

AULA 9

CORROSÃO ATMOSFÉRICA

A corrosão atmosférica pode ser definida como um processo resultante de reações químicas e/ou eletroquímicas, pelo qual metais e ligas se deterioram quando submetidos à ação climática. Esse tipo de corrosão tem grande importância econômica, pois é um dos casos mais frequentes de corrosão em razão do extensivo uso de metais em estruturas expostas tais como: edifícios, pontes, automóveis, navios, plantas químicas, aeronaves, etc. Segundo Tomashov, 1966, 50% dos custos advindos do fenômeno de corrosão, em geral de 1 a 4,5% do PNB dos países, em função do seu grau de industrialização, são consequência da corrosão atmosférica.

1.1 Mecanismo de corrosão atmosférica

Embora o fenômeno de corrosão atmosférica envolva um sistema metal/gás (metal/ar atmosférico), o mecanismo predominante, na maioria dos casos, é o mecanismo eletroquímico que se estabelece em função da presença de vapor d'água no ar atmosférico, dando origem aos diferentes níveis de umidade relativa do ar (U.R.). Assim, para valores muito baixos de U.R. (atmosfera seca) o mecanismo é predominantemente químico e pouco frequente. Como exemplo temos a sulfetação de cobre e prata mesmo a baixa U.R. Para valores de U.R. abaixo de 100% (atmosfera úmida) há, na superfície do metal, um filme de água adsorvida, contínuo em diferentes extensões, dependendo do valor da U.R., que garante o estabelecimento de um mecanismo eletroquímico pela presença de um filme de eletrólito. Em U.R. de 100% (atmosfera úmida ou saturada), onde se verifica a presença de filmes visíveis de eletrólito (com água na fase líquida), quer devido à chuva, à formação de orvalho ou nevoeiro, o mecanismo eletroquímico ocorre de forma bem característica. No estabelecimento da pilha de corrosão, o metal (suas áreas anódicas) sofrerá oxidação e uma espécie do meio (espécie oxidante) sofrerá redução (nas áreas catódicas do metal), simultaneamente e em carga elétrica equivalente. Isso tudo é possível pela presença de um filme de eletrólito na superfície do metal, que garante a condutividade iônica do dispositivo eletroquímico (pilha) formado. A espécie oxidante sempre presente no ar atmosférico é o oxigênio que é absorvido no filme de eletrólito. Nos casos em que há contaminantes ou poluentes no ar, a condutividade do eletrólito aumenta, elevando a agressividade desse ambiente ao metal.

Como já mencionado, somente acima de certos valores de umidade relativa é que se manifesta uma corrosão considerável dos diferentes metais. Esse valor de umidade relativa é chamado de umidade relativa crítica (URC) e depende de fatores como: natureza do metal exposto (se é cobre, aço, zinco ou outro), tipo e concentração de poluentes presentes, grau de acabamento superficial do metal e grau de higroscopicidade dos produtos de corrosão presentes na superfície do metal. No caso deste último fator, a URC é a umidade acima da qual os produtos de corrosão sobre o metal absorvem água do ambiente, trazendo-a para junto da superfície do metal, aumentando a corrosão do metal. A URC pode chegar a 10% se na superfície do metal houver um sal higroscópico como o CaCl_2 e pode ser de 90%, se na superfície deste houver um sal não higroscópico, como o silicato de magnésio dihidratado (talco). A Figura 1 mostra a URC para um metal.

A URC para aço é por volta de 60%UR e de 85% UR para cobre em condições de atmosferas urbanas não muito poluídas. A presença de poluentes diminui a URC, o que traduz a maior agressividade; maiores concentrações de poluentes levam a menores valores de URC. Superfícies mais rugosas implicam em URC menores devido à condensação de água por capilaridade, nos vales do perfil de rugosidade (Kucera e Mattson, 1987). Barton et. al., 1974, estimou a quantidade de água na superfície dos metais como sendo:

Tabela 1 – Quantidade de água para diferentes condições de umedecimento da superfície do metal

Condições da superfície	Quantidade de água (g/m ²)
Umidade relativa crítica	0,01
100% de UR	1
Coberta de orvalho	10
Molhada pela chuva	100

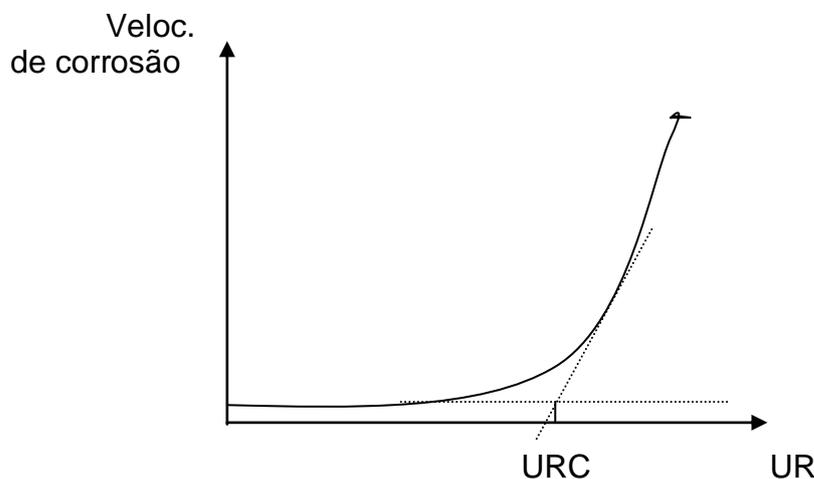


Figura 1 – Umidade relativa crítica para um metal exposto a uma atmosfera.

1.2 Condições para ocorrência de corrosão atmosférica

A corrosão atmosférica ocorre num sistema relativamente complexo, consistindo de metal, atmosfera, eletrólito na superfície e produtos de corrosão. É um processo eletroquímico e as células de corrosão operam quando há um filme de eletrólito na superfície do metal. Assim, a corrosão atmosférica poder ser considerada como um processo descontínuo e descrito pela equação de Barton et. al., 1974.

$$K = \sum_1^n \tau_n \cdot v_k(n)$$

Onde K = efeito acumulado de corrosão; τ_n = tempo de umedecimento;
 v_k = velocidade média de corrosão durante os períodos individuais de umedecimento.

O efeito total da corrosão durante um período, é determinado pelo tempo total de umedecimento, da composição do eletrólito e da temperatura, que determinam a velocidade de corrosão.

Tempo de umedecimento

Geralmente, as definições de tempo de umedecimento são ambíguas, mas o principal significado do termo é o período de tempo em que a superfície do metal está coberta com um filme de água, o que implica em velocidade significativa de corrosão. O tempo de umedecimento varia com o UR, duração e frequência de chuvas, neblina, orvalho, temperatura do ar e da superfície do metal, bem como da velocidade do vento e horas de sol. Segundo Tomashov, 1966 e Rozenfeld, 1972, o tempo total de umedecimento pode ser dividido em períodos em que o metal está úmido devido à adsorção de vapor d'água na superfície, τ_{ads} , e em períodos em que a superfície está coberta com uma camada de água líquida, τ_{fase} , devido a chuva, orvalho, neblina, neve derretida, etc.

$$\tau_{Total} = \tau_{ads} + \tau_{fase}$$

As camadas de água adsorvida estão presentes quando a UR está acima da URC e abaixo de 100%UR e implica em quantidade de água entre 0,01g/m² e 1g/m², segundo a Tabela 1. As camadas de água líquida podem ser resultantes da formação de orvalho, que ocorre pelo abaixamento da temperatura da superfície do metal até que ocorra a saturação (100%UR) do ar próximo ao metal com a conseqüente condensação de água na superfície do metal, semelhantemente à condensação que ocorre na parede externa de um copo de água gelada, exposto num ambiente de temperatura maior que a da água. Essa condensação pode ocorrer quando o metal é embalado em condições ambientes de elevada temperatura e elevada UR e, depois, durante o transporte ou estocagem, passa por temperaturas menores.

O orvalho é bastante agressivo para os metais, pois a concentração dos contaminantes, absorvidos nele, é muito elevada e não ocorre a lavagem da superfície, como ocorre durante as chuvas. O pH de orvalho em atmosferas industriais pode chegar a 3 a concentração de cloretos e sulfatos pode ser até 100 vezes maior que na água da chuva. Normalmente, o gotejamento (runoff) de água de orvalho de tetos, em regiões industriais, causa grandes danos às superfícies onde elas caem.

As camadas de água formadas pela chuva são mais espessas (ver Tabela 1). O papel da chuva pode ser antagônico, pois em regiões não muito poluídas, a chuva pode trazer contaminantes agressivos como o H⁺ e o SO₄⁻². Por outro lado, pode lavar a superfície do acúmulo de espécies contaminantes depositadas na superfície dos metais, durante o período anterior sem chuvas. Um exemplo é o fato de se ter velocidades de corrosão menores no lado de cima (voltado para o céu) dos corpos-de-prova de aço, do que no lado de baixo (voltado para o chão), em regiões fortemente poluídas.

O pH da chuva tem papel importante para metais como o cobre e o zinco onde as camadas protetoras de sulfatos ou carbonatos são as responsáveis pela resistência à corrosão. Se o pH cai para valores abaixo de 4, essas camadas protetoras são dissolvidas.

A neblina também produz gotas com elevada acidez e alta concentração em sulfatos e nitratos.

Corrosividade das atmosferas

A corrosividade de uma atmosfera poder ser medida pelo tempo de umedecimento (depende de UR e da temperatura) e o teor de contaminantes ou poluentes presentes, ou seja, em parâmetros climatológicos e de poluição (Almeida, 1997).

A Tabela 2 mostra as concentrações típicas de alguns poluentes em atmosferas urbanas.

Tabela 2 – Concentrações de alguns gases presentes em atmosferas urbanas (Graedel, 1987)

Poluente	Fórmula	Concentração (ppb)
Ozônio	O ₃	50-200
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	10-30
Dióxido de nitrogênio	NO ₂	10-45
Ácido nítrico	HNO ₃	1-10
Ácido sulfídrico	H ₂ S	0,1-0,5
Dióxido de enxofre	SO ₂	5-24
Dióxido de carbono	CO ₂	3-6.105
Ácido fórmico	HCOOH	4-20
Ácido acético	CH ₃ COOH	0,2-1,0
Ácido clorídrico	HCl	0,5-2,0

A seguir são dadas informações sobre a origem, reações de transformação, mecanismos de deposição e os níveis dos principais constituintes e poluentes da atmosfera.

