UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

SANDRA DE JESUS BARRADAS TRAVASSOS

**Estudo da evolução da camada de pátina em chapas de aços patináveis ASTM
A242 e obras de arte expostas à atmosfera de São Paulo**

São Paulo

2020

SANDRA DE JESUS BARRADAS TRAVASSOS

**Estudo da evolução da camada de pátina em chapas de aços patináveis ASTM
A242 e obras de arte expostas à atmosfera de São Paulo**

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do título
de **Doutor em Ciências**

Área de Concentração: Engenharia Metalúrgica e de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo
Coorientador: Prof.^a Dr.^a Célia Regina Tomachuk
dos Santos Catuogno.

São Paulo
2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 07 de julho de 2020

Assinatura do autor: Sandra J. Travassos

Assinatura do orientador: [assinatura]

Catálogo-na-publicação

Travassos, Sandra de Jesus

Estudo da evolução da camada de pátina em chapas de aços patináveis ASTM A242 e obras de arte expostas à atmosfera de São Paulo / S. J. Travassos -- versão corr. -- São Paulo, 2020.
181 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Aço patinável 2. Eletrodo poroso 3. Exposição atmosférica 4. Efeito sazonal 5. Goethita I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. I.

Nome: TRAVASSOS, Sandra de Jesus Barradas

Título: Estudo da evolução da camada de pátina em chapas de aços patináveis ASTM A242 e obras de arte expostas à atmosfera de São Paulo

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do título
de **Doutor em Ciências**

Aprovado em: 05.06.2020

Banca Examinadora

Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo

Instituição: Universidade de São Paulo (USP)

Julgamento: _____

Profa. Dra. Isolda Costa

Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)

Julgamento: _____

Profa. Dra. Zehbour Panossian

Instituição: Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT)

Julgamento: _____

Prof. Dr. Renato Altobelli Antunes

Instituição: Universidade Federal do ABC (UFABC)

Julgamento: _____

Dra. Olga Baptista Ferraz

Instituição: Instituto Nacional de Tecnologia (INT)

Julgamento: _____

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

SANDRA DE JESUS BARRADAS TRAVASSOS é graduada em Engenharia Metalúrgica pela UFF (Universidade Federal Fluminense – RJ), mestre em Ciências dos Materiais pelo IME (Instituto Militar de Engenharia – RJ) e especialista em Administração pela UFF e FGV (Fundação Getúlio Vargas – SP) e atualmente, aluna de doutorado em Ciências na Universidade de São Paulo. Recebeu oito prêmios, sendo os dois últimos, o Prêmio FGV de Excelência em Gerência de Empreendimentos e o Prêmio *Santos Offshore Oil and Gas Conference*, em 2009. Desenvolveu atividades profissionais em área industrial: Siderurgia, Fundição, Projetos P&D e Desenvolvimento de Produto. Interagiu com a cadeia produtiva da construção metálica através da Gestão da Associação Brasileira da Construção Metálica, atuando com 120 empresas. Em 2014, foi professora da disciplina Materiais de Construção Mecânica do Departamento de Mecânica e Energia (DME) da UERJ/Resende - RJ. Autora de diversos artigos técnicos publicados em revistas e apresentados em congressos e seminários. Em seu Currículo Lattes os termos mais frequentes na contextualização da produção científica e tecnológica são: corrosão, aço patinável, ferro fundido, tratamento térmico, caracterização microestrutural, aço zincado, tubo de aço e estrutura metálica.

*Dedico este trabalho primeiramente
a Deus, por ser essencial em minha
vida, autor de meu destino.*

*À minha amada família,
Murilo, Thaísa/Mark e Bruno,
em especial aos meus pais,
Joaquim e Florisa,
e aos meus irmãos.*

“In nature we never see anything isolated, but everything in connection with something else which is before it, beside it, under it, and over it.”

Goethe

RESUMO

TRAVASSOS, Sandra de Jesus Barradas. **Estudo da evolução da camada de pátina em chapas de aço patinável ASTM A242 e obras de arte expostas à atmosfera de São Paulo.** 2020. Tese (Doutorado em Ciências) - Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

A corrosão atmosférica é um dos problemas mais recorrentes que provoca a deterioração dos metais. Entretanto, ainda hoje, não é plenamente compreendida devido à complexidade das variáveis que determinam sua evolução. Isso tem levado à proposição de diferentes modelos para explicar seu desenvolvimento. Em 1933, o aço patinável (WS) foi desenvolvido nos Estados Unidos com a marca comercial COR-TEN[®]. É um aço de alta resistência e baixa liga que alia alta resistência mecânica e à corrosão atmosférica. Esse aço, quando exposto a ciclos de molhamento e secagem, desenvolve uma ferrugem protetora com composição química complexa, denominada pátina. Entretanto, são necessários vários anos para esta camada protetora se desenvolver. Neste trabalho, foi investigado o desenvolvimento da pátina WS desde o estágio inicial até sua estabilização na atmosfera da cidade de São Paulo. Foi também estudada a influência sazonal dos parâmetros climáticos e da concentração de poluentes na atmosfera no desenvolvimento da pátina em estágios iniciais de formação, considerando as quatro estações do ano de 2017. A resistência à corrosão do WS com as diferentes camadas de pátina foi investigada por medidas de potencial de circuito aberto (OCP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia no infravermelho, voltametria de micropartículas, difração de raios X, espectroscopia Raman e avaliação de espessuras pelo método de indução magnética foram utilizadas para caracterizar a morfologia, estrutura e composição das pátinas. As técnicas de caracterização também foram utilizadas para avaliar as características de pátinas formadas em esculturas WS expostas na cidade Universitária da USP. Os resultados dos ensaios sazonais mostraram que, embora as composições das pátinas sejam independentes do período de exposição, suas espessuras e a resistência à corrosão do WS dependem fortemente das condições climáticas. Excessos de chuva no verão, bem como os poluentes no inverno, provaram ser deletérios, levando ao desenvolvimento de pátinas mais porosas e não protetoras. Para exposições mais longas, verificou-se que o espessamento da pátina seguiu uma lei bilogarítmica com duas inclinações, sendo mais acentuada para períodos curtos de exposição, caracterizando maior taxa de corrosão. Para exposição de longo prazo, determinou-se baixa taxa de espessamento ($< 2 \mu\text{m}.\text{ano}^{-1}$), sugerindo estabilização da pátina, o que pode ser atribuído ao aumento no teor de goethita, conforme é indicado pelo índice de habilidade protetora (PAI) para a escultura de 24 anos. As medidas de OCP mostraram aumento do potencial com o tempo de exposição, e uma forte correlação com os resultados de EIS. Assim, quanto mais nobre o OCP maior o módulo de impedância. O ajuste dos diagramas com circuito elétrico equivalente (CEE) indicou que o WS protegido com a pátina se comporta como eletrodo poroso com poros rasos (modelo de De Levie), e mostrou, contrariamente ao proposto na literatura, que a camada espessa e porosa de pátina não é detectada pelos ensaios. A partir do ajuste dos diagramas de EIS, o modelo físico para a camada de pátina permite propor que, após longos períodos de exposição, a estabilização da pátina é independente das condições climáticas predominantes nos períodos iniciais de exposição.

Palavras-chave: Aço patinável. Eletrodo poroso. Exposição atmosférica. Efeito sazonal. Goethita.

ABSTRACT

TRAVASSOS, S. J. B. **Evolution of the patina layer on ASTM A242 weathering steel sheets and works of art exposed to the São Paulo atmosphere.** 2020. PhD Thesis (Doctor of Science) - Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Atmospheric corrosion is one of the most recurrent problems that causes the deterioration of metals. However, even currently, due to the complexity of the variables determining its evolution, it is not fully understood. This has led to the proposition of different models to explain its development. In 1933, weathering steel (WS) was developed in the United States under the trademark COR-TEN[®]. It is a high-strength low-alloy steel that combines high mechanical and atmospheric corrosion resistance. This steel, when exposed to wetting and drying cycles, develops a protective rust with a complex chemical composition, called patina. However, it takes several years for this protective layer to develop. In this work, the development of the WS patina from the initial stage until its stabilization in the atmosphere of the city of São Paulo was investigated. The seasonal influence of climatic parameters and pollutants concentration in the atmosphere on the development of patina in early stages of formation was also studied, considering the four seasons in 2017. The corrosion resistance of WS with the different patina layers was investigated in sodium sulfate solution by means of open circuit potential (OCP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements. Scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, immobilized microparticle voltammetry, X-ray diffraction, Raman spectroscopy and thickness evaluation by the magnetic induction method on rough surfaces were used to characterize the morphology, structure and composition of the patinas. The characterization techniques were also used to evaluate the characteristics of patinas formed in WS sculptures exposed at the USP campus. The results of the seasonal tests showed that, although the patina compositions are independent of the exposure period, their thicknesses and the corrosion resistance of WS strongly depend on climatic conditions. Excessive rainfall in the summer, as well as pollutants in the winter, proved to be harmful, leading to the development of more porous and non-protective patinas. For longer exposure times, the thickening of the patina was found to follow a bilogarithmic law with two inclinations, being more accentuated for short exposure periods, characterizing a higher corrosion rate. For long-term exposure, a low thickening rate ($< 2 \mu\text{m}\cdot\text{yr}^{-1}$) was determined, suggesting patina stabilization, which can be attributed to the increase in goethite content, as indicated by the protective ability index (PAI) for the 24-year-old sculpture. OCP measurements showed an increase in potential with time exposure, and a strong correlation with EIS results. Thus, the more noble the OCP, the greater the impedance modulus. The fitting of the EIS diagrams with equivalent electrical circuit (EEC) indicated that the WS protected with the patina behaves as a porous electrode with shallow pores (De Levie model), and showed, contrary to what is proposed in the literature, that the thick and porous patina layer is not detected by the tests. From the fitting of the EIS diagrams, the physical model for the patina layer allows proposing that, after long exposure periods, the stabilization of the patina is independent of the prevailing climatic conditions in the initial exposure periods.

Keywords: Weathering steel. Porous electrode. Atmospheric exposure. Seasons. Goethite.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
1.1 OBJETIVOS	17
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	18
2.1. AÇOS PATINÁVEIS.....	18
2.1.1. Definição.....	18
2.1.2. Tipos de aços patináveis e normas.....	18
2.1.3. Aços estruturais patináveis <i>versus</i> não patináveis.....	19
2.1.4. Desenvolvimento histórico dos aços patináveis no Brasil.....	23
2.1.4.1. Revendo uma história de 50 anos.....	24
2.1.4.2. Marcas registradas no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI).....	25
2.1.4.3. Primeiras obras de aço patinável na construção civil no Brasil.....	25
2.1.5. Aço patinável na arquitetura brasileira.....	26
2.1.6. Aspectos relativos à pátina.....	29
2.1.6.1. Coloração da pátina.....	29
2.1.6.2. Aspecto superficial.....	31
2.1.6.3. Espessuras de pátina.....	31
2.2. PRODUTOS DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA.....	33
2.2.1. Natureza dos produtos de corrosão atmosférica.....	33
2.2.2. Morfologia dos produtos de corrosão atmosférica.....	37
2.3. ESTRUTURAS DA CAMADA DE FERRUGEM.....	39
2.3.1. Estratificação da camada de ferrugem.....	40
2.4. FERRUGEM PROTETORA.....	43
2.4.1. Requisitos para a formação da ferrugem protetora.....	43
2.4.2. Mecanismo de formação da ferrugem protetora.....	45
2.4.3. Avaliação da habilidade protetora da pátina (Índice PAI).....	47
2.5. APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS EM ESTUDO DE CORROSÃO DE AÇOS PATINÁVEIS.....	48
2.5.1. Potencial de Circuito Aberto (OCP)	48
2.5.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	50
2.5.3. Modelo de eletrodo poroso.....	53

2.5.4. Voltametria de Micropartículas Imobilizadas (VIMP).....	57
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	62
3.1. MATERIAIS.....	62
3.1.1. Aço patinável.....	62
3.2. MÉTODOS.....	62
3.2.1. Ensaios de exposição atmosférica.....	62
3.2.2. Caracterização da camada de Pátina.....	65
3.2.3. Ensaios eletroquímicos.....	67
3.2.3.1. Potencial de Circuito Aberto (OCP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	68
3.2.3.2. Voltametria de Micropartículas Imobilizadas (VIMP).....	68
3.2.4. Síntese de óxidos e oxi-hidróxidos de ferro	70
4. RESULTADOS.....	72
4.1. CONDIÇÕES AMBIENTAIS DURANTE O PERÍODO DE EXPOSIÇÃO.....	72
4.2 ENSAIOS DE EXPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA	75
4.2.1 Período de exposição – 3 meses (verão, outono, inverno e primavera)- Ensaios sazonais.....	75
4.2.1.1 Avaliação da cor das pátinas	75
4.2.1.2 Espessuras das pátinas	77
4.2.1.3 Identificação dos produtos de corrosão.....	78
4.2.1.3.1 Análise por Difração de Raios X (DRX)	78
4.2.1.3.2 Análise por espectroscopia Raman.....	80
4.2.1.3.3 Estudo VIMP	81
4.2.1.4 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	84
4.2.1.5 Análise da seção transversal	88
4.2.1.6 Potencial de Circuito Aberto (OCP).....	93
4.2.1.6 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	95
4.2.2 Período de exposição – de 3 meses a 2 anos.....	104
4.2.1.1 Avaliação da cor das pátinas	104
4.2.1.2 Espessuras das pátinas	107
4.2.1.3 Identificação dos Produtos de corrosão	108

4.2.1.3.1 <i>Análise por Difração de Raios X (DRX)</i>	108
4.2.1.3.2 <i>Estudo VIMP</i>	110
4.2.1.4 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	113
4.2.1.5 Análise da seção transversal	117
4.2.1.6 Potencial de Circuito Aberto (OCP)	120
4.2.1.6 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	122
4.2.3 Obras de Arte WS – 16 e 24 anos	127
4.2.3.1 Cor da pátina em obras de arte.....	127
4.2.3.2 Espessuras da camada de pátinas em obras de arte.....	129
4.2.3.3 Identificação dos produtos de corrosão das camadas de pátinas em obras de arte.....	131
4.2.3.4 Caracterização por MEV/EDS da camada de pátina em obras de arte.....	133
5. DISCUSSÃO	138
5.1. Capacidade protetora da camada de pátina	138
5.2. Correlação entre espessura da pátina e capacidade de proteção.....	140
5.3 Correlação entre OCP e o aumento da resistência à corrosão do WS como tempo de exposição à atmosfera.....	144
5.4 Avaliação da capacidade protetora da pátina a partir das medidas de EIS	146
5.5. Efeito dos parâmetros climáticos e poluentes de cada estação do ano sobre o desenvolvimento inicial da camada de pátina.....	149
5.6 Efeito do período inicial de exposição sobre a resistência à corrosão das pátinas e proposição de um modelo para a consolidação da camada.....	151
5.7 Taxonomia para habilidade protetora da pátina WS - <i>RoadMap</i>	153
6. CONCLUSÕES	155
7. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	158
8. LISTA DE PUBLICAÇÕES	159
REFERÊNCIAS	160
APÊNDICE A – ÓXIDOS E OXI-HIDRÓXIDOS SINTETIZADOS EM LABORATÓRIO	173
APÊNDICE B – MORFOLOGIA DA MAGNETITA MINERAL E SINTÉTICA	180
APÊNDICE C – O QUADRADO, CÍRCULO E DISCO FRAGMENTADO	181

1. INTRODUÇÃO

Aços patináveis ou aclimáveis (*weathering steel-WS*), também conhecidos pela marca comercial como aços COR-TEN[®], são aços baixa liga, contendo pequenas adições de cobre, cromo, níquel, fósforo, silício e manganês, e que apresentam propriedades de resistência à corrosão superiores quando comparados aos aços estruturais convencionais (PANOSSIAN, 1993; MURATA, 2011; MORCILLO *et al.*, 2014; PANNONI, 2015). São utilizados em estruturas metálicas sem pintura e expostas às intempéries. Seu uso no Brasil remonta há mais de 50 anos (TRAVASSOS; TOMACHUK; DE MELO, 2016).

O que distingue os aços patináveis dos aços carbono comuns, no que diz respeito à resistência à corrosão, é o fato de que, sob ciclos de molhamento e secagem em atmosferas adequadas, a camada de produtos de corrosão (ferrugem) formada, denominada **pátina**, é aderente e protetora, promovendo a redução da velocidade do ataque corrosivo. Essa camada é muito complexa em sua composição e estrutura, compreendendo estratos com vários tipos de óxidos, oxi-hidróxidos e fases amorfas, e se forma como resultado da interação entre o meio ambiente e o WS.

A pátina WS é caracterizada por sua aparência atraente e habilidade de autorregeneração (*self-healing*) (MORCILLO *et al.*, 2013). Assim, pequenos danos à camada de pátina podem recuperar a aparência original, o que fornece valor adicional para aplicações sem pintura, reduzindo os custos de manutenção e tornando o produto mais ecológico, pois elimina o uso de revestimentos orgânicos. Além de ser um *living material*, a pátina envelhecida tem um valor estético, que é muito apreciado por artistas e arquitetos. Assim, artistas como Richard Serra (EUA), Eduardo Chillida (Espanha), Mauro Staccioli (Itália), Bernar Venet (França), Emanuel Araujo (Brasil) e Amilcar de Castro (Brasil) empregaram WS ou Cor-Ten em várias de suas obras, tornando-o um material muito popular mundialmente.

No Brasil, o WS é produzido por diferentes empresas siderúrgicas sob vários nomes comerciais, e também tem sido utilizado com fins estruturais, como, por exemplo: viaduto Nossa Senhora das Graças (COR-TEN) e viaduto da rodovia Presidente Dutra (NIOCOR), ambos em Volta Redonda-RJ, e Estação Santo Amaro (COS-AR-COR), Sede da Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração - ABM (USI-SAC) e passarela Cidade Jardim (CSN COR) na cidade de São Paulo, além de esculturas arquitetônicas como o Monumento Palas Atena (COS-AR-COR) e a escultura de Ayrton Senna (GERDAU COR), também na

cidade de São Paulo (as designações entre parênteses correspondem a diferentes marcas comerciais de aços patináveis no Brasil) (TRAVASSOS; TOMACHUK; DE MELO, 2016).

De modo interessante, a ArcelorMittal define a pátina WS como *a fine wine, it is enriched by air and enhanced with age* (ARCELORMITTAL EUROPE, 2018). De fato, a natureza da pátina depende das condições ambientais e tempo de exposição. A concentração de oxigênio e a alcalinidade favorecem a formação da **goethita (α -FeOOH)**, fase dita como responsável pela habilidade protetora da pátina, e a proporção desta fase na camada aumenta com o tempo de exposição. Contudo, altas concentrações de poluentes ($\text{SO}_2 > 115 \mu\text{g.m}^{-3}$), presença de cloretos oriundos de aerossóis marinhos ou de qualquer outra fonte, ou mesmo a ocorrência de chuvas ácidas afetam o crescimento da pátina protetora. Esses fenômenos causam acidificação da camada de pátina, sendo responsável pela reativação do processo de corrosão (PANOSSIAN, 1993; SCHWEITZER, 2006; GUERRA *et al.*, 2018). Desta forma, o WS convencional não tem sido recomendado para uso em ambientes marinhos e industriais fortemente agressivos. Contudo, há uma forte controvérsia na literatura sobre o valor máximo de salinidade tolerável para uso de WS sem pintura (DÍAZ *et al.*, 2013).

A goethita está presente na camada de pátina tanto no WS quanto na ferrugem dos aços estruturais comuns. Em geral, os principais produtos formados são: lepidocrocita (γ -FeOOH), goethita (α -FeOOH) e magnetita (Fe_3O_4). Lepidocrocita é formada no estágio inicial da corrosão, e com o tempo de exposição é transformada em goethita (MISAWA; HASHIMOTO; SHIMODAIRA, 1974). De acordo com a literatura (KENNY *et al.*, 1995; ANTUNES; COSTA; FARIA, 2003; OCAMPO, 2005; DE LA FUENTE *et al.*, 2011; DÍAZ *et al.*, 2013; MORCILLO *et al.*, 2014), o que diferencia as propriedades protetoras das camadas de produtos de corrosão formadas nos dois tipos de aços é a sua estrutura. Entretanto, esse aspecto ainda é motivo de muitas investigações e discussões (MORCILLO *et al.*, 2014; ALCÁNTARA *et al.*, 2017), o que dificulta saber qual fase, proporção ou tipo de distribuição dos compostos na camada favorece a proteção contra a corrosão, ou mesmo, qual é a composição ou ponto principal que proporciona ao aço patinável a habilidade de autoproteção (*self-healing*).

A habilidade protetora da pátina tem sido investigada na comunidade científica (YAMASHITA *et al.*, 1994; DILLMANN; MAZAUDIER; HØRLÉ, 2004; KAMIMURA *et al.*, 2006; HARA *et al.*, 2007; ARAMENDIA *et al.*, 2014; KŘIVÝ *et al.*, 2017) e a evolução da discussão tem se dado pelo estudo da **fase amorfa δ -FeOOH** (ferroxita) por Misawa *et al.* (1971), e estudos da **nanoestrutura da goethita (α -FeOOH)** por Yamashita *et al.* (1994), Miyuki *et al.* (1998), Yamashita e Misawa (2000), Konishi *et al.* (2005) e Nagano e

Yamashita (2011), que concluíram que o produto final estável é formado por nanopartículas de **goethita enriquecida de cromo**, formada na **camada mais interna**, que possui uma capacidade de proteção extremamente elevada contra a corrosão atmosférica. Aramendia *et al.* (2014) utilizaram o índice PAI (*Protection ability index* - índice de habilidade protetora) em escultura WS exposta na atmosfera urbana da Espanha e mais recentemente Křivý, Urban, e Kubzová (2016), Křivý *et al.* (2017) e Urban, Křivý e Kubzová (2017) estudaram o desenvolvimento da pátina por medições de espessuras por indução magnética em diferentes pontes WS na República Tcheca. Os autores examinaram a capacidade protetora dessas pátinas e encontraram uma estreita correlação entre a taxa de corrosão determinada por ensaios de perda de massa e a espessura da pátina. Entretanto, algumas perguntas ainda precisam ser respondidas, como, por exemplo:

O que é de fato a ferrugem protetora em aços patináveis?

Como identificar se a ferrugem é protetora?

As propriedades protetoras da ferrugem dependem de suas características iniciais de desenvolvimento?

No contexto brasileiro, a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) é uma das maiores aglomerações urbanas do mundo e concentra diversas estruturas civis e obras de arte em WS. Em uma área como a RMSP, as chuvas são abundantes, especialmente no verão, quando a temperatura aumenta; por outro lado, o período mais seco e mais poluído ocorre no inverno. Seja qual for a estação, São Paulo é conhecida por sua rápida mudança climática, e considerando a amplitude térmica característica da cidade, todas as quatro estações podem ser experimentadas em um único dia. Um importante estudo sobre corrosão atmosférica foi realizado pelo Laboratório de Corrosão e Tratamento de Superfícies do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) do Estado de São Paulo (DE ALMEIDA; PANOSSIAN, 1999), conduzindo ensaios de corrosão atmosférica em diferentes localidades de São Paulo, durante 17 anos (de 1978 a 1996), em onze tipos diferentes de materiais metálicos, incluindo aço-carbono comum, estrutural e WS, contribuindo para a classificação da corrosividade a partir da taxa de corrosão e desempenho dos materiais metálicos. Nas estações de corrosão atmosférica urbana e industrial, a taxa de corrosão dos aços patináveis e estruturais foi menor que a do aço-carbono comum. Mais tarde, Antunes, Costa e Faria (2003) compararam o comportamento de corrosão de aço-carbono e WS expostos a três tipos diferentes de atmosferas na RMSP e caracterizaram os produtos de corrosão formados no estágio inicial de

exposição (1-3 meses). Pannoni (2015) contribuiu com estudos importantes sobre o efeito dos elementos de liga sobre a resistência à corrosão dos aços, resultando em normas e em uma série de publicações técnicas para a indústria siderúrgica brasileira.

No presente estudo, que se iniciou em 2015, as pátinas¹ foram produzidas a partir de ensaios acelerados (TRAVASSOS; TOMACHUK.; DE MELO, 2016a) e em estação de corrosão atmosférica em um período de exposição que variou entre 3 meses e se estendeu a 2 anos. O estudo incluiu, também, duas obras de artes expostas durante 16 anos e 24 anos na cidade universitária USP, agrupando, assim, importantes informações tanto sobre a evolução da resistência à corrosão do WS, como das características e composição de pátinas formadas na atmosfera da cidade de São Paulo.

No estudo, foram utilizadas técnicas eletroquímicas de potencial de circuito aberto (OCP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para maior compreensão da resistência à corrosão em função das condições de exposição, e determinado o índice PAI, medida da habilidade protetora da pátina ao longo de todo o período de exposição. A técnica de voltametria de micropartículas imobilizadas (VIMP) foi introduzida como ferramenta inovadora para ajudar na interpretação dos fenômenos qualitativos na formação de pátinas formadas sobre WS expostos à atmosfera de São Paulo. As morfologias das fases presentes na camada de pátina também foram extensivamente estudadas, com o objetivo de ampliar o conhecimento sobre a composição e características protetoras da pátina. Neste sentido, o conhecimento resultante desta pesquisa torna-se de grande importância sob o ponto de vista científico e tecnológico, uma vez que pode auxiliar no desenvolvimento de novos aços patináveis e sua melhor aplicação no mercado brasileiro.

A Figura 1.1 sumariza esta pesquisa por meio de um modelo esquemático e apresenta alguns dos trabalhos mais relevantes realizados sobre aços patináveis.

¹ Pátina nesta tese se refere à camada de produtos de corrosão formada independente do tempo de exposição, mesmo aquelas que não desenvolveram a sua habilidade protetora.

Figura 1.1- Design da pesquisa

Fonte: (Autor)

Esse trabalho apresenta uma contribuição para o desenvolvimento de aços patináveis no Brasil, que, em 2015, comemorou seu 50º aniversário, atualizando com **novas pesquisas brasileiras**.

Esta tese está estruturada em duas partes:

- A primeira é dedicada ao estudo dos estágios iniciais da corrosão em chapas de WS expostas por até três meses em atmosfera urbana (RMSP), considerando a data inicial de exposição correspondente ao início de cada estação do ano de 2017: verão, outono, inverno e primavera. Esta etapa visa explorar as diferenças sazonais e sua influência na formação da pátina protetora durante exposições mais prolongadas. Os resultados mais relevantes foram publicados no periódico *Eletrochimica Acta* em artigo intitulado *EIS investigation and patina characterization of weathering steel exposed to each of the four seasons in the São Paulo metropolitan area* (TRAVASSOS; TOMACHUK; DE MELO, 2019).

- A segunda etapa está relacionada ao estudo de corrosão a longo prazo. Nesta, foi monitorado extensivamente o comportamento à corrosão de amostras de três meses até dois anos de exposição, considerando o início de exposição o verão de 2016/17. Também foram analisadas duas obras de artes com 16 anos e 24 anos de exposição atmosférica no mesmo site. Estes resultados também foram publicados no periódico *Journal of Material Research*

and Technology, em artigo intitulado *Non-destructive thickness measurement as a tool to evaluate the evolution of patina layer formed on weathering steel exposed to the atmosphere* (TRAVASSOS *et al.*, 2019).

1.1. OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é estudar o comportamento de corrosão e a evolução da camada de pátina formada sobre o aço patinável (*weathering steel*-WS), quando exposto ao intemperismo natural em diversos períodos de exposição atmosférica na RMSP, visando contribuir para a identificação dos produtos de corrosão e do tipo de estrutura da camada que fornece as melhores propriedades de proteção contra a corrosão.

Para atingir o objetivo geral foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar os produtos de corrosão formados durante exposição em atmosfera urbana da cidade de São Paulo, e compreender a relação entre composição-estrutura-habilidade protetora da pátina;
- Monitorar por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) a resistência à corrosão de aço patinável ASTM A242 quando exposto à atmosfera por período de dois anos e com diferentes datas de início de exposição, e correlacionar com a estrutura da camada de pátina e suas propriedades de proteção;
- Caracterizar a microestrutura da pátina e a morfologia das fases presentes em função do período de exposição atmosférica (estações do ano);
- Avançar no estudo de morfologias das fases presentes na pátina, visando contribuir para uma futura classificação geral de morfologias com características protetoras e não protetoras, como também, no entendimento do crescimento e transformações de fases que acontecem na camada de pátina com o tempo de exposição;
- Desenvolver um modelo físico representativo da camada de pátina e que possa ser utilizado na interpretação dos resultados de EIS;
- Desenvolver e validar a metodologia de voltametria de micropartículas imobilizadas (VIMP) para a identificação de produtos de corrosão formados nas amostras de WS expostas na estação de corrosão do IPT/SP;
- Identificar parâmetros de medidas para avaliar a habilidade protetora da pátina WS, utilizando diferentes técnicas e, considerando principalmente medidas *in situ* não destrutivas para monitorar o espessamento da pátina, de modo a buscar uma relação entre espessura da pátina, composição e grau de proteção.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. AÇOS PATINÁVEIS

2.1.1. Definição

A definição de aços patináveis está contida na norma ASTM G101-04: “São aços de baixa liga com teor de carbono inferior a 0,2 %, aos quais são adicionados Cu e Cr, e que podem conter também adições de Si, Ni, P, Mn ou outros elementos de liga para conferir maior resistência à corrosão atmosférica, em um total de 1 % a 5 % em massa de elemento de liga” (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G101-4, 2015, p.1). A adição dos elementos de liga promove aumento na resistência mecânica e, portanto, os aços patináveis são classificados como aços ARBL – alta resistência e baixa liga. Os aços ARBL patináveis são, então, aços estruturais de elevada resistência mecânica e com resistência superior à corrosão atmosférica.

2.1.2. Tipos de aços patináveis e normas

A *American Society for Testing and Materials* (ASTM) tem normatizado diferentes tipos de aços patináveis. A norma ASTM G101-04 contempla as seguintes especificações:

A242/A242M *Specification for High-Strength Low-Alloy Structural Steel;*

A588/A588M *Specification for High-Strength Low-Alloy Structural Steel, up to 50 ksi [345 MPa] Minimum Yield Point, with Atmospheric Corrosion Resistance;*

A606 *Specification for Steel, Sheet and Strip, High-Strength, Low-Alloy, Hot-Rolled and Cold-Rolled, with Improved Atmospheric Corrosion Resistance;*

A709/A709M *Specification for Structural Steel for Bridges;*

A852/A852M *Specification for Quenched and Tempered Low-Alloy Structural Steel Plate with 70 ksi [485 MPa] Minimum Yield Strength to 4 in. [100 mm] Thick;*

A871/A871M *Specification for High-Strength Low-Alloy Structural Steel Plate with Atmospheric Corrosion Resistance.*

Os aços patináveis mais comercializados no Brasil são do tipo ASTM A242 e ASTM A588B. As Tabelas 2.1 e 2.2 apresentam, respectivamente, as composições químicas e as propriedades mecânicas desses dois aços (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2018; AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2019).

Tabela 2.1- Composição química (%) dos aços patináveis ASTM A 242 e ASTM A 588.

ASTM	C Max	Mn Max	Si	P Max	S Max	Cu Min	Ni Max	Cr	V
A242	0,15	1,00	-	0,15	0,05	0,20	-	-	-
A588	0,20	0,75-1,35	0,15-0,50	0,04	0,05	0,20-0,40	0,50	0,40-0,70	0,01-0,10

Fonte: (adaptado ASTM A242, 2018; ASTM A588, 2019)

Tabela 2.2- Propriedades mecânicas dos aços patináveis ASTM A 242 e ASTM A 588.

Propriedades Mecânicas	ASTM A242 Bitola até 20 mm	ASTM A588 Bitola até 100 mm
Resistência à tração (MPa)	480	485
Limite de escoamento (MPa)	345	345
Alongamento em 50 mm (%)	21	21

Fonte: (adaptado ASTM A242, 2018 e ASTM A588, 2019)

No Brasil, os aços patináveis são especificados segundo as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT): ABNT NBR 5008, ABNT NBR 5920, ABNT NBR 5921 e ABNT NBR 7007.

2.1.3. Aços estruturais patináveis *versus* não patináveis

As principais propriedades exigidas de um aço de baixa liga e de alta resistência para aplicações estruturais são: resistência mecânica, tenacidade, resistência à fadiga, conformabilidade, soldabilidade e resistência à corrosão. Os mecanismos existentes para elevar a resistência mecânica implicam, em geral, na degradação de outras propriedades. Por exemplo, o aumento do teor de carbono, o modo mais simples e barato de melhorar esta propriedade nos aços, implica em decréscimo simultâneo da tenacidade, soldabilidade e usinabilidade. De acordo com a aplicação específica, as normas de aços patináveis (ASTM A242 e A588) e de aço não patinável (ASTM A36) prescrevem, basicamente, composição química (% C, % Mn, % P, % S, % Si e % Cu) e propriedades mecânicas (limite de

escoamento e de resistência e alongamento) dos aços, não trazem, por exemplo, requisitos de tenacidade, como ensaio Charpy. Deste modo, o produtor do aço não se obriga a atender esse requisito. Entretanto, há um item nas normas, denominado Requisitos Suplementares, que informa sobre a possibilidade de fornecimento desses aços com propriedades específicas de tenacidade, que são acordadas entre comprador e produtor no momento de compra. Tratam-se de características especiais que não estão prescritas nas normas, e implicarão em um acréscimo no preço do produto (GERDAU, 2013).

O aço patinável apresenta menor teor de carbono e maior resistência mecânica que o aço estrutural comum (ASTM A36). A Tabela 2.3 relaciona a composição química e propriedades mecânicas de um aço-carbono de média resistência mecânica (**ASTM A36**), e de um aço de baixa liga e alta resistência mecânica resistente à corrosão atmosférica (**ASTM A242**). A comparação é feita com o aço ASTM A36 por ser o aço estrutural mais comercializado na construção civil.

Tabela 2.3 - Composição química e propriedades mecânicas dos aços ASTM A36 e ASTM A242 válidas para espessuras de até 20 mm.

Parâmetro	ASTM A36	ASTM A242
C, max. (%)	0,25	0,15
Mn, max. (%)		1,00
P, max. (%)	0,04	0,15
S, max. (%)	0,05	0,05
Si, max. (%)	0,40	
Cu, min. (%)	0,20 ^a	0,20
Limite de resistência (MPa)	400-550	480
Limite de escoamento, min. (MPa)	250	345
Alongamento em 50 mm, min. (%)	23	21

... não há exigência

^a Teor mínimo de cobre quando for especificado

Fonte: (adaptado ASTM A36, 2019 e ASTM A242, 2018)

Os aços estruturais, com exceção dos patináveis, apresentam resistência à corrosão similar e, quando submetidos à exposição atmosférica, precisam ser protegidos por um sistema de revestimento. Na Figura 2.1, observa-se um melhor comportamento dos aços patináveis em relação à resistência à corrosão, na condição natural, isto é, sem pintura, o qual se torna tanto mais evidente quanto maior o tempo de exposição. Por sua vez, a Figura 2.2

mostra dois espécimes de aço laminados a quente, um ASTM A36 e um ASTM A242, expostos por 48 meses em atmosfera industrial de Cubatão - SP. As amostras foram jateadas com granalha de aço (padrão Sa 3) e pintadas com tinta epóximastic (300 μm de espessura), após a secagem da tinta, foi feito o entalhe e subsequente exposição atmosférica. Observa-se que o aço-carbono comum produziu grande volume de produtos de corrosão e danificou a pintura, contrariamente ao aço patinável, cuja corrosão ficou circunscrita à região do corte (PANNONI, 2015).

Figura 2.1 – Ensaio de perda de massa de um aço-carbono estrutural comum (ASTM A36) e de um aço estrutural patinável (ASTM A242) expostos em atmosfera industrial, urbana, rural e marinha por 10 anos.

Fonte: (PANNONI, 2015)

Figura 2.2 - Aspecto de um aço-carbono estrutural comum (ASTM A36) e de um aço estrutural patinável (ASTM A242), pintados com tinta epóxi (300 µm de espessura) e expostos à atmosfera industrial na cidade de Cubatão/SP por quatro anos.

