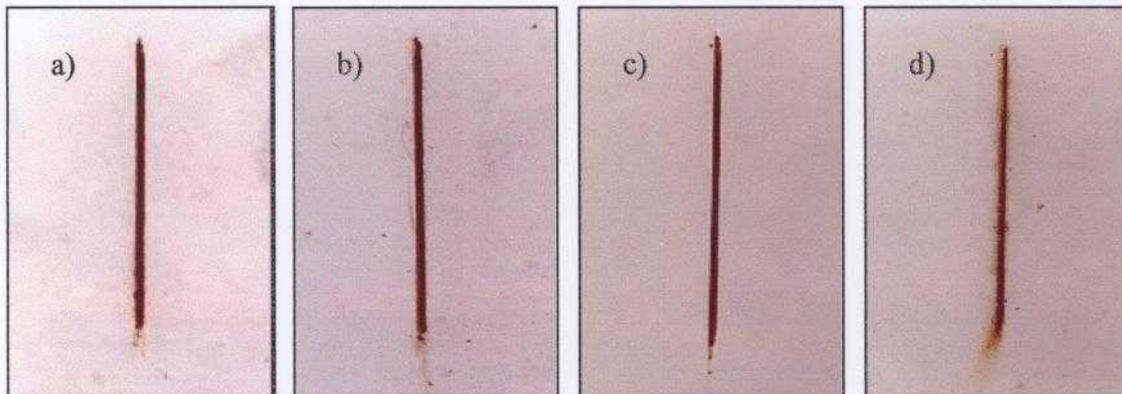
A figura 6.1.3.2.1 mostra os corpos-de-prova, com substrato de aço comum, dos quatro sistemas de revestimentos, após o final do ensaio, na estação Paula Souza.

Sistema 1. Os corpos-de-prova apresentaram produtos de corrosão pouco solúveis e aderentes, assim como os corpos-de-prova de aço patinável. Não foi constatada a ocorrência de bolhas ao final do ensaio. O sistema 1 teve um bom desempenho na atmosfera da estação de Paula Souza. Os sistemas 2 e 4 tiveram desempenho muito semelhante, como será comentado a seguir. Apenas os corpos-de-prova do sistema 3 apresentaram um desempenho melhor, tendo menor quantidade de produtos de corrosão, na região da incisão.

Sistema 2. Para o sistema 2, os corpos-de-prova apresentaram produtos de corrosão aderentes à incisão e poucos produtos de corrosão solúveis, assim como o sistema 1. Ao final do ensaio, não se constatou a presença de bolhas, próximas à região da incisão. Comparativamente aos corpos-de-prova de aço carbono patinável, pintados com o mesmo sistema, os de aço carbono comum não apresentaram diferenças perceptíveis de desempenho, na atmosfera da estação de Paula Souza.

Sistema 3. Assim como para os corpos-de-prova de aço patinável, no substrato de aço comum, o sistema 3 apresentou excelente desempenho, o melhor entre os quatro sistemas avaliados. A quantidade produtos de corrosão na região da incisão é pequena. Além disso, estes produtos mostraram-se aderentes e pouco solúveis. Não houve formação de bolhas. O sistema não apresentou sinais visíveis de degradação.

Sistema 4. As amostras do sistema 4 apresentaram uma pequena quantidade de produtos de corrosão, na incisão. Não foi constatada a presença de pequenas bolhas, na região da incisão. O sistema 4 apresentou desempenho equivalente ao dos sistemas 1 e 2, para o aço comum. Em comparação com os corpos-de-prova de aço carbono patinável, os de aço comum mostram quantidade ligeiramente superior de produtos de corrosão, penetrando sob o revestimento. Entretanto, esta diferença é bastante sutil e não permite afirmar que o desempenho do revestimento sobre o substrato de aço patinável é superior ao do aço comum, na atmosfera da estação de Paula Souza.



Escala: 1.65

Figura 6.1.3.2.1 – Sistemas de revestimentos expostos na estação Paula Souza (aço comum): (a) sistema 1 (alquídico); (b) sistema 2 (acrílico); (c) sistema 3 (epóxi) e (d) sistema 4 (poliuretânico).

6.1.4 Ensaio UVCON alternado com Névoa Salina

6.1.4.1 Aço carbono patinável

Sistema 1. Os corpos-de-prova deste sistema apresentaram produtos de corrosão aderentes à incisão, não se verificou a presença de produtos de corrosão solúveis. Não foi constatada a ocorrência de bolhas após o final do ensaio. O sistema apresentou boa resistência às condições de corrosividade impostas pelo ensaio. A evolução do processo de degradação do sistema é mostrada na figura 6.1.4.1.1. Pode-se observar uma diferença muito pequena entre as condições do corpo-de-prova ao final do ensaio (após ter sido exposto por mais de 1370 horas, sendo 676 horas de ensaio UVCON e 676 horas de Névoa Salina) e após o primeiro ciclo (168 horas de UVCON + 168 horas de Névoa Salina). O sistema 1 (alquídico) foi o que apresentou o melhor desempenho, para o ensaio UVCON alternado com Névoa Salina, entre os quatro sistemas avaliados.

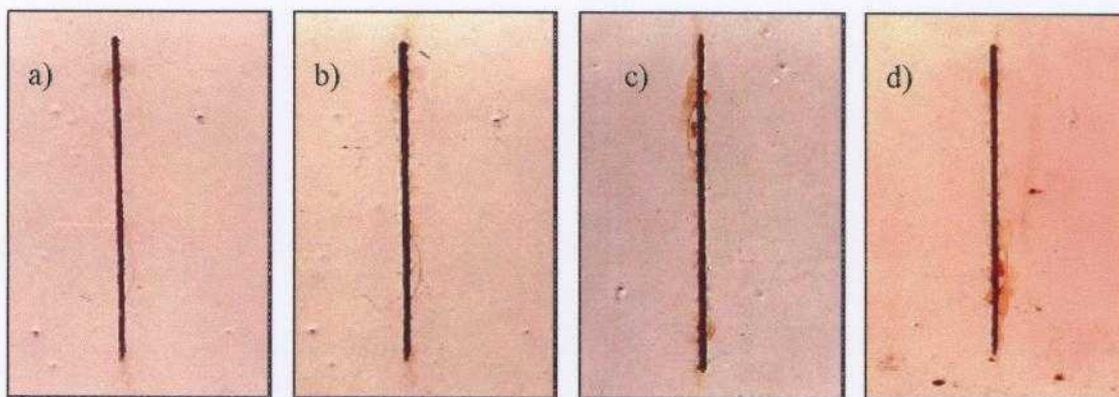


Figura 6.1.4.1.1 – Corpos-de-prova do sistema 1 (alquídico) após: (a) 168h UVCON +168h Névoa Salina, (b) 336h UVCON + 336h Névoa Salina, (c) 504h UVCON + 504h Névoa Salina, (d) 676h UVCON +676h Névoa Salina. Escala: 1.38

Sistema 2. Com relação a este sistema, os corpos-de-prova apresentaram produtos de corrosão aderentes à incisão, mas também verificou-se a ocorrência de uma pequena quantidade de produtos de corrosão solúveis. Verificou-se ainda a formação de bolhas no revestimento, próximas ao local da incisão, ao final do ensaio. Comparativamente aos demais sistemas, o sistema 2, assim como o sistema 1, apresentou boa resistência à atmosfera de ensaio, tendo suportado até 1000 horas de exposição sem apresentar bolhas.

Apenas no último ciclo de ensaio foi possível diferenciá-lo do sistema 1. A figura 6.1.4.1.2 mostra a evolução do processo de degradação do sistema 2.

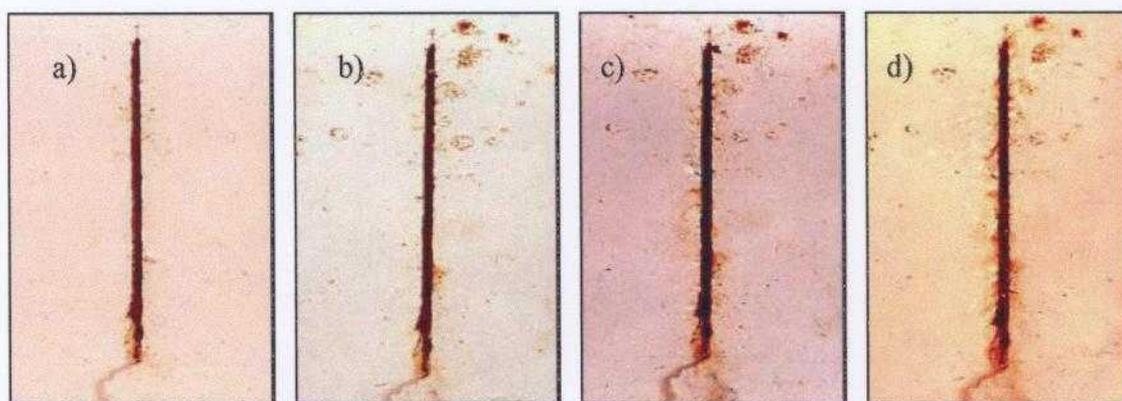


Figura 6.1.4.1.2 - Corpos-de-prova do sistema 2 (acrílico) após: (a) 168h UVCON +168h Névoa Salina, (b) 336h UVCON + 336h Névoa Salina, (c) 504h UVCON + 504h Névoa Salina, (d) 676h UVCON +676h Névoa Salina. Escala: 1.38

Sistema 3. O sistema 3 apresentou produtos de corrosão solúveis na região da incisão, além de produtos de corrosão aderentes em alguns pontos. A ocorrência dos produtos de corrosão solúveis foi mais rápida e maior que no caso do sistema 2. Após o primeiro ciclo de ensaio já era bastante visível. Ao final do ensaio, os corpos-de-prova deste sistema apresentaram bolhas (a foto não mostra as bolhas com a devida clareza). O processo de degradação evoluiu conforme mostrado na figura 6.1.4.1.3.

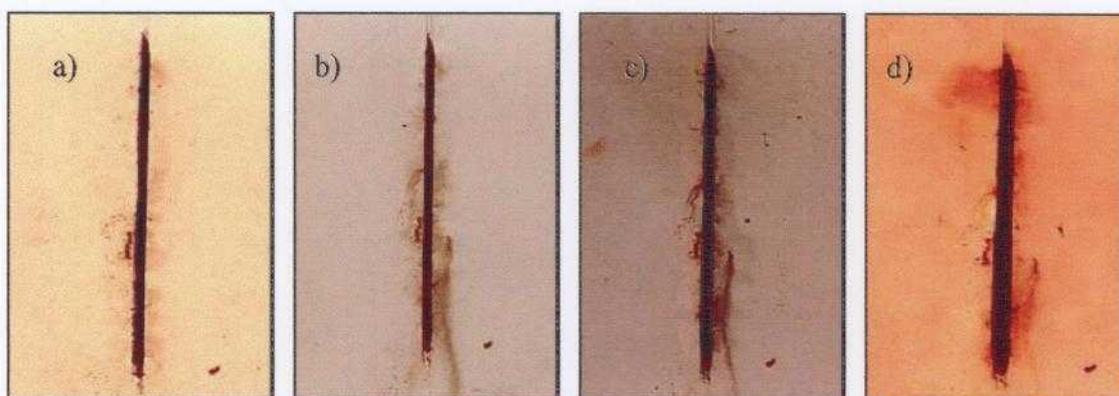


Figura 6.1.4.1.3 - Corpos-de-prova do sistema 3 (epóxi) após: (a) 168h UVCON +168h Névoa Salina, (b) 336h UVCON + 336h Névoa Salina, (c) 504h UVCON + 504h Névoa Salina, (d) 676h UVCON +676h Névoa Salina. Escala: 1.38

Sistema 4. Os corpos-de-prova do sistema 4 foram severamente deterioradas pelas condições de agressividade do ensaio. Apresentaram a maior incidência de corrosão filiforme, sob o revestimento, e de produtos de corrosão solúveis, ao final do ensaio. O sistema teve o pior desempenho frente às condições de ensaio entre os quatro avaliados. A figura 6.1.4.1.4 mostra a evolução de seu processo de degradação.

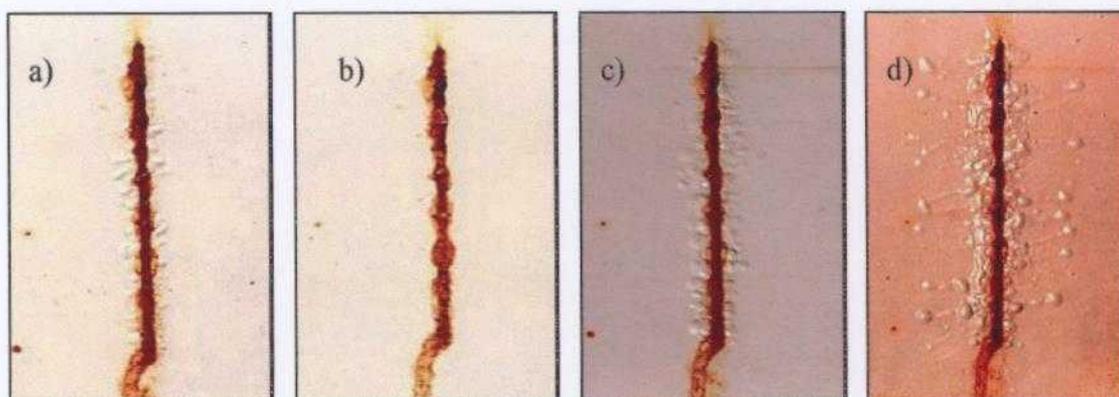


Figura 6.1.4.1.4 - Corpos-de-prova do sistema 4 (poliuretânico) após: (a) 168h UVCON +168h Névoa Salina, (b) 336h UVCON + 336h Névoa Salina, (c) 504h UVCON + 504h Névoa Salina, (d) 676h UVCON +676h Névoa Salina. Escala: 1.38

6.1.4.2 Aço carbono comum

Sistema 1. Os corpos-de-prova apresentaram produtos de corrosão aderentes à incisão e também uma pequena incidência de produtos solúveis de corrosão. Não foi constatada a ocorrência de bolhas ao final do ensaio. O sistema apresentou boa resistência às condições de agressividade impostas pelo ensaio. Assim como no caso do aço carbono patinável, o sistema 1 foi o de melhor desempenho entre os quatro sistemas avaliados. A única diferença verificada entre as amostras de aço carbono patinável e aço carbono comum, pintadas com o sistema 1, foi a presença ligeiramente maior de produtos de corrosão solúveis no caso do aço carbono comum. A figura 6.1.4.2.1 mostra a evolução do processo de degradação para o sistema 1.

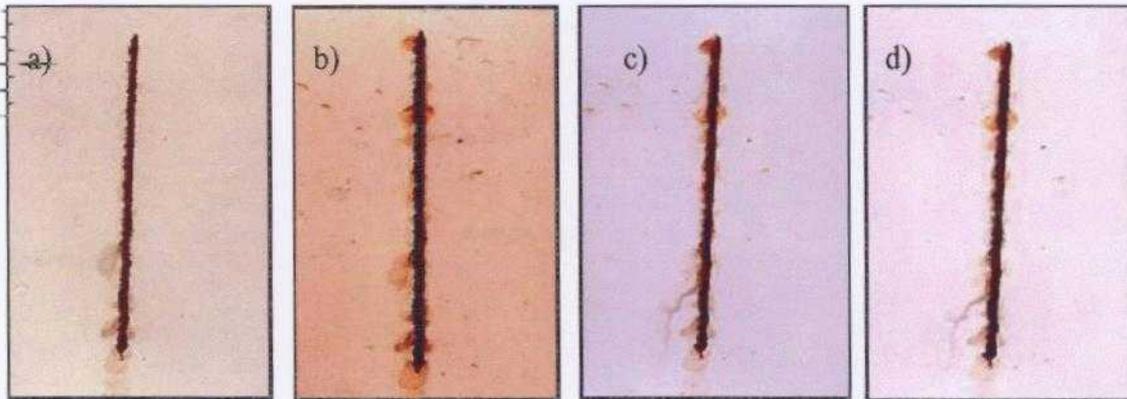


Figura 6.1.4.2.1 – Corpos-de-prova do sistema 1 (alquídico) após: (a) 168h UVCON +168h Névoa Salina, (b) 336h UVCON + 336h Névoa Salina, (c) 504h UVCON + 504h Névoa Salina, (d) 676h UVCON +676h Névoa Salina. Escala: 1.38

Sistema 2. Os corpos-de-prova do sistema 2 apresentaram produtos de corrosão aderentes à incisão e uma incidência maior de produtos de corrosão solúveis em relação ao sistema 1. Ao final do ensaio, constatou-se a presença de muitas bolhas pequenas próximas à região da incisão. Comparativamente às amostras de aço carbono patinável pintadas com o mesmo sistema, as amostras de aço carbono comum apresentaram um número de bolhas mais elevado ao final do ensaio. O sistema 2 não apresentou uma boa resistência às condições de ensaio. A evolução do processo de degradação do sistema 2 está mostrada na figura 6.1.4.2.2.

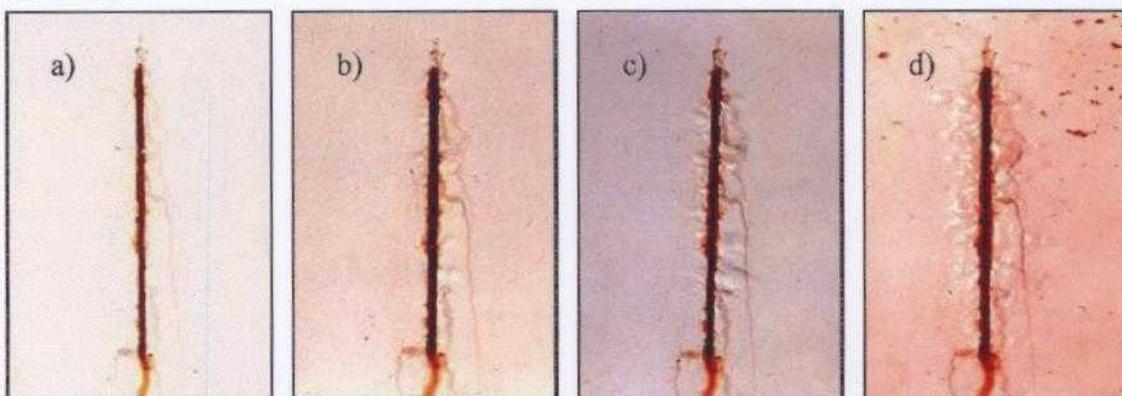


Figura 6.1.4.2.2 - Corpos-de-prova do sistema 2 (acrílico) após: (a) 168h UVCON +168h Névoa Salina, (b) 336h UVCON + 336h Névoa Salina, (c) 504h UVCON + 504h Névoa Salina, (d) 676h UVCON +676h Névoa Salina. Escala: 1.38

Sistema 3. A presença de produtos de corrosão solúveis e aderentes foi mais intensa nos corpos-de-prova do sistema 3 do que nos dos sistemas 1 e 2. Logo ao final do primeiro ciclo de ensaio já se pôde observar uma diferença acentuada. Também ocorreu a formação de bolhas, bem maiores que as bolhas formadas nas amostras do sistema 2. Ao final do ensaio, o revestimento estava seriamente comprometido, com uma concentração elevada de produtos de corrosão e bolhas grandes, próximas à região da incisão. Na figura 6.1.4.2.3, as bolhas são melhor visualizadas na terceira foto, correspondente ao tempo de ensaio de 1000 horas. As amostras de aço carbono patinável, pintadas com o sistema 3, também não foram resistentes às condições do ensaio. Entretanto, as amostras de aço carbono comum apresentaram um número maior de bolhas e uma concentração de produtos de corrosão mais elevada, tendo sido mais afetadas pela atmosfera agressiva do ensaio. A evolução do processo de degradação do sistema 3, para as amostras de aço carbono comum, é mostrada na figura 6.1.4.2.3.

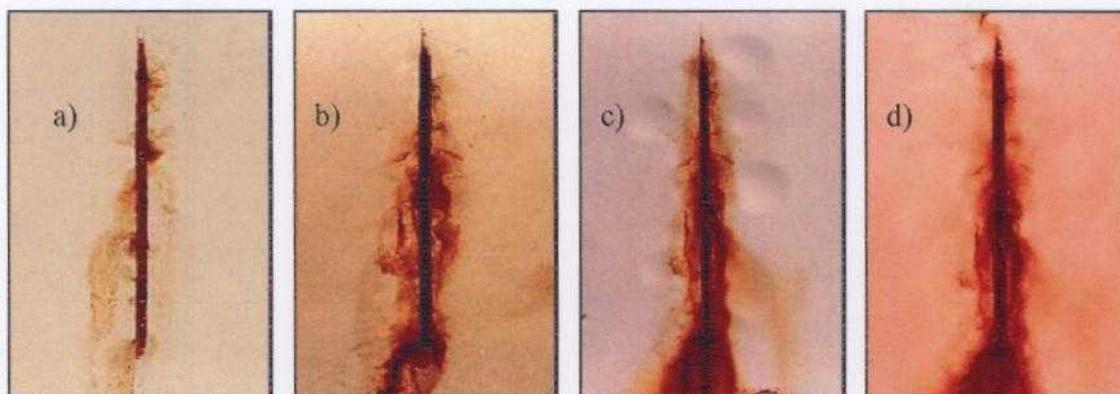


Figura 6.1.4.2.3 - Corpos-de-prova do sistema 3 (epóxi) após: (a) 168h UVCON +168h Névoa Salina, (b) 336h UVCON + 336h Névoa Salina, (c) 504h UVCON + 504h Névoa Salina, (d) 676h UVCON +676h Névoa Salina. Escala: 1.38

Sistema 4. Os corpos-de-prova do sistema 4 apresentaram uma elevada concentração de produtos de corrosão solúveis ou pouco aderentes, na região da incisão. Não foi constatada a presença de bolhas ou de corrosão filiforme, ao final do ensaio. O sistema 4 foi o que

apresentou o pior desempenho, num tempo mais curto de exposição, em relação aos sistemas 1, 2 e 3, assim como ocorreu com as amostras de aço carbono patinável. Em comparação com os corpos-de-prova de aço carbono patinável, os de aço carbono comum não apresentaram corrosão filiforme, mas, por outro lado, houve uma concentração de produtos de corrosão bastante superior. A evolução do processo de degradação do sistema 4, para os corpos-de-prova de aço carbono comum, é mostrada na figura 6.1.4.2.4.

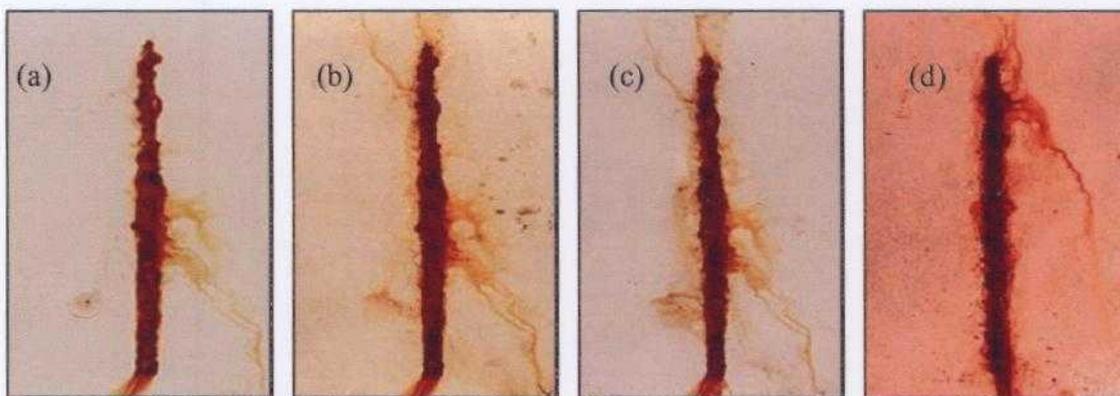


Figura 6.1.4.2.4 - Corpos-de-prova do sistema 4 (poliuretânico) após: (a) 168h UVCON +168h Névoa Salina, (b) 336h UVCON + 336h Névoa Salina, (c) 504h UVCON + 504h Névoa Salina, (d) 676h UVCON +676h Névoa Salina. Escala: 1.38

6.1.5. Ensaio UVCON alternado com Prohesion

6.1.5.1. Aço carbono patinável

Sistema 1. Os corpos-de-prova deste sistema apresentaram produtos de corrosão aderentes à incisão, com poucos produtos de corrosão solúveis. Não foi constatada a ocorrência de bolhas após o final do ensaio. A quantidade de produtos de corrosão, na região da incisão, teve um aumento sutil para tempos maiores de ensaio. O sistema apresentou boa resistência às condições de corrosividade impostas pelo ensaio. A evolução de seu processo de degradação é mostrada na figura 6.1.5.1.1

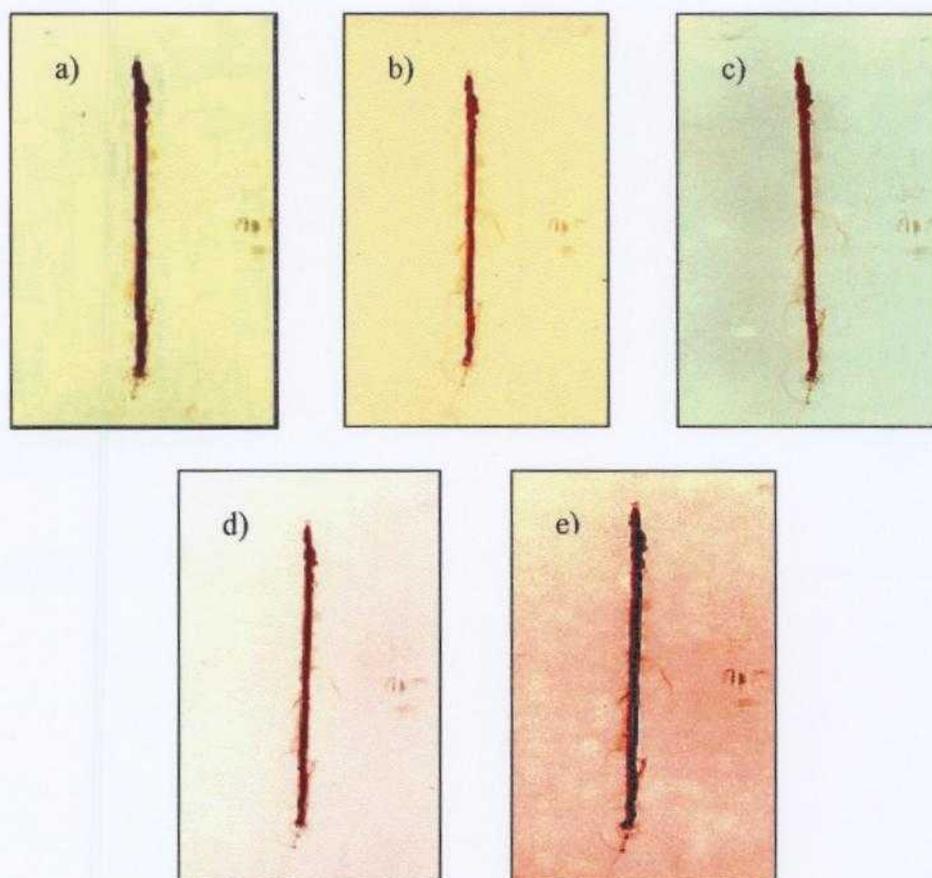
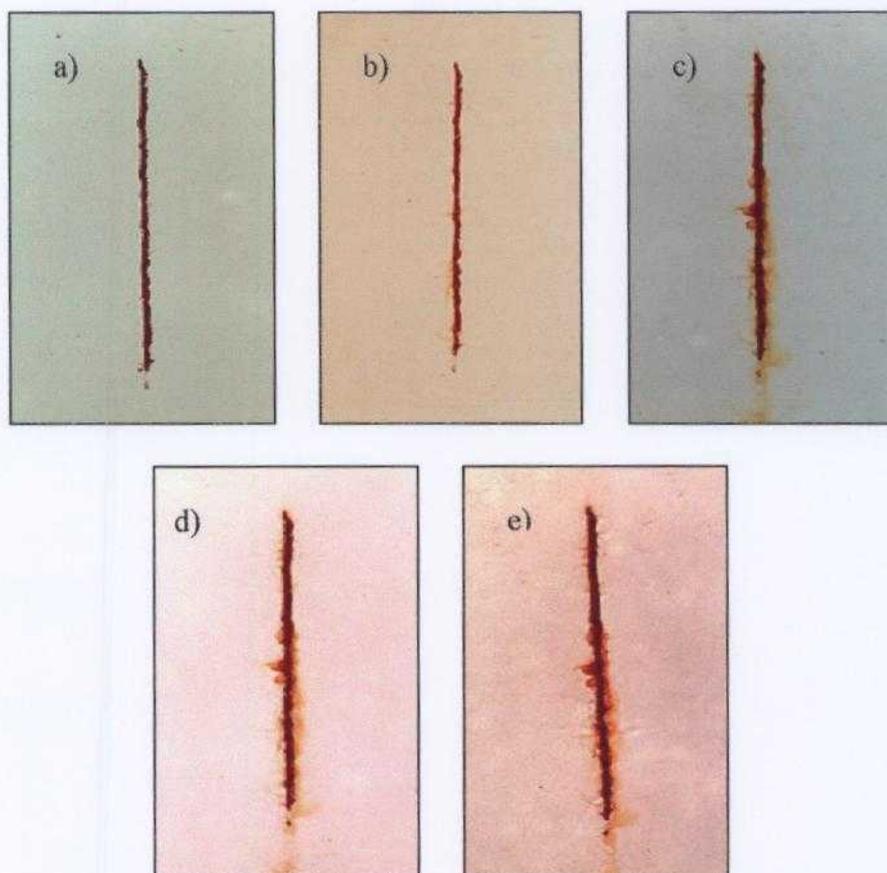


Figura 6.1.5.1.1 – Corpos-de-prova do sistema 1 (alquídico) após: (a) 168h UVCON +168h Prohesion, (b) 336h UVCON + 336h Prohesion, (c) 504h UVCON + 504h Prohesion, (d) 676h UVCON +676h Prohesion, (e) 844h UVCON + 844h Prohesion

Sistema 2. Com relação a este sistema, os corpos-de-prova apresentaram produtos de corrosão menos aderentes à incisão, que os do sistema 1. Verificou-se a ocorrência de produtos de corrosão solúveis. Não foram observadas bolhas no revestimento, próximas ao local da incisão, até o tempo de 1700 horas de ensaio. O sistema 2 apresentou menor resistência à atmosfera de ensaio que o sistema 1. A figura 6.1.5.1.2 mostra a evolução do processo de degradação do sistema 2.

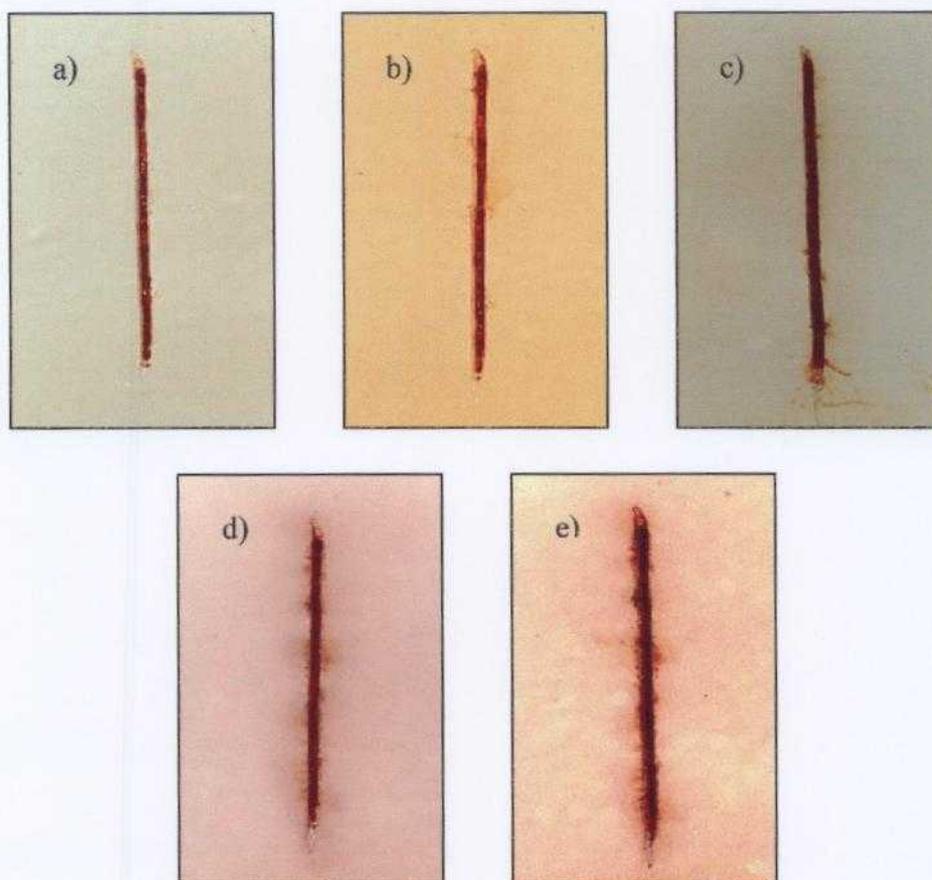


Escala: 1.65

Figura 6.1.5.1.2 – Corpos-de-prova do sistema 2 (acrílico) após: (a) 168h UVCON + 168h Prohesion, (b) 336h UVCON + 336h Prohesion, (c) 504h UVCON + 504h Prohesion, (d) 676h UVCON + 676h Prohesion, (e) 844h UVCON + 844h Prohesion.

Sistema 3. O sistema 3 apresentou produtos de corrosão menos aderentes que os do sistema 1, na região da incisão. Além disto, estes apresentaram-se mais solúveis que os formados nos corpos-de-prova do sistema 1. Em relação ao sistema 2, a quantidade de produtos de corrosão solúveis é maior. Após o tempo de 1700 horas de ensaio, a quantidade produtos de

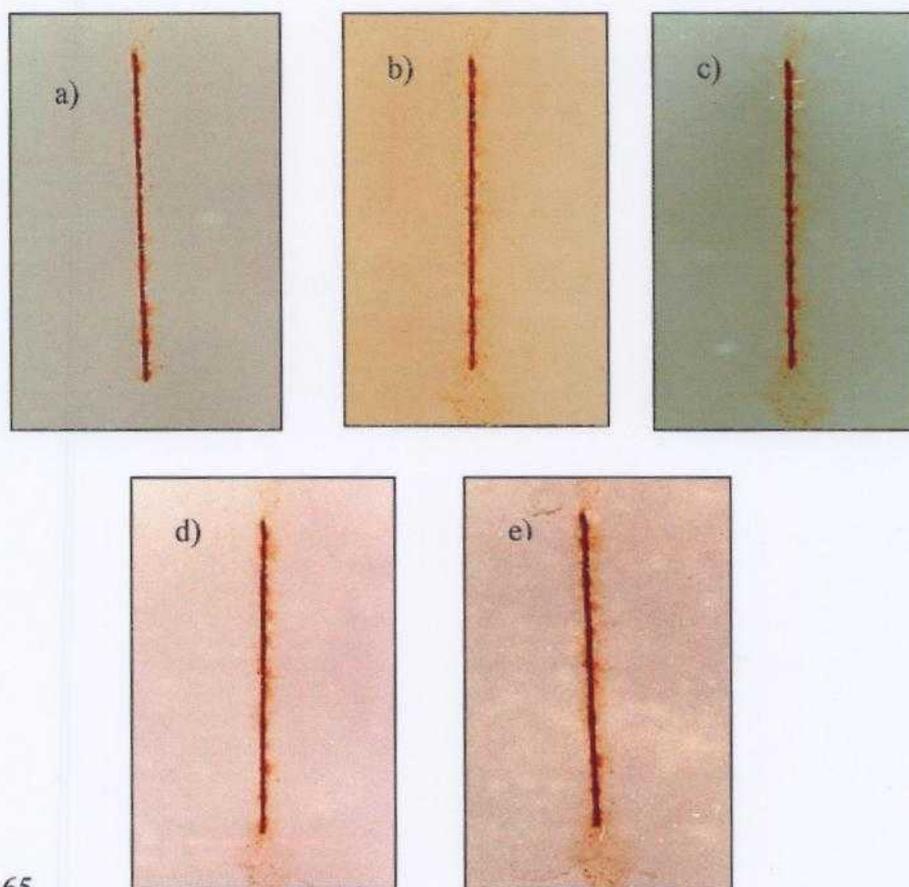
corrosão na região da incisão era maior que no caso dos sistemas 1 e 2. Após o final do ensaio, os corpos-de-prova deste sistema não apresentaram bolhas. O processo de degradação evoluiu conforme mostrado na figura 6.1.5.1.3.



Escala: 1.65

Figura 6.1.5.1.3 – Corpos-de-prova do sistema 3 (epóxi) após: (a) 168h UVCON +168h Prohesion, (b) 336h UVCON + 336h Prohesion, (c) 504h UVCON + 504h Prohesion, (d) 676h UVCON +676h Prohesion, (e) 844h UVCON + 844h Prohesion.

Sistema 4. Os corpos-de-prova do sistema 4 foram pouco deteriorados pelas condições de agressividade do ensaio. Apresentaram produtos de corrosão solúveis, na região da incisão, equivalente aos corpos-de-prova do sistema 2. Até o período de 1700 horas de ensaio, não foi verificada a ocorrência de bolhas. O desempenho do sistema, frente às condições de ensaio, foi ligeiramente melhor que o dos sistemas 2 e 3. A figura 6.1.5.1.4 mostra a evolução de seu processo de degradação.

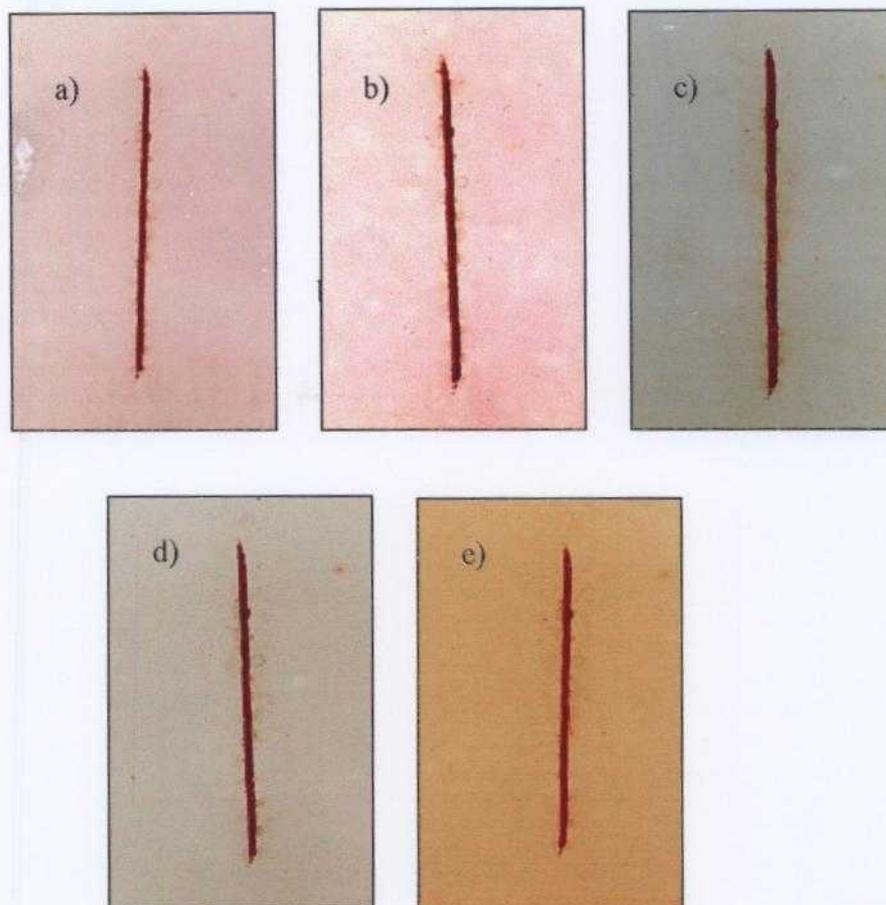


Escala: 1.65

Figura 6.1.5.1.4 – Corpos-de-prova do sistema 4 (poliuretânico) após: (a) 168h UVCON +168h Prohesion, (b) 336h UVCON + 336h Prohesion, (c) 504h UVCON + 504h Prohesion, (d) 676h UVCON +676h Prohesion, (e) 844h UVCON + 844h Prohesion.

6.1.5.2. Aço carbono comum

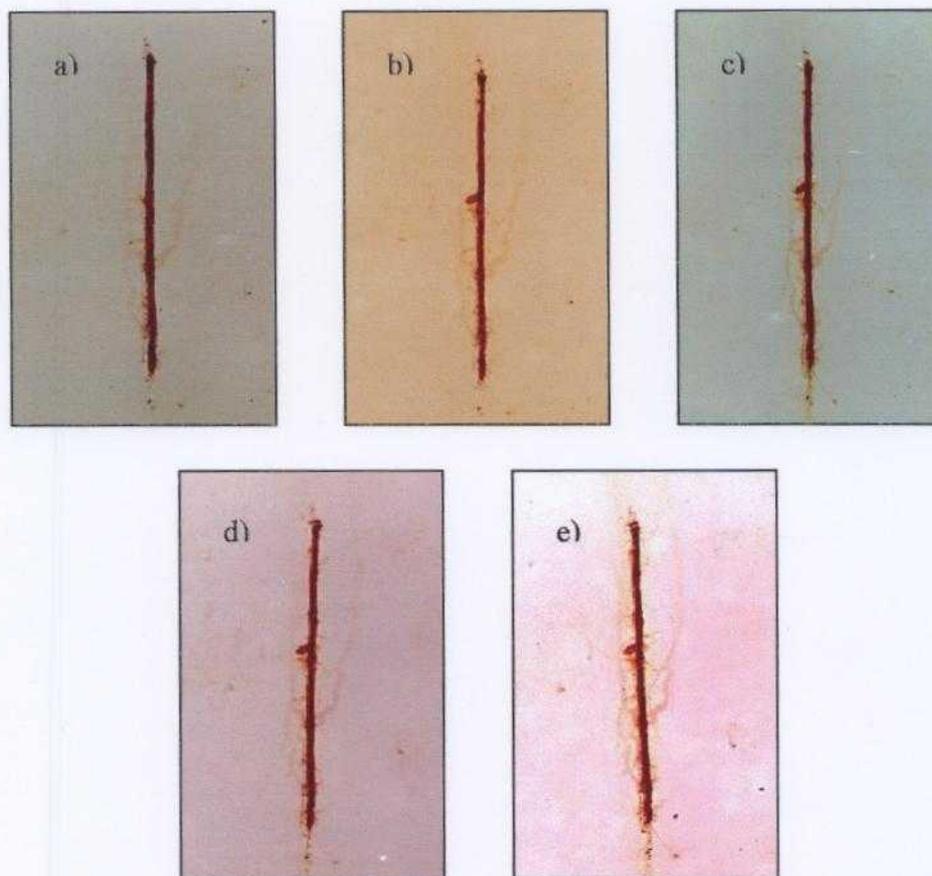
Sistema 1. Os corpos-de-prova apresentaram produtos de corrosão aderentes à incisão e também uma pequena incidência de produtos solúveis de corrosão. Não foi constatada a ocorrência de bolhas, até o período de 1700 horas de ensaio. O sistema apresentou boa resistência às condições de agressividade impostas pelo ensaio, assim como no caso do aço carbono patinável. A figura 6.1.5.2.1 mostra a evolução do processo de degradação para o sistema 1.



Escala: 1.65

Figura 6.1.5.2.1 – Corpos-de-prova do sistema 1 (alquídico) após: (a) 168h UVCON +168h Prohesion, (b) 336h UVCON + 336h Prohesion, (c) 504h UVCON + 504h Prohesion, (d) 676h UVCON +676h Prohesion, (e) 844h UVCON + 844h Prohesion.

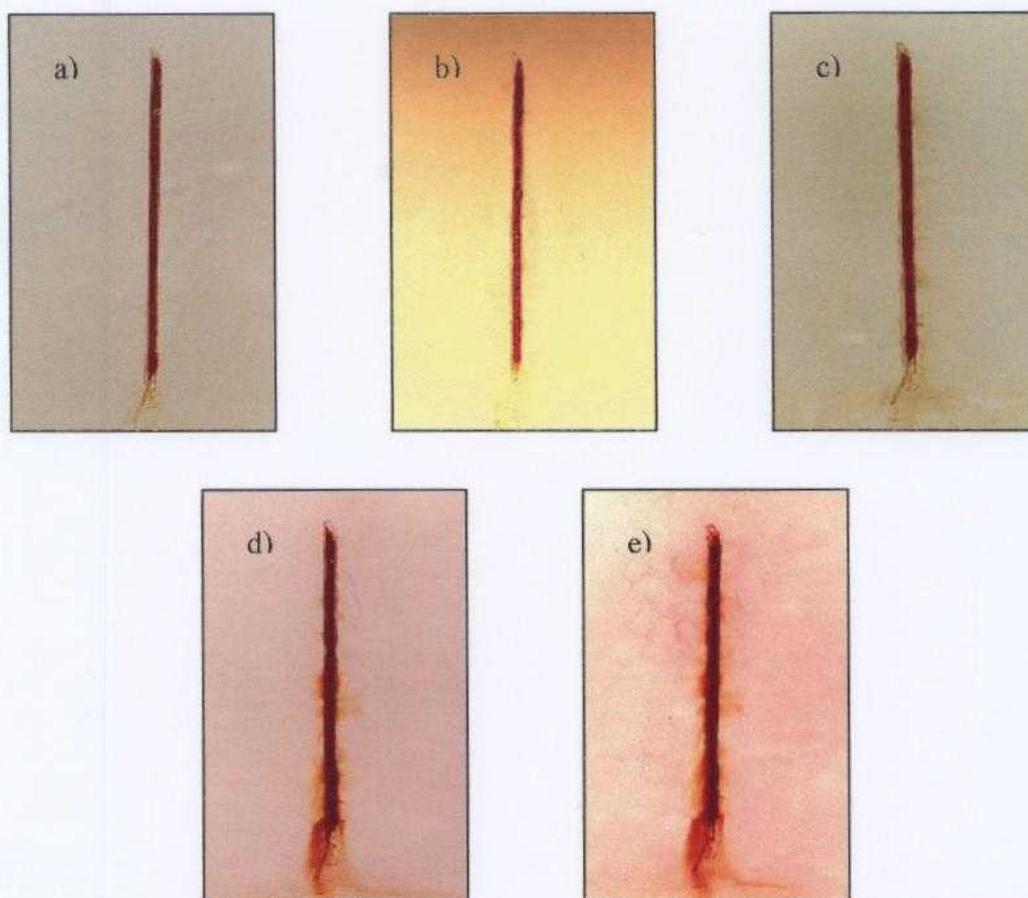
Sistema 2. Os corpos-de-prova do sistema 2 apresentaram produtos de corrosão aderentes à incisão e uma incidência ligeiramente maior de produtos de corrosão solúveis em relação ao sistema 1. Até 1700 horas de ensaio, não foi constatada a presença de bolhas, próximas à região da incisão. Comparativamente aos corpos-de-prova de aço carbono patinável pintadas com o mesmo sistema, os corpos-de-prova de aço comum apresentaram degradação maior concentração de produtos de corrosão solúveis, na região da incisão. A evolução do processo de degradação do sistema 2 está mostrada na figura 6.1.5.2.2.



Escala: 1.65

Figura 6.1.5.2.2 – Corpos-de-prova do sistema 2 (acrílico) após: (a) 168h UVCON +168h Prohesion, (b) 336h UVCON + 336h Prohesion, (c) 504h UVCON + 504h Prohesion, (d) 676h UVCON +676h Prohesion, (e) 844h UVCON + 844h Prohesion.

Sistema 3. A presença de produtos de corrosão foi mais intensa nos corpos-de-prova do sistema 3, que no caso dos sistemas 1 e 2. Não ocorreu a formação de bolhas, até 1700 horas de ensaio. Os corpos-de-prova de aço carbono patinável, pintados com o sistema 3, apresentaram características semelhantes aos de aço comum, na evolução dos processos de degradação do revestimento. A quantidade de produtos de corrosão na região da incisão é mais elevada que para os sistemas 1 e 2. A evolução do processo de degradação do sistema 3, para os corpos-de-prova de aço carbono comum, é mostrada na figura 6.1.5.2.3.

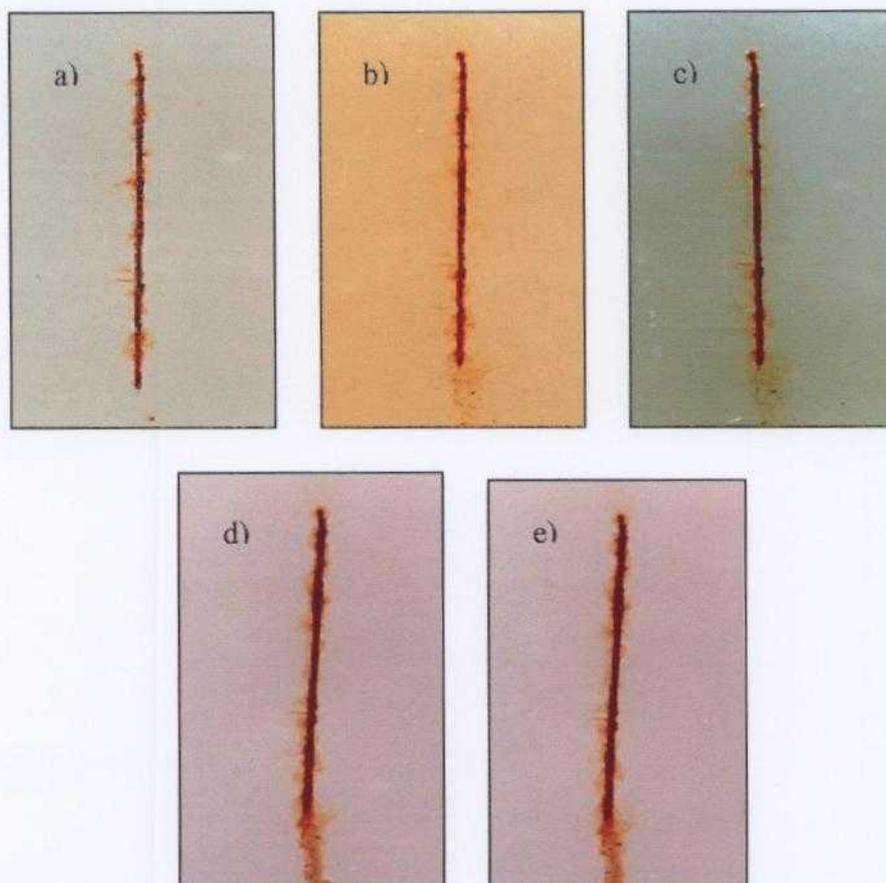


Escala: 1.65

Figura 6.1.5.2.3 – Corpos-de-prova do sistema 3 (epóxi) após: (a) 168h UVCON + 168h Prohesion, (b) 336h UVCON + 336h Prohesion, (c) 504h UVCON + 504h Prohesion, (d) 676h UVCON + 676h Prohesion, (e) 844h UVCON + 844h Prohesion.

Sistema 4. Os corpos-de-prova do sistema 4 apresentaram produtos de corrosão solúveis ou pouco aderentes, na região da incisão. Não foi constatada a presença de bolhas, até 1700 horas de ensaio. Em comparação com os corpos-de-prova de aço patinável, os de aço comum apresentam características semelhantes, até o final do quinto ciclo de ensaio (1700 horas). Em relação aos sistemas 1, o sistema quatro apresentou produtos de corrosão um pouco mais solúveis. Em relação ao sistema 2, a quantidade de produtos de corrosão solúveis, na região da incisão é equivalente. O sistema 3 apresentou maior quantidade de produtos solúveis de corrosão. A degradação do sistema 4 não foi severa. A evolução do

processo de degradação do sistema 4, para o aço carbono comum, é mostrada na figura 6.1.5.2.4.