1.2.1.1 Oxigênio

O oxigênio está presente no ar em 21% em volume e é prontamente absorvido no filme de eletrólito aquoso, podendo-se considerar o filme de eletrólito saturado em oxigênio. O oxigênio sofrerá a reação de redução: $O_2 + 2 H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$, que sustentará o processo de oxidação dos metais.

1.2.1.2 SO_x

Os óxidos de enxofre são a principal parte da poluição antropogênica causada pela combustão de combustíveis fósseis como petróleo e carvão, nas regiões industrializadas (que perfazem 5% da superfície do planeta). Na queima dos combustíveis fósseis é formado o SO₂ que é oxidado cataliticamente (por óxidos de metais e luz branca), sobre partículas úmidas ou gotículas de água, a ácido sulfúrico: $SO_2 + H_2O + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2SO_4$.

O tempo de vida do SO₂ na atmosfera é de 0,5 a 2 dias, o que corresponde a uma distância média de transporte de algumas centenas de quilômetros. O ácido sulfúrico formado pode ser parcialmente neutralizado pela amônia, proveniente da decomposição biológica de matéria orgânica, o que resulta na formação de partículas contendo (NH₄)₂SO₄ e outras formas ácidas desse sal (Kucera e Mattsson, 1987).

Os principais processos de deposição de compostos de enxofre são:

Deposição seca - Adsorção do gás SO₂ na superfície dos metais
- Impacto de partículas (sulfatos)

Deposição úmida - A partir da fase gasosa e de aerossóis, por precipitação.

A deposição seca consiste, principalmente, na adsorção do SO₂. A deposição é proporcional à concentração na atmosfera e a velocidade de deposição ou adsorção varia para os diferentes metais (vide Figura 2)

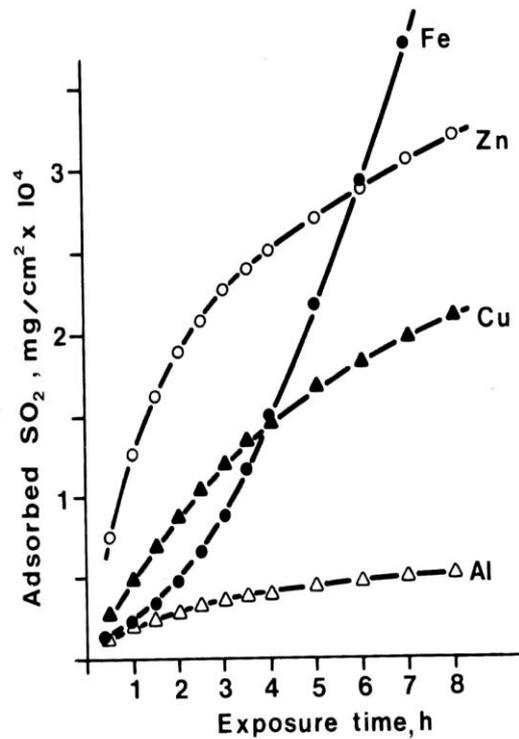


Figura 2 – Velocidade de deposição de SO₂ sobre diferentes metais em atmosfera contendo 0,1ppm SO₂ e 90%UR.(Syderberger e Vannerberg, 1972)

O sulfato é depositado, principalmente, por deposição a úmido (aerossóis ou particulados) e tem um tempo de vida de 3 a 5 dias, o que corresponde a milhares de quilômetros em distância de transporte. A deposição seca de sulfatos é de menor importância frente à de SO₂ nas regiões de muita emissão. A velocidade de deposição de SO₂ é utilizada para classificar os diferentes tipos de atmosferas em rural, urbana e industrial, como na Tabela 3, com dados extraídos da norma ISO 9223.

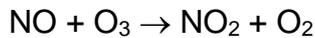
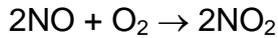
Tabela 3 – Classificação do tipo de atmosfera pela deposição de SO₂ (ISO 9223)

Tipo de atmosfera	Velocidade de deposição (mg SO ₂ /m ² .dia)
Rural	< 10
Urbana	10 - 100
Industrial	> 200

O H₂S tem origem em processos de decomposição de material orgânico e processos de combustão. O teor de H₂S pode afetar significativamente o comportamento de cobre, principalmente em contatos e dispositivos eletroeletrônicos, pois se forma uma camada com propriedades dielétricas, afetando a confiabilidade dos equipamentos.

1.2.1.3 NO_x

Esses gases se originam dos diferentes processos de combustão, principalmente de material de origem vegetal, das rodovias de tráfego intenso e também de descargas elétricas. Nos processos de combustão, os óxidos de nitrogênio são emitidos como NO e ocorre a oxidação na atmosfera a NO₂ por ação do oxigênio ou do ozônio.



O NO₂ pode ser considerado o principal poluente contendo nitrogênio próximo às fontes poluidoras. A relação NO₂/NO varia com a distância da fonte e está entre 10 e 100. A longas distâncias da emissão, a deposição úmida deve ser a predominante. A reação NO₂ + H₂ → HNO₃ é lenta devido à baixa solubilidade de NO₂ em água. Os teores de NO_x são de 10 a 100 vezes menores que aqueles de SO₂, na maioria das estações de corrosão atmosférica.

1.2.1.4 Cloretos

Os cloretos são depositados principalmente em atmosferas marinhas como gotas ou cristais formados pela evaporação do “spray” ou névoa formados na arrebentação das ondas do mar ou pela ação dos ventos sobre as águas do mar e que são carregados pelo vento. Outra fonte de cloreto é a queima de carvão rico em cloretos (0,09% - 0,15%) e, neste caso, a emissão é na forma de HCl gasoso.

A deposição decresce com a distância da orla marítima e alguns acidentes geográficos como serras, podem estancá-los completamente. Se o vento passa por vegetação ou outro obstáculo, ele também é filtrado e a deposição diminui após esses obstáculos (Kucera e Mattsson, 1987).

As velocidades de deposição do NaCl em atmosferas marinhas está entre 5 e 1500 mg NaCl/m².dia, utilizando o método da vela úmida para dosagem. Em atmosferas urbanas e industriais, a deposição de cloreto é em torno de 10% da deposição de SO₂.

1.2.1.5 CO₂

O dióxido de carbono ocorre na atmosfera na concentração de 0,03% a 0,05% em volume, variando com a estação do ano e a hora do dia. No equilíbrio, corresponde à concentração de 10⁻⁵M no filme de água se o pH é 6 ou menor.

1.2.1.6 Temperatura

A temperatura mais elevada incentivar a cinética das reações envolvidas na corrosão, mas, se for muito elevada, secará mais rapidamente a superfície dos metais. Se for muito baixa, abaixo de 0°C, a água se tornará sólida e a UR será baixa, diminuindo a agressividade da atmosfera.

1.3 Classificação da corrosividade das atmosferas

A avaliação da categoria de corrosividade de qualquer atmosfera pode seguir um de dois caminhos diferentes, como se pode verificar na Figura 3.

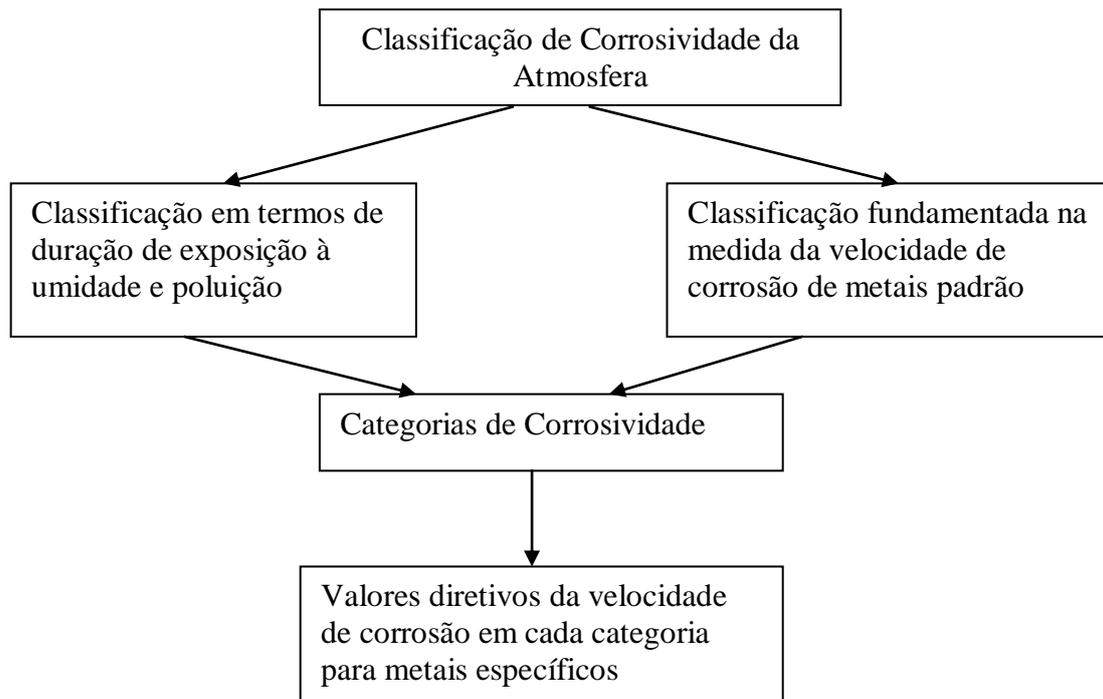


Figura 3 – Critérios de classificação da corrosividade atmosférica segundo a ISO (Almeida, 1997).

Determinação da corrosividade de uma atmosfera pela exposição de corpos-de-prova padrão

A norma ISO 9223 estabelece cinco categorias de corrosividade atmosférica para cada um dos quatro metais padrão de uso técnico a saber: aço, cobre, zinco e alumínio. A Tabela 4 mostra essa classificação. A NBR 14643 também apresenta uma classificação baseada na classificação da ISO.