Fonte: (PANNONI, 2015)

O efeito dos elementos de liga na resistência à corrosão atmosférica do WS foi determinado em diversos estudos (PANOSSIAN, 1993; MORCILLO *et al.*, 2014). Os estudos demonstram efeitos benéficos para o Cu, P e Cr, e pequenas contribuições do Ni, Si e Al. A literatura reporta que a adição de 0,2- 0,3% de Cu aumenta a resistência à corrosão atmosférica do WS por um fator de ~ 2 , e que aços patináveis com 0,5% Cr em adição ao Cu melhoram a resistência à corrosão por outro fator de ~ 2 (PANNONI, 2015).

O efeito benéfico do Cu como elemento de liga nos aços expostos à atmosfera, especialmente quando o aço contém enxofre como impureza, tem sido atribuído ao fato deste elemento se combinar com o S, anulando efeito deletério do S, ao evitar a formação de FeS, que pode gerar H_2S , produto altamente indesejável sob o ponto de vista de resistência à corrosão. A presença de Cu levaria à formação de sulfetos de cobre (ao invés do sulfeto de ferro), compostos muito insolúveis e que requerem um pH muito baixo para a geração de H_2S . Contudo, essa teoria foi questionada por Horton (1965) porque o Mn, que também faz parte da composição de qualquer aço, tem uma afinidade termodinâmica mais alta pelo enxofre do que o cobre. De fato, o Mn é adicionado durante a fabricação do aço para evitar a formação de FeS, que possui ponto de fusão de $981^\circ C$, e que pode fundir durante o processo de laminação à quente do aço. Em seu lugar, o MnS, com ponto de fusão mais alto, é formado (MORCILLO *et al.*, 2014).

Diferentes pesquisadores têm atribuído o efeito inibitório do cobre às modificações que ele gera na estrutura e nas propriedades da camada de pátina, associando a diminuição da taxa de corrosão ao aumento da densidade da ferrugem e, portanto, um maior efeito de barreira. Segundo Copson (1945), o produto de corrosão do aço-carbono em uma atmosfera industrial é

o sulfato de ferro básico $[\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3.\text{H}_2\text{O}]$, devido à interação do ferro com o SO_2 na atmosfera. A adição de cobre gera uma alteração nas características da ferrugem, favorecendo a formação de complexos de cobre básicos e insolúveis $[(\text{Cu}[(\text{OH})_2\text{Cu}]_2)\text{SO}_4]$. Estes atuam obstruindo os poros da ferrugem, aumentando assim a resistência à corrosão.

Destaques-se que, , as composições atuais de WS apresentam baixo P ($< 0,04\%$) e baixo S ($< 0,05\%$), pois o P causa fragilização a frio, e o S causa fragilização a quente no aço. Adições de P ao aço é prejudicial devido a formação de fosfeto de ferro (OCAMPO, 2005).

A contribuição do cromo é de fato a melhor compreendida de todos os elementos de liga. O efeito do cromo na corrosão atmosférica dos aços patináveis é descrito por Yamashita *et al.* pelo enriquecimento de cromo na camada interna dos produtos de corrosão, densamente compactada. Yamashita *et al.* estabeleceram em 1994 o mecanismo de formação de ferrugem protetora mais aceito pela comunidade científica, e que será apresentado posteriormente nesta revisão (YAMASHITA *et al.*, 1994).

2.1.4. Desenvolvimento histórico dos aços patináveis no Brasil

Os aços patináveis foram desenvolvidos originalmente nos Estados Unidos pela U.S. Steel em 1933, e receberam a denominação de COR-TEN[®] como abreviação de resistência à corrosão (*CORrosion resistance*) e resistência à tração (*TENsile strength*). Uma completa revisão do desenvolvimento dos aços patináveis nos Estados Unidos é encontrada em vários artigos de literatura (MORCILLO *et al.*, 2014; PANNONI, 2015).

Desde seu desenvolvimento e comercialização inicial nos Estados Unidos da América, a utilização dos aços patináveis foi se espalhando pelo mundo, como Japão, Reino Unido, Alemanha, Bélgica, Itália, Suécia e Brasil, onde existem diferentes condições atmosféricas. Leonardos e Souza (1972) reportam as seguintes indústrias siderúrgicas que foram licenciadas pela U.S. Steel para a produção do aço COR-TEN[®] fora dos Estados Unidos: Nippon Steel; British Steel Corporation; Thyssen Niederrhein; Italsider; S.A. Cockerill – Ougree – Providence et Esperance – Longdoz; Stora Kopparberg; Wender-Siderlor; e Cia. Siderúrgica Nacional. O aço COR-TEN[®] chegou ao Brasil em 1966, e, portanto, marca uma história de mais de 50 anos no mercado brasileiro.

No Brasil, os aços patináveis foram desenvolvidos paralelamente aos aços ARBL, microligados ao V, Ti, Nb e Mo. Em 1986, Bordignon *et al.* (1986) apresentaram o

desenvolvimento do aço patinável no Brasil junto com a expansão da indústria do aço no País. Em 2015, a história científica é apresentada em artigo do autor (TRAVASSOS; TOMACHUK; DE MELO, 2016b).

2.1.4.1.Revendo uma história de 50 anos

Os principais marcos no desenvolvimento do aço patinável no Brasil são apresentados a seguir (BORDIGNON *et al.*, 1986).

- Em 1964, o Centro de Pesquisa da Companhia Siderúrgica Nacional – CSN conduz a primeira pesquisa de aço microligado no Brasil;
- Em 1966, a CSN recebe assistência técnica da United States Steel, como consequência de acordo de licença estabelecido para produzir no Brasil o aço COR-TEN®– aço patinável ligado ao vanádio. No mesmo ano, a Usiminas inicia a produção de aços microligados na área de chapas grossas e estabelece acordo de assistência técnica com o Japão (Yawata Iron and Steel Co.), com a produção de três aços ARBL microligados: SAR-50, SAR-55 e SAC-50 (aço ARBL patinável microligado ao Ti e equivalente ao YAW-TEN-50 da Yawata);
- Em 1968, a CSN desenvolve quatro tipos de aços microligados ao nióbio - NIOB-AR;
- Em 1973, a CSN conduz estudos econômicos para a substituição do vanádio pelo nióbio;
- Em 1976, a CSN inicia a produção comercial do aço NIOCOR no Brasil, registrando logo a seguir a sua marca no Instituto Nacional da Propriedade Industrial - INPI.

Atualmente, os aços patináveis para uso estrutural estão totalmente integrados no mercado brasileiro, e são produzidos pelas usinas siderúrgicas instaladas em território nacional. Estes incluem as marcas comerciais: COR 400 Gerdau, COR A588 Gerdau, COS-AR-COR 400 e COS-AR-COR 500, CSN COR420, CSN COR 480 e CSN COR 500, CST COR 400 e CST COR 500, USI-SAC-300 e USI-SAC-350, VMB 250cor, VMB 300cor e VMB 350cor, (adaptado de (CBCA- CENTRO BRASILEIRO DA CONSTRUÇÃO EM AÇO, 2014)).

2.1.4.2. Marcas registradas no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI)

A evolução da tecnologia de aços patináveis no Brasil pode ser acompanhada na Tabela 2.3 pelos registros de marcas e patentes no INPI. A *United States Steel Corporation*, detentora da tecnologia do aço COR-TEN[®], mantém desde 1954 a sua marca ativa no Brasil. Em 1977, a CSN registra a marca NIOCOR, seguida pelo COS-AR-COR da Cosipa, em 1983, e USI-SAC-50 da Usiminas, em 1990.

Como evidenciado na Tabela 2.4, o registro da marca COS-AR-COR encontra-se ativo no INPI. O NIOCOR foi substituído pelo CSN COR 400 e CSN COR 500, e o USI-SAC-50 pela nova família de USI SAC baixo teor de cobre (USI SAC 300 e USI SAC 350). COR-TEN AZP é a nova marca da *U. S. Steel Corporation*, chapa de aço pré-pintada com a aparência de ferrugem do COR-TEN[®].

Tabela 2.4 - Marcas Registradas para os aços patináveis no INPI.

Prioridade	Marca	Situação	Titular	Classe
07/05/1954	COR-TEN	Registro	UNITED STATES STEEL CORPORATION	06:20
06/01/1977	NIOCOR	Extinto	COMPANHIA SIDERÚRGICA NACIONAL	06:20
10/11/1983	COS-AR-COR	Registro	COMPANHIA SIDERURGICA PAULISTA - COSIPA	06:10
27/11/1990	USI-SAC-50	Extinto	USINAS SIDERURGICAS DE MINAS GERAIS SA USIMINAS	06:20
17/08/2006	COR-TEN AZP	Registro	UNITED STATES STEEL CORPORATION	NCL(8) 06

Fonte: (INPI, 2016)

2.1.4.3. Primeiras obras de aço patinável na construção civil no Brasil

A construção em aço no Brasil foi impulsionada pela criação da Fábrica de Estruturas Metálicas (FEM) da Companhia Siderúrgica Nacional na década de 50. A FEM executou várias obras em todo o território nacional até seu fechamento em 1998. Bellei (2009) relata o uso do aço COR-TEN[®] pela primeira vez, em 1966, no viaduto Nossa Senhora das Graças em Volta Redonda, RJ, sobre a Rede Ferroviária Federal (Fig. 2.3), com área de 3.780 m², pesando 667 t, com vãos de 30 m. Posteriormente, entre 1973 e 1978, veio a construção do elevado da perimetral na cidade do Rio de Janeiro, hoje demolido, e ainda, em 1979, o viaduto do km 95 da Rodovia Presidente Dutra em Volta Redonda, executado em aço NIOCOR (PINHO, 2013). Outras obras executadas pela FEM em aço patinável são encontradas no livro “Edificações em Aço do Brasil” de Luís Andrade Dias, como a sede da

Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração – ABM (USI-SAC-50) e a Estação Santo Amaro, antigo Largo 13 (COS-AR-COR 500) em São Paulo (DE MATTOS DIAS, 1993).

Figura 2.3 – Exemplos de obras brasileiras em aço patinável. Viaduto Nossa Senhora das Graças, VR/RJ (a), Elevado da Perimetral RJ/RJ (b), Viaduto de acesso a Volta Redonda/RJ (c), Sede da ABM, SP (d) e Estação Santo Amaro, SP (e).

Fonte: (Autor, 2016) (a); (AECWEB, 2015) (b); (PINHO, 2013) (c) (DE MATTOS DIAS, 1993) (d); e (WIKIMEDIA, n.d.) (e)

2.1.5. Aço patinável na arquitetura brasileira

No Brasil, os aços patináveis têm grande aceitação entre os arquitetos, e, por isso, têm sido usados em esculturas expostas ao ar livre e em fachadas externas de edifícios. A Figura 2.4 ilustra uma escultura em aço Niocor na sede da associação dos engenheiros de Volta Redonda, RJ. Como outros exemplos, podem-se ainda citar o monumento comemorativo ao centenário da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (1893-1993), da artista plástica Denise Milan e do engenheiro Ari Rodrigo, “Palas Atenas”, e a escultura “O Quadrado, o Círculo e o Disco fragmentado” do artista Emanuel Araújo, pertencente ao acervo do MAC/USP (Figuras 2.5 e 2.6, respectivamente).

Figura 2.4 – Escultura em aço NIOCOR, Volta Redonda, RJ

Fonte: (BORDIGNON *et al.*, 1980, p. 689)

Figura 2.5 – Palas Atenas - Monumento ao Politécnico, POLI/USP, São Paulo, SP

Fonte: (Autor)

Figura 2.6: O Quadrado, o Círculo e o Disco fragmentado, Cidade Universitária, SP

Fonte: (Autor)

O “Monumento ao Migrante Nordestino” exposto no Largo da Concórdia, Brás, SP, é uma obra do artista plástico Marcos Cartum, feita em aço patinável. Pesa mais de 20 t e assemelha-se ao chapéu de couro usado pelos tropeiros no Nordeste (Figura 2.7). A obra foi uma iniciativa do Memorial do Imigrante e inaugurada em dezembro de 2010 (WIKIPEDIA, 2019).

Figura 2.7 - Monumento ao Migrante Nordestino , Largo da Concórdia , São Paulo, SP.

Fonte: (WIKIPEDIA, 2019)

Em 2016, a empresa Gerdau marca a sua entrada no mercado de chapas grossas, com 11 esculturas em aço patinável COR A588 em homenagem ao piloto Ayrton Senna assinadas pelo artista plástico Rafael Sanches, um projeto motivado pelos 25 anos da conquista do tricampeonato pelo piloto (Figura 2.8). As estátuas foram expostas em vários pontos turísticos de São Paulo, nos Aeroportos de Congonhas, Cumbica e Viracopos, na sede da FIESP, no Esporte Clube Pinheiros, nos Shoppings Anália Franco, Eldorado e Morumbi, no Colégio Rio Branco, em que Senna foi aluno, na sede do Twitter, em São Paulo, na loja C&C – Casa e Construção (Av. Dr. Chucri Zaidan, 230, Brooklin) e na Avenida Interlagos, em frente ao Autódromo. O projeto teve também a edição de um livro: “Ayrton Senna, um herói moldado de alma, coração e aço!”. A obra reúne os bastidores da confecção de cada uma das esculturas, desde o seu escopo e textos que retratam os temas de cada uma delas. Os exemplares trazem miniaturas das esculturas expostas (BRASIL ALEMANHA NEWS, 2016).

Figura 2.8 - Escultura de Ayrton Senna no Autódromo de Interlagos, São Paulo

Fonte: (USINAGEM BRASIL, 2016)

2.1.6. Aspectos relativos à pátina

O aço patinável, quando exposto à atmosfera, desenvolve uma camada de óxidos com aspecto de ferrugem. O que distingue este aço dos aços-carbono comuns é o fato de que, sob determinadas condições de exposição, que consistem em ciclos de molhamento e secagem em atmosferas adequadas, esta camada, denominada pátina, pode se tornar aderente e protetora, promovendo a redução da velocidade de corrosão com o tempo de exposição, como evidenciado na Figura 2.1 (PANNONI, 2015). A pátina confere ainda aparência atraente, e apresenta capacidade de autoproteção (*self-healing*) (MORCILLO *et al.*, 2013). Esta última propriedade, também chamada por alguns autores de “Ferrugem que Protege” (PANNONI; WOLYNEC, 1989) e denominada pela *Nippon Steel Corporation* em *Nippon Steel News* (2010) como “*rust cure rust*”, permite que os aços patináveis possam ser utilizados sem aplicação de qualquer revestimento protetor de pintura antiferrugem, zinco ou alumínio, principalmente em áreas urbanas e rurais. De modo bem interessante, a ArcelorMittal define a pátina WS como *a fine wine, it is enriched by air and enhanced with age* (ARCELORMITTAL EUROPE, 2018).

2.1.6.1. Coloração da pátina

Poucos são os artigos disponíveis na literatura que descrevem esta característica tão importante do aço patinável, que é a cor da pátina e sua evolução. Em geral, essa informação consta nos catálogos dos fabricantes de aços patináveis (NIPPON STEEL; SUMITOMO

METAL, 2014) e em *sites* institucionais de construção metálica (CBCA- CENTRO BRASILEIRO DA CONSTRUÇÃO EM AÇO, 2014; BSCA-STEEL FOR LIFE-C SI, 2018) como propriedades estéticas oferecidas pela aplicação deste aço em obras de arte (estruturas e monumentos). Nessa literatura técnica, consta que os aços patináveis, quando expostos à atmosfera, desenvolvem inicialmente uma pátina de cor **amarelo-laranja**, que evolui gradualmente para a cor **marrom**. O tempo para o desenvolvimento natural desta camada varia em função da atmosfera local, levando cerca de dois a três anos, e é seguido de mudança gradual da cor marrom para um **marrom escuro** estável que se torna cada vez mais intenso. Essa sequência é evidenciada na Figura 2.9 para corpos de provas expostos à atmosfera (NIPPON STEEL; SUMITOMO METAL, 2014) e na Figura 2.10 para um monumento exposto na cidade de Hokaido (Japão) (NIPPON STEEL; SUMITOMO METAL, 2014).

Figura 2.9 - Evolução da cor da pátina com o tempo em corpos de prova de aços patináveis.

Fonte: (NIPPON STEEL; SUMITOMO METAL, 2014)

Figura 2.10 - Evolução da cor da pátina com o tempo em obra de arte - Memorial de 100 anos de Hokaido, no Japão.

Fonte: (NIPPON STEEL; SUMITOMO METAL, 2014)

Além do tempo de exposição, a coloração da pátina pode variar com o tipo de aço patinável. Diaz (2012) e Cano (2013) observaram pátinas mais escuras, indicando maior resistência à corrosão, conforme aumentava o teor de níquel na composição do aço patinável.

A velocidade com que a pátina se forma e com a qual a cor característica se desenvolve dependem principalmente do ambiente e das condições de exposição. Sabe-se que o teor de SO₂ presente na atmosfera influi fortemente na formação da pátina. Assim, aços patináveis convencionais não apresentam resistência à corrosão em atmosferas com elevada concentração de SO₂, e, de acordo com Pannoni (2015), o aço patinável não deve ser utilizado sem pintura ou outra proteção quando a concentração de SO₂ na atmosfera for superior a 250 µg/m³. Por outro lado, em uma atmosfera industrial (contaminada com compostos de enxofre), o processo de amadurecimento da cor será mais rápido e a cor final mais escura do que em um ambiente rural (BSCA-STEEL FOR LIFE-CSI, 2018).

2.1.6.2.Aspecto superficial

Em condições adequadas de exposição os aços patináveis desenvolvem uma pátina protetora de granulação fina. Entretanto, de acordo com o ambiente de exposição, o aspecto superficial pode sofrer variações. Díaz (2012) e Cano (2013) estudaram diversos tipos de aços patináveis em diferentes tipos de atmosferas, onde as diferenças de granulação da superfície foram observadas nas camadas de ferrugem formadas. Pátinas com superfícies mais lisas (aparência mais homogênea e granulação mais fina) foram encontradas em ambientes rurais, urbanos e industriais moderados, enquanto superfícies mais ásperas com aparência mais heterogênea e uma granulação mais grosseira foram observadas em ambientes marinhos .

2.1.6.3.Espessuras de pátina

A espessura da camada de pátina aumenta com o tempo de exposição e agressividade atmosférica. Resultados publicados por Morcillo *et al.* (2019) mostram que existe uma relação direta entre a espessura da camada da pátina e a taxa de corrosão do substrato (Fig. 2.11) (MORCILLO *et al.*, 2019a). A pátina é usualmente mais fina em aços expostos em meio rural e mais espessa em ambientes marinhos, mais agressivos (CANO *et al.*, 2014a).

Figura 2.11 - Taxa de corrosão do aço *versus* espessura da pátina para WS exposto durante dois anos em atmosferas de diferentes agressividades.

Fonte: (MORCILLO *et al.*, 2019a)

Espessuras de pátina sobre elementos estruturais

O WS tem sido adotado mundialmente em pontes de aço devido à sua baixa manutenção. A maior parte das pontes dos EUA e Japão utilizam esse aço. No Japão quase 75 % da demanda de WS é para uso em pontes, números que figuram em recente artigo de revisão de Morcillo *et al* (2019b). As pontes WS sem pintura são adequadas para uso na maioria dos ambientes. No entanto, existem certos ambientes que podem levar a problemas de durabilidade. Por exemplo, a superfície dos elementos estruturais quando em contato com névoa salina, sal de degelo usado em rodovias, poluição ou mesmo em condições de “*tunnel-like*”, não forma uma camada de pátina protetora.

Para assegurar a durabilidade estrutural por longo prazo, limpeza e inspeção periódica são realizadas dentro de um programa de manutenção assegurado pelos órgãos de governo. Inspeção visual deve ser executada por inspetores experientes pelo menos a cada 2 anos, e a taxa de corrosão deve ser monitorada a cada 6 anos por medida de espessura do aço remanescente em pontos críticos identificados na estrutura (BSCA-STEEL FOR LIFE-CSI, 2018). As medidas de espessuras do aço são feitas utilizando um equipamento de ultrassom portátil que não danifique a pátina protetora. Os instrumentos típicos são pequenos, leves, operados por bateria e possuem um display digital. As determinações de espessuras da pátina são geralmente feitas usando um medidor de camada eletromagnético.

Křivý, Urban e Kubzová (2016) determinaram pelo método de indução magnética as espessuras de pátinas formadas sobre diferentes superfícies de pontes WS com diferentes

tempos de exposição na República Checa e obtiveram valores entre 82µm e 146 µm para 34 anos de exposição conforme o elemento estrutural investigado. Do ponto de vista prático e conforme recomendações do *Guidelines for the Use of Weathering Steel in Bridges* (ALBRECHT *et al.*, 1989), a espessura máxima da pátina não deve exceder 400 µm, valor limite para um desenvolvimento favorável da camada protetora para pontes com longa exposição. Este valor é compartilhado pelo *Japan Iron and Steel Federation (JISF) and Japan Association of Steel Bridge Construction (JASBC)* (2002) conforme citado por (MORCILLO *et al.*, 2019b), e por outros autores japoneses (KIHIRA *et al.*, 2005; KIHIRA; KIMURA, 2011), presumindo-se, portanto, que representa um comportamento aceitável e que não exige nenhuma ação adicional. Contudo, a espessura da camada da pátina não é uniforme, consistindo em regiões finas e grossas. Segundo Asami e Kikuchi (2003), a pátina protetora corresponde às regiões de espessuras menores, que não excedem 50 µm.

2.2. PRODUTOS DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA

Conforme já mencionado, a resistência superior à corrosão atmosférica exibida pelos aços patináveis deve-se à formação progressiva de uma camada de produtos de corrosão compacta e aderente (pátina) que diminui de modo efetivo o acesso de espécies agressivas à superfície do metal (MORCILLO *et al.*, 2011). Os produtos de corrosão do ferro e suas ligas, conhecidos como ferrugem, compreendem vários tipos de óxidos, óxidos hidratados e oxi-hidróxidos de cores variadas, variando do alaranjado ao marrom escuro, dependendo do tempo de exposição. Eles podem ser amorfos ou cristalinos, sendo os primeiros mais compactos que os últimos, diminuindo assim a porosidade da camada de ferrugem (MORCILLO *et al.*, 2014) e podem ter origem a partir do próprio substrato (produtos endógenos) ou a partir da atmosfera (produtos exógenos).

2.2.1. Natureza dos produtos de corrosão atmosférica

De acordo com Cornel e Schwermann (2003), existem 16 tipos de óxidos, óxidos hidratados, hidróxidos e oxi-hidróxidos de ferro (Tabela 2.5), dos quais cinco são polimorfos do FeOOH e quatro do Fe₂O₃. Outras características destes compostos incluem a baixa solubilidade (alta estabilidade) dos óxidos com Fe³⁺ e suas cores brilhantes. Destes óxidos e oxi-hidróxidos, os mais encontrados na camada de ferrugem do aço patinável e aço comum são: lepidocrocita, goethita, magnetita, maghemita, akaganeita, ferroxita, ferrihidrita e

hematita (ANTUNES; COSTA; FARIA, 2003; OCAMPO, 2005; DE LA FUENTE *et al.*, 2011; MORCILLO *et al.*, 2015a).

Tabela 2.5 - Óxidos e oxi-hidróxidos de ferro.

Oxi-hidróxidos e hidróxidos	Óxidos
Goethita α -FeOOH	Hematita α -Fe ₂ O ₃
Lepidocrocita γ -FeOOH	Magnetita Fe ₃ O ₄
Akaganeita β -FeOOH	Maghemita γ -Fe ₂ O ₃
Schwertmannita Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) ₇ (SO ₄) _Z .n H ₂ O	β -Fe ₂ O ₃
δ -FeOOH	ϵ -Fe ₂ O ₃
Ferroxita δ' -FeOOH	Wüstita FeO
HP FeOOH - alta pressão	
Ferrihidrita Fe ₅ HO ₈ .4H ₂ O	
Bernalita Fe(OH) ₃	
Fe(OH) ₂	

Fonte: (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003)

De acordo com Cornell e Schwermann (2003), cada óxido possui uma cor típica, tornando possível sua identificação a olho desarmado. As cores básicas dos óxidos e oxi-hidróxidos de ferro presentes mais frequentemente na camada de ferrugem formada sobre o aço patinável e sobre o aço comum são apresentadas na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Óxidos e oxi-hidróxidos presentes mais frequentemente na camada de ferrugem do aço patinável e do aço comum e suas cores.

Goethita α -FeOOH	Lepidocrocita γ -FeOOH	Akaganeita β -FeOOH	Hematita α -Fe ₂ O ₃	Ferroxita δ' -FeOOH	Ferrihidrita Fe ₅ HO ₈ .4H ₂ O	Maghemita γ -Fe ₂ O ₃	Magnetita Fe ₃ O ₄
Amarelo castanho	Laranja	Amarelo castanho	Vermelha	Marrom avermelhada escura	Marrom avermelhada escura	Vermelho marrom acastanhada	Preta

Fonte: (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003, p.144)

Schwermann e Cornell (2008) relatam que as variações nos tamanhos e na morfologia das partículas, assim como substituição com cátions, podem provocar variações nas cores dos óxidos de ferro. Por exemplo, agregados cristalinos de goethita e hematita podem aparecer de cor marrom escura ou preta, cristais de goethita e akaganeita de 0,3 μ m a 1 μ m são amarelos e tornam-se mais escuros com a diminuição do tamanho das partículas, enquanto a hematita

vermelha pode ser convertida a hematita púrpura pelo aumento do tamanho e com aquecimento acima de 800 °C. Entretanto, mesmo havendo essas variações de cores, é possível afirmar com certeza que não há hematita amarela e nem goethita vermelha (SCHWERTMANN; CORNELL, 2008).

A natureza dos produtos de corrosão é fortemente afetada pelas condições e tempo de exposição. De fato, alguns produtos de corrosão sempre são detectados em um determinado tipo de atmosfera. Em relação ao tempo de exposição, De La Fuente *et al.* (2011) reportam que o fator tempo somente altera as proporções dos constituintes, ou no máximo, o aparecimento ou desaparecimento de produtos de menores proporções. Esses autores lembram que os produtos de corrosão reportados na literatura variam amplamente em função das diferenças nas condições de exposição, técnicas de identificação e interpretação de dados. Nos próximos parágrafos, são apresentados os produtos de corrosão que podem estar presentes na ferrugem de acordo com o tipo de atmosfera.

Em atmosferas rurais, Almeida e Panossian (1999) e Kenny *et al.* (1995) verificaram que a lepidocrocita (γ -FeOOH) e a goethita (α -FeOOH) são os produtos de corrosão formados, tanto em aços patináveis como em aços estruturais comuns, após períodos de exposição de um e quatro anos, respectivamente. Kenny *et al.* (1995) também identificaram esses mesmos produtos após quatro anos de exposição de aço patinável e aço-carbono em atmosfera urbana.

Em atmosferas em que o eletrólito contém cloretos, como as marinhas, além da lepidocrocita e goethita, se forma a akaganeita (β -FeOOH), como confirmado por vários autores (MISAWA *et al.*, 1974; SINGH *et al.*, 1985; MORCILLO *et al.*, 2015b). Kenny *et al.* (1995) observaram que corpos de prova de aço-carbono e de aço patinável expostos em estações de corrosão localizadas na cidade de Arraial do Cabo no Rio de Janeiro, Brasil, as quais possuem teores muito elevados de íons cloretos, apresentaram akaganeita. Essa é uma fase instável que se transforma em goethita com o tempo. Assim, apenas os produtos de corrosão analisados imediatamente após a sua retirada apresentaram akaganeita (KENNY *et al.*, 1995).

A magnetita também está presente na camada de ferrugem formada em atmosfera marinha e se forma por oxidação do $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou de espécies intermediárias como a ferrugem verde (SINGH *et al.*, 1985), sendo encontrada na camada interna. Em contato com a superfície do aço (interface metal/óxido) a akaganeita também pode se transformar gradualmente em magnetita (DE LA FUENTE *et al.*, 2011).

Em atmosferas urbanas e industriais, é comum encontrar como produtos de corrosão a lepidocrocita, a goethita e a magnetita, ocasionalmente é encontrada a maghemita hidratada ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$). Antunes, Costa e Faria (2003), estudando as diferentes atmosferas em São Paulo, identificaram por Difração de Raios X (DRX), a presença de maghemita hidratada ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) e hematita (Fe_2O_3), assim como a lepidocrocita, goethita, magnetita e akaganeita. A maghemita foi encontrada em todos os sítios e a hematita foi somente observada na atmosfera industrial de Cubatão. Esses autores relatam que os difratogramas da maghemita e magnetita são muito similares, por isso é difícil saber se ambas as fases ou somente uma delas está presente na camada de ferrugem.

Pesquisadores reportam a presença de ferroxita ($\delta\text{-FeOOH}$) ou fase amorfa encontradas entre os produtos de corrosão formados em diversos tipos de atmosfera (MISAWA *et al.*, 1974; RAMAN *et al.*, 1987; KENNY *et al.*, 1995; OCAMPO, 2005). Por sua vez, a ferrihidrita é pouco reportada na literatura. Raman *et al.* (1987), em estudo de camada de ferrugem em pontes de aço patinável ASTM A588, relatam a presença de ferrihidrita (traços) na sua forma altamente amorfa. A ferroxita e a ferrihidrita, como referenciadas na literatura, são fases de pouca ordem estrutural (MISAWA *et al.*, 1971; CORNELL; SCHWERTMANN, 2003) e, por isto, não são identificadas por DRX. Mais recentemente, Cano (2013) identificou, por microRaman, a presença de ferrihidrita nos produtos de corrosão formados em chapas de aço patinável expostas durante dois anos à ação da atmosfera.

A Tabela 2.7 apresenta uma compilação dos produtos de corrosão presentes na superfície dos aços patináveis em diferentes atmosferas e que foram reportados na literatura.

Tabela 2.7 - Compilação dos produtos de corrosão presentes na superfície dos aços patináveis em diferentes atmosferas e que foram reportados na literatura.

Atmosfera	Tempo de exposição	Produtos de corrosão	Referência (não exaustiva)
Rural	1 ano 4 anos	Lepidocrocita e Goethita	Almeida <i>et al.</i> , 1999 Kenny <i>et al.</i> , 1995
Marinha		Akaganeita Magnetita	Keller, 1969 Misawa <i>et al.</i> , 1971 Misawa, 1974
Urbana e Industrial	4 anos	Lepidocrocita Goethita Magnetita	Diversos Kenny <i>et al.</i> , 1995
		Maghemita hidratada $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	Baum <i>et al.</i> , 1974 Raman <i>et al.</i> , 1987
		Maghemita/Hematita	Antunes <i>et al.</i> , 2003 Fuente <i>et al.</i> , 2011
Diversas	<2 anos	Fases amorfas Ferroxita	Misawa, 1974 Raman <i>et al.</i> , 1987 Kenny <i>et al.</i> , 1995 Ocampo, 2005
		Ferrihidrita	Raman <i>et al.</i> , 1987 H. Cano, 2013

Fonte: (Autor, 2017)

2.2.2. Morfologia dos produtos de corrosão atmosférica

O estudo da morfologia dos produtos de corrosão é tema de muitos pesquisadores que trabalham com corrosão atmosférica. Almeida e Panossian (1999) avaliaram corpos de prova de aços ASTM A36 e ASTM A588 expostos na estação de corrosão do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo-IPT, na Cidade Universitária, São Paulo, atmosfera tipicamente urbana. Os autores observaram que, apesar dos dois materiais terem apresentado diferentes velocidades de corrosão, os produtos de corrosão formados nas superfícies eram da mesma natureza, o que pode indicar que a diferença de desempenho entre eles pode ser consequência da morfologia.

Raman (1987, 1989) apresenta uma coletânea de micrografias com as morfologias de produtos de corrosão do ferro obtidas usando o microscópio eletrônico de varredura (MEV), e utiliza os seguintes termos para classificá-las: *sandy grains* (lepidocrocita), *cotton balls* (goethita), *flowery* (ferroxita), *donuts* (magnetita) etc. Esses termos foram empregados nos

artigos internacionais publicados por Antunes *et al.* (2003, 2014) e, em português, em sua dissertação de mestrado (2002) como cristais arenosos, bolas de algodão e eflorescências.

Em publicação recente, Alcántara *et al.* (2016) identificaram e classificaram as diversas morfologias das fases de ferrugem formadas durante exposição de aço-carbono em atmosfera marinha. Os principais tipos de morfologias identificados foram: globular, acicular, laminar, tubular e toroidal. A lepidocrocita se apresenta na morfologia laminar, a goethita na acicular ou tipo varetas, akaganeita na tubular, e a magnetita com aspecto liso ou em forma toroidal. As morfologias de produtos de corrosão em amostras de aços patináveis tipo ASTM A242 expostas a diferentes condições de corrosão (intemperismo natural e artificial) são apresentadas por Travassos, Tomachuk e de Melo (2016c), e corroboram com as morfologias apresentadas por Alcántara *et al.* (2016).

O grupo de pesquisa de Morcillo (DÍAZ *et al.*, 2012; DIAZ *et al.*, 2013; CANO *et al.*, 2014b; ALCÁNTARA *et al.*, 2016, 2017) tem progredido neste campo, e, em artigo mais recente de Alcántara *et al.* (2017), apresentam de forma sumarizada as morfologias características das quatro fases da ferrugem normalmente presentes entre os produtos de corrosão formados em atmosfera marinha: lepidocrocita, goethita, akaganeita e magnetita (Figura 2.12), e as diversas formações globulares da lepidocrocita. A Figura 2.13 apresenta as diversas morfologias da lepidocrocita que foram caracterizadas por MEV e confirmadas por microRaman (MORCILLO *et al.*, 2016a).

Figura 2.12- Imagens MEV de formações da lepidocrocita laminar (a), goethita acicular (b), akaganeita tubular (c) e magnetita toroidal (d).

Fonte: (ALCÁNTARA, 2017, p. 22)

Figura 2.13- Formações globulares da lepidocrocita sem característica cristalográfica (a), com estrutura cristalina na forma de lâminas (b) e goethita com estrutura cristalina na forma de agulhas ou *whiskers* (c).

Fonte: (MORCILLO, 2016, p 431-432)

2.3. ESTRUTURAS DA CAMADA DE FERRUGEM

Kenny *et al.* (1995) destacam que os produtos de corrosão observados no aço-carbono e aço patinável são idênticos, sob o ponto de vista de composição química e estrutura, o que diferencia a velocidade de corrosão desses dois tipos de aços é a compactação das camadas de produtos de corrosão. Em todas as atmosferas, a diferença observada entre os aços carbonos e patináveis expostos por quatro anos foi na ocorrência de um maior número de trincas e cavidades na camada formada sobre o aço-carbono. Isso possibilita fácil acesso do oxigênio, umidade e contaminantes através da camada atingindo o substrato metálico, sendo esta

situação mais sensível em atmosferas altamente corrosivas. Estruturas mais abertas ficam mais desprendidas (pulverulentas) e menos aderentes. Por outro lado, estruturas mais compactas favorecem a proteção do substrato metálico.

A existência de elementos de liga nos aços patináveis (principalmente cobre e cromo) é dita ser o fator responsável pela sua estrutura mais compacta. Diaz *et al.* (2013) endossam que a compactação da camada interna da ferrugem pode explicar a maior resistência à corrosão dos aços patináveis.

2.3.1. Estratificação da camada de ferrugem

Observações micrográficas realizadas por vários autores demonstram que a camada de ferrugem nos aços comuns e patináveis possui uma estrutura *dual*, sendo a região externa porosa e facilmente destacável (pulverulenta) e a interna exibindo as propriedades de proteção contra a corrosão (CHEN *et al.*, 2012; DÍAZ *et al.*, 2013; MORCILLO *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2014a, 2014b).