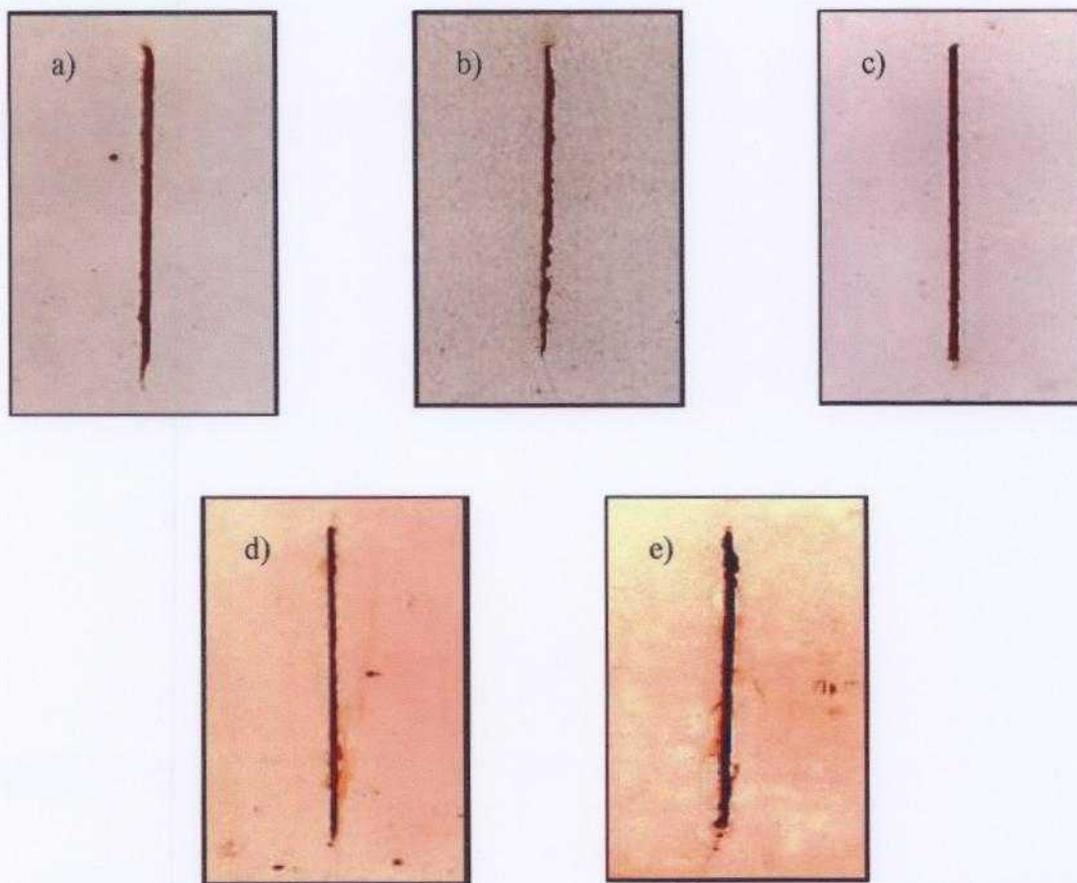


Escala: 1.65

Figura 6.1.5.2.4 – Corpos-de-prova do sistema 4 (poliuretânico) após: (a) 168h UVCON +168h Prohesion, (b) 336h UVCON + 336h Prohesion, (c) 504h UVCON + 504h Prohesion, (d) 676h UVCON +676h Prohesion, (e) 844h UVCON + 844h Prohesion.

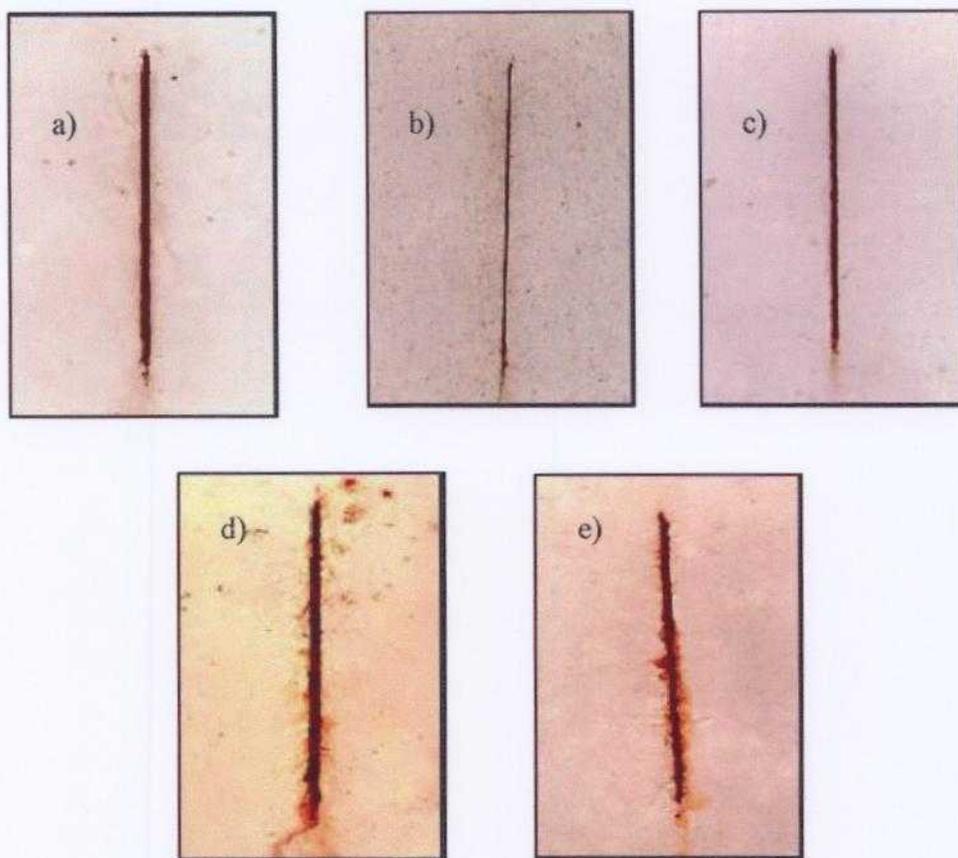
6.1.6 Avaliação Visual – Comparação de desempenho

Nesta seção, são mostradas fotos comparativas, de um mesmo sistema de revestimento para cada um dos ensaios realizados (ensaios de campo e acelerados).



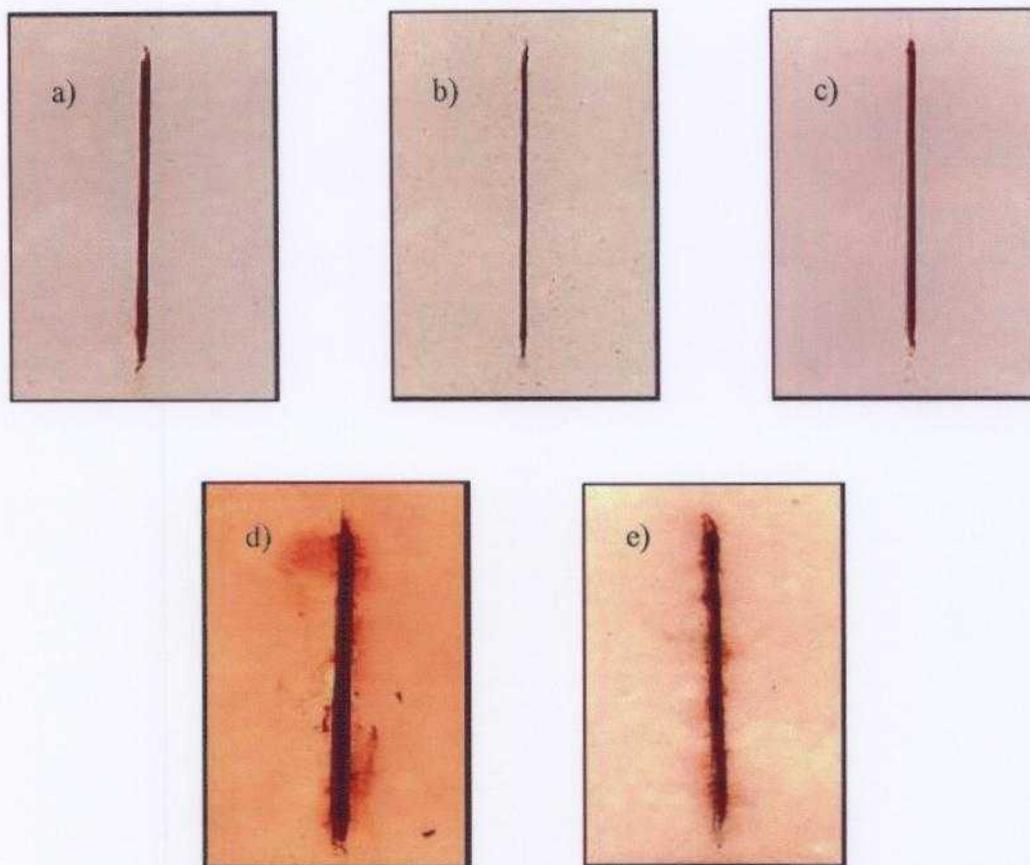
Escala: 1.62 cm

Figura 6.1.6.1 – Corpos-de-prova de aço patinável do sistema 1 (alquídico), submetidos aos ensaios: a) Alto da Serra, b) COSIPA, c) Paula Souza, d) UVCON alternado com Névoa Salina, e) UVCON alternado com Prohesion.



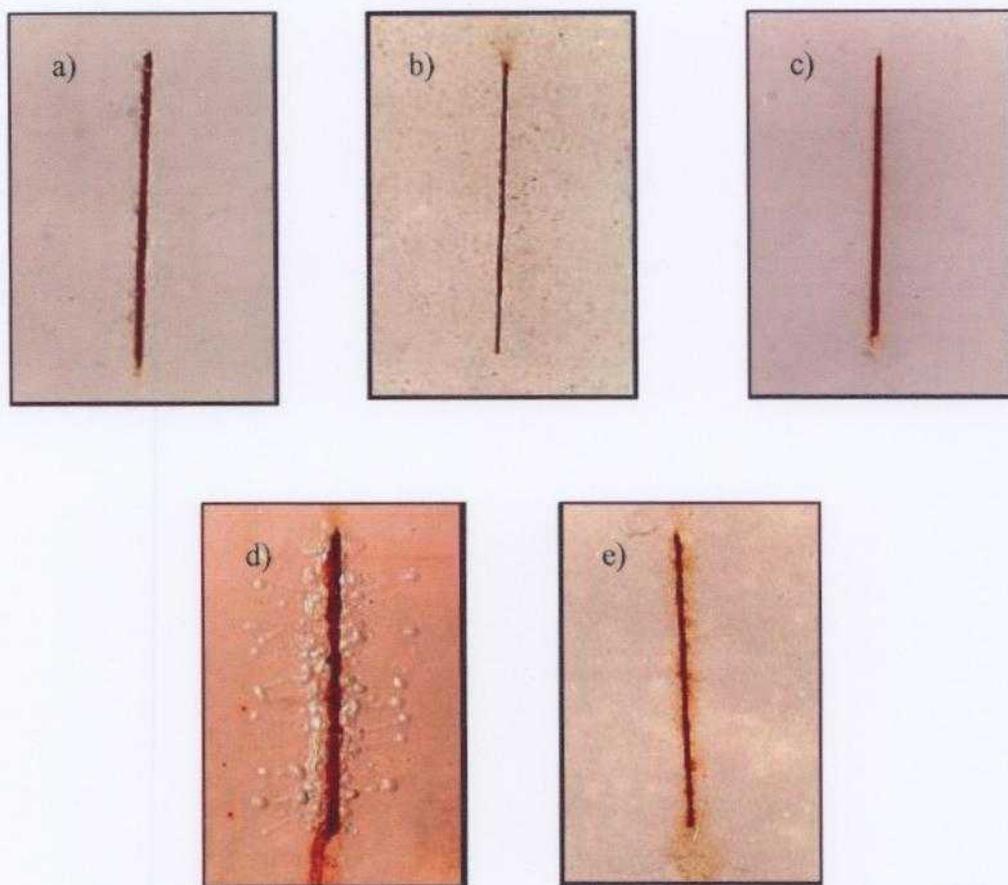
Escala: 1.62 cm

Figura 6.1.6.2 – Corpos-de-prova de aço patinável do sistema 2 (acrílico), submetidos aos ensaios: a) Alto da Serra, b) COSIPA, c) Paula Souza, d) UVCON alternado com Névoa Salina, e) UVCON alternado com Prohesion.



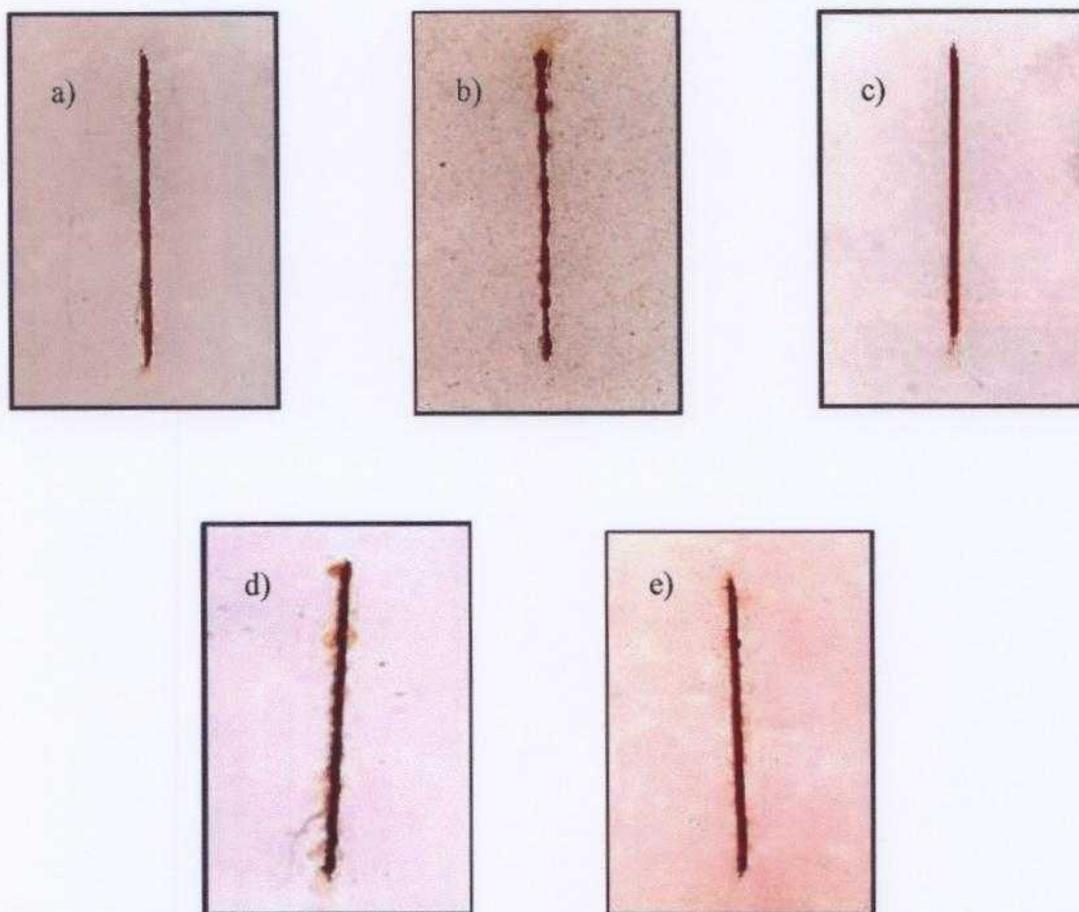
Escala: 1.62 cm

Figura 6.1.6.3 – Corpos-de-prova de aço patinável do sistema 3 (epóxi), submetidos aos ensaios: a) Alto da Serra, b) COSIPA, c) Paula Souza, d) UVCON alternado com Névoa Salina, e) UVCON alternado com Prohesion.



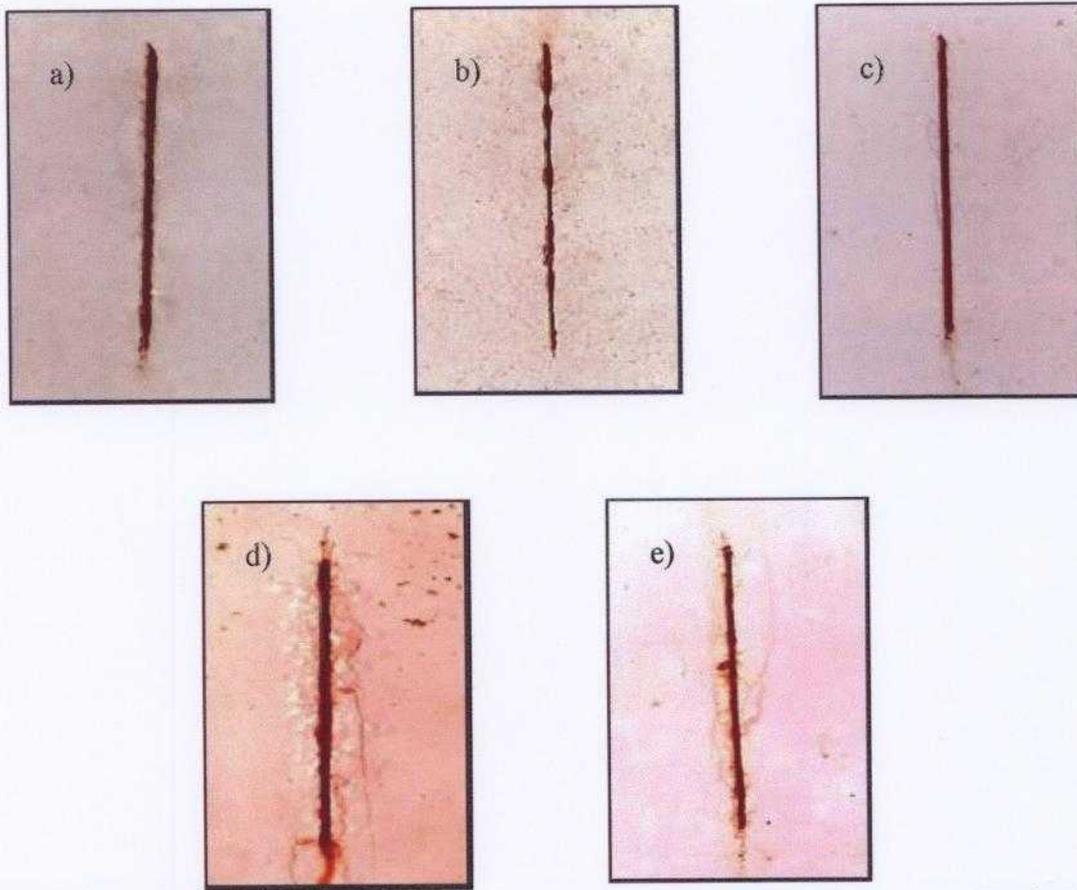
Escala: 1.62 cm

Figura 6.1.6.4 – Corpos-de-prova de aço patinável do sistema 4 (poliuretânico), submetidos aos ensaios: a) Alto da Serra, b) COSIPA, c) Paula Souza, d) UVCON alternado com Névoa Salina, e) UVCON alternado com Prohesion.



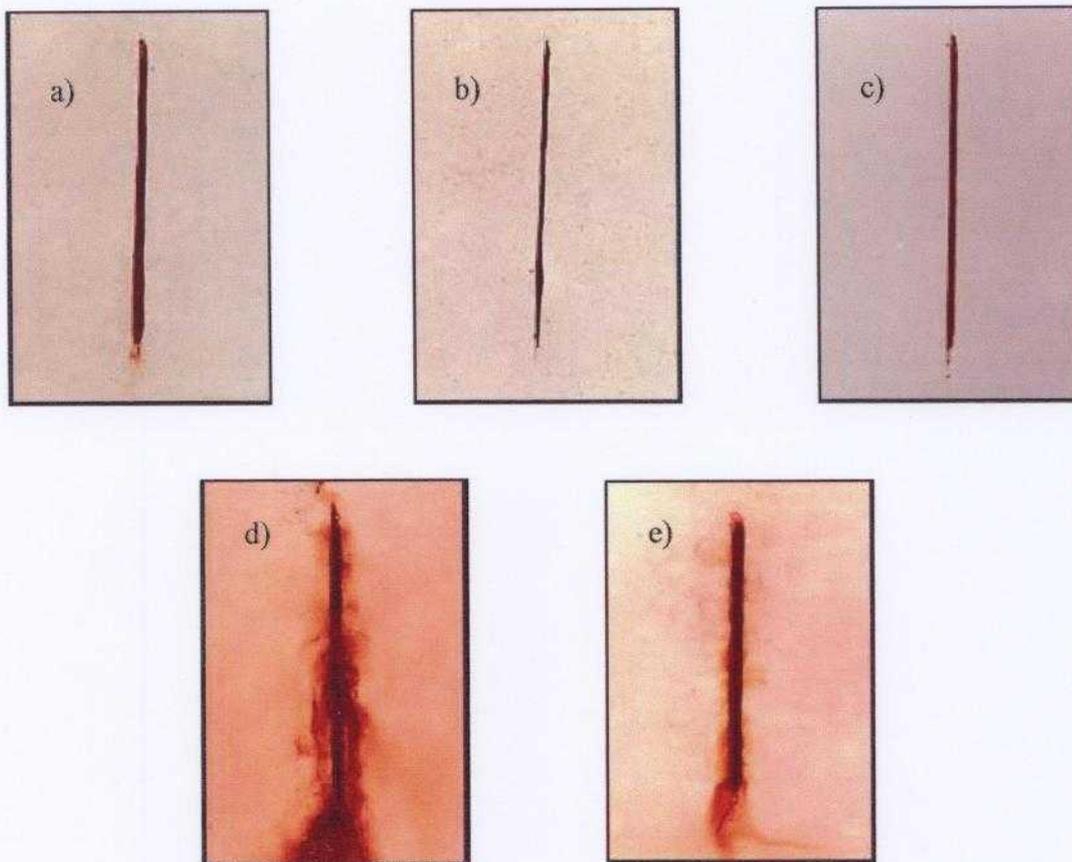
Escala: 1.62 cm

Figura 6.1.6.5 – Corpos-de-prova de aço comum do sistema 1 (alquídico), submetidos aos ensaios: a) Alto da Serra, b) COSIPA, c) Paula Souza, d) UVCON alternado com Névoa Salina, e) UVCON alternado com Prohesion.



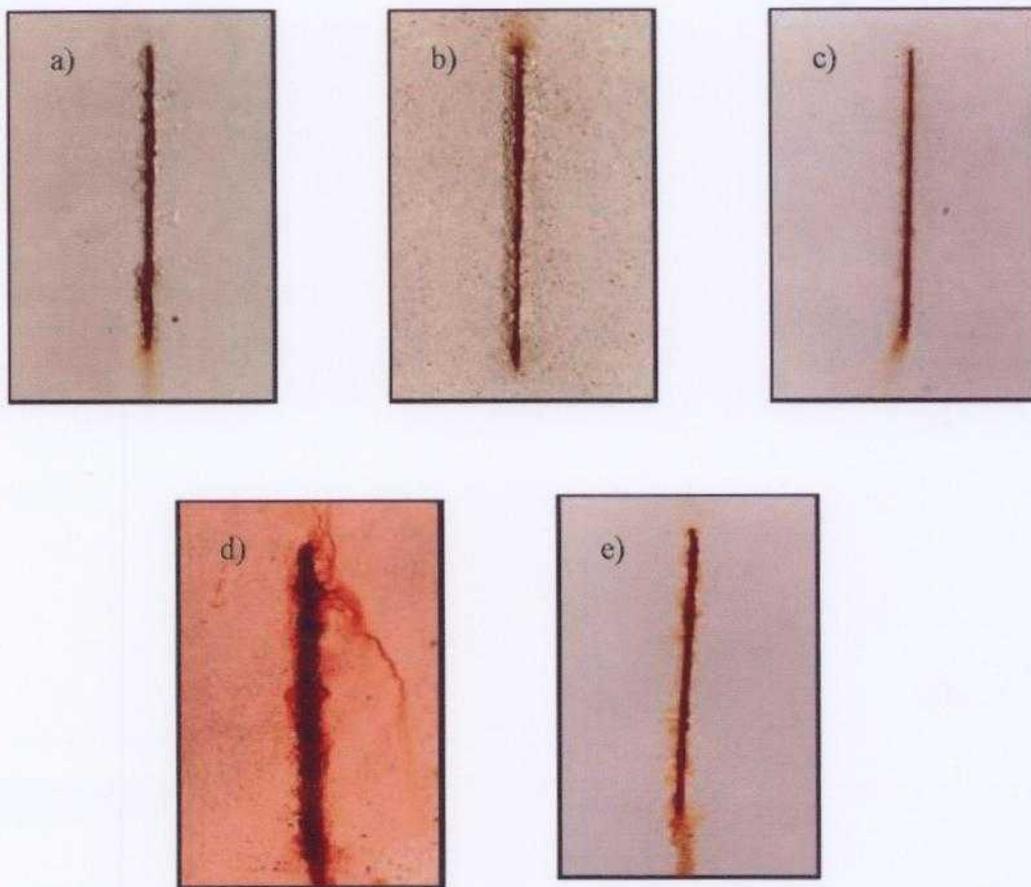
Escala: 1.62 cm

Figura 6.1.6.6 – Corpos-de-prova de aço comum do sistema 2 (acrílico), submetidos aos ensaios: a) Alto da Serra, b) COSIPA, c) Paula Souza, d) UVCON alternado com Névoa Salina, e) UVCON alternado com Prohesion.



Escala: 1.62 cm

Figura 6.1.6.7 – Corpos-de-prova de aço comum do sistema 3 (epóxi), submetidos aos ensaios: a) Alto da Serra, b) COSIPA, c) Paula Souza, d) UVCON alternado com Névoa Salina, e) UVCON alternado com Prohesion.



Escala: 1.62 cm

Figura 6.1.6.8 – Corpos-de-prova de aço comum do sistema 4 (poliuretânico), submetidos aos ensaios: a) Alto da Serra, b) COSIPA, c) Paula Souza, d) UVCON alternado com Névoa Salina, e) UVCON alternado com Prohesion.

6.2 Microscopia Raman

Para todas as amostras analisadas, sem exceção, foram observadas regiões amarelas, vermelhas e pretas. A metodologia de ensaio foi estabelecida da seguinte maneira: para a região amarela, por exemplo, foram gravados três espectros por amostra, sendo um próximo a uma borda, outro no centro e um terceiro próximo à outra borda da amostra. O mesmo procedimento foi feito para as regiões vermelhas e pretas, somando um total de nove espectros para cada amostra: três de regiões amarelas, três de regiões vermelhas e três de regiões pretas. Os resultados aqui mostrados são os espectros médios de cada região, para cada amostra.

A nomenclatura das amostras baseia-se no seguinte exemplo: AC1P. A primeira letra é referente à estação climática, a segunda letra ao tipo de aço, o número é referente ao tempo de exposição em meses e a última letra à cor da região analisada no equipamento Raman. Portanto, a amostra AC1P foi retirada da estação do Alto da Serra, é referente ao aço carbono comum com um mês de exposição e o espectro foi gravado da região preta da amostra. A primeira letra pode ser A (Alto da Serra), C (Cosipa) ou P (Paula Souza). A segunda letra pode ser C (aço carbono comum) ou P (aço carbono patinável). O número varia com o tempo de exposição das amostras. A última letra pode ser A (região amarela), V (região vermelha) ou P (região preta).

A tabela 6.2.1 mostra os comprimentos de onda dos óxidos e oxihidróxidos de ferro, publicados por diversos autores. A tabela 6.2.2 mostra os compostos de ferro identificados para as amostras de aço carbono comum, comparando os resultados de um mesmo tempo de exposição em cada uma das três diferentes estações climáticas. Na tabela 6.2.3, são mostrados os óxidos identificados para as amostras de aço carbono patinável.

Das tabelas 6.2.2 e 6.2.3 pode-se observar que a lepidocrocita (γ -FeOOH) está presente em todas as amostras. Para todas as análises de regiões vermelhas das amostras, foi obtido um espectro bem próximo ao padrão da lepidocrocita relatado por Faria et alii ^[47] e Oh et alii ^[45]. Ohtsuka ^[49] e Thibeau ^[50] também apresentaram resultados similares aos obtidos neste trabalho para as bandas Raman da fase

γ -FeOOH.. Um exemplo de espectro obtido para a região vermelha das amostras AP1V, CC2V e PP2V é mostrado na figura 6.2.1.

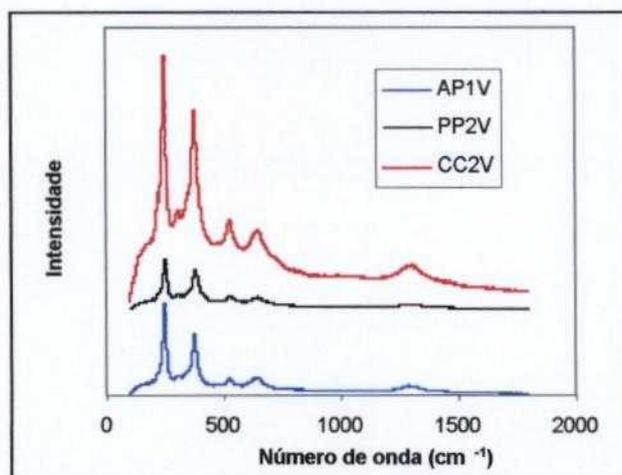


Figura 6.2.1 – Espectros obtidos para as amostras AP1V, PP2V e CC2V, mostrando as bandas típicas da lepidocrocita.

Nesta figura, podem ser identificadas as bandas típicas da lepidocrocita em 252 cm^{-1} , 380 cm^{-1} , 535 cm^{-1} e 658 cm^{-1} , as quais estão em boa concordância com os valores encontrados na literatura ^[47-51]. Este fato é um forte indício de que as regiões vermelhas são formadas quase exclusivamente por lepidocrocita, visto que ela foi o único oxihidróxido de ferro que pôde ser identificado em tais regiões. A única exceção observada foi para a amostra CC1V, cujo espectro é mostrado na figura 6.2.2.

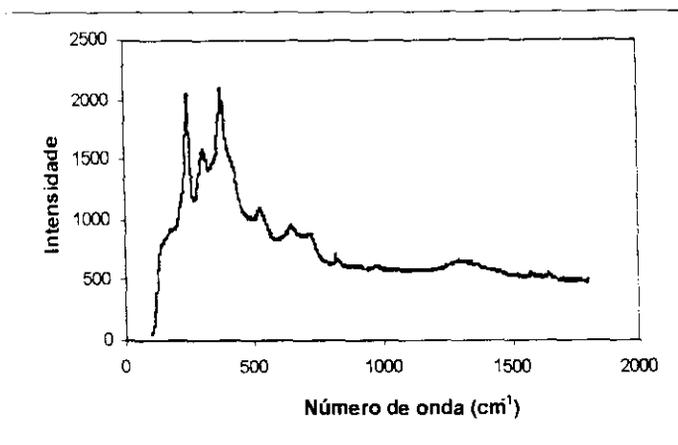


Figura 6.2.2 – Espectro Raman da amostra CC1V, mostrando bandas da lepidocrocita e goetita.

Por esta figura, fica claro que a lepidocrocita não é o único produto de corrosão presente, pois o espectro difere bastante do padrão observado para as demais regiões vermelhas (ver figura 6.2.1). Nesta amostra, aparecem bandas mencionadas na literatura como típicas da goetita (α -FeOOH), como a banda em 310 cm^{-1} e a banda forte em 384 cm^{-1} . No espectro padrão da goetita ^[45,47] as bandas mais fortes aparecem justamente nesta região. A banda da lepidocrocita a 380 cm^{-1} poderia causar confusão na identificação dos óxidos da amostra CC1V, por ser um valor muito próximo à banda de 384 cm^{-1} típica para a goetita. Entretanto, a dúvida pode ser esclarecida pela presença da banda na região de 310 cm^{-1} , a qual não aparece no espectro padrão da lepidocrocita. Um outro modo de diferenciar estes dois produtos é que a banda da lepidocrocita em 380 cm^{-1} é mais fraca que a banda da goetita em 384 cm^{-1} . Uma possível explicação para a diferença entre o espectro obtido para a amostra CC1V e as demais regiões vermelhas das outras amostras é uma possível mistura de produtos de corrosão amarelos e vermelhos, na região observada (como veremos mais adiante, a presença da goetita foi mais frequente nas regiões amarelas das amostras).

Nas regiões pretas, além da lepidocrocita, foi possível identificar bandas Raman referentes à goetita e à magnetita (Fe_3O_4). A literatura ^[45,47-51] apresenta valores na região de 300 cm^{-1} e 385 cm^{-1} para as bandas mais fortes da goetita e de 532 cm^{-1} e 667 cm^{-1} para as bandas mais fortes da magnetita. Em quase todos os espectros obtidos para

as regiões pretas, aparecem bandas muito próximas a estes valores, em conjunto com uma banda forte na região de 250 cm^{-1} , típica para a lepidocrocita, como visto anteriormente.

Tabela 6.2.1 – Comprimentos de onda típicos dos óxidos de ferro, publicados por outros autores (os picos mais fortes estão sublinhados).

Óxidos	Comprimentos de onda publicados (cm^{-1})	Referência
$\gamma\text{-FeOOH}$	<u>245</u> 373 493 522 650	47
	219 <u>252</u> 311 349 379 528 648	45
	<u>252</u> 380	50
	<u>252</u> 380 660	48 e 51
$\alpha\text{-FeOOH}$	243 299 <u>385</u> 479 550 685 993	47
	205 247 300 <u>386</u> 418 481 549	45
	245 300 <u>390</u> 420 480 550 685	49
	298 <u>397</u> 414 474 550	50
	250 300 <u>385</u> 470 560	48 e 51
Fe_3O_4	301,6 513 533,6 <u>662,7</u>	47
	532 <u>667</u>	45
	540 <u>665</u>	49
	616 <u>663</u>	50
	550 <u>670</u>	48 e 51

Na figura 6.2.3 são mostrados os espectros das amostras AC1P, CC2P e CP3P. Todas elas apresentam bandas típicas para lepidocrocita, goetita e magnetita, de acordo com os valores encontrados na literatura ^[45,47-51]. Isto é uma indicação de que as regiões pretas são formadas por uma mistura de lepidocrocita, goetita e magnetita.

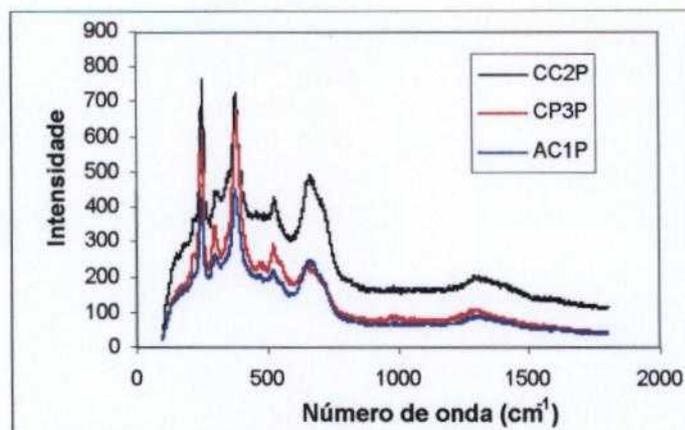


Figura 6.2.3 – Espectros Raman das amostras AC1P, CC2P e CP3P.

A presença de magnetita nas áreas pretas é bastante plausível, pois sabe-se que a magnetita apresenta esta coloração ^[36].

Nas amostras CP2P, CC3P, CP6P e PP6P não foi possível identificar a presença de magnetita. O espectro CC3P é mostrado na figura 6.2.4.

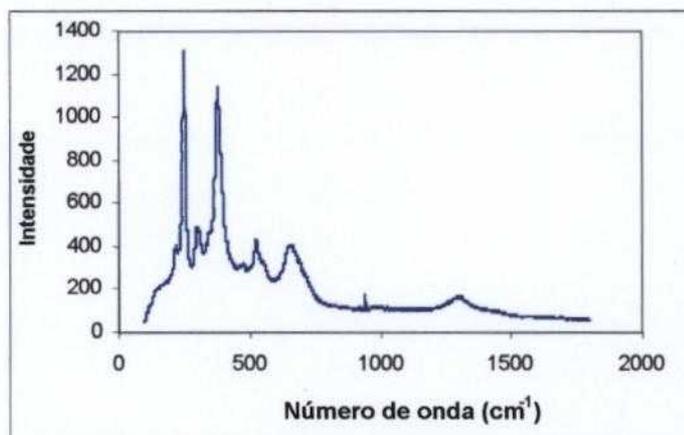


Figura 6.2.4 – Espectro Raman da amostra CC3P.

Pelas bandas observadas para a amostra CC3P, foram identificadas apenas a lepidocrocita e goetita (identificável principalmente pela presença da banda em 310 cm^{-1}). Mais uma vez, esta exceção pode ter sido causada pela observação de uma região preta em que havia presença de produtos de corrosão amarelos, cuja influência no espectro acabou sobressaindo-se à da região preta. Como veremos a seguir, nas regiões

amarelas, os produtos identificados com maior frequência foram a lepidocrocita e a goetita.

A magnetita não foi observada nas regiões amarelas das amostras. Essencialmente, tais áreas apresentaram bandas típicas de lepidocrocita e goetita. Para algumas amostras, como PP1A, PP2A e CC2A, foi possível identificar uma mistura de lepidocrocita e goetita. O espectro da amostra PP1A, mostrado na figura 6.2.5, ilustra este fato.

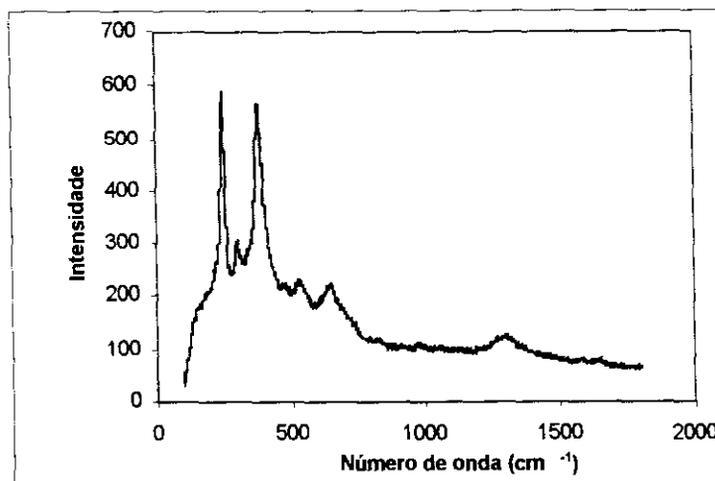


Figura 6.2.5 – Espectro Raman da amostra PP1A, mostrando bandas referentes à lepidocrocita e goetita.

A amostra AP3A apresentou um espectro distinto de todos os demais obtidos para regiões amarelas das amostras. As bandas obtidas foram características de lepidocrocita (258 cm⁻¹ e 380 cm⁻¹) e magnetita (660 cm⁻¹). A banda a 660 cm⁻¹ poderia ser atribuída também à lepidocrocita, a qual apresenta uma banda de intensidade pequena nesta região do espectro. Entretanto, para a amostra AP3A, a banda a 660 cm⁻¹ é mais intensa do que a banda característica do espectro padrão da lepidocrocita. Isto indica que a magnetita também deve estar presente na região analisada. A presença da magnetita pode ser explicada pela observação de uma região amarela contendo pontos com produtos de corrosão pretos. O espectro da amostra AP3A é mostrado na figura 6.2.6 abaixo.

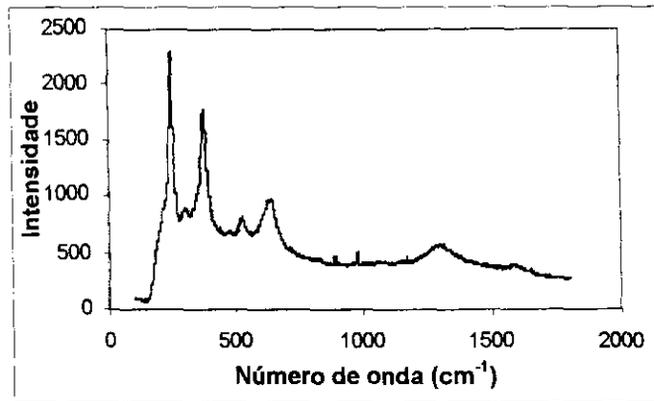


Figura 6.2.6 – Espectro Raman da amostra AP3A

Para outras amostras, como CC1A, AC1A, CP1A, AC2A, CP6A, a presença de goetita não é clara, ocorrendo apenas as bandas típicas da lepidrocita, como pode ser visto na figura 6.2.6, para o espectro da amostra CP1A. Por esta figura, foi possível identificar apenas as bandas características da lepidrocita, já mostradas anteriormente na figura 6.2.1. Os espectros das amostras AC1A e CC1A, mencionados acima, também seguem este mesmo padrão apresentado na figura 6.2.7.

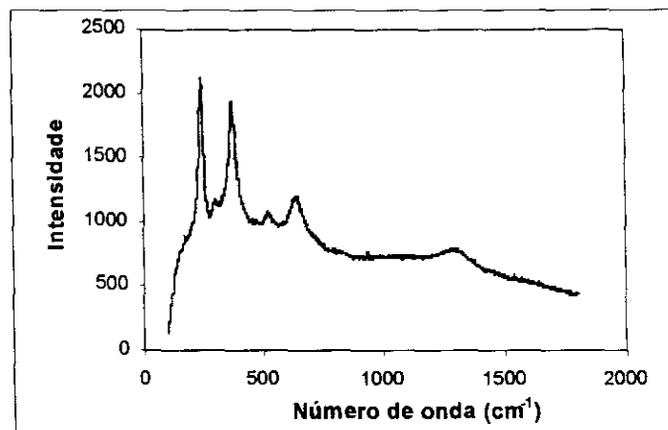


Figura 6.2.7 - Espectro Raman da amostra CP1A.

Tabela 6.2.2 - Óxidos identificados para as amostras de aço carbono comum.

Tempo de Exposição (meses)	Região Amarela			Região Preta			Região Vermelha		
	Alto da Serra	COSIPA	Paula Souza	Alto da Serra	COSIPA	Paula Souza	Alto da Serra	COSIPA	Paula Souza
1	γ -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH Fe_3O_4	γ -FeOOH α -FeOOH Fe_3O_4	γ -FeOOH α -FeOOH Fe_3O_4 (?)	γ -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH
2	γ -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH Fe_3O_4	γ -FeOOH α -FeOOH Fe_3O_4	γ -FeOOH α -FeOOH Fe_3O_4	γ -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH
3	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH Fe_3O_4	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH Fe_3O_4	γ -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH
6	γ -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH Fe_3O_4	γ -FeOOH α -FeOOH Fe_3O_4	γ -FeOOH α -FeOOH Fe_3O_4	γ -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH
9	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH Fe_3O_4	γ -FeOOH α -FeOOH Fe_3O_4	γ -FeOOH α -FeOOH Fe_3O_4	γ -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH

Tabela 6.2.3 - Óxidos identificados para as amostras de aço carbono patinável.

Tempo de Exposição (meses)	Região Amarela			Região Preta			Região Vermelha		
	Alto da Serra	COSIPA	Paula Souza	Alto da Serra	COSIPA	Paula Souza	Alto da Serra	COSIPA	Paula Souza
1	γ -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH (?)	γ -FeOOH α -FeOOH Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH α -FeOOH Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH α -FeOOH Fe ₃ O ₄ (?)	γ -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH
2	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH Fe ₃ O ₄ (?)	γ -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH
3	γ -FeOOH Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH α -FeOOH Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH α -FeOOH Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH
6	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH
9	γ -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH α -FeOOH Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH α -FeOOH Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH

Análise das Tabelas 6.2.2 e 6.2.3

Podem ser feitas três comparações entre estas duas tabelas: (i) diferenças entre os óxidos identificados para cada um dos dois tipos de aço (aço carbono comum e patinável), para um mesmo tempo de exposição, em uma mesma estação ambiental; (ii) diferenças entre os óxidos identificados para um mesmo tempo de exposição, em estações ambientais diferentes e (iii) diferenças entre os óxidos observados para tempos de exposição diferentes (para 1, 2, 3 e 6 meses), acompanhando a formação dos óxidos ao longo do tempo.

(i) Para a estação do Alto da Serra, houve diferenças entre os óxidos identificados apenas para a região amarela. Nas regiões preta e vermelha, para todos os tempos de exposição, os óxidos identificados foram os mesmos para os aços comum e patinável: na região preta, uma mistura de lepidocrocita, goetita e magnetita e, na região vermelha, apenas lepidocrocita.

Para o tempo de exposição de 1 mês não houve diferenças entre os componentes identificados para os aços comum e patinável. Para este tempo inicial, tanto para o aço carbono comum quanto para o aço carbono patinável, os produtos de corrosão são os mesmos: lepidocrocita nas regiões amarela e vermelha e uma mistura de lepidocrocita, goetita e magnetita na região preta. Entretanto, para o tempo de exposição de 2 meses, verificou-se a presença de goetita (α -FeOOH) para a amostra de aço patinável (AP2A), enquanto para a correspondente de aço comum (AC2A), foram obtidas apenas bandas características de lepidocrocita. A figura 6.2.8 mostra os espectros Raman das amostras AP2A e AC2A.

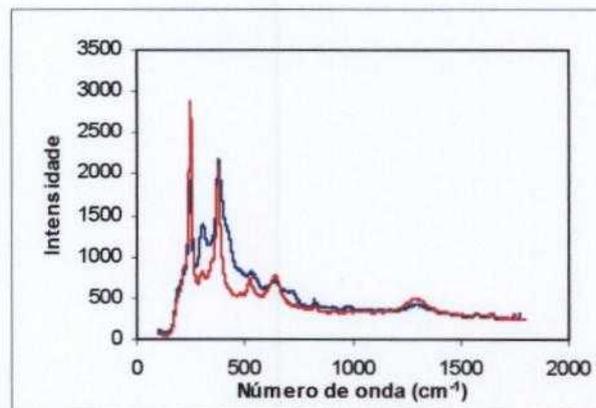


Figura 6.2.8 – Espectros Raman das amostras AC2A (vermelho) e AP2A (azul).

Em relação à figura 6.2.8, acima, a banda da lepidocrocita em 380 cm^{-1} poderia causar confusão na identificação dos óxidos da amostra AP2A (espectro em azul, na figura 6.2.8) por ser um valor muito próximo à banda de 384 cm^{-1} típica para a goetita. Entretanto, a dúvida pode ser esclarecida pela presença da banda na região de 310 cm^{-1} , a qual não aparece no espectro padrão da lepidocrocita. Um outro modo de diferenciar estes dois produtos é que a banda da lepidocrocita em 380 cm^{-1} é mais fraca que a banda da goetita em 384 cm^{-1} . Deste modo, é possível afirmar que a goetita está presente no espectro da amostra AP2A.

Com três meses de exposição, verificou-se a presença de goetita, em conjunto com a lepidocrocita, na região amarela da amostra de aço comum (amostra AC3A). Já para a amostra de aço patinável (AP3A), foram identificados lepidocrocita e magnetita, na região amarela. O espectro Raman desta amostra foi mostrado na figura 6.2.6. Esta foi a única região amarela, de todas as amostras analisadas, que apresentou lepidocrocita em conjunto com magnetita, sem a presença de goetita. Como discutido anteriormente, a presença da magnetita e ausência de goetita podem ser explicadas pela observação de uma região amarela com alguns produtos de corrosão vermelhos e pretos misturados, os quais tiveram influência na obtenção do espectro característico da região.

Na região vermelha, com seis meses de exposição, tanto o espectro da amostra de aço comum (AC6V) quanto o da amostra de aço patinável (AP6V) apresentaram apenas bandas características da lepidocrocita. O pico intenso em 252 cm^{-1} e o segundo pico em 386 cm^{-1} não deixam dúvidas quanto à presença da fase $\gamma\text{-FeOOH}$. Para a região preta, também não houve diferenças entre os componentes identificados nas amostras de aço comum e patinável. Os espectros obtidos, para ambas as amostras, são característicos de outras regiões pretas analisadas, ou seja, aparecem bandas típicas de lepidocrocita, goetita e magnetita. A figura 6.2.9 mostra o espectro da amostra AP6P.

No caso da região amarela, a amostra de aço comum (AC6A) apresentou um espectro típico de lepidocrocita. Já a amostra AP6A apresenta um espectro característico de outras regiões amarelas analisadas, com bandas típicas de lepidocrocita e goetita. A figura 6.2.10 mostra os espectros das amostras AC6A e AP6A. A ausência da goetita na amostra AC6A pode ser explicada pela observação de uma região amarela com pontos vermelhos misturados, levando à obtenção de um espectro típico de lepidocrocita. Nesta figura, ocorre

o mesmo caso comentado em relação à figura 6.2.8: a banda da lepidocrocita em 380 cm^{-1} poderia causar confusão na identificação dos óxidos da amostra AP6A (espectro em vermelho, na figura 6.2.10) por ser um valor muito próximo à banda de 384 cm^{-1} típica para a goetita. Entretanto, a dúvida pode ser esclarecida pela presença da banda na região de 310 cm^{-1} , a qual não aparece no espectro padrão da lepidocrocita. Um outro modo de diferenciar estes dois produtos é que a banda da lepidocrocita em 380 cm^{-1} é mais fraca que a banda da goetita em 384 cm^{-1} . Deste modo, é possível afirmar que a goetita está presente no espectro da amostra AP6A.

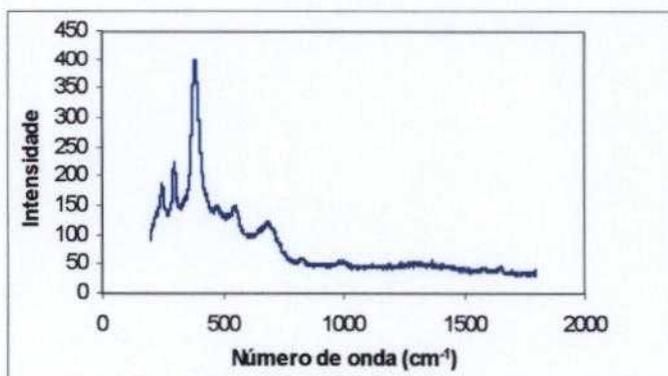


Figura 6.2.9 – Espectro Raman da amostra AP6P, mostrando bandas típicas de lepidocrocita, goetita e magnetita.

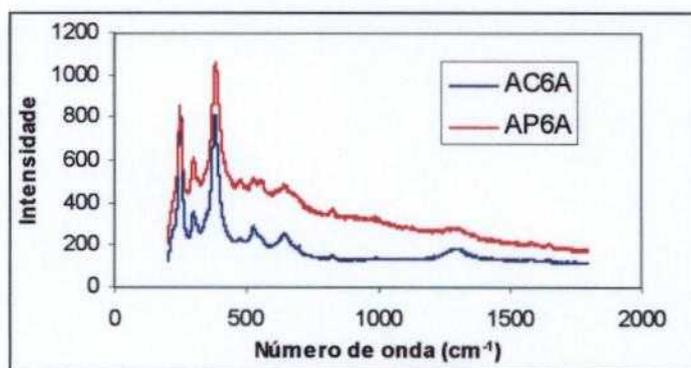


Figura 6.2.10 – Espectros Raman das amostras AC6A e AP6A

Com nove meses de exposição, a amostra de aço comum (AC9A) apresentou, para a região amarela, um espectro típico de outras regiões amarelas observadas, com uma mistura de lepidocrocita e goetita. Já a amostra de aço patinável (AP9A) mostra um espectro típico de lepidocrocita, sem a presença de goetita. Isto pode ser devido à observação de uma região amarela, com produtos de corrosão vermelhos misturados, levando à obtenção de um espectro típico de lepidocrocita. Nas regiões pretas, tanto para o aço comum como para o patinável, as fases identificadas são as mesmas, típicas de outras regiões pretas analisadas, ou seja, uma mistura de lepidocrocita, goetita e magnetita. As regiões vermelhas também não apresentam componentes distintos. Tanto a amostra AP9V como a AC9V têm em seus espectros apenas bandas típicas de lepidocrocita (espectro característico de outras regiões vermelhas observadas).