Tabela 4 – Classificação ISO pelas taxas de corrosão após exposição de 1 ano (ISO 9223)

CATEGORIA DE CORROSIVIDADE	TAXAS DE CORROSÃO DOS METAIS				
	UNIDADES	AÇO CARBONO	ZINCO	COBRE	ALUMÍNIO
C1	g/m ² .ano µm/ano	<10 <0,1	<0,7 <0,1	<0,9 <0,1	Desprezível
C2	g/m ² .ano µm/ano	10-200 1,3-25	0,7-5,0 0,1-0,7	0,9-5,0 0,1-0,6	<0,6
C3	g/m ² .ano µm/ano	201-400 25-50	5,01-15 0,7-2,1	5,01-12 0,6-1,3	0,6-2
C4	g/m ² .ano µm/ano	401-650 50-80	15,01-30 2,1-4,2	12,01-25 1,3-2,8	2,01-5
C5	g/m ² .ano µm/ano	>650 >80	>30 >4,2	>25 >2,8	>5

C1 = muito baixa; C2 = baixa; C3 = média; C4 = severa; C5 = muito severa

Determinação da corrosividade pelos parâmetros climatológicos e de poluição

As categorias de corrosividade podem ser determinadas através dos parâmetros climatológicos e de contaminação: T (tempo de umedecimento), P (taxa de deposição de SO₂) e S (taxa de deposição de cloretos) conforme é indicado nas Tabelas 5, 6 e 7. Essa classificação se baseia nas normas ISO 9223 e 9224. A NBR 14643 também classifica as atmosferas da mesma forma que as normas ISO.

Tabela 5 – Classificação ISO pelo tempo de umedecimento

CATEGORIA	DURAÇÃO DO UMEDECIMENTO		EXEMPLOS DE OCORRÊNCIA
	Horas/ano	% do tempo total	
T1	<10	<0,1	Ambientes interiores com climatização
T2	10-250	0,1-3	Ambientes interiores sem climatização
T3	251-2600	3,01-30	Atmosferas exteriores secas e frias
T4	2601-5200	30,01-60	Atmosfera exteriores de clima temperado
T5	>5200	>60	Ambiente externo de clima tropical

Tabela 6 – Classificação ISO pela velocidade de deposição de SO₂

CATEGORIA	VELOCIDADE DE DEPOSIÇÃO mg/m ² .dia	CONCENTRAÇÃO µg/m ³
P0	<10	<12
P1	10-35	12-40
P2	36-80	41-90
P3	>80	>90

Tabela 7 – Classificação ISO pela velocidade de deposição de cloreto

CATEGORIA	VELOCIDADE DE DEPOSIÇÃO mg/m ² .dia
S0	<3
S1	3-60
S2	61-300
S3	>300

1.3.1.1 Determinação do tempo de umedecimento

Pode ser feita com base em medidas meteorológicas de temperatura e umidade relativa. Deve-se somar os períodos de tempo, em horas, em que a UR esteve acima de 80% e a temperatura acima de 0°C. O tempo de umedecimento calculado dessa forma apresenta boa correlação com as velocidades de corrosão em testes de campo em condições outdoor (externas)(Almeida, 1997). Para a medida de temperatura e UR utiliza-se o termohigrógrafo acoplado a um sistema “data logger” para aquisição contínua dos dados e a passagem destes para um microcomputador e posterior tratamento matemático.

Outro método para se determinar o tempo de umedecimento é por meio de dispositivos especiais que detectam a presença da película de umidade sobre a superfície do metal. Tal película serve como eletrólito para gerar uma diferença de potencial numa célula galvânica consistindo de 2 eletrodos finos (cobre e ouro, platina e prata, zinco e ouro, etc.) com espessura entre 0,5 e 1mm, colocados alternadamente e separados por filme isolante com espessura entre 0,1 e 0,2mm. Quando a superfície se torna umedecida, começa a fluir uma corrente elétrica entre os eletrodos. Quando a corrente ou a diferença de potencial excede um dado valor, conta-se o tempo em que permanece esse valor de corrente ou potencial. Para se compararem os dados é preciso usar o mesmo tipo de dispositivo, pois para cada tipo usado, os resultados são diferentes. A ASTM G84 e a ISO9225 apresentam diretrizes para conduzir essa determinação.

1.3.1.2 Determinação da velocidade de deposição de SO₂

O SO₂ do ar pode ser medido por amostragem contínua volumétrica do ar e passagem da amostra por um detector que mede a concentração diretamente (absorção no infravermelho ou por cromatografia gasosa). Este método é sofisticado e só é usado em laboratórios ou ambientes controlados. O outro método mais simples e mais utilizado é aquele do prato ou vela de sulfatação que consiste numa camada de PbO₂ que reage com os compostos de enxofre da atmosfera e forma sulfato de chumbo. Depois de 30 dias de exposição, o prato é removido e analisado o teor de sulfato de chumbo. As normas ASTM G91, a ISO 9225 e a NBR 6921 estabelecem os parâmetros para condução do ensaio, com detalhes. Os pratos de sulfatação devem ser colocados voltados para baixo para que a chuva não molhe a pasta de PbO₂, vide Figura 3.

Este método não é específico para SO₂ e sim para compostos de enxofre, detectando além do SO₂, o H₂S e o CS₂ (sulfeto de carbono). Há diferenças de resultados entre o método de amostragem volumétrica e o de deposição, pois a transferência da fase gasosa para a superfície sólida requer ambos os processos de difusão convectiva e de adsorção superficial. O processo de convecção é assistido pelo movimento do ar, enquanto o estágio de adsorção é acelerado pela presença de umidade condensada na superfície.

1.3.1.3 Determinação da velocidade de deposição de cloretos

Embora haja muitos métodos como o da vela úmida, do prato seco e outros, a ISO 9225 e a NBR 6211 recomendam e descrevem o método da vela úmida, pois os teores determinados pelo prato seco são inferiores àqueles determinados pela vela úmida. O método consiste na utilização de uma tira de gaze enrolada em volta de um tubo de vidro, com as extremidades da gaze imersas numa solução 20% de glicerina em água destilada. A gaze age como coletor de particulados contendo cloreto (sais ou gotas). O tempo de

exposição pode variar de uma semana a um mês. O problema de tempos maiores é que não se pode deixar secar a solução no frasco da vela úmida. É preciso proteger a vela da chuva e por isso são montadas em suportes com abrigo (Figura 4). Em países com clima muito úmido e quente, onde o desenvolvimento de microrganismos é facilitado é preciso acrescentar uma substância para inibir o crescimento de microrganismos como algumas gotas de ácido octanóico ($C_8H_{16}O_2$).

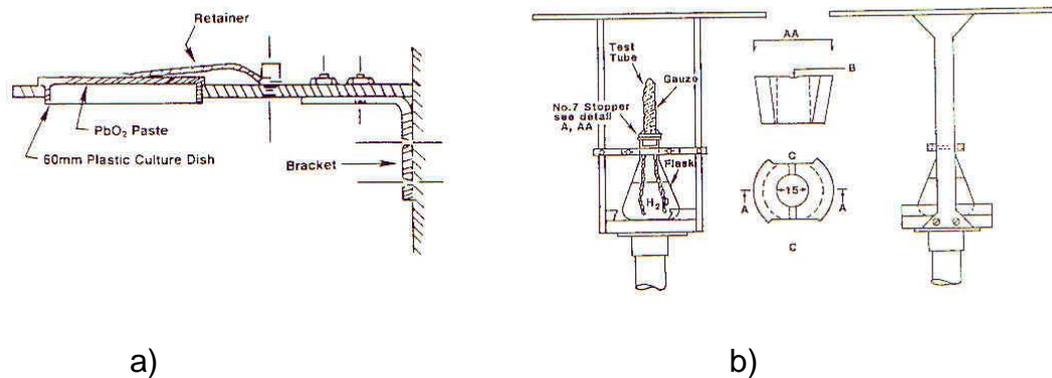


Figura 4 – Esquema mostrando o arranjo utilizado na : a) determinação da deposição de SO_2 por prato de sulfatação (ASTM G91) e b) deposição de cloreto por vela úmida (ISO 9225)

1.3.1.4 Determinação da agressividade de uma atmosfera pela exposição de corpos-de-prova padrão.

A norma ISO 9226 descreve detalhadamente como se realizam os ensaios. Estes consistem em se expor, na atmosfera cuja corrosividade se deseja avaliar, corpos-de-prova padrão dos metais: aço, zinco, cobre e alumínio. Os corpos-de-prova são expostos por um período de um ano e após serem retirados obtém-se sua perda de massa por unidade de área exposta. O valor da perda de massa pode ser usado para determinar a corrosividade da atmosfera daquela localidade para cada um dos metais (vide Tabela 3).

1.4 Métodos de avaliação da velocidade de corrosão atmosférica.

Os métodos mais importantes e frequentes na avaliação da corrosão atmosférica são: gravimétricos, eletroquímicos e as técnicas de caracterização de superfícies e/ou produtos de corrosão.

Métodos gravimétricos

Esses métodos são descritos nas normas ISO 9226, NBR 6209 e NBR 6210 e ASTM G50 e consistem em se preparar corpos-de-prova por desengraxamento e decapagem, medindo as suas dimensões, pesando-os e expondo-os ao meio agressivo, sempre seguindo as recomendações de inclinação, direção, altura e fixação como recomendado nas normas. Depois de um certo tempo de exposição, estes são retirados, fotografados (NBR 6924) e limpos novamente para retirada dos produtos de corrosão, obtendo-se a perda de massa que permite calcular a velocidade de corrosão. Deve-se sempre usar um corpo-de-prova limpo como branco durante a decapagem química ou eletroquímica, para

que se possa corrigir os valores encontrados. A limpeza dos corpos de prova também é detalhada na ASTM G1-90. Quando o corpo-se-prova está muito corroído é preciso fazer os ciclos de limpeza até que se obtenha a perda de massa a ser considerada, como mostrado na Figura 5. O ponto B corresponde à velocidade de corrosão a ser considerada. Após o ponto B, a perda de massa se deve ao ataque do metal após a remoção dos produtos de corrosão, que é maior em amostras corroídas que em amostras que não foram expostas. O melhor método de limpeza é aquele onde a linha BC é a mais horizontal possível.

A velocidade de corrosão pode ser expressa pela equação:

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{A * t}$$

Onde Δm = perda de massa; v_{corr} = velocidade de corrosão em termos de perda de massa; A = área exposta do corpo-de-prova e t = tempo de exposição.

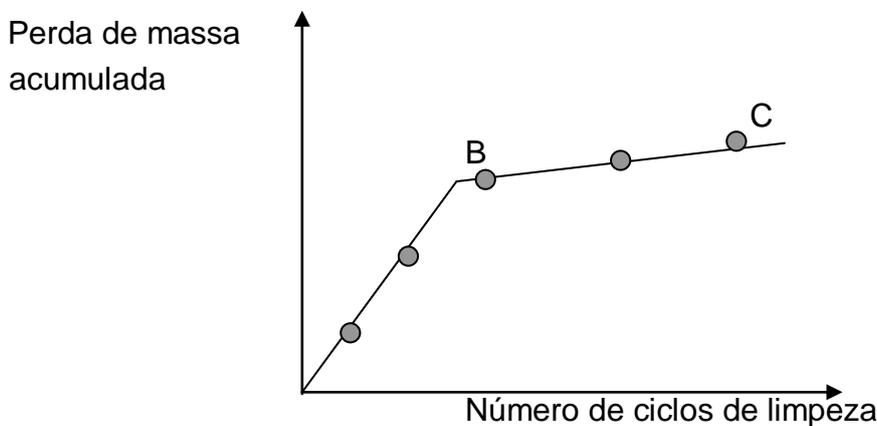


Figura 5 – Perda de massa acumulada de corpos-de-prova corroídos resultante de ciclos de limpeza.