Em torno de 1969-1970, Okada apresenta um modelo informando a inexistência de uma estrutura *dual* da ferrugem formada em aços comuns expostos a ação da atmosfera (Figura 2.14) a qual foi confirmada em 1971 por Misawa (Figura 2.15). Contudo, nos dias de hoje, é aceito que a estrutura da camada de pátina é dual, e não é específica do aço patinável. Morcillo *et al.* (2014), em seu artigo de revisão, apresentam as controvérsias acerca da estratificação em diferentes subcamadas da camada de ferrugem formada em aços carbonos comuns.

Misawa *et al.* (1971, 1974) identificaram a presença de um oxi-hidróxido férrico amorfo (ferroxita - δ -FeOOH), que não podia ser identificado por medida de DRX e era reportado previamente na literatura como *matéria amorfa RX*, e afirmaram que esta fase seria a responsável pela diminuição da taxa de corrosão atmosférica do aço patinável. Porém, as diferenças nas quantidades de ferroxita na camada de ferrugem do aço comum e patinável não eram significantes (Figura 2.15). Assim, para explicar as diferenças de comportamento entre os dois aços, os autores propuseram que a ferroxita no aço patinável era concentrada na camada interna da pátina, contendo os elementos de liga Cu, P, ou Cr, formando uma camada protetora compacta, aderente, e sem trincas (MISAWA *et al.*, 1971, 1974).

Figura 2.14 - Modelo de Okada (1969-1970) para a camada de ferrugem para aços comuns (esquerda) e aços patináveis (direita) após longo período de exposição atmosférica.

Fonte: (Apud MORCILLO *et al.*, 2014, p. 15)

Figura 2.15 – Modelo de Misawa (1971) para a camada de ferrugem para aços comuns (a) e aços patináveis (b) após longo período de exposição atmosférica.

Fonte: (Apud MORCILLO *et al.*, 2014, p. 16)

Suzuki, Hisamatsu e Masuko (1980) mostraram que a camada de ferrugem do aço comum consiste em duas regiões: uma região interna, próxima à interface metal/óxido, constituída de FeOOH amorfo com alguns cristaltos de Fe_3O_4 ; e outra região externa, pulverulenta, constituída de $\gamma\text{-FeOOH}$ e $\alpha\text{-FeOOH}$.

Faria (2007), utilizando a microscopia óptica de luz polarizada, reporta a natureza dual da camada de ferrugem formada tanto em aço comum quanto em aços patináveis expostos em diferentes atmosferas. O autor observou a estratificação de camadas na face superior e inferior de corpos de prova dos aços patináveis ao SiP (USI SAC 300) e ao CuCr (USI SAC 41), e aço-carbono comum, com dois anos de exposição em atmosfera marinha (Arraial do Cabo) e industrial (Ipatinga).

Conforme Diaz *et al.* (2013), a camada de ferrugem é sempre estratificada, independente do tipo de aço: patinável ou comum. Os autores observaram a presença de duas subcamadas em todos os filmes de ferrugens: uma camada interna cinza escuro e outra externa colorida na cor marrom alaranjada. A Figura 2.16 mostra as micrografias ópticas de

luz polarizada da ferrugem estratificada formada em aço-carbono, em aço patinável convencional (C), e em três aços patináveis avançados (A1, A2 e A3). Assim, de acordo com esses autores, a natureza *dual* da camada de ferrugem não é uma característica exclusiva dos aços patináveis, uma vez que os aços carbono comuns, com menor resistência à corrosão atmosférica, também geram uma ferrugem estratificada. Eles consideram que a estratificação da camada é, provavelmente, uma condição necessária, mas não suficiente, para explicar a capacidade mais protetora da ferrugem formada em aços patináveis. Consequentemente, outros fatores devem estar envolvidos para explicar a maior resistência à corrosão do aço patinável, como a compactação da camada interna da ferrugem e a composição .

Figura 2.16 - Micrografia óptica obtida por luz polarizada, mostrando a estrutura *dual* de uma camada de ferrugem formada em aço-carbono e em diferentes tipos de aços patináveis expostos durante um ano em atmosfera marinha com alta salinidade.

Fonte: (DIAZ *et al.*, 2013)

Morcillo *et al.* (2015) ressaltam que, em atmosfera marinha, a estratificação depende do nível de salinidade. Em baixa salinidade, forma-se uma camada de ferrugem consolidada, e em alta salinidade a camada é esfoliada, grossa, trincada e altamente imperfeita, sendo facilmente destacada do metal base. Nessa situação, observaram que as camadas de ferrugem são compostas de multicamadas, que se alternam entre subcamadas consistentes e compactas (lâminas), e subcamadas de baixa consistência e muito porosa (interlaminar). As subcamadas da ferrugem podem ser vistas na Figura 2.17, que mostra duas lâminas compactas (cinza brilhante) com uma camada interlaminar entre elas.

Figura 2.17- Microscopia óptica da seção transversal da ferrugem formada em aço comum exposto por um ano em atmosfera marinha agressiva ($390 \text{ mg Cl}^-/\text{m}^2.\text{d}$).

Fonte: Adaptado de (MORCILLO *et al.*, 2015a; ALCÁNTARA *et al.*, 2017)

2.4. FERRUGEM PROTETORA

2.4.1. Requisitos para a formação da ferrugem protetora

Existe uma vasta literatura que trata da corrosão atmosférica dos aços patináveis. Panossian (1993) dedicou um capítulo do seu livro “Corrosão e proteção contra a corrosão em equipamentos e estruturas metálicas” para falar de corrosão atmosférica de aços patináveis. A formação da ferrugem protetora (velocidade e composição) depende da composição química do **aço** e do **meio ambiente**, especialmente das condições climáticas (*weather*). Os requisitos

climáticos e poluentes para a formação da ferrugem protetora estão resumidos a seguir (PANOSSIAN, 1993):

- Existência de ciclos de molhamento e secagem;
- Baixos tempos de molhamento e secagem;
 - Umidade relativa
 - Temperatura
 - Frequência de chuvas
 - Neblina
 - Orvalho
 - Insolação
 - Vento
- Natureza dos poluentes;
 - Ausência de contaminação por cloretos (atmosfera marinha)
 - Atmosferas contaminadas com SO₂ podem ser benéficas (<115 µg/m³)
 - Ausência de material particulado
- Efeito de lavagem por água de chuva
- pH do meio

Em atmosfera urbana industrial, como o campus da cidade universitária da USP e a região próxima ao Rio Tietê, na cidade de São Paulo, dióxido de enxofre, gás sulfídrico e material particulado têm sido os constituintes predominantes da atmosfera (PANOSSIAN, 1993). Panossian (1993) reporta que a influência do gás sulfídrico na corrosão dos metais tem recebido pouca atenção quando comparada ao dióxido de enxofre.

Um terceiro requisito refere-se ao projeto de engenharia, mais especificamente fatores ligados à geometria da peça. Pannoni explica no manual da Gerdau “Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio” (PANNONI, 2015) porque diferentes estruturas do mesmo aço, mesmo que dispostas lado a lado, podem sofrer processos de corrosão diferentes. Esse fenômeno é atribuído à influência de seções abertas/fechadas, drenagem correta das águas de chuva e outros fatores que atuam diretamente sobre os ciclos de molhamento e secagem. Por exemplo, sob condições de molhamento contínuo, determinadas por secagem insatisfatória, a formação da pátina fica muito prejudicada nas estruturas metálicas.

2.4.2. Mecanismo de formação da ferrugem protetora

O mecanismo de formação da ferrugem protetora em aços patináveis ainda é objeto de intensas pesquisas no mundo todo. Pannoni (2015) reporta em seu trabalho uma teoria proposta por Miranda, bem aceita sobre esse processo e que encontrou grande receptividade. É proposto que quando o aço patinável é exposto a uma atmosfera sulfurosa, com ciclos de umedecimento/secagem e temperaturas relativamente baixas (aproximadamente 20 °C), a camada de ferrugem é constituída essencialmente de lepidocrocita. A exposição a temperaturas mais elevadas (35 °C a 60 °C) favorece à formação, sob a camada de lepidocrocita, de uma camada interna isotrópica, constituída essencialmente de δ -FeOOH (ferroxita) amorfo. Quando submetido a essas temperaturas, os elementos de liga (notadamente o cobre) começam a se dissolver no interior das células de corrosão. Esses elementos inibem a formação da magnetita, que não é protetora, ao mesmo tempo em que catalisam a formação do óxido amorfo, protetor, na interface metal/ferrugem. Essa camada, muito pouco porosa, isola o metal dos constituintes agressivos existentes na atmosfera, como a água, o oxigênio e íons exógenos. Misawa *et al.* (1974) caracterizaram por DRX e espectroscopia de infravermelho (FTIR) esta fase amorfa como oxi-hidróxido férrico amorfo ($\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$) propondo o seguinte mecanismo de transformação da ferrugem:

No caso dos aços patináveis, a fase amorfa, identificada por Misawa *et al.* (1974) e posteriormente denominada por **δ -FeOOH (ferroxita)**, que se forma na superfície metálica, está enriquecida com Cu, P e Cr, e não apresenta trincas, como no caso do aço comum, conforme mostrado na Figura 2.15a .

Yamashita *et al.* (1994) demonstraram o mecanismo de formação mais aceito pela comunidade científica (DIAZ, 2012; MORCILLO *et al.*, 2014), que é o da GOETHITA NANOFÁSICA, com enriquecimento em Cr na camada mais interna da ferrugem (YAMASHITA *et al.*, 1994). Concluíram que a goethita é o produto final e estável da corrosão. No início, a camada de ferrugem é constituída por lepidocrocita que, após vários anos, é parcialmente convertida em uma camada interna de oxi-hidróxidos amorfos, e,

finalmente, após várias décadas, esta camada interna estará formada por Cr-(α -FeOOH): goethita enriquecida com Cr. A evolução da formação da ferrugem protetora proposta por Yamashita é apresentada na Figura 2.18, conforme o desenho esquemático apresentado por Morcillo *et al.* (2014).

Figura 2.18 - Evolução da formação da ferrugem protetora em aços patináveis expostos em área industrial de acordo com Yamashita *et al.* (1994).

Fonte: (Apud MORCILLO *et al.*, 2014, p. 18)

O mecanismo de refinamento da goethita pela adição de Cr é explicado por Kimura *et al.* (2002), que analisaram quantitativamente a nanoestrutura atômica das ferrugens formadas sobre aços patináveis mediante o uso de técnicas de estrutura fina de absorção de Raios X (XAFS), difração de Raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Nessa investigação, os autores mostram que a estrutura atômica da ferrugem é dotada de uma rede de $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$, que é diferente do FeOOH cristalino. A adição de cromo produz sítios de heterogeneidades na rede, favorecendo o processo de nucleação e refino da goethita na camada interna da ferrugem.

Ocampo (2005) ressalta o fato de que a totalidade dos trabalhos encontrados sobre o papel do cromo na formação das ferrugens protetoras utiliza aços ou que contém outros elementos (Cu, Ni e P) ou com teores muito superiores àqueles típicos dos aços patináveis. Esta mesma observação é feita por Diaz (2012) que aponta que Yamashita *et al.* estudaram amostras de aço patinável com teor elevado de Cr (1,19 %) expostas durante 26 anos em uma atmosfera industrial.

2.4.3. Avaliação da habilidade protetora da pátina – Índice PAI

Yamashita et. al. (1994), estudando a composição da pátina WS formada em ambiente industrial, verificaram que a composição da camada muda com o tempo de exposição. O principal componente da pátina muda de γ -FeOOH no estágio inicial para um oxi-hidróxido férrico amorfo com aumento do tempo de exposição, e finalmente para α -FeOOH após longo tempo de exposição. Os autores realizaram a análise quantitativa da composição da pátina por DRX, e demonstraram que a razão entre as massas α -FeOOH/ γ -FeOOH aumenta com o tempo de exposição, descrevendo o índice PAI – (*Protective ability Index*-índice de habilidade protetora), calculado pela relação α/γ (Eq. 2.1). Segundo os autores, há uma forte relação entre taxa de corrosão e o índice PAI, e a taxa de corrosão decresce com o aumento da relação entre as massas α/γ . Este índice permite avaliar a estabilidade (valor maior que 1) e reatividade (valor menor que 1) da camada de pátina formada com o tempo de exposição. Considera-se que $\alpha/\gamma > 2$ é condição necessária para uma pátina estável e protetora, que normalmente acontece após 10 anos de exposição. Esta relação é de cerca de 1 para WS exposto durante os primeiros anos.

$$PAI \frac{\alpha}{\gamma} = \frac{\text{fração de massa de } \alpha - \text{FeOOH}}{\text{fração de massa de } \gamma - \text{FeOOH}} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

O índice PAI tem sido utilizado por diferentes pesquisadores como metodologia de avaliação para a estabilidade da camada de pátina, mesmo que, em alguns casos, algumas modificações na metodologia do cálculo tenham sido sugeridas, de acordo com o contexto estudado. Kanimura *et al.* (2006) encontraram pouca correlação entre α/γ e a taxa de corrosão em atmosferas marinhas com alto teor de cloretos, onde importantes quantidades de akaganeita (β -FeOOH) e magnetita (Fe_3O_4) são formadas. Neste caso, propuseram um novo cálculo de índice PAI, α/γ^* , onde o termo γ^* é a soma de γ -FeOOH, β -FeOOH e Fe_3O_4 , considerado mais adequado para atmosfera marinha, resultando em uma melhor correlação entre α/γ^* e a taxa de corrosão neste tipo de atmosfera, quando a taxa de deposição de cloreto é maior que 20 mg Cl⁻/m²/dia. Hara et. al. (2007) observaram boa correlação do índice PAI α/γ^* com a taxa de corrosão em ambientes longe da costa, e não somente em regiões costeiras, propondo o índice como método de validação para avaliar a capacidade protetora de pátinas em pontes WS. Por sua vez, Dillmann *et al.* (2004) sugeriram o índice α^*/γ^* ($(\alpha\text{-FeOOH} + \text{Fe}_3\text{O}_4)/(\gamma\text{-FeOOH} + \beta\text{-FeOOH})$), considerando que a magnetita é uma fase

condutora e protetora devido à sua boa estabilidade, assim como a goethita. O estudo foi desenvolvido por μ -DRX em camada de ferrugem formada em artefatos de ferro arqueológicos expostos por mais de 100 anos em condição *indoor*, e confirmaram que as pátinas mais velhas apresentam maior índice PAI (α/γ e α^*/γ^*) e que o novo índice proposto é mais adequado para caracterizar pátinas mais antigas, apesar de os autores terem concordado que a tendência geral é a mesma para a relação α/γ .

Aramendia *et al.* (2014) utilizaram o índice PAI a partir de análise de imagens Raman (quantificação) para diagnosticar o estado de conservação de esculturas WS expostas em diferentes ambientes, considerando a orientação da face analisada de cada escultura. Como consequência, os autores propuseram uma nova definição de PAI para atmosfera rica em SO_2 (PAI_{SO_2}), sugerindo levar em consideração a presença de hematita no cálculo do $\text{PAI}_{\alpha/\gamma}$.

2.5. APLICAÇÕES DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS EM ESTUDO DE CORROSÃO DE AÇOS PATINÁVEIS

2.5.1. Potencial de Circuito Aberto (OCP)

Medidas de OCP (*Open Circuit Potential*) têm demonstrado ser uma metodologia fácil e confiável para indicar a habilidade protetora das pátinas, com a literatura reportando forte correlação entre essas duas variáveis. Em 1966, Pourbaix desenvolveu o método eletroquímico CEBELCOR (Centro Belga de Estudo da Corrosão) de imersão-emersão cíclicas, com medidas de potencial do eletrodo durante o período de imersão, para estudar o comportamento à corrosão de diversos materiais metálicos sob diferentes condições climáticas, e compreender o mecanismo de passivação (POURBAIX, 1969). Pourbaix baseia-se em um princípio muito simples: se o aço é passivo exibirá um alto potencial de eletrodo em solução aquosa aerada. Ao contrário, se o aço está corroendo, exibirá um baixo potencial do eletrodo. De acordo com Pourbaix *et al.* (1980), uma pátina protetora é aquela que se mantém estável em potenciais mais elevados (Fig. 2.19). Assim, o potencial do eletrodo aumenta com o tempo, à medida que a pátina é progressivamente formada, até valores mais ou menos elevados, dependendo de sua capacidade protetora. Potenciais em torno de +0,20 V *vs* ECS (+0,24 V *vs* Ag | AgCl | KCl sat.) foram medidos para WS com pátina protetora, comparados com valores abaixo de -0,40 V *vs* ECS (-0,36 V *vs* Ag | AgCl | KCl sat.) para aços não patináveis (CS). Esses autores também correlacionaram espessura de camada com aumento de

potencial e concluíram que a formação da goethita na camada interna é estimulada pelo SO_2 , e sua espessura é maior nos corpos de prova (CPs) que apresentaram potenciais mais elevados. Kashima *et al.* (2000) também verificaram o aumento do OCP do WS com o tempo de exposição (Fig. 2.20) e atribuíram esse comportamento ao aumento da quantidade de goethita na camada. Por sua vez, Qian *et al.* (2013) verificaram que o OCP mudava para valores mais positivos com a adição de 0 % a 9 % de Cr em aços patináveis, o que refletia em aumento no teor de goethita na camada de pátina (QIAN *et al.*, 2013). Kusmierek e Chrzescijanska (2015) estudaram a corrosão atmosférica do Fe na aglomeração de Lodz por exposição de corpos de prova durante um ano e verificaram influências sazonais nos valores de OCP (denominado E_{corr} pelos autores). Assim, os potenciais registrados durante o inverno, quando a concentração de poluentes é maior, apresentaram-se inferiores (Fig. 2.21). Os autores reportam que a corrosão durante o inverno foi superior à verificada durante a primavera-verão.

Figura 2.19 - Potencial de circuito aberto para amostras WS e CS em função do tempo de ensaio CEBELCOR em solução de NaHSO_4 $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (atmosfera industrial).

Fonte: (POURBAIX, 1969)

Figura 2.20 - Relação entre potencial e tempo de imersão em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ para WS com pátinas formadas em atmosfera industrial após diversos períodos de exposição.

Fonte: (KASHIMA *et al.*, 2000)

Figura 2.21 – Variação de potencial de circuito aberto em função do tempo para metais expostos em atmosfera industrial na cidade de Lodz, Polônia. Fe e Zn – eixo esquerdo, Cu – eixo direito.

Fonte: (KUSMIEREK E CHRZESCIJANSKA, 2015)

2.5.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A técnica de EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) é bastante utilizada no estudo da corrosão de metais devido à possibilidade de obter informações sobre o mecanismo eletroquímico envolvido. Os fundamentos desta técnica são explicados em livros (ORAZEM; TRIBOLET, 2008) e clarificados em artigos como o de Aoki e de Melo (2009). Deste modo,

diversos trabalhos têm aplicado essa técnica para investigar a formação, propriedades e capacidade protetora da ferrugem formada nos aços patináveis. Devido à complexidade da composição das pátinas, e ao fato de que muitos dos resultados reportados terem sido obtidos a partir de ensaios de exposição atmosférica, e, portanto, sem controle estrito das condições de exposição como nos ensaios laboratoriais, os diagramas são frequentemente achatados e as interpretações ainda são controversas.

Wang *et al.* (1997) utilizaram a EIS para avaliação do comportamento de corrosão de aços carbonos e aços patináveis de alto fósforo (Acr-Ten A) após seis anos de exposição em atmosfera rural e industrial. Nos dois casos os substratos se encontravam recobertos com uma camada de ferrugem relativamente espessa. Os diagramas de Nyquist apresentaram dois semicírculos deformados e um comportamento linear, designado na literatura como cauda de difusão (*diffusion tail*), na região de baixa frequência (Figura 2.22), e mostram claramente uma maior impedância para os corpos de prova expostos em sítio industrial, o que os autores atribuíram à formação de fase protetora na ferrugem, como consequência da transformação da lepidocrocita em goethita e em fase amorfa. O fenômeno do semicírculo deformado é geralmente atribuído à dispersão da constante de tempo, que pode ser causada pela rugosidade da superfície e/ou heterogeneidades na interface metal/solução (NYIKOS; PAJKOSSY, 1990). A resposta capacitiva em alta frequência foi relacionada à camada de ferrugem sobre a superfície do metal e em frequência intermediária ao processo de transferência de carga. O circuito elétrico equivalente apresentado na Figura 2.23 foi utilizado para simular o processo eletroquímico. Nele, R_s é a resistência do eletrólito, R_R a resistência da camada de ferrugem, C_R é a capacitância da camada de ferrugem, R_{ct} é a resistência à transferência de carga, C_d é a capacitância da dupla camada e Z_w é a impedância de difusão de Warburg. Embora Wang *et al.* (1997) não tenham atribuído essa última constante de tempo a um fenômeno particular, Hao *et al.* (2011) associam à difusão de espécies no eletrólito corrosivo através dos poros na camada de ferrugem, que age como uma barreira de difusão, por sua vez, Yue e Wang (2011) atribuíram W_s ao processo de difusão finita, e Nishikata *et al.* (2014) a uma fina camada do eletrólito. Wang *et al.* (1997) concluíram que o R_R a resistência da camada de ferrugem, deduzida a partir da extrapolação até o eixo real do semicírculo de alta frequência, é um critério útil para avaliar a capacidade protetora da camada de ferrugem.

Figura 2.22 - Diagramas de Nyquist em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ para aço patinável após seis anos de exposição.

Fonte: (WANG *et al.*, 1997)

Figura 2.23- Circuito elétrico equivalente utilizado por Wang *et al.* (1997) para avaliar a camada de ferrugem de aço patinável em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ + Na₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹.

Fonte: (WANG *et al.*, 1997)

Zhang *et al.* (2002) analisaram por EIS amostras de aço patinável e de aço-carbono após 200 h de ensaio cíclico de molhamento e secagem (*wet and dry*) em solução de NaCl 3 %, simulando a atmosfera marinha. Os autores utilizaram o mesmo circuito equivalente de Wang *et al.* (1997) e mostraram que o valor da resistência da camada de ferrugem (R_R) do aço patinável é notavelmente mais elevado do que o do aço-carbono, indicando melhores propriedades protetoras. Este mesmo circuito também foi empregado por Chen *et al.* (2007) quando estudaram o mecanismo de corrosão atmosférica de aços carbono com diferentes adições de alumínio em ensaio de molhamento e secagem em solução de NaCl 0,3 % e em solução de NaHSO₃ 0,05 %.

Ocampo (2005) estudou sistematicamente o comportamento dos aços patináveis com diferentes adições de Cu e Ni expostos em atmosfera industrial e marinha. A forma dos diagramas de impedância, realizados em solução de Na_2SO_4 1 mol.L^{-1} (pH=4), foi muito similar para todos os aços em todos os períodos de exposição. Um arco capacitivo bastante deformado em altas frequências e um comportamento quase linear em baixas frequências foi observado na atmosfera industrial. O autor comenta que na atmosfera marinha tornou-se mais evidente a existência de dois arcos capacitivos. De acordo com Ocampo (2005), é muito difícil a deconvolução dos dois arcos de modo a permitir obter o valor de R_R com precisão.

Hao *et al.* (2011) estudaram a evolução da ferrugem em aço patinável ao MnCuP em atmosfera industrial simulada (Na_2SO_3 $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ com pH=4) considerando os dois estágios da corrosão: o estágio inicial, em que a taxa de corrosão é mais alta; e, no segundo estágio, em que a taxa de corrosão é mais baixa. Durante o primeiro estágio da corrosão, a camada de ferrugem é porosa e pulverulenta. Durante o segundo estágio da corrosão, a camada interna, protetora e compacta começa a formar, mas com poros e trincas. Portanto, concluíram que a camada de ferrugem formada durante os diferentes estágios da corrosão pode levar a distintas propriedades eletroquímicas. Esse estudo sugere que é mais científico avaliar a habilidade protetora da camada de ferrugem pela resistência à transferência de carga (R_{ct}), e não pela resistência da camada de ferrugem (R_R).

2.5.3. Modelo de Eletrodo Poroso

Eletrodos porosos têm inúmeras aplicações industriais, pois basicamente promovem contato íntimo do material do eletrodo com a solução e, possivelmente, uma fase gasosa (NEWMAN; TIEDEMANN, 1975). De acordo com Newman e Tiedemann, a taxa da reação eletroquímica heterogênea pode ser diminuída e importantes reagentes podem ser armazenados na solução muito próxima da superfície do eletrodo por meio do eletrodo poroso. Assim, nos antecipamos que argumentos similares podem ser aplicados para a pátina WS, onde é necessário manter maior área de superfície molhada por um certo tempo.

O uso de eletrodos porosos tem sido muito promissor em baterias, e considerável progresso tem acontecido principalmente com desafios em direção a eletrodos porosos para a nova geração de bateria de fluxo redox (FORNER-CUENCA, A.; BRUSHETT, 2019). Em artigo recente, Forner-Cuenca e Brushett (2019, *article in press*) resumizam os últimos

desenvolvimentos no projeto e caracterização de eletrodos porosos, com foco no entendimento e controle da microestrutura e da química da superfície, que se alinham amplamente com o transporte de massa e a cinética da reação. Neste caso, a microestrutura refere-se à configuração geométrica tridimensional (3D) do eletrodo poroso que terá implicações significativas no desempenho da célula, onde vários grupos de pesquisas se concentram em tentar gerar modelos de distribuição de tamanho de poros multimodais, com uma combinação de microporos, mesoporos e nano poros em meio contínuo ou em empilhamento de multicamadas. Também importantes pesquisas têm acontecido sobre o papel da química da superfície do eletrodo e os sítios ativos. Avanços na melhoria das propriedades da superfície do eletrodo tem se dado na oxidação da superfície do eletrodo e pré-tratamentos térmicos (FORNER-CUENCA, A.; BRUSHETT, 2019).

Orazem e Tribolet ressaltam que é importante reconhecer que um eletrodo poroso não é o mesmo que uma camada porosa. A estrutura pode ser a mesma, porém, enquanto as paredes do poro são eletroativas para eletrodo poroso, as paredes do poro são inertes para uma camada porosa. A Figura 2.24 (a) ilustra a estrutura randômica do eletrodo poroso. Contudo, o eletrodo poroso é usualmente representado por um modelo de poro simplificado de um único poro mostrado na Fig. 2.24 (b). Este modelo simples é geralmente usado no qual se assume que os poros têm forma cilíndrica com comprimento l e raio r . A impedância do poro pode ser representado por linha de transmissão como apresentado na Fig. 2.24 (b), onde R_0 é a resistência do eletrólito para o poro de uma unidade de comprimento e Z_0 é a impedância da interface por comprimento unitário (ORAZEM; TRIBOLET, 2008).

Figura 2.24 – Representação esquemática de um eletrodo poroso: a) eletrodo poroso com canais irregulares entre as partículas do material do eletrodo e b) linha de transmissão dentro do poro cilíndrico.

Fonte: (ORAZEM; TRIBOLET, 2008)

De Levie (DE LEVIE, 1964) apresentou a equação que descreve a impedância de um poro como:

$$Z_{deLevie} = (R_o Z_o)^{1/2} \coth (l(R_o/Z_o)^{1/2}) \quad (\text{Eq. 2.2})$$

No caso de um eletrodo contendo n poros e a resistência da solução R_s , a impedância total do sistema é dada por:

$$Z = R_s + \frac{Z_{deLevie}}{n} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Contudo, no desenvolvimento dessa equação, De Levie assumiu que a impedância é independente da distância dentro do poro. Posteriormente, foi desenvolvido por Lasia um completo cálculo numérico na presença de um gradiente de concentração e queda de potencial (LASIA, 1995).

De Levie (1964, 1967) mostrou que a resposta de impedância de um eletrodo poroso pode ser associada a uma linha reta entre o arco capacitivo e o eixo real no diagrama de Nyquist, com valor de inclinação da reta de 45° , correspondendo à metade do ângulo associado ao eletrodo plano e mostrando uma variação de mesma magnitude para a parte real e a parte imaginária da impedância em função da frequência. Por sua vez, este ângulo deve ser de $22,5^\circ$ quando processos de difusão ocorrem dentro dos poros, correspondendo à metade do valor associado à impedância de Warburg. O modelo de eletrodo poroso tem sido aplicado por diferentes autores para a interpretação dos resultados de impedância de metais recobertos com camadas espessas de produtos de corrosão.

Frature *et al.* estudaram a corrosão interna de tubos de água potável de ferro fundido (FF), e propuseram um modelo para a resposta de impedância considerando o FF como eletrodo poroso com poros preenchidos com produtos de corrosão como mostrado na Figura 2.25. A partir desse modelo físico, um modelo elétrico da interface foi proposto (Fig. 2.26). Este último modelo, que leva em conta o modelo de eletrodo poroso De Levie, descreve o comportamento do FF na água mineral Evian® pura e com adição de cloro (FCI) e para qualquer tempo de imersão (FRATEUR *et al.*, 1999).

No circuito equivalente proposto por Frature *et al.* (1999) para ajustar os diagramas de impedância, nas proximidades do potencial de corrosão, a impedância total é equivalente a uma impedância anódica Z_a em paralelo com a impedância catódica Z_c , com a resistência da solução R_e adicionada em série (Fig. 2.26 (a) e (b)). Com a notação anterior, a impedância catódica Z_c corresponde a $Z_{deLevie}/n$. Z_o que é visto através do microporos é composto pelo arranjo paralelo R_f/C_f (R_f é a resistência à queda ôhmica do eletrólito através do filme

e que ocorre um processo controlado por difusão. Esta resposta é semelhante à obtida por Frateur *et al.* (1999) para o sistema de ferro fundido/água potável. Em ambos os casos, os autores consideraram que a camada espessa da pátina/produto de corrosão que cobria o eletrodo não era detectada pelo experimento de impedância.

Figura 2.27- Diagrama de Nyquist para eletrodo de cobre com pátina S1 e intermitentemente exposto à água da chuva sintética de São Paulo (15 dias - 3 períodos de exposição). No diagrama, as inclinações da linha reta entre os arcos capacitivos e o eixo real são representadas.

Fonte: (HERNANDEZ *et al.*, 2011)

2.5.4. Voltametria de Micropartículas Imobilizadas (VIMP)

A Voltametria de Micropartículas Imobilizadas (*Voltammetry of Immobilized Microparticles*) foi desenvolvida em 1989 por SCHOLZ *et al.* (1989), tendo sido inicialmente denominada de voltametria abrasiva de redissolução (AbrSV-Abrasive Stripping Voltammetry) (DOMÉNECH-CARBÓ; LABUDA; SCHOLZ, 2012). Essa técnica eletroanalítica, microdestrutiva, baseia-se na imobilização de micropartículas de uma amostra sólida (tipicamente menos de 1 µg) sobre a superfície de um eletrodo sólido adequado, o qual é imerso em um eletrólito líquido (Figura 2.28) com composição específica e no subsequente registro de um sinal de corrente em função do potencial aplicado (SCHOLZ; NITSCHKE; HENRION, 1989; SCHOLZ; LANGE, 1992).

Figura 2.28- Desenho esquemático de uma célula de três eletrodos utilizada na VIMP, com posição do eletrodo de trabalho evidenciando a formação do menisco.

Fonte: (FRITZ SCHOLZ, s.d.)

As reações eletroquímicas na VIMP se processam na interface eletrodo/substância sólida/solução, permitindo que as transferências eletrônicas e iônicas ocorram simultaneamente (CARVALHO *et al.*, 2010). Essa situação ocorre na maioria dos eletrodos de filme e é chamada de eletrodo de três fases, uma vez que cada uma das fases possui uma interface com outras duas fases. Em contraste com outras aplicações voltamétricas, somente a superfície circular da ponta do eletrodo de trabalho entra em contato com a solução do eletrólito, conforme reportado por Silveira (2018) em sua tese de doutorado e ilustrado na Figura 2.29. Isto assegura que as reações de oxirredução aconteçam somente na junção das três fases (CARVALHO *et al.*, 2010). Como reportado por Silveira (2018), os compostos eletroativos imobilizados (fase II) na superfície do eletrodo trocam elétrons com o eletrodo de trabalho (fase I) e íons com a solução do eletrólito (fase III), preservando o equilíbrio de cargas em cada fase. Além disso, o baixo contato da superfície do eletrodo com a solução do eletrólito minimiza a penetração do eletrólito no corpo do eletrodo, além de diminuir a linha base e aumentar a relação sinal/ruído (SILVEIRA, 2018).

Figura 2.29– Desenho esquemático do sistema eletródico de três fases.

Fonte: (SILVEIRA, 2018)

Sob condições adequadas, os picos gerados durante o experimento permitem identificar os compostos, seja por comparação com amostras de referência ou então com dados da literatura. Os voltamogramas obtidos revelam informações sobre a composição química da amostra sólida. A VIMP tem se tornado um método bastante utilizado para caracterização direta de produtos de corrosão sólidos devido à facilidade de preparação do eletrodo e, também, por utilizar pequenas quantidades de amostras, permitindo uma análise rápida, de baixo custo e sem prejudicar propriedades estéticas/estruturais da peça. Devido às suas características principais (não destrutivo e com elevada especificidade), esse método tem sido aplicado para determinações qualitativas e semiquantitativas de produtos de corrosão em peças arqueológicas, por ser ideal para análises eletroquímicas em materiais em que a coleta de amostras é uma limitação. Assim, a técnica tem sido utilizada para análise da composição e da estratificação da camada de produtos de corrosão formada em tais peças.

A escolha do eletrodo de trabalho é muito importante. Por se tratar de amostras em estado sólido, vai depender da habilidade do sólido em aderir à superfície do eletrodo. A literatura reporta que vários materiais podem ser utilizados como eletrodos sólidos: grafite (FIEDLER; SCHOLZ, 2005, apud CARVALHO *et al.*, 2010), grafite impregnado com parafina (PIGE, do inglês *paraffin-impregnated graphite electrode*) (SCHOLZ; LANGE, 1992), pasta de carbono (ADAMS, 1964, apud DHAIVEEGAN *et al.*, 2014) (BRAININA; VYDREVICH, 1981), dentre outros. Outro fator a ser levado em conta é a escolha do eletrólito de trabalho, já que este deve apresentar como principal pré-requisito uma baixa solubilidade do composto a ser estudado. Na maior parte dos casos, eletrólitos aquosos são utilizados em VIMP (CARVALHO *et al.*, 2010).

Carvalho *et al.* (2010) apresentam uma revisão sobre os fundamentos e aplicações analíticas desta técnica e relatam uma variedade de compostos que têm sido estudados, como ligas metálicas, minerais, diferentes óxidos, compostos orgânicos, pigmentos e fármacos em pó. Martini (2014) desenvolveu a metodologia VIMP para a determinação de fármacos de diferentes classes (anorexígenos, ansiolíticos, antidepressivos, laxantes e diuréticos) em formulações farmacêuticas manipuladas a partir de plantas medicinais e Silveira (2018) para a determinação de compostos organosulfarados em matrizes asfálticas brasileiras.

Em arqueometria, conservação e restauro, Domenech, Domenech-Carbo e Edwards (2007) identificaram pigmentos terras em afrescos da igreja de *Sant Joan del Mercat* em Valência (Espanha), a partir de medidas de voltametria de onda quadrada com uso de eletrodo de grafite impregnado de parafina. Em 2011, Domenech, Domenech-Carbo e Peiro-Ronda

(2011) desenvolveram e utilizaram a técnica *one-touch* na identificação de produtos de corrosão em chumbo arqueológico.

Ceprià *et al.* (2003) estudaram pigmentos de ferro (óxidos e hidróxidos) em cosméticos em pó utilizando um eletrodo de trabalho PIGE composto por grafite pirolítico de 3 mm de diâmetro e 4 mm de comprimento impregnado de parafina, em solução de ácido oxálico e ácido clorídrico.

Em ambientes, que levam em conta os minerais, Rico, Bidegain e Elsner (2009) identificaram os óxidos e hidróxidos de ferro em diferentes minerais em amostras sintéticas e naturais, usando solução de ácido acético e acetato de sódio. Mediante a técnica VIMP foi possível identificar hematita, goethita, magnetita e maghemita nos estudos de paleosolos.