Para a estação da COSIPA, foram encontradas algumas diferenças entre os óxidos identificados para o aço carbono comum e o aço carbono patinável. Com 1 mês de exposição, a única diferença foi a presença de goetita na amostra CC1V e sua ausência na amostra CP1V. Este fato, já mencionado anteriormente, pode ter sido causado pela observação de uma região vermelha da amostra CC1V, com produtos de corrosão amarelos misturados; aparentemente, ele foi uma exceção e não deve ser utilizado para estabelecer uma distinção entre os produtos de corrosão formados sobre o aço carbono e sobre o aço carbono patinável.

Com dois meses de exposição, a região preta da amostra CP2P somente apresentou bandas características da lepidocrocita em seu espectro (ver figura 6.2.11), enquanto na correspondente do aço carbono comum (CC2P) foram identificadas lepidocrocita, goetita e magnetita. Na amostra CC3P, cujo espectro é mostrado na figura 6.2.4, não foi possível identificar a magnetita, apenas lepidocrocita e goetita, enquanto na correspondente do aço carbono patinável (CP3P), foram identificadas lepidocrocita, goetita e magnetita. A diferença entre os espectros das amostras CP2P e CC3P é a banda mais intensa a 385 cm^{-1} na amostra CC3P (característica da goetita) e a banda mais intensa próxima a 300 cm^{-1} (também característica da goetita). Nas demais amostras expostas por dois meses não houve diferença entre os óxidos identificados tanto para o aço carbono comum quanto para o aço carbono patinável.

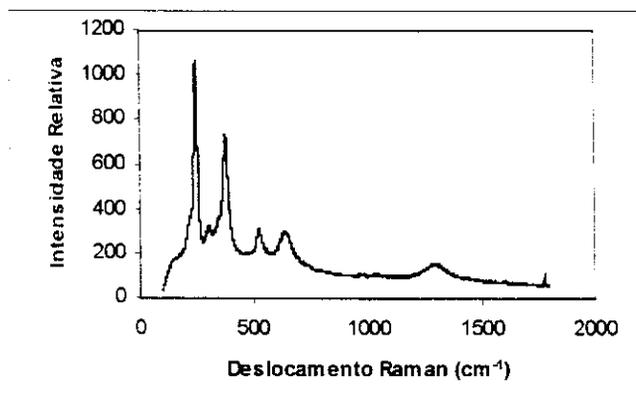


Figura 6.2.11 – Espectro da amostra CP2P, mostrando bandas típicas da lepidocrocita.

Ainda para a estação da COSIPA, com três meses de exposição, apenas a região vermelha das amostras não apresentou diferença entre os óxidos encontrados para os aços carbono comum e patinável (lepidocrocita nos dois casos). Na amostra CC3A foi caracterizada apenas a lepidocrocita e na CP3A lepidocrocita e goetita. Esta diferença pode ser atribuída à observação de uma região amarela com alguns pontos de produtos de corrosão vermelhos, onde a presença de goetita não foi identificada.

No caso da região preta, a amostra CC3P apresentou apenas lepidocrocita e goetita e a amostra CP3P lepidocrocita, goetita e magnetita. Mais uma vez, a diferença pode ter sido causada pela observação de uma região preta com pontos de produtos de corrosão amarelos, os quais foram identificados como característicos de lepidocrocita mais goetita, neste trabalho.

Para o tempo de 6 meses de exposição, tanto a amostra de aço comum como a de aço patinável apresentaram apenas bandas características de lepidocrocita, na região vermelha. No entanto, para as regiões preta e amarela, houve algumas diferenças marcantes. No caso da região amarela, para a amostra CC6A, o espectro obtido foi característico de outras regiões amarelas analisadas neste trabalho, ou seja, verificou-se a presença de bandas de lepidocrocita e goetita. Para a amostra de aço patinável correspondente (CP6A) foram observadas apenas bandas de lepidocrocita. A figura 6.2.12 mostra os espectros Raman obtidos para as amostras CC6A e CP6A.

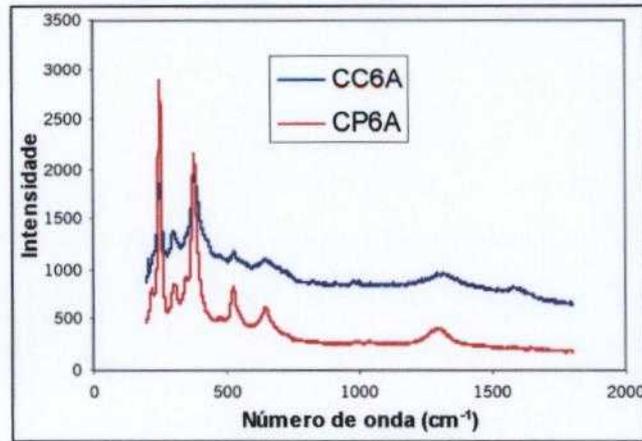


Figura 6.2.12 – Espectros Raman das amostras CC6A e CP6A.

Para a região preta, no caso da amostra CC6P, foram observadas bandas de lepidocrocita, goetita e magnetita, sendo um espectro característico de outras regiões pretas analisadas neste trabalho. Já para a amostra CP6P, o espectro Raman não apresentou a banda característica de magnetita com muita clareza, deixando dúvidas quanto à sua presença na região observada. Isto pode ser resultado da observação de uma região preta com produtos de corrosão amarelos misturados, tendo influência no espectro Raman obtido para a região. A figura 6.2.13 mostra os espectros Raman das amostras CC6P e CP6P.

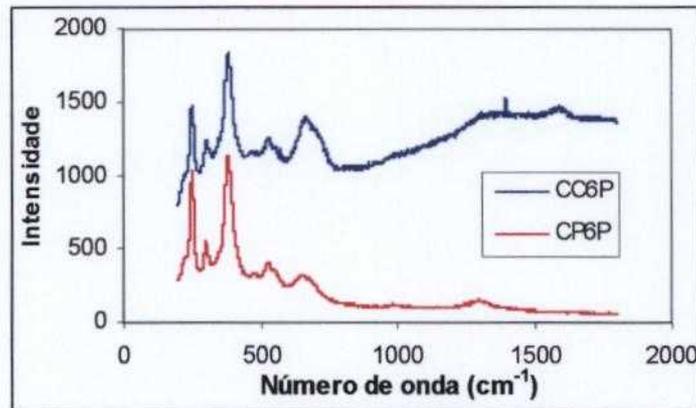


Figura 6.2.13 – Espectros Raman das amostras CC6P e CP6P.

Analisando os resultados de nove meses de exposição, para as amostras da estação da COSIPA, tanto para as regiões amarelas, como para as pretas e vermelhas, não foram encontradas diferenças entre as amostras de aço comum e patinável (ver tabelas 6.2.2 e 6.2.3). As regiões amarelas (amostras CC9A e CP9A) apresentam espectros típicos, com uma mistura de lepidocrocita e goetita. As regiões pretas também são típicas, com bandas de lepidocrocita, goetita e magnetita em conjunto. O mesmo ocorre para as regiões vermelhas, com bandas características de lepidocrocita tanto na amostra CC9V como na CP9V.

Para a estação ambiental de Paula Souza, tanto para 1 mês, quanto para 2 e 3 meses de exposição, não houve nenhuma diferença entre os óxidos identificados para as amostras de aço carbono comum e patinável.

Com 6 meses de exposição, na região preta da amostra de aço patinável (PP6P), não foi identificada a presença de magnetita. Na amostra PC6P as bandas características da magnetita (550 cm^{-1} e 660 cm^{-1}) parecem estar presentes. Mas, as bandas apresentam-se pouco intensas e largas, deixando dúvidas quanto à presença ou não do Fe_3O_4 . A figura 6.2.14 mostra o espectro Raman da amostra PC6P.

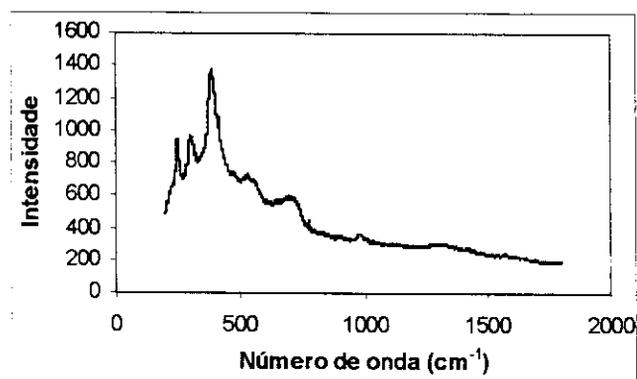


Figura 6.2.14 – Espectro Raman da amostra PC6P.

Para a região vermelha, tanto para a amostra PC6V quanto para a PP6V, foram obtidas apenas bandas características da lepidocrocita. No caso da região amarela também não houve diferença entre os componentes óxidos das amostras de aço comum e patinável,

tendo sido verificados lepidocrocita em conjunto com goetita tanto para a amostra PC6A quanto para a PP6A.

Com nove meses de exposição, na estação Paula Souza, tanto a amostra de aço comum como a de aço patinável, para todas as três regiões (amarelas, pretas e vermelhas) apresentaram bandas Raman iguais, características dos mesmos componentes (ver tabelas 6.2.2 e 6.2.3). Deste modo, na região amarela, as amostras PC9A e PP9A apresentaram uma mistura de lepidocrocita e goetita, ou seja, os componentes típicos de outras regiões amarelas analisadas. Na região preta, também estão presentes fases típicas, isto é, uma mistura de lepidocrocita, goetita e magnetita. A lepidocrocita foi a única fase identificada na região vermelha, tanto para a amostra PC9V como para a PP9V. A figura 6.2.15 mostra os espectros das amostras PC9A e PP9A e a figura 6.2.16 mostra os espectros das amostras PC9P e PP9P, evidenciando a coincidência de fases mencionada.

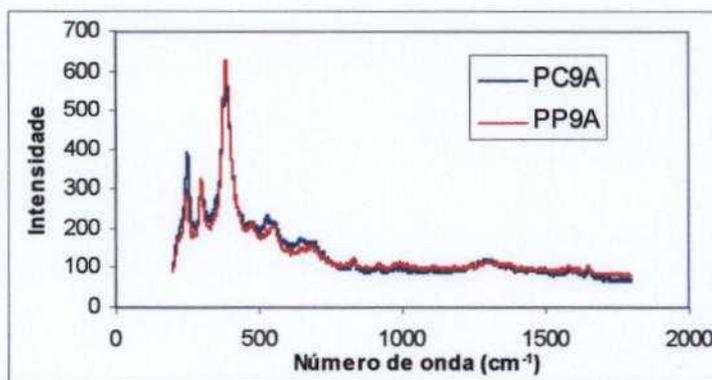


Figura 6.2.15 – Espectros Raman das amostras PC9A e PP9A, mostrando picos mais intensos de goetita (386 cm^{-1} e 300 cm^{-1}) e lepidocrocita (252 cm^{-1}).

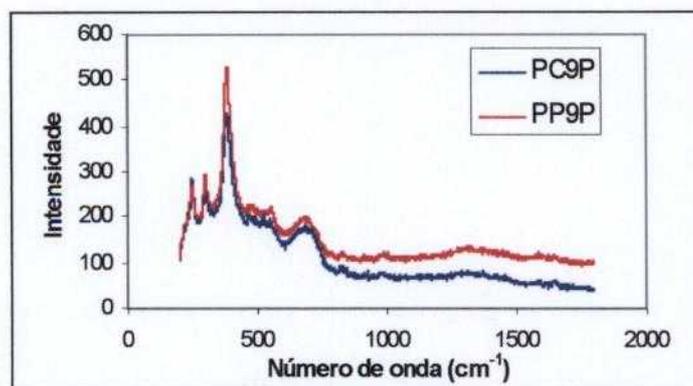


Figura 6.2.16 – Espectros Raman das amostras PC9P e PP9P, mostrando picos de goetita (386 cm^{-1} e 300 cm^{-1}), lepidocrocita (252 cm^{-1}) e magnetita (670 cm^{-1}).

Portanto, não foi possível estabelecer um padrão de diferenças entre os óxidos identificados para os aços carbono comum e patinável, para nenhum tempo de exposição.

(ii) Com dois meses de exposição, houve diferença entre as amostras CP2P, AP2P e PP2P. A CP2P apresentou apenas bandas da lepidocrocita, enquanto a AP2P e PP2P apresentaram bandas da lepidocrocita, goetita e magnetita. Entretanto, a amostra CP2P, já descrita no item (i), parece constituir uma exceção entre as regiões pretas observadas e não deve ser utilizada para estabelecer um parâmetro de distinção confiável.

Em relação aos corpos-de-prova retirados com três meses de ensaio, na região vermelha, todas as amostras analisadas, tanto de aço carbono comum quanto de patinável, mostraram somente bandas características da lepidocrocita. Nas regiões pretas, a única amostra que não apresentou bandas Raman relativas a lepidocrocita, goetita e magnetita (formação característica das regiões pretas, encontrada no trabalho) foi a CC3P, na qual foram encontrados apenas $\gamma\text{-FeOOH}$ e $\alpha\text{-FeOOH}$. Esta amostra, no entanto, não se mostrou como padrão dos produtos de corrosão encontrados na atmosfera da estação da COSIPA, constituindo-se numa exceção aos espectros Raman gravados nas regiões pretas das amostras. No caso da região amarela, a principal diferença encontrada, com relação aos produtos de corrosão formados em cada estação de ensaio, ocorreu na amostra AP3A. O espectro desta amostra apresentou bandas típicas de lepidocrocita e magnetita. Foi a única região amarela a apresentar uma combinação de lepidocrocita e magnetita, sem a presença de goetita. Como se trata de um resultado único, que não foi encontrado em nenhuma outra amostra, não se pode dizer que representa o comportamento comum de formação de produtos de corrosão, na estação do Alto da Serra.

Com seis meses de exposição a amostra CP6A apresentou apenas bandas típicas de lepidocrocita, enquanto as amostras AP6A e PP6A foram identificadas lepidocrocita e goetita (espectros típicos de regiões amarelas). A observação de uma região amarela com produtos de corrosão vermelhos misturados pode explicar a ausência de goetita no espectro da amostra CP6A. No caso do aço comum, a amostra AC6A tem um espectro muito semelhante ao da amostra CP6A, ou seja, apenas com bandas de lepidocrocita. Já os espectros das amostras CC6A e PC6A são típicos de outras regiões amarelas, apresentando uma mistura de lepidocrocita e goetita.

Ainda em relação ao aço comum, para as regiões pretas e vermelhas, não foram observadas fases diferentes para nenhum dos três locais de exposição. Nas regiões pretas, as bandas são típicas de lepidocrocita, goetita e magnetita e nas regiões vermelhas, há somente bandas de lepidocrocita (ver tabela 6.2.2). Para o aço patinável, as regiões vermelhas também apresentam a mesma composição para as amostras dos três locais (AP6V, CP6V e PP6V – ver tabela 6.2.3), com bandas de lepidocrocita. As regiões pretas, por outro lado, para as amostras PP6P e CP6P não mostram a banda da magnetita, em 670 cm^{-1} , com clareza, não apresentando, portanto, espectros característicos de outras regiões pretas analisadas. Apenas a amostra AP6P tem a composição típica observada em outras regiões pretas: uma mistura de lepidocrocita, goetita e magnetita.

Com nove meses de exposição, não foram observadas diferenças entre as fases identificadas para as amostras de aço comum, em nenhuma região (amarela, preta ou vermelha), para nenhum dos três locais de ensaio (Alto da Serra, COSIPA e Paula Souza – ver tabela 6.2.2). As regiões amarelas apresentaram sempre a composição típica: lepidocrocita e goetita. Nas regiões pretas, uma mistura de lepidocrocita, goetita e magnetita. Nas regiões vermelhas, apenas lepidocrocita.

Em relação ao aço patinável, com nove meses de exposição, apenas as regiões amarelas mostram diferença entre as fases identificadas. A amostra do Alto da Serra (AP9A) mostra apenas bandas de lepidocrocita, enquanto as amostra CP9A e PP9A mostram espectros típicos de outras regiões amarelas, com uma mistura de lepidocrocita e goetita. Nas regiões pretas, a composição é típica e se repete para as três estações: uma mistura de lepidocrocita, goetita e magnetita. Nas regiões vermelhas ocorre o mesmo: a

lepidocrocita é a única fase presente, tanto para a amostra AP9V como para a CP9V e a PP9V.

Deste modo, não foi possível identificar um padrão de diferenças entre os óxidos formados nas três estações ambientais utilizadas.

(iii) A única diferença observada, que parece seguir um comportamento e que já foi mencionada na literatura sobre óxidos e hidróxidos de ferro, é a presença de goetita nas amostras CP2A e CP3A e sua ausência na amostra CP1A. A goetita, normalmente, forma-se a partir da lepidocrocita, que é o produto de corrosão inicial para aços ^[34], e as amostras de aço carbono patinável, expostas na COSIPA, parecem seguir esta tendência. Todavia, para a amostra CP6A, ou seja, para seis meses de exposição, não foi identificada a presença de goetita. Não é possível afirmar com segurança, portanto, que esta tendência se confirmou para as amostras de aço patinável, expostas na estação da COSIPA.

Esta mesma tendência também foi observada para as amostras de aço carbono comum, expostas na estação do Alto da Serra. Até dois meses de exposição só havia sido identificada a lepidocrocita (amostras AC1A e AC2A). A amostra AC3A já mostra bandas de lepidocrocita e goetita. Com seis meses de exposição, no entanto, não foram observados picos relativos a goetita (amostra AC6A – ver tabela 6.2.2). Para a amostra AC9A, o espectro Raman é característico de outras regiões amarelas analisadas e apresenta bandas de lepidocrocita e goetita. É difícil, portanto, estabelecer um comportamento de evolução dos óxidos de ferro formados com o aumento de tempo de exposição.

Ensaio UVCON alternado com Névoa Salina

Visualmente, foi possível observar, com auxílio do microscópio acoplado ao equipamento Raman, diferenças marcantes entre as amostras obtidas dos corpos-de-prova expostos aos ensaios de campo e as obtidas com o ensaio UVCON alternado com Névoa Salina. Tanto o aço comum como o aço patinável apresentavam uma quantidade de regiões pretas elevada em relação às amostras dos ensaios de campo. Como já mencionado anteriormente, as regiões pretas mostram, como fator característico, bandas de magnetita (em conjunto com lepidocrocita e goetita). As regiões vermelhas e amarelas também aparecem, muitas vezes mescladas, dificultando uma distinção precisa entre as cores. A quantidade de regiões vermelhas é sensivelmente inferior ao que havia sido encontrado nas

amostras dos ensaios de campo. Este fato sugere uma predominância de magnetita, como componente principal, tanto no aço comum como no patinável, e uma quantidade menor de lepidocrocita e goetita. As análises Raman realizadas foram pontuais, ou seja, não houve uma preocupação em quantificar os componentes identificados. A intenção foi apenas identificar as fases presentes. Com os resultados de difração de raios-X (seção 6.3) e espectroscopia Mössbauer (seção 6.4) será possível realizar uma análise quantitativa dos componentes identificados. A tabela 6.2.4 mostra os componentes encontrados nas amostras de aço comum e patinável, submetidas ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina. Os componentes encontrados são os mesmos obtidos nas amostras de ensaios de campo: lepidocrocita, goetita e magnetita.

Tabela 6.2.4 – Fases de óxidos identificadas para as amostras submetidas ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina

	Aço Comum			Aço Patinável		
	Região Amarela	Região Preta	Região Vermelha	Região Amarela	Região Preta	Região Vermelha
Fases	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH

Pode-se observar, na tabela 6.2.4, que não há diferenças entre os componentes identificados para as amostras de aço comum e de aço patinável. As regiões amarelas, pretas e vermelhas mostram espectros característicos: bandas de lepidocrocita e goetita, nas regiões amarelas; bandas de lepidocrocita, goetita e magnetita, nas regiões pretas e bandas de lepidocrocita, nas regiões vermelhas. Os espectros são característicos destas regiões e já foram encontrados de forma muito semelhante, nas amostras de ensaios de campo, descritas anteriormente. As figuras 6.2.17 e 6.2.18 mostram, respectivamente, os espectros das amostras de aço patinável (região amarela) e aço comum (região preta).

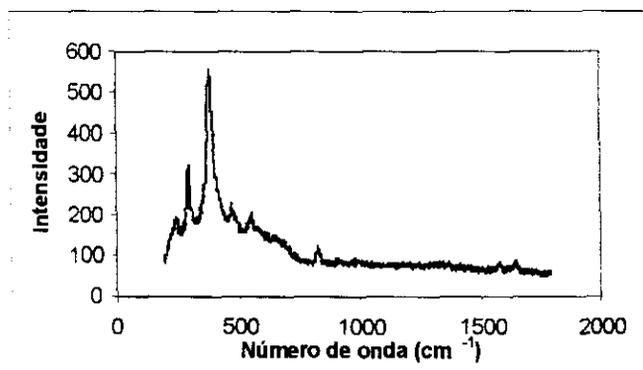


Figura 6.2.17 – Espectro Raman da região amarela da amostra de aço patinável, submetida ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina.

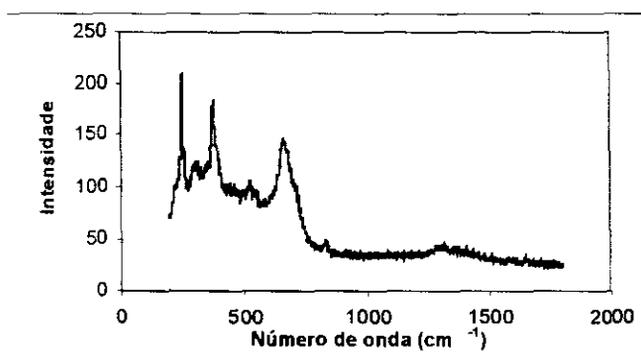


Figura 6.2.18 – Espectro Raman da região preta da amostra de aço comum, submetida ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina.

Ensaio UVCON alternado com Prohesion

Ao contrário do que foi verificado nas amostras submetidas ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina, foram observadas poucas regiões pretas nas amostras submetidas ao ensaio UVCON alternado com Prohesion. A predominância foi de regiões vermelhas. As regiões amarelas também estavam presentes em quantidades reduzidas. Estas características são bastante semelhantes às encontradas em todas as amostras submetidas aos ensaios de campo. Isto sugere a presença majoritária de lepidocrocita e quantidades menores de goetita e magnetita. No entanto, as análises Raman realizadas foram pontuais, ou seja, não houve uma preocupação em quantificar os componentes identificados. A intenção foi apenas identificar as fases presentes. Com os resultados de difração de raios-X (seção 6.3) e espectroscopia Mössbauer (seção 6.4) será possível realizar uma análise

quantitativa dos componentes identificados. Os componentes encontrados são os mesmos obtidos nas amostras de ensaios de campo e do ensaio UVCON alternado com Névoa Salina: lepidocrocita, goetita e magnetita. A tabela 6.2.5 mostra os resultados para as amostras de aço comum e patinável submetidas ao ensaio UVCON alternado com Prohesion.

Tabela 6.2.5 – Fases de óxidos identificadas para as amostras submetidas ao ensaio UVCON alternado com Prohesion

	Aço Comum			Aço Patinável		
	Região Amarela	Região Preta	Região Vermelha	Região Amarela	Região Preta	Região Vermelha
Fases	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH Fe ₃ O ₄ (?)	γ -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH Fe ₃ O ₄ (?)	γ -FeOOH

Pode-se observar, na tabela 6.2.5, que não há diferenças entre os componentes das amostras de aço comum e patinável. A região amarela da amostra de aço comum apresenta composição típica, com bandas de lepidocrocita e goetita. No aço patinável, estes mesmos componentes estão presentes. A figura 6.2.19 mostra o espectro da amostra de aço comum.

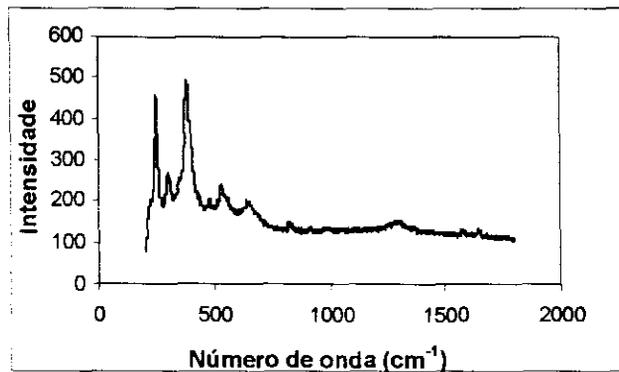


Figura 6.2.19 – Espectro Raman da região amarela da amostra de aço comum, submetida ao ensaio UVCON alternado com Prohesion.

Tanto o aço comum como o patinável apresentaram apenas bandas de lepidocrocita, em suas regiões vermelhas. Os espectros são típicos de outras regiões analisadas nesta seção e não serão mostrados aqui novamente.

Na região preta, o espectro da amostra de aço comum não tem a banda característica de magnetita, em 670 cm^{-1} , bem definida. Foram identificadas apenas bandas de lepidocrocita e goetita. Isto pode ser devido à observação de uma região preta com produtos de corrosão amarelos misturados. Em relação à amostra de aço patinável, ocorre o mesmo, deixando dúvidas quanto à presença de magnetita. Como esta fase é preta, o mais provável é que ela esteja presente. Porém, suas bandas apresentam-se largas e pouco intensas. A figura 6.2.20 mostra o espectro da região preta da amostra de aço patinável.

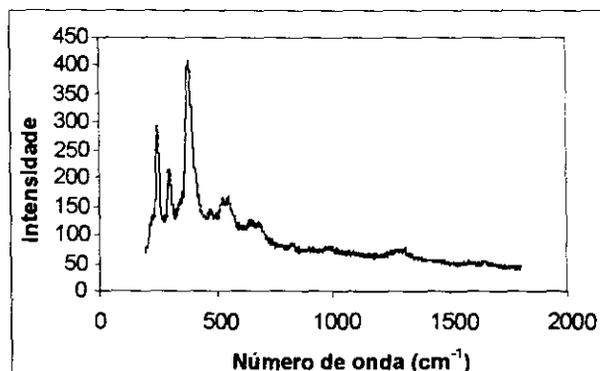


Figura 6.2.20 – Espectro Raman da região preta da amostra de aço comum, submetida ao ensaio UVCON alternado com Prohesion.

6.3 Difração de raios-X

Os componentes de óxidos e oxihidróxidos presentes nas amostras analisadas por difração de raios-X são mostrados nas tabelas 6.3.1 a 6.3.7. A tabela 6.3.8 mostra todos os componentes identificados, para cada amostra, em ordem decrescente de intensidade das reflexões obtidas nos difratogramas. Foi utilizado o sistema JCPDS ^[77] para identificação dos óxidos presentes, pelas posições de suas distâncias interplanares e suas intensidades. Uma característica comum a todos os difratogramas obtidos é a presença majoritária de lepidocrocita (γ -FeOOH), goetita (α -FeOOH) e maghemita hidratada (γ -Fe₂O₃.H₂O). Também foram observadas linhas de reflexão correspondentes à hematita (Fe₂O₃) em várias amostras. A akaganeíta (β -FeOOH) foi encontrada em algumas amostras de aço patinável que ficaram em exposição na estação ambiental da COSIPA. Sua presença também foi verificada nas amostras submetidas ao ensaio acelerado UVCON alternado com Névoa Salina.

Em muitas amostras foi observada a presença de magnetita (Fe₃O₄) ou maghemita (γ -Fe₂O₃). As linhas de reflexão destes óxidos são muito próximas e, apenas por difração de raios-X, é difícil precisar qual está presente: se apenas magnetita, apenas maghemita ou uma mistura dos dois. Por microscopia Raman, não foram observadas bandas relativas à maghemita e foram observadas bandas referentes à magnetita em várias amostras. Deste modo, é mais provável que as linhas de reflexão encontradas nos difratogramas sejam da magnetita e não da maghemita, embora esta fase possa estar presente em pequenas quantidades, que não foram detectadas com microscopia Raman. Na análise dos dados obtidos, feita abaixo, foi assumida apenas a presença de magnetita, por não ter sido identificada a maghemita por nenhuma das outras técnicas de caracterização utilizadas.

1 Mês de Exposição

Com um mês de exposição, a amostra de aço comum, retirada da estação do Alto da Serra (AC1), mostrou γ -FeOOH como componente principal, com as linhas de reflexão em 6,20 Å, 3,28 Å e 1,93 Å e goetita, como segundo componente, com linha de reflexão em 4,17 Å. Também está presente uma linha de reflexão em 2,35 Å, da maghemita

hidratada ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$), com uma intensidade média. Além destes óxidos, a magnetita e a hematita também estão presentes com reflexões de menor intensidade.

A amostra AP1 apresentou os mesmos componentes que a AC1. A lepidocrocita é o componente principal. A goetita está presente em quantidade pequena. Sua reflexão em 4,18 Å é quatro vezes menos intensa na amostra de aço patinável que na de aço comum. A maghemita hidratada aparece com intensidade média (linha de reflexão em 2,35 Å). A magnetita apresenta linhas de reflexão de intensidade baixa, em 2,97 Å, 2,10 Å e 1,49 Å. Estas duas últimas reflexões não aparecem no difratograma da amostra AC1. A hematita também está presente, com reflexões de baixa intensidade, assim como na amostra AC1. Quanto à hematita, a reflexão em 1,85 Å aparece no difratograma da amostra AP1, com intensidade baixa, mas está ausente na amostra AC1.

Na estação da COSIPA, a amostra de aço comum (CC1) também apresentou $\gamma\text{-FeOOH}$ como componente principal, com as linhas de reflexão em 6,29 Å, 3,30 Å e 1,94 Å e goetita como segundo componente, com linha de reflexão em 4,21 Å. A linha de reflexão da maghemita hidratada, em 2,36 Å está presente com uma intensidade média. Foi caracterizada ainda a presença de reflexões mais fracas de magnetita e hematita. No caso da amostra de aço patinável (CP1), todos os componentes encontrados na amostra de aço comum (CC1) também estão presentes, entretanto há uma linha de reflexão de intensidade elevada, pertencente à akaganeíta ($\beta\text{-FeOOH}$), com 3,34 Å. Este óxido é característico de regiões com elevada concentração de cloretos ^[33]. Com microscopia Raman não foi identificada sua presença na amostra CP1, entretanto, a linha de reflexão em 3,34 Å é bastante intensa e não se confunde com reflexões de outros óxidos, por não ser um valor próximo a nenhum outro componente normalmente encontrado na cobertura de óxido de aços. Nas estações do Alto da Serra e de Paula Souza, a akaganeíta não foi identificada por difração de raios-X. Isto indica que a atmosfera da estação da COSIPA é mais rica em cloreto e, portanto, mais agressiva ao metal.

Na estação de Paula Souza, as amostras PC1 e PP1 apresentaram as mesmas fases de óxidos: lepidocrocita como componente principal e goetita como segundo componente. Também estão presentes linhas de reflexão de intensidade baixa, pertencentes à magnetita e

hematita. A maghemita hidratada, com sua linha de reflexão em 2,36 Å, está presente com intensidade média.

2 Meses de exposição

A linha de reflexão da goetita, em 4,18 Å, não aparece nas amostras AC2 e AP2. Esta linha estava presente no difratograma da amostra AC1. A lepidocrocita é o componente majoritário. Há reflexões características de goetita, porém muito próximas àquelas de lepidocrocita, como as linhas em 2,46 Å e 1,73 Å, tornando difícil precisar se pertencem apenas à lepidocrocita ou a uma mistura de lepidocrocita e goetita. O mais provável é que também exista goetita nas amostras AC2 e AP2, pois esta fase já foi confirmada por microscopia Raman, com bandas bastante definidas e sua morfologia característica ("bolas de algodão") foi observada por microscopia eletrônica de varredura. A reflexão de intensidade média, em 2,35 Å, de maghemita hidratada, está presente tanto para a amostra AC2 como para a AP2. Para ambas amostras, também foram identificadas reflexões de intensidade baixa, correspondentes a magnetita e hematita.

O aço patinável apresentou a reflexão em 3,35 Å, referente à akaganeíta, na estação da COSIPA (amostra CP2). A intensidade relativa é elevada, porém um pouco mais fraca do que havia sido encontrada na amostra CP1 (um mês de exposição). Na amostra de aço comum (CC2), esta linha não foi encontrada. Aparentemente, o aço patinável parece desenvolver a akaganeíta com maior rapidez que o aço comum. As demais reflexões mostram presença majoritária de lepidocrocita e goetita. A linha de reflexão da goetita, em 4,18 Å, aparece com a intensidade mais elevada entre todas as outras amostras com dois meses de exposição, dos três locais de exposição. Além desta reflexão, ainda foi identificada a linha em 2,69 Å, tanto para a amostra CC2 como para a CP2, também pertencente à goetita, com intensidade média, a qual não aparece nas demais amostras que ficaram expostas por dois meses no Alto da Serra e na estação Paula Souza. Isto sugere que a goetita está presente em maior quantidade nas amostras expostas na estação da COSIPA. Em relação às amostras CC1 e CP1, as linhas de reflexão da goetita em 4,18 Å e 2,69 Å são mais intensas com dois meses de exposição. Estão presentes reflexões de intensidade média

referentes à maghemita hidratada e magnetita, além de reflexões mais fracas de hematita, tanto na amostra CC2 quanto na CP2.

Na estação de Paula Souza, a lepidocrocita é a fase principal tanto para a amostra de aço comum como para a de aço patinável. Suas linhas de reflexão são bastante intensas. A linha da goetita, em 4,18 Å está presente com intensidade baixa, bem abaixo da intensidade encontrada nas amostras retiradas da estação da COSIPA. A linha da maghemita hidratada, em 2,35 Å está presente com intensidade média, tanto para a amostra PC2 como para a PP2. Também a magnetita está presente com intensidade baixa para ambas as amostras da estação Paula Souza. A hematita foi detectada na amostra PC2 (linhas de reflexão em 1,85 Å e 1,38 Å) , com intensidade mais baixa que na amostra PP2. Uma linha de reflexão em 3,35 Å, referente à akaganeíta, está presente no difratograma da amostra PC2. Esta fase só havia sido encontrada, até o tempo de exposição de dois meses, para amostras de aço patinável, na estação da COSIPA, sendo um componente formado, geralmente, em atmosferas ricas em teor de cloreto ^[33]. Sua presença na estação Paula Souza, portanto, parece difícil de ser explicada. Entretanto, a elevada intensidade da reflexão, em 3,35 Å, não deixa dúvidas quanto à sua presença na amostra PC2.

3 Meses de exposição

Nas amostras ensaiadas na estação do Alto da Serra, a linha de reflexão da goetita, em 4,18 Å, ausente nas amostras retiradas com dois meses de exposição, está presente com intensidade baixa. Além desta linha, para a amostra de aço patinável (AP3), foi detectada a reflexão em 2,69 Å, associada com goetita, também com intensidade baixa. A lepidocrocita é o componente principal presente nas amostras AC3 e AP3. Também foram detectadas linhas de reflexão de intensidade baixa de magnetita e hematita em ambas as amostras. As reflexões em 1,84 Å, da hematita, e em 1,49 Å da magnetita, ausentes para o tempo de exposição de dois meses, estão presentes com intensidade baixa, sugerindo maior quantidade destes óxidos nas amostras com três meses de exposição. A maghemita hidratada está presente, com sua linha de reflexão de intensidade média, em 2,35 Å.

Na amostra CC3, a lepidocrocita é a fase majoritária. As linhas de reflexão da goetita, em 4,18 Å e 2,69 Å estão presentes com intensidades baixas. A maghemita

hidratada, com reflexão em 2,36 Å, está presente com intensidade média. Também magnetita e hematita estão presentes com linhas de reflexão de baixa intensidade. Em relação ao tempo de exposição de dois meses, a amostra CC3, com exceção feita à lepidocrocita, que continua com reflexões bastante intensas, mostra uma diminuição de intensidade para as reflexões de goetita e magnetita. Além disto, as reflexões em 2,52 Å e 1,49 Å, presentes na amostra CC2 e referentes à magnetita, não aparecem no difratograma da amostra CC3, indicando uma menor quantidade de magnetita presente nesta amostra.

Em relação à amostra CC3, a amostra de aço patinável (CP3) mostra algumas diferenças importantes. A goetita está presente com reflexões mais intensas na amostra CP3 (pelo menos duas vezes mais intensas, em 2,69 Å e 4,17 Å). Não há reflexões associadas com a presença de hematita (1,84 Å e 1,37 Å). A reflexão da magnetita, em 2,10 Å está ausente na amostra CP3, porém aparecem reflexões em 3,02 Å e 1,60 Å, indicativas da presença de magnetita, que não apareceram no difratograma da amostra CC3. A linha de reflexão da akaganeíta, em 3,32 Å, está presente com intensidade bastante elevada (é o segundo pico mais intenso). A reflexão da maghemita hidratada, em 2,35 Å está presente, com intensidade média.

A lepidocrocita é o componente principal encontrado nas amostras retiradas da estação de Paula Souza (PC3 e PP3). Suas linhas de reflexão estão presentes com intensidade elevada, porém com valores um pouco mais baixos do que os encontrados para as reflexões das amostras PC2 e PP2. A reflexão da goetita, próxima a 4,18 Å, está presente com intensidade baixa, tanto para a amostra de aço comum como para a de aço patinável. O mesmo ocorre com as linhas da magnetita, em 2,08 Å e da hematita em 1,85 Å e 1,37 Å. A maghemita hidratada, com sua reflexão em 2,36 Å, está presente com intensidade média. A reflexão da magnetita, em 2,97 Å, está presente na amostra PC3, mas não foi detectada no difratograma da amostra PP3. Com dois meses de exposição, esta linha havia sido detectada tanto para a amostra de aço comum como para a de aço patinável (PC2 e PP2).

6 Meses de exposição

Na estação do Alto da Serra, tanto para a amostra de aço comum como para a de aço patinável, as linhas da goetita aparecem com intensidade bastante fraca. Esta característica

já havia sido verificada com o tempo de exposição de três meses e evoluiu para intensidades um pouco mais baixas, com seis meses. A fase majoritária é a lepidocrocita, com reflexões bastante intensas. A magnetita também está presente, com linhas de intensidade baixa, tanto para a amostra de aço comum como para a de patinável. Em relação às amostras AC3 e AP3, as reflexões da magnetita apresentam intensidade mais baixa nas amostras AC6 e AP6. A reflexão da maghemita hidratada, em 2,36 Å, está presente, com intensidade média, para ambas as amostras (AC6 e AP6). A hematita, com linhas de reflexão em 1,85 Å e 1,38 Å, está presente na amostra AC6. Na amostra AP6, a reflexão em 1,85 Å não aparece, mas, em 1,38 Å, está presente com intensidade superior à da magnetita e goetita.

Com seis meses de exposição, na estação da COSIPA, o aço comum (amostra CC6) apresentou lepidocrocita como componente majoritário. A goetita, com linhas de reflexão características em 4,20 Å e 2,70 Å está presente com intensidade mais elevada do que na amostra CC3. A magnetita, com reflexões em 2,97 Å e 2,10 Å também aparece com intensidades mais altas que na amostra CC3. O mesmo ocorre para as linhas de reflexão da hematita. A maghemita, com sua linha de reflexão em 2,37 Å, continua presente com uma intensidade média.

Na amostra de aço patinável (CP6), muitas linhas de reflexão aparecem com menor intensidade que na amostra CP3 e algumas nem foram detectadas. A reflexão da akaganeíta, em 3,34 Å, por exemplo, que havia sido detectada em todos os tempos anteriores, com intensidade elevada, para o aço patinável exposto na estação da COSIPA (amostras CP1, CP2 e CP3) não aparece no difratograma da amostra CP6. As linhas da lepidocrocita, que continua sendo o componente principal, com reflexões em 6,25 Å, 3,28 Å e 1,93 Å aparecem com intensidade menor que na amostra CP3. A goetita também mostra linhas de reflexão menos intensas, em 4,18 Å e 2,69 Å. A única reflexão da magnetita a ser detectada foi em 2,97 Å, com intensidade baixa. A hematita, ausente na amostra CP3, está presente com reflexão de intensidade mais alta que a magnetita, em 1,37 Å. A maghemita hidratada, com reflexão em 2,37 Å, está presente com intensidade média.

As amostras PC6 e PP6 apresentam linhas de reflexão mais intensas para a lepidocrocita (componente principal). A amostra PP6, em relação à amostra PP3, tem reflexões de intensidade mais baixa para a lepidocrocita, exceção feita à linha em 2,47 Å. Outra diferença apresentada entre estas duas amostras é a linha de reflexão em 2,69 Å,

referente à goetita, ausente na amostra PP3 e presente com intensidade baixa na amostra PP6. Em relação a esta reflexão da goetita, o mesmo acontece para as amostras de aço comum, PC3 e PC6, ou seja, ela não aparece no tempo de exposição de três meses (amostra PC3) e está presente com intensidade baixa para o tempo de exposição de seis meses (amostra PC6). Isto sugere que a goetita está presente em maior quantidade nas amostras expostas por seis meses. As demais fases presentes em ambas as amostras são magnetita e hematita, com linhas de intensidade baixa e maghemita hidratada, com reflexão em 2,36 Å, de intensidade média.

9 Meses de exposição

As fases presentes nas amostras retiradas da estação do Alto da Serra são: lepidocrocita, goetita, magnetita, maghemita hidratada e hematita, tanto para o aço comum como para o patinável. Em relação ao tempo de exposição anterior (seis meses), não houve nenhuma alteração perceptível quanto à quantidade presente de cada componente. A intensidade das linhas de reflexão encontradas seguiu a mesma tendência apresentada nas amostras AC6 e AP6. Deste modo, a lepidocrocita continua sendo o componente majoritário. Suas reflexões são bastante intensas. A maghemita hidratada, com reflexão em 2,36 Å, apresenta intensidade média. A magnetita apresenta reflexões de baixa intensidade também, porém, superior à da goetita, o mesmo ocorrendo com a hematita.

Na estação da COSIPA, as reflexões da goetita estão presentes com intensidade mais baixa do que nas amostras retiradas com seis meses (CC6 e CP6). Na amostra CC9, as reflexões da magnetita, em 2,97 Å e 2,10 Å, estão presentes com intensidades bastante baixas, menos da metade do nível apresentado na amostra CC6. Na amostra de aço patinável (CP9), a linha em 2,97 Å está presente com intensidade baixa. Em relação à amostra CP6, esta linha tem intensidade menor, porém as linhas em 2,10 Å e 1,49 Å, presentes com intensidade baixa, estavam ausentes na amostra CP6. As demais fases de óxidos presentes são hematita, com intensidade baixa e maghemita hidratada, com sua linha de reflexão em 2,36 Å, um pouco mais intensa que a hematita, tanto para a amostra CC9 como para a amostra CP9. A lepidocrocita é a fase majoritária em ambas as amostras. A akaganeíta está

presente na amostra de aço patinável (linha de reflexão em 3,35 Å), com intensidade baixa. Na amostra CC9 ela não aparece.

Assim como aconteceu no caso da estação do Alto da Serra, na estação Paula Souza, não houve alterações nas fases presentes e em suas intensidades relativas, tanto para o aço comum (amostra PC9) como para o aço patinável (amostra PP9). A única exceção é a presença de akaganeíta, com linha de reflexão em 3,35 Å, de intensidade elevada, na amostra PP9. Como já mencionado anteriormente, quando se verificou a presença deste componente na amostra PC2, a akaganeíta é formada em atmosferas com elevado teor de cloreto, e sua presença na estação Paula Souza, não é favorecida. Entretanto, a linha de reflexão é bem definida e intensa e sua presença não deixa dúvidas. A lepidocrocita é o componente majoritário tanto para a amostra PC9 como para a PP9. A goetita está presente com reflexões mais elevadas que nas amostras do Alto da Serra (AC9 e AP9). Na amostra PP9, foi identificada uma linha de reflexão em 2,58 Å, referente a goetita, de intensidade média, a qual não foi verificada em nenhum outro difratograma, para o tempo de exposição de nove meses. A maghemita hidratada, com reflexão em 2,36 Å, está presente com intensidade próxima à da goetita, tanto para a amostra PC9 como para a PP9. Em ambas as amostras, a magnetita está presente com intensidade baixa. Uma reflexão da magnetita, em 2,52 Å, que não foi observada em nenhuma outra amostra analisada, com nenhum tempo de exposição, foi observada na amostra PC9, com intensidade próxima à da goetita. Estão presentes, ainda, linhas de reflexão de intensidade baixa da hematita, em 1,85 Å e 1,38 Å, para ambas as amostras.

Ensaio UVCON alternado com Névoa Salina

Os resultados obtidos para as amostras expostas ao ensaio acelerado UVCON alternado com Névoa Salina (amostras C e P) apresentam características distintas dos resultados obtidos com a exposição às intempéries. A fase majoritária, tanto para o aço comum como para o patinável, não é a lepidocrocita. Este componente foi encontrado com linhas de reflexão de intensidade bastante pequena. Algumas reflexões bastante intensas nos difratogramas das amostras obtidas com os ensaios de campo, como as linhas em 3,29 Å, 1,93 Å e 1,53 Å nem aparecem ou são muito fracas. A reflexão em 6,28 Å continua

presente, porém com intensidade baixa. A reflexão em 2,47 Å, a mais intensa em todas as amostras retiradas dos ensaios de campo, está presente com intensidade de três a quatro vezes menor. A reflexão da maghemita hidratada, em 2,36 Å, presente em todos os difratogramas das amostras obtidas com os ensaios de campo, não aparece nas amostras de aço comum (C) e patinável (P) do ensaio UVCON alternado com Névoa Salina. A akaganeíta está presente em ambas as amostras (C e P) com intensidade baixa. Esta fase é característica de atmosferas com elevado teor de cloreto ^[33] e sua presença nas amostras C e P era esperada, devido ao ensaio de Névoa Salina. Não foram observadas as linhas de reflexão de hematita, em 1,85 Å e 1,38 Å, presentes em todas as amostras obtidas dos ensaios de campo. A fase principal encontrada foi a magnetita, com a linha de reflexão de intensidade máxima em 2,52 Å. Esta linha não havia sido encontrada na grande maioria das amostras obtidas com os ensaios de intemperismo (ver tabelas 6.3.1 a 6.3.5). Outra reflexão não-usual da magnetita foi encontrada em 1,62 Å, com intensidade média. O segundo componente com reflexões mais intensas é a goetita. Suas linhas características em 4,18 Å e 2,69 Å aparecem com intensidade mais alta do que foi normalmente observado para as amostras dos ensaios de intemperismo. No difratograma da amostra de aço comum, está presente uma reflexão em 2,25 Å, da goetita, com intensidade baixa, que não foi observada na amostra de aço patinável e, tampouco, nas amostras obtidas dos ensaios de campo.

Ensaio UVCON alternado com Prohesion

Para este ensaio, os resultados obtidos são similares aos observados para os ensaios de campo. A fase majoritária encontrada é a lepidocrocita, com suas reflexões típicas em 6,27 Å, 3,29 Å, 1,93 Å e 1,53 Å presentes com intensidade elevada, tanto na amostra de aço comum como na amostra de aço patinável. A linha de reflexão da maghemita hidratada, em 2,36 Å, está presente com intensidade média, para os dois aços, assim como havia ocorrido com as amostras dos ensaios de intemperismo (tabelas 6.3.1 a 6.3.5). A goetita está presente com reflexões típicas em 4,20 Å e 2,69 Å. Ao contrário do que havia sido observado para as amostras submetidas ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina, as linhas da hematita, em 1,85 Å (apenas para o aço patinável) e em 1,38 Å (para ambos os aços) estão presentes nos difratogramas das amostras submetidas ao ensaio UVCON

alternado com Prohesion. A magnetita também foi identificada nos dois aços, com linhas de intensidade baixa, em 2,97 Å e 2,09 Å (para os dois aços), em 2,52 Å e 1,49 Å (apenas no aço comum). A linha da akaganeíta, em 3,35 Å, não aparece nos difratogramas das amostras de ambos os aços, ao contrário do que ocorreu para as amostras submetidas ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina. Como a akaganeíta é uma fase formada, normalmente, em atmosferas com elevado teor de cloretos, sua ausência nas amostras submetidas ao ensaio UVCON alternado com Prohesion era esperada, visto que a solução empregada no ensaio Prohesion não contém íons cloreto em quantidade suficientemente elevada para favorecer a formação de β -FeOOH.

Tabela 6.3.1 - Resultados de difração de raios-X, após um mês de exposição.

Alfo da Serra		COSIPA														
Aço Comum		Aço Patinável					Aço Comum					Aço Patinável				
d (Å°)	I/Io	d (Å°)	Fase	I/Io	d (Å°)	Fase	I/Io	d (Å°)	Fase	I/Io	d (Å°)	Fase	I/Io	d (Å°)	Fase	I/Io
6,20	44	6,27	γ-FeOOH	41	6,29	γ-FeOOH	46	6,30	γ-FeOOH	46	6,29	γ-FeOOH	58	6,26	γ-FeOOH	48
4,17	22	4,18	α-FeOOH	5	4,21	α-FeOOH	18	4,21	α-FeOOH	26	4,20	α-FeOOH	16	4,18	α-FeOOH	14
3,28	70	3,28	γ-FeOOH	88	3,30	γ-FeOOH	68	3,34	β-FeOOH	66	3,29	γ-FeOOH	88	3,29	γ-FeOOH	86
2,97	20	2,97	Fe ₃ O ₄	11	2,98	Fe ₃ O ₄	16	3,29	γ-FeOOH	68	2,98	Fe ₃ O ₄	16	2,98	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	14
2,46	100	2,47	α,γ-FeOOH	100	2,70	α-FeOOH	16	2,97	Fe ₃ O ₄	22	2,70	α-FeOOH	14	2,47	α,γ-FeOOH	100
2,35	42	2,35	γ-Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	34	2,47	α,γ-FeOOH	100	2,69	α-FeOOH	26	2,47	α,γ-FeOOH	100	2,36	γ-Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	40
1,93	62	2,10	Fe ₃ O ₄	9	2,36	γ-Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	38	2,52	Fe ₃ O ₄	52	2,36	γ-Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	40	2,10	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	14
1,73	28	1,93	γ-FeOOH	75	2,08	Fe ₃ O ₄	16	2,47	α,γ-FeOOH	100	2,09	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	18	1,93	γ-FeOOH	78
1,53	44	1,85	Fe ₂ O ₃	11	1,94	γ-FeOOH	60	2,36	γ-Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	44	1,94	γ-FeOOH	72	1,85	Fe ₂ O ₃	20
1,38	16	1,73	α,γ-FeOOH	18	1,85	Fe ₂ O ₃		2,09	Fe ₃ O ₄	20	1,85	Fe ₂ O ₃	18	1,73	α,γ-FeOOH	32
		1,53	γ-FeOOH	43	1,73	α,γ-FeOOH	16	1,94	γ-FeOOH	64	1,73	α,γ-FeOOH	28	1,69	Fe ₂ O ₃	12
		1,49	Fe ₃ O ₄	7	1,53	γ-FeOOH	28	1,85	Fe ₂ O ₃	20	1,53	γ-FeOOH	34	1,53	γ-FeOOH	40
		1,38	Fe ₂ O ₃	17	1,49	Fe ₃ O ₄	46	1,73	α,γ-FeOOH	30	1,37	Fe ₂ O ₃	16	1,49	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	14
					1,37	Fe ₂ O ₃	18	1,69	Fe ₂ O ₃	20				1,37	Fe ₂ O ₃	16
								1,37	Fe ₂ O ₃	18						

Tabela 6.3.2 - Resultados de difração de raios-X, após dois meses de exposição.