A velocidade de corrosão em termos de perda de massa pode ser convertida em perda equivalente de espessura do metal, o que é mais útil do ponto de vista de projeção de vida útil de um dispositivo ou estrutura.

$$P.E = \frac{v_{corr}}{\rho} \Rightarrow \left[\frac{\frac{M}{\theta}}{L^2} * \frac{L^3}{M} \right] = \left[\frac{L}{\theta} \right]$$

Análise dimensional

Onde: P.E. = perda de espessura do metal; ρ = massa específica do metal.

Para muitos metais, a variação da perda de massa com o tempo é uma relação do tipo:

$$\Delta m = k * t^n$$

Onde: Δm = perda de massa por unidade de área; t = tempo de exposição; K e n = constantes.

A constante k está relacionada com a corrosividade do local e a constante n com o mecanismo do processo de corrosão.

Profundidade de pites

Em alguns metais, como o alumínio e suas ligas, a forma preferencial de ataque é a localizada, denominada por pite. A perda de massa, nesses casos, pode ser pequena, mas a presença de um pite profundo pode ser muito mais comprometedora. A caracterização dos pites, após a limpeza dos corpos-de-prova pode ser feita em termos de sua forma, dimensões e densidade por área. Em materiais estruturais, vale a profundidade do pite mais profundo. A profundidade pode ser medida por micrômetro e ponta e, num microscópio calibrado, focalizando a borda e o fundo do pite, associando a diferença de posição do foco à profundidade do pite. Pode-se seccionar a amostra com pites ao longo dos pite e observar num microscópio metalográfico. A avaliação pode ser feita seguindo as indicações e cartas padrão da norma ASTM G46, e, por comparação, chegar à dimensão média dos pites na amostra.

Deve-se sempre aplicar as noções básicas de estatística ao tratamento dos dados obtidos de corrosão atmosférica, salientando a necessidade de se ter um número mínimo de réplicas (que são 3). É interessante consultar a norma ASTM G16-88.

Métodos eletroquímicos

O emprego de ensaios mais rápidos em laboratório, sem que se intensifiquem demais as condições de corrosão, para não alterar os mecanismos, podem trazer resultados importantes. Deve-se salientar que não é tarefa fácil desenvolver dispositivos em que se possa fazer experiências de polarização em eletrodos metálicos recobertos por tão fina camada de eletrólito. Células de lâminas finas de mesmo metal separadas por filmes isolantes, permitem fazer medidas de resistência à polarização e impedância eletroquímica (com 2 ou 3 eletrodos) e medidas de polarização (com 3 eletrodos idênticos) (Kucera e Mattsson, 1974) (Mansfeld, 1982) (Justo e Ferreira, 1989).

Há células multilaminares preparadas de um único metal, com tecnologia de circuito impresso (Pacheco e Ferreira, 1994). Essa cela tem dois eletrodos, cada um constituído por várias linhas finas curto-circuitadas lateralmente por uma pista externa. A rigidez do conjunto é assegurada por uma base de resina epóxi. Vide esquema da Figura 6.

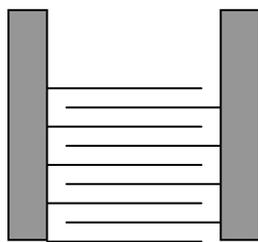


Figura 6 – Célula multilaminar de circuito impresso com 2 eletrodos (Pacheco e Ferreira, 1994)

Métodos de caracterização da superfície e/ou dos produtos de corrosão

As características macro e microestruturais têm uma influência mais ou menos acentuada no comportamento frente à corrosão e oxidação dos metais. Ao se observar o tipo de dano, sua localização, forma e intensidade e como o agente agressivo atacou o metal, as técnicas de metalografia ótica e microscopia eletrônica de varredura são consideradas essenciais no estudo de mecanismos de corrosão e análise de falhas. Os corpos-de-

prova devem ser preparados segundo as práticas mais recomendadas de ensaio metalográfico com corte, embutimento, lixamento, polimento e ataque adequados da amostra, bem como o registro das micrografias obtidas no microscópio ótico de luz refletida.

A microscopia eletrônica de varredura permite que se obtenham as micrografias dos mesmos corpos-de-prova preparados metalograficamente, revelando imagens com profundidade, com caráter tridimensional, possibilitando ver a morfologia e a distribuição dos produtos formados na superfície dos metais, após a exposição atmosférica.

A análise dos produtos de corrosão formados na superfície dos corpos-de-prova expostos, pode ser feita no microscópio eletrônico de varredura (MEV), por energia dispersiva de raios-X (EDS), desde que se tenha o detector de raios-X adequado. Variando a excitação utilizada e o detector, pode-se proceder a análise por fluorescência de raios-X (XRFA). Esses métodos permitem chegar à composição elementar quantitativa da amostra.

A espectroscopia por fotoelétrons de raios-X (XPS) permite a identificação dos elementos químicos constituintes dos produtos de corrosão e seus estados de oxidação, podendo associar o elemento à substância que está presente no produto de corrosão. Pode-se também avaliar a espessura da camada, pois é possível promover uma abrasão iônica, de modo controlado e a espessuras da ordem de nm, de modo a se determinar a homogeneidade de composição com a espessura do filme. Normalmente pode-se associar um detector de elétrons Auger ao espectrômetro para XPS ou ter um espectrômetro específico. Determina-se a composição elementar com uma boa resolução espacial, principalmente no Microscópio-Espectrômetro de Varredura Auger para obter os perfis de composição em profundidade.

A difração de raios-X é uma técnica analítica muito empregada na caracterização dos constituintes (substâncias) da camada de produtos de corrosão. Só consegue detectar bem o constituinte que estiver presente em pelo menos 5% da massa analisada.

A espectroscopia de Mössbauer que se baseia em transições nucleares envolvendo a emissão e absorção de radiação γ . Esse efeito não é mostrado por todos os elementos e aplica-se muito a Fe e Sn.

A espectrometria de absorção no infravermelho e a espectroscopia Raman também contribuem significativamente na identificação dos constituintes dos produtos de corrosão atmosférica.

1.5 Resistência dos metais à corrosão atmosférica

Metais que se caracterizam por apresentar uma camada de passivação, naturalmente formada por exposição ao ar, apresentam, via de regra, boa resistência à corrosão atmosférica. Como exemplos desses metais tem-se o zinco, o alumínio e suas ligas, os aços inoxidáveis, o estanho, o cromo, o níquel, e o cobre.

Os aços ao carbono não apresentam resistência à corrosão atmosférica e por isso necessitam de proteção. Já, os aços de baixa liga, contendo em torno de 0,3-0,5% de Cu e 0,3-0,5% de Cr, também chamados de aços acimáveis ou patináveis apresentam resistência em função da formação de uma camada de ferrugem protetora, constituída de goetita ou α -FeOH e δ -FeOH, e que se estabiliza após exposição ao meio durante um a dois anos, sendo mais facilmente formada em meio bastante poluídos por SO₂.

O cobre e suas ligas têm resistência porque sobre eles se forma uma pátina verde protetora, cuja composição são sais básicos de cobre, a saber: os sulfatos básicos, os carbonatos básicos e os cloretos básicos, dependendo do poluente principal do meio ambiente. Por isso o cobre apresenta resistência nos principais tipos de atmosfera, só não suportando ambientes ricos em compostos amoniacais com os quais reage formando

complexos estáveis ou apresentando trincas quando há solicitações mecânicas aplicadas ou residuais.

Corrosão atmosférica do zinco

O zinco apresenta uma melhor resistência à corrosão atmosférica que o aço carbono e é extensivamente utilizado como revestimento de ferro e aço. As principais razões para usar o zinco para proteger o ferro ou o aço têm como base as suas características intrínsecas. Assim, o zinco mesmo sendo um metal ativo, devido à forte sobretensão para liberar hidrogênio sobre sua superfície, em função da lentidão na cinética da reação $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$, muitas vezes só se corrói lentamente. Tende a recobrir-se com uma película de $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ protetor, tornando sua superfície passiva. As características anfóteras dos hidróxidos de zinco podem ser observadas na Figura 7, onde se mostra a influência do pH na corrosão do zinco, mostrando sua dissolução em pHs baixos ou elevados. Em pH baixo ocorre a formação de íons Zn^{+2} e em pH elevado ocorre a formação do íon bizincato, HZnO_2^- ou do íon zincato, ZnO_2^{-2} .