Em ciências dos materiais, Dhaiveegan *et al.* (2014) estudaram os produtos de corrosão formados em aços comuns (CS) e aços patináveis (WS) após quatro anos de exposição em atmosfera marinha-industrial-urbana usando um eletrodo de pasta de carbono por voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada (SWV). Os picos SWV proeminentes são apresentados na Tabela 2.8. Até então, nenhuma pesquisa detalhada tinha sido realizada para analisar os produtos de corrosão atmosférica de aços por voltametria de onda quadrada. No estudo, os autores mostraram que os perfis e padrões voltamétricos diferem acentuadamente com a frequência aplicada e a natureza do eletrólito (Figura 2.30). Os picos voltamétricos mostraram natureza ondulada tanto em ácido oxálico como em ácido clorídrico, meios escolhidos para o estudo, indicando a existência de sobreposição de picos. Durante a varredura em alta frequência, foram observados picos de dissolução de oxi-hidróxidos (γ -FeOOH, α -FeOOH). Enquanto os óxidos de ferro apresentam boa resposta durante a varredura em baixa frequência. No meio HCl, o número de espécies ativas aumenta devido à natureza altamente reativa, e o comportamento da dissolução da ferrugem produz picos ondulados com sobreposição de picos.

Tabela 2.8 - Assinatura característica de voltametria de onda quadrada SWV dos produtos de corrosão formados em aço comum (CS) e aço patinável (WS).

Aços	Composição da ferrugem	E_p (V vs Ag AgCl)
CS	Goethita	+0,12
	Lepidocrocita	-0,50
	Akaganeita	+0,40
	Magnetita	+0,10
	Maghemita	-0,20
WS	Goethita	+0,15
	Akagenita	+0,40
	Lepidocrocita	-0,50
	Magnetita	+0,10
	Maghemita	-0,18

Fonte: (DHAIVEEGAN *et al.*, 2014)

Figura 2.30 - Voltamogramas em diferentes frequências de ondas quadradas dos produtos de corrosão a) CS e b) WS após quatro anos de exposição em atmosfera marinha-industrial-urbana usando um eletrodo de pasta de carbono (CPE) imersos em solução AO 1 mol.L⁻¹ (esquerda) e HCl 1 mol.L⁻¹ (direita). Potencial de varredura iniciado em -0,85V no sentido positivo com incremento de 4 mV , amplitude de pulso de 40 mV e frequência de 5 Hz a 100 Hz.

Fonte: (DHAIVEEGAN *et al.*, 2014)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Aço patinável

A pesquisa foi realizada utilizando aço estrutural patinável comercial, correspondente à norma técnica ASTM A242, consistindo de chapa de aço laminada a quente com espessura de 4,75 mm. A seleção do aço e espessura da chapa foi feita tendo-se como base o WS mais utilizado em estruturas metálicas para exposição atmosférica. A Tabela 3.1 apresenta a composição química e propriedades mecânicas do aço utilizado neste estudo de acordo com o certificado de qualidade do fabricante.

Tabela 3.1- Composição química (%) e propriedade mecânica certificada do aço patinável.

Aço										Limite de	Limite de	Alongamento
Pátinável	C	Mn	P	S	Cu	Si	Cr	Al	Ni	escoamento	resistência	em 50 mm
WS										(MPa)	(MPa)	(%)
ASTM A244	0,10	0,65	0,020	0,003	0,25	0,22	0,63	0,039	0,01	373	522	26,7

Fonte: (Certificado de qualidade do fabricante, 2015)

A microestrutura do aço patinável consiste de uma matriz ferrítica com cerca de 20 % de perlita, em que podem estar presentes inclusões do tipo sulfeto fino e aluminato fino (NOLASCO, C.A.; BORDIGNON, P.J. P.; OLIVEIRA, 1976).

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Ensaios de exposição atmosférica

Os ensaios foram realizados na estação de corrosão atmosférica (ECA) do IPT na Cidade Universitária de São Paulo, conforme recomendado pela norma ABNT NBR 6209 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1986) equivalente à ASTM G50 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2010) e ISO 8565 (INTERNATIONAL STANDARTIZATION ORGANIZATION, 2012).

As condições do ensaio de corrosão atmosférica são apresentadas a seguir:

- dimensões dos corpos de prova (CPs): 100 mm x 150 mm com espessuras nominais de 4,75 mm;
- antes dos ensaios, as superfícies dos corpos de prova foram jateadas com granalhas de aço até ao metal quase branco (Sa2 ½), e os resíduos de abrasivo foram retirados com escova de pelo macio;
- os corpos de prova foram fixados no *rack* por meio de isoladores, com inclinação de 30° em relação à horizontal e com a superfície exposta orientada na direção do norte geográfico;
- Exposição de longa duração: Os ensaios começaram em dezembro de 2016, correspondendo ao início do verão no Hemisfério Sul, e terminaram em dezembro de 2018, totalizando 2 anos de exposição. Foram feitas retiradas intermediárias de corpos de prova a cada três meses, um ano, um ano e três meses, um ano e seis meses e um ano e nove meses.
- exposição durante cada uma das estações do ano: os corpos de prova jateados foram expostos no início de cada estação do ano de 2017. Após três meses de exposição, correspondendo ao final de cada estação, estes foram removidos para análise.
- para cada período de exposição, a superfície do corpo de prova faceada para o norte foi utilizada para avaliação de produtos de corrosão, microestrutura e propriedades de proteção da pátina.

A Figura 3.1 mostra o painel de ensaio utilizado neste estudo com os corpos de prova devidamente fixados em diferentes períodos de exposição.

Figura 3.1 - Vista da estação de corrosão atmosférica (ECA-IPT) com os corpos de prova instalados em 21.12.2016 (a) e vista em 19.12.2018 (b).

Fonte: (Autor)

A cidade de São Paulo está localizada a cerca de 45 km da costa, a 780 m acima do nível do mar, e é caracterizada por um verão muito chuvoso e um inverno notavelmente seco, como mostra a variação de precipitação média mensal apresentada nas Fig. 3.2 e Fig. 3.3 para cada estação do ano (IAG, 2018). Esta última estação também é caracterizada pela maior concentração de poluentes no ar (CETESB, 2018).

Figura 3.2- Temperatura média (linha vermelha) e precipitação média (barras azuis) em São Paulo. Valores obtidos a partir da série histórica da Estação Meteorológica do IAG (1933-2011).

Fonte: (IAG-USP, 2018)

Figura 3.3- Principais características (temperatura e precipitação média) das estações do ano em São Paulo. Médias (verde – 1933 a 2011) e normais (azul -1933 a 1960 e vermelha -1961 a 1990) climatológicas na Estação Meteorológica do IAG-USP.

Fonte: (IAG-USP, 2018)

As informações meteorológicas e sobre poluentes foram fornecidas pela Agência Estadual do Meio Ambiente de São Paulo (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB), a partir dos dados coletados nas estações localizadas em Pinheiros, SP, e em Osasco, SP, muito próximas da ECA/IPT. Os parâmetros atmosféricos monitorados foram temperatura, umidade relativa e concentração de poluentes, como dióxido de enxofre e material particulado.

3.2.2. Caracterização da camada de pátina

Os CPs com pátinas produzidas após diferentes períodos e condições de exposição foram caracterizados por avaliação visual, medidas de espessura de camada por indução magnética, difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho (EIV) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Observações periódicas com documentação fotográfica foram feitas com os CPs instalados no *rack* (estágios iniciais da corrosão) para avaliar a evolução da coloração da pátina. Após a remoção do *rack* (3 meses a 2 anos), o registro das cores foi realizado pela digitalização da superfície de cada um dos CPs.

As espessuras das camadas de pátina foram determinadas utilizando um medidor de espessura de revestimento comercial com base na indução magnética, marca FISCHER, modelo DUALSCOPE MP0R, com função estatística e sonda integrada no instrumento de medição (Fig.3.4). O método de indução magnética é baseado na energização de uma bobina de corrente alternada de baixa frequência ou corrente direta que atua como um eletroímã. O fluxo magnético varia inversamente com a distância percorrida entre o substrato magnetizável e a bobina. Se essa distância corresponde a uma camada não magnetizável, o resultado deve ser uma função da espessura desta camada (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2008). As medições foram realizadas após o ajuste do instrumento usando o método do substrato rugoso conforme a norma ABNT NBR 10443 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2008). Películas com espessuras padrão foram empregadas para verificar a precisão e os ajustes na faixa de uso pretendida. A estatística das medições foi obtida com base em no mínimo 32 leituras para cada corpo de prova, número que se encontra bem acima das 12 medidas sugeridas pela norma ABNT NBR 10443

equivalente à ISO 19840 (INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION, 2004). A média aritmética foi obtida diretamente do medidor, e calculada sem descartar os valores mínimo e máximo, conforme recomendado pela norma. As espessuras das camadas de pátina (mínimo de 77 leituras) também foram determinadas em duas esculturas de WS: O Quadrado, o Círculo e o Disco fragmentado (2003) e o Monumento ao Politécnico-Palas Atena ou Ágora (1994) (Figura 2.7 e 2.6), as quais se encontram expostas, respectivamente, durante 16 anos e 24 anos no Campus da Universidade de São Paulo (USP), muito perto do local de exposição dos corpos de prova investigados.

Figura 3.4 - Ilustração do equipamento comercial utilizado para a medida de espessura das camadas de pátina.

Fonte: (Data sheet Fisher, 2011)

As análises por difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Advance 3kW (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN), equipado com tubo de radiação de cobre, goniômetro de 250 mm, monocromador de grafite e detector de cintilação, nos quais os dados foram coletados em uma faixa de 12 h de 10° a 90° usando um passo de 0,02° e um tempo de contagem de 10 s por passo, e com um difratômetro PANalytical X'Pert –MPD (LCT - Laboratório de Caracterização Tecnológica/USP) usando radiação Cu – K α na geometria convencional de Bragg – Brentano, com uma largura de passo de 0,02° e um tempo de contagem de 200 s por etapa (amostras de 2 anos e 24 anos). Os padrões de DRX foram obtidos diretamente na superfície da amostra e identificados pela técnica de busca por correspondência, usando o *software* HighScore Plus e o banco de dados ICDD (INTERNATIONAL CENTER FOR DIFFRACTION DATA). O método de medição da área do pico (SPEAKMAN, 2013) foi empregado para determinar a razão entre as fases relevantes identificadas nos espectros de DRX. Para validar esse método, a análise quantitativa da fase foi realizada pelo IPT e determinada pelo método de refinamento de Rietveld, utilizando o programa High Score para a amostra correspondente a um ano de exposição.

Espectroscopia Raman foi usada para determinar as fases presentes na pátina na faixa de onda de 100 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} . Foi utilizado um espectrômetro Raman LSI Dimension P2. A fonte de excitação foi um laser de 785 nm com potência de 100 mW e a superfície analisada correspondeu a um feixe de cerca de $100\text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro. Os espectros obtidos foram comparados com estudos publicados por outras pesquisas em materiais semelhantes (ANTUNES; COSTA; FARIA, 2003; ANTUNES *et al.*, 2014; ALCÁNTARA *et al.*, 2016; MORCILLO *et al.*, 2016b).

Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared* -FTIR) também foi usada para confirmar as fases presentes na pátina. Os espectros de absorção foram medidos na faixa de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} por meio de um espectrômetro PerkinElmer, modelo Frontier FT-IR usando a técnica de pastilha de KBr para amostra Palas Atena. Medidas também foram feitas, diretamente na superfície das amostras expostas na ECA-IPT, usando um instrumento FTIR Shimadzu IR Prestige-21. Os parâmetros instrumentais empregados foram: detector DLaTGS; fonte $4000\text{ a }700\text{ cm}^{-1}$; ATR Pike modelo MIRacle com cristal de Ge; resolução 2 cm^{-1} ; 64 *scans*.

As análises por MEV foram realizadas em microscópio marca FEI, modelo INSPECT F50 com EDS acoplado. A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada no estudo da morfologia da superfície e na seção transversal da camada de pátina. A preparação dos CPs para análise da seção transversal obedeceu ao seguinte procedimento: foram feitos cortes transversais de mais ou menos 1 cm^2 utilizando uma máquina de corte Isomet; os pedaços cortados foram colocados em forma de sanduíche entre duas lâminas de alumínio o qual foi embutido em resina epóxi para facilitar posterior polimento. A espessura média das camadas de ferrugem foi determinada por meio de medidas no MEV. A distribuição de alguns elementos nas camadas de ferrugem foi caracterizada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Micrografias foram realizadas também em amostra de pátina em pó coletada em 2019 na superfície da escultura Palas Atena.

3.2.3. Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados no Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola

Politécnica da Universidade de São Paulo em um potenciostato/galvanostato (AUTOLAB PGSTAT30).

3.2.3.1. Potencial de Circuito Aberto (OCP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Os ensaios de OCP e EIS foram realizados usando um arranjo clássico de célula de três eletrodos, com eletrodo de referência $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl sat.}$, uma folha de Pt como contraeletrodo e o CP exposto como eletrodo de trabalho. O eletrólito foi uma solução de Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, utilizada por outros autores para avaliar o comportamento de corrosão/eletroquímico de amostras expostas à atmosfera (FENG-YI; YUN; BING, 2011; HAO *et al.*, 2012a). A área analisada foi de 1 cm^2 .

As medidas de EIS foram realizadas aplicando um sinal de potencial senoidal (AC) de 10 mV (rms) ao eletrodo de trabalho mantido no OCP. A faixa de frequência foi de 10 KHz a 10 mHz com a aquisição de 10 pontos por década. Para obedecer ao princípio de estacionaridade, o OCP foi monitorado e registrado durante 3600 s antes da obtenção de cada diagrama. O *software* ZView 3.4b foi usado para ajustar os diagramas EIS com um circuito elétrico equivalente (CEE).

3.2.3.2. Voltametria de Micropartículas Imobilizadas (VIMP)

As análises por voltametria de micropartículas imobilizadas foram realizadas em um equipamento AUTOLAB PGSTAT30 (Metrohm), com eletrodo de referência $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl sat.}$, eletrodo auxiliar de platina e eletrodo de trabalho de grafite (ϕ 2 mm) impregnado com parafina (*Parafin Impregnated Graphite Electrode-PIGE*). As curvas foram obtidas usando a voltametria de onda quadrada (*Square Wave Voltammetry-SWV*). Os voltamogramas foram adquiridos utilizando o ácido oxálico 1 mol.L^{-1} como eletrólito suporte, e com os seguintes parâmetros experimentais: janela de potencial entre +0,70 a -0,85 V $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl sat.}$, com varredura no sentido catódico (uma única varredura); incremento potencial de 4 mV; amplitude onda de 25 mV; frequência de 5 Hz. Estas condições de ensaio foram escolhidas tendo como base estudos desenvolvidos por Doménech-Carbó (DOMÉNECH-CARBÓ; DOMÉNECH-CARBÓ; PEIRÓ-RONDA, 2011).

Previamente, foi realizado um estudo com diferentes eletrólitos. Neste estudo, observou-se melhor sinal de oxi-hidróxidos de ferro para o meio ácido oxálico (AO) e picos

mais definidos para os óxidos de ferro em HCl. Em tampão acetato, os picos são largos e aparentemente compostos por picos sobrepostos, onde podem ser melhor revelados em baixas velocidades de varredura (ensaio não realizado). Contudo, o tampão acetato apresenta uma boa resposta voltamétrica para a dissolução redutiva da goethita. Nas condições experimentais, usando AO 1 mol.L⁻¹, os resultados mais relevantes foram obtidos mediante aplicação de um potencial redutor.

Preparação do eletrodo PIGE

O eletrodo PIGE foi preparado como descrito na literatura (SCHOLZ; MEYER, 1998). A impregnação da barra cilíndrica de grafite ($\phi = 2$ mm) com parafina foi realizada à quente e sob vácuo (Fig. 3.5).

Figura 3.5-: Fotografia mostrando a preparação do eletrodo PIGE.

Fonte: (Autor)

Imobilização de partículas e posicionamento na célula eletroquímica

A pátina ou a ferrugem coletada da superfície do aço por raspagem com estilete foi inicialmente moída em um almofariz com pistilo de porcelana até se transformar em um pó fino. Uma pequena quantidade da amostra pulverizada é colocada sobre uma superfície inerte (placa de vidro), em seguida, a superfície inferior do eletrodo de grafite é pressionada com movimentos circulares leves durante alguns segundos sobre a amostra, o que resulta na fixação de uma pequena quantidade de partículas à superfície do eletrodo (Figura 3.6).

Após a imobilização da amostra na superfície do eletrodo de trabalho, esse é inserido na célula eletroquímica contendo os eletrodos de referência e auxiliar. Neste procedimento,

somente a superfície circular da ponta do eletrodo de trabalho contendo as amostras entra em contato com o eletrólito, formando um menisco conforme mostrado na Figura 2.28.

Figura 3.6- Partículas imobilizadas no eletrodo PIGE.

Fonte: (Autor)

Limpeza e polimento do eletrodo

Após realizar cada medida eletroquímica, a limpeza do eletrodo é feita friccionando a sua extremidade sobre um papel filtro, mantendo o eletrodo perpendicular à superfície do papel para evitar arredondamento das laterais. O movimento para polir a superfície do eletrodo consiste em escrever o número “8” sobre o papel.

Para este estudo foram utilizadas as seguintes amostras:

- a) pátina formada em chapas de aço WS expostas na atmosfera urbana de São Paulo com diferentes tempos de exposição;
- b) pátina do monumento ao Politécnico- Palas Atena (Fig. 2.5). A pátina apresenta uma coloração marrom escuro;
- c) amostras sintetizadas em laboratório (padrões de referência), conforme descritos a seguir.

3.2.4. Síntese de óxidos e oxi-hidróxidos de ferro

Diferentes óxidos e oxi-hidróxidos de ferro foram sintetizados em laboratório seguindo o mesmo procedimento reportado por Schwertmann & Cornell (1991). Alguns desses óxidos e oxi-hidróxidos de ferro foram sintetizados em laboratório do Prof. Dr. Fauze

Jacó da Universidade Estadual do Centro-Oeste, Unicentro-PR e gentilmente doados ao LPE. Magnetita mineral e hematita (Calfan) foram usadas como composto de referência.

A goethita, principal fase encontrada na camada de ferrugem e responsável pela habilidade protetora da pátina, foi escolhida para aprofundar as análises das medidas voltamétricas SWV como padrão de referência. Amostras de goethita foram sintetizadas por dois procedimentos diferentes. Uma mistura de goethita e lepidocrocita foi obtida em pH =7 e a uma temperatura inferior a 80 °C. O APÊNDICE A (A1) apresenta os dados desta mistura de fase e o resultado VIMP em meio ácido que serviu de base para análise e interpretação em amostras reais.

A Tabela 3.2 sumariza as respostas voltamétricas obtidas de todos os óxidos e hidróxidos sintetizados neste estudo (APÊNDICE A), e que se constitui como um roteiro ou mesmo um critério de identificação de produtos de corrosão formados em aços patináveis pela técnica VIMP (DOMÉNECH *et al.*, 2013). Vale ressaltar que os produtos de corrosão do aço que têm sido usualmente estudados no contexto dos minerais e pigmentos são hematita, goethita e magnetita (RICO; BIDEgain; ELSNER, 2009; DOMÉNECH *et al.*, 2013). Akaganeita, lepidocrocita e maghemita têm sido pouco pesquisadas (CEPRIÁ *et al.*, 2003; DOMÉNECH *et al.*, 2013; DHAIVEEGAN *et al.*, 2014).

Tabela 3.2: Mapeamento/Identificação dos produtos de corrosão de aço a partir de padrões de referência deste estudo por VIMP. Voltametria de onda quadrada (SWV) com varredura no sentido catódico entre +0,7 V e -0,85 V vs Ag | AgCl | KCl sat. em solução de ácido oxálico 1 mol.L⁻¹. Incremento de potencial de 4 mV; amplitude de onda de 25 mV; frequência de 5 Hz.

Fase	Potenciais e formas de picos característicos (V vs Ag AgCl KCl sat.)
Akaganeita	Picos largos (ondas) anódicos e catódicos em torno de -0,40 V
Goethita+	Dupla de picos anódicos e catódicos na faixa de -0,40 V a 0 V
Lepidocrocita	Picos catódicos aparentemente composto por 2 picos sobrepostos Em HCl, mostra pequeno pico anódico triangular a -0,52 V atribuído à lepidocrocita conforme Dhaiveegan <i>et al.</i> , 2014
Maghemita	Picos catódicos na faixa de -0,20 V a +0,20 V Pico em -0,05 V. Similar a goethita
Magnetita	Picos catódicos na faixa de -0,20 V
Magnetita mineral	Pico catódico a -0,48 V Melhor desenvolvido no acetato. No acetato, mostra 2 picos catódicos a -0,52 V e -0,31 V (RICO <i>et al.</i> , 2009) Em 0,5 % HCl mostra pico anódico a +0,12 V (DOMÉNECH <i>et al.</i> , 2013)
Hematita	Picos voltamétricos catódicos <-0, 20 V Pico catódico proeminente na faixa de -0,38 V a -0,26 V No acetato, aparece um segundo pico mais pronunciado a -0,63 V

Fonte: (Adaptado de DOMÉNECH *et al.*, 2013)

4. RESULTADOS

4.1. CONDIÇÕES AMBIENTAIS DURANTE O PERÍODO DE EXPOSIÇÃO

Os períodos de exposição começaram em dezembro de 2016, no início do verão no hemisfério sul, e finalizaram em dezembro de 2018, totalizando dois anos de ensaios. Os dados climáticos foram monitorados pela estação meteorológica do IAG/USP e os poluentes pela CETESB. Os valores médios mensais dos principais parâmetros ambientais são apresentados na Figura 4.1.

Figura 4.1 - Dados climatológicos e de poluentes da cidade de São Paulo durante o período de exposição: Média mensal da umidade relativa (UR %) e temperatura (T °C) em Pinheiros/SP (a); média mensal de SO₂ e partículas inaláveis - concentração de MP₁₀ (b) em Osasco/SP de janeiro 2017 a dezembro 2018. Cada ponto corresponde a um mês.

(a)

(b)

Fonte: (CETESB, 2018)

Em 2017, corpos de prova foram analisados após exposição durante cada uma das quatro estações do ano. Os dados meteorológicos por trimestre são detalhados nas Tabelas 4.1 e 4.2. Como mostram os registros, o verão 2016/2017 foi muito chuvoso, registrando 661,4 mm de chuva acumulada, acima da média climatológica de 629,7 mm. Por outro lado, o período de inverno registrou a menor precipitação média: 180,0 mm de chuva acumulada. Os períodos de inverno e primavera apresentaram, após o verão, as sequências mais longas de dias chuvosos. Já o período de outono registrou a maior média de umidade relativa do ar, e a primavera foi caracterizada pela maior amplitude térmica média mensal (12,2 °C), registrando 14 dias com amplitude diária acima de 18 °C. A primavera também registrou valores mais altos de irradiação solar global registrando 4 dias acima de 30 MJ/m², sendo que a maior média do ano ocorreu em novembro de 2017 (22 MJ/m²), (Tabela 4.2).

Tabela 4.1- Dados climatológicos das estações do ano de 2017 e 2018 (IAG-SP) – Média mensal.

Período de exposição	Temperatura T(°C)	Amplitude térmica(°C)	Umidade relativa UR(%)	Precipitação P(mm)	Precipitação N° dias	Garoa N°dias	Orvalho N°dias	Nevoeiro N°dias	Brilho Solar N° (h)	Irradiação solar (MJ/m2)	Evaporação (mm)
Verão 17	23	11	79	661	61	26	41	4	513	19,3	4,8
Outono 17	20	9	83	465	17	33	40	10	473	15,6	3,4
Inverno 17	16	11	79	180	42	19	59	20	550	13,9	3,7
Primavera 17	20	12	76	364	40	26	34	8	565	18,6	5,4
ANO 2017	20	11	80	1649	187	116	169	43	2046	16,8	4,3
Verão 18	22	10	81	356	62	50	23	7	407	18,5	4,2
Outono 18	20	11	81	294	51	15	64	23	600	15,1	4,0
Inverno 18	17	11	79	88	28	26	47	13	466	11,2	3,9
Primavera 18	19	10	83	416	57	51	19	17	385	15,6	3,7
ANO 2018	20	11	80	1153	198	142	153	60	1918	15,1	3,9

Fonte: (Autor, 2020)

Tabela 4.2- Irradiação Solar Global do ano de 2017 (IAG-SP) - Média Mensal

Irradiação solar	dez/16	jan/17	fev/17	mar/17	abr/17	mai/17	jun/17	jul/17	ago/17	set/17	out/17	nov/17	dez/17
MJ/m2	20	20	18	19	16	13	12	13	17	16	18	22	20
N° dias > 30 MJ/m2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0

Fonte:

(TRAVASSOS; TOMACHUK; DE MELO, 2019)

No que concerne aos poluentes, como frequentemente ocorre na cidade de São Paulo, a maior concentração ocorreu durante o inverno, embora os limites diários e anuais não tenham sido excedidos. A Figura 4.1(b) mostra a concentração média mensal de SO₂ e partículas inaláveis (MP₁₀) em Osasco/SP, localidade próxima ao local de exposição dos corpos de prova à atmosfera (ECA-IPT). Segundo os dados da CETESB, as maiores concentrações de SO₂ e MP₁₀ foram observadas durante o mês de julho. Sabe-se que a presença de poluentes atmosféricos estimula a corrosão (ARAMENDIA *et al.*, 2013, 2015; MORCILLO *et al.*, 2013; KUSMIEREK; CHRZESCIJANSKA, 2015; RAFFO *et al.*, 2016; GUERRA *et al.*, 2018), por exemplo, o SO₂ dissolvido em água condensada forma um eletrólito corrosivo na superfície das chapas de aço (PANOSSIAN, 1993; SCHWEITZER, 2006; ARAMENDIA *et al.*, 2015). Além dos poluentes, a presença de material particulado em suspensão na atmosfera, bem como poeira e partículas higroscópicas, pode cobrir a superfície, acelerando ainda mais o processo de corrosão (PANOSSIAN, 1993; SCHWEITZER, 2006; ARAMENDIA *et al.*, 2015). Santos *et al.* investigaram as características químicas da água da chuva durante o período de julho de 2002 a junho de 2004 no centro de São Paulo e concluíram que a água da chuva nessa região é fortemente influenciada por fontes locais de poluentes atmosféricos, particularmente a frota de veículos de grande porte e pela atividade de construção/indústria. A química da precipitação mostrou diferenças sazonais com altas concentrações de amônia e cálcio durante o outono e o inverno (período seco) (DOS SANTOS *et al.*, 2007). Fornaro e Gutz também destacaram a relevância de outras espécies, como os ácidos fórmico e acético, na acidez das águas pluviais de São Paulo. Entretanto,

segundo eles, a alta concentração de amônia presente na atmosfera de São Paulo contribui para a neutralização da acidez da chuva (FORNARO; GUTZ, 2003).

4.2. ENSAIOS DE EXPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA

4.2.1. Período de exposição – 3 meses (verão, outono, inverno e primavera) – Ensaios sazonais

4.2.1.1. Avaliação da cor das pátinas

A cor pode ser usada como um diagnóstico preliminar para identificar o caráter protetor da camada de pátina. Com o tempo de exposição, esta evolui de uma cor laranja para marrom escuro. Vários autores apresentam pátinas de coloração marrom-escura após exposição de longa duração (CANO *et al.*, 2014b; ALCÁNTARA *et al.*, 2017; DÍAZ *et al.*, 2018) e também para obras de arte (aplicações arquitetônicas e estruturais) (NIPPON STEEL; SUMITOMO METAL, 2014; ARCELORMITTAL USA, 2015; BSCA-STEEL FOR LIFE-CSI, 2018), indicando a maior capacidade protetora das pátinas com esta coloração. Neste estudo, a superfície do WS após três meses de exposição a cada uma das estações do ano de 2017 exibiu uma pátina com coloração marrom-alaranjada (Fig. 4.2), com padrões de cores semelhantes para as quatro estações do ano. No entanto, os corpos de prova da primavera mostraram uma tonalidade laranja mais intensa e uniforme, e os do outono e inverno apresentaram manchas e pontos alaranjados na superfície. Essas pequenas diferenças podem ser atribuídas às diferentes condições climáticas (Tabela 4.1 e 4.2) e aos níveis de poluentes atmosféricos (Fig. 4.1(b)) característicos de cada estação. Assim, assume-se que a alta concentração de poluentes no inverno gerou a formação das manchas laranja na superfície dos CPs.

A cor laranja é frequentemente associada à presença de lepidocrocita (SCHEINOST; SCHWERTMANN, 1999; CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; SCHWERTMANN; CORNELL, 2008). De acordo com Scheinost e Schwertmann (1999), a lepidocrocita é facilmente distinguida pelo seu alto chroma. Por outro lado, também pode exibir uma variação de cor devido a variações no tamanho, forma e agregação de partículas. De acordo com Schwertmann e Cornell (2003), a cor da lepidocrocita é laranja brilhante para os cristais grandes e adquire tons castanhos com a diminuição do tamanho de partícula. A lepidocrocita

corresponde ao produto inicial de corrosão (MISAWA; HASHIMOTO; SHIMODAIRA, 1974; YAMASHITA *et al.*, 1994), e sua presença durante o desenvolvimento da camada de pátina será mais bem esclarecida posteriormente.

Figura 4.2 - Cor e aparência da superfície de chapas WS na dimensão de 150 mm x 100 mm após três meses de exposição durante o verão (a), outono (b), inverno (c) e primavera (d) de 2017 na estação de corrosão atmosférica da cidade de São Paulo (ECA-IPT).

Fonte: (TRAVASSOS; TOMACHUK; DE MELO, 2019)

A Figura 4.3 mostra a evolução da cor das superfícies dos CPs após 7 dias, 14 dias, 50 dias e 90 dias de exposição. As amostras desenvolvem uma pátina amarela (laranja) após apenas uma semana de exposição, evoluindo para uma cor laranja com 14 dias, e, após 50 dias, adquirem uma tonalidade castanha que escurece com o tempo de exposição. A sequência inicial de evolução de cor, exemplificada para os CPs da primavera 2017, aconteceu em todas as estações do ano, e após 90 dias de exposição a pátina desenvolve uma nuance mais intensa de marrom, como apresentado na Figura 4.2.

Figura 4.3 - Evolução da cor da pátina WS com o tempo de exposição em CPs expostos durante a primavera na cidade de São Paulo. A cor varia de laranja (amarelo) a marrom acastanhado. Fotografias (7 dias, 14 dias e 50 dias) e imagem digitalizada (90 dias).

Fonte: (Autor)

Em relação à aparência superficial, vale ressaltar que as amostras expostas durante a primavera desenvolveram uma pátina com uma superfície de granulação fina e de natureza menos porosa. Além disso, exibiram aparência homogênea e alta taxa de cobertura do metal base, indicando um processo de corrosão mais uniforme. Nos CPs de verão e inverno, as pátinas apresentaram-se mais rugosas ou grosseiras, indicando uma natureza mais porosa. Diaz *et al.* (2018), Alcántara *et al.* (2017) e Cano *et al.* (2014) relataram em seus estudos que o aspecto superficial (granulação etc.) das pátinas apresentava diferenças de acordo com o ambiente de exposição. As pátinas com aparência mais lisas são encontradas em ambientes menos corrosivos (rurais e urbanos), enquanto a corrosividade mais alta das atmosferas industrial e marinha favorece à formação de superfícies mais grosseiras. No presente trabalho, superfícies mais grosseiras foram encontradas nas estações que concentram a maior e a menor quantidade de poluentes acumulados na atmosfera: inverno e verão, respectivamente. No entanto, é importante ressaltar que os regimes de chuvas dessas estações são bastante diferentes e, em 2017, a chuva acumulada no verão foi cerca de três vezes maior do que no inverno, o que deve influenciar no desenvolvimento da pátina.

4.2.1.2. Espessuras das pátinas

Inicialmente, as espessuras das pátinas foram determinadas usando um medidor de espessura portátil e os resultados estão apresentados na Tabela 4.3. Os valores médios variaram de 16,4 μm (verão) a 29,7 μm (inverno), indicando uma clara influência do início do período de exposição (condições climáticas) no desenvolvimento da pátina. Uma relação direta é encontrada entre as espessuras dos períodos chuvosos (verão e primavera) e dos períodos secos (outono e inverno) em São Paulo. O excesso de chuva no verão (661,4 mm) propiciou a lavagem da superfície dos CPs, dificultando o espessamento da camada de pátina. Por outro lado, as amostras expostas na ECA-IPT durante o inverno, caracterizado por um período mais seco (menor precipitação), mais frio e mais poluído, apresentaram pátinas mais espessas. Apesar da menor precipitação, durante esta estação, o frequente clima frio (com temperaturas variando entre 11 °C e 23 °C), típico de clima subtropical (IAG, 2018) mantém a superfície molhada por períodos mais longos, mantendo a atividade eletroquímica. Além disso, a maior concentração de poluentes durante o inverno (CETESB, 2018) deve desempenhar um papel importante na formação de uma camada mais espessa de produtos de corrosão, e a maior concentração de gases ácidos pode determinar uma maior acidificação do eletrólito em contato com a superfície da amostra, acelerando a atividade corrosiva e levando

à formação de camadas mais espessas, porém menos protetoras (PANOSSIAN, 1993; SCHWEITZER, 2006; ARAMENDIA *et al.*, 2015). Além disso, a deposição de material particulado higroscópico pode favorecer a absorção de umidade, aumentando o período de molhamento (PANOSSIAN, 1993). Finalmente, a formação de células oclusas pode desencadear processos de corrosão localizada.

O elevado desvio padrão das medidas apresentadas na Tabela 4.3 indica que a camada de pátina formada não é uniforme, independentemente do período inicial de exposição. De acordo com a Tabela, outono e inverno apresentam os maiores valores máximos de espessura ($\approx 50 \mu\text{m}$), o que está associado ao nível de poluentes destas estações (Fig. 4.1(b)). A Tabela mostra uma espessura média da pátina de $21,8 \mu\text{m}$ para três meses de exposição na cidade de São Paulo.

Tabela 4.3- Valores médios, mínimos e máximos para as espessuras das camadas de pátina desenvolvidas sobre aço patinável (WS) exposto na ECA-IPT durante cada estação do ano de 2017. Os valores de espessura foram determinados por aparelho magneto indutivo em uma área de $100 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$.

Espessura (μm)	Verão 17	Outono 17	Inverno 17	Primavera 17	Média das estações
Média	16,4	23,3	29,7	17,6	21,8
Mínimo	1,6	6,5	7,4	3,5	4,7
Máximo	39,6	51,5	49,9	33,5	43,6
Desvio padrão	9	9	11	6	9

Fonte: (Autor)

4.2.1.3. Identificação dos produtos de corrosão

4.2.1.3.1. *Análise por Difração de Raios X (DRX)*

A Figura 4.4 mostra os difratogramas das pátinas formadas após três meses de exposição atmosférica nas diferentes estações do ano. Lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) e goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) foram encontradas como as principais fases cristalinas, identificadas pelos picos de difração (020) e (110) a $14,3^\circ$ e $21,3^\circ$, respectivamente (DÍAZ, 2012). Neste caso, fazemos referências apenas aos máximos de difração de cada fase, necessárias para a identificação das mesmas. A magnetita (Fe_3O_4) e/ou maghemita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) também podem estar presentes em pequenas proporções, como indicado pelo ângulo de difração a 30° (DÍAZ, 2012). Esses dois

constituintes, por possuírem estruturas cristalinas com parâmetros de rede praticamente idênticos, são muito difíceis de serem diferenciados usando apenas DRX.

Os resultados das análises por DRX mostram que as pátinas formadas sobre os CPs expostos durante cada uma das estações do ano possuem os mesmos produtos de corrosão. No entanto, uma fraca reflexão (130) da goethita aparece a $33,8^\circ$ nas pátinas do inverno e primavera. Esta reflexão é revelada mais intensamente nas amostras de exposição de longo prazo (análises apresentadas no item 4.2.1.3), podendo ser um indicativo de um aumento de quantidade de goethita. Em geral, os resultados obtidos estão de acordo com os encontrados por Kenny *et al.* (1995) e por Antunes *et al.* (2014) quando realizaram ensaios de corrosão atmosférica com WS na cidade de São Paulo.