Alto da Serra Aço Comum		Aço Patinável				Aço Comum				Aço Patinável				Aço Comum				Aço Patinável							
Paula Souza		COSIPA		Aço Patinável		Aço Comum		Aço Patinável		Aço Comum		Aço Patinável		Aço Comum		Aço Patinável		Aço Comum		Aço Patinável					
d (A°)	I/Io	Fase	d (A°)	I/Io	Fase	d (A°)	I/Io	Fase	d (A°)	I/Io	Fase	d (A°)	I/Io	Fase	d (A°)	I/Io	Fase	d (A°)	I/Io	Fase	d (A°)	I/Io	Fase		
6,17	42	γ -FeOOH	6,20	50	γ -FeOOH	6,22	54	γ -FeOOH	6,27	44	γ -FeOOH	6,26	53	γ -FeOOH	6,22	42	γ -FeOOH	6,22	53	γ -FeOOH	6,22	42	γ -FeOOH	42	γ -FeOOH
3,27	58	γ -FeOOH	3,27	80	γ -FeOOH	4,18	34	α -FeOOH	4,21	28	α -FeOOH	4,17	4	α -FeOOH	4,18	16	α -FeOOH	4,18	16	α -FeOOH	4,18	16	α -FeOOH	16	α -FeOOH
2,96	20	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3	2,96	18	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3	3,28	74	γ -FeOOH	3,35	54	β -FeOOH	3,35	56	β -FeOOH	3,28	72	γ -FeOOH	3,28	72	γ -FeOOH	3,28	72	γ -FeOOH	72	γ -FeOOH
2,46	100	α,γ -FeOOH	2,46	100	α,γ -FeOOH	2,96	26	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3	3,30	62	γ -FeOOH	3,26	87	γ -FeOOH	2,96	16	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3	2,96	16	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3	2,96	16	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3	16	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3
2,35	38	γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,35	38	γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,69	38	α -FeOOH	2,70	42	α -FeOOH	2,47	100	α,γ -FeOOH	2,46	100	α,γ -FeOOH	2,46	100	α,γ -FeOOH	2,46	100	α,γ -FeOOH	100	α,γ -FeOOH
2,07	16	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3	2,08	18	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3	2,52	64	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3	2,52	54	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3	2,35	25	γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,35	42	γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,35	42	γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,35	42	γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	42	γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
1,93	54	γ -FeOOH	1,93	68	γ -FeOOH	2,46	100	γ -FeOOH	2,47	100	α,γ -FeOOH	2,09	7	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3	1,93	68	γ -FeOOH	1,93	68	γ -FeOOH	1,93	68	γ -FeOOH	68	γ -FeOOH
1,73	28	α,γ -FeOOH	1,73	30	α,γ -FeOOH	2,36	42	γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,37	42	γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,93	63	γ -FeOOH	1,84	20	Fe_2O_3	1,84	20	Fe_2O_3	1,84	20	Fe_2O_3	20	Fe_2O_3
1,53	52	γ -FeOOH	1,53	40	γ -FeOOH	2,09	36	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3	2,09	24	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3	1,85	8	Fe_2O_3	1,73	32	α,γ -FeOOH	1,73	32	α,γ -FeOOH	1,73	32	α,γ -FeOOH	32	α,γ -FeOOH
1,38	18	Fe_2O_3	1,38	16	Fe_2O_3	1,93	60	γ -FeOOH	1,94	66	γ -FeOOH	1,73	24	α,γ -FeOOH	1,53	52	γ -FeOOH	1,53	52	γ -FeOOH	1,53	52	γ -FeOOH	52	γ -FeOOH
						1,84	22	Fe_2O_3	1,85	22	Fe_2O_3	1,53	35	γ -FeOOH	1,37	18	Fe_2O_3	1,37	18	Fe_2O_3	1,37	18	Fe_2O_3	18	Fe_2O_3
						1,73	34	α,γ -FeOOH	1,73	32	α,γ -FeOOH	1,49	12	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3											
						1,69	32	Fe_2O_3	1,69	22	Fe_2O_3	1,38	14	Fe_2O_3											
						1,53	42	γ -FeOOH	1,53	50	γ -FeOOH														
						1,48	30	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3	1,49	24	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3														
						1,37	22	Fe_2O_3	1,37	18	Fe_2O_3														

Tabela 6.3.3 - Resultados de difração de raios-X, após três meses de exposição.

Alto da Serra		Paula Souza														
Aço Comum		Aço Patinável					Aço Comum					Aço Patinável				
d (Å°)	I/Io	d (Å°)	Fase	I/Io	d (Å°)	Fase	I/Io	d (Å°)	Fase	I/Io	d (Å°)	Fase	I/Io	d (Å°)	Fase	I/Io
6,25	28	6,25	γ-FeOOH	26	6,21	γ-FeOOH	40	6,25	γ-FeOOH	40	6,23	γ-FeOOH	36	6,18	γ-FeOOH	34
4,18	12	4,16	α-FeOOH	12	4,18	α-FeOOH	16	4,17	α-FeOOH	32	4,15	α-FeOOH	16	4,16	α-FeOOH	20
3,28	42	3,26	γ-FeOOH	40	3,28	γ-FeOOH	56	3,32	β-FeOOH	72	3,27	γ-FeOOH	58	3,27	γ-FeOOH	58
2,97	14	2,96	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	16	2,97	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	14	3,27	γ-FeOOH	62	2,97	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	14	2,46	α,γ-FeOOH	100
2,46	100	2,68	α-FeOOH	12	2,69	α-FeOOH	14	3,02	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	46	2,46	α,γ-FeOOH	100	2,35	γ-Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	42
2,35	36	2,46	α,γ-FeOOH	100	2,46	γ-FeOOH	100	2,69	α-FeOOH	46	2,35	γ-Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	38	2,08	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	18
2,08	16	2,35	γ-Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	38	2,36	γ-Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	32	2,46	α,γ-FeOOH	100	2,08	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	16	1,93	γ-FeOOH	60
1,93	58	2,07	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	16	2,08	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	14	2,35	γ-Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	46	1,93	γ-FeOOH	64	1,85	Fe ₂ O ₃	16
1,84	14	1,93	γ-FeOOH	54	1,93	γ-FeOOH	52	1,93	γ-FeOOH	62	1,84	Fe ₂ O ₃	16	1,73	α,γ-FeOOH	30
1,73	30	1,84	Fe ₂ O ₃	14	1,84	Fe ₂ O ₃	12	1,72	α,γ-FeOOH	36	1,73	α,γ-FeOOH	30	1,53	γ-FeOOH	48
1,53	72	1,73	α,γ-FeOOH	26	1,73	α,γ-FeOOH	28	1,60	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	20	1,53	γ-FeOOH	54	1,37	Fe ₂ O ₃	18
1,49	22	1,53	γ-FeOOH	66	1,53	γ-FeOOH	46	1,53	γ-FeOOH	48	1,37	Fe ₂ O ₃	18			
1,37	24	1,49	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	22	1,37	Fe ₂ O ₃	22									
		1,38	Fe ₂ O ₃	20												

Tabela 6.3.4 - Resultados de difração de raios-X, após seis meses de exposição.

Alto da Serra Aço Comum		COSIPA Aço Comum				Paula Souza Aço Comum				Aço Patinável				
d (A°)	Fase	I/Io	d (A°)	Fase	I/Io	d (A°)	Fase	I/Io	d (A°)	Fase	I/Io	d (A°)	Fase	I/Io
6,24	γ -FeOOH	32	6,28	γ -FeOOH	42	6,28	γ -FeOOH	28	6,28	γ -FeOOH	29	6,29	γ -FeOOH	19
4,18	α -FeOOH	6	4,19	α -FeOOH	5	4,20	α -FeOOH	16	4,18	α -FeOOH	21	4,20	α -FeOOH	18
3,29	γ -FeOOH	48	3,29	γ -FeOOH	32	3,29	γ -FeOOH	36	3,29	γ -FeOOH	60	3,28	γ -FeOOH	31
2,97	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3	8	2,98	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3	10	2,97	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3	18	2,69	α -FeOOH	9	2,97	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3	12
2,69	α -FeOOH	5	2,47	γ -FeOOH	100	2,70	α -FeOOH	32	2,47	γ -FeOOH	100	2,69	α -FeOOH	12
2,46	γ -FeOOH	100	2,37	γ - $Fe_2O_3 \cdot H_2O$	25	2,46	γ -FeOOH	100	2,37	α, γ -FeOOH	24	2,47	γ -FeOOH	100
2,36	γ - $Fe_2O_3 \cdot H_2O$	30	2,09	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3	5	2,37	γ - $Fe_2O_3 \cdot H_2O$	38	2,08	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3	9	2,37	γ - $Fe_2O_3 \cdot H_2O$	24
2,08	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3	12	1,93	γ -FeOOH	34	2,10	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3	22	1,93	γ -FeOOH	66	2,10	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3	9
1,93	γ -FeOOH	53	1,73	α, γ -FeOOH	14	1,93	γ -FeOOH	66	1,73	α, γ -FeOOH	18	1,93	γ -FeOOH	39
1,85	Fe_2O_3	9	1,53	γ -FeOOH	72	1,84	Fe_2O_3	38	1,53	γ -FeOOH	88	1,53	γ -FeOOH	34
1,73	α, γ -FeOOH	24	1,48	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3	17	1,73	α, γ -FeOOH	36	1,37	Fe_2O_3	28	1,37	Fe_2O_3	21
1,53	γ -FeOOH	67	1,38	Fe_2O_3	25	1,53	γ -FeOOH	52						
1,49	Fe_3O_4 γ - Fe_2O_3	12	1,37	Fe_2O_3	26	1,37	Fe_2O_3	26						
1,37	Fe_2O_3	26												

Tabela 6.3.5 - Resultados de difração de raios-X, após nove meses de exposição.

Alto da Serra Aço Comum		Aço Patinável			Aço Comum			Aço Patinável			Aço Comum			Aço Patinável			
d (A°)	I/Io	Fase	d (A°)	I/Io	Fase	d (A°)	I/Io	Fase	d (A°)	I/Io	Fase	d (A°)	I/Io	Fase	d (A°)	I/Io	Fase
6,27	21	γ-FeOOH	6,28	16	γ-FeOOH	6,28	17	γ-FeOOH	6,28	15	γ-FeOOH	6,28	31	γ-FeOOH	6,28	26	γ-FeOOH
4,20	5	α-FeOOH	4,18	5	α-FeOOH	4,20	8	α-FeOOH	4,20	5	α-FeOOH	4,19	22	α-FeOOH	4,20	16	α-FeOOH
3,29	45	γ-FeOOH	3,29	30	γ-FeOOH	3,29	58	γ-FeOOH	3,35	14	β-FeOOH	3,29	46	γ-FeOOH	3,35	61	β-FeOOH
2,97	15	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	2,97	10	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	2,97	6	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	3,29	32	γ-FeOOH	2,69	14	α-FeOOH	3,29	47	γ-FeOOH
2,69	6	α-FeOOH	2,69	5	α-FeOOH	2,69	35	α-FeOOH	2,97	8	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	2,52	20	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	2,97	10	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃
2,47	100	α,γ-FeOOH	2,47	100	α,γ-FeOOH	2,47	100	α,γ-FeOOH	2,70	12	α-FeOOH	2,47	100	α,γ-FeOOH	2,69	13	α-FeOOH
2,36	28	γ-Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	2,36	24	γ-Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	2,36	23	γ-Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	2,47	100	α,γ-FeOOH	2,36	25	γ-Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	2,58	31	α-FeOOH
2,10	11	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	2,08	5	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	2,10	7	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	2,36	24	γ-Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	2,10	8	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	2,47	100	α,γ-FeOOH
1,93	40	γ-FeOOH	1,93	39	γ-FeOOH	1,93	50	γ-FeOOH	2,10	5	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	1,93	49	γ-FeOOH	2,36	31	γ-Fe ₂ O ₃ .H ₂ O
1,85	7	Fe ₂ O ₃	1,73	16	α,γ-FeOOH	1,85	20	Fe ₂ O ₃	1,93	40	γ-FeOOH	1,85	9	Fe ₂ O ₃	2,08	5	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃
1,73	19	α,γ-FeOOH	1,53	67	γ-FeOOH	1,73	35	α,γ-FeOOH	1,85	8	Fe ₂ O ₃	1,73	27	α,γ-FeOOH	1,93	51	γ-FeOOH
1,53	76	γ-FeOOH	1,49	14	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	1,53	40	γ-FeOOH	1,73	14	α,γ-FeOOH	1,53	38	γ-FeOOH	1,85	4	Fe ₂ O ₃
1,49	18	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃	1,38	12	Fe ₂ O ₃	1,38	12	Fe ₂ O ₃	1,53	76	γ-FeOOH	1,38	11	Fe ₂ O ₃	1,73	21	α,γ-FeOOH
1,38	17	Fe ₂ O ₃							1,49	15	Fe ₃ O ₄ γ-Fe ₂ O ₃				1,53	33	γ-FeOOH
									1,38	23	Fe ₂ O ₃				1,38	11	Fe ₂ O ₃

Tabela 6.3.6 – Resultados de Difração de raios-X das amostras submetidas ao ensaio UVCON + Névoa Salina.

Aço Comum			Aço Patinável		
d (Å)	Fase	I/Io	d (Å)	Fase	I/Io
6,27	γ -FeOOH	12	6,28	γ -FeOOH	12
4,20	α -FeOOH	31	4,18	α -FeOOH	22
3,35	β -FeOOH	8	3,35	β -FeOOH	16
3,29	γ -FeOOH	6	2,97	Fe ₃ O ₄	27
2,97	Fe ₃ O ₄	36	2,69	α -FeOOH	14
2,69	α -FeOOH	22	2,52	Fe ₃ O ₄	100
2,52	Fe ₃ O ₄	100	2,47	α,γ -FeOOH	24
2,47	α,γ -FeOOH	32	2,10	Fe ₃ O ₄	16
2,25	α -FeOOH	8	1,93	γ -FeOOH	5
2,10	Fe ₃ O ₄	19	1,73	α,γ -FeOOH	12
1,73	α,γ -FeOOH	14	1,62	Fe ₃ O ₄	17
1,62	Fe ₃ O ₄	23	1,49	Fe ₃ O ₄	26
1,49	Fe ₃ O ₄	28			

Tabela 6.3.7 – Resultados de Difração de raios-X das amostras submetidas ao ensaio UVCON +Prohesion.

Aço Comum			Aço Patinável		
d (Å)	Fase	I/Io	d (Å)	Fase	I/Io
6,27	γ -FeOOH	15	6,28	γ -FeOOH	19
4,20	α -FeOOH	13	4,18	α -FeOOH	24
3,29	γ -FeOOH	41	3,29	γ -FeOOH	51
2,97	Fe ₃ O ₄	9	2,97	Fe ₃ O ₄	8
2,69	α -FeOOH	10	2,69	α -FeOOH	19
2,58	α -FeOOH	14	2,58	α -FeOOH	19
2,52	Fe ₃ O ₄	13	2,47	α, γ -FeOOH	100
2,47	α, γ -FeOOH	100	2,36	γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	23
2,36	γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	24	2,20	α -FeOOH	9
2,09	Fe ₃ O ₄	21	2,09	Fe ₃ O ₄	13
1,93	γ -FeOOH	45	1,93	γ -FeOOH	49
1,73	α, γ -FeOOH	23	1,85	Fe ₂ O ₃	8
1,53	γ -FeOOH	31	1,73	α, γ -FeOOH	22
1,49	Fe ₃ O ₄	8	1,53	γ -FeOOH	24
1,38	Fe ₂ O ₃	11	1,38	Fe ₂ O ₃	15

6.4 Espectroscopia Mössbauer

As análises foram todas feitas a temperatura ambiente. As faixas de velocidade empregadas variaram de -8mm.s^{-1} a $+8\text{mm.s}^{-1}$ (faixa empregada para a maioria das amostras) e de -11mm.s^{-1} a $+11\text{mm.s}^{-1}$ (faixa utilizada para um número menor de amostras). Os parâmetros Mössbauer obtidos são mostrados nas tabelas 6.4.1 e 6.4.2, para os ensaios de campo e nas tabelas 6.4.3 e 6.4.4, para os ensaios acelerados. Para os ensaios de campo, os espectros apresentaram uma grande semelhança, mostrando sempre um dubleto central bem definido e, nas regiões mais distantes do ponto de velocidade relativa nula, uma baixa resolução, prejudicando a observação de possíveis sextetos magnéticos, característicos de magnetita e goetita, por exemplo. A magnetita não foi identificada em nenhuma das amostras obtidas dos corpos-de-prova expostos aos ensaios de campo. Nos ensaios acelerados, entretanto, a magnetita foi o principal componente identificado. Estas características são comentadas no texto abaixo.

Aço Comum

O ajuste dos parâmetros Mössbauer das amostras AC1 e AC2 foi feito com apenas um dubleto, cujos resultados indicaram a presença de lepidocrocita. Os valores de deslocamento isomérico e separação quadrupolar são coerentes com outros encontrados na literatura ^[36-38,44-46]. Para ambas as amostras, foi ajustado um sexteto magnético, com parâmetros característicos da goetita, numa tentativa de confirmar a presença desta fase, a qual foi identificada por difração de raios-X e microscopia Raman. Os valores obtidos, no entanto, foram incoerentes com os resultados publicados por outros autores ^[36-38,44-46], o que torna duvidosa a presença do sexteto da goetita.

As amostras AC3 e AC6 apresentaram um dubleto bem definido, o qual foi atribuído à lepidocrocita. Os valores de separação quadrupolar (QS) e deslocamento isomérico (IS) de ambas as amostras são coerentes com resultados encontrados na literatura ^[36-38,44-46]. Os parâmetros do sexteto da goetita foram introduzidos no ajuste dos espectros Mössbauer, porém os resultados não foram coerentes com nenhum outro publicado ^[36-38,44-46] e sua presença não pôde ser confirmada. Uma alternativa para melhorar

a resolução do espectro Mössbauer, revelando a presença do sexteto da goetita, seria um maior tempo de exposição da amostra aos raios- γ da fonte radioativa utilizada. Devido à quantidade elevada de amostras (foram entregues dezoito amostras), o tempo de análise foi menor que 1 dia. O ideal seria um bombardeamento de 2 a 3 dias, mas este tempo acabou sendo impraticável. Por difração de raios-X e microscopia Raman, entretanto, a presença de goetita é bastante clara. A magnetita, fase que também apresenta um sexteto no espectro Mössbauer, também não foi identificada nas amostras AC3 e AC6. Furet et al ^[36] só encontraram magnetita, utilizando espectroscopia Mössbauer, com 1 ano de exposição das amostras. Portanto, a ausência da magnetita nos espectros já era esperada, apesar desta fase haver sido identificada em ambas as amostras por difração de raios-X e na amostra AC3 por microscopia Raman (ver tabela 6.2.1.). A figura 6.4.1 mostra o espectro da amostra AC3.

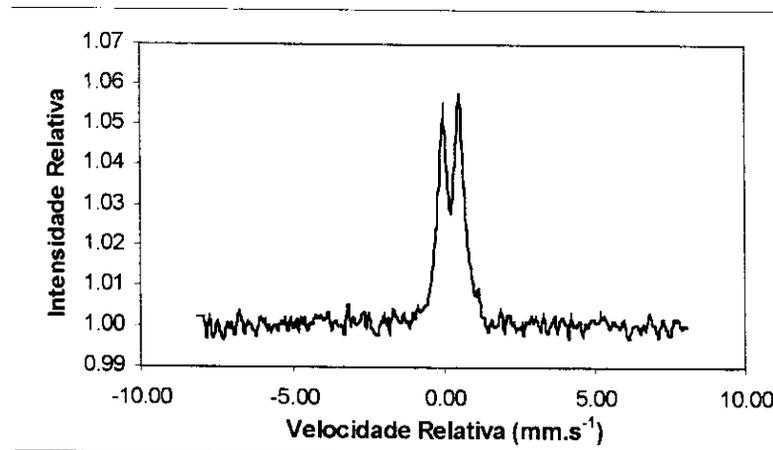


Figura 6.4.1 – Espectro Mössbauer da amostra AC3, mostrando o duplete principal atribuído à lepidocrocita. A região do espectro, em velocidades mais altas (pontos mais distantes de zero), apresenta ruído, o que prejudica a caracterização do sexteto da goetita.

A única amostra de aço comum, retirada da estação do Alto da Serra, que apresentou parâmetros hiperfinos coerentes para o sexteto magnético da goetita, foi a AC9. Ainda assim, a fração de área representada pelo sexteto, no espectro Mössbauer da amostra, é bastante pequena, em comparação com a fração de área do duplete (o duplete tem, aproximadamente, uma fração de área 11 vezes maior que a do sexteto). O duplete foi

atribuído à lepidocrocita. Os valores de seus parâmetros hiperfinos são bastante próximos aos encontrados na literatura ^[36-38,44-46], para a lepidocrocita.

Os espectros das amostras CC1 e CC2 foram ajustados do mesmo modo: com um dubleto. Para ambas as amostras, o dubleto foi atribuído à lepidocrocita. Os valores de deslocamento isomérico e separação quadrupolar são coerentes com os publicados por outros autores ^[36-38,44-46], não deixando dúvidas quanto à presença desta fase. Os parâmetros do sexteto da goetita também foram ajustados. Porém, os valores obtidos foram completamente diferentes de qualquer outro valor encontrado na literatura e a presença da goetita não pôde ser confirmada. Os resultados de difração de raios-X e microscopia Raman, no entanto, indicam claramente a presença deste componente, tanto na amostra CC1 como na amostra CC2.

Os espectros das amostras CC3 e CC6 foram ajustados com 1 dubleto e 1 sexteto. Os parâmetros hiperfinos relativos ao dubleto foram atribuídos à lepidocrocita. Os valores de separação quadrupolar e deslocamento isomérico são coerentes com os encontrados na literatura ^[36-38,44-46]. Os parâmetros obtidos para o sexteto da goetita desta vez são mais coerentes com os publicados por outros autores ^[45,46]. A fração de goetita presente é, no entanto, relativamente bastante pequena, em comparação com a lepidocrocita. O sexteto da magnetita não está presente, assim como nos espectros das amostras AC3 e AC6. A figura 6.4.2 mostra o espectro da amostra CC6. Visualmente, não é possível perceber diferenças nítidas em relação ao espectro da amostra AC3.

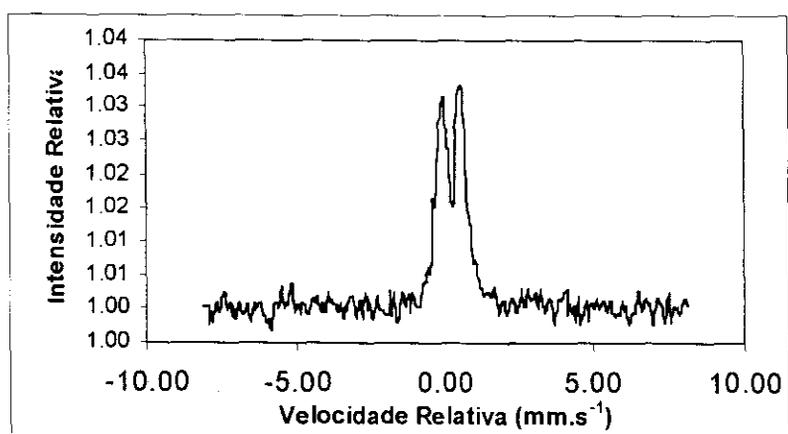


Figura 6.4.2 – Espectro Mössbauer da amostra CC6.

Na amostra CC9, o ajuste foi feito com um dubleto e um sexteto. Os parâmetros hiperfinos do dubleto indicam a presença de lepidocrocita, com resultados bastante coerentes. O sexteto foi atribuído à goetita. Seus parâmetros são bastante próximos aos obtidos para a amostra AC9 (ver tabela 6.4.1). A fração de área do sexteto, em relação à área do dubleto, é maior do que havia sido encontrado na amostra AC9, indicando maior quantidade de goetita na amostra CC9. Apenas Leiheiser e Music' [39] obtiveram um deslocamento isomérico próximo ao obtido para o sexteto da goetita das amostras AC9 e CC9 ($\delta=0,20 \text{ mm.s}^{-1}$, aproximadamente). Todos os demais autores consultados mostram resultados com valores de deslocamento isomérico maiores que $\delta=0,30 \text{ mm.s}^{-1}$. No entanto, os resultados de difração de raios-X e microscopia Raman mostram claramente a presença da goetita, na amostra CC9. Portanto, o sexteto magnético ajustado no espectro Mössbauer pode ser atribuído a este componente, cuja presença era esperada.

Em relação aos resultados das amostras retiradas da estação de Paula Souza, a amostra PC1 teve seu espectro ajustado apenas com um dubleto, atribuído à lepidocrocita. Os parâmetros Mössbauer obtidos foram semelhantes a outros publicados para a fase γ -FeOOH [36-38,44-46]. Os parâmetros da goetita, obtidos com o ajuste de um sexteto, foram incoerentes e sua presença não pôde ser confirmada no espectro Mössbauer da amostra PC1. A região do espectro em que o sexteto deveria estar presente, apresenta ruído, resultado do tempo de análise inferior a 1 dia, prejudicando a resolução naquela faixa de velocidade relativa.

A respeito da goetita, as mesmas considerações feitas para a amostra PC1 podem ser feitas para a amostra PC2. Mais uma vez, seus parâmetros hiperfinos são incoerentes com os encontrados em outros trabalhos [36-38,44-46]. Os resultados de difração de raios-X e microscopia Raman, no entanto, indicam a presença de goetita, na amostra PC2. A akaganeíta também foi identificada, por difração de raios-X, nesta amostra. Por esta razão, o ajuste do espectro Mössbauer foi feito com dois dubletos, utilizando parâmetros hiperfinos da lepidocrocita e da akaganeíta. Os valores obtidos para os dois dubletos foram coerentes com os resultados publicados por Oh et al. [45], para ambos os componentes. Os valores dos parâmetros hiperfinos são bastante próximos, para a lepidocrocita e para a akaganeíta. O ideal, para confirmar a presença destes componentes por espectroscopia Mössbauer, seria realizar, para a amostra PC2, uma análise em temperatura baixa, como

80K, por exemplo. Nesta temperatura, a lepidocrocita apresenta um dubleto, assim como a temperatura ambiente. No entanto, a akaganeíta é magnética em baixas temperaturas, e apresenta um sexteto em seu espectro Mössbauer. Infelizmente, não houve tempo para realizar análises em outras temperaturas, que não a ambiente, devido ao elevado número de amostras. Ainda assim, foi assumida a presença de akaganeíta no espectro da amostra PC2, já que os parâmetros ajustados foram coerentes e a fase foi confirmada por difração de raios-X.

A lepidocrocita foi o único componente identificado para a amostra PC3. O espectro foi ajustado com um dubleto bastante definido. Seus parâmetros hiperfinos são coerentes com os encontrados na literatura [36-38,44-46]. A goetita foi identificada, nesta amostra, tanto por difração de raios-X como por microscopia Raman. No ajuste do espectro Mössbauer, foram colocados os parâmetros característicos do sexteto magnético da goetita. Todavia, os parâmetros ajustados pelo programa foram incoerentes com os publicados por outros autores [36-38,44-46] e não foi possível afirmar que a goetita está presente na amostra PC3, apenas utilizando os resultados de espectroscopia Mössbauer.

No caso da amostra PC6, por outro lado, além do dubleto da lepidocrocita, com valores de deslocamento isomérico e separação quadrupolar semelhantes aos encontrados na literatura [36-38,44-46], também foi ajustado o sexteto da goetita, com valores coerentes dos parâmetros hiperfinos. O deslocamento isomérico, $\delta=0,33$ mm/s, é bastante próximo ao valor encontrado por outros autores [36-38], assim como o valor do campo magnético hiperfino ($H_f=316$ kOe). A fração de área do sexteto foi a mais elevada de todas as amostras analisadas por espectroscopia Mössbauer, sendo mais uma indicação da presença de goetita na amostra PC6.

O ajuste do espectro da amostra PC9 forneceu resultados coerentes apenas para o dubleto da lepidocrocita. Segundo Furet et al. [36], esta fase transforma-se em goetita, com o aumento do tempo de exposição atmosférica. A amostra PC6 apresenta valores coerentes para o sexteto magnético da goetita. Era esperado que os parâmetros da goetita também fossem coerentes no ajuste do espectro da amostra PC9. No entanto, isto não ocorreu, e não é possível afirmar que a goetita esteja presente na amostra PC9, utilizando apenas o resultado de espectroscopia Mössbauer. Os resultados de difração de raios-X (tabela 6.3.5),

todavia, não deixam dúvidas quanto à presença da goetita nesta amostra. A figura 6.4.3 mostra o espectro Mössbauer para a amostra PC9.

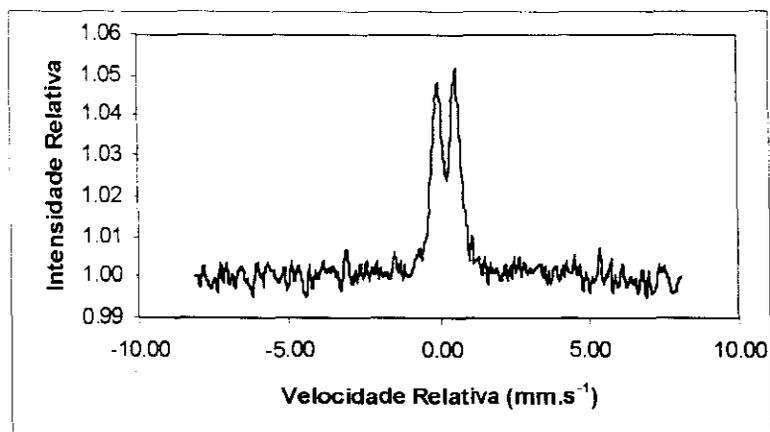


Figura 6.4.3 – Espectro Mössbauer da amostra PC9.

Aço Patinável

Com um mês e dois meses de exposição, as amostras de aço patinável, retiradas da estação do Alto da Serra (AP1 e AP2), apresentaram espectros Mössbauer semelhantes. O ajuste dos espectros de ambas as amostras foi feito com um dubleto e um sexteto. Os parâmetros hiperfinos do dubleto foram atribuídos à lepidocrocita, com resultados bastante coerentes com a literatura ^[36-38,44-46]. O sexteto magnético foi ajustado com parâmetros característicos da goetita, visando a confirmação da presença desta fase, a qual foi identificada tanto na amostra AP1 quanto na AP2, por difração de raios-X e microscopia Raman. Os resultados obtidos para o sexteto, no entanto, foram incoerentes, não podendo ser atribuídos à goetita. A resolução do espectro, na região do sexteto, não é adequada, confundindo os picos de um possível sexteto com o ruído do equipamento. Uma maneira de minimizar este efeito seria bombardear as amostras por mais tempo (2 a 3 dias). No entanto, devido ao número elevado de amostras, o tempo de análise foi inferior a 1 um dia. A figura 6.4.4 mostra o espectro da amostra AP1.

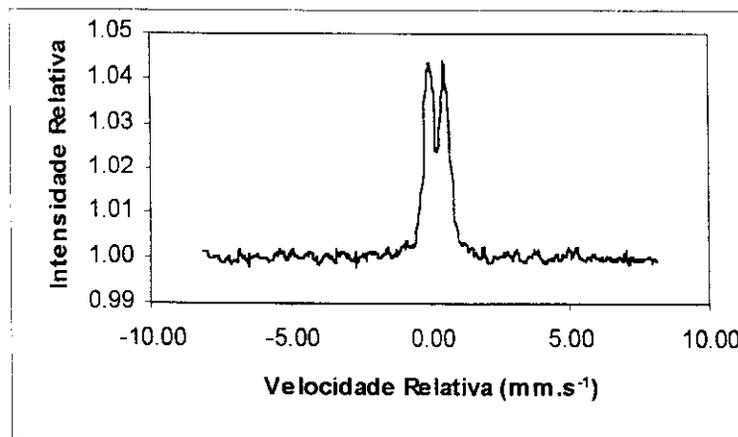


Figura 6.4.4 – Espectro Mössbauer da amostra AP1, mostrando o dubleto principal, atribuído à lepidocrocita. A região do espectro, em velocidades mais altas (pontos mais distantes de zero), apresenta ruído, o que prejudica a caracterização do sexteto da goetita.

As amostras AP3 e AP6 seguiram o mesmo padrão de ajuste das amostras de aço comum (AC3 e AC6). Foram ajustados um dubleto e um sexteto. Os parâmetros do dubleto revelaram a presença de lepidocrocita, com resultados coerentes com os publicados por outros autores [36-38,44-46]. Os parâmetros do sexteto da goetita, todavia, não foram coerentes com resultados de outros autores [36-38,44-46] e sua presença não pôde ser confirmada por espectroscopia Mössbauer. Assim como no caso das amostras de aço comum, o fator tempo de bombardeamento das amostras com raios- γ pode explicar a falta de resolução dos espectros, na região do sexteto. O sexteto da magnetita também não foi caracterizado.

O ajuste do espectro da amostra AP9 foi feito considerando um dubleto e um sexteto. O dubleto foi atribuído à lepidocrocita. Os valores de deslocamento isomérico e separação quadrupolar são típicos para esta fase, conforme outros resultados encontrados na literatura [36-38,44-46], não deixando dúvidas quanto à sua presença, na amostra AP9. O sexteto magnético foi ajustado com parâmetros característicos da goetita, com a intenção de confirmar os resultados de difração de raios-X e microscopia Raman, nos quais esta fase foi identificada. O valor de deslocamento isomérico do sexteto foi $\delta=0,05 \text{ mm.s}^{-1}$. Tal valor não é próximo a nenhum outro encontrado na literatura [36-38,44-46], para o sexteto da goetita. A fração de área do sexteto, no entanto, não é desprezível (14,7%, ver tabela 6.4.2) e o

valor do campo magnético hiperfino ($H_f=325$ kOe) é bastante próximo a valores publicados por outros autores [36,45,46]. Como a presença de goetita é esperada, devido à sua identificação positiva por difração de raios-X e microscopia Raman, o sexteto foi atribuído a ela, mesmo com o valor de deslocamento isomérico incoerente com os encontrados na literatura.

O espectro da amostra CP1 foi ajustado com um dubleto e um sexteto. O dubleto foi atribuído à lepidocrocita. Os valores obtidos para os parâmetros hiperfinos confirmam a presença desta fase, sendo coerentes com outros valores publicados anteriormente [36-38,44-46]. O sexteto foi atribuído ao Fe- α . A separação quadrupolar é aproximadamente nula. O valor de deslocamento isomérico e do campo magnético hiperfino também são característicos do Fe- α . A fração de área do sexteto (17%, aproximadamente) é significativa. O que ocorre para uma amostra de aço, exposta às intempéries é a oxidação do Fe- α . Foi realizada uma análise Mössbauer de uma amostra de aço comum e outra de aço patinável, antes da exposição, ou seja, antes da oxidação ocorrer. Nestas amostras, o sexteto magnético do Fe- α é a única fase presente. Com a oxidação do substrato metálico, aparece o dubleto característico da lepidocrocita, indicando a transformação do Fe- α na fase γ -FeOOH. O sexteto identificado na amostra CP1 é um resquício do Fe- α inicial. A goetita não foi identificada. O ajuste de seu sexteto forneceu resultados incoerentes com os encontrados na literatura [36-38,44-46] e sua presença não pôde ser confirmada.

No espectro da amostra CP2, mais uma vez, o dubleto da lepidocrocita ficou muito bem caracterizado. Os valores obtidos para os parâmetros hiperfinos deste componente são muito semelhantes aos publicados por outros autores [44-46]. Assim como havia sido feito para o ajuste do espectro da amostra CP1, o sexteto magnético da goetita também foi incluído. Os parâmetros hiperfinos ajustados pelo programa de computador, no entanto, foram incoerentes com os dados da literatura [36-38,44-46] e a presença da goetita não pôde ser confirmada. Os resultados de difração de raios-X e espectroscopia Raman, entretanto, mostram claramente que esta fase está presente na amostra CP2. O sexteto magnético do Fe- α , encontrado no espectro da amostra CP1, está ausente na amostra CP2.

Para a amostra CP3, o ajuste do espectro foi feito com dois dubletos. Também foi realizada a tentativa de ajuste do sexteto da goetita, porém os parâmetros obtidos não foram

coerentes com a literatura ^[36-38,44-46]. Um dos dubletos foi atribuído à lepidocrocita, levando a resultados coerentes com os de outros autores ^[36-38,44-46]. O outro dubleto foi atribuído à akaganeíta (β -FeOOH). Esta fase foi identificada por difração de raios-X (ver seção 6.3, tabela 6.3.3) na amostra CP3 e o ajuste aqui realizado teve a intenção de confirmar sua presença. Segundo Oh et al ^[45], os parâmetros hiperfinos da lepidocrocita e da akaganeíta, a temperatura ambiente, são muito próximos entre si, impedindo uma distinção entre os dubletos de ambas as fases. Esta distinção pode ser feita, sem deixar dúvidas, com o espectro sendo tirado a temperaturas baixas (80 K, por exemplo). A temperaturas baixas, a lepidocrocita apresenta um dubleto (situação indicativa de que a fase é paramagnética), mas a akaganeíta apresenta um sexteto (indicativo de que a fase é magnética, na temperatura em que o espectro é gravado). Neste trabalho, não houve tempo para realizar análises em baixas temperaturas. Os únicos resultados disponíveis são de espectros gravados a temperatura ambiente. Entretanto, um fator que indica uma possível presença de ambas as fases é a fração de área de ambas no espectro da amostra CP3. Segundo Oh et al ^[45], analisando os óxidos puros, a lepidocrocita apresenta dois dubletos de fração de área na proporção 43:57. A akaganeíta também apresenta dois dubletos de fração de área na proporção 45:55. Como pode ser observado na tabela 6.4.2, as frações de área dos dois dubletos ajustados na amostra CP3 são 75:25, ou seja, um resultado distante do reportado por Oh et al ^[45]. Considerando os resultados de difração de raios-X, é mais provável realmente que estejam presentes tanto a lepidocrocita como a akaganeíta. Entretanto, apenas por espectroscopia Mössbauer isto não poderia ser afirmado. A figura 6.4.5 mostra o espectro Mössbauer da amostra CP3.

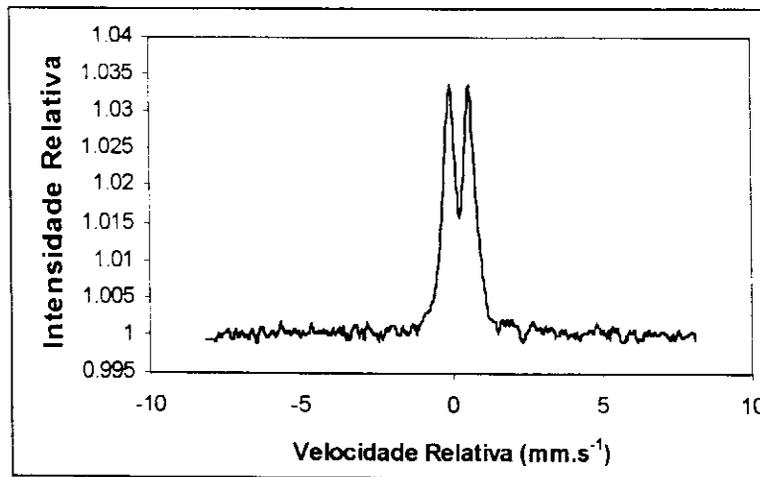


Figura 6.4.5 – Espectro Mössbauer da amostra CP3, mostrando o dubleto principal, atribuído à lepidocrocita e akaganeíta. A região do espectro, em velocidades mais altas (pontos mais distantes de zero), apresenta ruído, o que prejudica a caracterização do sexteto da goetita.

O espectro da amostra CP6 apresenta apenas um dubleto, bastante definido, atribuído à lepidocrocita. Os parâmetros hiperfinos obtidos são coerentes com resultados publicados [36-38,44-46]. O sexteto da goetita foi incluído no ajuste do espectro, porém os parâmetros obtidos não foram coerentes com a literatura [36-38,44-46]. O sexteto da magnetita também não foi caracterizado.

O ajuste do espectro da amostra CP9 foi o mais completo entre todas as amostras, tanto de aço comum como de aço patinável. Neste caso, o ajuste foi feito com dois dubletos e um sexteto magnético. A intenção era confirmar a presença de akaganeíta (dubleto), fase que foi identificada por difração de raios-X, e goetita (sexteto), fase identificada por difração de raios-X e microscopia Raman, além do dubleto da lepidocrocita (fase majoritária e encontrada no espectro Mössbauer de todas as amostras analisadas). Os parâmetros hiperfinos dos dubletos da lepidocrocita e da akaganeíta foram colocados no ajuste do espectro e forneceram resultados coerentes com os publicados por Oh et al. [45]. Como já discutido no caso do espectro da amostra CP3, os parâmetros destes componentes são muito próximos e é difícil afirmar que ambas as fases estão realmente presentes, apenas com os resultados de espectroscopia Mössbauer. No entanto, os resultados de difração de raios-X (ver tabela 6.3.5) também indicam a presença de akaganeíta na amostra CP9 e o

mais provável é que ela esteja realmente presente, junto com a lepidocrocita. O sexteto da goetita também foi ajustado, e os parâmetros hiperfins apresentam valores coerentes, próximos aos encontrados por Leidheiser e Music ^[39]. Entre todas as amostras de aço patinável, retiradas de corpos-de-prova que ficaram expostos na estação da COSIPA, apenas a CP9 teve o sexteto da goetita caracterizado em seu espectro Mössbauer. A fração de área deste sexteto é pequena e ele não é facilmente visualizado, devido à falta de resolução do espectro, na região do sexteto. A figura 6.4.6 mostra o espectro da amostra CP9.

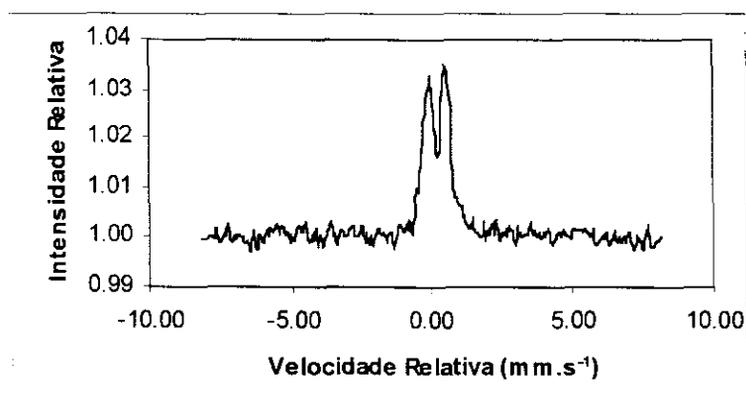


Figura 6.4.6 – Espectro Mössbauer da amostra CP9.

Para o primeiro mês de exposição, a amostra de aço patinável, da estação Paula Souza (amostra PP1), teve seu espectro Mössbauer ajustado com apenas um dubleto. Este dubleto foi atribuído à lepidocrocita. Os parâmetros hiperfins obtidos com o ajuste confirmam a presença desta fase, fornecendo valores coerentes com a literatura ^[36-38,44-46], tanto para o deslocamento isomérico como para a separação quadrupolar. O sexteto magnético da goetita também foi ajustado, porém os valores obtidos para seus parâmetros Mössbauer foram incoerentes com outros resultados publicados ^[36-38,44-46] e sua presença não pôde ser confirmada, por espectroscopia Mössbauer. Os resultados de difração de raios-X e microscopia Raman, no entanto, identificam com clareza a goetita na amostra PP1. Como já mencionado anteriormente, a dificuldade em identificar a goetita, por espectroscopia Mössbauer, é devida à falta de resolução do espectro nas regiões de velocidade relativa distante do ponto zero (velocidade relativa nula). O tempo de bombardeamento da amostra com raios- γ , provenientes da fonte radioativa utilizada na

análise, foi menor que o ideal, devido à grande quantidade de amostras. A figura 6.4.7 mostra o espectro da amostra PP1.

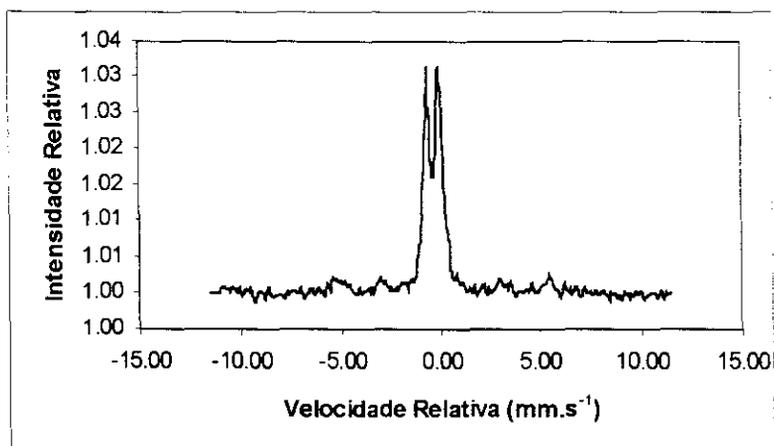


Figura 6.4.7 – Espectro Mössbauer da amostra PP1, mostrando o duplete da lepidocrocita bem caracterizado.

A amostra PP2 teve seu espectro ajustado seguindo os mesmos passos utilizados para a amostra PP1. Deste modo, foi ajustado um duplete, atribuído à lepidocrocita. Os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos para este duplete são um pouco diferentes dos observados para as outras amostras analisadas (ver tabela 6.4.2). O deslocamento isomérico é $\delta=0,50 \text{ mm.s}^{-1}$. Valores de deslocamento isomérico bastante próximas a este, foram publicados por Leidheiser e Music ^[37] e também por Oh e Cook ^[46], para a lepidocrocita. Também foi ajustado o sexteto da goetita. Assim como ocorreu para a amostra PP1, seus parâmetros hiperfinos mostraram valores incoerentes com a literatura ^[36-38,44-46] e sua presença não pôde ser confirmada, por espectroscopia Mössbauer. A explicação para ausência de goetita no espectro da amostra PP2, apesar desta fase haver sido identificada tanto por difração de raios-X como por microscopia Raman, assim como no caso do espectro da amostra PP1, pode ser encontrada na dificuldade em obter uma boa resolução com o tempo de ensaio utilizado (inferior a 1 dia).

Para a amostra PP3, os resultados são bastante semelhantes aos obtidos para a amostra PP1. O espectro Mössbauer foi ajustado com um duplete, cujos parâmetros hiperfinos obtidos são característicos da lepidocrocita ^[36-38,44-46]. O sexteto magnético da

goetita também foi ajustado. Os parâmetros hiperfinos obtidos, no entanto, apresentaram valores incoerentes com os resultados de outros autores [36-38,44-46] e a presença da goetita não pôde ser confirmada. As mesmas considerações expostas no caso do espectro da amostra PP1, para justificar a ausência da goetita, levando em conta a falta de resolução do espectro na região do sexteto, podem ser feitas para a amostra PP3.

A goetita mostrou valores de parâmetros hiperfinos coerentes com a literatura [36-38,44-46], no espectro da amostra PP6. Este resultado confirmou a presença da goetita, que já havia sido identificada na amostra PP6, tanto por difração de raios-X como por microscopia Raman. A fração de área correspondente ao sexteto magnético da goetita é bastante pequena, em relação ao dubleto da lepidocrocita. Este fato, associado a falta de resolução do espectro, na região do sexteto, prejudica sua visualização. O dubleto da lepidocrocita foi ajustado e os parâmetros hiperfinos obtidos são coerentes com os valores publicados por outros autores [36-38,44-46]. A figura 6.4.8 mostra o espectro Mössbauer da amostra PP6.

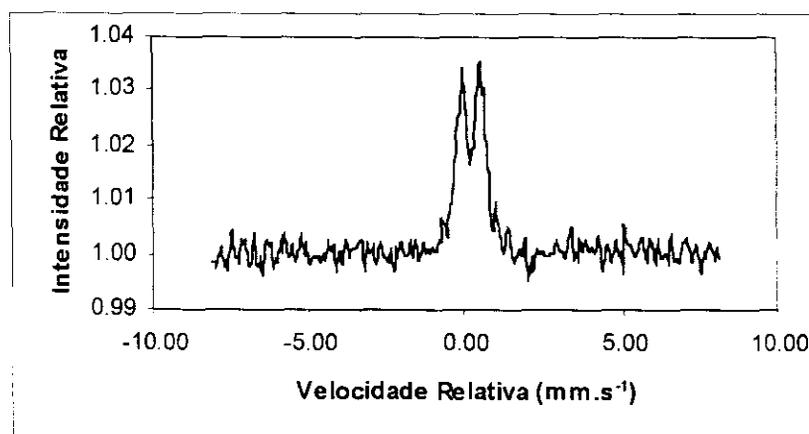


Figura 6.4.8 – Espectro Mössbauer da amostra PP6.

O espectro da amostra PP9 foi ajustado com um dubleto e um sexteto. O dubleto foi atribuído à lepidocrocita. Os parâmetros Mössbauer obtidos para este componente foram coerentes com os valores encontrados na literatura [36-38,44-46]. O sexteto magnético foi ajustado com parâmetros característicos da goetita, com a intenção de confirmar os resultados de difração de raios-X e microscopia Raman, nos quais esta fase foi identificada.

O valor de deslocamento isomérico do sexteto foi $\delta=0,05 \text{ mm.s}^{-1}$. Tal valor não é próximo a nenhum outro encontrado na literatura ^[36-38,44-46], para o sexteto da goetita. A fração de área do sexteto, no entanto, não é desprezível (14,2%, ver tabela 6.4.2) e o valor do campo magnético hiperfino ($H_f=315 \text{ kOe}$) é bastante próximo a valores publicados por outros autores ^[36,44-46]. Como a presença de goetita é esperada, devido à sua identificação positiva por difração de raios-X e microscopia Raman, o sexteto foi atribuído a ela, mesmo com o valor de deslocamento isomérico incoerente com os encontrados na literatura. A figura 6.4.9 mostra o espectro Mössbauer da amostra PP9.

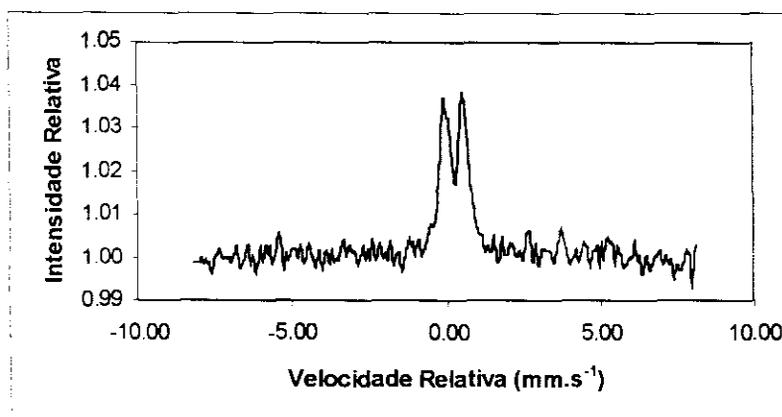


Figura 6.4.9 – Espectro Mössbauer da amostra PP9.

Ensaio Acelerados

É importante mencionar que as medidas relativas às amostras submetidas aos ensaios acelerados foram realizadas com a geometria de transmissão. As amostras foram preparadas na forma de pós, pois os produtos de corrosão formados eram extremamente soltos e quebradiços, impedindo o corte nas dimensões adequadas para a realização das medidas (ver item 5.5.3). Para as amostras submetidas à exposição atmosférica, cujas medidas foram feitas sob a geometria de espalhamento, a análise foi feita diretamente sobre a sua superfície. Esta é a razão para a diferença entre os espectros das amostras submetidas aos ensaios acelerados, os quais aparecem como poços (picos invertidos) e das amostras submetidas aos ensaios de campo, cujos espectros aparecem como picos.