A corrosão do zinco é influenciada pelo tempo de umedecimento e pela presença de constituintes do ar como o CO_2 , SO_x e cloretos. As possibilidades termodinâmicas de reação entre o zinco e a atmosfera com seus constituintes são dadas nos diagramas potencial-pH (Figura 8) e nos diagramas concentração-pH (Figura 9)

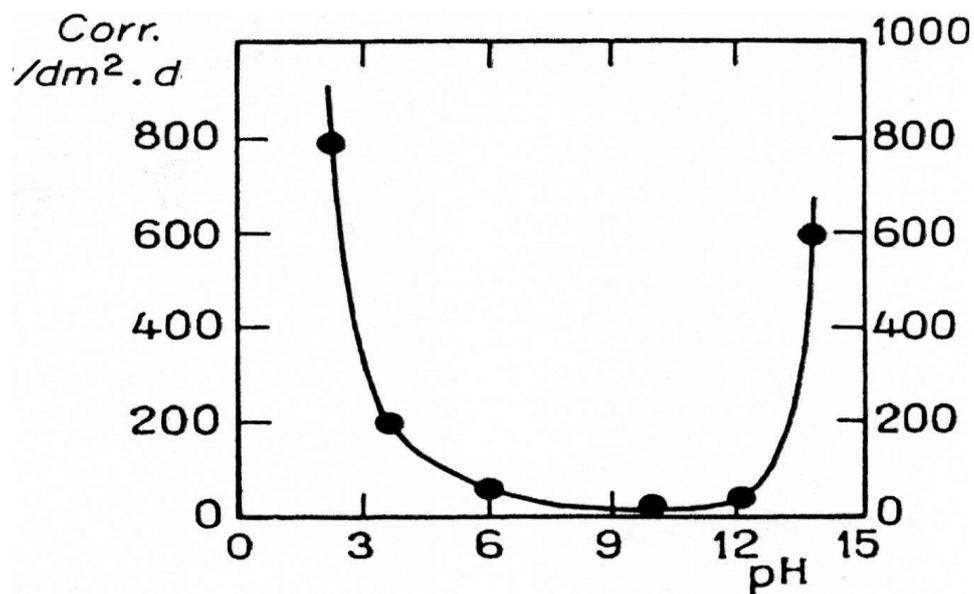


Figura 7 – Influência do pH na corrosão do zinco. (Pourbaix, 1974)

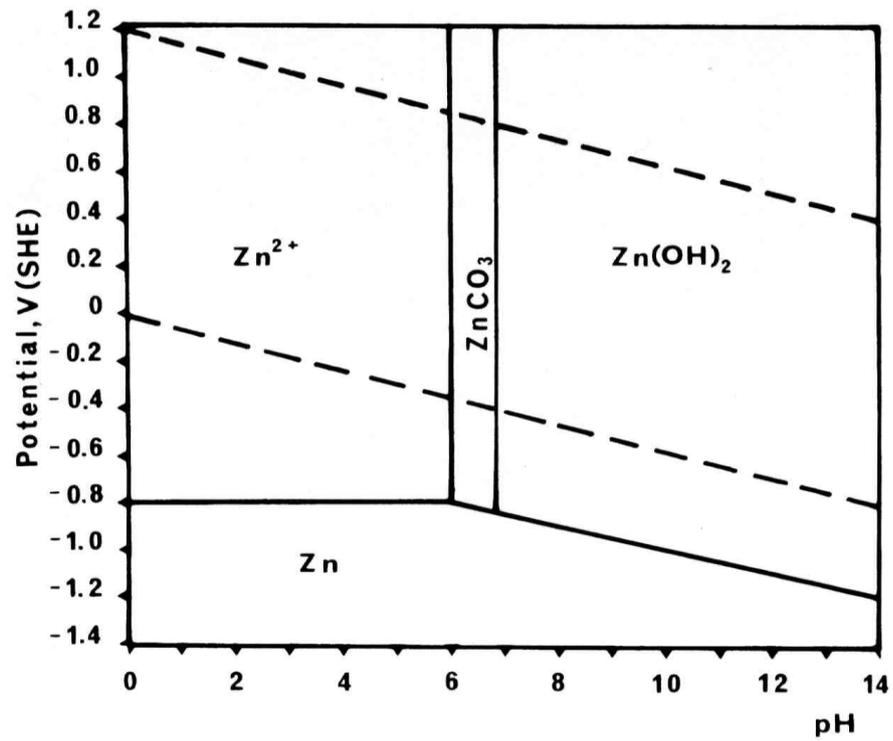


Figura 8 – Diagrama potencial - pH (Pourbaix) para Zn – CO₂ – H₂O a 25°C (Mattsson, 1982)

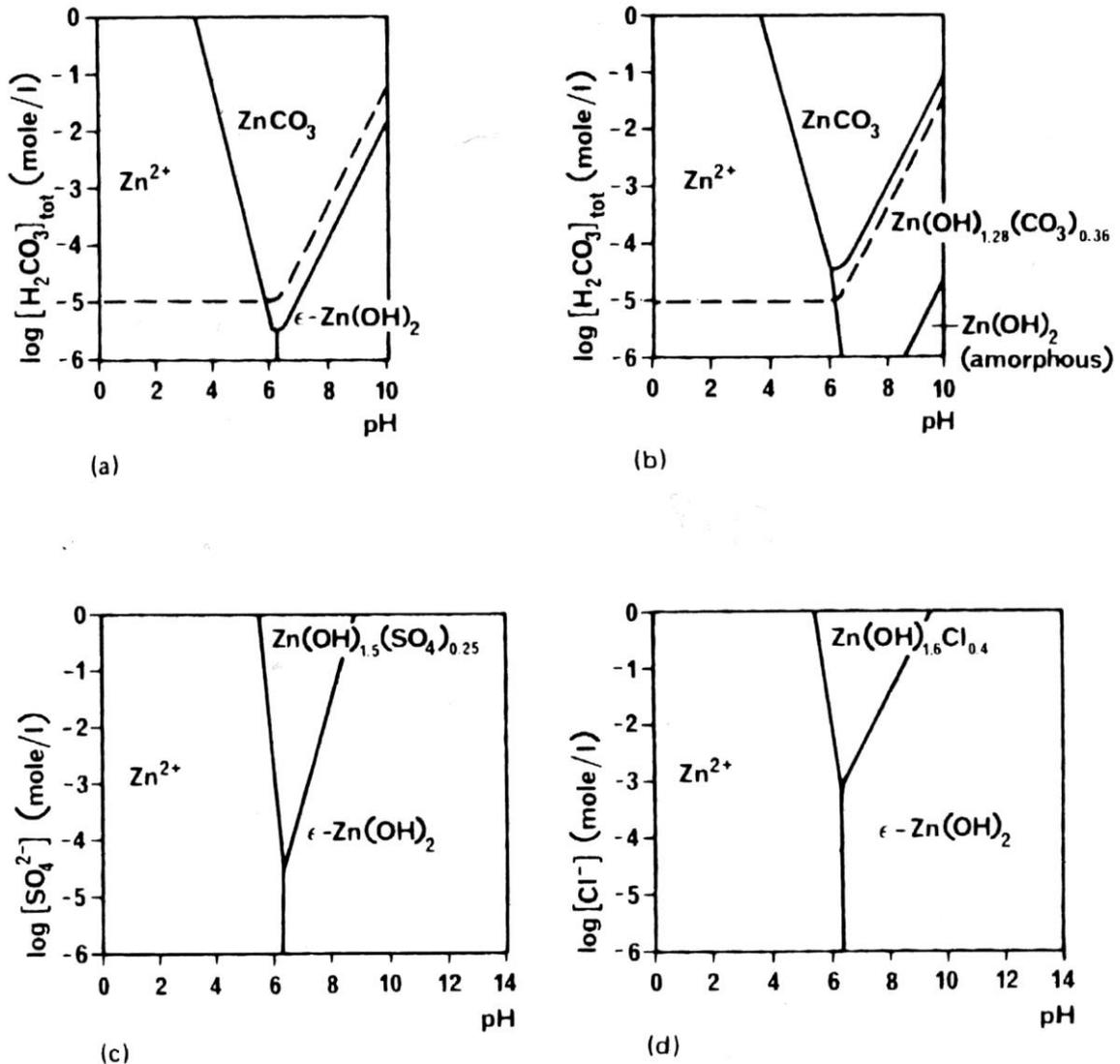


Figura 9 – Domínios de estabilidade dos sais básicos de zinco em soluções aeradas variando a concentração do ânion e o pH. (a) carbonato em presença de pouco H_2CO_3 ; (b) carbonato em presença de mais H_2CO_3 ; (c) sulfato e (d) cloreto. (Mattsson, 1982).

Na Figura 9, pode-se ver que dependendo da concentração de H_2CO_3 no meio ocorre a formação de $ZnCO_3$ e $\epsilon-Zn(OH)_2$, para menores concentrações de H_2CO_3 (na Figura 9a), e também pode ocorrer a formação de $ZnCO_3$, de um carbonato básico de zinco, o $Zn(OH)_{1,28}(CO_3)_{0,36}$ e $Zn(OH)_2$ amorfo, para maiores concentrações de H_2CO_3 (Figura 9b). A mesma análise pode ser feita quando há a presença de outros ânions contaminantes como o SO_4^{2-} e Cl^- . O importante é notar, na Figura 9, que na presença de CO_3^{2-} , SO_4^{2-} e Cl^- , há a possibilidade de se formarem os sais básicos insolúveis de zinco que protegem-no do prosseguimento da corrosão, passivando-o. (Kucera e Mattson, 1987).

Os dados experimentais sobre a composição dos produtos de corrosão sobre zinco, em atmosfera rural, têm se revelado estarem próximos do que é previsto pela termodinâmica, pois têm sido identificados nesses produtos de corrosão: óxido de zinco, ZnO , carbonatos básicos de zinco (de diferentes estequiometrias) e carbonato de zinco.

1.5.1.1 Mecanismo presente na corrosão atmosférica do zinco

A oxidação do zinco na presença de umidade leva à formação de $Zn(OH)_2$ segundo a reação:



Trata-se de uma reação eletroquímica de oxidação do zinco às custas da redução concomitante de oxigênio, dissolvido no filme de eletrólito.

O hidróxido de zinco formado reage com os constituintes da atmosfera como o CO_2 , SO_x e Cl^- com a formação dos sais básicos de zinco correspondentes, insolúveis, na interface hidróxido/ar, como mostrado na Figura 10.

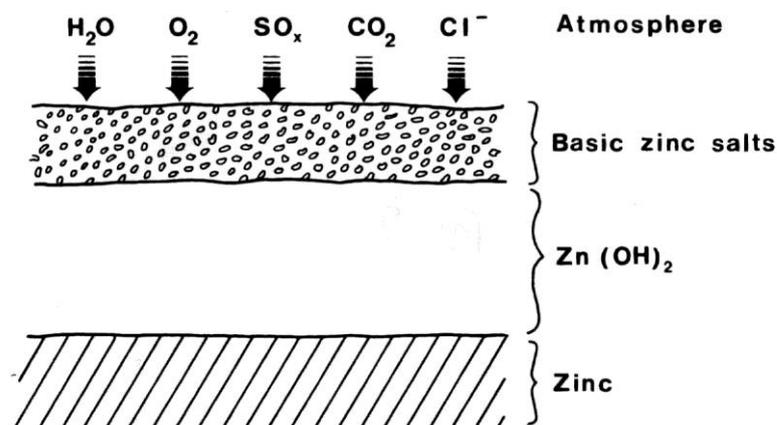
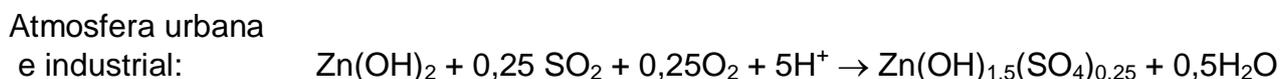
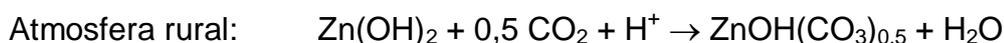
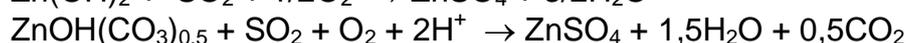
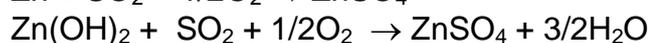
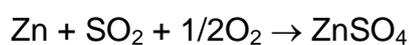


Figura 10 – A formação de produtos de corrosão sobre zinco durante exposição atmosférica (Kucera e Mattsson, 1987)

Os sais formados nas diferentes atmosferas são:



Portanto, o hidróxido de zinco e os sais básicos formados, a chamada pátina do zinco (de cor esbranquiçada) protege a superfície de posterior ataque. Caso a umidade na superfície do zinco alcançar valores de pH baixos, devido à severa poluição por SO_x , não haverá formação de $Zn(OH)_2$ e nem de sais básicos de zinco e os compostos já formados no início (antes do abaixamento do pH) serão dissolvidos segundo as reações:



O ZnSO_4 é solúvel em água, podendo ser lavado pela chuva, não conferindo proteção. Em consequência, nesses ambientes poluídos por SO_x , a velocidade de corrosão do zinco será muito maior.