Figura 4.4 - Difratomogramas obtidos na superfície de corpos de prova de aço patinável (WS) após 3 meses de exposição na atmosfera urbana na cidade de São Paulo durante cada uma das 4 estações do ano de 2017. Apenas os picos mais relevantes são indicados na figura. L, G, M e Mh correspondem a lepidocrocita, goethita, magnetita e maghemita, respectivamente.

Fonte: (Autor)

4.2.1.3.2. Análise por Espectroscopia Raman

As pátinas WS formadas durante as diferentes estações do ano de 2017 também foram analisadas por espectroscopia Raman. Em concordância com os resultados de DRX, espectros semelhantes foram obtidos para as amostras expostas em cada uma das estações (Fig. 4.5), indicando os mesmos constituintes presentes nas camadas de pátina. A Figura 4.5 mostra as bandas correspondentes à lepidocrocita (γ -FeOOH) (245 cm^{-1} , 377 cm^{-1} , 525 cm^{-1} e 644 cm^{-1}) e goethita (α -FeOOH) (306 cm^{-1} e 385 cm^{-1}), que é consistente com os principais constituintes da camada de ferrugem formados nos aços nos estágios iniciais da corrosão atmosférica (ANTUNES; COSTA; FARIA, 2003; ARAMENDIA *et al.*, 2012). Como já exposto anteriormente, a lepidocrocita é a primeira fase a se formar durante a corrosão atmosférica do WS, e a ocorrência de picos intensos em todas as amostras analisadas indica que esta é a fase predominante. Nos espectros, a principal banda Raman da goethita, considerada a fase protetora (ANTUNES; COSTA; FARIA, 2003; ARAMENDIA *et al.*, 2012), a 385 cm^{-1} , se sobrepõe à banda a 377 cm^{-1} da lepidocrocita. Esta questão em particular dificulta uma análise quantitativa dos espectros de Raman, com o objetivo de comparar a quantidade dessa fase nas amostras expostas nas diferentes estações do ano. Por outro lado, as diferentes intensidades dos espectros em cada estação do ano podem ser explicadas pelas diferenças de espessura das camadas de pátina. A estação de inverno apresentou a maior espessura e a estação de verão a menor espessura da camada de pátina, conforme descrito em 4.2.1.2. Os espectros Raman também mostram bandas alargadas, sugerindo presença de fase amorfa.

Figura 4.5. Espectros Raman de amostras de aço patinável expostas por três meses em cada uma das quatro estações do ano de 2017 na cidade de São Paulo, mostrando picos característicos de lepidocrocita (γ -FeOOH) (245 cm^{-1} , 377 cm^{-1} , 525 cm^{-1} e 644 cm^{-1}) e goethita (α -FeOOH) (306 cm^{-1} e 385 cm^{-1}).

Fonte: (TRAVASSOS; TOMACHUK; DE MELO, 2019)

4.2.1.3.3. Estudo VIMP

A Voltametria de micropartículas imobilizadas (VIMP) foi utilizada para identificar os produtos de corrosão ou constituintes da pátina formada em chapas de aço patinável expostas na atmosfera de São Paulo com diferentes tempos de exposição. Os protocolos para identificação foram baseados em medidas voltamétricas de onda quadrada (SWV) executadas em eletrodo de grafite impregnado de parafina (PIGE) imerso em solução de ácido oxálico (AO) a 1 mol.L^{-1} , revelando assim os picos característicos (anódicos e catódicos) de cada fase. A SWV fornece picos voltamétricos bem definidos, facilitando a identificação do potencial de pico. Compostos de referência de oxi-hidróxidos de ferro foram sintetizados em laboratório para ajudar na interpretação dos resultados e desenvolvimento do método.

Vale ressaltar que a VIMP, até então, não foi utilizada para o estudo da evolução da formação da camada de pátina com o tempo de exposição em atmosferas que sejam adequadas para o desenvolvimento de uma pátina com habilidade protetora. A literatura reporta o estudo realizado por Dhaiveegan *et al*, 2014 em aço patinável com 4 anos de exposição em atmosfera urbana-marinha-industrial, de elevada corrosividade (categoria ISO C5) usando eletrodo de pasta de carbono (CPE) por voltametria de onda quadrada. Dessa forma, a aplicação dessa metodologia e os resultados VIMP obtidos nessa tese possuem caráter inédito.

A Figura 4.6 mostra os voltamogramas de onda quadrada catódicos referente às pátinas coletadas da superfície de chapas de aço expostas em cada uma das estações do ano de 2017 (verão, outono, inverno e primavera) na atmosfera urbana de São Paulo. Na varredura catódica inicial, é observada uma onda em torno de $+0,17 \text{ V vs Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl sat.}$ seguida de um pico em torno de $-0,09 \text{ V vs Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl sat.}$

Os valores dos picos para cada estação do ano são apresentados na Tabela 4.4, e diferem ligeiramente para cada uma das estações do ano. Conforme Grygar, Subrt e Boháček, (1995), a posição dos picos voltamétricos depende do tamanho médio e natureza das partículas, como morfologia e estrutura cristalina das fases. O aumento de tamanho de partícula tende a deslocar o pico de corrente para valores de potenciais mais negativos. Assim, o pico a $-0,05 \text{ V vs Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl sat.}$, observado na amostra da primavera (Tabela 4.4), pode ser resultante da dissolução eletroquímica instantânea das partículas/morfologias mais finas (MOUHANDESS *et al.*, 1984). De fato, uma menor granularidade foi observada nesta amostra (Fig. 4.2).

Figura 4.6 - Voltamogramas obtidos em ácido oxálico 1 mol.L⁻¹ por VIMP das pátinas coletadas em aços patináveis após 3 meses de exposição em cada uma das quatro estações do ano 2017. Potencial de varredura -0,85 V vs Ag | AgCl | KCl sat. a 0,7 V vs Ag | AgCl | KCl sat., incremento de 4 mV, amplitude do pulso de onda quadrada 25 mV e frequência 5 Hz. Branco: linha tracejada.

Fonte: (Autor)

Tabela 4.4 - Potenciais dos picos voltamétricos (Epc) característicos das pátinas formadas em aços patináveis expostos durante 3 meses em cada uma das quatro estações do ano 2017. Eletrólito: ácido oxálico 1 mol.L⁻¹.

	Epc1 V vs Ag AgCl KCl sat.	Epc2 V vs Ag AgCl KCl sat.
Verão	0,14	-0,09
Outono	0,25	-0,07
Inverno	0,14	-0,14
Primavera	0,13	-0,05
Média	0,17	-0,09

Fonte: (Autor)

Na Figura 4.6, o pico catódico que aparece na faixa de -0,05 V a -0,14 V *vs* Ag | AgCl | KCl sat. é o sinal dominante e o mais importante dos voltamogramas. Ele é atribuído à lepidocrocita e à goethita em menor quantidade. O ombro em aproximadamente +0,17 V *vs* Ag | AgCl | KCl sat. também aparece no branco, e é atribuído aos processos da solução, portanto, não tem sua origem nos produtos de corrosão analisados. Essas respostas eletroquímicas não diferem muito do composto de referência sintetizado em laboratório (goethita e lepidocrocita), cujas respostas voltamétricas estão sumarizadas na Tabela 3.2, e estão em concordância com os resultados de Doménech *et al.* (2013). Devido à presença predominante de lepidocrocita na amostra, o sinal catódico da magnetita a -0,48 V *vs* Ag/AgCl não foi revelado. De acordo com a Tabela 3.2 e a Figura A2.2 do APÊNDICE A, a maghemita apresenta uma resposta voltamétrica muito similar à goethita, com sinal catódico característico na faixa de -0,05 V, assim não podemos sugerir a presença desta fase. As análises DRX (Fig. 4.5) e Raman (Fig. 4.6) suportam esta interpretação.

Para a lepidocrocita, fase predominante em todas as pátinas de 3 meses formadas na superfície das chapas de WS expostas em atmosfera de São Paulo, o processo eletroquímico pode ser descrito como uma dissolução redutiva, e representado seguindo o esquema geral para oxi-hidróxidos de Fe^(III) descrito por Grygar, Subrt e Boháček, (1995):

em que os símbolos (s) denota a fase sólida e (aq) espécies em fase de solução.

A VIMP se revelou uma técnica promissora e de elevada sensibilidade, necessitando apenas de uma pequena quantidade de amostra, da ordem de nanogramas, para obter resultados consistentes tanto com as demais técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho como com os dados reportados por Doménech *et al.* (2013), que utilizaram a VIMP com onda quadrada e eletrodo PIGE para caracterizar produtos de corrosão em artefatos de ferro.

4.2.1.4. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Como descrito no item anterior, as fases identificadas por DRX e Raman em CPs de WS expostos à atmosfera urbana no ensaio de corrosão atmosférica (ECA-IPT) e nas diferentes estações do ano (verão, outono, inverno e primavera de 2017) foram: lepidocrocita (γ -FeOOH) e goethita (α -FeOOH), sendo a primeira a fase predominante em todas as amostras, independentemente da estação de exposição. De acordo com a literatura, a lepidocrocita pode apresentar diferentes morfologias, que serão discutidas a seguir.

Observações por MEV das pátinas revelaram diferentes morfologias da lepidocrocita (Fig. 4.7(a-f)). A Figura 4.7(a) apresenta uma micrografia adquirida na superfície da chapa WS após 3 meses de exposição durante o verão de 2017, mostrando uma estrutura laminar entrelaçada do tipo ninho de pássaro (*bird nest*) típica da lepidocrocita. Corresponde a uma estrutura porosa e não protetora, onde as lâminas crescem perpendicularmente à superfície, facilitando o processo de transporte de íons. Esta morfologia foi reportada por Raman *et al.* (1986, 1989) em vãos de ponte de WS e em ensaios de corrosão em laboratório. Ela tem sido descrita como uma forma totalmente cristalizada de γ -FeOOH (RAMAN *et al.*, 1987; ANTUNES; COSTA; FARIA, 2003; ALCÁNTARA *et al.*, 2016). Antunes *et al.* (2003) também encontraram lepidocrocita como a principal fase da camada de pátina em CPs de WS expostos à atmosfera de Cubatão/SP durante 1 mês.

Na Figura 4.7(b), a lepidocrocita é vista em formações globulares com aparência amorfa. Em alguns trabalhos elas são denominadas como *cotton balls* e atribuídas à presença de goethita semicristalina (RAZVAN; RAMAN, 1986; RAMAN; NASRAZADANI; SHARMA, 1989; ANTUNES; COSTA; FARIA, 2003; ANTUNES *et al.*, 2014). No entanto, em maior ampliação (ver inserção Fig. 4.7(b)), observa-se no interior desses glóbulos uma subestrutura cristalina com padrões laminares correspondentes à morfologia de ninho de pássaros da lepidocrocita (ALCÁNTARA *et al.*, 2016; MORCILLO *et al.*, 2016b).

A Figura 4.7(c) exhibe uma micrografia obtida em pátina formada após 3 meses de exposição durante o inverno. Observa-se uma formação globular abaixo de uma camada do tipo sedimentar, indicando uma transformação de um agregado amorfo em fase cristalina. A fase resultante formada na superfície é uma estrutura laminar interligada do tipo ninho de pássaro - clássica da lepidocrocita (como mostrado na ampliação apresentada na Figura 4.7(d)).

A Figura 4.7(e) corresponde à imagem MEV da amostra exposta durante 3 meses durante a primavera. Observa-se um crescimento circular na forma de anel toroidal, com subestrutura cristalina similar àquela da formação globular da lepidocrocita mostrada por Alcántara *et al.* (2016). Finalmente, a Figura 4.7(f) exhibe outra micrografia após 3 meses de exposição durante o inverno. Observa-se uma eflorescência laminar formada dentro de uma área circular composta de lâminas muito finas, semelhante à lepidocrocita reportada por Antunes *et al.* (2003). No entanto, Raman *et al.* (1986 e 1987) atribuíram a essas colônias de placas delgadas a fase δ' -FeOOH (ferroxita). De acordo com Raman *et al.* (1987), as lâminas de lepidocrocita (γ -FeOOH) são muito mais espessas, enquanto as de feroxita (δ' -FeOOH) são usualmente finas. Os autores confirmam que é usual a presença de colônias de δ' -FeOOH adjacentes a γ -FeOOH (RAMAN, A.; NASRAZADANI, S.; SHARMA, L.; RAZVAN, A., 1987). Misawa *et al.* (1971) identificaram por FTIR a presença de δ' -FeOOH amorfo, e concluíram que esta fase, formada por meio da ação catalítica do Cu e do P, desempenha um papel importante no aumento da resistência à corrosão dos aços patináveis. A fase δ' -FeOOH foi, também, reportada por Kenny *et al.* (1995) e encontrada na camada intermediária da ferrugem. Antunes (2002), identificou estruturas semelhantes a uma flor, típica da δ' -FeOOH, em aço patinável com 6 meses e 9 meses de exposição atmosférica. As diferentes morfologias apresentadas nos parágrafos anteriores foram encontradas em maiores ou menores proporções nas amostras expostas durante as diferentes estações, indicando que não foram encontradas diferenças morfológicas relevantes entre as amostras expostas a cada uma das estações do ano.

Figura 4.7. Imagens MEV de morfologias representativas da lepidocrocita encontradas na superfície mais externa das camadas de pátina formadas em chapas de WS após 3 meses de exposição atmosférica durante as quatro estações de 2017. (a) ninho de pássaro; (b) globular; (c) globular; (d) ninho de pássaro; (e) anel toroidal e (f) eflorescências.

Fonte: (TRAVASSOS; TOMACHUK; DE MELO, 2019)

A fim de verificar se a goethita (α -FeOOH), identificada nos espectros Raman e DRX, poderia estar presente na camada mais interna da pátina, a superfície das amostras exposta durante o inverno e primavera foram cuidadosamente raspadas com uma lâmina antes da observação no MEV. Neste caso, a morfologia observada foi de lâminas finas, retas e pontiagudas que irradiam de um centro na forma de uma esfera e se assemelham a flores com pétalas, que tem sido atribuída à goethita. Curiosamente, goethita é nome dado em homenagem ao famoso poeta alemão Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832), que também manteve um magnífico jardim no Goethe Haus, portanto, é uma combinação de poesia e ciência. A Figura 4.8(a) mostra um padrão florido com semelhança a uma flor de cravo, termo cunhado por Razvan e Raman (1986), ou como vidro quebrado em maior aumento. A Figura 4.8(b) mostra outro padrão florido em que os cristais irradiam de um centro sem produzir formas estelares, lembrando uma flor de mandacaru (um cacto típico da região seca do Nordeste do Brasil), denominação dada pelo autor deste trabalho. Pela característica acicular, e em concordância com Razvan e Raman (1986), essas morfologias são identificadas como goethita, embora ainda existam controvérsias na literatura. É importante destacar que mesmo com o substancial progresso na identificação das fases presentes na composição das pátinas, compreendendo desde o amplo e pioneiro trabalho de Raman *et al.* (1986) em morfologia de ferrugens em WS até, mais recentemente, com trabalho publicado pelo grupo de pesquisa de Morcillo (2016), ainda existem muitas controvérsias sobre as diferentes morfologias presentes nas pátinas formadas em WS.

Figura 4.8 Imagens MEV de morfologias representativas da goethita presentes na camada interna de pátina WS após 3 meses de exposição atmosférica durante o inverno de 2017 (a) e primavera de 2017 (b).

Fonte: (TRAVASSOS; TOMACHUK; DE MELO, 2019)

Para investigar a possível incorporação de poluentes na camada de pátina, análises de raios X por energia dispersiva (EDS) foram realizadas na superfície dos CPs expostos em cada uma das quatro estações do ano. Si e Al foram encontrados em todos os CPs, o que pode ser resultado da deposição de poeira do ar (origem exógena). As análises por EDS também demonstraram que o Mn permeia toda a camada de pátina, migrando para a superfície. Todas as estações do ano exibiram considerável teor deste elemento na superfície mais externa da pátina.

Apreciáveis quantidades de Cl (3,8 %) foram encontradas de modo circunstancial na superfície do CP de outono, e altas concentrações de Na (1,1 %) foram verificadas em amostras expostas durante o inverno. Neste caso, considera-se que a ECA-IPT está próxima a possíveis fontes poluidoras, como indústrias de fabricação de matéria inorgânica em que o sódio é matéria-prima, restaurantes/churrascarias que utilizam sal de cozinha etc. Para as amostras em estudo, a influência do oceano não foi considerada importante. A cidade de São Paulo dista de aproximadamente 50 km da costa, e há faixa de montanhas (Serra do Mar) com picos de até 1000 m, que impõem uma barreira natural às massas de ar do oceano Atlântico. Estas suposições têm sido usadas nos estudos de amostras de água de chuva em SP (VIEIRA-FILHO; PEDROTTI; FORNARO, 2013). Para esclarecer a deficiência de cloro no inverno, considera-se a hipótese desses autores de volatilização de HCl. Outras fontes em potencial de sódio é a poeira do solo. Até 0,3 % Ca foi detectado esporadicamente no CP de inverno, que pode ser resultante de atividades da indústria da construção em São Paulo.

4.2.1.5. Análise da seção transversal

As seções transversais das pátinas formadas sobre WS expostos na ECA-IPT durante o verão, outono, inverno e primavera de 2017 foram observadas por MEV no modo de elétrons retroespalhados (BSE), e micrografias representativas são apresentadas nas Figuras 4.9 e 4.10. Em geral, exibem um perfil corrugado e não uniforme. As ondulações, compreendendo picos e vales, estão associadas tanto ao perfil de rugosidade superficial dos corpos de prova antes da exposição quanto à não uniformidade do processo de corrosão. Medidas de espessura da camada foram realizadas e os valores registrados variaram de 13 μm a 19 μm para amostras expostas durante o verão e de 14 μm a 36 μm para amostras do outono (Fig. 4.9 (a) e (b)), de acordo com os valores médios determinados por método de indução magnética (Tabela 4.3).

Figura 4.9. Imagens BSE representativas das espessuras das camadas de pátina formadas em WS exposto por três meses durante o verão (a) e outono (b) de 2017 na cidade de São Paulo.

Fonte: (TRAVASSOS; TOMACHUK; DE MELO, 2019)

Como é evidenciado nas micrografias da Figura 4.10, as espessuras das camadas de pátina variam ao longo da seção transversal, consistindo em regiões mais finas e mais espessas. De acordo com Asami e Kikuchi (2003), as regiões mais finas correspondem à pátina protetora e as mais espessas às não protetoras, representando geralmente a região porosa (Fig. 4.10 (a) e (b)). Trincas normais à superfície foram observadas em todas as amostras examinadas, o que pode levar a características protetoras inferiores devido à facilidade de penetração do eletrólito. No entanto, algumas dessas trincas podem ter sido originadas durante o procedimento de preparação das amostras. Espessura e porosidade têm grande importância no mecanismo de corrosão atmosférica, uma vez que, como indicado na literatura (DILLMANN; MAZAUDIER; HÆRLÉ, 2004; CANO *et al.*, 2014b; ALCÁNTARA *et al.*, 2017) e discutido posteriormente, a corrosão é governada pelo transporte de massa através da camada de ferrugem. Portanto, regiões mais porosas apresentariam mais facilidade para o transporte de espécies até ou a partir da superfície do eletrodo aumentando a intensidade da corrosão e a espessura da camada de pátina pela formação de produtos de corrosão não protetores.

Figura 4.10. Imagens BSE representativas da camada pátina formada em WS exposto por três meses durante o verão (a) e outono (b) de 2017 na cidade de São Paulo. Detalhes das regiões porosas.

Fonte: (TRAVASSOS; TOMACHUK; DE MELO, 2019)

As micrografias também evidenciaram a natureza multicamada das pátinas, como visto em estudos conduzidos por outros pesquisadores (DÍAZ *et al.*, 2013; CANO *et al.*, 2014b; ALCÁNTARA *et al.*, 2017; CALERO *et al.*, 2017; MORCILLO *et al.*, 2017; DÍAZ *et al.*, 2018), e de modo muito semelhante com a estratificação do solo, que é constituído por uma série de camadas. Na Figura 4.11 (a), amostra exposta durante o outono, a estratificação encontra-se bem definida, e diferentes tons de cinza são observados, consistindo de uma camada externa cinza escura no topo de uma camada intermediária com tons de cinza mais claro permeada por regiões mais escuras, e que apresenta uma estrutura mais porosa. Por fim, é observada outra camada cinza escura na região da interface metal/óxido (M/O). Entretanto, o grau de estratificação varia de acordo com a área da camada analisada. Por exemplo, na Figura 4.11(b), obtida na amostra exposta durante o verão, as diferenças entre as tonalidades de cinza são mais discretas e as regiões estratificadas apresentam-se sob a forma de veios. De acordo com Raman *et al.* (1986), a formação de uma camada de pátina uniforme é resultante de um molhamento contínuo sem uma secagem considerável como acontece na formação de camadas de solos sedimentares. Excessiva secagem e/ou molhamento da camada de pátina pode possibilitar a formação de *flakes* (RAMAN *et al.*, 1986), com possível esfoliação de camada.

Trincas ao longo da interface M/O são observadas mais frequentemente na amostra de inverno (Fig. 4.11(b)), o que indica menor adesão da camada de pátina ao substrato metálico, podendo implicar em menor capacidade de proteção contra a corrosão.

Figura 4.11. Imagem BSE representativa da camada de pátina formada em aço exposto durante o outono (a), inverno (b) de 2017 na cidade de São Paulo.

Fonte: (Autor)

A Figura 4.12 exibe duas regiões da seção transversal da camada de pátina da amostra exposta durante a primavera. Na Figura 4.12(a), a pátina se apresenta mais espessa e porosa, em torno de 50 μm , enquanto que na Figura 4.12(b), mais fina, em torno de 10 μm . A varredura em linha por EDS ao longo da espessura da pátina nessas duas regiões revelou o enriquecimento em Cr na camada mais interna, o que está associado à presença de estratificações em tons de cinza mais escuro (lamelas). A hipótese é que estas regiões sejam goethita substituída por cromo, que tem sido reportada na literatura como responsável pela formação de pátinas mais protetoras (YAMASHITA *et al.*, 1994, 2004; KIMURA *et al.*, 2002; KONISHI *et al.*, 2003, 2005; YAMASHITA, 2003; CANO *et al.*, 2014b). Por outro lado, Mn e Si se apresentaram uniformemente distribuídos ao longo da espessura, o primeiro elemento de origem endógena e o segundo de origem exógena. Outra característica da pátina formada durante esta estação é a presença, em algumas regiões, de um filme não contínuo na interface metal/óxido (Fig. 4.12b). A Figura 4.13, obtida em outra região, mostra algumas ilhas brancas com alto teor de cromo na camada da pátina que não necessariamente estão na região da interface metal/óxido.

Figura 4.12. Imagens BSE da camada de pátina formada em WS exposto por três meses durante a primavera de 2017 na cidade de São Paulo (a) região mais espessa; (b) região mais fina. Nas duas micrografias é apresentada a varredura em linha do Cr obtida por EDS ((a) linha verde horizontal e (b) linha verde inclinada).

(a)

(b)

Fonte: (Autor)

Figura 4.13. Imagem BSE da camada de pátina formada em WS exposto por três meses durante a primavera de 2017 na cidade de São Paulo, mostrando ilhas isoladas brancas enriquecidas em cromo.

Fonte: (Autor)

A Tabela 4.5 sumariza as principais características estruturais e químicas encontradas nas camadas de pátina formadas durante exposição em cada uma das quatro estações do ano 2017. Percebem-se similaridades nas camadas de pátina formadas durante o verão e o outono de 2017, como também entre as camadas de pátina do inverno e da primavera, que correspondem aos períodos chuvoso e seco, respectivamente.

Tabela 4.5. Características da pátina desenvolvida na superfície de chapas WS expostas no Campus da Universidade de São Paulo em cada uma das estações do ano de 2017.

	Características da pátina
Verão 2017	Superfícies visíveis sem pátina Muitas trincas transversais Cr, Mn e Si difundido na camada (~0,40 %)
Outono 2017	Vazios e porosidade Enriquecimento de cromo na parte mais interna
Inverno 2017	Superfícies visíveis sem pátina Bastante região grosseira (granular) e trincas longitudinais Trincas na interface metal/óxido Cr difundido na camada (~0,95 %)
Primavera 2017	Camada uniforme (sem falha de pátina)* Enriquecimento de Cr na camada interna - Goethita substituída Filme na interface metal/óxido não contínuo e esporádico

*Primavera 2018 confirma camada fina e uniforme (sem falha de pátina) e com enriquecimento de cromo na camada interna.

Fonte: (Autor)

4.2.1.6. Potencial de Circuito Aberto (OCP)

A resistência à corrosão das camadas de pátina formadas sobre WS durante a exposição atmosférica em cada uma das quatro estações do ano 2017 na cidade de São Paulo foi investigada por meio de ensaios eletroquímicos. Kashima *et al.* (2000) propuseram que medidas de OCP podem fornecer uma boa evidência da capacidade protetora das pátinas formadas em WS. Eles verificaram que o OCP de WS em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ tende a se tornar mais nobre com o tempo de exposição, e que o OCP de pátinas formadas durante longo tempo de exposição e com capacidade de proteção superior permaneceu acima de $-0,3 \text{ V}$ (*vs* ECS) (KASHIMA *et al.*, 2000).

Neste estudo, o OCP foi monitorado em eletrodos previamente expostos à atmosfera (recobertos com pátinas) e não expostos, antes das medidas de EIS, por 3600 s. A Figura 4.14 mostra as variações de OCP em Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ para amostras de WS expostas por três meses no ECA-IPT durante as diferentes estações de 2017, como referência, também é fornecido o OCP de uma amostra não exposta (apenas jateada). As curvas mostram que, em

qualquer estação do ano, o OCP é mais positivo (nobre) para as amostras expostas à atmosfera. Enquanto, para a amostra de referência, o OCP após 3600 s foi de $-0,71 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl sat.}$; nas amostras expostas, variou entre $-0,43 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl sat.}$ (amostras de verão e inverno) e $0,09 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl sat.}$ (primavera). Adotando os critérios de Kashima *et al.* (2000), isso indica que a pátina formada durante a primavera deve ser mais protetora. Preliminarmente, esses resultados podem estar relacionados às mudanças nas condições atmosféricas da cidade de São Paulo em 2017: elevado volume de chuvas no verão removeriam os produtos de corrosão da superfície e não forneceria períodos de secagem suficientes para permitir a consolidação da pátina, enquanto o maior tempo de molhamento associado à alta concentração de poluentes no inverno (Fig. 4.1b) proporcionaria um eletrólito mais agressivo. A última hipótese está de acordo com os resultados de Kusmirek e Chrzescijanska (2015) que observaram maior corrosão nas amostras expostas no inverno, o que foi atribuído ao aumento da poluição do ar. Corroborando com as análises do OCP, a avaliação visual da superfície das amostras (Fig. 4.2) mostrou que a pátina formada no CP exposto durante o período da primavera era mais homogênea, indicando um processo de corrosão mais uniforme, e eventualmente um melhor comportamento à corrosão, conforme será demonstrado a seguir.

Figura 4.14 - OCP em Na_2SO_4 0,01 mol.L⁻¹ para WS após exposição à corrosão atmosférica em cada uma das estações do ano de 2017 na cidade de São Paulo. Como referência o OCP de uma amostra WS apenas jateada também é apresentado.

Fonte: (TRAVASSOS; TOMACHUK; DE MELO, 2019)

4.2.1.7. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A fim de obter informações sobre a capacidade protetora das pátinas, foram realizados ensaios de EIS nas chapas de WS expostas na ECA-IPT, situada na cidade universitária em São Paulo, nas diferentes estações do ano. A Figura 4.15 mostra os diagramas de Nyquist para cada uma das quatro estações do ano. Devido à variação nos valores de impedância, os diagramas são apresentados isoladamente ao invés de sobrepostos. A Figura 4.15 mostra que, independentemente da estação de exposição, os diagramas são compostos por um arco capacitivo deformado na região de alta frequência (AF) e uma cauda de difusão (impedância de Warburg) no domínio de baixa frequência (BF), indicando que o processo de corrosão no WS é controlado por difusão, o que está em concordância com diversos autores (WANG *et al.*, 1997; ZHANG *et al.*, 2003, 2014a, 2014b; OCAMPO, 2005; LI *et al.*, 2008; HAO *et al.*, 2012b; DHAIVEEGAN *et al.*, 2014). Os diagramas também evidenciam que a definição dos arcos capacitivos AF muda de acordo com a estação de exposição, e que quanto melhor a definição, maior o módulo de impedância BF, indicando maior resistência à corrosão.

Figura 4.15 - Diagramas de Nyquist obtidos em solução de Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, para CPs de aços WS expostos durante três meses no: (a) verão, (b) outono, (c) inverno, (d) primavera de 2017 na ECA-IPT, Cidade Universitária-SP. Os símbolos preenchidos representam as frequências 90 Hz, 1 Hz e 0,1 Hz.

Fonte: (TRAVASSOS; TOMACHUK; DE MELO, 2019)

As formas gerais dos diagramas de Nyquist apresentadas na Figura 4.15 estão de acordo com os resultados relatados por vários autores que investigam o comportamento de corrosão de diferentes metais protegidos por camadas de pátina (WANG *et al.*, 1997; ZHANG *et al.*, 2003, 2014a, 2014b; OCAMPO, 2005; LI *et al.*, 2008; DE OLIVEIRA *et al.*, 2009; DEL PB HERNÁNDEZ *et al.*, 2011; HAO *et al.*, 2012b; DHAIVEEGAN *et al.*, 2014). Na maioria deles, o arco capacitivo em AF foi atribuído à resposta da camada de pátina espessa (WANG *et al.*, 1997; ZHANG *et al.*, 2003; LI *et al.*, 2008; DE OLIVEIRA *et al.*, 2009; HAO *et al.*, 2012b; DHAIVEEGAN *et al.*, 2014). Isso também se aplica aos trabalhos em que os diagramas de Nyquist não foram mostrados, embora os resultados da impedância tenham sido discutidos (SANDBERG *et al.*, 2006).

Em trabalhos anteriores, com o objetivo, respectivamente, de modelar o sistema ferro fundido/água (mineral Evian®) e investigar o comportamento eletroquímico do cobre com camadas de pátina artificial e submetido a ciclos de molhamento e secagem, Frateur *et al.* (1999) e Hernandez *et al.* (2011) propuseram que o arco capacitivo AF era associado, respectivamente, a uma camada microporosa compacta e não condutora composta de ferrugem verde e carbonatos de cálcio cobrindo uma camada de ferrugem preta espessa e condutora (FRATEUR *et al.*, 1999) ou à precipitação de uma camada protetora de produto de corrosão sobre as paredes de um eletrodo poroso após períodos prolongados de secagem (DEL PB HERNÁNDEZ *et al.*, 2011). Em ambos os casos, os autores consideraram que a camada espessa da pátina/produto de corrosão que cobria o eletrodo não era detectada pelo experimento de impedância. Assim, o arco capacitivo deformado em AF foi atribuído a uma resposta de eletrodo poroso, que foi interpretada de acordo com a teoria de De Levie (DE LEVIE, 1963, 1964). Para o sistema de ferro fundido/água, os autores propuseram que a reação catódica ocorria através dos microporos da camada isolante de ferrugem verde e carbonato de cálcio (FRATEUR *et al.*, 1999).

Com base na análise de produtos de corrosão e diagramas de impedância, Frateur *et al.* (1999) propuseram um modelo físico complexo que representa a resposta EIS de seu sistema, que foi ajustado usando um procedimento de regressão não linear de mínimos quadrados. Relevante para o presente estudo é que esses autores propuseram que o arco capacitivo AF era composto de dois arcos capacitivos: um relacionado ao filme microporoso e o outro à reação de transferência de carga catódica. A Figura 4.16 (a) mostra o módulo de impedância da amostra exposta no período da primavera. O diagrama apresenta três inclinações diferentes, indicando que três processos de relaxação estão ocorrendo dentro da faixa de frequência investigada. Além disso, a faixa de frequência das constantes de tempo AF e média frequência (MF) coincide com o arco capacitivo AF do diagrama de Nyquist para esta amostra (Figura 4.15 (d)), indicando uma sobreposição de constantes de tempo nesta última representação. Com base nisso, o circuito equivalente elétrico (CEE) mostrado na Figura 4.16 (b) foi empregado para ajustar os resultados do EIS da amostra da primavera. No CEE, R_e é a resistência do eletrólito, R_{pat}/C_{pat} corresponde à resposta de uma fina camada de pátina protetora, R_{ct}/CPE_{dl} é atribuída a uma constante de tempo capacitiva, cuja origem será discutida posteriormente (estas duas constantes de tempo se encontram sobrepostas no domínio de frequência correspondente ao arco capacitivo AF na representação de Nyquist), e W_s é a impedância de Warburg no domínio BF. Exceto por um pequeno desvio na região BF, os diagramas experimentais e ajustados apresentam boa concordância (Figura 4.16 (c)),

indicando que o CEE é representativo da interface. A adequação do modelo também pôde ser verificada pelo valor do chi-quadrado relativamente baixo, em torno de $3,5 \times 10^{-4}$.

Figura 4.16- (a) Diagrama de módulo de impedância para WS exposto na cidade de São Paulo durante a primavera. (b) CEE usado para ajustar o diagrama de impedância de (a). (c) Diagramas experimentais (o) e ajustados (x).

(a)

(b)

(c)

Fonte: (TRAVASSOS; TOMACHUK; DE MELO, 2019)

A Tabela 4.6 mostra os valores dos elementos passivos da CEE obtidos do procedimento de ajuste. A comparação entre todos os elementos resistivos confirma que o processo de difusão (R_w) controla a cinética de corrosão. Além disso, o R_{pat} e o R_{ct} são muito baixos, indicando que espécies agressivas podem facilmente reagir na interface, como pode ser inferido pelo pequeno diâmetro do arco capacitivo em alta frequência. De especial interesse para o modelo físico proposto são os valores ajustados dos elementos capacitivos do CEE. A capacitância da camada protetora da pátina (C_{pat}) foi de $9,8 \times 10^{-2} \mu\text{F.cm}^{-2}$, e apresentou um comportamento de capacitor ideal, indicando que esta camada tem características homogêneas. Usando a equação (4.2) e adotando 10 para a constante dielétrica da pátina, próximo a constante dielétrica da goethita (CASTAÑO *et al.*, 2009), $8,85 \times 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$ para a permissividade do vácuo (“ ϵ^0 ”) e considerando o procedimento de normalização da área, a espessura calculada é de cerca de 100 nm. Este valor é muito menor que as espessuras determinadas pelo MEV para a camada espessa de pátina (Fig. 4.9); no entanto, é perfeitamente compatível com a presença de uma fina camada protetora na superfície do eletrodo, presumivelmente enriquecida em cromo (Fig. 4.12). De acordo com diversos autores, nanopartículas de goethita enriquecida de cromo presentes na camada mais interna são responsáveis pelas características protetoras da pátina (YAMASHITA *et al.*, 1994; MIYUKI *et al.*, 1998; YAMASHITA; MISAWA, 2000; KONISHI *et al.*, 2005; NAGANO; YAMASHITA, 2011).

$$C = \frac{\epsilon \epsilon^0}{d} A \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Na presente investigação, considerando o estágio inicial de exposição atmosférica (três meses), o principal produto de corrosão é a lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), independentemente da estação do ano em que os corpos de prova foram expostos, conforme verificado na caracterização Raman e MEV. Os espectros Raman (Fig. 4.5) mostram picos largos, sugerindo a presença de fases amorfas ou de baixa cristalinidade, e assim, sugerindo a presença de uma lepidocrocita (e possível goethita) semicristalina, como indicado nas imagens MEV (Fig. 4.7(b e c)). Misawa *et al.* (1974) encontraram por FTIR uma grande quantidade de matéria amorfa na ferrugem formada em atmosfera semi-rural, que foi associada ao oxi-hidróxido férrico amorfo, $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$. A partir desses resultados, concluíram que o oxi-hidróxido férrico amorfo atua como barreira protetora contra a corrosão atmosférica dos aços. Raman *et al.* (1989) também identificaram por MEV uma fase amorfa aparecendo como bolas de algodão em uma camada sedimentar formada na superfície do aço após imersão contínua e observaram que a lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) se forma diretamente a

partir dessa camada de ferrugem amorfa. Formações globulares do tipo bola de algodão, que podem corresponder a agregados amorfos de lepidocrocita, como apontado por Raman *et al.* (1987) foram identificados na caracterização MEV (Fig. 4.7 (b) e (c)). Portanto, o arco capacitivo AF pode estar associado à presença de um filme protetor amorfo. Além disso, a goethita (α -FeOOH), fase não ativa e isolante, considerada protetora (HÆRLÉ *et al.*, 2004), também foi identificada na camada interna, portanto contribuindo para a composição da camada protetora da pátina.