Aço Comum

Os espectros das amostras de aço comum, submetidas ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina e ao ensaio UVCON alternado com Prohesion, foram ajustados com um dubleto e quatro sextetos. Ao contrário das amostras expostas aos ensaios de campo, cujos espectros mostraram sempre um dubleto central bem definido, atribuído à lepidocrocita, como componente majoritário e, muitas vezes, único em todas as amostras, neste ensaio acelerado os espectros apresentam sextetos muito bem definidos, além do dubleto central, tendo sido possível identificar com maior precisão outros componentes da camada de óxidos. A figura 6.4.10 mostra o espectro Mössbauer obtido para a amostra submetida ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina.

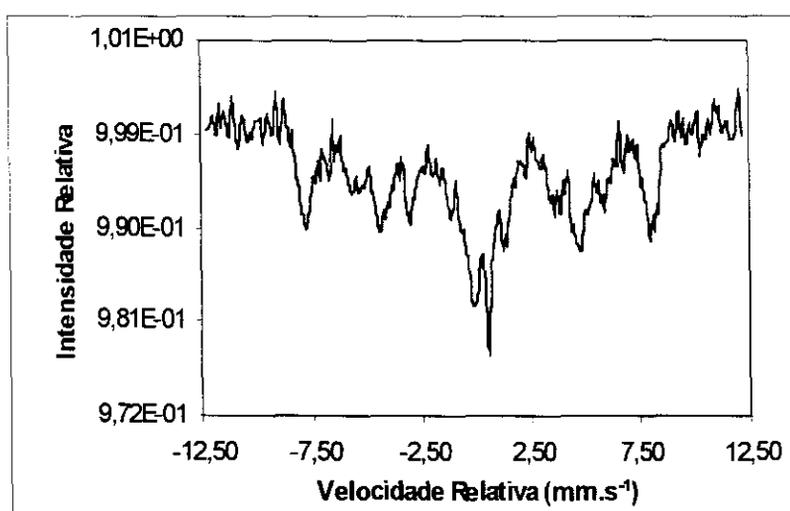


Figura 6.4.10 – Espectro Mössbauer da amostra de aço comum, submetida ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina.

No caso da amostra submetida ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina, o ajuste do espectro foi feito com um dubleto e quatro sextetos.

Ao dubleto, foram atribuídos parâmetros hiperfinos da lepidocrocita e os valores obtidos foram coerentes com a literatura [36-38,44-46]. Dois sextetos foram ajustados com parâmetros típicos de magnetita, fase identificada como majoritária, por difração de raios-X. Este componente é magnético a temperatura ambiente e seus parâmetros hiperfinos

característicos são $IS=0,28 \text{ mm.s}^{-1}$, $QS= 0 \text{ mm.s}^{-1}$ (QS nulo) e $Hf=487 \text{ kOe}$, para um sexteto e $IS=0,63 \text{ mm.s}^{-1}$, $QS=-0,16 \text{ mm.s}^{-1}$ e $Hf= 456 \text{ kOe}$ ^[45] para o outro sexteto. Pode-se observar, na tabela 6.4.3 que os valores obtidos para parâmetros hiperfinos da magnetita são muito próximos a estes. A fração de área destes sextetos somados corresponde a mais de metade da área total do espectro, indicando que a magnetita é o componente principal na amostra, o que confirma o resultado de difração de raios-X.

Um terceiro sexteto foi ajustado com parâmetros hiperfinos de goetita e os valores obtidos são coerentes com a literatura ^[36-38,44-46], confirmando a presença deste óxido na amostra. O sexteto da goetita se apresenta com uma definição muito superior ao que havia sido encontrado para as amostras submetidas à exposição atmosférica. As medidas foram realizadas em uma amostra na forma de pó, e não diretamente sobre a superfície do metal. É provável realmente que haja uma maior quantidade de goetita no pó do que na superfície, porque ocorre a transformação de lepidocrocita (produto de corrosão inicial) em goetita ou magnetita ^[44], e a goetita forma-se em camadas mais internas, próximas ao substrato metálico ^[33-46]. Deste modo, uma análise não apenas da superfície, mas de toda a camada de produtos de corrosão na forma de pó pode fornecer um resultado que engloba tanto os produtos mais externos, normalmente lepidocrocita, como também os mais internos, que são as formas mais estáveis (goetita e magnetita) ^[33-46]. O quarto sexteto ajustado não apresentou valores coerentes para os parâmetros hiperfinos e foi desconsiderado.

Para a amostra submetida ao ensaio UVCON alternado com Prohesion, o ajuste foi idêntico ao primeiro ensaio acelerado, ou seja, um dubleto e quatro sextetos. A figura 6.4.11 mostra o espectro desta amostra.

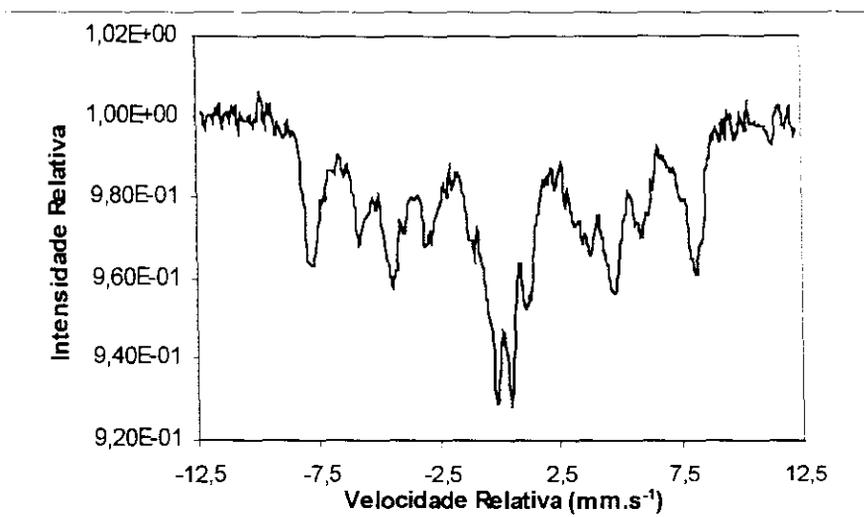


Figura 6.4.11 – Espectro Mössbauer da amostra de aço comum, submetida ao ensaio UVCON alternado com Prohesion.

Os resultados foram muito semelhantes aos da amostra submetida ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina, com a presença majoritária de magnetita (dois sextetos com parâmetros hiperfinos coerentes com outros valores publicados [36-38,44-46]), um dubleto referente à lepidocrocita, um sexteto atribuído à goetita e um outro sexteto que apresentou valores incoerentes para os parâmetros hiperfinos e foi desconsiderado. A presença majoritária da magnetita nesta amostra não havia sido verificada com os dados de difração de raios-X (ver tabela 6.3.7). Isto pode estar associado à diferença entre os tipos de amostras analisadas. Para a difração de raios-X (DRX) foi utilizada uma placa da camada de óxidos e não o pó moído, como foi o caso das medidas de espectroscopia Mössbauer. Deste modo, os dados de DRX estão associados aos óxidos mais externos, normalmente lepidocrocita, enquanto os de espectroscopia Mössbauer referem-se à toda a camada de óxidos, externa e interna, onde há, em geral, presença de espécies mais estáveis como goetita e magnetita, que se formam a partir da lepidocrocita [44].

Aço Patinável

Os resultados obtidos para as amostras de aço patinável submetidas aos ensaios UVCON alternado com Névoa Salina e UVCON alternado com Prohesion são muito semelhantes aos do aço comum. As figuras 6.4.12 e 6.4.13 mostram os espectros das amostras de aço patinável submetidas aos ensaios UVCON alternado com Névoa Salina e UVCON alternado com Prohesion, respectivamente.

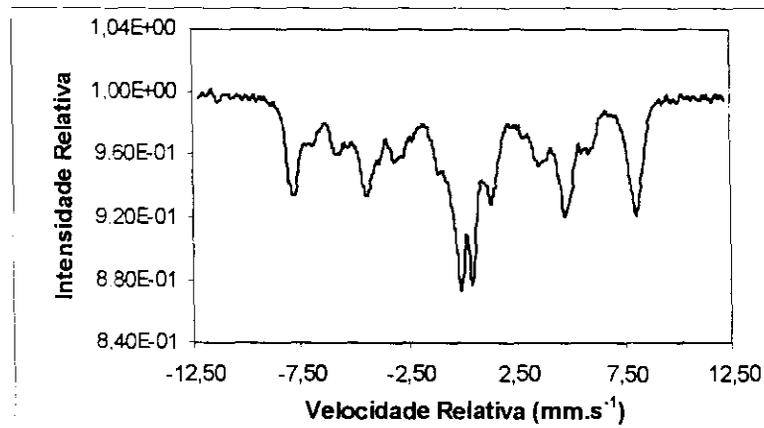


Figura 6.4.12 – Espectro Mössbauer da amostra de aço patinável submetida ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina.

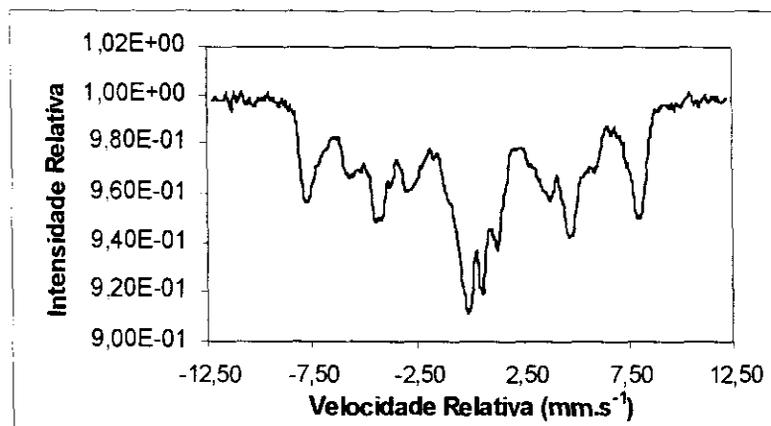


Figura 6.4.13 – Espectro Mössbauer da amostra de aço patinável submetida ao ensaio UVCON alternado com Prohesion.

Os ajustes dos espectros foram exatamente os mesmos, para as amostras submetidas aos dois ensaios acelerados, ou seja: um dubleto e quatro sextetos, assim como havia sido feito para as amostras de aço comum. Os resultados foram muito semelhantes, indicando a presença majoritária de magnetita (dois sextetos com parâmetros hiperfinos coerentes com outros valores publicados [36-38,44-46]), um dubleto referente à lepidocrocita, um sexteto atribuído à goetita e um outro sexteto que apresentou valores incoerentes para os parâmetros hiperfinos e foi desconsiderado.

Em relação ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina, a presença majoritária de magnetita já havia sido verificada por difração de raios-X e era esperada também para os resultados de espectroscopia Mössbauer, o que foi confirmado conforme pode ser visto na tabela 6.4.4. No caso do ensaio UVCON alternado com Prohesion, no entanto, os dados de difração de raios-X mostram a presença majoritária de lepidocrocita, com pequena quantidade de goetita e magnetita. As medidas de espectroscopia Mössbauer levaram a resultados diferentes destes, com a magnetita como componente principal, seguida pela goetita e lepidocrocita. Esta divergência pode estar associada aos tipos diferentes de amostras utilizados em cada análise, como já mencionado nos resultados das amostras de aço comum. Para a difração de raios-X, foi utilizada uma placa da camada de óxidos e não o pó moído, como foi o caso das medidas de espectroscopia Mössbauer. Deste modo, os dados de difração estão associados à camada mais superficial de óxidos, normalmente composta por lepidocrocita, enquanto os de espectroscopia Mössbauer referem-se à toda a camada de óxidos (que foi destacada da superfície das amostras e moída), externa e interna, onde há, em geral, presença de espécies mais estáveis como goetita e magnetita [33-46], que se formam a partir da lepidocrocita [44].

Tabela 6.4.1 – Parâmetros Mössbauer dos óxidos formados sobre as amostras de aço comum.

Tempo de exposição (meses)	COSIPA										Paula Souza				
	Alto da Serra														
	IS (mm.s ⁻¹)	QS (mm.s ⁻¹)	Hf (kOe)	Fração de Área (%)	Fases	IS (mm.s ⁻¹)	QS (mm.s ⁻¹)	Hf (kOe)	Fração de Área (%)	Fases	IS (mm.s ⁻¹)	QS (mm.s ⁻¹)	Hf (kOe)	Fração de Área (%)	Fases
1	0,42	0,57	---	100	γ-FeOOH	0,36	0,64	---	100	γ-FeOOH	0,37	0,60	---	100	γ-FeOOH
2	0,38	0,57	---	100	γ-FeOOH	0,37	0,59	---	100	γ-FeOOH α-FeOOH (traços)	0,39 0,40	0,50 0,78	---	42 58	γ-FeOOH β-FeOOH
3	0,38	0,58	---	100	γ-FeOOH	0,41 0,32	0,65 -0,57	---	93 7	γ-FeOOH α-FeOOH	0,38	0,57	---	100	γ-FeOOH
6	0,39	0,57	---	100	γ-FeOOH	0,39 0,33	0,64 -0,39	---	92 8	γ-FeOOH α-FeOOH	0,38 0,33	0,58 0,65	---	67,4 32,6	γ-FeOOH α-FeOOH
9	0,38 0,20	0,57 -0,22	---	92 8	γ-FeOOH α-FeOOH	0,39 0,22	0,62 -0,18	---	86,4 13,6	γ-FeOOH α-FeOOH	0,38	0,60	---	100	γ-FeOOH

Tabela 6.4.2 – Parâmetros Mössbauer dos óxidos formados sobre as amostras de aço patinável.

Tempo de exposição (meses)	COSIPA										Paula Souza				
	Alto da Serra														
	IS (mm.s ⁻¹)	QS (mm.s ⁻¹)	Hf (kOe)	Fração de Área (%)	Fases	IS (mm.s ⁻¹)	QS (mm.s ⁻¹)	Hf (kOe)	Fração de Área (%)	Fases	IS (mm.s ⁻¹)	QS (mm.s ⁻¹)	Hf (kOe)	Fração de Área (%)	Fases
1	0,39	0,57	---	100	γ-FeOOH	0,36 0,31	0,61 zero	---	82,6 17,4	γ-FeOOH Fe-α	0,37	0,61	---	100	γ-FeOOH
2	0,39	0,59	---	100	γ-FeOOH	0,37	0,61	---	100	γ-FeOOH	0,50	0,86	---	100	γ-FeOOH
3	0,39	0,57	---	100	γ-FeOOH	0,40 0,41	0,58 0,99	---	75 25	γ-FeOOH β-FeOOH	0,38	0,58	---	100	γ-FeOOH
6	0,40	0,58	---	100	γ-FeOOH	0,39	0,45	---	100	γ-FeOOH	0,39 0,36	0,59 0,48	---	92 8	γ-FeOOH α-FeOOH
9	0,39 0,05	0,57 0,17	---	85,3 14,7	γ-FeOOH α-FeOOH(?)	0,38 0,40 0,28	0,73 0,40 -0,49	---	61,7 26,7 11,6	γ-FeOOH β-FeOOH α-FeOOH	0,39 0,05	0,62 0,48	---	85,8 14,2	γ-FeOOH α-FeOOH (?)

Tabela 6.4.3 - Parâmetros Mössbauer dos óxidos formados sobre as amostras de aço comum, submetidas aos ensaios acelerados.

UVCON alternado com Névoa Salina					UVCON alternado com Prohesion				
IS (mm.s ⁻¹)	QS (mm.s ⁻¹)	Hf (kOe)	Fração de Área (%)	Fases	IS (mm.s ⁻¹)	QS (mm.s ⁻¹)	Hf (kOe)	Fração de Área (%)	Fases
0,39	0,62	----	22,3	γ-FeOOH	0,36	0,59	----	12,0	γ-FeOOH
0,58	-0,26	456	55,4	Fe ₃ O ₄	0,37	-0,24	451	72,6	Fe ₃ O ₄
0,29	0,06	493			0,28	0,08	493		
0,36	-0,35	356	22,3	α-FeOOH	0,46	-0,48	355	15,4	α-FeOOH

Tabela 6.4.4 - Parâmetros Mössbauer dos óxidos formados sobre as amostras de aço patinável, submetidas aos ensaios acelerados.

UVCON alternado com Névoa Salina					UVCON alternado com Prohesion				
IS (mm.s ⁻¹)	QS (mm.s ⁻¹)	Hf (kOe)	Fração de Área (%)	Fases	IS (mm.s ⁻¹)	QS (mm.s ⁻¹)	Hf (kOe)	Fração de Área (%)	Fases
0,35	0,61	----	21,5	γ-FeOOH	0,32	0,74	----	23,2	γ-FeOOH
0,60	-0,11	456	46,0	Fe ₃ O ₄	0,60	-0,26	442	57,1	Fe ₃ O ₄
0,30	0,02	493			0,28	0,08	490		
0,40	-0,45	351	32,5	α-FeOOH	0,50	-0,62	346	19,7	α-FeOOH

6.5 Caracterização dos produtos de corrosão por microscopia eletrônica de varredura

1 Mês de exposição

A figura 6.5.1 mostra a morfologia da superfície da amostra AC1, obtida por microscopia eletrônica de varredura. Claramente, observam-se muitas formações “arenosas”, associadas com lepidocrocita por Raman et al. [60], além de regiões achatadas e trincadas. Foram ainda observadas formações globulares do tipo “bola de algodão”, estruturas mais fechadas, associadas com goetita semicristalina por Ronda et al [57].

Foi feita a análise da composição dos glóbulos mostrados na figura 6.5.1 por EDS. Foi possível observar claramente a presença majoritária de ferro e uma menor quantidade de oxigênio, confirmando a indicação de uma estrutura do tipo FeOOH.

Os mesmos tipos de formações foram encontrados para a amostra PC1. A micrografia obtida é mostrada na figura 6.5.2. A diferença entre os locais de exposição, aparentemente, não teve influências sobre a morfologia da superfície das amostras de aço carbono comum. A análise dos produtos de corrosão realizada por microscopia Raman confirma a presença de lepidocrocita e goetita na amostra PC1.

Para as amostras CC1 e CP1, além das formações globulares (“bolas de algodão”, figuras 6.5.1 e 6.5.2) foram encontradas regiões da superfície com estruturas aciculares semelhantes àquelas observadas para a amostra PC2 (ver figura 6.5.6). Esta formação não foi encontrada nas amostras AC1 e PC1. A presença deste tipo de morfologia só foi detectada na região mostrada na figura 6.5.3, tendo sido, portanto, muito pouco freqüente, tanto para a amostra CC1 como para a CP1. Como será discutido mais adiante, as estruturas aciculares foram associadas à presença de goetita cristalina, que é um tipo de estrutura mais irregular e aberto. Portanto, sua presença nas amostras CC1 e CP1 pode ser uma indicação de maior agressividade da atmosfera, na estação da COSIPA. A figura 6.5.3 mostra a superfície da amostra CC1. É possível observar, ainda, a presença de algumas formações do tipo “eflorescências laminares”, na figura 6.5.3. Este tipo de estrutura é associado, na literatura [52], com a fase γ -FeOOH.

A figura 6.5.4 mostra duas micrografias da superfície da amostra AP1, ambas da mesma região, sendo uma visão mais geral e outra com um aumento maior, mais detalhada.

Assim como no caso das amostras de aço comum, com um mês de exposição, as formações globulares são predominantes para a amostra AP1. Observando a região de estruturas globulares com um aumento maior, pode-se notar a presença de uma extensa região semelhante a um ninho, interconectando os glóbulos. Este tipo de estrutura já foi descrito^[57] e está associado à presença de goetita.

Na amostra PP1 observam-se estruturas típicas de lepidocrocita e goetita. Podem ser vistas estruturas do tipo “bolas de algodão”, características de goetita semicristalina^[60], em conjunto com formações de “ninho”. Estão presentes também estruturas do tipo “eflorescências laminares”^[52], associadas com lepidocrocita. Estas estruturas aparecem como placas finas. A morfologia destes óxidos apresenta-se de forma regular e fechada, favorecendo a proteção do substrato metálico, por dificultar a penetração de agentes corrosivos. Para o mesmo tempo de exposição, ou seja, um mês, a amostra de aço patinável exposta na estação da COSIPA (amostra CP1), apresenta uma morfologia mais aberta que a PP1, com muitas estruturas do tipo “eflorescência laminar”, típicas de lepidocrocita e poucas “bolas de algodão”, dando uma indicação de maior agressividade da atmosfera da COSIPA em relação à de Paula Souza. A figura 6.5.5 mostra a micrografia da amostra PP1.

2 Meses de exposição

A figura 6.5.6 mostra a micrografia obtida da amostra PC2. Para o tempo de exposição de dois meses, foi observado um novo tipo de morfologia, o qual não foi percebido nas amostras expostas por 1 mês (ver figuras 6.5.1 e 6.5.2), excetuando-se as amostras que ficaram em exposição na estação da COSIPA, conforme já discutido anteriormente, representado por formações aciculares. Estas formações apareciam em conjunto com as formações globulares mencionadas para as amostras PC1 e AC1. Este tipo de formações aciculares já foi reportado como típico de goetita cristalina (α -FeOOH)^[57]. García et al.^[52] também encontraram formações idênticas, mas não fazem nenhuma associação com um óxido determinado. A presença bastante clara destas formações típicas de goetita para a amostra PC2 é condizente com os resultados de identificação dos produtos de corrosão feita através de microscopia Raman. Analisando as micrografias das amostras

PC1 (figura 6.5.2) e PC2 (figura 6.5.6), pode-se observar a presença de goetita cristalina apenas para a amostra PC2, a qual foi exposta por dois meses.

A amostra AC2 apresentou uma morfologia semelhante à encontrada na amostra AP1, ou seja, com formações globulares (“bolas de algodão”) e regiões em forma de ninho interconectando-as, indicando também a presença de goetita semicristalina. Ao contrário da amostra PC2, não foram observadas estruturas aciculares, associadas com goetita cristalina [57].

Também houve uma semelhança acentuada entre as morfologias das amostras CC2 e CC1. A amostra CC2 apresentou uma predominância de formações “arenosas”, associadas com lepidocrocita [60], irregulares e com trincas, por toda sua superfície, caracterizando uma estrutura de óxido pouco protetora para o substrato metálico, por permitir o acesso de agentes agressivos. Pode-se observar a presença de estruturas do tipo “bola de algodão”, associadas com goetita semicristalina e de formações do tipo “flor”, típicas da fase δ -FeOOH [61-64]. A figura 6.5.7 mostra a micrografia da amostra CC2.

A figura 6.5.8 mostra a micrografia da amostra PP2. Assim como no caso da amostra PC2, também se observou a presença de formações aciculares, típicas de goetita cristalina. Várias regiões da superfície apresentavam este tipo de formação, em conjunto com as formações globulares do tipo “bola de algodão” (goetita semicristalina) e também com regiões achatadas e trincadas. Assim como no caso da amostra PC2, estes resultados são coerentes com as indicações fornecidas pelos dados de microscopia Raman e difração de raios-X.

Também foi realizada uma análise dos componentes das formações aciculares presentes na amostra PP2 por EDS. Além da presença de ferro e oxigênio, foram encontrados enxofre e silício, indicando que estes elementos estão presentes na atmosfera em que o corpo-de-prova ficou exposto. Este fato é bastante plausível, pois a região em que a estação de Paula Souza localiza-se é bem próxima ao centro da cidade de São Paulo, tendo um tráfego bastante intenso de veículos durante todo o dia, em suas proximidades.

A morfologia da amostra AP2 foi muito próxima à da amostra AP1 (ver figura 6.5.4). Foram observadas muitas regiões com estruturas globulares (“bolas de algodão”), com as formações do tipo “ninho” entre as estruturas globulares. Segundo Raman et alii [60] esta morfologia é típica da goetita semicristalina. Os resultados de caracterização das fases

de óxidos obtidos por microscopia Raman e difração de raios-X confirmam a presença de goetita na amostra AP2. A lepidocrocita também foi observada, com sua estrutura de placas finas, também chamadas eflorescências laminares ^[52]. A figura 6.5.9 mostra a micrografia da amostra AP2. Na figura 6.5.9 a, é mostrada a estrutura da goetita e na 6.5.9 b a lepidocrocita.

Na estação da COSIPA, a amostra CP2 apresentou morfologia com muitas regiões achatadas e trincadas e sem nenhuma estrutura característica. Em algumas regiões foram encontradas formações globulares e aciculares da goetita e cristais “arenosos”, típicos de lepidocrocita ^[60]. As figuras 6.5.10a e 6.5.10b mostram as estruturas de goetita e lepidocrocita, respectivamente. É uma morfologia mais fechada que a encontrada na amostra de aço comum, com tempo equivalente de exposição (amostra CC2 – ver figura 6.5.7), indicando que o acesso de agentes agressivos ao substrato metálico é mais dificultado na amostra CP2 que na amostra CC2.

3 Meses de exposição

A figura 6.5.11 mostra a micrografia obtida da amostra CP3. Neste caso, houve uma diminuição bastante acentuada na quantidade de formações globulares do tipo “bolas de algodão” e uma presença mais intensa de regiões com formações aciculares, típicas da goetita cristalina (α -FeOOH), assim como de regiões achatadas e trincadas. Em meio às formações aciculares, há também a presença de “eflorescências laminares”, características da lepidocrocita ^[57] (na parte superior, à esquerda na foto). As formações não ocorrem de uma forma homogênea. Há trincas, áreas achatadas e uma cobertura descontínua de óxidos. Esta morfologia foi observada para toda a superfície da amostra.

A micrografia da amostra AP3 é apresentada na figura 6.5.12. Ao contrário da cobertura de óxidos da amostra CP3, a AP3 apresenta a formação de extensas regiões com estruturas aciculares, evidenciando a presença de goetita cristalina ^[57]. Outras regiões apresentam as “bolas de algodão” que são estruturas menos abertas que as aciculares e, por isto, menos susceptíveis à penetração de eletrólito com agentes contaminantes. características de goetita com menor grau de cristalinidade ^[52]. A morfologia típica da lepidocrocita foi pouco observada na amostra AP3, mas sua presença é confirmada pelos

dados de microscopia Raman e difração de raios-X. Na figura 6.5.12, observa-se alguma formação do tipo “flor”, na parte superior, acima das formações aciculares (chamadas eflorescências laminares por Ronda et al ^[57] e associadas com lepidocrocita).

Entre as amostras de aço patinável, com três meses de exposição, a que apresentou a estrutura de óxidos com morfologia mais fechada foi a PP3. Sua micrografia é mostrada na figura 6.5.13. Pode-se observar mais uma vez uma grande quantidade de estruturas de goetita, do tipo “bolas de algodão”, com uma quantidade menor de placas finas, características da lepidocrocita ^[60] (à direita da foto). Este tipo de morfologia favorece a proteção do substrato metálico, por dificultar o acesso de eletrólito com agentes contaminantes.

A amostra CC3 apresentou morfologia típica de lepidocrocita, com as formações “arenosas” ^[60] bastante freqüentes em algumas regiões da amostra. A figura 6.5.14a mostra estas formações. Também foram encontradas “bolas de algodão”, características de goetita semicristalina ^[57] e estruturas em forma de agulha, denotando a presença de goetita cristalina ^[57]. Estas formações (“bolas de algodão”) são mostradas na figura 6.5.14b. Em comparação com a cobertura de óxidos da amostra CP3 (ver figura 6.5.11), no caso da amostra CC3, a superfície apresentou-se melhor recoberta pelos produtos de corrosão, com estruturas mais regulares e fechadas.

Na amostra AC3, houve uma grande predominância de formações do tipo “bola de algodão”, características de goetita semicristalina, com estruturas do tipo “ninho”, bastante semelhantes à morfologia observada para a amostra AP2 (ver figura 6.5.9a). Foram observadas muitas formações aciculares, evidenciando a presença de goetita cristalina ^[57], semelhantes às encontradas na amostra AP3 (ver figura 6.5.12). A cobertura de óxidos apresentou-se bastante regular e fechada, assim como na amostra CC3.

As estruturas do tipo “bola de algodão”, com formações do tipo ninho, típicas de goetita semicristalina ^[57], foram bastante freqüentes na superfície da amostra PC3. Formações aciculares, características de goetita cristalina ^[57], também foram observadas, porém em número bem menor que as “bolas de algodão”. A morfologia observada foi bastante regular e fechada, assemelhando-se à morfologia observada para a amostra PP3 (ver figura 6.5.13). As formações arenosas e eflorescências laminares, associadas com lepidocrocita, não foram observadas nas regiões analisadas. No entanto, esta fase está

presente, tendo sido identificada por microscopia Raman e difração de raios-X. A morfologia da magnetita, representada por regiões escuras, achatadas, com grãos circulares, podendo crescer em camadas ^[59], foi observada, mas apenas em uma região específica da amostra PC3. Esta morfologia não foi observada para as demais amostras observadas no microscópio eletrônico de varredura, exceto para a amostra PP6, como discutido mais adiante. Este componente, no entanto, foi identificado para várias amostras, por microscopia Raman, e em todas as amostras analisadas por difração de raios-X. Talvez, na superfície das amostras, que foi o local observado por microscopia eletrônica de varredura, a magnetita não seja observada, mas esteja presente em camadas mais internas, as quais poderiam ser alcançadas com a penetração da radiação utilizada para difração de raios-X e microscopia Raman. Uma outra explicação plausível, é que a magnetita tende a se transformar em goetita ^[61], cuja estrutura foi observada em todas as amostras analisadas no microscópio eletrônico de varredura. A figura 6.5.15 mostra a micrografia da amostra PC3 de uma região com morfologia da magnetita, em conjunto com “bolas de algodão” e poucas estruturas aciculares no centro.

6 Meses de exposição

A cobertura de óxidos da amostra PP6 apresentou formações bastante regulares e fechadas, características que favorecem a proteção do substrato metálico por dificultar a penetração de eletrólito contendo agentes agressivos ao metal. Foram observadas formações do tipo “flor”, associadas com δ -FeOOH ^[59-62], eflorescências laminares (placas finas) de lepidocrocita e também regiões com as “bolas de algodão”, típicas de goetita semicristalina ^[60]. A figura 6.5.16 mostra a micrografia da amostra PP6. Nesta amostra, foi observada a morfologia característica da magnetita, representada por regiões escuras, achatadas, com grãos circulares, podendo crescer em camadas, segundo Raman et al ^[61]. A magnetita, apesar de ter sido identificada em várias amostras, por microscopia Raman, e em todas as amostras, por difração de raios-X, não teve sua morfologia típica observada em outras amostras, além da PP6 e da PC3, por microscopia eletrônica de varredura.

Assim como no caso da amostra PP6, a amostra PC6 também apresentou uma morfologia bastante regular e fechada. Novamente, estão presentes estruturas do tipo “bolas

de algodão” (goetita semicristalina) e “eflorescências laminares” (lepidocrocita). Comparando a amostra PC6 com a amostra exposta no mesmo local (estação Paula Souza), do mesmo aço e com três meses de exposição (amostra PC3 – ver figura 6.5.15), pode-se observar que a cobertura de óxidos evoluiu para formações ainda mais fechadas e protetoras. A figura 6.5.17 mostra a morfologia geral encontrada na superfície da amostra PC6.

Na estação do Alto da Serra, o aço comum (amostra AC6) apresentou estrutura menos fechada que na estação de Paula Souza, com seis meses de exposição. No entanto, a morfologia encontrada é bastante regular. Foram encontradas muitas formações “arenosas” e algumas placas finas, típicas da fase γ -FeOOH ^[60], assim como as “bolas de algodão”, associadas com goetita semicristalina ^[52]. Em relação à amostra AC3, a morfologia da amostra AC6 apresenta uma quantidade bastante menor de formações aciculares, típicas de goetita cristalina e menos protetoras que as “bolas de algodão” ^[57], por possuírem estruturas mais abertas. A figura 6.5.18 mostra a morfologia da amostra AC6.

A amostra AP6 apresenta uma morfologia mais lisa que a amostra AC6, com menor quantidade de estruturas formadas. No entanto, também estão presentes estruturas típicas “arenosas”, de lepidocrocita ^[60] e “bolas de algodão”, em conjunto com estruturas do tipo “ninho”, de goetita semicristalina ^[57]. Não foram observadas formações aciculares, de goetita cristalina ^[57], contrastando com o que havia sido observado na amostra AP3 (ver figura 6.5.12), na qual havia grande quantidade deste tipo de estrutura. Aparentemente, a morfologia da cobertura de óxidos, evoluiu das formações aciculares para as “bolas de algodão”, dificultando a penetração de agentes corrosivos. A figura 6.5.19 mostra uma região lisa da superfície da amostra AP6.

A morfologia da amostra CC6 apresentou estruturas mais irregulares e abertas que as amostras de aço comum expostas no Alto da Serra e na estação Paula Souza, para o mesmo tempo de exposição (AC6 e PC6, respectivamente). Foram observadas estruturas aciculares de goetita cristalina, “bolas de algodão”, típicas de goetita semicristalina ^[60] e formações do tipo “eflorescências laminares”, características de lepidocrocita ^[57]. A atmosfera da COSIPA, levando-se em consideração a morfologia mais irregular e aberta da cobertura de óxidos em cada amostra, parece ser mais agressiva que as estações do Alto da Serra e da Paula Souza. Em relação à amostra CC3 (ver figura 6.5.14), a cobertura de óxidos

apresenta-se menos fechada na amostra CC6. Não foram observadas as formações “arenosas”, associadas com lepidocrocita, as quais haviam sido observadas em grande quantidade na amostra CC3. A figura 6.5.20 mostra uma micrografia da amostra CC6.

A amostra CP6 apresenta estrutura mais regular que a amostra CC6. Foram observadas formações “arenosas”, típicas de lepidocrocita [57] e “bolas de algodão”, em conjunto com estruturas do tipo ninho, características de goetita semicristalina. Em relação à amostra CC6, as “bolas de algodão” apresentam-se mais interconectadas e fechadas, menos susceptíveis à penetração de agentes corrosivos. Em relação à amostra CP3 (ver figura 6.5.11), a cobertura de óxidos evoluiu para estruturas mais regulares e fechadas. Também foram encontradas regiões lisas, com poucas formações típicas. A figura 6.5.21 mostra uma região lisa encontrada na amostra CP6.

9 Meses de exposição

A amostra AC9 apresenta predominância de formações características da fase γ -FeOOH, com estrutura “arenosa”, como as mostradas na figura 6.5.18 (amostra AC6). Com relação à lepidocrocita, tem-se ainda placas onduladas, reportadas por Raman et al [59] como típicas desta fase de óxido. A figura 6.5.22 mostra este tipo de estrutura, em meio a “bolas de algodão”, características de goetita semicristalina. As “bolas de algodão” apareceram também com bastante frequência sobre a superfície da amostra AC9, com estruturas do tipo “ninho” interconectando-as. Em relação à amostra AC6, houve uma diminuição na quantidade de formações “arenosas”. A morfologia da amostra AC9 parece mais fechada e lisa, com menor incidência de estruturas relativas a qualquer tipo óxido comumente reportado [52,57,60,61-64].

Nenhuma característica morfológica diferente das descritas até aqui foi encontrada para a amostra AP9. Há uma grande quantidade de formações “arenosas”, referentes à fase γ -FeOOH, assim como de estruturas do tipo “bolas de algodão”, interconectadas por formações do tipo ninho, evidenciando a presença de goetita semicristalina. As estruturas estão bastante regulares e fechadas. Em relação à amostra AP6 (figura 6.5.19), há uma quantidade maior de estruturas típicas formadas na superfície do aço patinável. A figura

6.5.23 mostra uma região da superfície da amostra AP9 com grande concentração de “bolas de algodão”.

Na estação da COSIPA, a amostra de aço comum (CC9) apresenta toda a sua superfície tomada por grande quantidade de estruturas abertas, com formações “arenosas” de lepidocrocita ^[57] e “bolas de algodão” de goetita semicristalina ^[60]. A figura 6.5.24 mostra uma micrografia do aspecto geral encontrado na amostra CC9. Em relação à amostra CC6 (figura 6.5.20), houve diminuição na quantidade de formações aciculares (goetita cristalina ^[57]), as quais não foram encontradas para o tempo de exposição de nove meses. As estruturas de lepidocrocita são bastante regulares. Comparando com a amostra de aço comum exposta por nove meses, no Alto da Serra (AC9, figura 6.5.22), não foram observadas placas onduladas, reportadas por Raman et al ^[61] como características de lepidocrocita. Além disto, as “bolas de algodão” estão presentes em quantidade menor.

A amostra CP9 apresenta uma grande quantidade de estruturas do tipo “bola de algodão” e formações do tipo ninho, evidenciando a presença de goetita semicristalina. Há poucas “eflorescências laminares”, típicas de lepidocrocita ^[57]. Foram observadas algumas estruturas de placas onduladas, associadas também com lepidocrocita ^[61]. A figura 6.5.25 mostra duas regiões da amostra CP9, com a morfologia predominante encontrada, ou seja, “bolas de algodão”, e outra região, mais específica, com as placas onduladas de lepidocrocita. Foram, ainda, observadas regiões lisas. Em relação à amostra CC9 (figura 6.5.24), a morfologia da amostra CP9 é mais fechada.

A amostra PC9 apresentou uma estrutura bastante fechada. A morfologia predominante encontrada foi do tipo “bolas de algodão” de goetita semicristalina ^[57], interconectadas por formações do tipo ninho. Não foram observadas formações aciculares, de goetita cristalina. Não foram encontradas estruturas típicas de lepidocrocita (arenosas, placas onduladas, placas finas) ou da fase δ -FeOOH. Todavia, por microscopia Raman e difração de raios-X, a presença de lepidocrocita é bastante clara. Em relação à amostra PC6 (figura 6.5.17), a amostra PC9 apresenta maior quantidade de “bolas de algodão”, com uma estrutura igualmente fechada. Comparativamente às amostras AC9 e CC9, a amostra PC9 possui a superfície menos danificada, sugerindo menor agressividade da atmosfera da estação Paula Souza, em relação às estações do Alto da Serra e da COSIPA. A figura 6.5.26 mostra um aspecto geral da morfologia da amostra PC9.

Na estação de Paula Souza, a amostra PP9 apresenta uma morfologia com estruturas bastante fechadas. Há também muitas regiões lisas, sem a presença de formações características de óxidos de ferro. Com relação às outras amostras de aço patinável observadas (AP9, CP9, figuras 6.5.23 e 6.5.25, respectivamente), a PP9 apresenta a superfície menos danificada. As estruturas presentes são “bolas de algodão” de goetita semicristalina, bastante fechadas (formação mais freqüente), além de placas onduladas e placas finas de lepidocrocita ^[61], encontradas em pequena quantidade, em conjunto com formações do tipo “flor”, associadas com δ -FeOOH ^[59-62]. A fase δ -FeOOH não foi identificada por microscopia Raman e difração de raios-X. No entanto, sua estrutura típica no formato de “flor”, inegavelmente, está presente na amostra PP9. A figura 6.5.27 mostra esta estrutura. Por estar presente apenas numa região específica da superfície, esta pode ser a explicação para que a fase δ -FeOOH não tenha sido caracterizada por microscopia Raman. Em relação à amostra PP6, a superfície da amostra PP9 encontra-se mais lisa e com morfologia mais fechada.

Ensaio UVCON alternado com Névoa Salina

Foram observadas duas amostras, após 1340 horas de ensaio, sendo metade na câmara UVCON e metade na câmara de Névoa Salina: uma amostra de aço comum e uma amostra de aço patinável.

Na amostra de aço comum, foram encontradas formações típicas de magnetita, compostas por placas achatadas e grãos circulares, parecendo se formar a partir das “bolas de algodão”, estruturas características de goetita semicristalina ^[61-64]. Os resultados de difração de raios-X (ver tabela 6.3.6) confirmaram presença majoritária de magnetita e goetita. As regiões observadas da amostra de aço comum, por microscopia eletrônica de varredura, realmente têm como morfologia mais freqüente as estruturas de magnetita e goetita semicristalina. A figura 6.5.28 mostra estrutura típica de magnetita em meio a “bolas de algodão”, típicas de goetita. Estas formações são regulares e fechadas, o que deveria favorecer a proteção do substrato metálico por dificultar a penetração de agentes corrosivos. Outras regiões observadas, no entanto, mostram formações bastante cristalinas, abertas, que não favorecem a proteção do substrato metálico, com estruturas finas,

semelhantes a um arranjo de flores pontiagudas, já descritas por Raman et al. ^[61] como típicas de goetita. A figura 6.5.29 mostra estas estruturas.

A amostra de aço patinável apresenta uma morfologia com predominância de estruturas do tipo "bolas de algodão", típicas de goetita semicristalina. Foram observadas também algumas formações características de magnetita (placas achatadas, com grãos circulares). Os resultados de difração de raios-X já mostraram a presença majoritária destas duas fases. A observação de suas morfologias típicas era, portanto, esperada. A figura 6.5.30 mostra estrutura típica de magnetita. Verificou-se, ainda, a presença de algumas regiões com estruturas que lembravam "bolas de algodão" aglomeradas, quando observadas com aumento de 1000x. Com um aumento de 4000x, estas estruturas apresentaram-se cristalinas, finas e pontiagudas, características de goetita cristalina. A figura 6.5.31 mostra estas estruturas. As amostras submetidas aos ensaios de campo não apresentaram formações semelhantes a esta, para nenhum tempo de exposição. Apenas as "bolas de algodão" foram encontradas em todas as amostras submetidas aos ensaios de campo. As estruturas de magnetita não foram observadas com frequência.

Ensaio UVCON alternado com Prohesion

Foram observadas duas amostras, após 1340 horas de ensaio, sendo metade na câmara UVCON e metade na câmara Prohesion: uma amostra de aço comum e uma de aço patinável.

A amostra de aço comum apresentou uma grande quantidade de estruturas aciculares, por toda a superfície. Estas estruturas são bastante regulares, sugerindo a presença de produtos de corrosão extremamente cristalinos. A figura 6.5.32 mostra este tipo de formação. Foram observadas, ainda, estruturas do tipo "eflorescências laminares", típicas de lepidocrocita, mostradas na figura 6.5.33. Estas formações apresentam regularidade, mas não são fechadas, permitindo a penetração de agentes corrosivos. Visualmente, após as 1340 horas de ensaio, a amostra de aço comum apresentava uma superfície totalmente corroída, com produtos de corrosão mais soltos e quebradiços do que a amostra de aço patinável submetida ao mesmo período de ensaio.

Em relação às amostras submetidas aos ensaios de campo, pode-se notar uma grande diferença entre as morfologias dos óxidos formados. Na amostra do ensaio

acelerado UVCON alternado com Prohesion não foram observadas as “bolas de algodão”. características de goetita semicristalina ^[57], tipo de estrutura presente em todas as amostras retiradas dos corpos-de-prova expostos aos ensaios de campo. A presença de formações mais cristalinas e abertas, na amostra submetida ao ensaio acelerado, é uma indicação da maior agressividade do meio de ensaio em relação às condições encontradas na atmosfera dos locais de exposição ao intemperismo (Alto da Serra, COSIPA e Paula Souza).

As “bolas de algodão”, típicas de goetita semicristalina ^[57], foram encontradas na amostra de aço patinável. A estrutura apresenta-se mais fechada do que na amostra de aço comum e não foram encontradas as formações aciculares, que foram as estruturas mais freqüentes no caso do aço comum. Visualmente, a amostra de aço patinável apresentava-se menos degradada, com produtos de corrosão menos soltos e quebradiços do que a de aço comum, ao final das 1340 horas de ensaio. Também foi observada a morfologia típica da magnetita, com regiões achatadas, escuras, com grãos circulares, por toda a extensão da superfície da amostra de aço patinável. Este tipo de formação também não foi encontrado no aço comum. A figura 6.5.34 mostra as “bolas de algodão”, características de goetita semicristalina e a figura 6.5.35 mostra as regiões escuras, achatadas e com grãos circulares da magnetita.

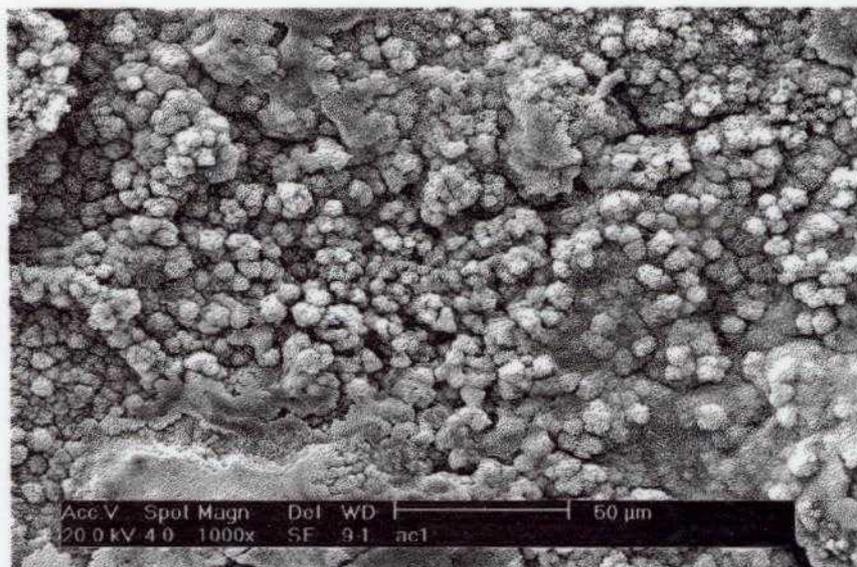


Figura 6.5.1 – Morfologia da superfície da amostra de aço carbono comum, exposta na estação ambiental do Alto da Serra, por 1 mês.

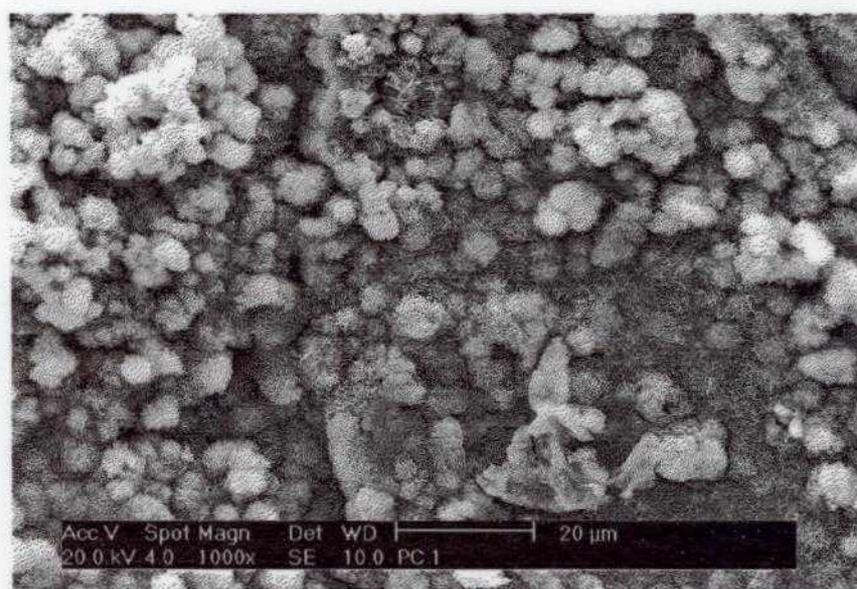


Figura 6.5.2 - Morfologia da superfície da amostra de aço carbono comum, exposta na estação ambiental de Paula Souza, por 1 mês.

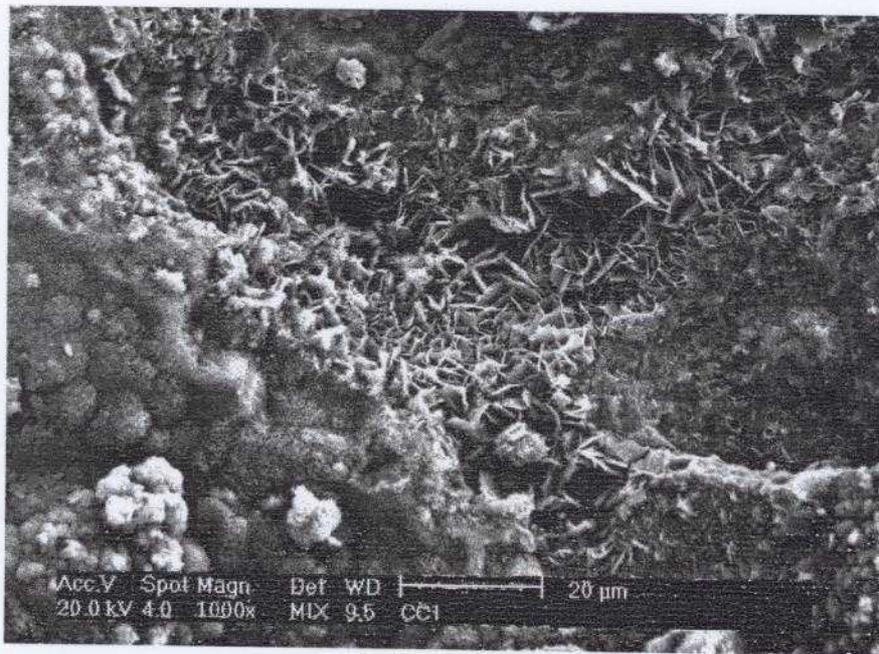


Figura 6.5.3 – Micrografia de uma região da superfície da amostra CCI.

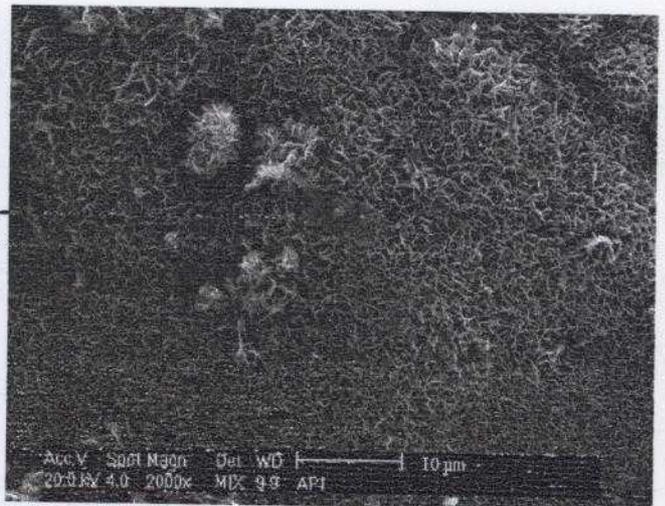
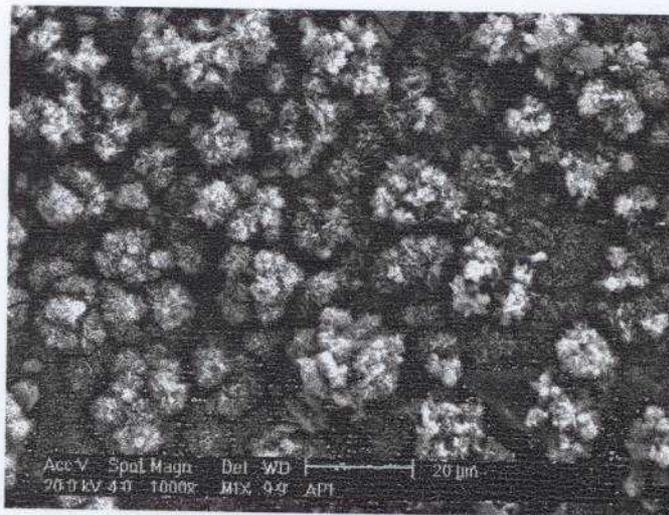


Figura 6.5.4 – Micrografia da amostra AP1, mostrando formações globulares na foto à esquerda e as regiões em forma de ninho (entre as estruturas globulares), na foto à direita.