A velocidade de corrosão do zinco para as diferentes atmosferas é dada na Tabela 8.

Tabela 8 – Velocidade de corrosão do zinco para diferentes atmosferas

Atmosfera	Velocidade de corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$)
Rural	0,2-2
Urbana e industrial	2-16
Marinha	0,5-8

A velocidade de corrosão do lado de cima (voltado para o céu) dos corpos-de-prova é maior que a velocidade de corrosão do lado de baixo (voltado para o chão).

O zinco confere proteção catódica ao aço quando em presença de umidade, mas a ação dessa proteção eletroquímica é restrita a uma área equivalente de um quadrado de lado 1mm a 3mm.

A liga contendo 55% de Al e 1,6% Si (galvalume) apresenta resistência à corrosão atmosférica 2 a 6 vezes superior à do zinco.

Corrosão atmosférica do cobre

O cobre é um metal usado e conhecido desde a pré-história, sendo também conhecidas, há muito tempo, suas ligas, particularmente o latão e o bronze.

O vasto domínio de aplicação do cobre se deve às suas propriedades, como elevada condutividade elétrica e térmica, elevada resistência à corrosão, aspecto, cor brilho, etc. O cobre, assim como suas ligas, (bronze, latão) são utilizados em arquitetura, estátuas, placas, esculturas, objetos de decoração, telhados de igrejas e de edifícios.

A indústria eletro-eletrônica exige níveis de confiabilidade bem elevados, o que restringe a tolerância à corrosão. Assim, é preciso controlar a corrosão nos locais de armazenamento e funcionamento de equipamentos (atmosferas exteriores e interiores).

Considerando as possibilidades termodinâmicas de formação dos compostos de cobre, relacionados aos vários constituintes de atmosferas externas, o diagrama potencial – pH (Figura 11) para o sistema $\text{Cu} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ e 10^{-1}M de Cu^+ e 10^{-3}M de SO_4^{2-} mostra que o cobre é um metal nobre e estável na maior parte da região de estabilidade termodinâmica da água, ou seja, entre as linhas tracejadas do diagrama potencial – pH. O diagrama concentração-pH (Figura 12) mostra um domínio de estabilidade do sulfato básico de cobre, $\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}(\text{SO}_4)_{0,25}$. A largura do domínio, em termos de pH, depende da concentração de SO_4^{2-} , conforme pode ser visto na Figura 12.

Outros sais básicos insolúveis e protetores podem ser formados se há a presença de outros ânions como Cl^- , NO_3^- e CO_3^{2-} , e os seus domínios de estabilidade também podem ser verificados na mesma Figura 12.

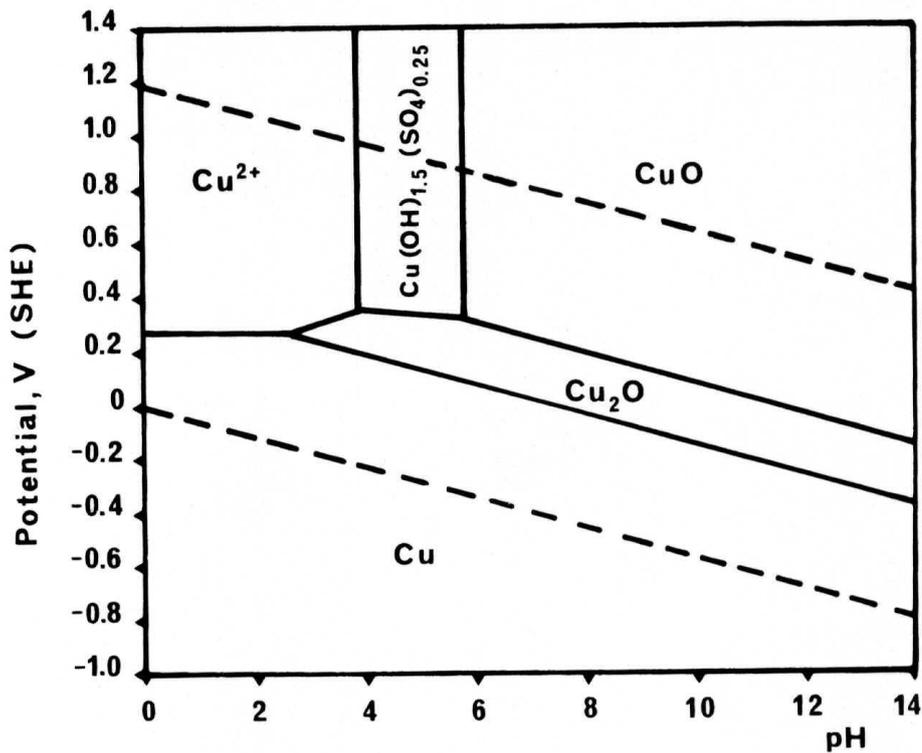


Figura 11 – Diagrama potencial – pH para Cu – SO₄⁻² – H₂O; 25°C (Mattsson, 1982)

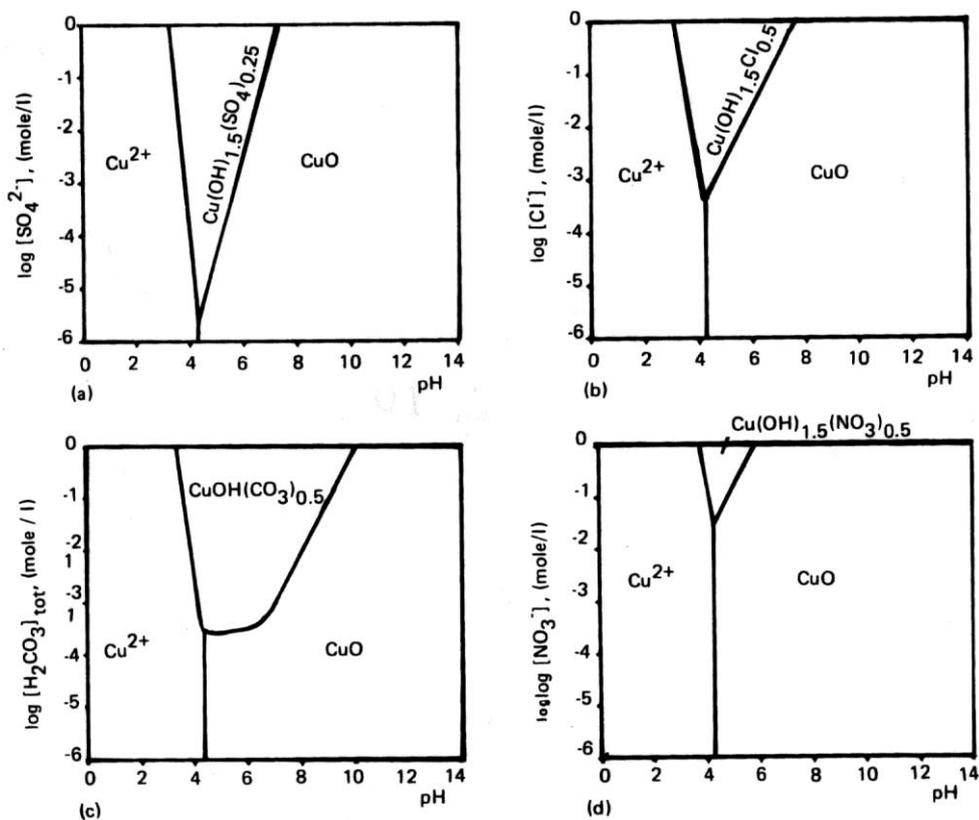


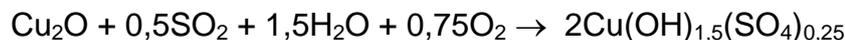
Figura 12 – Domínios de estabilidade dos sais básicos de cobre em soluções aeradas variando a concentração do ânion e o pH. (a) sulfato; (b) cloreto; (c) carbonato e (d) nitrato (Mattsson, 1982)

A formação da chamada pátina sobre o cobre é um processo complexo e varia de lugar para lugar. Os seus principais componentes são o óxido cuproso e um dos sais básicos de cobre. Em atmosferas urbanas o sulfato básico é o que predomina; em atmosferas marinhas o cloreto básico é que está presente, enquanto na atmosfera rural o sulfato básico é o principal componente, o que está de acordo com as previsões termodinâmicas. Inexplicavelmente, contudo, o carbonato básico é encontrado algumas vezes, na prática. Pelo diagrama da Figura 12c, para uma concentração de 10^{-5} M de H_2CO_3 , isso seria impossível (Kucera e Mattson, 1987).

Em algumas localidades é encontrado o nitrato básico de cobre, indicando que o filme de eletrólito, sobre o cobre, contém apreciável teor do íon nitrato.

1.5.1.2 Mecanismo de corrosão atmosférica de cobre

O primeiro produto a ser formado é o Cu_2O e em seguida o CuO . Os óxidos de cobre reagem lentamente com as espécies SO_x , Cl^- , CO_2 e NO_x levando à formação dos sais básicos, desde que o pH da superfície seja suficientemente elevado, segundo as reações:



Esses produtos insolúveis conferem proteção à superfície do cobre contra a corrosão. O esquema do mecanismo de reação pode ser visto na Figura 13.