Em relação ao CPE_{dl} , seu expoente foi de 0,55, o que poderia representar um processo controlado por difusão, que, de acordo com Campestrini *et al.*, pode ser representado por um elemento de CPE cuja potência n é próxima de 0,5 (CAMPESTRINI; VAN WESTING; DE WIT, 2001). No entanto, no CEE proposto, esse CPE não representa um processo controlado por difusão. De Levie (1964) mostrou que o ângulo de fase da impedância de um eletrodo poroso é metade do ângulo do eletrodo plano equivalente. Portanto, o CPE_{dl} pode muito bem representar a resposta da dupla camada elétrica de um eletrodo poroso, conforme proposto nos modelos de Frateur *et al.* (1999) e Hernandez *et al.* (2011). Este representaria um modelo de linha de transmissão (conforme representado na Fig. 2.25 e 2.26) representando os processos eletroquímicos ocorrendo nas paredes dos poros protegidos pela fina camada de produto de corrosão. A Figura 4.17 representa o modelo físico da interface, sem considerar a constante de tempo BF, que será discutida nos parágrafos que se seguem.

Figura 4.17- Modelo físico da interface para a camada de pátina WS.

Fonte: (Autor)

Finalmente, o expoente do elemento Warburg BF foi de 0,42, valor próximo do ideal de 0,5 para um processo controlado por difusão. No entanto, para um eletrodo poroso, esse expoente deve se aproximar de 0,25 (metade do valor de um eletrodo plano (DE LEVIE, 1964). Para entender esse desvio, será útil introduzir a definição de profundidade de penetração (λ). Para um experimento EIS realizado com um eletrodo poroso, " λ " representa o comprimento característico do poro amostrado pelo sinal alternado (CA) para uma determinada frequência. Entre outros, " λ " é inversamente proporcional à raiz quadrada da frequência (DE LEVIE, 1964). Assim, em AF, mesmo um poro raso pode se comportar como se tivesse um comprimento infinito, isto é, o sinal CA não pode penetrar em toda a extensão do poro, e um comportamento típico de eletrodo poroso deve ser observado. Por outro lado, à medida que a frequência diminui, o sinal CA penetra mais profundamente dentro dos poros, que tendem a responder como um eletrodo plano. A literatura estabelece que um poro é considerado semi-infinito quando " $l \geq 3\lambda$ " (l sendo o comprimento do poro) (DE LEVIE, 1964), enquanto uma resposta de eletrodo plano deve ser esperada quando $l \leq 0,3 \lambda$ (CANDY *et al.*, 1981). Entre esses limites, uma resposta mista deve ser esperada, dependendo da distribuição do tamanho dos poros. Além disso, quanto mais raso for o comprimento do poro, maior a frequência de transição da resposta do eletrodo poroso para eletrodo plano (SONG *et al.*, 1999), isto é, maior a frequência na qual uma resposta do eletrodo plano é observada.

A Figura 4.18 (a) apresenta uma região ampliada do diagrama de Nyquist da Figura 4.15 (d), correspondente a uma faixa estreita de frequências na região de transição do arco capacitivo AF para o comportamento de difusão de Warburg no domínio média e BF. A linha reta, com inclinação de 0,61, foi determinada por meio do *software* ZView®. O ângulo correspondente de 31° é mais próximo de $22,5^\circ$ (típico de um comportamento de difusão para um eletrodo poroso) do que o 41° determinado para a longa cauda de difusão em frequências mais baixas (não apresentado). Assim, a impedância de Warburg ($\approx 45^\circ$) observada no domínio BF indica uma penetração quase total do sinal CA nos poros rasos do substrato, levando a uma resposta EIS típica de um eletrodo plano na região de BF. Por sua vez, na região de frequências onde o ângulo se aproxima de 31° , pode-se considerar o comportamento de difusão em eletrodo poroso como estabelecido por De Levie (DE LEVIE, 1964). Assim, o pequeno desvio em relação ao comportamento ideal (45°) pode ser justificado pela pequena faixa de frequência (representada na Figura 4.18(a)) em que não ocorre a penetração total do sinal alternado, já que apenas uma constante de tempo representa o fenômeno de difusão.

Figura 4.18- Região AF do diagrama Nyquist para WS exposto na cidade de São Paulo durante a (a) primavera e região BF para WS exposto na cidade de São Paulo durante o verão (b). Os diagramas indicam os valores da inclinação entre a linha reta e o eixo real na faixa de média frequência. Os símbolos preenchidos representam as frequências 90 Hz, 1 Hz e 0,1 Hz.

Fonte: (TRAVASSOS; TOMACHUK; DE MELO, 2019)

A Figura 4.19 (a) apresenta o CEE usado para ajustar o diagrama de EIS obtido da amostra exposta à atmosfera da cidade de São Paulo durante o verão. Diferentemente do CEE da Figura 4.16 (b), não foi possível detectar a constante de tempo atribuída à camada protetora da pátina, o que é coerente com a baixa impedância desta amostra. Portanto, a constante de tempo capacitiva em alta frequência (CPE_{DL}/R_{CT}) foi atribuída à resposta do eletrodo poroso. O R_{CT} está em série com dois elementos Warburg. A Figura 4.19 (b) apresenta a comparação entre os diagramas experimental e ajustado, enquanto os valores dos parâmetros ajustados são apresentados na Tabela 4.6. Uma boa concordância foi verificada entre os diagramas experimental e ajustado, indicando que o CEE fornece uma boa representação física da interface. Além disso, foi obtido um valor de chi-quadrado relativamente baixo ($4,0 \times 10^{-4}$), confirmando a adequação do modelo.

Os dados da Tabela 4.6 indicam um comportamento de eletrodo poroso para a amostra na região AF, já que o expoente do CPE_{dl} (n_{dl}) está próximo de 0,5, caracterizando a resposta de linha de transmissão discutido anteriormente (Fig. 2.26, 2.28 e 4.17). O expoente de W_{porous} (n_{WP}) foi de 0,26, apontando para um processo controlado por difusão dentro dos poros rasos do eletrodo não recoberto pela camada de pátina amorfa (caracterizando um comportamento de poro semi-infinito). Já no domínio BF, um processo de difusão clássico ocorre (n_W próximo de 0,5). Isso aponta para uma transição do processo controlado por difusão: em frequência mais elevada. Esta ocorre dentro dos poros rasos da superfície do

eletrodo ($n_{WP} = 0,26$), que, mesmo assim, se comportam como poros semi-infinitos, e na faixa BF o eletrodo assume a resposta de impedância clássica de Warburg correspondendo à resposta de um eletrodo plano (n_W próximo a 0,5). Assim, se a precipitação de uma camada protetora de pátina ocorrer dentro dos poros (como é o caso da amostra exposta na primavera), os poros se tornam ainda mais rasos, explicando por que a transição do comportamento de eletrodo poroso para plano é deslocada para frequências mais altas na amostra da primavera.

Foi possível ajustar com sucesso os diagramas de EIS obtidos para amostras expostas durante as outras estações do ano usando um CEE com três constantes de tempo, como os discutidos anteriormente. No entanto, seus comportamentos foram intermediários aos reportados acima. Para a amostra de inverno, o CEE exibido na Figura 4.19 (a) foi empregado. Nesse caso, o expoente do CPE_{dl} e também de W_s foram ligeiramente superiores aos obtidos para a amostra de verão, indicando um pequeno desvio em relação ao comportamento perfeito do eletrodo poroso. Em relação à amostra de outono, foi utilizado o CEE da Figura 4.15 (b), mas um ajuste adequado foi obtido apenas quando o C_{pat} foi substituído por uma CPE, indicando que a fina camada de pátina protetora se encontra pouco desenvolvida, o que está de acordo com a menor impedância exibida por esta amostra quando comparada com a exposta durante a primavera.

Figura 4.19 - (a) CEE usado para ajustar o diagrama de impedância de WS expostos na cidade de São Paulo no verão. (b) Diagramas experimentais (o) e ajustados (x).

Fonte: (TRAVASSOS; TOMACHUK; DE MELO, 2019)

Tabela 4.6 - Dados de ajuste dos parâmetros de impedância nos circuitos equivalentes de WS expostos na ECA-SP na primavera e no verão de 2017.

Amostra	R_e $\Omega.cm^2$	C_{pat} $F.cm^{-2}$	R_{pat} $\Omega.cm^2$	CPE_{dl} $\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^n$	n_{dl}	R_{ct} $\Omega.cm^2$	$R_{wsporous}$ $\Omega.cm^2$	n_{WP}	R_w $\Omega.cm^2$	n_w
Primavera	140,1	9,8E-08	115,4	8,9E-05	0,55	583,5	-	-	25.948	0,42
Verão	138,2	-	-	5,4E-05	0,55	50,0	117,5	0,26	624,2	0,55

Fonte: (TRAVASSOS; TOMACHUK; DE MELO, 2019)

4.2.2. Período de exposição – de 3 meses a 2 anos

Neste item, são apresentados os resultados da evolução das pátinas formadas a partir de 3 meses até 2 anos de exposição atmosférica. Todos os CPs foram expostos no início do verão de 2016/2017 (21.12.2016) com retiradas periódicas programadas para as diferentes análises até dezembro de 2018 (última retirada em 19.12.2018).

4.2.2.1. Avaliação da cor das pátinas

As Figuras 4.2 e 4.3 mostraram que os aços patináveis expostos na atmosfera da cidade de São Paulo desenvolveram inicialmente uma pátina de cor amarela alaranjada, que evoluiu gradualmente para marrom acastanhada com 3 meses de exposição. A Figura 4.20 mostra a evolução da cor da pátina para os CPs expostos entre 3 meses e 2 anos na estação de corrosão atmosférica ECA-IPT. Esta varia de marrom acastanhada (3 meses) para marrom escura (2 anos). A nomenclatura VOIP corresponde ao acrônimo para a sequência de exposição verão-outono-inverno-primavera, já que todos os CPs tiveram a mesma data de início de exposição.

Figura 4.20 - Cor e aparência superficial da pátina WS após 3 meses (Verão 2017) (a), 1 ano (VOIP 2017) (b) e 2 anos (VOIPVOIP 2018) (c) de exposição na estação de corrosão atmosférica (ECA) do IPT. A cor varia de marrom acastanhada (3 meses) para marrom escura (2 anos).

Fonte: (TRAVASSOS *et al.*, 2019)

Como já exposto anteriormente (item 4.2.1.1), a cor é um indicativo da capacidade protetora das pátinas. Pátinas mais claras são formadas em atmosferas mais agressivas, e mais escuras em atmosferas menos agressivas (ALCÁNTARA *et al.*, 2015). Portanto, a cor da pátina varia com a atmosfera local ou localização geográfica, e há algumas sugestões de literatura que são necessários entre 2 anos e 3 anos de exposição (PANOSSIAN, 1993) em ambiente urbano para a formação de uma pátina estável, a qual adquire coloração marrom escura. Neste trabalho, a pátina formada após 1 ano e 2 anos de exposição já possui esta coloração (Fig. 4.20), que é semelhante àquelas exibidas em obras de arte de longa exposição, como verificado para as esculturas “O Quadrado, o Círculo e o Disco fragmentado” (Figura 2.6) e “Palas Atena” (Figura 2.5) da revisão bibliográfica, ambas expostas no Campus da Universidade de São Paulo (mesmo local de exposição dos corpos de prova) desde 2003 e 1994, respectivamente. Diaz (2012) e Cano (2013) também relatam pátinas de coloração marrom escura em aços patináveis expostos na atmosfera urbana de Madri, na Espanha.

Para melhor avaliar a influência de cada uma das estações sobre a cor e aparência das pátinas, a Figura 4.21 apresenta uma comparação entre as pátinas formadas em CPs expostos a cada uma das estações do ano de 2017 (imagens já apresentadas na Figura 4.2) com aquelas formadas em CPs que foram expostos durante os mesmos períodos, porém no ano de 2018. Observa-se que, para cada uma das condições, as cores e as aparências foram bastante semelhantes, independentemente do ano de exposição. Assim, as pátinas sobre os CPs retirados após o outono e inverno apresentaram o mesmo manchamento e pontos laranja, que podem ser associados aos aspectos climáticos, como o maior número de dias com orvalho

(Tabela 4.1), que resulta em maior condensação de umidade na superfície dos CPs, e presença de poluentes (item 4.1.1.1). Isto resulta em uma aparência não atrativa (não uniforme), e que pode ter como consequência taxas de corrosão mais elevadas durante o período. O aspecto superficial e coloração das pátinas formadas durante a primavera 2018 são similares àqueles de 2017: coloração homogênea e cobertura uniforme, indicando ser esta estação a mais propícia para o desenvolvimento inicial de uma pátina com características mais protetoras. Já o CP retirado após exposição ao verão de 2018 apresenta melhor refinamento quando comparado com àquele exposto durante o verão de 2017. Esse efeito é atribuído à menor precipitação no verão de 2018 (356 mm), quando comparado com o verão de 2017 (661,4 mm). Desta forma, a remoção (lavagem) da pátina recém-formada pela constante precipitação durante o ano de 2017 deve ter prejudicado a formação de uma cobertura com granulação mais fina. No verão de 2018, apesar de pouca quantidade de precipitação, foram registrados 50 dias com garoa (Tabela 4.1), acima da média climatológica, condição que também favorece a formação de pátina.

Figura 4.21 - Cor e aparência superficial da pátina WS após 3 meses de exposição durante cada estação do ano de 2017 e do ano de 2018 na estação de corrosão atmosférica da cidade de São Paulo (ECA-IPT).

Fonte: (Autor)

4.2.2.2.Espessuras das pátinas

A Tabela 4.7 resume as espessuras das camadas de pátina determinadas pelo método de indução magnética nos corpos de prova WS expostos durante três meses, um ano, um ano e três meses, um ano e seis meses, um ano e nove meses, e dois anos na atmosfera urbana da cidade de São Paulo. De acordo com os resultados, a espessura média variou de 16,4 μm (3 meses) a 48,5 μm (2 anos), indicando uma alta taxa de espessamento da pátina com o tempo de exposição. No entanto, a maior parte do espessamento ocorre durante o primeiro ano, diminuindo com o tempo. Observa-se que, a partir de 1,6 anos de exposição (fim do outono 2018) ocorre apenas um leve aumento da espessura média, indicando um processo de estabilização da pátina que deve apresentar menores velocidades de corrosão, tendência que também é observada quando se analisa as espessuras mínima e máxima. Entretanto, no que se refere à espessura máxima, verifica-se que houve um aumento para o CP retirado após o inverno 2018. Como já discutido anteriormente, as regiões mais espessas das pátinas estão associadas a condições menos protetoras (ASAMI; KIKUCHI, 2003). Assim, a presença dos poluentes característicos desta estação favorecerá a propagação do processo corrosivo em alguns sítios específicos, contribuindo para um aumento significativo da espessura máxima, que se manteve constante para os CPs retirados após a primavera (estação mais favorável para a formação de pátinas protetoras).

Tabela 4.7 - Espessuras das pátinas desenvolvidas no WS exposto na ECA-IPT por diferentes períodos. Os valores de espessura foram determinados por indução magnética.

Espessura (μm)	Verão 3 meses	VOIP 1 ano	VOIPV 1,3 anos	VOIPVO 1,6 anos	VOIPVOI 1,9 anos	VOIPVOIP 2 anos
Média	16,4	34,3	39,5	44,7	44,4	48,5
Mínima	1,6	9,0	18,2	23,2	22,8	23,4
Máxima	39,6	70,8	78,2	96,7	108,0	107,4
Desvio padrão	9	14	16	15	13	17

Fonte: (Autor)

As espessuras apresentadas na Tabela 4.7 estão em conformidade com os dados de literatura (KŘIVÝ; URBAN; KUBZOVÁ, 2016). Por exemplo, para 1 ano de exposição a espessura média obtida neste trabalho foi de 34,3 μm comparada a 32,9 μm no estudo de Křivý, Urban e Kubzová (2016), que expuseram corpos de prova (100 mmx150 mmx1,5 mm) de aço patinável S355J2W (Cor-Ten A) instalados em superfície

externa vertical da viga principal de 8 pontes na República Checa, com início de exposição em novembro de 2013 (outono no hemisfério norte).

Foram determinadas, também, as espessuras média, máxima e mínima para as pátinas formadas por exposição a cada uma das estações do ano de 2018 (Tabela 4.8). Observam-se tendências e valores semelhantes àqueles determinados para o ano de 2017 (Tabela 4.3), à exceção da primavera 2018, que apresentou valores inferiores. A princípio, as condições climáticas da primavera 2018 foram favoráveis para a formação da pátina (maior tempo de molhamento de superfície do período de 2017 a 2018), exceto pelo total de horas de brilho solar (385,3 h) que ficou bem abaixo da média da primavera 2017 (566,1 h). Como destaque da primavera 2018, o total de horas de brilho solar do mês de outubro de 2018 ficou 40 % abaixo da média climatológica (84,2 h, contra uma média de 141,4 h). Nota-se ainda que as espessuras das pátinas formadas durante o outono e inverno de 2018 mantiveram valores máximos semelhantes aos de 2017, em torno de 50 μm , indicando maior ataque corrosivo, provavelmente associado ao alto nível de poluentes dessas estações, que tenderiam a desenvolver processos de corrosão localizada.

Tabela 4.8 - Valores médios, mínimos e máximos para as espessuras das camadas de pátina desenvolvidas sobre WS exposto na ECA-IPT durante cada estação do ano de 2018. Os valores de espessura foram determinados por indução magnética e são representativos de uma área de 100 mm x 150 mm.

Espessura (μm)	Verão18	Outono 18	Inverno 18	Primavera 18	Média das estações
Média	16,8	20,9	30,0	11,4	19,8
Mínima	6,1	1,8	16,4	1,4	6,4
Máxima	31,5	50,9	50,4	45,7	44,6
Desvio padrão	7	11	7	7	8

Nota: O CP de verão 2018 foi instalado em 11/01/2018 correspondendo a 70 dias de exposição.

Fonte: (Autor)

4.2.2.2.1. Identificação dos produtos de corrosão

4.2.2.2.2. *Análise por Difração de Raios X (DRX)*

A Figura 4.22 representa os difratogramas DRX das pátinas formadas até dois anos de exposição à atmosfera da cidade de São Paulo. Os produtos de corrosão existentes são os mesmos identificados para as amostras de 3 meses de exposição (Fig. 4.4): lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e magnetita (Fe_3O_4). Observa-se claramente que o máximo

de difração corresponde à fase lepidocrocita para as amostras de 3 meses e 1 ano de exposição. A pátina de 2 anos revela novas reflexões da goethita em $33,4^\circ$ ($2,68 \text{ \AA}^\circ$), $34,9^\circ$ ($2,57 \text{ \AA}^\circ$), $40,1^\circ$ ($2,25 \text{ \AA}^\circ$) e $41,3^\circ$ ($2,18 \text{ \AA}^\circ$) e, de modo qualitativo, maior intensidade do pico principal associado a esta fase em $21,3^\circ$ ($4,17 \text{ \AA}^\circ$). O aumento no teor de goethita também pode ser observado pela relação entre as intensidades dos máximos de difração da goethita ($21,3^\circ$) e lepidocrocita ($14,3^\circ$), no qual se nota o aumento de suas proporções relativas na pátina formada em maior tempo de exposição; portanto, é possível supor que esteja acontecendo a bem conhecida transformação da lepidocrocita em goethita (YAMASHITA *et al.*, 1994; MISAWA *et al.*, 1974), a qual é considerada o oxi-hidróxido de ferro mais estável, responsável pelas propriedades protetoras da camada de pátina. A presença de magnetita é minoritária, e sua contribuição também aumenta com o tempo de exposição.

Figura 4.22 – Difratomogramas obtidos a partir da superfície da pátina formada após 3 meses, 1 ano e 2 anos de exposição atmosférica. Apenas os picos mais relevantes são indicados na Figura. L, G e M correspondem a lepidocrocita, goethita e magnetita, respectivamente.

Fonte: Adaptado de (TRAVASSOS *et al.*, 2019)

Os espectros de difração, além de permitir a caracterização dos diferentes produtos de corrosão existentes na pátina, também podem ser correlacionados com sua espessura por meio da altura do pico de difração do ferro α (ferrita), reflexão que ocorre a $44,6^\circ$. Quanto maior a intensidade ou altura deste pico, menor a espessura da camada de ferrugem que é atravessada pela radiação X. Pode-se observar que o pico de ferro mais intenso é aquele relativo a 3 meses de exposição, correspondente ao verão de 2017 (início de exposição das mostras de 1 ano e 2 anos), que corresponde à pátina de menor espessura e de baixo recobrimento, corroborando com os resultados das medidas de espessura apresentadas nas Tabelas 4.3 e 4.7. Em análise semiquantitativa realizada pelo método *Rietveld*, foi encontrado um teor de ferro de 12,9 % para a amostra de verão com 3 meses de exposição e 0,4 % para 1 ano de exposição atmosférica na cidade de São Paulo. A fase lepidocrocita permanece como um componente majoritário dos produtos de corrosão para 1 ano e 3 meses de exposição. A fase de goethita é o componente intermediário e magnetita não é incluída nessa análise por ser um constituinte minoritário dentro da camada. No entanto, é importante notar que a presença de fase goethita foi de 25,4 % na composição da pátina de 1 ano. Ivan (2012), em análise semiquantitativa feita por DRX dos produtos de corrosão formados em WS após um ano de exposição na atmosfera industrial de Kopisty, reporta 26 % de goethita para aço WS (0,26 % Cu, 2,83 % Ni) e 20 % de goethita para aços WS (0,26 % Cu, 0,5 % Cr), corroborando com os nossos resultados. O teor de magnetita detectado por este pesquisador foi de 3% a 5 %.

4.2.2.2.3. Estudos VIMP

A Figura 4.23 exibe os voltamogramas de onda quadrada obtidos em solução de ácido oxálico 1 mol.L^{-1} para amostras de pátina coletadas em chapas de WS expostas na atmosfera urbana de São Paulo por 1 ano e 2 anos. Observa-se que o perfil voltamétrico é similar àquele obtido após 3 meses de exposição (Fig. 4.6). Na varredura catódica inicial, é observada uma onda em torno de $+0,2 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl sat.}$ seguida de um pico em torno de $-0,2 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl sat.}$, que é atribuído à lepidocrocita e goethita. O ombro em aproximadamente $+0,2 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl sat.}$, aparece no branco, e, portanto, é influenciado pelos processos da solução. De acordo com Grygar, Subrt e Bohacek (1995), o pico proeminente a $-0,2 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl sat.}$ pode ser compreendido como uma sobreposição de 2 picos, baseado em outras condições de ensaio. A análise de produtos de corrosão atmosférica de aços por voltametria de onda quadrada de eletrodo PIGE é um assunto novo na literatura e, assim, não temos referências/informações para comparar.

Comparando as pátinas formadas após 1 ano e 2 anos de exposição atmosférica (Fig. 4.23), observa-se um deslocamento catódico dos picos para a amostra coletada da pátina de 2 anos, o qual também foi verificado nos experimentos realizados em solução tampão de acetato (ácido acético $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e acetato de sódio $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) (Fig. 4.24), com deslocamento catódico de -150 mV a -180 mV *vs* $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl sat.}$. A Tabela 4.9 apresenta os potenciais dos picos encontrados em cada uma das soluções. Em acetato, os nossos sinais catódicos se assemelham aos picos DP (voltametria de pulso diferencial) reportados por Grygar (1995) para a lepidocrocita a $0,03 \text{ V}$ *vs* ECS e para a goethita de $-0,2 \text{ V}$ *vs* ECS a $-0,5 \text{ V}$ *vs* ECS em solução tampão de cloroacetato.

Figura 4.23 - Voltametria de onda quadrada de micropartículas (VIMP) de pátinas formadas em WS exposto por 1 ano (linha azul escuro) e 2 anos (linha marrom) na atmosfera urbana de São Paulo em ácido oxálico 1 mol.L^{-1} como eletrólito de suporte. Potencial de varredura iniciado em $+0,7 \text{ V}$ *vs* $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl Sat.}$ no sentido negativo até $-0,85 \text{ V}$ *vs* $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl sat.}$ com incremento de 4 mV , amplitude do pulso de onda quadrada 25 mV e frequência 5 Hz . Branco: linha tracejada azul.

Fonte: (Autor)

Figura 4.24 – Voltametria de onda quadrada de micropartículas de pátinas formadas em WS exposto por 1 ano (linha azul escuro) e 2 anos (linha marrom) na atmosfera urbana de São Paulo em acetato de sódio 0,2 mol.L⁻¹ como eletrólito de suporte. Potencial de varredura iniciado em + 0,7 V vs Ag | AgCl | KCl sat. no sentido negativo até -0,85 V vs Ag | AgCl | KCl sat. com incremento de 4 mV, amplitude do pulso de onda quadrada 25 mV e frequência 5 Hz.

Fonte: (Autor)

Tabela 4.9 - Potenciais dos picos voltamétricos característicos das pátinas formadas em aços patináveis expostos durante 1 ano e 2 anos em ácido oxálico 1 mol.L⁻¹ e acetato de sódio 0,2 mol.L⁻¹.

	Ácido oxálico		Acetato de sódio	
	<i>Epc1</i> V vs Ag AgCl KCl sat.	<i>Epc2</i> V vs Ag AgCl KCl sat.	<i>Epc1</i> V vs Ag AgCl KCl sat.	<i>Epc2</i> V vs Ag AgCl KCl sat.
1 ano	0,13	-0,13	0,00	-0,28
2 anos	0,25	-0,24	-0,15	-0,46
Média	0,19	-0,19	-0,07	-0,37

Fonte: (Autor)

De acordo com a literatura, a posição dos picos na VIMP é influenciada pela composição, tamanho e forma das partículas. Grygar, Šubrt e Boháček (1995) realizaram dissolução redutiva (gerando íons Fe²⁺ em solução) da goethita em meio fracamente ácido (0,1 mol.L⁻¹ HClO₄+0,1 mol.L⁻¹ NaClO₄) em modo DP (pulso diferencial) e reportaram dois picos da goethita, denominados GI e GII, onde GII aparece em potencial mais negativo, os quais foram associados a efeitos da morfologia. Portanto, os deslocamentos observados para as pátinas de dois anos podem estar associados à redução da goethita em uma condição mais estável.

4.2.2.3. Caracterização por microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

Neste item, as micrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das pátinas de 1 ano e 2 anos de exposição são apresentadas e interpretadas. Diferentemente das pátinas formadas em 3 meses de exposição, que apresentaram predominantemente a lepidocrocita em suas composições, para as pátinas formadas em períodos de exposição mais longos, a goethita pode ser mais facilmente identificada. De acordo com o nível de profundidade da camada, esta fase é mais bem revelada em suas diversas morfologias: agulhas (*whiskers*), lâminas finas pontiaguda e bastões cilíndricos (*rod-like*).

As morfologias típicas encontradas nas pátinas de 1 ano, com destaque para a goethita, são apresentadas nas Figuras 4.25 a 4.28 e interpretadas conforme o nível de profundidade da camada analisada:

- a) na superfície mais externa (topo da camada), observam-se formações laminares da lepidocrocita na mesma morfologia encontrada nas amostras de 3 meses (Fig. 4.25(a)), e que tem sido reportadas na literatura por diversos autores (ANTUNES *et al.*, 2014; ALCÁNTARA *et al.*, 2016; DE LA FUENTE *et al.*, 2016; MORCILLO *et al.*, 2016b). Nesta morfologia da lepidocrocita, denominada *bird nest*, não foram detectados elementos de liga (EL). Logo abaixo do topo da camada, **agulhas** de goethita nucleiam e crescem sobre as placas de lepidocrocita (Fig. 4.25(b));
- b) na camada intermediária superior são observadas **placas laminares pontiagudas** da goethita já crescida em cordões (Fig. 4.26), resultante da transformação das placas de lepidocrocita em lâminas finas de goethita (RAMAN *et al.*, 1987; ALCÁNTARA *et al.*, 2016). Neste caso, ainda corresponde a uma mistura de lepidocrocita e goethita. Alcántara *et al.* (2016) confirmaram por Raman a presença de lepidocrocita e goethita nesta morfologia. A morfologia acicular da goethita muitas vezes se confunde com os cristais precipitados em placas da ferroxita, que podem ser curvados e desenvolver uma aparência de grama, trazendo as características morfológicas de seu precursor, sendo assim necessário confirmar sua existência com o uso de outras técnicas;
- c) na camada intermediária inferior, observa-se a goethita em cristais cilíndricos tipo **bastões** (*rod-like*) e formações estelares (lâminas finas, retas e afiadas que partem de um centro em forma de esfera). 4 % Mn e 0,5 % S foram detectados nas formações estelares (Fig. 4.27). Também em maior profundidade, normalmente abaixo das formações globulares tipo esponja, cristais bem crescidos de goethita aparecem em **lâminas finas pontiagudas** com aparência de grama (Fig. 4.28), denotando uma camada mais densa.

Figura 4.25 - Micrografias por MEV da superfície externa da camada de pátina formada sobre chapa de aço patinável após 1 ano de exposição atmosférica na cidade de São Paulo (ECA-IPT). Lepidocrocita na morfologia *bird nest* (a); Agulhas de goethita nucleando e crescendo sobre a lepidocrocita (b).

(a)

(b)

Fonte: (Autor)

Figura 4.26- Micrografias por MEV da superfície externa da camada de pátina formada sobre chapa de aço patinável após 1 ano de exposição atmosférica na cidade de São Paulo (ECA-IPT). Camada intermediária superior –Placas laminares pontiagudas de goethita já crescida em cordões(a); Detalhe de (a) (b). EDS detectou 1,7 % Mn e 0,2 % S.

(a)

(b)

Fonte: (Autor)

Figura 4.27 - Micrografias por MEV da camada intermediária superior da pátina formada sobre chapa de aço patinável após 1 ano de exposição atmosférica na cidade de São Paulo (ECA-IPT). Cristais *rod-like* (bastões) da goethita e formações estelares (lâminas finas, retas e afiadas que partem de um centro em forma de esfera) (a); Detalhe de (a) (b). EDS detectou 4 % Mn e 0,5 % S nas formações estelares.

Fonte: (TRAVASSOS *et al.*, 2019)

Figura 4.28 - Micrografias por MEV da camada intermediária inferior da pátina formada sobre chapa de aço patinável após 1 ano de exposição atmosférica na cidade de São Paulo (ECA-IPT). Em maior profundidade de camada, cristais bem crescidos atribuídos à goethita aparecem em lâminas finas pontiagudas com aparência de grama.

Fonte: (Autor)

A pátina de 2 anos de exposição exhibe predominantemente a goethita na morfologia de lâminas finas pontiagudas (Fig. 4.29 (a)). Em superfície raspada, observa-se uma camada contínua, compacta e lisa, que parece crescer a partir de agregados granulares (Figura 4.29 (b)), que é inferido ser uma goethita substituída por cromo (YAMASHITA *et al.*, 1994). A análise por EDS detectou até 0,95 % Cr nesta camada (Fig. 4.29 (c)). Finalmente, a camada interna se mostrou mais homogênea em fase, sendo constituída somente por um tipo de formação. Foi observado, também, o aumento de goethita com a profundidade da camada analisada, o que estava associado a um incremento na incorporação de elementos de liga na fase. Raman *et al.* (1986) identificaram uma camada lisa, exibindo empacotamento mais compacto de grãos, como magnetita, enquanto os agregados granulares aderidos a ela tinham características de goethita (Fig. 4.29(b)). Isto será discutido posteriormente no item 4.2.3.4.

Figura 4.29 – Micrografias por MEV da superfície externa e interna da camada de pátina formada sobre chapa de aço patinável após 2 anos de exposição atmosférica na cidade de São Paulo (ECA-IPT). Lâminas finas pontiagudas da goethita presente na camada intermediária(a); Camada interna lisa e compacta formada a partir de agregados granulares (superfície raspada) (b); EDS sobre a superfície raspada da camada interna da pátina de (b) (c). A análise detectou até 0,95 % Cr nesta camada.

(c)

Fonte: (Autor)

4.2.2.4. Análise da seção transversal

A Figura 4.30 apresenta a estrutura da camada de pátina após 1 ano e 2 anos de exposição à atmosfera de São Paulo. Assim como para as pátinas formadas com tempos mais curtos de exposição (Fig. 4.9 e 4.10), as micrografias exibem perfil corrugado e não uniforme, consistindo em regiões mais finas e mais grossas. Como já abordado, as ondulações, compreendendo picos e vales, podem ser atribuídas tanto ao perfil de rugosidade da superfície dos CPs jateados, como à não uniformidade do processo de corrosão que ocorre sob condições não controladas. Como evidenciado nas imagens, geralmente, estruturas mais porosas foram encontradas em regiões cobertas com pátina mais espessa, indicando menor resistência à corrosão. Trincas normais à superfície foram observadas em todas as amostras examinadas, o que pode levar características de proteção inferiores devido à penetração mais fácil do eletrólito. No entanto, vale ressaltar que algumas dessas trincas podem ter sido originadas durante o procedimento de preparação da amostra.

A Figura 4.30 confirma a formação em camadas ou lâminas, como em solos sedimentares, que indica contínuo molhamento sem considerável secagem (RAMAN *et al.*, 1986). As imagens também indicam que as pátinas se tornam mais uniformes e/ou compactas com o aumento do tempo de exposição. A pátina de 2 anos (Fig. 4.30(b)) apresenta menos

defeitos, poros e trincas, portanto, uma estrutura mais sedimentada ou consolidada. As espessuras da camada de pátina para 1 ano e 2 anos de exposição atmosférica foram medidas e indicadas na Figura 4.30, onde é observado um espessamento da região mais fina da camada ($< \approx 12 \mu\text{m}$ a $22 \mu\text{m}$) com o tempo de exposição.

Figura 4.30 – Micrografia de elétrons retroespalhados (MEV) da seção transversal da pátina formada sobre chapa de aço patinável após 1 ano (a) e 2 anos (b) de exposição atmosférica na cidade de São Paulo (ECA-IPT).

Fonte: (TRAVASSOS *et al.*, 2019)

Composição química da camada

O mapeamento dos elementos oxigênio, manganês e cromo na seção transversal da camada de pátina do aço patinável (WS) exposto durante o ano de 2017 (1 ano de exposição) foi obtido por EDS e é mostrado na Figura 4.31. De modo geral, verificou-se a presença de cromo, silício e manganês uniformemente distribuídos ao longo da camada, indicando que os elementos de liga presente no metal base são incorporados na camada de pátina. Especificamente para esta amostra, uma pequena segregação de cromo pode ser observada na região central (indicada pela seta), indicando a formação de lamelas ou placas intermediárias enriquecidas em cromo (regiões acinzentadas na micrografia).

Figura 4.31 – Micrografia obtida por MEV (a) e mapeamento por EDS dos elementos químicos oxigênio (b), manganês (c) e cromo (d) na seção transversal da camada de pátina formada sobre o aço WS após 1 ano de exposição na ECA-IPT.