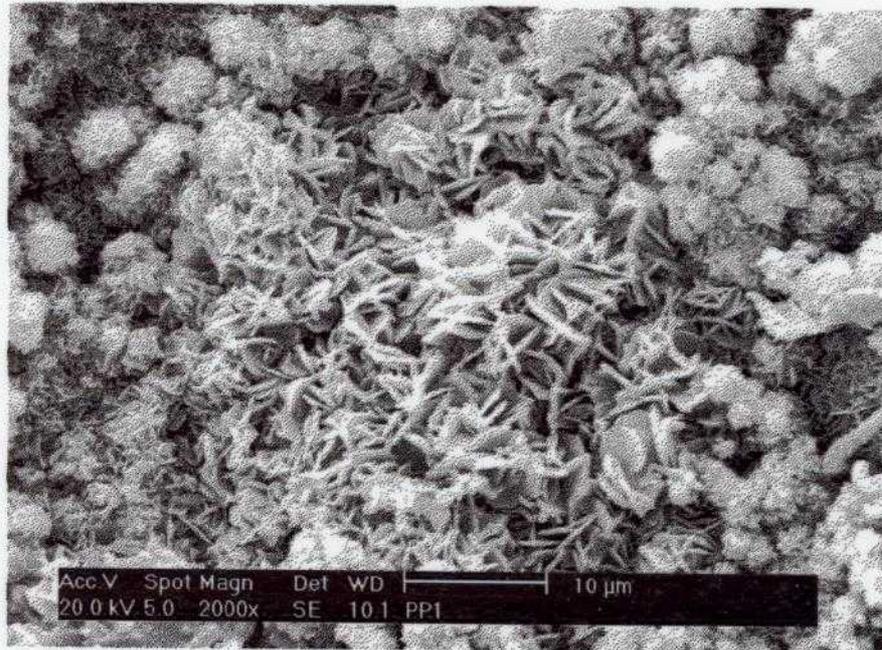


Figura 6.5.5 – Micrografia da amostra PP1, mostrando estruturas do tipo “bola de algodão” (goetita semicristalina), e “eflorescências laminares” (lepidocrocita) no centro da foto.

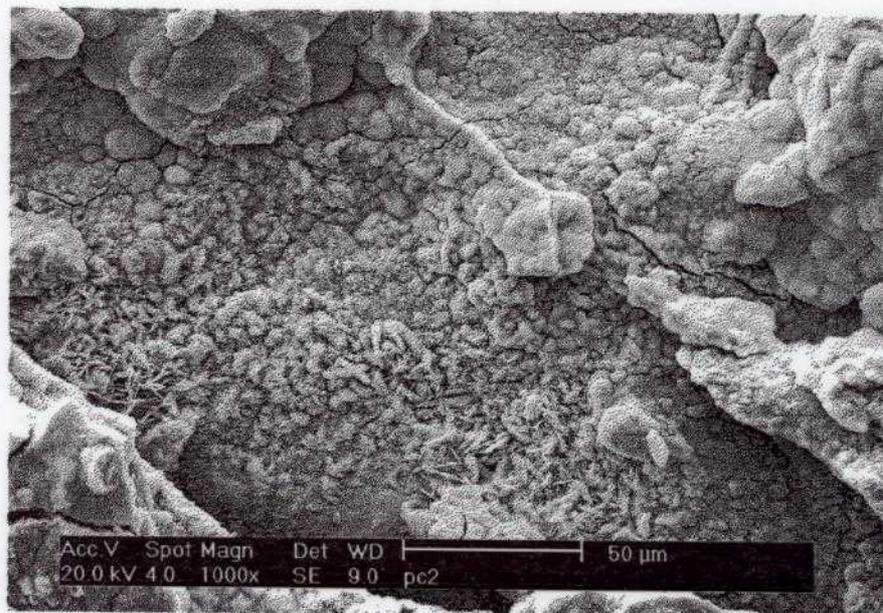


Figura 6.5.6 – Morfologia da superfície da amostra de aço carbono comum, exposta na estação ambiental de Paula Souza, por 2 meses.

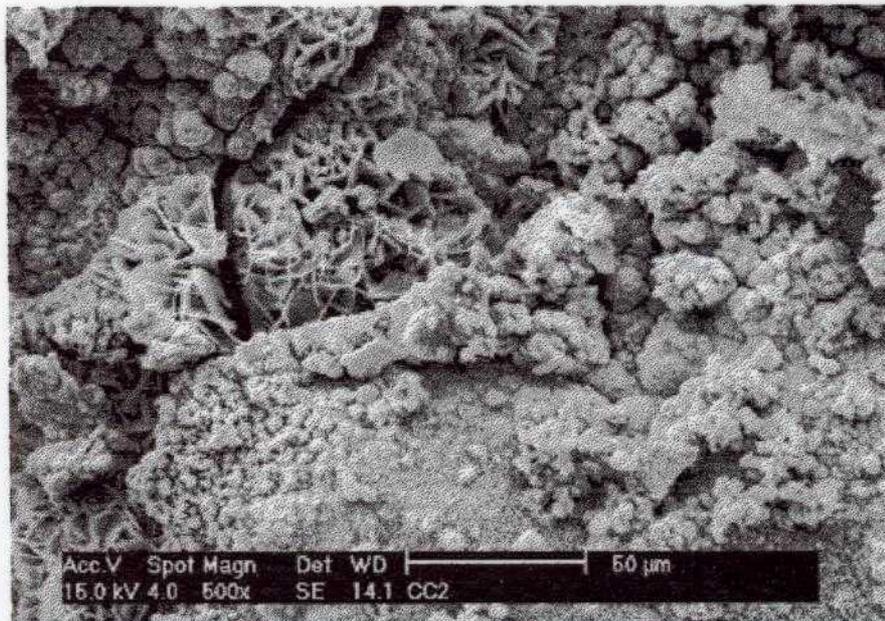


Figura 6.5.7 - Micrografia da amostra CC2, mostrando a superfície irregular e pouco protetora dos óxidos formados.

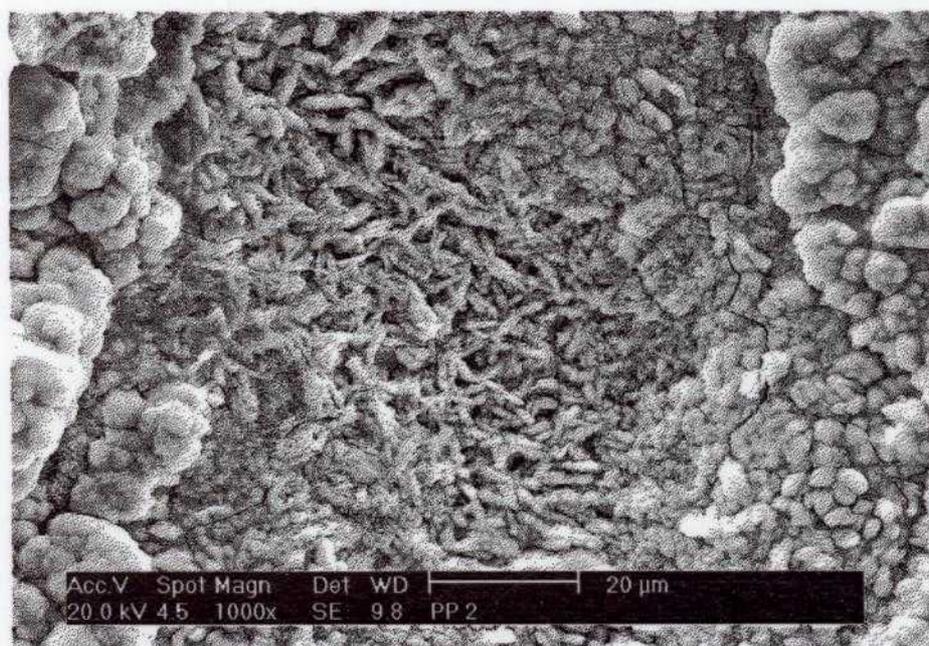


Figura 6.5.8 - Morfologia da superfície da amostra de aço carbono patinável, exposta na estação ambiental de Paula Souza, por 2 meses.

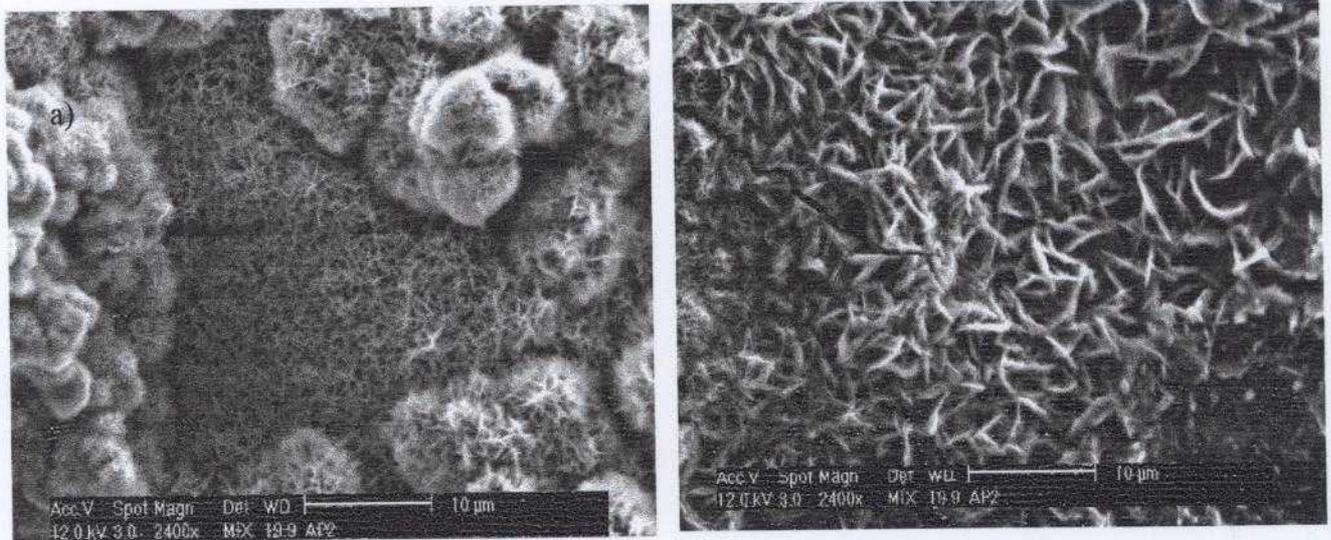


Figura 6.5.9 – Micrografias da amostra AP2 mostrando: (a) “bolas de algodão” e estrutura do semelhante a um ninho, típicas de goetita; (b) placas finas (eflorescências laminares), características de lepidocrocita.

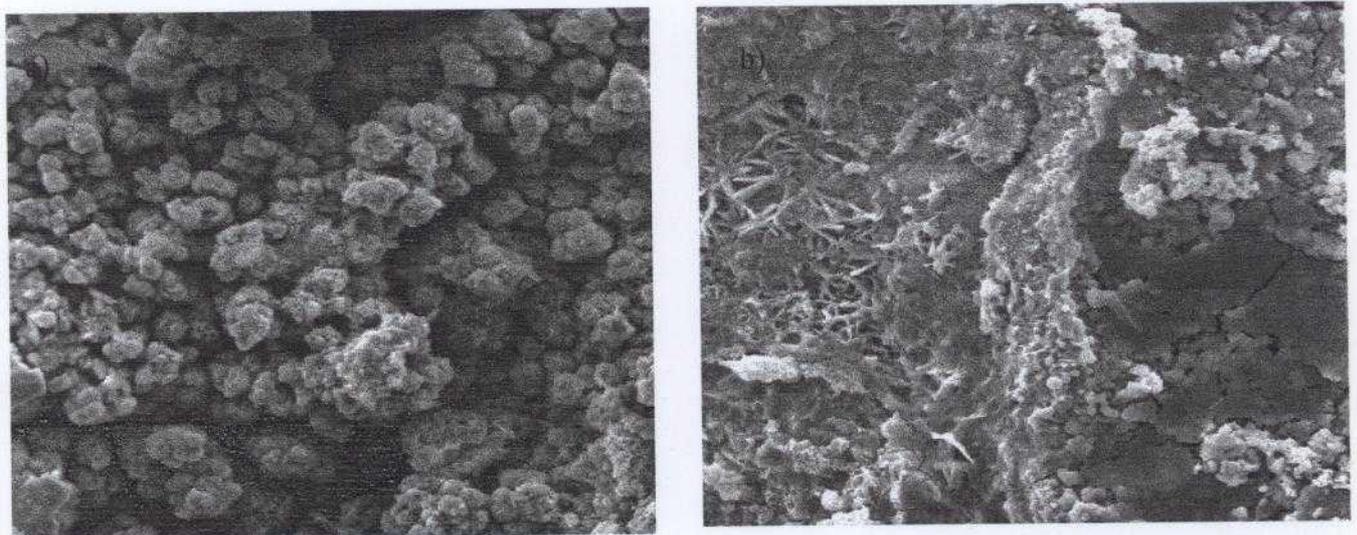


Figura 6.5.10 – Micrografias da amostra CP2: (a) Estrutura do tipo “bola de algodão”, da goetita; (b) acima e abaixo, à direita, estrutura de cristais “arenosos”, da lepidocrocita. À esquerda, no centro, algumas estruturas aciculares, também típicas de goetita.

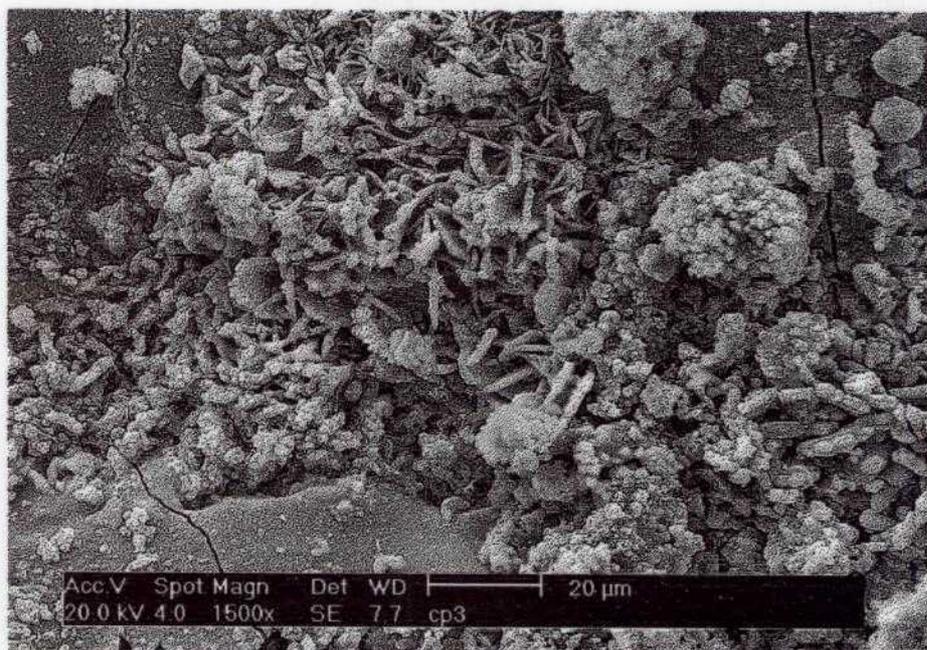


Figura 6.5.11 - Morfologia da superfície da amostra de aço carbono patinável, exposta na estação ambiental da COSIPA, por 3 meses.

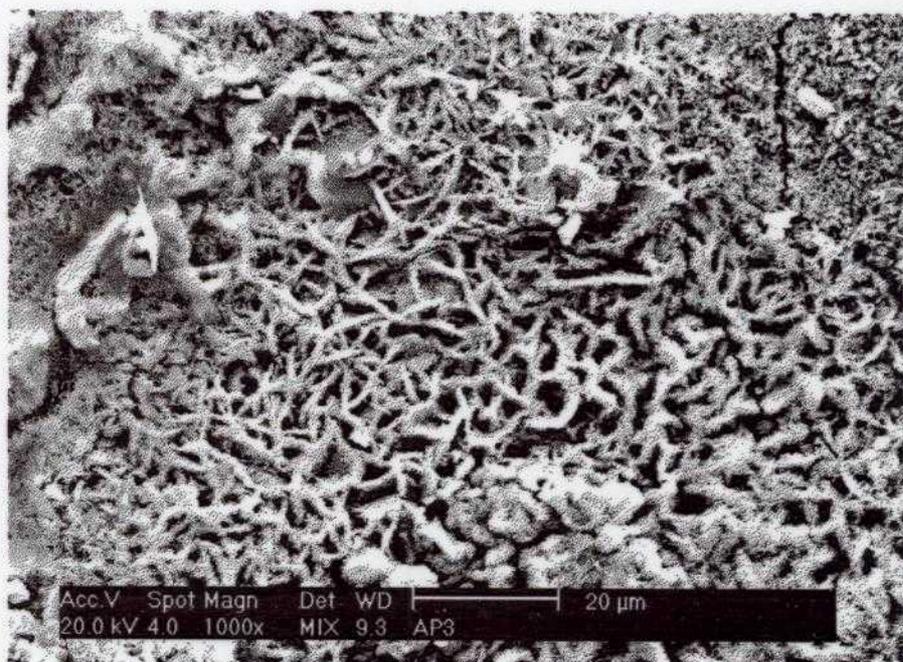


Figura 6.5.12 – Micrografia da amostra AP3, mostrando formações aciculares de goetita com algumas formações do tipo “eflorescência laminar” na região superior da foto.



Figura 6.5.13 – Micrografia da amostra PP3, mostrando “bolas de algodão”, da goetita e “eflorescências laminares” da lepidocrocita, à direita, na região inferior.

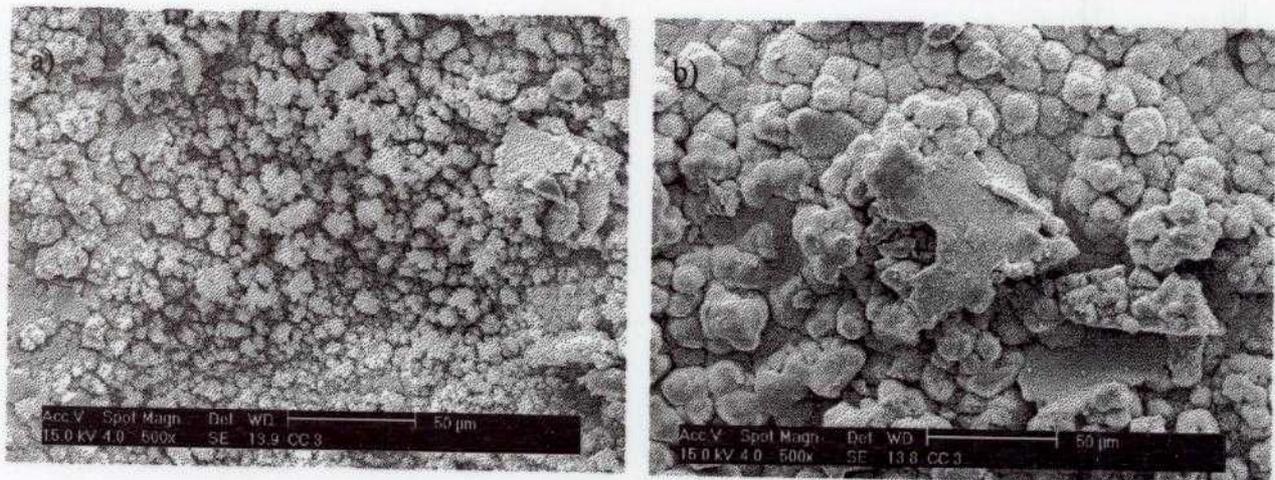


Figura 6.5.14 – Micrografia da amostra CC3, mostrando: (a) formações arenosas de lepidocrocita e (b) “bolas de algodão” de goetita, evidenciando uma estrutura regular e fechada dos produtos de corrosão.

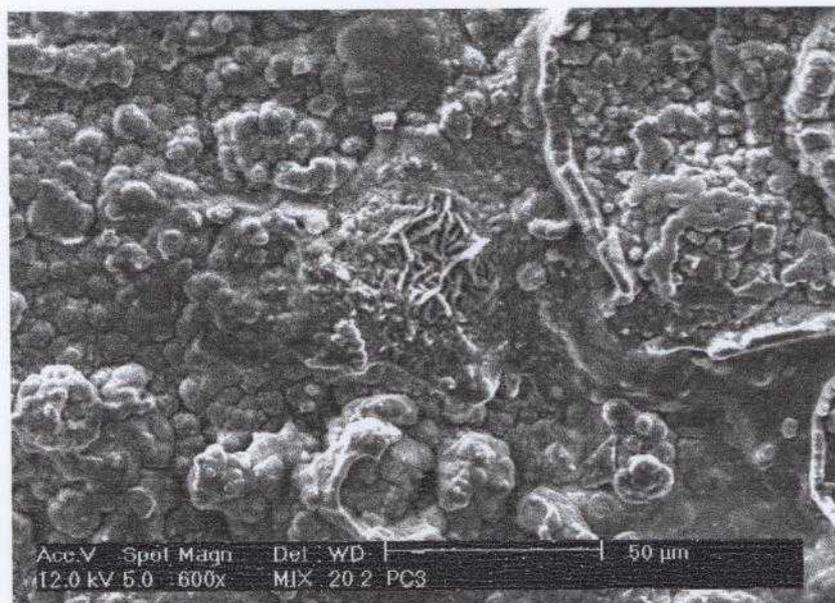


Figura 6.5.15 – Micrografia da amostra PC3, mostrando regiões achatadas de grãos circulares, formações de “bolas de algodão” e poucas estruturas em forma de agulha no centro.

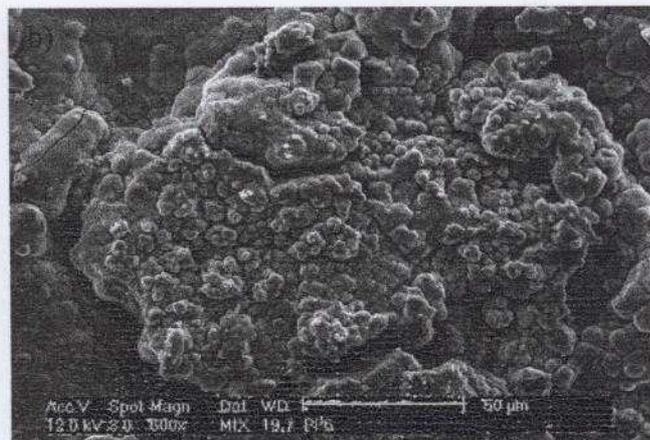


Figura 6.5.16 – Micrografia da amostra PP6, mostrando: (a) estruturas do tipo “flor”, típicas da fase δ -FeOOH e (b) regiões escuras, achatadas, com grãos circulares, de magnetita e algumas “bolas de algodão”, associadas com goetita semicristalina.

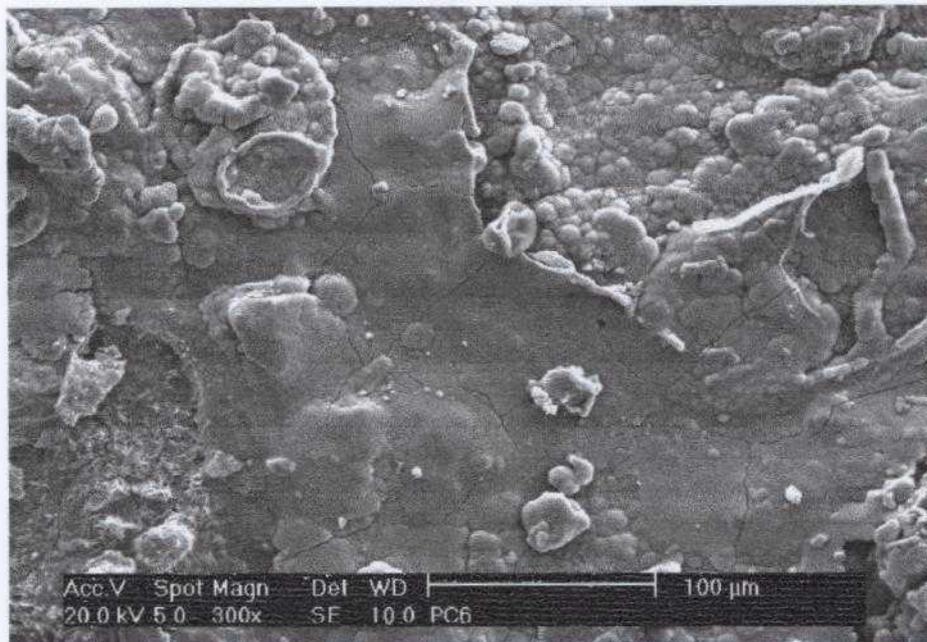


Figura 6.5.17 – Morfologia apresentada pela amostra PC6, bastante fechada e com predominância de estruturas do tipo “bolinhas de algodão”.

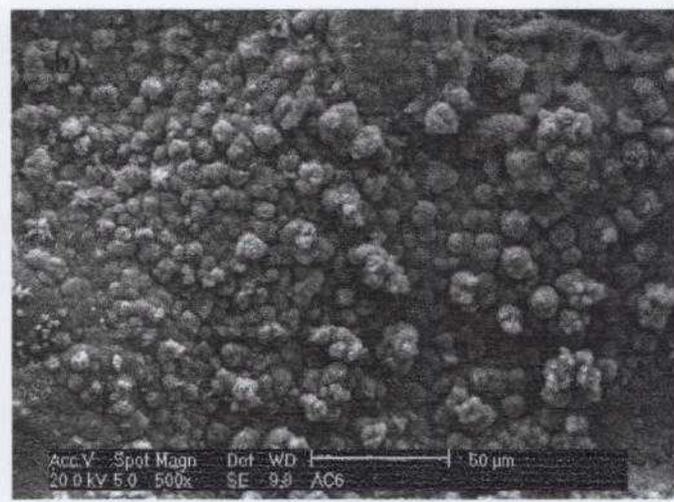


Figura 6.5.18 – Micrografia da amostra AC6, mostrando: (a) formações “arenosas”, de lepidocrocita e (b) estruturas do tipo “bolinhas de algodão”, de goetita semicristalina.

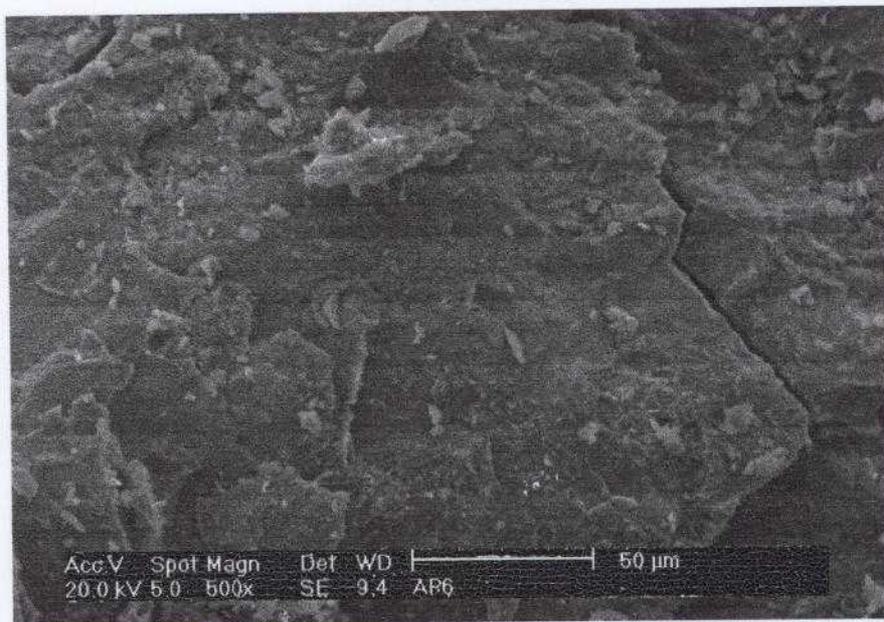


Figura 6.5.19 – Micrografia da amostra AP6, mostrando uma região lisa da superfície.

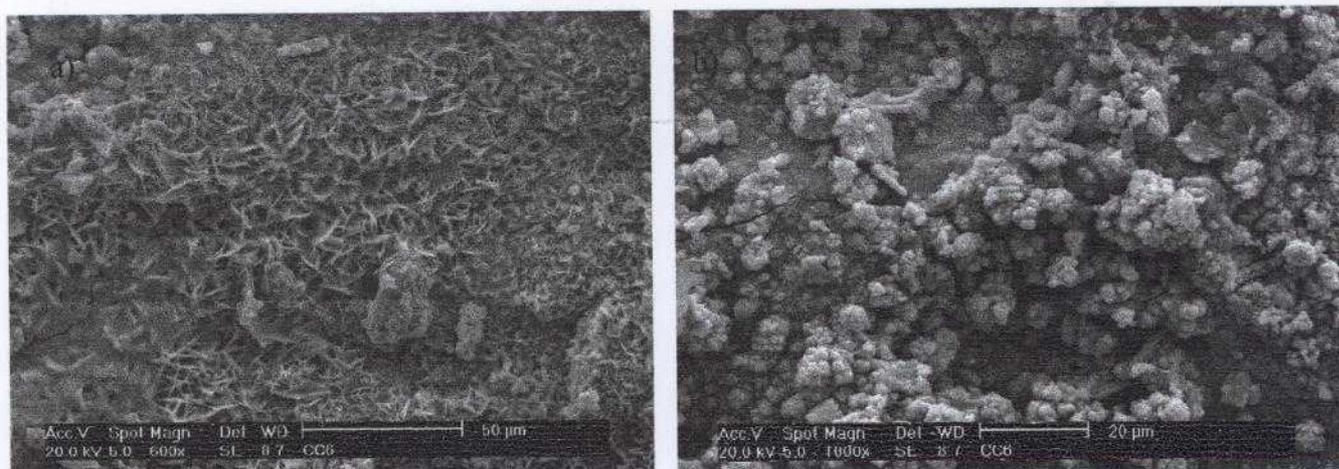


Figura 6.5.20 – Micrografia da amostra CC6, mostrando: (a) “eflorescências laminares”, de lepidocrocita e (b) “bolas de algodão”, de goetita semicristalina.

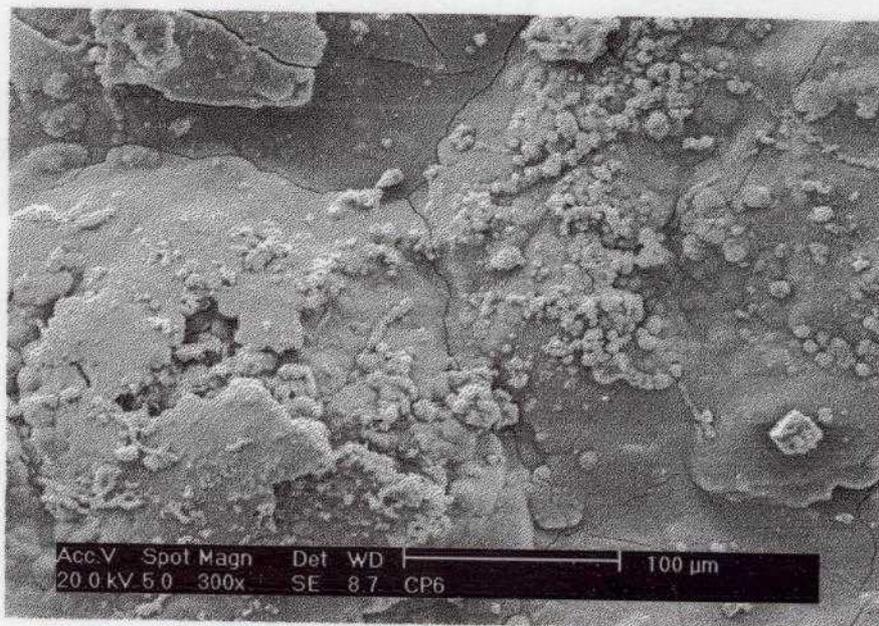


Figura 6.5.21 – Micrografia da amostra CP6, mostrando uma região lisa com poucas formações típicas dos oxihidróxidos de ferro, normalmente encontrados.

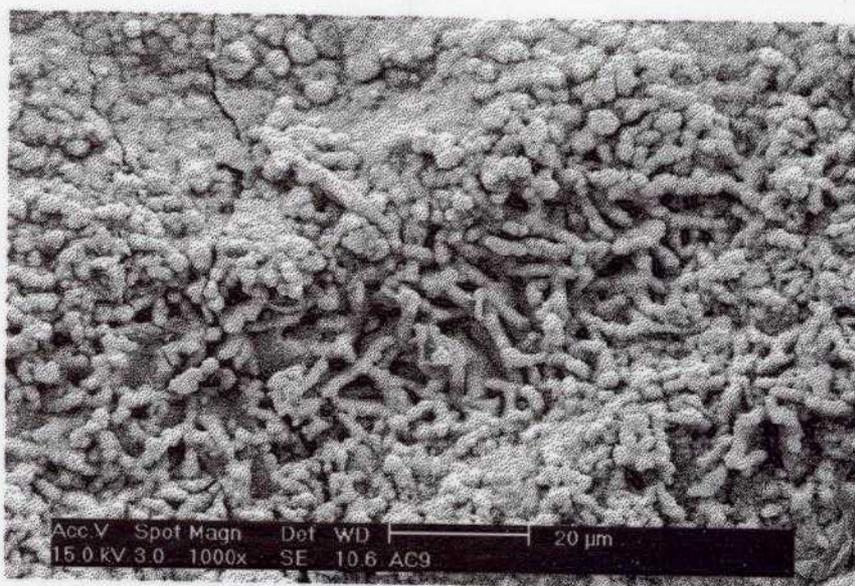


Figura 6.5.22 – Micrografia da amostra AC9, mostrando placas onduladas, características de lepidocrocita, em meio a “bolas de algodão”, estrutura relacionada à goetita semicristalina.

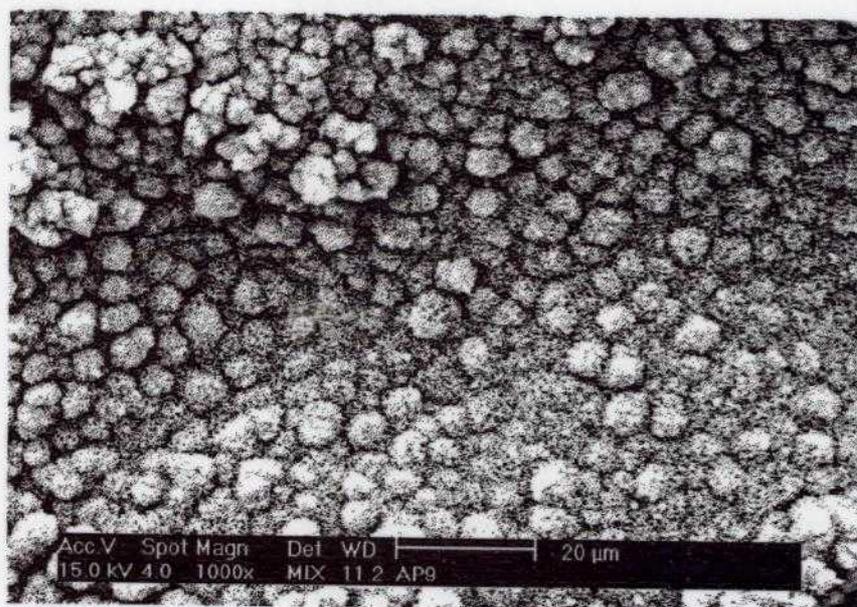


Figura 6.5.23 – Micrografia da amostra AP9, mostrando grande quantidade de “bolas de algodão”, interconectadas por formações do tipo ninho, evidenciando a presença de goetita semicristalina.

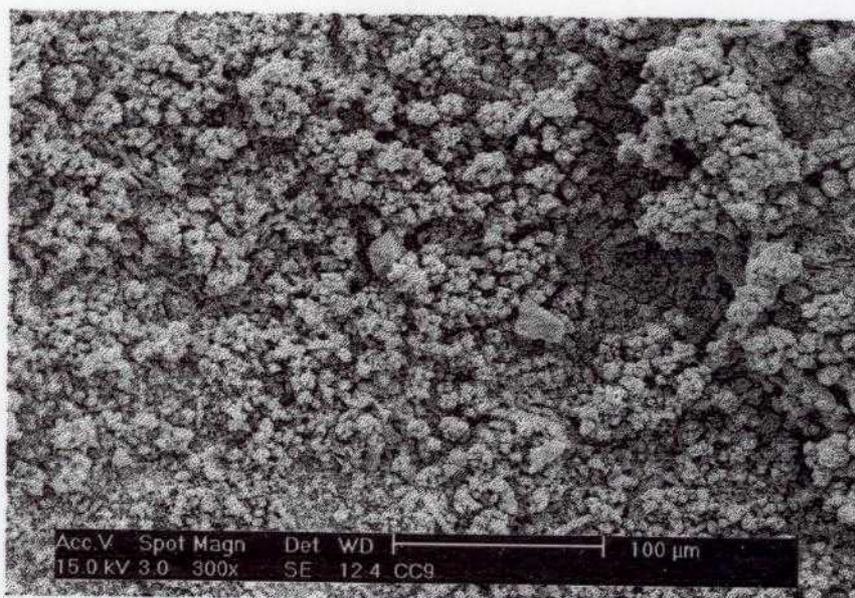


Figura 6.5.24 – Micrografia da amostra CC9, mostrando “bolas de algodão” de goetita semicristalina, na parte superior, à direita, e uma grande quantidade de formações arenosas de lepidocrocita.

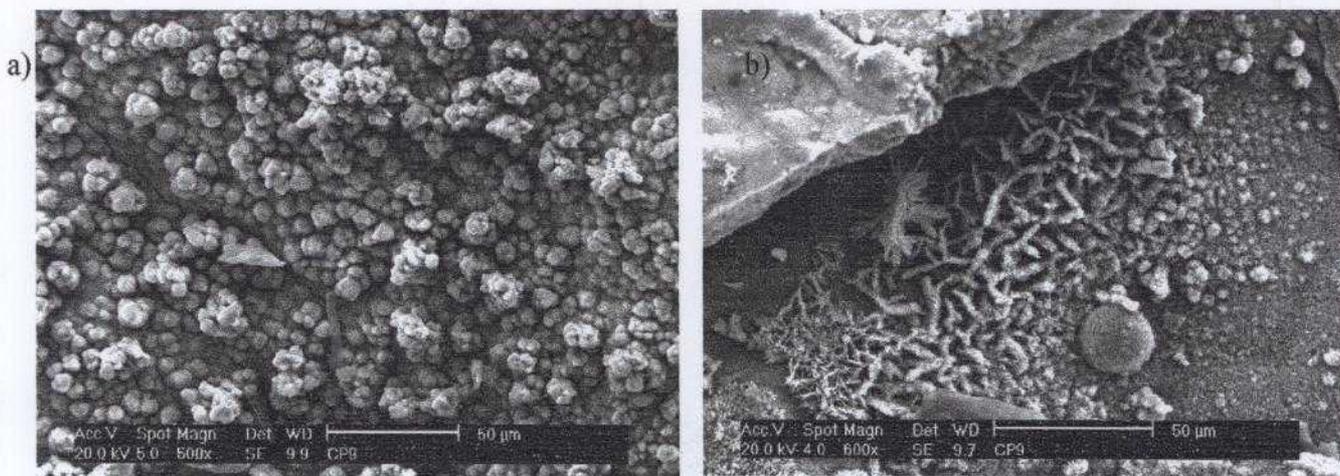


Figura 6.5.25 – Micrografia da amostra CP9, mostrando: (a) “bolas de algodão”, de goetita semicristalina e (b) placas onduladas de lepidocrocita.

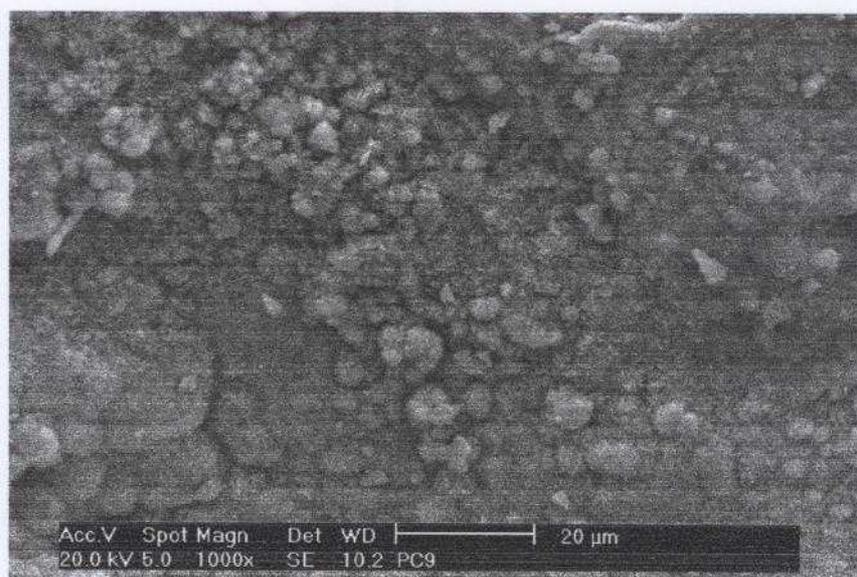


Figura 6.5.26 – Micrografia da amostra PC9, mostrando grande quantidade de estruturas do tipo “bolas de algodão”, de goetita semicristalina.

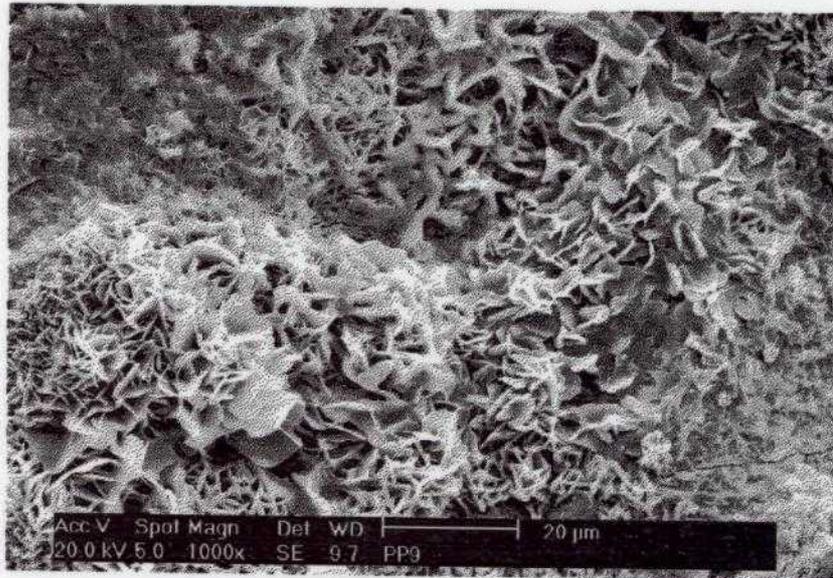


Figura 6.5.27 – Micrografia da amostra PP9, mostrando estruturas do tipo “flor”, associadas com δ -FeOOH, em conjunto com placas finas de lepidocrocita e algumas formações aciculares de goetita cristalina.



Figura 6.5.28 – Micrografia da amostra de aço comum, submetida ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina, mostrando estruturas achatadas de magnetita, e bolas de algodão, de goetita.

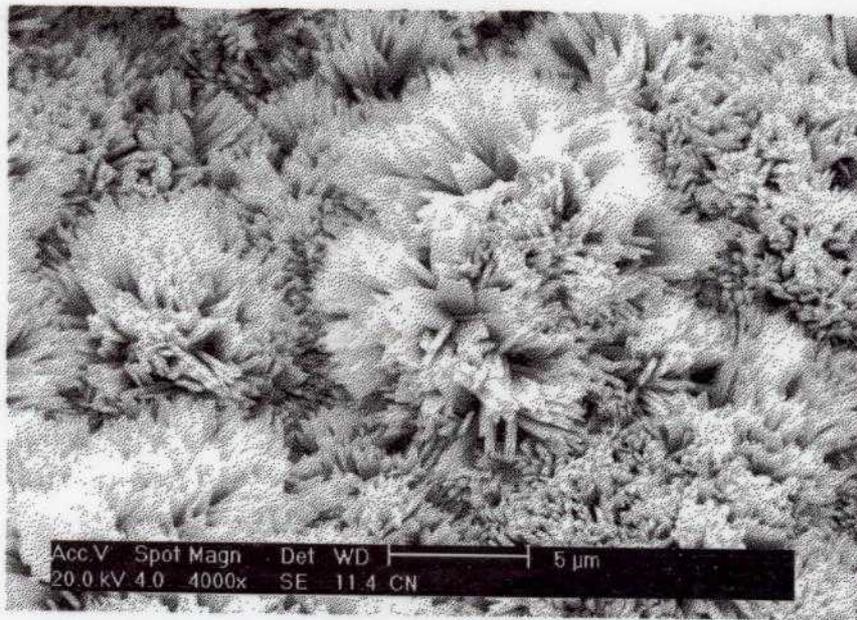


Figura 6.5.29 – Micrografia da amostra de aço comum, submetida ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina, mostrando estruturas semelhantes a um arranjo de flores pontiagudas, associadas com goetita cristalina.

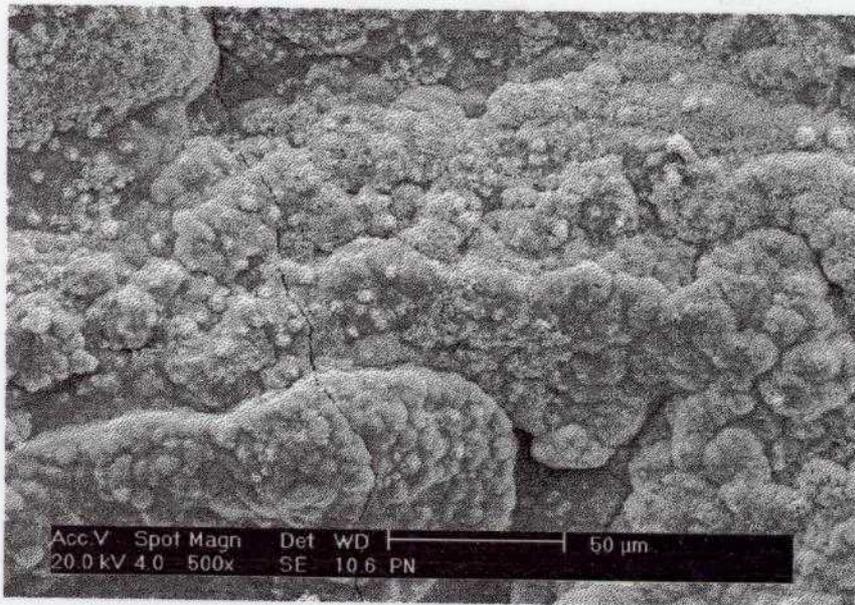


Figura 6.5.30 – Micrografia da amostra de aço patinável, submetida ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina, mostrando estruturas achatadas de magnetita.

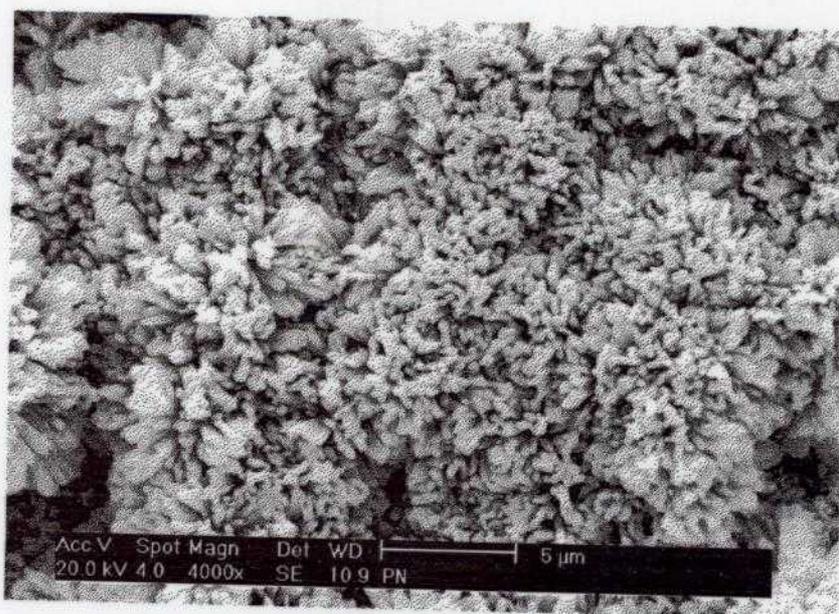


Figura 6.5.31 – Micrografia da amostra de aço patinável, submetida ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina, mostrando estruturas semelhantes a um arranjo de flores pontiagudas, associadas com goetita cristalina.

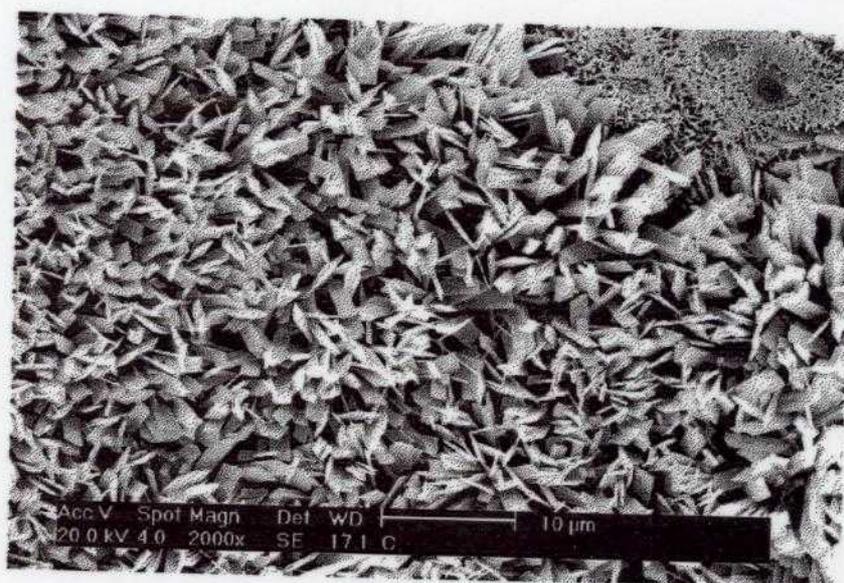


Figura 6.5.32 – Micrografia da amostra de aço comum, submetida ao ensaio UVCON alternado com Prohesion, mostrando estruturas aciculares, bastante regulares.

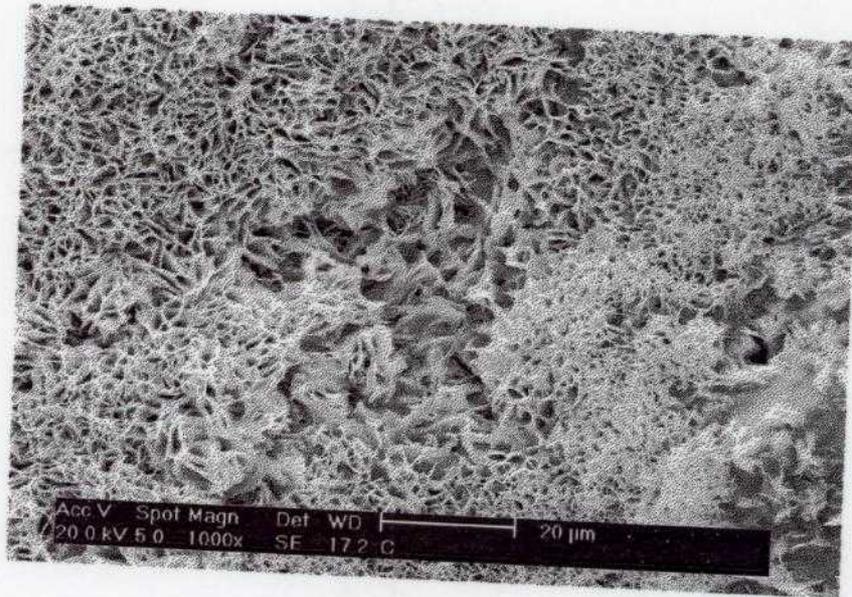


Figura 6.5.33 – Micrografia da amostra de aço comum, submetida ao ensaio UVCON alternado com Prohesion, mostrando estruturas do tipo “eflorescências laminares”, associadas com lepidocrocita.