A velocidade de corrosão do cobre em diferentes atmosferas é apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 – Velocidade de corrosão do cobre em diferentes atmosferas

Atmosfera	Velocidade de corrosão (μ m/ano)
Rural	<1
Urbana e industrial	1-3
Marinha	1-2

As ligas de cobre apresentam resistência à corrosão semelhante à do cobre. Os latões de alto teor e zinco podem sofrer dezincificação, que é a dissolução seletiva do zinco da liga Cu-Zn. Os latões podem ainda apresentar corrosão sob tensão, levando ao seu trincamento em ambientes industriais ricos em SO_2 e amônia (NH_3).

A velocidade de corrosão diminui com o tempo de exposição até que se atinja um valor constante (Fonseca, 1997). Em condições favoráveis, o cobre pode desenvolver uma pátina azul-esverdeada característica de atmosferas exteriores. O mecanismo de formação envolve inclusive a ação de ligantes orgânicos como mostrado na Figura 13. Logo após o início da exposição ao ambiente, o cobre fica com aspecto opaco e depois desenvolve uma cor marron escura uniforme. Após 5 ou 10 anos de exposição é que a pátina verde começa a ser formada. Superfícies verticais de cobre ficam escuras por mais tempo, pois permanecem menos úmidas. A face voltada para o mar, em ambiente marinho, adquire uma pátina verde mais rapidamente que as outras faces. Em atmosferas pouco poluídas, a pátina verde pode demorar até 100 anos para ser formada, bem como quando a atmosfera é seca e a temperatura ambiente baixa (Fonseca, 1997). A água de chuva, que desce por uma superfície de cobre, contém íons Cu^{+2} e estes podem manchar mármore e outras pedras naturais ou mesmo o concreto.

Os produtos de corrosão de cobre formados em ambientes interiores e que são menos

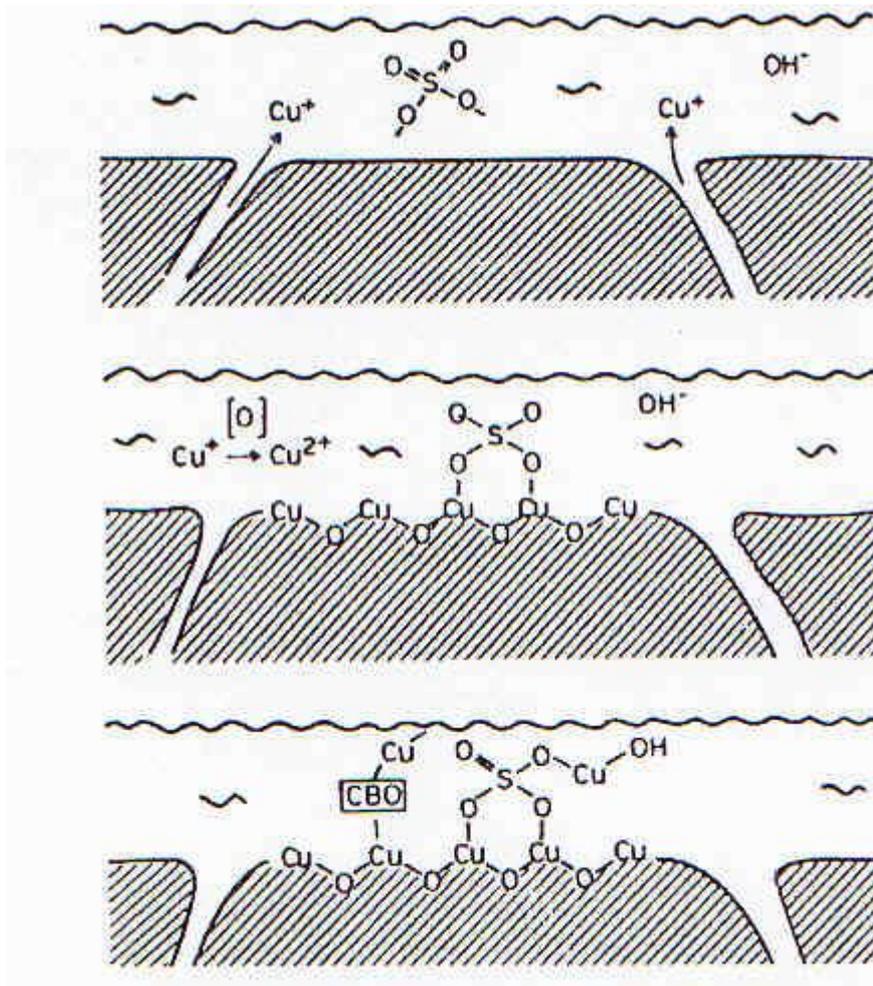


Figura 13 – Mecanismo de interação de íons SO_4^{2-} com o Cu_2O formando a pátina e o CBO indica a parte orgânica que serve de ligação (cimento) na formação da pátina (Graedel, 1987)

espessos, podem ser caracterizados pelo método da redução eletrolítica. Nesse método é aplicada uma corrente catódica constante à amostra corroída numa solução condutora (KCl 1M) e as variações resultantes no potencial são registradas em função do tempo. Num filme superficial bem comportado, o gráfico de potencial contra o tempo mostrará um certo número de plateaus horizontais, cada um correspondendo ao potencial de redução de um constituinte químico específico do produto de corrosão. O último plateau sempre corresponde à redução de hidrogênio. Uma curva típica de redução e sua curva diferencial aparecem na Figura 14.

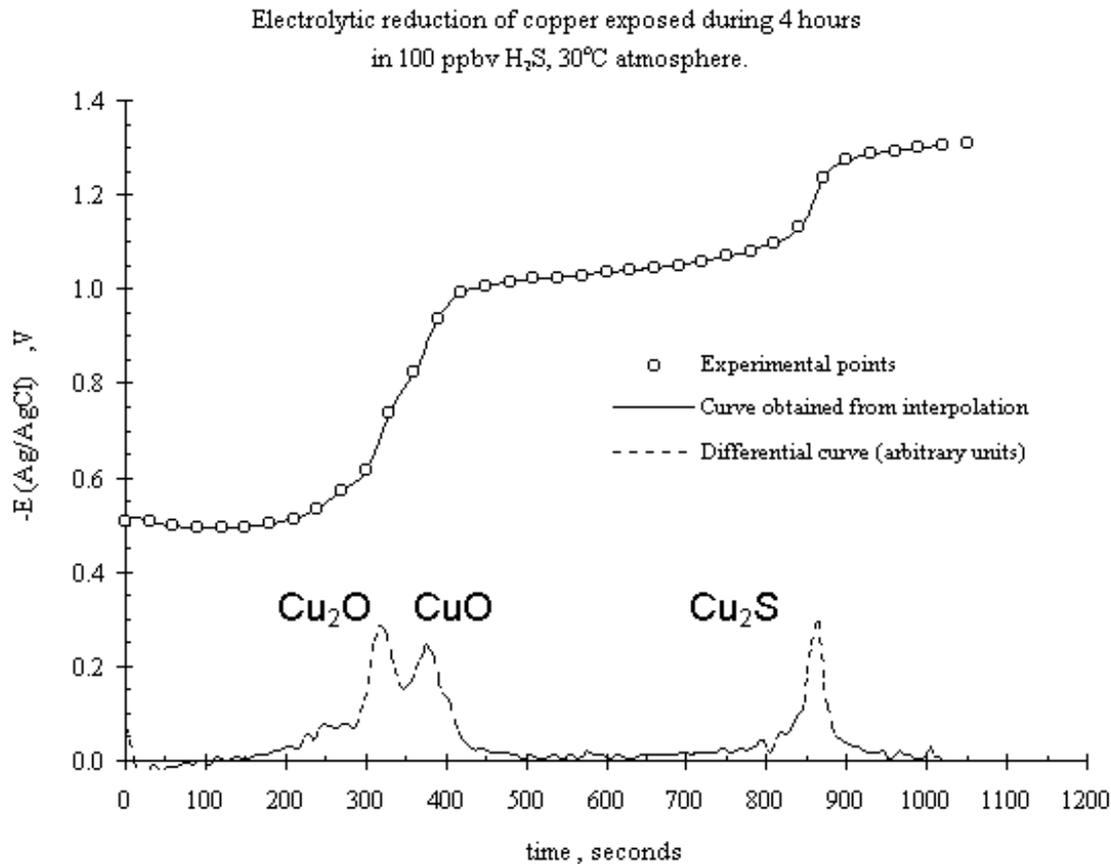


Figura 14 – Curva típica de uma redução eletrolítica (E vs. t) e a sua curva diferencial (dE/dt vs. t) (Aoki et. al., 1998)

Corrosão atmosférica do alumínio

O alumínio, apesar de ser um metal ativo, apresenta boa resistência à corrosão, sendo útil para várias estruturas expostas a atmosferas exteriores ou interiores, sendo largamente utilizado em edifícios (esquadrias), condutores de energia elétrica e veículos de transporte.

Esse comportamento se baseia na formação natural de uma camada fina (100-200Å) de óxido de alumínio ou alumina, Al_2O_3 , muito protetora, provendo a passivação ao alumínio. Em atmosferas úmidas, a camada de óxido é mais espessa. Essa camada, na verdade, é dupla, consistindo numa mais interna e fina, rente ao metal, que tem o papel de barreira e outra, mais externa, que é permeável. (Kucera e Mattson, 1997).

O diagrama potencial-pH para o sistema Al – H₂O, mostrado na Figura 15, apresenta esse comportamento e também que o óxido é anfótero sendo dissolvido em pH alto, gerando o íon aluminato, AlO_2^- , e em pH baixo, gerando íons Al^{+3} .

Na exposição em atmosferas exteriores, o alumínio apresenta os seguintes produtos de corrosão: $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo, α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (baierita) e γ - Al_2O_3 (com diferentes teores de água).

Quando os ânions SO_4^{2-} e Cl^- se depositam sobre o óxido da superfície do Al, estes podem reagir com o óxido formando sais solúveis em água, como o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e estes

podem se incorporar na rede cristalina do óxido formando sais básicos e complexos protetores.

A presença de cloretos em alto teor provoca a quebra localizada da camada protetora presente o que leva ao aparecimento de ataque localizado por pites. Dentro do pite os íons Al^{3+} formados se hidrolisam aumentando a acidez dentro do pite e dando início ao mecanismo autocatalítico de crescimento desses pites. Ocorre a formação de uma crosta de óxido e hidróxido de alumínio, na entrada do pite.