Fonte: (Autor)

A fim de melhor investigar a segregação de cromo no interior da camada de pátina, foi realizado um mapeamento em linha para este elemento ao longo da espessura da camada da amostra exposta durante 2 anos. Conforme observado na Figura 4.32, foram detectadas áreas ricas em cromo no meio da camada, em torno de 20 μm da superfície, e também nas proximidades da interface com o metal base. As regiões brancas também foram investigadas na amostra de 2 anos e verificadas serem ricas em cromo (Fig. 4.33), seguindo o mesmo comportamento da amostra exposta apenas durante a primavera 2017 (Fig. 4.13) e inferida ser uma goethita substituída, pelo alto teor de cromo. De acordo com Yamashita *et al.* (1997), além de facilitar a nucleação da goethita, o Cr dificulta a formação da lepidocrocita. Além disso, como este elemento é menos solúvel na lepidocrocita que na goethita, a camada de lepidocrocita age como barreira para a migração externa do Cr, levando-o a permanecer na camada interna da goethita.

Figura 4.32 - Imagem BSE representativa da camada de pátina formada em aço WS exposto por 2 anos (VOIPVOIP) na cidade de São Paulo. Perfil de varredura em linha do Cr por EDS através da camada pátina.

Fonte: (Autor)

Figura 4.33 - Imagem por elétrons retroespalhados da camada de pátina formada em aço WS exposto por 2 anos (VOIPVOIP) na cidade de São Paulo, mostrando ilhas isoladas brancas enriquecidas em cromo e silício.

Fonte: (Autor)

4.2.2.5. Potencial de Circuito Aberto (OCP)

Medidas de OCP em solução de Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ foram realizadas em amostras de WS expostas por diferentes períodos à atmosfera de São Paulo. O registro do comportamento durante 3600 s está apresentado na Figura 4.34. Como referência, o OCP de uma amostra não exposta (apenas submetida ao jateamento abrasivo) também é apresentado. Os gráficos

mostram que os valores de OCP aumentam à medida que a pátina envelhece. Neste sentido, os potenciais medidos no final do tempo de imersão decrescem na seguinte ordem: pátina WS com 2 anos de idade ($0,24 \text{ V vs Ag|AgCl}$) > pátina WS com 1 ano de idade ($0,22 \text{ V vs Ag|AgCl}$) > pátina WS com 3 meses de idade ($-0,43 \text{ V vs Ag|AgCl}$) > WS apenas jateado ($-0,71 \text{ V vs Ag|AgCl}$). Estes resultados corroboram com aqueles apresentados por Kashima *et al.* (2000), que verificaram aumento do OCP do WS com o aumento do tempo de exposição, indicando características mais protetoras para a pátina envelhecida. Igualmente ao trabalho de Kashima *et al.* (2000), os difratogramas apresentados na Figura 4.20 mostram que o teor de $\alpha\text{-FeOOH}$ na pátina aumenta com o tempo de exposição, indicando que esta fase é importante para a estabilização da camada.

Finalmente, destaca-se que não foram observadas mudanças significativas nos valores de OCP para as pátinas formadas durante 1 ano e 2 anos de exposição. De maneira similar, Kashima *et al.* (2000) mostram que o OCP aumenta rapidamente no primeiro ano de formação da camada de pátina, onde atinge valores estacionários, voltando a crescer notavelmente apenas após 10 anos de exposição.

Figura 4.34 – Variação do potencial de circuito aberto em solução de Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ para WS com diferentes tempos de exposição na atmosfera de São Paulo. Exposição de todos os CPs no início do verão 16/17.

Fonte: (Autor)

4.2.2.6. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A Figura 4.35 (a) mostra os diagramas de Nyquist para as amostras expostas durante 1 e 2 anos à atmosfera da cidade de São Paulo, como referência, o diagrama obtido para a amostra exposta apenas durante a primavera de 2017 também é apresentado. Verifica-se que os diagramas são similares, sendo compostos por um arco capacitivo deformado na região de alta frequência (AF) (Fig. 4.35 (b)) e um comportamento BF que se assemelha a uma longa cauda de difusão (impedância de Warburg), indicando que o processo de corrosão no WS recoberto por pátina é controlado por difusão, assim como já verificado para as amostras expostas durante apenas três meses (Fig. 4.15). De acordo com a interpretação previamente apresentada (item 4.2.1.7), o arco capacitivo deformado em AF é correlacionado à resposta de um eletrodo poroso recoberto por uma fina camada de pátina protetora (DEL PB HERNÁNDEZ *et al.*, 2011; FRATEUR *et al.*, 1999; DE LEVIE, 1963 e 1964), enquanto a longa cauda de difusão em BF indica que a reação eletroquímica é controlada pela difusão de espécies eletroativas através da camada de pátina espessa, impedância de Warburg (Ws), sendo que a camada espessa não é detectada pelas medidas de impedância.

Os módulos de impedância da Figura 4.35 ($Z_{0,01Hz} = 35.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 1 ano e $Z_{0,01Hz} = 42.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 2 anos) são bem superiores aos das pátinas desenvolvidas durante apenas 3 meses de exposição ($Z_{0,01Hz} = 428 \Omega \cdot \text{cm}^2$ $Z_{0,01Hz} = 9.736 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para as pátinas formadas durante exposição no verão e na primavera de 2017, respectivamente (Fig. 4.15(a e d)), confirmando o aumento da capacidade protetora das pátinas com o envelhecimento. Os resultados de impedância, apoiados pela caracterização microestrutural, indicam que, provavelmente, a melhora nas propriedades de proteção contra a corrosão está associada principalmente à diminuição da porosidade da camada de pátina, o que aumenta consideravelmente a impedância de difusão. Entretanto, também ocorre um ligeiro aumento do diâmetro do arco capacitivo AF, indicando um aumento das características protetoras da fina camada de pátina (Fig. 4.35 (b)).

Figura 4.35 - Diagramas de Nyquist em solução de Na_2SO_4 $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ para os aços WS expostos durante 1 ano e 2 anos na ECA-IPT, Cidade Universitária-SP, e com pátina formada por exposição durante a primavera 2017. Os símbolos em vermelho representam as frequências a $0,1 \text{ Hz}$ (a). Detalhes do arco em AF e comparação com diagrama obtido após 3 meses de exposição durante a primavera de 2017 (b).

(a)

(b)

Fonte: (Autor)

O mesmo circuito equivalente elétrico (CEE) utilizado para ajustar o diagrama de impedância da amostra exposta apenas durante a primavera de 2017, mostrado na Figura 4.16 (b), foi empregado para ajustar os resultados do EIS das amostras de 1 ano e 2 anos de exposição, porém com a adição de uma constante de tempo (Fig. 4.36 (a)), que foi relacionada à natureza da pátina. A pátina é de natureza dual, formada por uma camada externa, porosa e pulverulenta e camada interna, em menor proporção, compacta e aderente. Não existe uma interface definida entre camada externa e interna. Neste caso, R_1/C_1 é atribuída a uma constante de tempo capacitiva no domínio BF e está relacionada com a camada interna da pátina, que se torna mais protetora com o tempo de exposição. Com o tempo de exposição, a lepidocrocita presente na camada externa (fase instável e semicondutora) vai se transformando em goethita (fase estável e isolante) e uma camada interna, com outra estrutura e morfologia (item 4.2.1.4), vai se desenvolvendo e se tornando estável. Esta camada interna apresenta uma estrutura mais densa e compacta (Fig. 4.28 e 4.29), agindo como uma barreira de proteção. A camada interna se comporta como um capacitor ideal. Assim, o ajuste dos diagramas de impedância com CEE, que permite uma análise mais refinada do comportamento de impedância, mostrou que, para as pátinas formadas com maior tempo de exposição, a resistência à corrosão passa a ser controlada também pelas propriedades da camada de pátina e não apenas por processos de difusão, como indicado pela análise preliminar dos diagramas de Nyquist.

O ajuste dos diagramas de impedância com o CEE da Figura 4.36 (a) foi satisfatório, mostrando uma elevada concordância entre os valores experimentais e ajustados (Fig. 4.36(b)). A adequação do modelo também pôde ser verificada pelo valor do chi-quadrado relativamente baixo, na faixa de $0,9 \times 10^{-4}$ a $1,6 \times 10^{-4}$. Além do mais, o erro relativo para o ajuste de cada parâmetro foi menor que 10 %. Os resultados dos ajustes são apresentados na Tabela 4.10.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.10 é visto que, de modo geral, os valores resistivos aumentam com o tempo de exposição. Observa-se um ligeiro aumento nos valores de R_{pat} , que representa a fina barreira contra a migração de íons, indicando um filme de natureza mais contínua, menos poroso e menos permeável. Esta interpretação é corroborada pela ligeira queda no valor de C_{pat} . A Tabela 4.10 mostra ainda que o expoente de $CPE-dl$ (n_{dl}) manteve o mesmo valor de 0,55, independentemente do tempo de exposição, confirmando o comportamento de eletrodo poroso. Os valores de R_{ct} , associados às reações do eletrodo, são mais altos para 1 ano e 2 anos de exposição, sugerindo aumento de bloqueio na superfície. Este comportamento é acompanhado por uma queda expressiva nos valores dos

elementos de fase constante ($CPEdl$), indicando que esta resposta é consequência da diminuição da área efetiva para ocorrência das reações de troca de cargas.

No que se refere aos valores de resistência de difusão (R_w), estes diminuem com o aumento do tempo de exposição, indicando uma redução da camada de difusão efetiva, o que pode ser relacionado com a mudança progressiva da microestrutura da região interna da camada de pátina, que se torna mais compacta. Finalmente, a constante de tempo $RI//CI$, como já discutido anteriormente, está associada à consolidação da camada interna de pátina, que se torna mais protetora e menos eletroquimicamente ativa com o aumento da proporção da goethita. Em concordância com os resultados de DRX, que mostraram aumento do teor de goethita com o tempo de exposição (item 5.1), RI aumenta e CI diminui com o tempo de exposição, apontando para uma melhora do comportamento.

No resultado dos ajustes, a soma das componentes resistivas do ajuste: resistência do filme de pátina (R_{pat}), resistência de transferência de carga (R_{ct}), resistência causada pelo processo de difusão (R_w) e resistência da camada interna (R_I) aumentou com o tempo de exposição, o que é consistente tanto com os resultados dos ensaios de EIS, ou seja, o ajuste foi coerente, como também com as observações MEV e DRX. O aumento do teor de goethita no filme (Fig. 4.22) e (item 4.2.1.4 e 4.2.1.5) com o tempo de exposição implica em maior resistência à corrosão da camada de pátina.

Figura 4.36 - CEE usado para ajustar o diagrama de impedância de WS expostos durante 1 ano e 2 anos na ECA-SP (a). Diagramas experimentais (0) e ajustados (x) (b).

(b)

Fonte: (Autor)

Tabela 4.10 - Dados de ajuste dos parâmetros de impedância nos circuitos equivalentes de WS expostos durante 1 ano e 2 anos na ECA-SP. Como referência, os resultados dos ajustes obtidos para a amostra exposta apenas durante a primavera de 2017 também são apresentados.

Exposição	R_e $\Omega \cdot \text{cm}^2$	C_{pat} $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	R_{pat} $\Omega \cdot \text{cm}^2$	CP_{Edl} $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$	n_{dl}	R_{ct} $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_w $\Omega \cdot \text{cm}^2$	n_w	C_l $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	R_l $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_{total} $\Omega \cdot \text{cm}^2$
Primavera	140,1	9,8E-08	115,4	8,9E-06	0,55	583,5	25,9E+03	0,42	-	-	26,8E+03
1 ano	122,9	8,4E-08	129,6	2,4E-06	0,56	1247,0	17,8E+03	0,42	6,3E-04	146,4E+03	165,7E+03
2 anos	122,9	5,3E-08	122,1	2,6E-06	0,55	1157,0	14,8E+03	0,45	4,5E-04	150,9E+03	167,1E+03

Fonte: (Autor)

4.2.3. Obras de arte WS - 16 e 24 anos

No presente estudo, que se iniciou em 2015, as pátinas foram produzidas por exposição em estação de corrosão atmosférica por períodos de exposição que variaram entre 3 meses e 2 anos. Para tentar conectar nossos resultados com o desenvolvimento de pátinas após longos períodos de exposição, o estudo incluiu também duas obras de artes expostas na cidade universitária da USP, agregando, assim, importantes informações tanto sobre a evolução da resistência à corrosão do WS, como das características e composição de pátinas formadas na atmosfera da cidade de São Paulo. Assim, foram coletadas amostras de duas esculturas de aço patinável: “O Quadrado, o Círculo e o Disco fragmentado” (2003) e o Monumento ao Politécnico “Palas Atena ou Ágora” (1994) (Fig. 4.37), que estão expostas, respectivamente, há 16 anos e 24 anos no Campus da Universidade de São Paulo (USP), muito próximas do local de exposição dos corpos de prova investigados. Desta forma, podem ser consideradas como boas referências para o estudo da evolução da camada de pátina após longos períodos de exposição.

4.2.3.1. Cor da pátina em obras de arte

Quando se trata de obras de arte, raramente estão disponíveis grandes quantidades de amostras para estudo. Assim, a observação visual passa, necessariamente, a ser uma poderosa ferramenta que pode fornecer informações relevantes sobre o desenvolvimento e estabilização da pátina. Conforme mostrado na Figura 4.3, a cor da pátina no estágio inicial varia de amarela (laranja) a marrom acastanhada, e com dois anos de exposição já apresenta cor marrom escura (Fig. 4.20). No que se refere à aparência da superfície das duas esculturas, o Monumento “Palas Atena” (1994) apresenta cor marrom-escura, enquanto a escultura “O Quadrado, o Círculo e o Disco fragmentado” (2003) apresenta um tom marrom avermelhado (Fig. 4.37(a)) (para esta análise considerou-se apenas a aparência geral, e não foram consideradas diferenças de coloração decorrente de condições de exposição: por exemplo, regiões abrigadas, como curvaturas e regiões de apoio, ou diretamente expostas às intempéries).

A cor da pátina é dependente não somente do local e tempo de exposição, como também do tipo de aço usado. A escultura *Palas* utiliza um WS de procedência da antiga COSIPA tipo COR-AR-COR 400 (Tabela 2.4). Este aço é de qualidade estrutural, e muito utilizado em pontes, viadutos e estruturas metálicas em geral. Já a escultura *Círculo*,

identificada como aço CORTEN, utiliza aço de suposta procedência da USIMINAS, e que inferido ser um aço patinável tipo USI SAC 50 (Tabela 2.4), da série de baixo teor de cobre, de uso arquitetônico. Essas marcas proprietárias foram comentadas no item 2.1.4.2 – marcas registradas de WS no INPI desta pesquisa. Assim, essas duas esculturas empregam diferentes tipos de aço patináveis. São aços de diferentes procedências de usinas e, portanto, diferentes processos de fabricação e composição de liga. O WS do monumento “Palas Atena” contém **chromo** na sua composição, ainda podendo conter residual de Nb, V e Ti, enquanto o aço da escultura “O Círculo, o Quadrado e o Disco fragmentado” não contém **chromo**. Desta forma se atribui a cor marrom escura do “Palas Atena” ao chromo na composição do aço, cuja presença foi comprovada através de análise MEV/EDS da camada interna da pátina, como apresentado no item 4.2.3.4 posterior. Morcillo e colaboradores (2019) associam a cor marrom da pátina de 1 ano de exposição em atmosfera urbana de Madrid com seus diferentes tons para diferentes composições de WS da seguinte forma: Marrom – 0,29 % Cu; **Marrom escuro** – 0,26 % Cu e **0,50 % Cr**; Marrom roxo – 0,50 % Cu, 0,50 % Cr e 2,38 % Ni, corroborando com as nossas observações. Ressaltando que o WS, objeto desta pesquisa, contém 0,63 % Cr em sua composição e apresentou também coloração marrom escura após 2 anos de exposição. Os parâmetros destacados acima demonstram a importância da procedência do WS, que pode resultar em diferenças na evolução da camada de pátina.

Figura 4.37 - Esculturas em aço patinável (WS) expostas no Campus da Universidade de São Paulo (USP). “O Quadrado, o Círculo e o Disco fragmentado” (2003) (a) e Monumento ao Politécnico- “Palas Atena ou Ágora” (1994) (b).

Fonte: (TRAVASSOS *et al.*, 2019)

Além do exposto acima, a cor da pátina também pode variar com a orientação geográfica, conforme a direção em que é faceada. Contudo, as variações da cor marrom conforme orientação solar não foram perceptíveis na pátina do monumento “Palas Atena”. De modo similar, também não foram percebidas significativas variação de espessuras conforme orientação solar para este monumento, conforme será clarificado no item a seguir.

Angelini *et al.* (2011), estudando os aspectos superficiais do monumento *Reditus ad origines* de Agapito Miniucchi (1983) por meio de medidas de EIS *in situ*, correlacionaram valores do módulo de impedância a baixa frequência à coloração da pátina, e associaram os mais altos valores de impedância a cor marrom, e, também, não encontraram diferenças entre os valores de impedância da pátina marrom escura sob diferentes orientações geográficas, corroborando com nossas interpretações.

4.2.3.2. Espessuras da camada de pátina em obras de arte

A Tabela 4.11 apresenta as espessuras determinadas pela metodologia de indução magnética nas duas esculturas WS mostradas na Figura 4.37. As determinações foram feitas em distintos locais, com orientação para o sol da manhã (orientação N-L) e sol da tarde (orientação S-L), não foram analisadas superfícies horizontais, onde o acúmulo de água não favorece o desenvolvimento de pátina protetora. Na Tabela 4.11, não se observam diferenças significativas nas espessuras médias segundo a orientação para o monumento “Palas Atena”, enquanto as espessuras médias se mostraram levemente superiores para a face sol da tarde para a escultura “O Quadrado, o Círculo e o Disco fragmentado”.

Diferenças de espessuras entre superfícies verticais orientadas para o norte (39,8 μm) e para o sul (40,8 μm) de pátinas WS após três anos de exposição também foram negligenciadas no estudo de Urban, Křivý e Kubzová (2017) em ponte ferroviária em Praga. Neste caso, foi o mesmo tipo de WS (qualidade estrutural) usado no “Palas Atena”. De acordo com esses autores, esta diferença nas espessuras das pátinas somente se faz notar no estágio inicial de corrosão (1 ano de exposição atmosférica), onde a superfície exposta para o sul (e para o equador) desenvolve uma camada de produto de corrosão mais espessa (30,5 μm) que a superfície exposta para o norte (25,4 μm).

Tabela 4.11 - Espessuras das pátinas desenvolvidas na superfície de duas esculturas WS expostas no Campus da Universidade de São Paulo durante 24 anos e 16 anos. Os valores das medidas de espessura foram determinados pelo medidor portátil de espessura de indução magnética.

Espessura (μm)	Palas Atenas – 1994					O Quadrado, o Círculo e o Disco fragmentado - 2003					
	Sol da manhã			Sol da tarde		Sol da manhã			Sol da tarde		Média
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3*	Ponto 1		Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 1	Ponto 2	
Média	82,7	74,3	72,0	78,0	76,8	68,7	66,4	66,8	74,1	70,1	69,2
Mínima	44,5	53,3	34,3	51,0	45,8	36,4	30,2	34,6	39,4	42,2	36,6
Máxima	135,8	108,3	135,9	105,0	121,3	132,2	145,1	118,9	133,7	123,9	130,8
Desvio padrão	21	14	28	14	19	33	23	20	25	24	25

* Superfície com presença de limo

Fonte: (Autor)

Para efeito de comparação, a Tabela 4.12 sumariza todas as medidas de espessuras apresentadas neste estudo. As espessuras médias para as camadas de pátina formadas nas obras de arte estão em boa concordância com os valores encontrados por Křivý, Urban e Kubzová (2016) em pontes situadas na República Checa em período similar de exposição (29 anos). De acordo com a Tabela 4.12, as espessuras médias variaram de 16,4 μm (3 meses) a 76,8 μm (24 anos), indicando contínuo espessamento com o tempo de exposição. As espessuras mínimas e máximas também aumentam com o tempo de exposição, mostrando que durante todo o período a pátina exhibe regiões finas e espessas, refletindo o caráter irregular do processo corrosivo. Como destacado anteriormente, a região mais fina é associada na literatura à pátina protetora (ASAMI; KIKUCHI, 2003; MORCILLO *et al.*, 2019).

Nas esculturas avaliadas, “O Quadrado, o Círculo e o Disco Fragmentado” e “Palas Atena”, as espessuras mínimas das camadas de pátina foram de 36,6 μm e 45,8 μm , respectivamente, portanto, inferiores a 50 μm , que, segundo Asami e Kikuchi (2003), é a espessura máxima que uma pátina protetora deve exibir na região mais fina. Assim, nossos resultados corroboram com a investigação desses autores realizada em uma ponte WS exposta por 17 anos ao ambiente industrial-marinho no Japão (ASAMI; KIKUCHI, 2003). Na Tabela 4.12, a espessura máxima foi de 130,8 μm na escultura “O Quadrado, o Círculo e o Disco Fragmentado”. A literatura (KŘIVÝ; URBAN; KUBZOVÁ, 2016) mostra também que pátinas de longo tempo de exposição podem atingir valores de 180 μm de espessura (Tabela 5.2).

Tabela 4.12 - Espessuras das pátinas desenvolvidas na superfície de WS exposto na ECA-IPT após diferentes tempos de exposição na atmosfera urbana da cidade de São Paulo, e em duas esculturas WS expostas no Campus da Universidade de São Paulo durante 16 anos e 24 anos. As espessuras foram medidas por indução magnética.

Espessura (µm)	Verão 17 3 meses	VOIP 17 1 ano	VOIPV 1,3 anos	VOIPVO 1,6 anos	VOIPVOI 1,9 anos	VOIPVOIP 2 anos	O Círculo 16 anos	Palas 24 anos
Média	16,4	36,4	39,5	44,7	44,4	48,5	69,2	76,8
Mínima	1,6	12,3	18,2	23,2	22,8	23,4	36,6	45,8
Máxima	39,6	89,5	78,2	96,7	108,0	107,4	130,8	121,3
Desvio padrão	9	14	16	15	13	17	25	19

Fonte: (Autor)

4.2.3.3. Identificação dos produtos de corrosão das camadas de pátina em obras de arte

Figura 4.38 mostra o difratograma da amostra em pó coletada da camada mais interna da pátina do monumento “Palas Atena”, obra com 24 anos de exposição na Cidade Universitária do Campus Butantã – USP/SP. A pátina formada consistiu em dois oxi-hidróxidos de ferro, lepidocrocita e goethita, e um óxido de ferro, magnetita. Esses são os mesmos produtos de corrosão que foram identificados na pátina de 3 meses, 1 ano e 2 anos de exposição (Fig. 4.22). De maneira similar à pátina desenvolvida durante 2 anos de exposição, são observadas as reflexões da goethita a $21,3^\circ$, $33,2^\circ$, $34,7^\circ$, 40° e $41,2^\circ$. Contudo, uma nova reflexão é revelada a 18° . Foram observados, também, picos mais definidos da magnetita (Fe_3O_4) a $19,7^\circ$ e 30° . O pico a $29,47^\circ$ ($d=3,03 \text{ \AA}$) não foi identificado.

Figura 4.38 - Difratograma da pátina de 24 anos (camada mais externa) do monumento Palas Atena. L, G e M correspondem a Lepidocrocita, Goethita e Magnetita, respectivamente.

Fonte: (TRAVASSOS *et al.*, 2019)

A pátina formada na superfície da escultura *O Círculo* foi investigada e também é composta de goethita e lepidocrocita. Contudo, o DRX não foi conclusivo, não tendo sido repetido pela dificuldade em coletar amostra, que necessitaria de nova autorização.

A pátina WS coletada da camada interna do monumento *Palas Atena* também foi analisada por ATR-FTIR (Fig. 4.39). Esta análise possibilitou a identificação da ferroxita, que é muito difícil por outras técnicas, dada a característica amorfa e de baixa cristalinidade desta fase. A identificação das bandas na Figura 4.39 está baseada nos resultados de Ocampo (2005), Raman *et al.* (1986), Misawa *et al.* (1974) e em padrões sintetizados em laboratório pelo autor desta tese. A Figura 4.39 mostra os picos característicos correspondendo à lepidocrocita (1021 cm^{-1} e 748 cm^{-1}), goethita (885 cm^{-1} e 798 cm^{-1}) e ferroxita (1116 cm^{-1} e 472 cm^{-1}). As bandas de absorção a 3420 cm^{-1} , 3160 cm^{-1} e 1632 cm^{-1} são atribuídas à molécula de água (MISAWA, *et al.*, 1974; RAMAN; KUBAN; RAZVAN, 1991). A magnetita pode estar presente, porém, o pico forte desta fase, a 580 cm^{-1} , não foi encontrado. Contudo, ela pode estar sobreposta às bandas a 472 cm^{-1} e 596 cm^{-1} , porém, estes picos são muito intensos para serem atribuídos à pouca quantidade de magnetita. Assim, preferimos atribuir a banda a 472 cm^{-1} à mistura de goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) e de ferroxita ($\delta\text{-FeOOH}$), e a banda a 596 cm^{-1} à goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), similar à interpretação apresentada por Misawa *et al.* (1974).

A ferroxita foi identificada por Raman *et al.* (1986) em amostras WS expostas em vigas de pontes de Louisiana pelo pico mais largo a $\sim 1110\text{ cm}^{-1}$. Ocampo (2005) também detectou presença de ferroxita em amostras WS expostas em atmosfera industrial durante 5 anos (1955 dias). Interessante notar que esta fase não foi identificada em atmosfera marinha. Esses autores atribuíram à ferroxita os seguintes picos: $\sim 493\text{ cm}^{-1}$ (F), 786 cm^{-1} (G+F), 880 cm^{-1} (G+F) e 1110 cm^{-1} (F), o que corrobora com os resultados dessa tese. Vale ressaltar que a ferroxita apresenta cor marrom (Tabela 2.6), que pode variar de acordo com a dissolução de cátions na sua estrutura e tamanho de partícula (item 2.2.1). A mesma é de baixa cristalinidade e morfologia em *platy e grassy*. Ela é instável e se transforma em goethita (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Figura 4.39 - Espectros de infravermelho (ATR-FTIR) em amostra de pátina WS *Palas Atena* com 24 anos de exposição em atmosfera urbana na cidade de São Paulo. L, G e F correspondem a Lepidocrocita, Goethita e Ferroxita, respectivamente.

Fonte: (Autor)

4.2.3.4. Caracterização MEV/EDS da camada de pátina em obras de arte

As morfologias dos diferentes cristais de goethita encontrados na camada interna da pátina formada na escultura “Palas Atenas” são mostradas nas Figuras 4.40 e 4.41. Embora a goethita se apresente em múltiplas formas e tamanhos, sua morfologia principal é a acicular (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). A Figura 4.40 apresenta a morfologia da goethita, presente na camada de pátina intermediária, em lâminas finas e pontiagudas que crescem paralelamente e radialmente, podendo se assemelhar a um aglomerado de grama (Fig. 4.40(a)) ou a um padrão floral (Fig. 4.40(b)). Estas morfologias também foram observadas nas pátinas dos corpos de prova expostos durante 1 ano (Fig. 4.28) e 2 anos (Fig. 4.29) na ECA-IPT.

A Figura 4.41 mostra as morfologias encontradas na camada mais interna, que são formações mais densas e/ou mais compactadas. A Figura 4.41(a) apresenta formações em forma de estalactites e a Figura 4.41(b) mostra uma camada sedimentar de chapas que parece mostrar simetria hexagonal, com superfície lisa e aparência vítrea, indicando consolidação da camada da pátina após 24 anos. A morfologia da Figura 4.41(b) pode ser reconhecida como magnetita, embora os cristais não sejam octaédricos, morfologia característica deste óxido de ferro (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Estudos conduzidos pelo autor desta tese

mostram morfologias de magnetita em amostras naturais de minério de ferro na forma de cristais romboedraédricos geminados e octogonais, e magnetita sintetizada em laboratório em forma de discos, agregados cristalinos globulares e formações globulares semelhantes a couve-flor (APÊNDICE B). Razvan e Raman (1986) reportam a morfologia de magnetita sintetizada em laboratório e crescida por um processo de polarização eletroquímica, que apresenta uma camada densa e compacta e com crescimento em camadas e que se assemelha às Figuras 4.41(b) e 4.42. Contudo, deve ser notado que morfologias produzidas em condições de laboratório podem ser diferentes daquelas obtidas durante a corrosão atmosférica do WS (WASEDA; SUZUKI, 2006). A morfologia em placas (finas, lisas e afiadas) (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; RAZVAN; RAMAN, 1986) e de aparência vítrea mostrada na figura 4.41 (b) sugere também a presença de ferroxita, conforme identificado no FTIR. Entretanto, esta fase não pode ser interpretada somente por observações no MEV. É sugerida, em trabalhos futuros, uma rigorosa caracterização desta morfologia através de espectroscopia de micro-raman/MEV.

Camada densa e compacta similar à da Figura 4.41(b) também foi encontrada na pátina de 16 anos da escultura “O Quadrado, o Círculo e o Disco Fragmentado” (Fig. 4.42). Vale ressaltar que estas morfologias de pátinas estáveis e protetoras são reportadas pela primeira vez na literatura. Normalmente, são apresentadas imagens MEV de estruturas cristalinas da goethita na forma de agulhas (*whiskers*) (Fig. 4.25(b)), lâminas finas ou varetas (*thin rods*) (Fig. 4.27) formando padrões esferoidais tipo *cotton balls* ou tipo esponja, que correspondem às morfologias obtidas por diferentes pesquisadores em estações de corrosão correspondente a até 4 anos de exposição atmosférica (ALCÁNTARA *et al.*, 2016; De La FUENTE *et al.*, 2016; MORCILLO *et al.*, 2016; DHAIVEEGAN *et al.*, 2014; ANTUNES *et al.*, 2014 e 2003; KENNY *et al.*, 1995), exceto Raman *et al.* (1986) que observaram essas morfologias na pátina formada em amostras instaladas em várias pontes em Luisiana (EUA).

A composição química da camada de pátina da escultura “Palas Atenas” é rica em cromo e enxofre. A análise por EDS detectou presença de 1,8 % Cr, 1,0 % S, 0,6 % Mn, 0,7 % Si e 0,5 % Al na amostra analisada. A presença desses elementos de liga influencia na capacidade protetora da pátina. O alto teor de enxofre detectado nesta análise, que é inferido ser absorvido dos poluentes do ar, pode estar associado à presença de sulfato (Fig. 4,38 – pico 29,47°) e/ou à presença de fase amorfa ferroxita (Fig. 4,39). Contudo, não foi evidenciada a presença de Cr e S na pátina da escultura “O Quadrado, o Círculo e o Disco Fragmentado”, o que pode ser atribuído às diferenças nas composições dos aços patináveis utilizados para a

produção das esculturas, conforme comentado no item 4.2.3.1. A análise por EDS detectou presença de 0,54 % Mn, 0,51 %, Si e 0,83 % Al na amostra desta escultura, referente à Figura 4.42. De fato, não foi identificada a presença de cromo nas formações globulares típicas da goethita, que normalmente dissolve grande quantidade de cromo na sua microestrutura (Fig. 4.43 (a)), e nem mesmo perto da interface M/O em região de baixo oxigênio, conforme evidenciado nas Figuras 4.43 (b) a (d). A análise por EDS detectou presença de Mn em todas as amostras, exceto nas análises realizadas na lepidocrocita situada na camada mais externa da pátina. Outras informações podem ser encontradas no APÊNDICE C. Em se tratando de obras de arte, é importante destacar que a quantidade de amostra coletada é limitada, uma amostragem maior poderia melhorar a qualidade dos resultados e sua interpretação.

Figura 4.40 - Micrografias MEV da amostra em pó da pátina de 24 anos (camada intermediária) do monumento “Palas Atena”, mostrando goethita (α -FeOOH) como agregados cristalinos de lâminas finas pontiagudas crescendo paralelamente, com aparência semelhante a aglomerados de grama (a) e radialmente em padrão floral (b).

Fonte: (TRAVASSOS *et al.*, 2019)

Figura 4.41 - Micrografias MEV da amostra em pó da pátina de 24 anos (camada interna) do monumento “Palas Atena”, mostrando formações mais densas e/ou mais compactadas.

Fonte: (Autor)

Figura 4.42 - Micrografia MEV da amostra em pó da pátina de 16 anos (camada interna) do monumento “O Quadrado, o Círculo e o Disco Fragmentado”, mostrando formações mais densas e/ou mais compactadas.

Fonte: (Autor)

Figura 4.43 – Micrografias e EDS das regiões identificadas de amostra coletada da pátina da escultura “O Quadrado, Círculo e Disco Fragmentado”, visando identificar presença de cromo. Formações globulares - presença de Mn (a). Região perto da interface M/O (região de baixo oxigênio)- presença de Al e Mn (b), (c) e (d).

(a)

(b)

(c)

(d)

5. DISCUSSÃO

5.1. Capacidade protetora da camada de pátina

A natureza da camada de pátina é fortemente dependente das condições ambientais e do tempo de exposição. De fato, alguns constituintes ou fases são sempre detectados em um determinado tipo de atmosfera. No entanto, a proporção de cada fase depende do tempo de exposição. De La Fuente e coautores relatam que o fator tempo apenas altera as proporções dos principais constituintes, ou no máximo, promove o aparecimento ou desaparecimento de constituintes minoritários (DE LA FUENTE *et al.*, 2011). No presente estudo, lepidocrocita (γ -FeOOH) e goethita (α -FeOOH) foram as principais fases cristalinas detectadas nas pátinas formadas na atmosfera de São Paulo (Fig. 4.4, 4.5, 4.27, 4.28 e 4.40).

A literatura relata que a lepidocrocita cristalina é a primeira fase a se formar na superfície do aço (MISAWA; HASHIMOTO; SHIMODAIRA, 1974; YAMASHITA *et al.*, 1994; DE LA FUENTE *et al.*, 2011b; GUERRA *et al.*, 2018). À medida que o tempo de exposição aumenta e a pátina se torna mais espessa, a lepidocrocita é parcialmente transformada em goethita estável, produzindo uma camada mais consolidada, cuja presença está associada à capacidade de proteção da pátina (MISAWA; HASHIMOTO; SHIMODAIRA, 1974; YAMASHITA *et al.*, 1994; DE LA FUENTE *et al.*, 2011b; GUERRA *et al.*, 2018). Yamashita *et al.* estudaram e definiram o chamado Índice de habilidade Protetora (*Protective Ability Index* - PAI_α), calculado como a razão entre o teor de goethita (α) e lepidocrocita (γ) na camada de pátina (YAMASHITA *et al.*, 1994; KAMIMURA *et al.*, 2006; HARA *et al.*, 2007). Esta relação é de cerca de 1 para WS exposto durante 5 a 10 anos e maior que 2 para WS exposto por mais de 10 anos (YAMASHITA *et al.*, 1994; DILLMANN; MAZAUDIER; HØRLÉ, 2004; ARAMENDIA *et al.*, 2014; KRIVY *et al.*, 2017).

A Tabela 5.1 apresenta as razões (α/γ) determinadas a partir dos dados de DRX das pátinas formadas nos corpos de prova expostos por diferentes períodos à atmosfera da cidade de São Paulo. Foram calculados a partir das áreas dos picos α -FeOOH (110) e γ -FeOOH (020), já que é bem reconhecido que essa relação é mais confiável do que a altura dos picos para avaliação quantitativa (SPEAKMAN, 2013). Os resultados, corroborados pela análise de cor e MEV, mostram um aumento na quantidade de goethita com o tempo de exposição e, assim, uma correlação positiva entre composição e proteção da pátina pode ser prevista. Comparando esses resultados com a literatura, Krivý *et al.* (2017) encontraram um valor de PAI_α de 1,09 no flange inferior da viga principal (superfície superior externa) de ponte de

16 anos exposta a uma atmosfera urbana influenciada pela deposição de cloreto. No presente trabalho, foi encontrado PAI_{α} de 1,03 para uma pátina de 2 anos exposta na atmosfera urbana de São Paulo e em corpo de prova faceado para o norte (Equador).