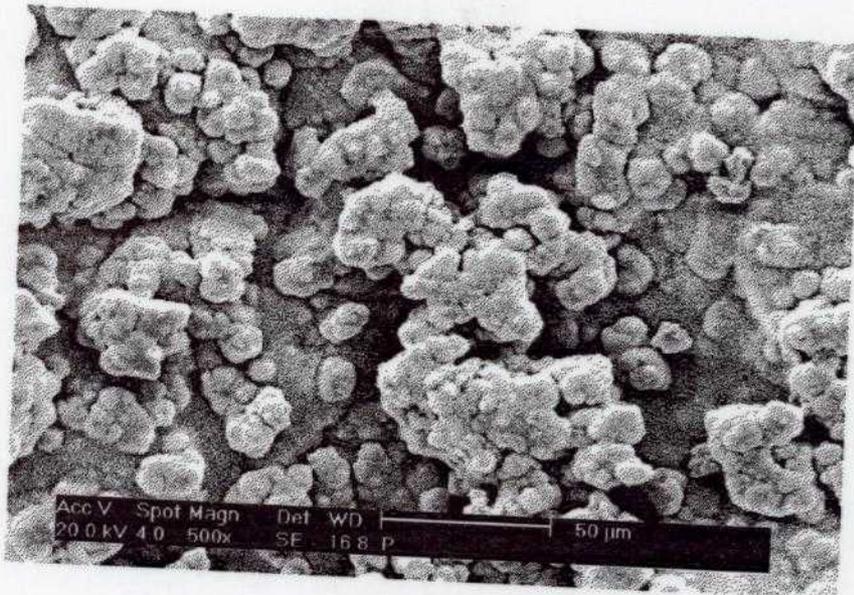


Figura 6.5.34 – Micrografia da amostra de aço patinável, submetida ao ensaio UVCON alternado com Prohesion, mostrando as “bolas de algodão”, características de goetita semicristalina.

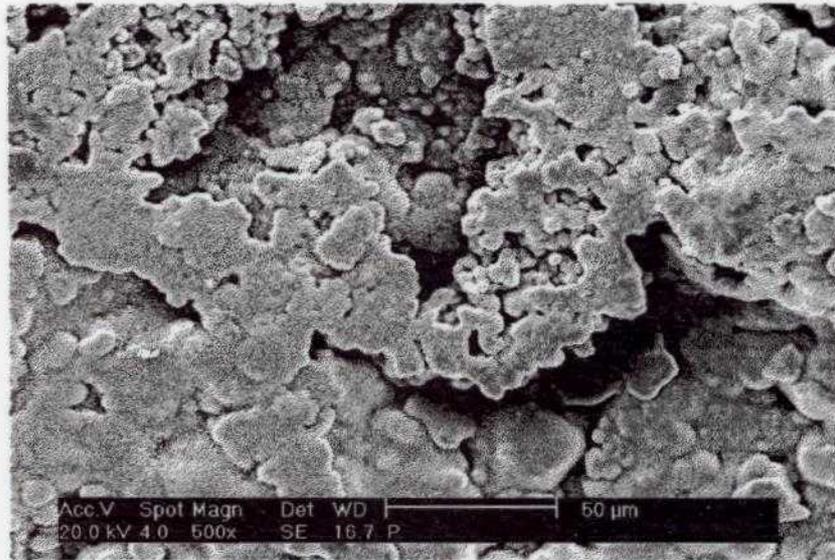


Figura 6.5.35 – Micrografia da amostra de aço patinável, submetida ao ensaio UVCON alternado com Prohesion, mostrando as regiões achatadas, escuras e com grãos circulares, características de magnetita.

7. Discussão

Introdução

Neste capítulo, são discutidos os resultados apresentados no capítulo anterior. A ordem em que os resultados são discutidos segue a mesma seqüência com que foram apresentados no capítulo 6.

Sistemas de Revestimentos

A tabela 6.1.6 mostra a classificação obtida para os diferentes sistemas de revestimentos, sobre os aços comum e patinável, para cada um dos ensaios realizados (três ensaios de campo e dois acelerados). Estes resultados foram baseados no índice de desempenho global dos sistemas de revestimentos (tabelas 6.1. a 6.1.5), considerando as características descritas no item 6.1.

O desempenho dos sistemas de revestimentos com substrato de aço comum, de um modo geral, foi pior do que o desempenho dos mesmos sistemas com substrato de aço patinável. Esta diferença foi apreciável no caso do ensaio UVCON alternado com Névoa Salina (tabela 6.1.4), assim como nos ensaios de campo das estações do Alto da Serra e da COSIPA (tabelas 6.1.1 e 6.1.2, respectivamente). Já para o ensaio de campo na estação Paula Souza e para o ensaio UVCON alternado com Prohesion, não houve uma diferença significativa no desempenho dos sistemas de revestimentos com substrato de aço comum ou patinável. Pode-se observar que os índices de desempenho global, no caso destes dois últimos ensaios variaram menos e são relativamente altos, para todos os sistemas utilizados. No caso dos ensaios no Alto da Serra, na COSIPA e do ensaio UVCON alternado com Névoa Salina, os índices obtidos são mais variáveis e mais baixos. Isto indica maior agressividade destes ensaios em relação ao ensaio de campo da estação Paula Souza e ao ensaio acelerado UVCON alternado com Prohesion. A menor agressividade atribuída a estes ensaios também pode explicar o desempenho similar entre os corpos-de-prova com substrato de aço comum e patinável. Quando são consideradas as atmosferas de ensaio mais agressivas (Alto da Serra, COSIPA e UVCON alternado com Névoa Salina) o aço patinável

mostra superioridade em relação ao aço comum. Este comportamento era esperado, confirmando o desempenho superior do aço patinável em relação ao aço comum, já publicado por outros autores [6,7].

Entre os três ensaios de campo realizados, o mais agressivo, conferindo os valores mais baixos de índice de desempenho global, foi o da estação da COSIPA. Na estação Paula Souza, foram obtidos os valores mais elevados, sugerindo uma baixa agressividade da atmosfera, em relação à COSIPA. No Alto da Serra, foram obtidos valores intermediários entre os da COSIPA e de Paula Souza.

Os valores mais baixos para o índice de desempenho global foram obtidos para os corpos-de-prova submetidos ao ensaio acelerado UVCON alternado com Névoa Salina. O ensaio UVCON alternado com Prohesion produziu valores elevados para o índice de desempenho global, equivalentes aos obtidos para o ensaio de campo na estação Paula Souza. Esta diferença entre os resultados obtidos com os dois ensaios acelerados pode ser atribuída ao ciclo de ensaio na câmara de Névoa Salina, cuja atmosfera é bem mais agressiva, contendo um teor de NaCl bem mais elevado do que o ensaio Prohesion (5% na Névoa Salina contra 0,05%, no Prohesion).

A presença de bolhas foi mais intensa nos corpos-de-prova submetidos ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina do que nos outros ensaios realizados. Em relação à ocorrência de empolamento, os corpos-de-prova submetidos ao ensaio UVCON alternado com Prohesion tiveram um comportamento semelhante aos corpos-de-prova submetidos aos ensaios de campo, ou seja, não houve formação de bolhas. Nos ensaios de campo, na estação da COSIPA apenas o sistema 4 (poliuretânico) com substrato de aço comum apresentou pequena formação de bolhas (de pequeno tamanho e pouco frequentes); no Alto da Serra, apenas os corpos-de-prova do sistema 2 (somente com substrato de aço comum) e 4 (para substrato de aço comum e patinável) apresentaram bolhas, porém de tamanho bem menor em relação ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina. Na estação Paula Souza nenhum corpo-de-prova apresentou bolhas.

Uma diferença marcante entre os resultados obtidos com os ensaios de campo e com os ensaios acelerados foi o desempenho relativo de cada sistema de revestimento. Para todos os ensaios de campo, o melhor desempenho foi do sistema 3 (epóxi). Este sistema não mostrou sinais de deterioração, tendo obtido o valor máximo para seu índice de

desempenho global, nos três locais de ensaios de campo, tanto para o aço comum como para o aço patinável, exceto na estação da COSIPA, em que os corpos-de-prova de aço comum não atingiram a nota máxima, embora tenham obtido o melhor desempenho relativo. Santos e Almeida ^[16] também realizaram ensaios de intemperismo com corpos-de-prova revestidos com tinta epóxi, obtendo bom desempenho do revestimento. O alto desempenho do sistema de revestimento epóxi foi atribuído à sua baixa permeabilidade a vapor de água. No ensaio UVCON alternado com Névoa Salina, entretanto, o sistema 3 sofreu uma degradação bastante severa, com formação de bolhas e grande quantidade de produtos de corrosão, na região da incisão, tanto para o aço comum como para o aço patinável. Mesmo no ensaio UVCON alternado com Prohesion, cujos resultados mostram melhor correlação com os ensaios de campo, em relação aos modos de degradação (ausência de bolhas e pouca formação de produtos de corrosão, na região da incisão), o sistema 3 não mostrou o melhor desempenho. Em ambos os ensaios acelerados, o sistema 1 (alquídico) obteve o melhor desempenho, não mostrando sinais de degradação, como a formação de bolhas, por exemplo, mesmo no ensaio UVCON alternado com Névoa Salina (ensaio mais agressivo entre os cinco ensaios realizados). Seu desempenho foi excelente, tendo alcançado a nota máxima na avaliação, tanto para o aço comum como para o aço patinável, nos dois ensaios acelerados. O sistema 2 (acrílico) teve um desempenho intermediário, tanto no caso dos ensaios de campo como nos ensaios acelerados. No ensaio UVCON alternado com Névoa Salina, o sistema 2 também sofreu degradação severa, no caso dos corpos-de-prova com substrato de aço comum, com intensa formação de bolhas.

O sistema 4 (poliuretânico) teve o pior desempenho entre os quatro sistemas avaliados, para todos os ensaios, seja com substrato de aço comum ou de aço patinável. Um fator importante para a proteção anticorrosiva proporcionada por sistemas de revestimentos é o efeito barreira da camada de tinta. Por isto, a espessura desta camada pode conferir maior ou menor proteção ao substrato metálico. Levando este fator em consideração, neste trabalho, a espessura de camada seca do sistema poliuretânico foi a mais baixa entre os quatro sistemas de revestimentos aplicados (ver tabela 5.2), seguindo, no entanto, a recomendação do fabricante da tinta. Isto deve ser o motivo principal pelo baixo desempenho relativo deste sistema em relação aos demais. Portanto, a barreira representada por sua camada era a mais deficiente entre os sistemas avaliados. Outro ponto a ser

considerado, em relação ao sistema poliuretânico é que a formação da película de revestimento é gerada pela reação de grupos isocianato com grupos hidroxila. Quanto maior o número de grupos hidroxila existentes no poliol (grupo molecular da resina poliuretânica), que constitui o endurecedor, maior é o grau de reticulação, podendo levar à formação de películas pouco flexíveis ^[16]. Morcillo e Simancas ^[18] também avaliaram um sistema poliuretânico, sob condições de exposição a atmosferas rural, urbana e industrial, tendo verificado baixo desempenho para o sistema, em todos os ambientes de ensaio.

Os valores obtidos para retenção de brilho dos corpos-de-prova (tabelas 5.3.1 a 5.3.5) foram utilizados para correlacionar os ensaios acelerados com os ensaios de campo. Uma característica comum a todos os ensaios realizados, tanto acelerados quanto de exposição natural, foram os valores de retenção de brilho para o sistema 3 (epóxi). Em todos os ensaios, este sistema teve os valores mais baixos de retenção de brilho. O sistema 2 (acrílico) apresentou uma posição intermediária para os valores de retenção de brilho. Em todos os ensaios, de campo ou acelerados, o sistema acrílico tem ou os valores mais elevados ou o segundo valor mais elevado. O sistema 1 (alquídico) e o sistema 4 (poliuretânico) têm posições alternadas, dependendo do ensaio considerado, porém sempre com valores de retenção de brilho muito superiores aos do sistema 3 (epóxi). No ensaio UVCON alternado com Névoa Salina e no ensaio de campo na estação Paula Souza, por exemplo, o sistema 1 apresenta valores mais altos de retenção de brilho. Já nos ensaios UVCON alternado com Prohesion e nos ensaios de campo nas estações do Alto da Serra e da COSIPA, o sistema 4 apresenta os valores mais elevados para a retenção de brilho. De um modo geral, foi possível verificar uma correlação dos valores de retenção de brilho entre os ensaios acelerados e os ensaios de campo.

Os valores de retenção de brilho dos corpos-de-prova submetidos aos ensaios de campo são, em geral, mais elevados do que os submetidos aos ensaios acelerados. Isto se deve à radiação ultravioleta mais intensa, no caso dos ensaios acelerados, proveniente das oito lâmpadas UVA do ensaio UVCON, em relação à radiação ultravioleta recebida naturalmente pela exposição atmosférica.

Os valores de retenção de brilho, no entanto, não devem ser utilizados para avaliar o desempenho dos sistemas de revestimentos frente às condições de agressividade de cada ensaio. O sistema 4, por exemplo, que teve ótimos valores de retenção de brilho nos ensaios

de campo do Alto da Serra e da COSIPA, teve o pior desempenho entre os quatro sistemas avaliados quanto à degradação dos corpos-de-prova (ver seção 6.1). O sistema 3 (epóxi) que teve os valores mais baixos de retenção de brilho, nestes mesmos ensaios, mostrou o melhor desempenho em relação aos demais, quanto à degradação dos corpos-de-prova (ver seção 6.1).

Caracterização dos Produtos de Corrosão

Nesta seção, será apresentada uma correlação entre todas as técnicas de caracterização utilizadas (difração de raios-X, microscopia Raman, espectroscopia Mössbauer e microscopia eletrônica de varredura), para cada um dos tempos de exposição das amostras, no caso dos ensaios de campo. As mesmas comparações serão feitas para as amostras submetidas aos ensaios acelerados UVCON alternado com Névoa Salina e UVCON alternado com Prohesion, relacionando, também, os resultados destes ensaios com os resultados dos ensaios de campo. Estas considerações também irão envolver possíveis diferenças observadas entre as amostras de aço comum e de aço patinável.

1 Mês de Exposição

A identificação dos componentes da camada de óxido formada sobre a superfície das amostras de aços comum e patinável mostrou algumas diferenças entre as três técnicas de caracterização utilizadas (difração de raios-X, microscopia Raman e espectroscopia Mössbauer). Uma característica comum a todas as técnicas foi a presença majoritária de lepidocrocita. Vários autores ^[36,38,39,44,46] publicaram resultados em que a lepidocrocita é o produto de corrosão inicial para aços. Portanto, sua presença majoritária para o primeiro mês era esperada. Isto foi confirmado tanto para as amostras de aço comum como para as amostras de aço patinável. O local de exposição também não teve influência em relação à fase majoritária presente. A lepidocrocita foi o componente principal identificado nas estações do Alto da Serra, da COSIPA e de Paula Souza. A tabela 7.1 mostra os óxidos presentes em todas as amostras submetidas aos ensaios de campo por um mês, identificadas pelas três técnicas de caracterização utilizadas.

Tabela 7.1 – Comparação entre os componentes identificados para o primeiro mês de exposição, pelas três técnicas de caracterização utilizadas.

Técnica de caracterização	Aço Comum			Aço Patinável		
	Alto da Serra	COSIPA	Paula Souza	Alto da Serra	COSIPA	Paula Souza
DRX	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O β -FeOOH, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃
Microscopia Raman	γ -FeOOH, α -FeOOH, Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH, α -FeOOH, Fe ₃ O ₄				
Espectroscopia Mössbauer	γ -FeOOH	γ -FeOOH				

É importante mencionar que as análises realizadas por microscopia Raman permitiram visualizar a superfície das amostras, no microscópio acoplado ao equipamento Raman. Esta visualização, para todas as amostras, sem exceção, mostrou predominância de óxidos vermelhos ou tonalidades avermelhadas de amarelo e laranja. Como já discutido no item 6.2, as regiões vermelhas foram associadas à presença de lepidocrocita, com espectros Raman muito característicos desta fase particular ^[47-51]. O Projeto MICAT ^[70] também apresenta resultados de identificação de produtos de corrosão, associando regiões vermelhas com lepidocrocita. Também foram observadas, para todas as amostras analisadas, regiões amarelas e pretas. Estas regiões, no entanto, em comparação com as regiões vermelhas, estavam sempre presentes em quantidade muito menor. Como já visto no item 6.2, as regiões amarelas apresentaram, como composição típica, uma mistura de lepidocrocita e goetita e as regiões pretas, uma mistura de lepidocrocita, goetita e magnetita. Considerando esta análise visual dos resultados de microscopia Raman, portanto, tem-se uma forte indicação quantitativa das fases de óxidos presentes nas amostras. Esta indicação confirma, assim, a presença majoritária de lepidocrocita, obtida por difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer.

Por difração de raios-X, além de lepidocrocita, também foram encontrados goetita, maghemita hidratada, magnetita e hematita, em todas as amostras analisadas. A goetita estava presente com intensidade inferior apenas à da lepidocrocita. A maghemita hidratada

estava presente com intensidade média. A magnetita e a hematita estavam presentes com intensidade baixa. Na amostra de aço patinável, exposta na estação atmosférica da COSIPA, foi encontrada a akaganeíta, um componente típico de atmosferas com elevado teor de cloretos ^[33]. Isto ocorre porque a estrutura octaédrica da akaganeíta é estabilizada por íons de cloro ^[46]. Segundo Singh et al. ^[33], a taxa de deposição média de cloretos necessária para formação de akaganeíta, em atmosferas sujeitas a ação de chuva, como é o caso dos três locais de exposição utilizados neste trabalho, é de 1000 mg.m⁻².d. Torres et al. ^[44], no entanto, verificaram a presença de akaganeíta para uma concentração de cloretos da ordem de 75 mg.m⁻².d. Como visto no item 5.4, a atmosfera da estação da COSIPA apresenta um teor médio de cloretos desta magnitude, mais elevado em comparação com as estações Alto da Serra e Paula Souza. Deste modo, a presença de akaganeíta na amostra de aço patinável é plenamente justificada. A ausência de akaganeíta na estação Paula Souza também era esperada, devido à concentração insignificante de cloretos encontrada naquela atmosfera (tabela 5.4.1). Para a estação Alto da Serra, não foram encontrados dados sobre concentração de cloretos, apenas em relação à concentração de SO₂ e taxa de corrosão ^[71]. A akaganeíta também não foi encontrada, assim como na estação Paula Souza, para as amostras retiradas da estação do Alto da Serra. Embora a atmosfera desta estação já tenha sido caracterizada como mais agressiva do que a da estação Paula Souza, provavelmente devido à umidade relativa mais elevada, o que favorece a absorção de SO₂ pela superfície do aço ^[71], a concentração de cloretos não é conhecida e, portanto, não seria possível prever ou não a presença de akaganeíta.

Com microscopia Raman, também foram identificadas goetita e magnetita, porém não houve indicação da presença de hematita ou akaganeíta em nenhum dos espectros obtidos, para nenhuma amostra. Os resultados de espectroscopia Mössbauer revelaram apenas a presença do dubleto paramagnético relativo a lepidocrocita, não tendo sido encontradas goetita, magnetita ou hematita, para nenhuma das amostras analisadas. A akaganeíta, identificada por difração de raios-X, na amostra de aço patinável, exposta na estação da COSIPA, não foi observada por espectroscopia Mössbauer, para esta mesma amostra. Não há uniformidade, portanto, nas fases identificadas por cada uma das três técnicas. As diferenças encontradas podem ser causadas pela sensibilidade inerente a cada uma delas. Além disto, com a espectroscopia Mössbauer, as análises foram realizadas por

um período inferior a 24 horas. Isto já foi comentado no item 6.4 e é um fator que prejudicou a resolução dos espectros obtidos. Conseqüentemente, algumas fases representadas por sextetos magnéticos como goetita e magnetita, que poderiam estar presentes, confirmando os resultados de difração de raios-X e microscopia Raman, não foram observadas devido à falta de resolução dos espectros Mössbauer, na região em que estes sextetos aparecem.

Não foram encontradas diferenças significativas, qualitativas ou quantitativas, entre as fases de óxidos identificadas para amostras de aço comum e aço patinável, para nenhum dos três locais de exposição. Segundo a literatura, a diferença da cobertura de óxidos do aço patinável em relação ao aço comum é sua estrutura em camadas, sendo uma externa, composta predominantemente por lepidocrocita e outra interna, composta por goetita, que é a camada responsável pela proteção do substrato metálico, no caso do aço patinável [43]. A diferença essencial entre as coberturas de óxidos dos dois aços está relacionada à porosidade, compactação e aderência. Os elementos de liga presentes no aço patinável, como cobre, cromo e silício, favorecem a formação de uma camada de óxidos densa, compacta e aderente. O cobre, em particular, pode reagir com SO₂ atmosférico, formando sulfatos básicos de baixa solubilidade, os quais se precipitam entre os poros da camada de óxidos, selando-os [78,71]. A única distinção observada entre as fases de óxidos de aço comum e patinável, ocorreu para a estação da COSIPA, em que foi identificada a akaganeíta, na amostra de aço patinável (apenas por difração de raios-X), enquanto na amostra correspondente de aço comum, este componente não foi encontrado. Não foi encontrado um motivo aparente para esta distinção, em nenhum trabalho consultado na literatura.

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram morfologias típicas de lepidocrocita e goetita, como estruturas predominantes, em todas as amostras observadas. A lepidocrocita foi encontrada na forma de cristais “arenosos” ou de “eflorescências laminares” (placas finas), enquanto a goetita apareceu na forma de glóbulos, assemelhando-se a “bolas de algodão”, interconectadas por estruturas do tipo ninho (goetita semicristalina) ou na forma de estruturas aciculares (goetita cristalina). Estas estruturas aciculares são formadas, tipicamente, em atmosferas mais agressivas [57] e não favorecem a proteção do substrato metálico, por permitir o acesso de agentes agressivos ao metal. As

amostras retiradas da estação da COSIPA foram as únicas a apresentar este tipo de estrutura, no primeiro mês de exposição, indicando sua maior agressividade, em relação às estações Alto da Serra e Paula Souza. A maior agressividade da atmosfera da estação da COSIPA pode ser verificada na tabela 5.4.1, comparando-se dados anteriormente publicados ^[70,71] sobre a caracterização dos fatores ambientais destes três locais. As amostras de aço patinável, em comparação com as de aço comum, mostram uma camada de óxidos com estruturas mais regulares e fechadas (indicando menor cristalinidade), favorecendo a proteção do substrato metálico, por dificultar o acesso de agentes agressivos ao metal. Esta característica era esperada, pois se sabe que a camada de óxidos do aço patinável é mais densa, compacta e aderente, em relação ao aço comum ^[71]. Esta distinção pode ser observada, principalmente, nas estações Alto da Serra e Paula Souza, que possuem as atmosferas menos agressivas, em relação à estação da COSIPA.

Os resultados de MEV, mostrando majoritariamente, a presença de estruturas de lepidocrocita e goetita, estão de acordo com a identificação dos componentes da camada de óxidos realizada por difração de raios-X (DRX), microscopia Raman e espectroscopia Mössbauer. A lepidocrocita foi o componente principal identificado para todas as amostras, pelas três técnicas citadas e a goetita foi identificada por difração de raios-X como o segundo componente mais intenso em todas as amostras (ver tabela 6.3.8). A magnetita, fase identificada tanto por DRX como por microscopia Raman, não teve sua morfologia típica identificada em nenhuma amostra exposta por um mês. Isto pode ser devido a dois fatores. O primeiro é a quantidade relativamente baixa deste componente, em relação a lepidocrocita e goetita, especialmente a lepidocrocita, o que pôde ser verificado pela quantidade relativamente pequena de regiões pretas, em todas as amostras, analisadas por microscopia Raman, além dos dados obtidos por DRX (ver tabela 6.3.1). O segundo é que a magnetita se forma em camadas mais internas, próximas ao substrato metálico ^[41] e a região analisada por MEV foi a superfície externa da camada de óxidos.

2 Meses de Exposição

Para o tempo de dois meses de exposição, a identificação da camada de óxidos das amostras produziu resultados muito semelhantes aos encontrados para o primeiro mês de

exposição. A tabela 7.2 mostra os componentes identificados em cada uma das amostras, pelas três técnicas de caracterização empregadas.

Tabela 7.2 – Comparação entre os componentes identificados para o segundo mês de exposição, pelas três técnicas de caracterização utilizadas.

Técnica de caracterização	Aço Comum			Aço Patinável		
	Alto da Serra	COSIPA	Paula Souza	Alto da Serra	COSIPA	Paula Souza
DRX	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, β -FeOOH γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O β -FeOOH, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃
Microscopia Raman	γ -FeOOH, α -FeOOH, Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH, α -FeOOH, Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH, α -FeOOH, Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH, α -FeOOH, Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH, α -FeOOH, Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH, α -FeOOH, Fe ₃ O ₄
Espectroscopia Mössbauer	γ -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH (traços)	γ -FeOOH β -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH

Os resultados de difração de raios-X mostram uma grande uniformidade entre as fases identificadas. Em relação ao primeiro mês de exposição, não houve diferenças, para nenhuma das amostras, entre os componentes encontrados. As intensidades com que estes componentes aparecem também não são diferentes daquelas verificadas para um mês de exposição. A lepidocrocita é a fase majoritária, seguida pela goetita. A maghemita hidratada está presente com intensidade média. A magnetita e a hematita estão presentes com intensidade baixa. A akaganeíta aparece na amostra de aço patinável, retirada da estação da COSIPA. Como comentado para o primeiro mês de exposição, a presença de akaganeíta, em uma amostra retirada da estação da COSIPA, e sua ausência nas estações Alto da Serra e Paula Souza, se justifica pelo fato da atmosfera da COSIPA apresentar a concentração de cloretos mais elevada entre as três estações atmosféricas utilizadas neste trabalho (ver tabela 5.4.1). A amostra de aço comum da estação Paula Souza, no entanto, apresentou uma linha de reflexão, com intensidade relativa equivalente à observada para a amostra de aço patinável da estação da COSIPA, característica de akaganeíta em seu difratograma. Como a concentração de cloretos na atmosfera da estação Paula Souza é insignificante (ver tabela 5.4.1), a presença de akaganeíta em uma amostra retirada deste local não era esperada.

Nenhum dos autores consultados na literatura ^[33-46] apresenta identificação positiva desta fase para atmosferas sem a presença de cloretos.

Mais uma vez, foi possível verificar a diferença de sensibilidade entre as três técnicas de caracterização utilizadas. Os resultados de microscopia Raman confirmam a presença de lepidocrocita, goetita e magnetita, em todas as amostras. Devido à observação da superfície das amostras analisadas no microscópio acoplado ao equipamento Raman, pode ser feita uma associação entre a coloração da camada de óxidos e os componentes identificados. A maior parte da superfície, em todas as amostras, apresentava óxidos de coloração vermelha, associados com lepidocrocita, indicando que esta fase realmente é majoritária, confirmando os resultados de difração de raios-X. Regiões amarelas, associadas com goetita, e pretas, associadas com magnetita, também foram encontradas, porém em quantidades muito inferiores às regiões vermelhas. Não foram identificadas bandas relativas à hematita e maghemita hidratada, fases presentes em todas as amostras analisadas por difração de raios-X. A akaganeíta, identificada na amostra de aço patinável, retirada da estação da COSIPA, também não teve sua presença confirmada por microscopia Raman.

Os resultados de espectroscopia Mössbauer mostraram a presença predominante de um duplete central, bem definido, cujos parâmetros hiperfinos foram associados com lepidocrocita (ver seção 6.4). Este duplete foi verificado em todas as amostras, fornecendo ajustes muito similares para os espectros de cada uma delas. Um resultado inesperado, aparentemente sem explicação pertinente, é a presença de akaganeíta na amostra de aço comum, retirada da estação Paula Souza. No ajuste de seu espectro Mössbauer, os parâmetros da akaganeíta foram coerentes com outros resultados encontrados na literatura ^[34-36]. Entretanto, esta fase é formada apenas na presença de cloretos, contaminante que não é verificado na atmosfera da estação Paula Souza (ver tabela 5.4.1). Neste caso particular, pode ter acontecido uma confusão entre os parâmetros da lepidocrocita e da akaganeíta. Segundo Oh et al. ^[45] ambas as fases são representadas por dois dubletos, de parâmetros hiperfinos muito similares, a temperatura ambiente. Portanto, sua distinção, a temperatura ambiente, é difícil, com a utilização apenas da espectroscopia Mössbauer. O que difere as duas fases é a proporção relativa (fração de área) com que estes dubletos aparecem normalmente (45:55, na akaganeíta e 43:57, na lepidocrocita). Entretanto, a fração de área de cada duplete ajustado no espectro da amostra da estação Paula Souza (42:58) é próxima

tanto dos valores da akaganeíta quanto da lepidocrocita, dificultando a identificação precisa de cada fase. No item 6.4, assumiu-se a presença de akaganeíta, na amostra de aço comum da estação Paula Souza, porque este óxido foi identificado por difração de raios-X e os parâmetros Mössbauer obtidos para seu ajuste são coerentes. A obtenção de um espectro Mössbauer a temperaturas baixas (80K), por exemplo, poderia confirmar se estão presentes ambas as fases (akaganeíta e lepidocrocita) ou apenas lepidocrocita, pois a akaganeíta apresenta um sexteto magnético a temperaturas baixas e a lepidocrocita apresenta um dubleto, assim como a temperatura ambiente. Entretanto, devido à quantidade elevada de amostras, não houve tempo para realizar análises em temperaturas diferentes da ambiente.

Ainda em relação aos resultados de espectroscopia Mössbauer, na amostra de aço comum da estação da COSIPA, foram encontrados traços de goetita. Esta fase foi identificada em todas as demais amostras, por difração de raios-X e microscopia Raman. A falta de resolução dos espectros Mössbauer obtidos, nas regiões adjacente ao dubleto central principal (ver espectros Mössbauer mostradas no item 6.4), dificultou a identificação do sexteto magnético característico da goetita, que aparece justamente nas regiões do espectro em que a resolução é baixa. O tempo de ensaio inferior a 24 horas foi o responsável pela falta de resolução. O ideal seria um tempo de dois ou três dias. Todavia, devido ao número elevado de amostras, este tempo foi impraticável. Os parâmetros hiperfinos ajustados para a goetita foram incoerentes com valores encontrados na literatura ^[36-38,44-46]. Com dois meses de exposição, apenas a amostra de aço comum da estação da COSIPA apresentou parâmetros coerentes para a goetita. Sua fração de área, no entanto, é muito menor do que a da lepidocrocita. O sexteto da magnetita também não apresentou valores coerentes para os parâmetros hiperfinos, fato atribuído, mais uma vez, à falta de resolução dos espectros.

Assim como foi verificado no primeiro mês, com dois meses de exposição também não houve diferenças significativas, qualitativas ou quantitativas, entre os componentes identificados para a cobertura de óxidos das amostras de aço comum ou patinável (ver tabela 7.2). A diferença essencial entre as coberturas de óxidos dos dois aços está relacionada à porosidade, compactação e aderência. Os elementos de liga presentes no aço patinável, como cobre, cromo e silício, favorecem a formação de uma camada de óxidos densa, compacta e aderente ^[78,71].

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram estruturas típicas de lepidocrocita (formações arenosas e eflorescências laminares) e goetita (bolas de algodão e estruturas aciculares), para todas as amostras analisadas. A diferença fundamental entre as morfologias encontradas em cada um dos três locais de exposição é quanto à regularidade e compactação da cobertura de óxidos.

As amostras de aço patinável normalmente apresentam estruturas menos cristalinas, ou seja, mais fechadas e regulares, que as amostras de aço comum, favorecendo a proteção do substrato metálico, por dificultar o acesso de agentes corrosivos ao metal. Isto pode ser observado para as amostras CC2 (figura 6.4.7) e CP2 (figura 6.5.10).

Analisando as micrografias de MEV foi possível verificar que a superfície das amostras retiradas da estação da COSIPA apresentam uma cobertura de óxidos mais irregular e aberta do que a das amostras retiradas do Alto da Serra e da estação Paula Souza. Isto indica uma agressividade elevada da atmosfera da COSIPA, em relação às outras duas estações atmosféricas, confirmando os dados ambientais mostrados para estes três locais na tabela 5.4.1.

Raman et al. ^[62-64] investigaram a formação dos óxidos de ferro, acompanhando as morfologias características ao longo de determinados períodos de exposição atmosférica e encontraram, como estruturas iniciais, lepidocrocita e goetita, além da fase amorfa δ -FeOOH. A lepidocrocita aparece como um aglomerado de cristais “arenosos” ou em placas finas e tortas (“eflorescências laminares”). A goetita forma estruturas aciculares (que podem se aglomerar em um arranjo semelhante a flores de pétalas pontiagudas) ou globulares (“bolas de algodão”) e a fase amorfa aparece como placas mais finas do que as de lepidocrocita, agregadas no formato característico de uma flor, de pétalas não-pontiagudas. Estas fases parecem se desenvolver a partir de uma camada inicial amorfa, sem estrutura definida. Esta camada não foi observada nas amostras analisadas por MEV, neste trabalho, provavelmente porque ao final do primeiro mês de exposição dos corpos-de-prova (primeiro período analisado), as estruturas de lepidocrocita e goetita já haviam se formado a partir dela. Os autores ^[62-64] sugerem que as estruturas aciculares de goetita formam-se a partir das placas finas de lepidocrocita. Outra característica mencionada é que as fases γ -FeOOH e δ -FeOOH parecem se desenvolver adjacentes uma a outra.

Para o tempo de dois meses de exposição, não foi observada a estrutura típica em forma de flor da fase amorfa δ -FeOOH. Em relação ao primeiro mês de exposição, não há diferenças perceptíveis entre os tipos de estrutura dos óxidos, para nenhuma amostra. Isto significa que, para exposição atmosférica, o tempo de ensaio não influencia de maneira significativa os tipos de estruturas, pois a camada de óxidos é constantemente lavada pela chuva e se forma continuamente [62].

3 Meses de Exposição

Para o tempo de três meses de exposição, a identificação da camada de óxidos das amostras produziu resultados muito semelhantes aos encontrados para o segundo e o primeiro mês. Os resultados mostram pouca influência do tempo de exposição, pelo menos para os estágios iniciais da corrosão atmosférica, sobre os componentes encontrados na cobertura de óxidos das amostras, tanto de aço comum como de aço patinável. A tabela 7.3 mostra os componentes identificados em cada uma das amostras, pelas três técnicas de caracterização empregadas.

Tabela 7.3 – Comparação entre os componentes identificados para o terceiro mês de exposição, pelas três técnicas de caracterização utilizadas.

Técnica de caracterização	Aço Comum			Aço Patinável		
	Alto da Serra	COSIPA	Paula Souza	Alto da Serra	COSIPA	Paula Souza
DRX	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O β -FeOOH, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃
Microscopia Raman	γ -FeOOH, α -FeOOH, Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH, α -FeOOH, Fe ₃ O ₄				
Espectroscopia Mössbauer	γ -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH β -FeOOH	γ -FeOOH

Analisando a tabela 7.3, é possível verificar a diferença de sensibilidade entre as três técnicas de caracterização utilizadas. As fases identificadas por difração de raios-X são as mesmas encontradas para os tempos de um mês e dois meses de exposição. As intensidades

com que estas fases aparecem nos difratogramas das amostras também são muito similares aos dois primeiros períodos avaliados. A lepidocrocita é o componente majoritário, seguido pela goetita, maghemita hidratada, magnetita e hematita. A akaganeíta aparece apenas no difratograma da amostra de aço patinável, exposta na estação da COSIPA. Isto havia ocorrido também para os tempos de um mês e dois meses de exposição. Como já mencionado durante a análise destes tempos, a akaganeíta é uma fase característica de atmosferas com elevado teor de cloretos^[33]. A tabela 5.4.1 mostra os dados ambientais para as três estações atmosféricas utilizadas neste trabalho (Alto da Serra, COSIPA e Paula Souza), para os ensaios de campo. Pode-se observar que a atmosfera da COSIPA apresenta o teor de cloretos mais elevado entre os três locais de ensaio. A presença da akaganeíta em uma amostra retirada da estação da COSIPA, portanto, era esperada. Do mesmo modo, sua ausência nas amostras retiradas das estações Alto da Serra e Paula Souza também era esperada, devido à baixa concentração de cloretos, nestes locais.

Com a microscopia Raman, a presença majoritária de lepidocrocita, verificada com os resultados de difração de raios-X, foi confirmada. A quantidade de regiões com cobertura de óxidos de coloração vermelha, associada com a lepidocrocita neste trabalho e no Projeto MICAT^[70], era elevada, para todas as amostras analisadas. Os óxidos de coloração amarela, associados aqui com a presença de goetita, foram encontrados em quantidades bem menores do que os de coloração vermelha. O mesmo se verificou para os óxidos de coloração preta, associados com magnetita. A akaganeíta, identificada na amostra de aço patinável, da estação da COSIPA, por difração de raios-X, não foi observada no espectro Raman desta mesma amostra e sua presença não pôde ser confirmada através desta técnica. A akaganeíta apresenta coloração laranja^[70]. Na amostra de aço patinável, da estação da COSIPA, assim como em todas as outras amostras, havia regiões de tonalidades laranja, avermelhadas, porém tais regiões apresentavam sempre espectros característicos de lepidocrocita. A hematita e a maghemita hidratada também não foram verificadas em nenhuma amostra, por microscopia Raman. A hematita não é relatada, normalmente, como uma das formas iniciais de produtos de corrosão de aço^[33-46] e sua presença não era esperada, nos espectros Raman. Os resultados de difração de raios-X mostram, no entanto, que este componente aparece com pequena intensidade, para todas as amostras. Uma possível explicação para a ausência de identificação da hematita, por microscopia Raman, é que a análise por esta técnica foi

pontual. As amostras eram visualizadas no microscópio, sempre se observando predominância de regiões vermelhas, com proporções menores de regiões amarelas e pretas. A hematita poderia estar presente em alguma região da superfície das amostras, todavia, como a análise foi pontual e o número de amostras era elevado, não foi possível obter espectros de toda a região superficial analisada. Foram sempre escolhidos nove pontos, conforme descrito no item 6.2: três de regiões vermelhas, três de regiões amarelas e três de regiões pretas. A intenção desta metodologia de trabalho foi fornecer uma idéia qualitativa geral dos componentes majoritários presentes e não uma análise específica ponto a ponto, o que demandaria um tempo muito longo de uso do equipamento, para cada amostra. Esta mesma explicação pode ser aplicada para todos os outros tempos de exposição, pois não houve diferenças significativas entre os componentes identificados, para nenhum dos períodos avaliados.

A espectroscopia Mössbauer forneceu resultados mostrando, para todas as amostras, presença majoritária de lepidocrocita, com seu dubleto paramagnético central, bem definido e com parâmetros hiperfinos coerentes com os encontrados na literatura [36-38,44-46]. Assim como ocorreu para os primeiros dois períodos de exposição (um mês e dois meses), houve dificuldade para o ajuste dos parâmetros da goetita, devido à falta de resolução dos espectros Mössbauer, na região em que os sextetos magnéticos, característicos da goetita, aparecem (ver espectros Mössbauer mostrados na seção 6.4). O tempo de ensaio inferior a 24 horas prejudicou a resolução dos espectros. A goetita só foi identificada na amostra de aço comum, retirada da estação da COSIPA, com parâmetros hiperfinos coerentes. Sua fração de área, no entanto, é muito menor que a da lepidocrocita. A magnetita, que também apresenta um sexteto magnético a temperatura ambiente, assim como a goetita, devido à falta de resolução dos espectros, teve sua identificação prejudicada. Em relação à magnetita, um outro aspecto a ser abordado é que Furet et al [36] só encontraram magnetita, utilizando espectroscopia Mössbauer, com 1 ano de exposição das amostras. O tempo de exposição, neste caso, parece ser importante para a identificação positiva da magnetita.

Na amostra de aço patinável, retirada da estação da COSIPA, foi encontrada a akaganeíta, com parâmetros hiperfinos coerentes, confirmando o resultado obtido por difração de raios-X. Como já mencionado para o tempo de dois meses de exposição, a lepidocrocita e a akaganeíta apresentam parâmetros hiperfinos muito semelhantes a

temperatura ambiente, ambas sendo representadas por dois dubletos de proporções 45:55, no caso da akaganeíta e 43:57, no caso da lepidocrocita, segundo Oh et al ^[45]. O ajuste do espectro da amostra de aço patinável da estação da COSIPA forneceu dois dubletos, com parâmetros de lepidocrocita ou akaganeíta. A fração de área de cada um (75:25), no entanto, não se aproxima dos valores publicados por Oh et al ^[45]. Como a akaganeíta foi identificada por difração de raios-X, sua presença também foi assumida, nesta amostra, por espectroscopia Mössbauer. Se houvesse possibilidade de fazer a análise desta amostra, a temperaturas mais baixas, como 80K, por exemplo, seria possível verificar, sem deixar dúvidas, se a akaganeíta (cujo espectro apresenta um sexteto magnético a 80K) está realmente presente, ou se apenas a lepidocrocita (cujo espectro apresenta um dubleto a 80K) aparece.

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmam a presença majoritária de lepidocrocita e goetita, na cobertura de óxidos de todas as amostras analisadas. Não houve diferenças significativas entre os tipos de estruturas formadas, em relação aos dois primeiros períodos de exposição. Foram observadas formações “arenosas” e “eflorescências laminares”, associadas com a presença de lepidocrocita, bem como “bolas de algodão”, com formações do tipo ninho interconectando-as, além de estruturas aciculares, ambas típicas de goetita. Na amostra de aço comum, retirada da estação Paula Souza, foi verificada a presença de um tipo de morfologia associado com magnetita, ou seja, regiões achatadas, mais escuras, com discos circulares. Em nenhuma outra amostra foram observadas estruturas típicas de outros óxidos, além de lepidocrocita e goetita.

As amostras retiradas de corpos-de-prova expostos na estação atmosférica da COSIPA apresentaram a superfície mais porosa, com estrutura mais cristalina, irregular e aberta, em relação às estações Alto da Serra e Paula Souza (ver figuras 6.5.11 a 6.5.15), indicando maior agressividade de sua atmosfera em relação aos outros dois locais de exposição. Isto está de acordo com os dados ambientais das três estações, mostrados na tabela 5.4.1 e era uma característica já esperada.

As amostras de aço comum e patinável não apresentaram uma diferença significativa de compactação e regularidade da cobertura de óxidos, que pudesse evidenciar uma proteção mais efetiva do substrato metálico para algum dos dois tipos de aços (ver figuras 6.5.11 a 6.5.15). Para o tempo de três meses de exposição, a influência dos parâmetros

atmosféricos, ou seja, dos locais de ensaio, foi mais importante para a formação de uma camada de óxidos mais ou menos protetora.

Em relação aos primeiros meses de exposição, não há diferenças significativas entre os tipos de estrutura dos óxidos, para nenhuma amostra. Isto significa que, para exposição atmosférica, o tempo de ensaio não influencia de maneira marcante os tipos de estruturas morfológicas formadas, pois a camada de óxidos é constantemente lavada pela chuva e se forma continuamente [62].

6 Meses de Exposição

Para o tempo de seis meses de exposição, a identificação da camada de óxidos das amostras produziu resultados muito semelhantes aos encontrados para os três primeiros meses. Os resultados mostram pouca influência do tempo de exposição, pelo menos para os estágios iniciais da corrosão atmosférica, sobre os componentes encontrados na cobertura de óxidos das amostras, tanto de aço comum como de aço patinável. A tabela 7.4 mostra os componentes identificados em cada uma das amostras, pelas três técnicas de caracterização empregadas.

Tabela 7.4 – Comparação entre os componentes identificados para o sexto mês de exposição, pelas três técnicas de caracterização utilizadas.

Técnica de caracterização	Aço Comum			Aço Patinável		
	Alto da Serra	COSIPA	Paula Souza	Alto da Serra	COSIPA	Paula Souza
DRX	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ ,Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ ,Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ ,Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ ,Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ ,Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ ,Fe ₂ O ₃
Microscopia Raman	γ -FeOOH, α -FeOOH, Fe ₃ O ₄					
Espectroscopia Mössbauer	γ -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH

Os resultados de difração de raios-X são idênticos para todas as amostras analisadas, mostrando sempre as mesmas fases, cujas intensidades também são as mesmas, em todos os

casos. A lepidocrocita é o componente principal, seguido pela goetita, maghemita, magnetita e hematita. Estas duas últimas fases aparecem com intensidades mais baixas, em relação às demais. A akaganeíta, ao contrário do que havia sido obtido para os três primeiros meses de exposição, não foi identificada para nenhuma amostra, em nenhum dos locais de ensaio (mesmo na COSIPA, onde sua presença seria esperada, devido à concentração mais elevada de cloretos).

Mais uma vez, pode-se observar a diferença de sensibilidade entre as técnicas de caracterização empregadas. Os resultados de microscopia Raman, assim como os de difração de raios-X, mostram a presença de lepidocrocita, goetita e magnetita, em todas as amostras analisadas. Do mesmo modo descrito para o terceiro mês de exposição dos corpos-de-prova, é possível fazer uma associação quantitativa de cada fase. A superfície das amostras foi observada no microscópio acoplado ao equipamento Raman, verificando-se a presença majoritária de óxidos de coloração vermelha, associados com lepidocrocita neste trabalho (ver seção 6.2) e no Projeto MICAT ^[70]. Isto indica que a fase γ -FeOOH é o componente principal presente em todas as amostras, confirmando os resultados obtidos com difração de raios-X. A goetita foi associada a óxidos de coloração amarela e a magnetita, a óxidos de coloração preta. A quantidade de óxidos amarelos e pretos era muito inferior a de óxidos vermelhos, sugerindo que a goetita e a magnetita estavam presentes em quantidades menores do que a lepidocrocita.

A hematita e a maghemita hidratada não foram verificadas em nenhuma amostra, por microscopia Raman. A hematita não é relatada, normalmente, como uma das formas iniciais de produtos de corrosão de aço ^[33-46] e sua presença não era esperada, nos espectros Raman. Os resultados de difração de raios-X mostram, no entanto, que este componente aparece com pequena intensidade, para todas as amostras. Uma possível explicação para a identificação negativa da hematita, por microscopia Raman, é que a análise por esta técnica foi pontual. As amostras eram visualizadas no microscópio, sempre se observando predominância de regiões vermelhas, com proporções menores de regiões amarelas e pretas. A hematita poderia estar presente em alguma região da superfície das amostras, todavia, como a análise foi pontual e o número de amostras era elevado, não foi possível obter espectros de toda a região superficial analisada.

Os espectros Mössbauer de todas as amostras, assim como havia ocorrido para os três primeiros meses de exposição, mostram a presença de um dublete central, bem definido, com parâmetros hiperfinos da lepidocrocita. Este é, sem dúvida, o componente principal da cobertura de óxidos, em todas as amostras. A presença da goetita seria esperada, pois esta fase foi identificada em todas as amostras, por difração de raios-X e microscopia Raman. Seu sexteto magnético característico, entretanto, só foi observado em três amostras: nas amostras de aço comum das estações Paula Souza e COSIPA e na amostra de aço patinável da estação Paula Souza. Nas outras amostras, o ajuste do sexteto da goetita forneceu valores incoerentes para os parâmetros hiperfinos. A dificuldade de identificação da goetita, para o período de seis meses de exposição, também se deve à falta de resolução dos espectros, na região em que o sexteto aparece, assim como havia sido considerado para os três primeiros meses de exposição. A magnetita não foi observada em nenhuma amostra. A identificação de seu sexteto também foi prejudicada pela falta de resolução dos espectros. A hematita e a maghemita hidratada, assim como a magnetita, não foram identificadas em nenhuma amostra. O mesmo ocorreu para a akaganeíta. Em relação à esta fase, sua ausência era esperada, pois os resultados de difração de raios não confirmaram sua presença, em nenhuma amostra.

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmam a presença majoritária de lepidocrocita e goetita, na cobertura de óxidos de todas as amostras analisadas. Não houve diferenças significativas entre os tipos de estruturas formadas, em relação aos três primeiros períodos de exposição. Foram observadas formações “arenosas” e “eflorescências laminares”, associadas com a presença de lepidocrocita, bem como “bolas de algodão”, com formações do tipo ninho interconectando-as, além de estruturas aciculares, ambas típicas de goetita. Na amostra de aço patinável, retirada da estação Paula Souza, foi verificada a presença de um tipo de morfologia associado com magnetita, ou seja, regiões achatadas, mais escuras, com discos circulares. Em nenhuma outra amostra foram observadas estruturas típicas de outros óxidos, além de lepidocrocita e goetita.

As amostras retiradas de corpos-de-prova expostos na estação atmosférica da COSIPA apresentaram a superfície mais porosa, com estrutura mais cristalina, irregular e aberta, em relação às estações Alto da Serra e Paula Souza (ver figuras 6.5.11 a 6.5.15), indicando maior agressividade de sua atmosfera em relação aos outros dois locais de

exposição. Isto está de acordo com os dados ambientais das três estações, mostrados na tabela 5.4.1 e era uma característica já esperada. Diferentemente das amostras retiradas ao final do terceiro mês de exposição, com seis meses é possível verificar que a camada de óxidos das amostras retiradas da estação Alto da Serra se apresenta mais irregular e aberta do que as da estação Paula Souza. Isto sugere que a atmosfera da estação Paula Souza seja a menos agressiva entre os três locais de exposição, confirmando os dados ambientais mostrados na tabela 5.4.1. Os resultados obtidos para o índice de desempenho global dos sistemas de revestimentos, mostrados na seção 6.1, também haviam sugerido menor agressividade para a atmosfera da estação Paula Souza, por ser este o local em que os sistemas apresentaram menos degradação.

Ao contrário do terceiro mês de exposição, com seis meses as amostras de aço comum e patinável apresentaram uma diferença significativa de compactação e regularidade da cobertura de óxidos, evidenciando uma proteção mais efetiva do substrato metálico para as amostras de aço patinável, em relação às de aço comum (ver figuras 6.5.16 a 6.5.21). Para o tempo de seis meses de exposição, portanto, a influência do tipo de aço utilizado foi tão importante quanto a dos parâmetros atmosféricos, ou dos locais de ensaio, para a formação de uma camada de óxidos mais ou menos protetora.

Em relação aos primeiros meses de exposição, não há diferenças significativas entre os tipos de estrutura dos óxidos, para nenhuma amostra. Isto significa que, para exposição atmosférica, o tempo de ensaio não influencia de maneira marcante os tipos de estruturas formados, pois a camada de óxidos é constantemente lavada pela chuva e se forma continuamente ^[62].

9 Meses de Exposição

Para nove meses de exposição, a identificação da camada de óxidos das amostras produziu resultados muito semelhantes aos encontrados para os demais períodos (1, 2, 3 e 6 meses). Os resultados mostram pouca influência do tempo de exposição, pelo menos para os estágios iniciais da corrosão atmosférica, sobre os componentes encontrados na cobertura de óxidos das amostras, tanto de aço comum como de aço patinável. A tabela 7.5 mostra os

componentes identificados em cada uma das amostras, pelas três técnicas de caracterização empregadas.

Tabela 7.5 – Comparação entre os componentes identificados para o nono mês de exposição, pelas três técnicas de caracterização utilizadas.

Técnica de caracterização	Aço Comum			Aço Patinável		
	Alto da Serra	COSIPA	Paula Souza	Alto da Serra	COSIPA	Paula Souza
DRX	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ ,Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ ,Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ ,Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ ,Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, β -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ ,Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, β -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ .H ₂ O Fe ₃ O ₄ ,Fe ₂ O ₃
Microscopia Raman	γ -FeOOH, α -FeOOH, Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH, α -FeOOH, Fe ₃ O ₄				
Espectroscopia Mössbauer	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH	γ -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH (?)	γ -FeOOH α -FeOOH β -FeOOH	γ -FeOOH α -FeOOH (?)