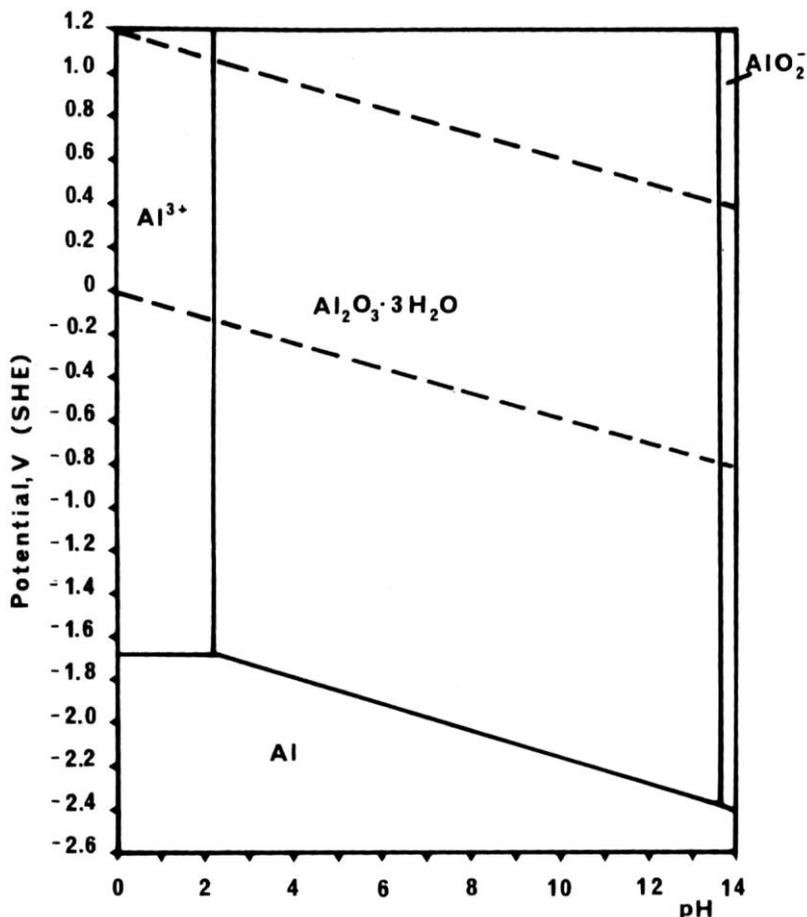


Figura 15 – Diagrama potencial-pH para Al-H₂O; a 25°C, (Mattsson, 1982)

As velocidades de corrosão do alumínio para diferentes atmosferas são mostradas na Tabela 10.

Tabela 10 – Velocidade de corrosão para o alumínio em diferentes atmosferas

Atmosfera	Velocidade média de corrosão (perda de massa) ($\mu\text{m}/\text{ano}$)	Profundidade máxima dos pites após 20 anos de exposição (μm)
Rural	< 0,1	10 - 55
Urbana	1	100 - 190
Marinha	0,4 – 0,6	85 - 260

Se o alumínio é exposto em ambiente poluído e abrigado de chuvas, a corrosão pode ser muito intensa como mostrado na Figura 16, devido à retenção de alta acidez provocada pela adsorção de SO_2 sobre o óxido da superfície.

A anodização do alumínio, que é o processo de fazer crescer eletroliticamente o óxido ($20\mu\text{m}$) sobre o alumínio, é empregada para conferir maior resistência ao Al exposto em atmosfera marinha.

Quando exposto em atmosferas poluídas por Cl^- e SO_2 , o Al adquire uma pátina cinza que pode ficar escura.

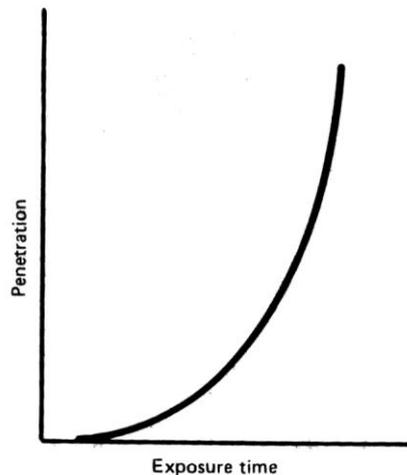


Figura 16 – Corrosão do alumínio com o tempo quando este está protegido de chuva em atmosfera industrial muito poluída.(Barton, 1981)

1.6 Métodos de proteção contra corrosão atmosférica

Como visto acima, os aços carbono não apresentam resistência à corrosão atmosférica e, portanto, necessitam ser protegidos quando expostos à ação climática, estando eles abrigados ou não. Os tipos de proteção são divididos em: **proteção de longa duração** e **proteção temporária**.

A **proteção de longa duração** compreende o **uso de tintas protetoras** que conferem proteção por se constituírem de uma película polimérica que atua como barreira física, isolando o metal do meio e também por outros princípios como o de inibição de corrosão quando se aplicam “primers” específicos como o zarcão ou o cromato de zinco, ou ainda por proteção catódica quando do uso de tintas ricas em zinco. Esse tipo de proteção de longa duração também é obtido pela aplicação de revestimentos de metais que apresentam boa resistência à corrosão atmosférica como, por exemplo, zinco, chumbo, níquel, cromo, cobre e estanho.

A **proteção temporária** é voltada para artigos e peças que requerem proteção apenas durante a estocagem, em etapas de produção ou para atender a picos sazonais de demanda, ou, também, durante o transporte, no caso de importação, exportação ou distribuição de produtos aos locais de consumo. Os métodos de proteção mais frequentemente empregados são: *redução da umidade relativa nos galpões de estocagem; uso de inibidores (voláteis) de fase gasosa; acondicionamento de peças em papel apropriado embebido em inibidores de fase gasosa; uso de revestimentos temporários como óleos ou graxas protetores aos quais se adicionam substâncias para aumentar a repelência à água e aumentar a aderência à superfície.*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TOMASHOV, N. Theory of corrosion and protection of metals, ed. MacMillan Corp, N.Y, USA, 1966.
2. KUCERA, V.; MATTSSON, E. in Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld ed., ed. Marcel Dekker, cap. 5, 1987.
3. BARTON, K.; BARTONOVA, Z.; BERANEK, Werkst. Korros, 25: 659, 1974.
4. ROZENFELD, I.L. Atmospheric corrosion of metals, NACE, Houston, 1972.
5. ALMEIDA, M.E.M. in: Corrosão atmosférica. Mapas de Portugal, M.E.M. Almeida e M.G.M. Ferreira, eds. INETI, Lisboa, Portugal, cap. 1 e cap. 18, 1997.
6. GRAEDEL, T.E. Corrosion Science, 27: 721 e 741, 1987.
7. SYDBERGER, T.; VANNERBERG, N.G. Corrosion Science, 12: 775, 1972.
8. KUCERA, V.; MATTSSON, E. Electrochemical technique for determination of the instantaneous rate of atmospheric corrosion , ASTM – STP 558, 239, ASTM, USA, 1974.
9. MANSFELD, F. New approaches to atmospheric corrosion rate research using electrochemical techniques in “Corrosion Processes, ed. R.N. Parkins, Applied Science Publishers, London, 1982.
10. JUSTO, M.J.; FERREIRA, M.G.S. Corrosion Science, 29: 1353, 1989.
11. PACHECO, A.M.G.; FERREIRA, M.G.S. Corrosion Science, 36: 793, 1994.
12. POURBAIX, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, 2. Ed., NACE, Houston, 1974.
13. MATTSON, E. NACE Plenary Lecture – 1982, Materials Performance, 21(7): 9, 1982.
14. FONSECA, I.T.E. in Corrosão atmosférica. Mapas de Portugal, , M.E.M. Almeida e M.G.M. Ferreira, eds. INETI, Lisboa, Portugal, cap. 5., 1997.
15. BARTON, K. in Air Pollution Control G.M. Bragg e W. Strans, eds. Wiley, N.Y, 1981.
16. AOKI, I. V.; VILCA, H.; ARRUDA, F.M.; CECI, A.G. A. Coulometric reduction in the study of copper behavior in atmospheres with low H₂S and low relative humidity. Materials Science Forum, 289-292: 449-458, 1998.

NORMAS CITADAS**ABNT**

- NBR 6209 - Produtos metálicos não revestidos – ensaio não acelerado de corrosão atmosférica. Método de ensaio.
- NBR 6210 – Preparo, limpeza e avaliação da taxa de corrosão de corpos-de-prova em ensaios de corrosão atmosférica. Procedimento.
- NBR 6211 – Determinação de cloretos na atmosfera pelo método da vela úmida. Método de ensaio.
- NBR 6921 – Sulfatação total na atmosfera – determinação da taxa pelo método da vela de dióxido de chumbo. Método de ensaio.
- NBR 6924 – Execução de fotografias a cores de corpos-de-prova de ensaio de corrosão. Procedimento.
- NBR 7011 - Materiais metálicos revestidos por pintura – ensaio não acelerado de corrosão atmosférica. Método de ensaio.
- NBR 14643 – Corrosão atmosférica. Classificação da corrosividade das atmosferas.

ISO

- ISO 7441 - Corrosion of metals and alloys – determination of bimetallic corrosion in outdoor exposure corrosion tests
- ISO 8565 - Corrosion of metals and alloys – atmospheric corrosion testing – general requirements.
- ISO 8994 – Anodized aluminium and aluminium alloys – rating system for evaluation of pitting corrosion grid method.
- ISO 9223 - Corrosion of metals and alloys – classification of the corrosivity of atmospheres.
- ISO 9224 - Corrosion of metals and alloys – guiding values for the corrosivity categories of atmospheres.
- ISO 9225 -- Corrosion of metals and alloys – Aggressivity of atmosphere – methods of measurement of pollution data.
- ISO 9226 – Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of Atmospheres – methods of determination of corrosion rate of standards specimens for the evaluation of corrosivity.

ASTM

- ASTM G16 – Standard guide for applying statistics to analysis of corrosion data.
- ASTM G46 – Standard practice for examination and evaluation of pitting corrosion.
- ASTM G33 – Practice for recording data from atmospheric corrosion tests of metallic-coated steel specimens.
- ASTM G50 – Practice for conducting atmospheric corrosion test on metals.
- ASTM G84 – Practice for measurement of time of wetness on surfaces exposed to wetting conditions as in atmospheric corrosion testing.
- ASTM G91 – Practice for monitoring atmospheric SO₂, using the sulfation plate technique.
- ASTM G92 – Practice for characterization of atmospheric test sites.
- ASTM G104 – Test method for assessing galvanic corrosion caused by the atmosphere