Analisando a tabela 7.5, é possível verificar a diferença de sensibilidade entre as três técnicas de caracterização utilizadas. As fases identificadas por difração de raios-X são as mesmas encontradas para os demais tempos de exposição. As intensidades com que estas fases aparecem nos difratogramas das amostras também são muito similares aos outros períodos avaliados. A lepidocrocita é o componente majoritário, seguido pela goetita, maghemita hidratada, magnetita e hematita. A akaganeíta aparece nos difratogramas das amostras de aço patinável, expostas nas estações da COSIPA e Paula Souza. Para a estação da COSIPA, isto havia ocorrido também para os tempos de um mês, dois e três meses de exposição. Apenas a amostra de aço patinável, exposta na COSIPA, por seis meses, não apresentou linhas de reflexão da akaganeíta em seu difratograma. Como já mencionado, a akaganeíta é uma fase característica de atmosferas com elevado teor de cloretos [33]. A tabela 5.4.1 mostra os dados ambientais para as três estações atmosféricas utilizadas neste trabalho (Alto da Serra, COSIPA e Paula Souza), para os ensaios de campo. Pode-se observar que a atmosfera da COSIPA apresenta o teor de cloretos mais elevado entre os três locais de ensaio. A presença da akaganeíta em uma amostra retirada da estação da COSIPA, portanto, era esperada. Do mesmo modo, sua ausência nas amostras retiradas das estações Alto da Serra e Paula Souza também era esperada, devido à baixa concentração de cloretos,

nestes locais. A identificação da akaganeíta na amostra de aço patinável da estação Paula Souza foi inesperada e não foi possível encontrar uma explicação para seu aparecimento em uma atmosfera com teor insignificante de cloretos, na literatura ^[33-46].

Com a microscopia Raman, a presença majoritária de lepidocrocita, verificada com os resultados de difração de raios-X, foi confirmada. A quantidade de regiões com cobertura de óxidos de coloração vermelha, associada com a lepidocrocita neste trabalho e no Projeto MICAT ^[70], era elevada, para todas as amostras analisadas. Os óxidos de coloração amarela, associados aqui com a presença de goetita, foram encontrados em quantidades bem menores do que os de coloração vermelha. O mesmo se verificou para os óxidos de coloração preta, associados com magnetita. A akaganeíta, identificada nas amostras de aço patinável, das estações da COSIPA e Paula Souza, por difração de raios-X, não foi observada no espectro Raman destas mesmas amostras e sua presença não pôde ser confirmada, através desta técnica. A akaganeíta apresenta coloração laranja ^[70]. Na amostra de aço patinável, da estação da COSIPA, assim como em todas as outras amostras, havia regiões de tonalidades laranja, avermelhadas, porém tais regiões apresentavam sempre espectros característicos de lepidocrocita. A hematita e a maghemita hidratada também não foram verificadas em nenhuma amostra, por microscopia Raman. A hematita não é relatada, normalmente, como uma das formas iniciais de produtos de corrosão de aço ^[33-46] e sua presença não era esperada, nos espectros Raman. Os resultados de difração de raios-X mostram, no entanto, que este componente aparece com pequena intensidade, para todas as amostras. Mais uma vez, a possível explicação para a identificação negativa da hematita, por microscopia Raman, é que a análise por esta técnica foi pontual.

A espectroscopia Mössbauer forneceu resultados mostrando, para todas as amostras, presença majoritária de lepidocrocita, com seu dubleto paramagnético central, bem definido e com parâmetros hiperfinos coerentes com os encontrados na literatura ^[36-38,44-46]. Novamente, houve dificuldade para o ajuste dos parâmetros da goetita, devido à falta de resolução dos espectros Mössbauer, na região em que os sextetos magnéticos, característicos da goetita, aparecem (ver espectros Mössbauer mostrados na seção 6.4). No entanto, apesar disto, a goetita foi identificada em quase todas as amostras. Apenas na amostra de aço comum, retirada da estação Paula Souza, esta fase não está presente. Sua ausência nesta amostra não era esperada porque, para o tempo de seis meses de exposição,

o sexteto da goetita havia sido caracterizado com parâmetros hiperfinos coerentes para o aço comum, na estação Paula Souza. A goetita é a forma mais estável de óxido sobre a superfície dos aços (ou seja, a forma final, mais protetora), segundo vários autores [33-46,52-64]. Seria esperado, portanto, que sua quantidade aumentasse nas amostras e não que a fase desaparecesse. Este fato deve estar associado à dificuldade de ajuste do sexteto da goetita, devido à falta de resolução do espectro mencionada acima. Os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos para a goetita, nas amostras de aço patinável das estações Alto da Serra e Paula Souza não são coerentes. O valor de deslocamento isomérico do sexteto foi $\delta=0,05$ mm.s⁻¹, nas duas amostras. Tal valor não é próximo a nenhum outro encontrado na literatura [36-38,44-46], para o sexteto da goetita. A fração de área do sexteto, no entanto, não é desprezível (por volta de 14% para as duas amostras, ver tabela 6.4.2) e os valores do campo magnético hiperfino ($H_f=325$ kOe e 315 kOe) são muito próximos a valores publicados por outros autores [36,45,46]. Como a presença de goetita é esperada, devido à sua identificação positiva por difração de raios-X e microscopia Raman, o sexteto foi atribuído a ela, mesmo com o valor de deslocamento isomérico incoerente com os encontrados na literatura. A magnetita, que também apresenta um sexteto magnético a temperatura ambiente, assim como a goetita, devido à falta de resolução dos espectros, teve sua identificação prejudicada. Em relação à magnetita, um outro aspecto a ser abordado é que Furet et al [36] só encontraram magnetita, utilizando espectroscopia Mössbauer, com 1 ano de exposição das amostras. O tempo de exposição, neste caso, parece ser importante para a identificação positiva da magnetita.

Na amostra de aço patinável, retirada da estação da COSIPA, foi encontrada a akaganeíta, com parâmetros hiperfinos coerentes, confirmando o resultado obtido por difração de raios-X. Como já mencionado para 1, 2 e 3 meses de exposição, a lepidocrocita e a akaganeíta apresentam parâmetros hiperfinos muito semelhantes a temperatura ambiente, ambas sendo representadas por dois dubletos de proporções 45:55, no caso da akaganeíta e 43:57, no caso da lepidocrocita, segundo Oh et al [45]. O ajuste do espectro da amostra de aço patinável da estação da COSIPA forneceu dois dubletos, com parâmetros de lepidocrocita ou akaganeíta. A fração de área de cada um (62:27), no entanto, não se aproxima dos valores publicados por Oh et al [45]. Como a akaganeíta foi identificada por difração de raios-X, sua presença também foi assumida, nesta amostra, por espectroscopia

Mössbauer. Se houvesse possibilidade de fazer a análise desta amostra, a temperaturas mais baixas, como 80K, por exemplo, seria possível verificar, sem deixar dúvidas, se a akaganeíta (cujo espectro apresenta um sexteto magnético a 80K) está realmente presente, ou se apenas a lepidocrocita (cujo espectro apresenta um dubleto, a 80K) aparece. Na amostra de aço patinável da estação Paula Souza, a akaganeíta não apresentou valores coerentes para os parâmetros hiperfinos ajustados e sua presença não foi confirmada.

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmam a presença majoritária de lepidocrocita e goetita, na cobertura de óxidos de todas as amostras analisadas. Houve algumas diferenças significativas entre os tipos de estruturas formadas, em relação aos demais períodos de exposição (1, 2, 3 e 6 meses). As formações “arenosas” e “eflorescências laminares”, associadas com a presença de lepidocrocita, bem como “bolas de algodão”, com formações do tipo ninho interconectando-as, de goetita semicristalina, também estão presentes. As estruturas aciculares, de goetita cristalina, não foram observadas em nenhuma amostra, tanto de aço comum, como de aço patinável. Isto indica que a cobertura de óxidos torna-se mais compacta e menos porosa, para períodos maiores de exposição. Este comportamento já foi citado por outros autores ^[71]. Outra estrutura que não havia sido observada para os demais tempos de exposição, é a “flor” característica da fase amorfa δ -FeOOH. Esta estrutura foi observada na amostra de aço patinável da estação da COSIPA e está associada também a uma cobertura de óxidos menos cristalina, mais protetora do substrato metálico.

As amostras retiradas de corpos-de-prova expostos na estação atmosférica da COSIPA apresentaram a superfície mais porosa, com estrutura mais cristalina, irregular e aberta, em relação às estações Alto da Serra e Paula Souza (ver figuras 6.5.22 a 6.5.27), indicando maior agressividade de sua atmosfera em relação aos outros dois locais de exposição. Isto está de acordo com os dados ambientais das três estações, mostrados na tabela 5.4.1 e era uma característica já esperada. Diferentemente das amostras retiradas ao final do terceiro mês de exposição, e de maneira semelhante ao que foi observado com seis meses, é possível verificar que a camada de óxidos das amostras retiradas da estação Alto da Serra se apresenta mais irregular e aberta do que as da estação Paula Souza, especialmente para as amostras de aço patinável (ver figuras 6.5.22 a 6.5.27). Isto sugere que a atmosfera

da estação Paula Souza seja a menos agressiva entre os três locais de exposição, confirmando os dados ambientais mostrados na tabela 5.4.1.

As amostras de aço comum e patinável apresentaram uma diferença de compactação e regularidade da cobertura de óxidos, evidenciando uma proteção mais efetiva do substrato metálico para as amostras de aço patinável, em relação às de aço comum (ver figuras 6.5.22 a 6.5.27). Para o tempo de nove meses de exposição, portanto, a influência do tipo de aço utilizado foi tão importante quanto a dos parâmetros atmosféricos, ou dos locais de ensaio, para a formação de uma camada de óxidos mais ou menos protetora.

Ensaio UVCON alternado com Névoa Salina

Para o ensaio acelerado UVCON alternado com Névoa Salina, a identificação da camada de óxidos das amostras produziu resultados diferentes dos encontrados para a exposição ao intemperismo. Os resultados mostram influência principalmente do ensaio de Névoa Salina sobre os componentes encontrados na cobertura de óxidos das amostras, tanto de aço comum como de aço patinável. A tabela 7.6 mostra os componentes identificados em cada uma das amostras, pelas três técnicas de caracterização empregadas.

Tabela 7.6 – Comparação entre os componentes identificados para o ensaio UVCON alternado com Névoa Salina, pelas três técnicas de caracterização utilizadas.

Técnica de caracterização	Aço Comum	Aço Patinável
DRX	γ -FeOOH, α -FeOOH, β -FeOOH, Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH, α -FeOOH, β -FeOOH, Fe ₃ O ₄
Microscopia Raman	γ -FeOOH, α -FeOOH, Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH, α -FeOOH, Fe ₃ O ₄
Espectroscopia Mössbauer	γ -FeOOH, α -FeOOH, Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH, α -FeOOH, Fe ₃ O ₄

Os resultados de difração de raios-X mostram uma sensível diferença do ensaio acelerado UVCON alternado com Névoa Salina em relação aos ensaios de campo. A hematita e a maghemita hidratada não foram identificadas para as amostras de aço comum e patinável submetidas ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina. Estas fases estavam

presentes em todas as amostras submetidas aos ensaios de intemperismo. A lepidocrocita está presente com intensidade muito menor nas amostras submetidas ao ensaio acelerado. A fase majoritária é a magnetita, fase que aparecia com intensidade baixa nos difratogramas das amostras submetidas à exposição atmosférica. Alguns autores já publicaram resultados [38,44,57,59] relatando a predominância de magnetita em atmosferas marinhas ou com teor muito elevado de cloretos. A goetita está presente com intensidade mais elevada do que nas amostras submetidas aos ensaios de campo. Na literatura, foram relatadas transformações $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH}$ [44,57]. Isto pode explicar a pequena intensidade encontrada para as reflexões da lepidocrocita. Não foi realizado um acompanhamento da evolução da camada de óxidos das amostras durante a realização do ensaio acelerado. Foi utilizada apenas uma amostra, retirada somente no final do ensaio. Por isto, não é possível confirmar se estas transformações, sugeridas na literatura [44,57], realmente ocorreram para as amostras submetidas ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina.

Com microscopia Raman, também houve diferenças significativas entre as amostras submetidas aos ensaios de campo e ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina. Estas diferenças não se manifestaram em relação aos componentes identificados para a cobertura de óxidos. Qualitativamente, as fases são as mesmas observadas nas amostras submetidas à exposição atmosférica, ou seja, lepidocrocita, goetita e magnetita. A diferença fundamental ocorre em relação à quantidade dos óxidos de coloração vermelha e preta presentes. Os óxidos de coloração preta predominam, por toda a superfície das amostras, tanto de aço comum como de aço patinável. Estes óxidos pretos são associados com magnetita e isto confirma os resultados de difração de raios-X, nos quais a magnetita aparece como fase majoritária para os aços comum e patinável. Do mesmo modo, as regiões de coloração vermelha, associadas com lepidocrocita, estão presentes em quantidade muito inferior à das regiões pretas, denotando a presença menos freqüente desta fase, em relação à magnetita. Foram, ainda, observadas regiões amareladas, normalmente misturadas com regiões de coloração preta, nas quais se verificou a presença de goetita.

Os espectros Mössbauer confirmaram a presença majoritária de magnetita, representada por dois sextetos de parâmetros hiperfinos coerentes com os valores encontrados na literatura [36-38,44-46]. Tanto a amostra de aço comum como a de aço patinável apresentaram resultados semelhantes (ver tabela 6.4.3). A goetita e a lepidocrocita também

foram identificadas, em quantidades menores. A akaganeíta, fase identificada por difração de raios-X, em ambas as amostras, não teve sua presença confirmada por espectroscopia Mössbauer. A dificuldade na identificação desta fase, como já mencionado para as amostras submetidas à exposição atmosférica, é devida aos parâmetros hiperfinos muito semelhantes, a temperatura ambiente, da lepidocrocita e da akaganeíta. Apenas medidas realizadas a temperaturas baixas (80K, por exemplo), poderiam diferenciar estes componentes, pois a lepidocrocita apresenta um dubleto a 80K e a akaganeíta um sexteto. Entretanto, por indisponibilidade de tempo, não foi possível realizar medidas em outras temperaturas, que não a ambiente. A presença de akaganeíta, no entanto, seria esperada, pois as amostras foram submetidas ao ensaio de Névoa Salina, o qual tem uma concentração elevada de cloretos, o que favorece a formação deste componente ^[33]. O ajuste dos espectros, todavia, não mostra com clareza sua presença tanto na amostra de aço comum, como na de aço patinável. Deste modo, foi assumida apenas a presença da lepidocrocita (ver tabela 6.4.3).

Em comparação com as fases identificadas para os ensaios de campo, os resultados de espectroscopia Mössbauer foram muito diferentes, assim como ocorreu com os dados de difração de raios-X. Ao contrário da exposição atmosférica, em que não foi possível ajustar sextetos magnéticos para a maior parte das amostras (ver tabelas 6.4.1 e 6.4.2), devido à falta de resolução dos espectros e também à quantidade relativamente pequena dos componentes representados pelos sextetos (goetita e magnetita) em comparação com o dubleto central da lepidocrocita, para o ensaio UVCON alternado com Névoa Salina os espectros mostram a presença indiscutível e majoritária de magnetita, além de goetita, com frações de área elevadas (ver tabela 6.4.3). A fração de área do dubleto da lepidocrocita é inferior à área dos sextetos, revelando a presença menos intensa desta fase na camada de óxidos analisada. Estas características quantitativas foram também verificadas para os dados de difração de raios-X e eram esperadas para os espectros Mössbauer. A resolução destes espectros, ao contrário do que ocorreu em relação aos ensaios de intemperismo, não foi um problema para as amostras submetidas ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina, pois as fases representadas por sextetos magnéticos eram majoritárias e não houve problemas para identificá-las.

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram, exclusivamente, estruturas típicas de magnetita e goetita, tanto para a amostra de aço

comum como para a amostra de aço patinável (ver figuras 6.5.28 a 6.5.31). Isto comprova a predominância destas duas fases, já verificada com os resultados de difração de raios-X. A magnetita aparece como regiões achatadas, escuras, com discos circulares e a goetita aparece em duas formas: “bolas de algodão” e num arranjo cristalino de flores pontiagudas (figura 6.5.31). Esta última estrutura não foi encontrada em nenhuma das amostras submetidas aos ensaios de campo. Não foram observadas estruturas típicas de lepidocrocita, como as formações “arenosas” e “eflorescências laminares”, e tampouco as formações aciculares de goetita, as quais devem ter evoluído para o arranjo de flores pontiagudas mencionado acima.

Não houve diferenças entre a compactação e porosidade das camadas de óxidos das amostras de aço comum e patinável. Ambos os materiais apresentaram regiões com estruturas bastante regulares e fechadas, de magnetita e goetita semicristalina (“bolas de algodão”) e outras regiões com estruturas mais cristalinas, com menor capacidade de proteger o substrato metálico, formando um arranjo de flores pontiagudas, associadas com goetita. Já nos ensaios de campo, foi possível diferenciar as camadas de óxidos formadas sobre o aço comum e sobre o aço patinável. Este último apresentava uma cobertura mais densa, regular e compacta e menos porosa do que o aço comum, favorecendo a proteção do substrato metálico por dificultar o acesso de agentes corrosivos. A agressividade elevada do ensaio UVCON alternado com Névoa Salina, principalmente devida ao ensaio de Névoa Salina, deteriorando os dois tipos de aço de uma maneira mais severa do que os ensaios de intemperismo, deve ter sido a causa desta observação, não permitindo diferenciar as camadas de óxido formadas.

Ensaio UVCON alternado com Prohesion

Para o ensaio acelerado UVCON alternado com Prohesion, a identificação da camada de óxidos das amostras produziu resultados semelhantes aos encontrados para a exposição ao intemperismo. Os resultados mostram influência principalmente do ensaio Prohesion sobre os componentes encontrados na cobertura de óxidos das amostras, tanto de

aço comum como de aço patinável. A tabela 7.7 mostra os componentes identificados em cada uma das amostras, pelas três técnicas de caracterização empregadas.

Tabela 7.7 – Comparação entre os componentes identificados para o ensaio UVCON alternado com Prohesion, pelas três técnicas de caracterização utilizadas.

Técnica de caracterização	Aço Comum	Aço Patinável
DRX	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ , H ₂ O, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH, α -FeOOH, γ -Fe ₂ O ₃ , H ₂ O, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃
Microscopia Raman	γ -FeOOH, α -FeOOH, Fe ₃ O ₄ (?)	γ -FeOOH, α -FeOOH, Fe ₃ O ₄ (?)
Espectroscopia Mössbauer	γ -FeOOH, α -FeOOH Fe ₃ O ₄	γ -FeOOH, α -FeOOH Fe ₃ O ₄

Em relação ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina, a identificação dos componentes da camada de óxidos das amostras submetidas ao ensaio UVCON alternado com Prohesion produziu resultados muito mais próximos dos obtidos com a exposição atmosférica. Isto mostra que a introdução de um ensaio envolvendo ciclos de umidificação e secagem, além de uma solução menos agressiva e contendo agentes agressivos normalmente encontrados na atmosfera natural (ver item 5.4.3 sobre o ensaio Prohesion) é muito importante para simular, em laboratório, os efeitos da corrosão atmosférica. A avaliação dos sistemas de revestimentos utilizados neste trabalho já havia mostrado que os resultados obtidos com o ensaio UVCON alternado com Prohesion apresentaram melhor correlação com os ensaios de campo, quando comparados com os resultados do ensaio UVCON alternado com Névoa Salina (ver item 6.1).

Os dados de difração de raios-X apontaram a presença majoritária de lepidocrocita, seguida por goetita, maghemita hidratada, magnetita e hematita (ver tabelas 6.3.7 e 6.3.8). Estes resultados estão de acordo com os obtidos para a exposição atmosférica, em todos os períodos avaliados (ver tabelas 6.3.1 a 6.3.5). A única fase identificada para algumas amostras submetidas aos ensaios de campo, especialmente na estação da COSIPA, e que não foi observada nos difratogramas das amostras submetidas ao ensaio UVCON alternado com Prohesion, foi a akaganeíta. Sua ausência, no entanto, era esperada, pois este

componente é típico de atmosferas com elevado teor de cloretos ^[33]. A atmosfera de ensaio do Prohesion contém uma quantidade muito pequena de cloreto de sódio (apenas 0,05% em peso), insuficiente para permitir a formação de akaganeíta, a qual necessita de uma taxa de deposição de cloretos da ordem de 70 mg.m⁻².d para se formar ^[44].

Analisando a tabela 7.7 pode-se perceber, assim como ocorreu nos ensaios de campo (ver tabelas 7.1 a 7.5), uma diferença de sensibilidade entre as técnicas de caracterização. A identificação das fases de óxidos, realizada por microscopia Raman, não mostra a presença de maghemita hidratada e hematita. As fases presentes são lepidocrocita, goetita e, talvez, magnetita. As bandas desta última fase, em 670 cm⁻¹ e 550 cm⁻¹ ^[47-51], se apresentam largas e deixam uma certa dúvida quanto à sua presença (ver figuras 6.2.19 e 6.2.20). Entretanto, como foram observados óxidos de coloração preta, típica de magnetita ^[70], e os dados de difração de raios-X indicam sua presença, é provável que a magnetita esteja realmente presente. Em relação ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina, as fases identificadas são as mesmas. Pode-se, no entanto, fazer uma associação quantitativa destas fases, o que traz diferenças bastante significativas para os resultados dos ensaios acelerados. Como já mencionado, no caso das amostras submetidas ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina, a superfície apresentava-se, predominantemente, recoberta com óxidos de coloração preta, associados com magnetita, com uma quantidade muito menor de óxidos amarelos ou vermelhos, tanto na amostra de aço comum como na de aço patinável. Foi assumido, então, que a magnetita era o componente majoritário presente na cobertura de óxidos de ambos os materiais, o que foi confirmado pelos resultados de difração de raios-X. No caso das amostras submetidas ao ensaio UVCON alternado com Prohesion, a superfície apresenta predominância de óxidos de coloração vermelha, associados com lepidocrocita, com uma quantidade muito pequena de óxidos amarelos e pretos. Isto sugere que a lepidocrocita seja o componente majoritário na cobertura de óxidos, com quantidades menores de goetita (óxidos amarelos) e magnetita (óxidos pretos). Os dados de difração de raios-X confirmam este fato (ver tabela 6.3.7). Estes resultados obtidos para as amostras submetidas ao ensaio UVCON alternado com Prohesion, inclusive quanto à coloração predominante na cobertura de óxidos da superfície, são muito semelhantes ao que foi observado para todas as amostras submetidas à exposição atmosférica. Mais uma vez, pode-se afirmar, então, que o ensaio

UVCON alternado com Prohesion reproduz com maior fidelidade, em laboratório, os efeitos da corrosão atmosférica, em relação ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina.

Para medidas de espectroscopia Mössbauer, no entanto, a correlação com os resultados dos ensaios de campo não foi verificada. Ao contrário da exposição atmosférica, em que não foi possível ajustar sextetos magnéticos para a maior parte das amostras (ver tabelas 6.4.1 e 6.4.2), devido à falta de resolução dos espectros e também à quantidade relativamente pequena dos componentes representados pelos sextetos (goetita e magnetita) em comparação com o dubleto central da lepidocrocita, para o ensaio UVCON alternado com Prohesion os espectros mostram a presença de magnetita, além de goetita, com valores coerentes para os parâmetros hiperfinos (ver tabela 6.4.4).

O ajuste dos espectros Mössbauer mostrou a presença majoritária de magnetita, seguida por goetita e lepidocrocita, em quantidades menores, tanto para a amostra de aço comum como para a de aço patinável. A akaganeíta não teve sua presença confirmada por espectroscopia Mössbauer. A presença de akaganeíta não era realmente esperada, pois as amostras foram submetidas ao ensaio Prohesion, o qual tem uma concentração pequena de cloretos, o que não favorece a formação deste componente ^[33]. Os dados de difração de raios-X confirmam a ausência de akaganeíta.

O componente principal encontrado por difração de raios-X para as amostras submetidas ao ensaio UVCON alternado com Prohesion, no entanto, não foi a magnetita. Esta fase, pelo contrário, estava presente com intensidade baixa no difratograma das amostras, tanto de aço comum como de aço patinável. A lepidocrocita foi encontrada em quantidades muito superiores à da magnetita (ver tabela 6.3.7). Como já comentado anteriormente, os resultados de microscopia Raman também deram uma indicação da presença majoritária da lepidocrocita (óxidos de coloração vermelha) em relação à magnetita (óxidos de coloração preta). Os resultados de espectroscopia Mössbauer, no entanto, mostram a lepidocrocita presente em quantidade inferior à magnetita. Esta diferença pode ser atribuída aos tipos de amostras analisadas em cada técnica de caracterização.

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas em amostras na forma de pó, e não diretamente sobre a superfície do metal, como foi feito para as amostras caracterizadas por difração de raios-X e microscopia Raman. É provável que haja uma

maior quantidade de magnetita e também de goetita no pó do que na superfície, porque ocorre a transformação de lepidocrocita (produto de corrosão inicial, mais externo) em goetita ou magnetita ^[44], e estas fases formam-se em camadas mais internas, próximas ao substrato metálico ^[33-46]. Deste modo, uma análise não apenas da superfície, mas de toda a camada de produtos de corrosão na forma de pó pode fornecer um resultado que engloba tanto os produtos mais externos, normalmente lepidocrocita, como também os mais internos, que são as formas mais estáveis (goetita e magnetita) ^[33-46].

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram diferenças entre as morfologias das coberturas de óxidos das amostras de aço comum e patinável.

Para o aço comum, não foram observadas “bolas de algodão”, estrutura típica de goetita semicristalina. Este tipo de formação é regular e fechado, favorecendo a proteção do substrato metálico, por dificultar a penetração de agentes corrosivos pela camada de óxidos. As estruturas mais freqüentes na amostra de aço comum eram aciculares, associadas com goetita cristalina, além de “eflorescências laminares”, associadas com lepidocrocita (ver figuras 6.5.32 e 6.5.33). Estas duas estruturas são abertas e permitem a penetração de agentes corrosivos com maior facilidade do que as “bolas de algodão”.

O aço patinável, por outro lado, tem as estruturas “bolas de algodão” presentes em sua superfície. Não foram observadas formações aciculares (estruturas mais freqüentes na amostra de aço comum). Verificou-se, ainda, a presença de algumas formações típicas de magnetita (regiões escuras, achatadas, com discos circulares). Estas características favorecem a proteção do substrato metálico, pois todas as estruturas formadas são regulares e fechadas, dificultando a penetração de agentes corrosivos pela camada de óxidos.

Esta distinção entre as camadas de óxidos do aço comum e do aço patinável, mostrando a maior compactação e menor porosidade associada ao aço patinável, não foi verificada no caso das amostras submetidas ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina, no qual os dois materiais apresentavam as mesmas características morfológicas em suas superfícies. Em relação aos ensaios de campo, no entanto, os resultados do ensaio UVCON alternado com Prohesion são mais próximos, pois permitiram, assim como na exposição natural, verificar a maior compactação e menor porosidade da cobertura de óxidos formada sobre o aço patinável em relação ao aço comum. Isto confirma que o ensaio UVCON

alternado com Prohesion reproduz os efeitos da corrosão atmosférica, em laboratório, com maior fidelidade do que o ensaio UVCON alternado com Névoa Salina.

8. Conclusões

- A classificação dos sistemas de revestimentos foi diferente nos ensaios de campo e nos ensaios acelerados. O sistema epóxi (sistema 3) teve o melhor desempenho, nos ensaios de campo, enquanto o sistema alquídico (sistema 1) foi o melhor nos ensaios acelerados.
- O sistema poliuretânico teve, em geral, o pior desempenho em todos os ensaios realizados. Isto pode ser devido a uma menor flexibilidade deste revestimento, resultante da reação entre hidroxilas (presente no grupo polioliol, grupo molecular da resina poliuretânica) e isocianato ou à menor espessura de camada deste sistema em relação aos demais, caracterizando um efeito barreira menos efetivo.
- Os corpos-de-prova expostos na estação atmosférica da COSIPA apresentaram maior degradação, para todos os sistemas de revestimentos, em relação às estações Alto da Serra e Paula Souza. Na estação Paula Souza, verificou-se o menor nível de degradação dos revestimentos, enquanto no Alto da Serra, o desempenho foi intermediário entre as estações da COSIPA e Paula Souza. A atmosfera da estação da COSIPA, portanto, parece ser a mais agressiva entre os três locais de exposição utilizados e a da estação Paula Souza, a menos agressiva.
- Os corpos-de-prova de aço patinável apresentaram, no geral, um desempenho superior aos de aço comum, para todos sistemas de revestimentos, em todos os ensaios. Apenas no ensaio de campo da estação Paula Souza e no ensaio acelerado UVCON alternado com Prohesion não foi possível verificar uma diferença significativa entre os corpos-de-prova de aço comum e patinável. Isto foi atribuído à baixa agressividade destes ensaios, em relação aos demais.
- O ensaio acelerado UVCON alternado com Névoa Salina foi o mais agressivo entre os cinco ensaios realizados. Os corpos-de-prova apresentaram a maior quantidade de produtos de corrosão, na região da incisão e bolhas. Nos ensaios de campo, a degradação foi menos intensa e praticamente não se verificou a

formação de bolhas, para nenhum dos quatro sistemas de revestimentos avaliados.

- O ensaio UVCON alternado com Prohesion mostrou melhor correlação com os ensaios de campo do que o ensaio UVCON alternado com Névoa Salina. Não foram observadas bolhas e a formação de produtos de corrosão, na região da incisão, não foi tão intensa quanto nos corpos-de-prova do ensaio UVCON alternado com Névoa Salina.
- Os valores de retenção de brilho dos corpos-de-prova submetidos aos ensaios de campo são, em geral, mais elevados do que os submetidos aos ensaios acelerados. Isto se deve à radiação ultravioleta mais intensa, no caso dos ensaios acelerados, proveniente das oito lâmpadas UVA do ensaio UVCON, em relação à radiação ultravioleta recebida naturalmente pela exposição atmosférica.
- Os principais componentes identificados nas camadas de óxidos dos corpos-de-prova submetidos aos ensaios de campo foram lepidocrocita, goetita e magnetita. Para todos os períodos de exposição avaliados, 1, 2, 3, 6 e 9 meses, a fase majoritária, tanto para o aço comum como para o aço patinável, foi a lepidocrocita, seguida pela goetita e magnetita.
- Foi possível verificar uma diferença de sensibilidade entre as três técnicas de caracterização utilizadas (difração de raios-X, microscopia Raman e espectroscopia Mössbauer). Alguns componentes identificados por uma das técnicas não foram observados nos resultados das outras. Isto ocorreu, principalmente, com a hematita e maghemita hidratada, as quais só foram identificadas por difração de raios-X.
- Por microscopia Raman, foi possível associar óxidos de coloração vermelha com lepidocrocita, óxidos amarelos com goetita e óxidos pretos com magnetita.
- Houve dificuldade, no ajuste dos espectros Mössbauer das amostras submetidas aos ensaios de campo, para identificação da goetita e da magnetita devido à falta de resolução dos mesmos, em função do tempo curto de realização das medidas. Apesar disto, verificou-se a presença da goetita em algumas amostras.
- A microscopia eletrônica de varredura mostrou micrografias com estruturas morfológicas típicas de goetita e lepidocrocita predominantes para todas as

amostras, tanto de aço patinável como de aço comum, para os ensaios de campo (em todos os tempos de exposição avaliados).

- As amostras de aço patinável, em geral, apresentaram uma cobertura de óxidos mais compacta e menos porosa do que as de aço comum, favorecendo a proteção do substrato metálico, por dificultar a penetração de agentes corrosivos.
- As amostras da estação da COSIPA apresentaram a camada de óxidos mais irregular e aberta, em comparação com as estações Alto da Serra e Paula Souza, sugerindo que sua atmosfera seja a mais agressiva entre os três locais utilizados para os ensaios de campo. As amostras da estação Paula Souza, por outro lado, apresentaram as camadas mais compactas e menos porosas, sugerindo que seja o local de atmosfera menos agressiva.
- A magnetita foi o produto de corrosão majoritário nas amostras submetidas ao ensaio UVCON alternado com Névoa Salina, tanto de aço comum como de aço patinável. A goetita foi o segundo componente, enquanto a lepidocrocita estava presente em quantidades pequenas. Isto foi verificado para as três técnicas de caracterização utilizadas (difração de raios-X, microscopia Raman e espectroscopia Mössbauer). Estes resultados foram diferentes dos obtidos para as amostras submetidas aos ensaios de campo, em que a lepidocrocita era a fase principal e a magnetita aparecia em pequenas quantidades.
- O ensaio UVCON alternado com Prohesion mostrou melhor correlação com os ensaios de campo. A lepidocrocita foi o componente majoritário tanto na amostra de aço como na de aço patinável, seguida pela goetita e pela magnetita, segundo os dados de difração de raios-X e microscopia Raman. As medidas de espectroscopia Mössbauer, no entanto, mostram a presença majoritária de magnetita, seguida por goetita e lepidocrocita, para as amostras de aço comum e patinável submetidas ao mesmo ensaio. Esta diferença quantitativa entre as fases identificadas por cada técnica foi atribuída ao tipo de amostra analisado em cada uma: análise diretamente na superfície da camada de óxidos (predominância dos produtos de corrosão mais externos), no caso da difração de raios-X e da microscopia Raman e análise da camada raspada da superfície e moída, no caso

da espectroscopia Mössbauer (maior influência dos produtos de corrosão mais internos, estáveis).

- A influência do tempo de exposição das amostras não foi importante para a identificação de diferentes fases de óxidos, nas amostras. Para todos os períodos avaliados (1, 2, 3, 6 e 9 meses) os componentes identificados são os mesmos e eles aparecem sempre na mesma proporção, para todas as amostras, nos três locais de exposição (Alto da Serra, COSIPA e Paula Souza). Isto sugere que, para os estágios iniciais de corrosão atmosférica (inferiores a um ano), não ocorrem transformações significativas na camada externa de óxidos.

9. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Identificar os produtos de corrosão formados na região da incisão dos corpos-de-prova recobertos com sistemas de pintura.
- Avaliar corpos-de-prova submetidos a períodos mais longos de exposição atmosférica (superiores a 1 ano) para acompanhar as transformações ocorridas na composição da camada de óxidos, ao longo do tempo.
- Utilizar a microscopia eletrônica de varredura para observar as camadas de óxidos em seção transversal, de modo a verificar se sua formação é estratificada (conforme afirmado na literatura sobre aços patináveis) ou ocorre numa camada única. Neste trabalho, não houve tempo para realizar estas análises em seção transversal.
- Identificar os produtos de corrosão presentes em cada camada de óxidos, caso haja mais de uma camada, associando maior ou menor proteção do substrato metálico para cada camada.
- Acompanhar a formação dos produtos de corrosão, ao longo de cada ciclo de exposição, em corpos-de-prova submetidos aos ensaios acelerados. Neste trabalho, foi avaliada apenas uma amostra, ao final de cada ensaio acelerado. A formação desta camada ao longo do tempo, e as possíveis transformações ocorridas, não foram avaliadas.

- Realizar medidas de espectroscopia Mössbauer a temperaturas baixas (80K, por exemplo) para confirmar a presença de fases que apresentam parâmetros hiperfinos muito semelhantes a temperatura ambiente, como lepidocrocita e akaganeíta, por exemplo.
- Realizar ensaios eletroquímicos para caracterização da resistência das camadas de óxidos, associando estes resultados com as diferentes atmosferas de ensaio e com os dois tipos de aços utilizados neste trabalho.
- Realizar ensaio acelerado simulando a composição da chuva ácida típica da cidade de São Paulo, caracterizando os produtos de corrosão formados e avaliando o desempenho relativo dos diferentes sistemas de revestimentos, comparando estes resultados aos de exposição atmosférica.
- Atualizar os dados ambientais (concentração de SO₂, cloretos, temperatura, umidade relativa) referentes às estações atmosféricas Alto da Serra, COSIPA e Paula Souza.

10.Referências Bibliográficas

- [1] L. L. Sheir, *Corrosion*, vol. 2, Newnes-Butterworths, cap. 15, pp. 15:3-15:48, 1979.
- [2] Mars G. Fontana, Norbert D. Greene; *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill International Book Company, 2nd edition, 1984.
- [3] Vladimir Kucera and Einar Mattsson – Atmospheric Corrosion. In: *Corrosion Mechanisms*. New York: Marcel Dekker, pp. 221-284, (Chemical Industries, vol. 28), 1987.
- [4] R. J. Cordner, *Atmospheric Corrosion Survey of New Zealand*, British Corrosion Journal, Vol. 25, Nº 2, pp. 115-118, 1990.
- [5] A. R. Mendoza, F. Corvo; *Outdoor and indoor atmospheric corrosion of carbon steel*; Corrosion Science, 41, pp. 75-86, 1999.
- [6] Kim, J. C., Heo, N. H., Na, J. G., Woo, J. S., Kim, G. M., *Effects of Silicon Addition on Grain Boundary Segregation Behaviours and Mechanical Properties in α -Iron*, Scripta Materialia, Vol. 38, No. 7, pp. 1071-1076, 1998.
- [7] T. Kamimura, M. Stratmann, *The Influence of Chromium on the Atmospheric Corrosion of Steel*, Corrosion Science, Vol. 43, No. 3, pp. 429-447, 2001.
- [8] Corrosão Atmosférica 17 Anos-IPT Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1991.
- [9] M. E. Komp, S. K. Coburn, S. C. Lore; *Worldwide Data on the Atmospheric Corrosion Resistance of Weathering Steels*; pp. 509-528.
- [10] T. E. Graedel and R. P. Frankenthal, *Corrosion Mechanisms for Iron and Low Alloy Steels Exposed to the Atmosphere*, J. Electrochemical Society, Vol. 137, Nº 8, pp. 2385-2394, 1990.
- [11] T. Misawa, K. Hashimoto and S. Shimodaira; *The Mechanism of Formation of Iron Oxide and Oxyhydroxides in Aqueous Solutions at Room Temperature*, Corrosion Science, vol. 14, pp. 131-149, 1974.
- [12] G. W. Walter, *A Critical Review of the Protection of Metals by Paints*, Corrosion Science, Vol. 26, Nº 1, pp. 27-38, 1986.
- [13] L. D. Vincent; *A User's Practical Guide to Alkyd Coatings*; Materials Performance, October, pp. 32-35, 2000.

- [14] Outi Flik, *Corrosion and how to prevent with paints*, Coatings & Composite Materials, n° 18, January, pp. 13-16, 1997.
- [15] Philip A. Schweitzer; *Corrosion and Corrosion Protection Protection Handbook*, Marcel Dekker, Inc., cap. 7, pp.355-388, 1983.
- [16] M. H. Khireddine; *Mécanismes de Dégradation des Matériaux Métalliques Protégés par Peinture*; Matériaux & Techniques, n° 7-8, pp.19-23, 1996.
- [17] J. Simancas y M. Morcillo; *Factores Condicionantes de la Durabilidad de los Sistemas de Pinturas Anticorrosivas sobre Acero en Exposiciones Atmosféricas*; Rev. Metal. Madrid, 34, Mayo, pp. 132-136, 1998.
- [18] Dulcinea Santos e Elisabete Almeida; *Revestimentos para manutenção industrial. Comportamento a médio prazo*; Corrosão e Proteção de Materiais; vol. 16, n°1, pp. 23-32, 1997.
- [19] Munger, C. G., *Essential Coatings Characteristics in Corrosion Prevention by Protective Coatings*, NACE, Houston, Texas, p. 47, 1984.
- [20] Morcillo, M. and Simancas, J., *Effects of Soluble Salts on Coating Life in Atmospheric Services*, Journal of Protective Coatings and Linings, Vol. 14, No. 9, pp. 40-52, 1997.
- [21] Cynthia L. Meade , *Accelerated Corrosion Testing*, Metal Finishing, No. 5, pp. 527-528, 1997.
- [22] Shigeru Suga and Shigeo Suga, *Cyclic Corrosion Tests in Japanese Industries*, Cyclic Cabinet Corrosion Testing, ASTM STP 1238, Gardner S. Haynes, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp.99-112, 1995.
- [23] Dunham B. E., *Salt Spray: are you comparing apples to oranges?*, Metal Finishing, No. 10, pp. 16-19, 1999.
- [24] M. P. Varma, J. L. Khanna and V. Murlidharan; *Evaluation of durability characteristics of epoxy poly urethane painting system through QUV apparatus*; Proc. Int. Conf. on Corrosion, CONCORN 97, December 3-6, Mumbai, India, 1997.
- [25] Cleveland Society For Coatings Technology Technical Committee; *Correlation of accelerated exposure testing and exterior exposure sites Part II: one year results*; Constituent Society Paper, vol. 68, No. 858, July 1996.
- [26] Unni Steinsmo, *Test Methods for evaluation of coating systems*; 10th Anniversary Conference "Corrosion and Materials Offshore" NITO-NKF Conference, Oslo, 1994.

- [27] S. K. Roy, L. B. Thye, D. O. Northwood, *The Evaluation of Paint Performance for Exterior Applications in Singapore's Tropical Environment*, Building and Environment, Vol. 31, N°5, pp. 477-486, 1996.
- [28] S. P. Pednekar, *The Salt Spray Test as an Alternative to Long-Term Marine Exposure*, 1997 Tri-Service Conference on Corrosion. I . Wrightsville Beach, North Carolina, USA 17-21, pp.4.70-4.76, 1997.
- [29] B. Boelen, B. Schmitz, J. Defourny and F. Blekkenhorst, *A Literature Survey on the Development of an Accelerated Laboratory Test Method for Atmospheric Corrosion of Precoated Steel Products*, Corrosion Science, Vol. 34, N° 11, pp. 1923-1931, 1993.
- [30] C. H. Simpson, C. J. Ray and B. S. Skerry, *Accelerated Corrosion Testing of Industrial Maintenance Paints Using a Cyclic Corrosion Weathering Method*, Journal of Protective Coatings & Linings, Volume 8, No. 5, pp.27-36, 1991.
- [31] Grossman, G. W., *Correlation of Laboratory to Natural Weathering*, Journal of Coatings Technology, Vol. 49, No. 633, pp. 45-54, 1977.
- [32] Cleveland Society Technical Committee, *Correlation of Accelerated Exposure Testing and Exterior Exposure Sites*, Journal of Coatings Technology, Vol. 66, No. 837, pp. 49-67, 1994.
- [33] A K. Singh, T. Ericsson and L. Haggstrom; *Mossbauer and X-ray diffraction phase analysis of rusts from atmospheric test sites with different environments in Sweden*; Corrosion Science, vol. 25, n° 10, pp. 931-945, 1985.
- [34] M. J. Graham and M. Cohen; *Analysis of iron corrosion products using Mossbauer spectroscopy*; Corrosion, vol. 32, No. 11, 1976.
- [35] Feng-I Wei, British Corrosion Journal, Vol. 26, No. 3, pp. 209-214, 1991.
- [36] Furet, N. R., Haces, C. Corvo, F., Díaz, C. and J. Gómez; *Corrosion rate determination using Fe^{57} Mossbauer spectra of corrosion products of steel*; Hyperfine Interactions, 57, pp. 1833-1838, 1990.
- [37] D. C. Cook; *Conversion electron and x-ray Mossbauer studies of the corrosion products and surface modifications in stainless and weathering steels*; Hyperfine Interactions, 28, pp. 891-894, 1986.
- [38] A. Rincón, O. T. de Rincón, C. Haces, N. R. Furet and F. Corvo; *Evaluation of steel corrosion products in tropical climates*; Corrosion, vol. 53, No. 11, 1997.

- [39] Leidheiser, H. Jr. And Music, S.; *The atmospheric corrosion of iron as studied by Mossbauer Spectroscopy*; Corrosion Science, Vol. 22, No. 12, pp. 1089-1096, 1982.
- [40] Misawa, T., Yamashita, M., Miyuki, H., Nagano, H.; *Protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion for a quarter of a century*, Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, Vol. 79, No. 1, pp. 69-75, 1993.
- [41] S. J. Oh, D. C. Cook and H. E. Townsend; *Study of the protective layer formed on steels*; Hyperfine Interactions C3, pp.84-87, 1998.
- [42] J. F. Marco, M. Garcia, J. R. Gancedo, M. A. Martín-Luengo, G. Joseph; *Characterization of the corrosion products formed on carbon steel after exposure to the open atmosphere in the Antarctic and Easter Island*, Corrosion Science 42, pp. 753-771, 2000.
- [43] Cook, D. C., Oh, S. J., Townsend, H. E., *The Protective Layer Formed on Steels after Long-Term Atmospheric Exposure*, Corrosion 98, 1998.
- [44] D. Hernández Torres, P. Leiva Ronda, J. Gómez, M. Ronda; *La espectroscopia Mossbauer em la Caracterizacion de Productos de Corrosion Atmosférica*. DE96626845/XAB . p.Pp 5 . 1996 NTIS . ED.:US Dept. of Commerce, 5285 Port Royal Rd., Springfield, VA 22161, USA . Met. A., 9805-35-0841, 1996.
- [45] Oh, S. J., Cook, D. C. and Townsend, H. E., *Characterization of Iron Oxides Commonly Formed as Corrosion Products on Steel*, Hyperfine Interactions, Vol. 112, pp. 59-65. 1998.
- [46] Oh, S. J., Cook, D. C., Carpio, J. J., *Characterization of the Corrosion Products Formed on Carbon Steel in a Marine Environment*, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 36, No. 2, pp. 106-110, 2000.
- [47] Faria, D. L. A., Silva, S. V., Oliveira, M. T., *Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides*, Journal of Raman Spectroscopy, Vol. 28, pp. 873-878, 1997.
- [48] Thierry, D., Persson, D., Leygraf, C., *In-Situ Raman Spectroscopy Combined with X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Nuclear Microanalysis for Studies of Anodic Corrosion Film Formation on Fe-Cr Single Crystals*, J. Electrochem. Society, Vol. 135, No. 2, pp. 305-310, 1988.
- [49] Ohtsuka, T. Kubo, K. and Sato, N., *Raman Spectroscopy of Thin Corrosion Films on Iron at 100 to 150C in Air*, Corrosion, Vol. 42, No. 8, pp. 476-481, 1986.

- [50] Thibeau, R. J., Brown, C. W. and Heidersbach, R. H., Raman Spectra of Possible Corrosion Products of Iron, *Applied Spectroscopy*, Vol. 32, No. 6, pp. 532-535, 1978.
- [51] Thierry, D., Persson, D., Leygraf, C., Boucherit, N. and Hugot-Le Goff, A., *Raman Spectroscopy of Anodic Corrosion Films Formed on Fe-Mo Alloys in Alkaline Solutions*, *Corrosion Science*, Vol. 32, No. 3, pp. 273-284, 1991.
- [52] García-Cuenca, M. V., Vilarrasa, M., Morenza, J. L. and Costa, J. M., *Characterization of Corrosion Products on Metals Exposed in an Urban Atmosphere*. *Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion*, Vol. 1, pp.76-82, 1993.
- [53] Meybaum, B. R. and Ayllon, E., *Characterization of Atmospheric Corrosion Products on Weathering Steels*, *Corrosion*, Vol. 36, No. 7, pp.345-347, 1980.
- [54] Suzuki, I., Hisamatsu, Y. and Masuko, N., *Nature of Atmospheric Rust on Iron*, *J. Electrochem. Society*, Vol. 127, No. 10, pp. 2210-2215, 1980.
- [55] Johnson, J. B., Elliott, P., Winterbottom, M. A. and Wood, G. C., *Short-Term Atmospheric Corrosion of Mild Steel at Two Weather and Pollution Monitored Sites*, *Corrosion Science*, Vol. 17, pp. 691-700, 1977.
- [56] Hill, G. V. G., *Corniform Corrosion of Mild Steel Exposed to Acid and Humid Environments*, *British Corrosion Journal*, Vol. 8, pp. 128-131, 1973.
- [57] Ronda, M., Gómez, J., Leiva, P., Ruiz, D., Balmayor, M., Navarro, A., Laza, M. and Ibarra, E., *Caracterización de los Productos de Corrosión del Acero Dulce Expuesto en un Ambiente Industrial-Costero Durante un Año*, *Corrosãoe Proteção de Materiais*, Vol. 16, No. 3, pp. 30-34, 1997.
- [58] Calabrese, C. and Allen, J. R., *Surface Characterization of Atmospherically Corroded and Blast Cleaned Steel*, *Corrosion*, Vol. 34, No. 10, pp.331-338, 1978.
- [59] Nasrazadani, S. and Raman, A., *Formation and Transformation of Magnetite on Steel Surfaces Under Continuous and Cyclic Water Fog Testing*, *Corrosion*, Vol. 49, No. 4, pp.294-300, 1993.
- [60] Raman, A., Razvan, A., Kuban, B., Clement, K. A. and Graves, E., *Characteristics of the Rust From Weathering Steels in Louisiana Bridge Spans*. *Corrosion*, Vol. 42, No. 8, pp.447-455, 1986.

- [61] Raman, A., Nasrazadani, S. and Sharma, L., *Morphology of Rust Phases Formed on Weathering Steels in Various Laboratory Corrosion Tests*, Metallography, Vol. 22, pp. 79-96, 1989.
- [62] Raman, A., Nasrazadani, S. and Sharma, L., Razvan, A., *Morphology of Rust Phases Formed on Weathering Steels During Outdoor Atmospheric Exposure in Open, Bold Locations*, Pract. Met., Vol. 24, pp. 577-589, 1987.
- [63] Razvan, A. and Raman, A., *Morphology of Rust Phases Formed on Naturally Weathered Weathering Steels in Bridge Spans*, Pract. Met., Vol. 23, pp. 223-236, 1986.
- [64] Raman, A., Nasrazadani, S. and Sharma, L., Razvan, A., *Morphology of Rust Phases Formed on Weathering Steels During Outdoor Atmospheric Exposure in Sheltered Locations, under the Bridges*, Pract. Met., Vol. 24, pp. 535-548, 1987.
- [65] norma ISO 8501 - 1:1998, SIS SS 055900, Edition 3, 1989.
- [66] Especificações das tintas – Sherwin Williams
- [67] Assis, S. L., *Estudo Comparativo de Ensaio Acelerados para Simulação da Corrosão Atmosférica*, São Paulo. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (Ipen - SP), 2000.
- [68] American Society for Testing and Materials, *Standar Test Method for Specular Gloss*, March 31, 1989. (ASTM D523 - 89). In: 2001 Annual Book of ASTM Standards. pp. 35-39.
- [69] American Society for Testing and Materials, *Standard Practice for Conducting Atmospheric Corrosion Tests on Metals*, Aug. 27, 1976. (ASTM G50-76). In: 2001 Annual Book of ASTM Standards. pp. 206-210.
- [70] Morcillo, M., Almeida, E., Rosales, B., Uruchurtu, J. y Marrocos, M., *Corrosión y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica- Parte I – Mapas de Iberoamérica de Corrosividad Atmosférica (Proyecto MICAT, XV.1/CYTED)*, Madrid, 1998.
- [71] Panossian, Z., Almeida, N. L., Seixas, F. J., *Corrosão Atmosférica de Metais no Estado de São Paulo*, Boletim 57 – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1991.
- [72] American Society for Testing and Materials, *Methods of Salt Spray (Fog) Testing*, March 29, 1973, (ASTM B-117). In: 1973 Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02, pp. 1-12.

- [73] American Society for Testing and Materials, Standard Practice for Operating Light and Water-Exposure Apparatus (Fluorescent UV-Condensation Type) for Exposure of non-metallic Materials, July 29, 1988. (ASTM G-53-88). In: 1988 Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.03, pp. 1088-1092.
- [74] American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces, Sept. 15, 1995. (ASTM D 610-95). In: 2001 Annual Book of ASTM Standards, pp. 13-15.
- [75] American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints, May 29, 1987. (ASTM D 714-87). In: 2001 Annual Book of ASTM Standards, pp. 63-67.
- [76] American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments, Oct. 15, 1992. (ASTM D 1654-92). In: 2001 Annual Book of ASTM Standards, pp. 202-204.
- [77] JCPDS, X-ray Diffraction Data Cards of the Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
- [78] Copson, H. R., ASTM Proc., Vol. 52, pág. 1005. 1952.



M22560



Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Diretoria de Ensino & Informação Científica e Tecnológica
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3816 - 9148
SÃO PAULO - São Paulo - Brasil
<http://www.ipen.br>

O Ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência e Tecnologia, e associada à Universidade de São Paulo.