A Tabela 5.1 também apresenta a relação (α/γ) da camada pátina do monumento “Palas Atena”. Neste caso, o espectro DRX (Fig. 4.38) e a imagem MEV (Fig. 4.41) foram adquiridos a partir da amostra, na forma de pó, coletada da camada mais externa. Goethita é a fase dominante e o PAI_{α} é 2,15 indicando uma pátina estabilizada de acordo com os critérios de Yamashita *et al.* (1994). Uma boa correlação também é encontrada entre o processo de estabilização da pátina e as observações no MEV, discutidas nos itens 4.2.2.4 e 4.2.3.4. Neste estudo, além do aumento na quantidade de goethita na camada de pátina, foi observada a formação de morfologias mais compactas e o aumento do teor de cromo na camada interna da pátina WS - 0,9 % Cr na pátina de 2 anos e 1,8 % Cr na pátina de 24 anos, com o aumento do tempo de exposição.

Figura 5.1 - Difratomogramas de pátinas WS formadas após 3 meses, 1 ano, 2 anos e 24 anos de exposição atmosférica na cidade de São Paulo. L e G correspondem a Lepidocrocita, e Goethita, respectivamente.

Fonte: (Autor)

A fim de validar nossos valores PAI, para a pátina de 1 ano de idade, medida adicional de DRX foi realizada pelo método de refinamento de *Rietveld*, que revelou 74,2 % de lepidocrocita e 25,4 % de goethita, dando uma relação α/γ (PAI_α) de 0,34, que é praticamente o mesmo valor (0,33) obtido pelo método de medida de área de pico (Tabela 5.1), validando nossos resultados.

Tabela 5.1 - Índice de PAI determinado a partir dos espectros de DRX da pátina formada após diferentes períodos de exposição à atmosfera da cidade de São Paulo. ECA-IPT e Campus da Universidade de São Paulo.

Período de exposição	Espessura (μm)	Composição da camada (DRX)	$\alpha_{110}/\gamma_{020}^*$	α/γ^{**}
3 meses***	21,8	$\uparrow\uparrow$ lepidocrocita e $\downarrow\downarrow$ goethita	0,02	-
1 ano	34,3	$\uparrow$ lepidocrocita e $\downarrow$ goethita	0,33	0,34
2 anos	48,5	lepidocrocita e goethita	1,03	-
24 anos	76,8	lepidocrocita e $\uparrow$ goethita	2,15	-

* Medida da área do pico da reflexão (110) de α -FeOOH e reflexão(020) de γ -FeOOH

** Método de refinamento *Rietveld*

***Média das espessuras das estações do ano de 2017

Fonte: (TRAVASSOS *et al.*, 2019)

5.2. Correlação entre espessura da pátina e capacidade de proteção

A determinação das espessuras por indução magnética fornece informações valiosas sobre o perfil da espessura da camada de pátina pelos valores máximo e mínimo, e contribuem para esclarecer o processo de corrosão não uniforme que ocorre nas amostras expostas à atmosfera, mesmo em substrato rugoso. Esta informação não pode ser obtida pela técnica gravimétrica comumente usada para avaliar a resistência à corrosão atmosférica de metais (ASTM G1). Nesse caso, a camada de pátina é removida do substrato por procedimento químico, mecânico ou eletroquímico, e a perda de massa é convertida em uma taxa de corrosão (CR), representando a média das superfícies superior (faceada para o céu) e inferior (faceada para o chão) da chapa (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2011). No entanto, tem sido observado que as superfícies superior e inferior corroem em taxas diferentes (ASTM G50). Outra desvantagem da metodologia é que geralmente os ensaios de perda de massa são destrutivos, impedindo que outros tipos de análises de produtos de corrosão sejam executados. Além disso, considerando que a chapa de aço patinável é frequentemente utilizada para a produção de obras de arte (como aquelas que foram analisadas neste trabalho), é de interesse correlacionar a taxa de crescimento da pátina com sua estabilização, já que a partir desses artefatos a amostragem física é bastante limitada.

O ensaio de perda de massa também não é indicado para avaliar as taxas de corrosão durante estágios iniciais de exposição, e quando o processo de corrosão é altamente localizado (corrosão por pite) (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2010).

As medidas experimentais de espessuras das camadas de pátinas obtidas em chapas WS expostas na ECA-IPT e nas esculturas expostas por um longo período em um local similar são bastante coerentes, e concordam com os dados de literatura. A Tabela 5.2 resume os dados publicados por Křivý, Urban e Kubzová (2016) de espessuras de pátina em oito pontes WS expostas em diferentes ambientes urbanos na República Checa. A Tabela inclui medições realizadas nas superfícies verticais da viga principal (exposição de longo prazo) e de corpos de prova instalados em pontes (exposição de um ano). Os valores apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.2 estão em concordância, tanto para amostras expostas durante 1 ano como para exposições prolongadas. No primeiro caso, a espessura média obtida no presente trabalho foi de 34,3 μm em comparação com 38,2 μm no trabalho de Křivý, Urban e Kubzová (2016). Por outro lado, para períodos similares, 29 anos no trabalho de Křivý, Urban e Kubzová e 24 anos no presente estudo, as espessuras das pátinas foram 88,8 μm e 76,8 μm , respectivamente. Este último valor corresponde à espessura média determinada na escultura “Palas Atena” e apresentada na Tabela 4.12.

Tabela 5.2 - Espessuras das camadas de pátinas desenvolvidas sobre superfícies de pontes WS na República Checa (μm). Dados extraídos de Křivý, Urban e Kubzová (2016).

Superfície	1 ano Amostra	7 anos Ponte A	7 anos Ponte B	7 anos Ponte C	7 anos Ponte D	14 anos Ponte E	29 anos Ponte F	32 anos Ponte G	34 anos Ponte H
Parede externa da viga principal	32,9	60,9	59,4	63,7	67,4	127,1	76,3	90,9	81,8
Parede externa da viga principal 50 mm acima do flange inferior	43,4	72,7	79,8	61,4	68,5	183,7	101,4	.	146,0
Média	38,2	66,8	69,6	62,5	67,9	155,4	88,8	90,9	113,9

Nota: As idades das pontes foram calculadas baseadas nas medidas de espessuras realizadas em 2015.

A - Ponte rodoviária sobre a linha férrea na estrada II / 456 em Ostrava (2008)

B - Ponte rodoviária sobre o rio Odra na estrada II / 456 em Ostrava (2008)

C - Ponte rodoviária sobre a linha férrea na estrada I / 56 em Ostrava (2008)

D - Ponte rodoviária sobre o rio Opavice em Opava (2008)

E - Ponte rodoviária na rua Opavska sobre a rodovia D1 em Ostrava (2001)

F - Ponte rodoviária sobre o rio Ostravice em Frydek-Mistek (1986)

G - Ponte rodoviária na rua Opavska sobre a linha férrea em Ostrava (1983)

H - Ponte ferroviária em Praga (1981)

Fonte: (TRAVASSOS *et al.*, 2019)

A Tabela 5.3 apresenta as taxas de espessamento da pátina na atmosfera de São Paulo para cada período analisado. Foram calculadas com base nas espessuras médias determinadas com o medidor de espessura portátil. Duas metodologias foram adotadas: a primeira, denominada taxa de espessamento absoluto (TEA), foi determinada simplesmente dividindo a

espessura média pelo período de exposição. A outra, denominada taxa relativa de espessamento (TER), foi calculada subtraindo de cada espessura de camada a espessura determinada no período de amostragem anterior, e considerando para cálculo apenas o intervalo de tempo decorrido entre os dois períodos. Essas metodologias também foram aplicadas para as duas esculturas. Neste caso, para o TER observe que existe um intervalo de 14 anos e 22 anos com relação ao período de exposição dos corpos de prova expostos na ECA-IPT.

Os resultados apresentados na Tabela 5.3 mostram que a taxa de espessamento da pátina WS decresce com o tempo de exposição. Para os corpos de prova expostos, a TEA diminui de $65,6 \mu\text{m.ano}^{-1}$ para as amostras expostas durante apenas 3 meses, para cerca de $24,2 \mu\text{m.ano}^{-1}$ após dois anos de exposição, já a TER diminui para cerca de $14,2 \mu\text{m.ano}^{-1}$ após dois anos de exposição. Considerando as duas esculturas cujas espessuras de pátina foram determinadas no presente estudo, o TEA e o TER foram, respectivamente, $4,3 \mu\text{m.ano}^{-1}$ e $1,5 \mu\text{m.ano}^{-1}$ e $3,2 \mu\text{m.ano}^{-1}$ e $1,3 \mu\text{m.ano}^{-1}$, para o “O Quadrado, o Círculo e o Disco fragmentado” e “Palas Atena”.

Tabela 5.3 - Taxa de espessamento da pátina de WS na atmosfera de São Paulo.

Período de exposição	Espessura (μm)	Taxa de espessamento absoluto (TEA) ($\mu\text{m.ano}^{-1}$)	Taxa de espessamento relativo (TER) ($\mu\text{m.ano}^{-1}$)
3 meses	16,4	65,6	65,6 (5,5 μm por mês)
1 ano	34,3	34,3	23,9 (2,0 μm por mês após 3 meses de exposição)
2 anos	48,5	24,2	14,2 (1,2 μm por mês)
16 anos*	69,2	4,3	1,5 μm por ano (após 2 anos de exposição)
24 anos**	76,8	3,2	1,3 μm por ano (após 2 anos de exposição)

* Monumento *O Círculo*

**Monumento *Palas Atena*

Fonte: (TRAVASSOS *et al.*, 2019)

Hao *et al.* (2011 e 2012) estudaram a evolução da corrosão atmosférica do aço de patinável MnCuP submetido a ensaio de corrosão acelerada cíclica (CCT) em vários ambientes simulados. Verificaram que o ganho de massa, como consequência do espessamento da camada de pátina, seguiu uma lei bi logarítmica ascendente em função do número de ciclos de CCT (HAO *et al.*, 2012a), o que, indiretamente, representa aumento do tempo de exposição. Relataram duas inclinações diferentes: a mais íngreme é representativa dos ciclos iniciais de CCT, indicando uma alta taxa de crescimento da pátina nos estágios iniciais da corrosão (HAO *et al.*, 2012b, 2012c). A Figura 5.2(a) apresenta o gráfico das

espessuras médias da pátina (incluindo o valor médio das duas esculturas para prever o comportamento a longo prazo) em função do tempo de exposição. Verifica-se que a variação da espessura segue uma lei bi logarítmica com inclinação mais acentuada no primeiro ano, em total concordância com o trabalho de Hao *et al.* (2012-a). Conforme demonstrado na caracterização microestrutural (itens 4.2.2.4 e 4.2.2.5), nos estágios iniciais de exposição, a camada é de baixa densidade, descontínua e não aderente, ainda com baixa quantidade de goethita. Durante o segundo estágio, é formada uma camada interna, compacta e com maior quantidade de goethita, contribuindo para a consolidação da pátina e melhorando suas características protetoras, como comprovado pelos ensaios de EIS (item 4.2.2.6). Por meio de curvas de polarização e medidas de EIS, HAO *et al.* (2012a) também mostraram que, geralmente, a resistência à corrosão aumenta com a espessura da pátina, e com a maior compacidade da camada interna. De acordo com os autores, o processo anódico tende a ser inibido como resultado da formação de uma pátina protetora (HAO *et al.*, 2012c).

A Figura 5.2(b) exibe o gráfico da TER em função do tempo de exposição, empregando uma escala bi logarítmica. O comportamento para longos períodos de exposição atmosférica é previsto pelo valor médio determinado para as duas esculturas. O gráfico mostra um comportamento linear decrescente representado pela Eq. (5.1). Esta deve ser uma consequência do aumento das propriedades protetoras da pátina, levando a menores taxas de corrosão e, portanto, diminuindo a taxa de espessamento. Observe que, embora não determinado na presente investigação, vários trabalhos relataram a diminuição das taxas de corrosão para WS em função do tempo de exposição em atmosfera urbana com nível de SO₂ não excedendo cerca de 115 µg/m³ (KNOTKOVA-CERMAKOVA; VLCKOVA; HONZAK, 1982; KAJIMOTO; DE SIQUEIRA; DE ALMEIDA, 1991; PANOSSIAN, 1993; KENNY *et al.*, 1995; DIAZ *et al.*, 2013).

$$\log RTR = K - 0.914 \log t \quad \text{Eq. 5.1}$$

Figura 5.2 - Evolução da espessura média (a) e Taxa de espessamento relativo (TER) (b) em função do tempo de exposição para WS exposto na atmosfera de São Paulo. Os gráficos foram plotados considerando a espessura da pátina determinada para as duas esculturas.

Fonte: (TRAVASSOS *et al.*, 2019)

5.3. Correlação entre OCP e aumento da resistência à corrosão do WS com o tempo de exposição à atmosfera

No presente estudo, a influência sazonal sobre a formação das pátinas também foi investigada por medidas de OCP em CPs de WS expostos em cada uma das estações do ano. Globalmente, os resultados encontrados estão de acordo com as observações de Kusmieriek e Chrzescijanska (2015), reportadas anteriormente. Valores de OCP mais negativos foram encontrados para os CPs expostos nas estações do inverno e verão ($-0,43 \text{ V vs Ag|AgCl}$), indicando baixa propriedade protetora da pátina. Estes resultados expressam as condições atmosféricas em São Paulo durante o período de estudo, caracterizadas por alta concentração de poluentes no inverno e chuvas abundantes no verão (Fig. 4.1 e Tabela 4.1), resultando em pátinas porosas, de granulação grosseira e muitas trincas (Fig. 4.10 e Tabela 4.5), e valores de impedância mais baixos (Fig. 4.15(a)). Por sua vez, potenciais mais elevados foram verificados para as amostras expostas durante a primavera (Fig. 4.14), indicando propriedades mais protetoras da pátina. Nesta estação, a pátina apresentou uma bela aparência; aspecto liso (granulação fina) e uniforme, sem falhas significantes de recobrimento da superfície, exibindo também maiores valores de impedância (Fig. 4.15(d)). Este desenvolvimento é favorecido pelos ciclos atmosféricos contínuos de molhamento e secagem do período (bastantes dias com chuvas e garoa, associadas a temperaturas amenas).

Para tempos mais longos de exposição, as medidas de OCP foram realizadas em WS previamente expostos durante 3 meses a 2 anos na atmosfera de São Paulo (todas as amostras expostas no início do verão de 2017) e mostraram que, à medida que aumenta o tempo de exposição, o OCP tende a se tornar mais nobre (Fig. 5.3), se tornando mais estável a partir de 1 ano de exposição. Na Figura 5.2, é observado que o potencial aumenta rapidamente no primeiro ano. Esta resposta coincide com o rápido espessamento da pátina apresentado no item anterior (Fig. 5.2), o que corresponde ao primeiro estágio da corrosão. Para tempos maiores de exposição ocorre uma tendência de estabilização do OCP. Como esta resposta está associada à diminuição da taxa de espessamento, é possível propor que a pátina está se tornando mais protetora. Segundo Kashima *et al.* (2000), este estado de estacionário pode perdurar por vários anos, voltando a crescer após 10 anos (item 4.2.2.6).

A literatura mostra que uma pátina protetora se mantém estável em potenciais mais elevados (POURBAIX *et al.*, 1980; KASHIMA *et al.* 2000), o que também foi observado no presente estudo. Esta correlação foi válida tanto para as exposições mais prolongadas (até dois anos de exposição) como também para o estágio inicial (3 meses), representado pelo CP da primavera. Neste estudo, valores de OCP mais positivos foram encontrados para 2 anos de exposição, em torno de $+0,24 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl sat}$, indicando uma pátina com características mais protetoras, o que coincide com os resultados de $+0,20 \text{ V vs ECS}$ ($+0,24 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl sat}$) obtidos por Pourbaix *et al.* (1980) para uma pátina WS protetora. Uma segunda similaridade refere-se à região de potencial na qual ocorre mudança de inclinação da curva do gráfico potencial (E) versus tempo para WS em ensaio CEBELCOR, onde o ponto de inflexão da curva, extraído do gráfico de Pourbaix *et al.* (1980), ocorre em torno de 0 V vs ECS ($+0,04 \text{ V vs Ag|AgCl|KCl sat}$). Valor semelhante pode ser visto na Figura 5.2, indicando uma faixa de transição entre dois estágios, e que nos permite supor que a habilidade protetora da pátina aumenta a partir deste ponto. A terceira similaridade refere-se à composição e morfologia da camada de pátina, em que Pourbaix *et al.* (1980) associam os mais altos potenciais à formação da goethita na camada interna, cuja relação com a habilidade protetora da pátina foi muito bem demonstrada por Kashima *et al.* (2000) por meio de medidas de potencial em pátinas naturais. Em concordância com os trabalhos da literatura, no presente estudo, o teor de goethita aumentou com o tempo de exposição (item 5.1) e as pátinas nesta condição apresentaram os mais altos valores de impedância (pátinas de 1 e 2 anos apresentadas na Fig. 4.35). Esta forte correlação entre as medidas de OCP, EIS e caracterização microestrutural indica que as medidas de OCP podem

se constituir em um método eletroquímico simples para avaliar e monitorar o desenvolvimento da camada protetora em aços patináveis.

Figura 5.3 - Potencial de circuito aberto em solução de Na_2SO_4 0,01 mol.L⁻¹ para amostras WS em função do tempo de exposição.

Fonte: Autor (2020)

5.4. Avaliação da capacidade protetora da pátina a partir das medidas de EIS

A EIS também foi empregada para avaliação da resistência à corrosão de aços patináveis expostos por diferentes períodos à atmosfera de São Paulo. Independentemente do tempo de exposição, os diagramas de Nyquist são compostos de um arco capacitivo achatado em altas frequências, cuja definição melhora com o efeito protetor da pátina e com o aumento do tempo de exposição, e uma cauda de difusão na região BF. Resultado similar ao apresentado em diversos trabalhos da literatura (WANG *et al.*, 1997; ZHANG *et al.*, 2003, 2014a, 2014b; OCAMPO, 2005; LI *et al.*, 2008; HAO *et al.*, 2012b; DHAIVEEGAN *et al.*, 2014), porém os fenômenos associados às diferentes constantes de tempo apresentam interpretações controversas.

No presente trabalho, os resultados de impedância foram interpretados de acordo com o modelo de eletrodo poroso proposto por De Levie (1963 e 1964), já utilizado por outros

autores para analisar resultados de impedância de diferentes metais recobertos por camadas de pátinas espessas (HERNADEZ *et al.*, 2011; FRATEUR *et al.*, 1999). Na interpretação dos diagramas, a camada espessa, normalmente caracterizada por MEV, não é detectada pelos ensaios de EIS, e as características protetoras da pátina podem ser relacionadas à formação de uma fina camada condutora e protetora nas paredes dos poros, cujas propriedades são avaliadas a partir da interpretação do arco capacitivo em altas frequências, e também pelo módulo da impedância, diretamente associado à compacidade da camada de pátina. É importante destacar que a interpretação mais aprofundada dos resultados dos ensaios de EIS só foi possível a partir do ajuste dos diagramas com CEE. O modelo físico associado a esta camada foi apresentado na Figura 4.17.

Considerando que os diagramas de impedância sejam similares, na literatura, o valor do módulo de impedância BF tem sido frequentemente usado para avaliar as propriedades de proteção de diferentes sistemas (CASTAÑO *et al.*, 2009; BRAVO-ANAGUA; AOKI, 2016; COSTENARO *et al.*, 2017). A Tabela 5.4 mostra a variação desse parâmetro para as amostras expostas na cidade de São Paulo nas diferentes estações do ano e por diferentes períodos. Sua variação pode ser exatamente correlacionada com a resistência à corrosão das amostras determinada pelas medidas de EIS, sem o inconveniente de necessitar executar um procedimento de extrapolação, cujos resultados são fortemente dependentes do modelo físico proposto para representar a interface. Destaca-se a forte correlação encontrada entre as medidas de EIS e as características das pátinas. No caso das amostras expostas durante as estações do ano, verificou-se um melhor comportamento para a amostra exposta durante a primavera, cuja pátina apresentou uma aparência visual bonita, com superfície lisa (granulação fina), uniforme e sem falhas significativas de recobrimento, confirmadas pela análise da seção transversal (Tabela 4.5), e uma menor espessura. Entretanto, as menores espessuras médias para as amostras expostas durante as primaveras de 2017 (Tabela 4.3) e 2018 (Tabela 4.8) não indicam, necessariamente, menor capacidade de proteção. Nas regiões de espessuras mais finas ($\sim 8 \mu\text{m}$) da camada de pátina da primavera, um filme ($\sim 1 \mu\text{m}$) parece se formar na interface metal/óxido (Fig. 4.12), ainda não contínuo e de natureza não estabelecida, e que pode ser um precursor de uma camada protetora. Por sua vez, com o aumento do tempo de exposição, verificou-se claramente um aumento no teor de goethita na composição da camada de pátina, fase considerada protetora por diversos autores (YAMASHITA *et al.*, 1994), por sua nanoestrutura desenvolvida com o tempo de exposição, mecanismo este associado à formação de uma camada interna de estrutura mais refinada e compacta, o que dificulta os processos de difusão.

Tabela 5.4 - Módulo de impedância BF (0,01 Hz) para a camada de pátina WS formada durante 3 meses, (verão, outono, inverno e primavera), 1 (VOIP) e 2 anos (VOIPVOIP) de exposição atmosférica na ECA-IPT.

	Verão	Outono	Inverno	Primavera	VOIP 1 ano	VOIPVOIP 2 anos
$Z_{0,01Hz}$ $\Omega.cm^2$	428	946	392	9.736	35.000	42.000

Fonte: adaptado de (TRAVASSOS; TOMACHUK; DE MELO, 2019)

Comparando os valores de $Z_{0,01Hz}$ (Tabela 5.4) com os resultados de outros pesquisadores, Castaño *et al.* (2009) reportam valores na faixa de $2000 \Omega.cm^2$ a $3000 \Omega.cm^2$ para ensaios realizados em ferrugem de aço patinável ASTM A242 formada após 90 dias de ensaios cíclicos acelerados em câmara CEBELCOR, corroborando com os resultados da presente pesquisa. Por sua vez, os ensaios EIS realizadas por Dhaiveegan *et al.* (2014) mostraram a mesma forma para o diagrama de Nyquist e o diagrama de Bode permite estimar valores de $Z_{0,01Hz}$ ligeiramente superiores a $100 K\Omega.cm^2$ em WS exposto durante 4 anos em atmosfera da Índia (marinha-industrial-urbana). Mesmo considerando o maior tempo de exposição (4 anos), a princípio, este valor está bem acima daquele reportado na Tabela 5.4 para 2 anos de exposição. Neste caso, isto pode ser explicado pela composição química do aço, microestrutura, ou mesmo, pelas diferentes atmosferas. O WS empregado por esses autores tem adição de níquel, elemento não mandatório na composição do WS, conforme norma ASTM A244, e que confere maior resistência à corrosão atmosférica. Outro aspecto importante é a atmosfera da Índia, que apresenta alto teor de umidade relativa (média de 98 %) e uma alta temperatura média de $34^\circ C$, enquanto que a média de UR e T do período na cidade de São Paulo foram de 80 % e $20^\circ C$, respectivamente, bem abaixo das condições encontradas naquele país. Dhaiveegan *et al.* (2014) utilizaram chapas de aço patinável com espessuras de 3 mm, que foram somente lixadas e não jateadas antes da exposição atmosférica, podendo este fator também ter influenciado no desenvolvimento da pátina. Vale ressaltar que o WS usado na presente pesquisa representa um aço de qualidade fabricado no mercado brasileiro e de origem controlada.

Para exposições de longo prazo em obras de arte na Itália, Angelini *et al.* (2011) encontraram valores de $Z_{0,01Hz}$ na magnitude de $10^5 \Omega.cm^2$ em pátina de obras de arte de 28 anos de idade (idade similar ao monumento “Palas Atena”). Estes autores também consideram que o módulo de impedância em baixa frequência é um indicador da habilidade protetora da pátina.

5.5. Efeito dos parâmetros climáticos e poluentes de cada estação do ano sobre o desenvolvimento inicial da camada de pátina

Sabe-se que a corrosão atmosférica depende dos parâmetros climáticos e do nível de poluição do ar. Os efeitos dos parâmetros climáticos e poluentes de cada estação do ano no desenvolvimento e consolidação da camada de pátina formada sobre o WS em exposição atmosférica na cidade de São Paulo são discutidos a seguir.

O **verão** é caracterizado por ser uma estação quente e chuvosa. Em 2017, foi registrado 661,4 mm de chuva acumulada com temperatura média de 22,8 °C (Tabela 4.1), ambas acima da média climatológica. Segundo o relatório climatológico do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP, 59 % da precipitação ocorreu durante o mês de janeiro. Acredita-se que este regime climático, caracterizado por uma **grande quantidade de chuvas**, promove a lavagem na superfície dos corpos de prova e, portanto, a dissolução e o escoamento da pátina, contribuindo para um menor espessamento e uma pátina de granulação mais grosseira. A Tabela 4.3 mostra uma espessura média da pátina de 16,4 µm no verão, equivalente à da primavera (que apresentou o melhor comportamento dentre as amostras expostas a cada uma das estações), porém, esta apresentou os mais baixos valores de OCP e impedância (Fig. 4.14 e 4.15(a)), demonstrando uma baixa resistência à corrosão da camada formada, o que pode ser associado à baixa qualidade da pátina desenvolvida durante esta estação.

O **inverno** é caracterizado por um período seco e frio. Em 2017, foi registrada a mais baixa temperatura média, 16,2 °C, com precipitação de 180,0 mm (Tabela 4.1). Após o verão, no entanto, esta estação teve a maior sequência de dias chuvosos, indicando que a superfície das amostras permaneceu úmida por maior período (a evaporação também é mais lenta devido às temperaturas mais baixas). A **maior concentração de poluentes** também ocorre no inverno. De acordo com os dados da CETESP, a maior concentração de SO₂ e MP₁₀ foi observada durante o mês de julho (Figura 4.1(b)), caracterizada pela menor taxa de precipitação do período, favorecendo o aumento da concentração de poluentes primários e estimulando a corrosão. A combinação de SO₂ e água, na fase de vapor ou condensado na superfície da amostra, forma um eletrólito corrosivo. Além disso, material particulado, bem como poeira, pode depositar na superfície, absorvendo umidade e acelerando o processo de corrosão. Isso pode resultar na formação de uma pátina mais espessa, como demonstrado na Tabela 4.3 (espessura média de 29,7 µm), fortemente suportada pela espessura de camada medida na amostra exposta durante o inverno 2018 (espessura média de 30,0 µm

(Tabela 4.8)). Para as amostras expostas durante o inverno 2017, os experimentos eletroquímicos mostraram baixo OCP e baixo módulo de impedância em BF, indicando uma camada não protetora. Isto pode ser explicado pela natureza da camada formada no inverno, que apresenta estrutura granular grosseira e com trincas ao longo da interface M/O (Fig. 4.11(b)). A acidificação gerada pelo efeito dos poluentes resulta em um ataque corrosivo que prejudica a formação de um filme/camada interna protetora.

Outro fator importante é a mais baixa temperatura desta estação, que não favorece processos de difusão, resultando em pátinas não uniformes e menos homogêneas. O efeito da temperatura na distribuição mais uniforme da camada de pátina foi observado por Ross e Callaghan (1966) e por Miranda (1974, apud POURBAIX, 1980, p.4 e 14) em pátinas naturais e artificiais.

Finalmente, o fato de pátinas com espessuras médias tão dissimilares como as formadas no inverno e no verão apresentarem comportamento eletroquímico tão semelhante, indica que medidas de espessura pelo método de indução magnética não podem ser utilizadas como parâmetro para avaliar a proteção contra a corrosão de pátinas formadas após curtos períodos de exposição.

O **outono e a primavera**, caracterizados como estações de transição, também apresentaram períodos de fortes chuvas durante o ano de 2017. O outono apresentou uma sequência mais baixa de dias chuvosos (17 dias), mas com umidade relativa média mais alta (acima de 80 %), o que propicia a continuidade dos processos corrosivos, justificando uma camada de pátina de 23,3 μm de espessura média. Na primavera, a camada da pátina é fina (com espessura média semelhante à encontrada nas amostras expostas durante o verão), mas com natureza mais protetora, indicada pelos maiores valores de OCP e impedância. A pátina da primavera também desenvolveu uma aparência superficial bonita, de granulação fina, mais uniforme e homogênea. Nesse caso, a formação de pátina protetora deve ter sido favorecida pelo contínuo molhamento da superfície (alto número de dias de chuva e garoa) com considerável secagem progressiva durante o dia. Diferentemente do verão, em que as temperaturas são mais elevadas e ocorre excessiva lavagem e secagem rápida, com drástica elevação da temperatura superficial dos corpos de prova. Além da influência da temperatura, o desenvolvimento da pátina também pode ter sido favorecido pela **alta irradiação solar, evaporação e amplitude térmica** do período (Tabela 4.2). A irradiação solar é a fonte dominante de energia. Sabe-se que a alta irradiação solar na superfície dos corpos de prova causa a máxima evaporação, facilitando a secagem da superfície. A **alta amplitude térmica**, apontando para mudanças drásticas de temperatura durante o dia, representa outro forte efeito

que pode ter contribuído para refinar a estrutura da pátina, resultando em uma camada consolidada, caracterizada por oxi-hidróxidos de ferro com partículas de menor tamanho, um processo semelhante ao que ocorre em tratamentos térmicos de aço. Embora ainda não totalmente comprovada no presente trabalho, essa é uma hipótese razoável e mais estudos deverão ser realizados para comprová-la.

5.6. Efeito do período inicial de exposição sobre a resistência à corrosão das pátinas e proposição de um modelo para a consolidação da camada

Os altos valores de impedâncias referentes às pátinas formadas durante 1 ano (VOIP) e 2 anos (VOIPVOIP) (Fig. 4.35) de exposição indicam a formação de uma camada protetora, e que esta propriedade melhora com o tempo de exposição. A exposição desses corpos de prova teve início no começo do verão 2017, tendo sido inicialmente submetidos às mesmas intempéries das amostras expostas apenas durante o verão (Tabela 4.1) e cujas características principais foram discutidas no item 5.5.

Os resultados (itens 4.2.1.2, 4.2.1.6 e 4.2.1.7) mostraram desempenho precário da camada de pátina formada em amostras expostas apenas durante o verão de 2017 (Tabela 4.3, Fig. 4.14, Fig. 4.15 e Tabela 4.6). Por outro lado, as amostras expostas apenas durante a primavera de 2017 apresentaram condições iniciais favoráveis à formação da pátina, que apresentou características mais protetoras (Fig. 4.2, Fig. 4.12 (b), Fig. 4.13, Fig. 4.14, Fig. 4.15 (d), Tabelas 4.5 e 4.6). O ajuste dos diagramas de impedância para as amostras VOIP e VOIPVOIP foi realizado com um CEE semelhante àquele utilizado para ajustar os resultados das amostras expostas apenas durante a primavera (Fig. 4.16 (b)), porém, com a necessidade da adição de mais uma constante de tempo capacitiva ($R1//C1$) atribuída às mudanças na estrutura da camada de pátina que, com o envelhecimento, tende a se tornar enriquecida em goethita nas camadas mais internas (Fig. 4.36 (a) e item 4.2.1.7). O modelo físico indica que, independentemente do período inicial de exposição, uma vez submetidas aos ciclos atmosféricos de molhamento e secagem característicos das diferentes estações, as pátinas desenvolvem propriedades protetoras, e que estas tendem a se homogeneizar. Esta hipótese poderia ser confirmada por meio da análise do comportamento após um ano de exposição de amostras expostas no início das diferentes estações do ano, o que fica como sugestão para trabalhos futuros.

Baseado nestas observações a seguinte sequência de eventos é proposta para a formação da pátina protetora (Fig. 5.4):

- a) substrato desenvolve comportamento de eletrodo poroso com formação de camada relativamente espessa de produto de corrosão – a espessura desta camada inicial é extremamente dependente das condições iniciais de exposição;
- b) formação de uma fina camada condutora sobre os poros do eletrodo;
- c) transformação progressiva de lepidocrocita em goethita com aumento da capacidade protetora da pátina;
- d) formação da pátina protetora com estratificação da goethita nas camadas mais internas, em arranjo de micro, meso e nanoporos, com configurações geométricas não uniformes.

Destaca-se que, dependendo das condições climáticas iniciais as etapas “a”, “b” e “c” podem se sobrepor mais ou menos intensamente.

Figura 5.4 - Representação esquemática da consolidação da camada de pátina durante os primeiros anos de exposição – modelo simplificado.

Fonte: (Autor)

5.7. Taxonomia para habilidade protetora da pátina WS – *RoadMap*

A Figura 5.5 apresenta o *RoadMap* proposto para o desenvolvimento e estabilização da camada de pátina WS (ASTM A244) na atmosfera da cidade de São Paulo, de acordo com as condições investigadas no presente estudo. A pátina é formada após poucos dias de exposição, e se torna marrom escura com o tempo. Com o aumento do tempo de exposição, a pátina se torna mais espessa, porém, a taxa de espessamento decresce com o tempo. Este último aspecto está associado ao enriquecimento progressivo da pátina em goethita, considerada uma fase estável e protetora, e que, finalmente, irá melhorar a resistência à corrosão. A caracterização da camada de pátina por MEV indicou que a goethita se encontra preferencialmente nas camadas mais internas da pátina, e pode ser enriquecida com elementos de liga, principalmente o Cr, como indicado pelas análises por EDS. A camada externa, constituída predominantemente de lepidocrocita, é mais espessa, porém é porosa e não protetora. Durante todo o período a espessura da pátina é irregular, o que é consequência tanto do acabamento superficial empregado (que no presente estudo origina uma superfície rugosa), como do fato de que a corrosão atmosférica, apesar de propiciar um ataque generalizado da superfície, não ocorrer de modo uniforme (característica geral desse tipo de corrosão).

As modificações que ocorrem na camada de pátina a tornam mais resistentes à corrosão. Isto se reflete em um aumento progressivo do OCP (potencial de circuito aberto), e na melhora da resposta de impedância, podendo este último parâmetro ser avaliado pelo valor do módulo de impedância a 0,01 Hz. As medidas eletroquímicas em geral mostraram que as variações dos parâmetros estudados são mais importantes durante os primeiros meses de exposição, e os ensaios de impedância, em particular, revelaram que o substrato metálico se comporta como um eletrodo poroso, e que processos de difusão ocorrem através da camada espessa de pátina, que, no entanto, não é detectada pelas medidas. A interpretação dos diagramas de impedância também permitiu propor a presença de uma fina camada condutora que se forma na superfície do eletrodo poroso, que, apesar de não oferecer proteção direta contra a corrosão (apresenta pequeno valor de resistência), parece desempenhar um papel importante na estabilização da pátina, provavelmente controlando o fluxo de íons na interface substrato/camada de pátina, com consequente diminuição na velocidade dos processos corrosivos, melhorando o desempenho do WS. Finalmente, o enriquecimento das camadas internas da pátina com a goethita dificulta os processos eletroquímicos, contribuindo para aumentar a impedância da camada de pátina e, consequentemente, sua resistência à corrosão.

Figura 5.5 – *RoadMap* para avaliação da habilidade protetora da pátina formada em aço patinável ASTM A244 na atmosfera da cidade de São Paulo.

Fonte: (Autor)

6. CONCLUSÕES

A corrosão atmosférica do aço patinável (WS) ASTM A 242 foi investigada durante o período de exposição inicial, três meses, considerando as quatro estações do ano em 2017 (verão, outono, inverno e primavera) até dois anos de exposição atmosférica na cidade de São Paulo. O estudo também incluiu duas obras de arte WS expostas durante 16 anos e 24 anos no mesmo site da estação de corrosão atmosférica (ECA-IPT) onde foram realizados os experimentos, permitindo assim ampliar a avaliação do desenvolvimento da camada de pátina após longos períodos de exposição. Com base nos resultados, foram obtidas as seguintes conclusões:

Ensaio sazonais (três meses de exposição-estações do ano de 2017)

Os resultados dos ensaios sazonais mostraram que, embora as composições das pátinas sejam independentes do período de exposição, suas espessuras e a resistência à corrosão do WS dependem fortemente das condições climáticas. Excesso de chuva no verão, bem como os poluentes no inverno, provaram ser deletérios, levando ao desenvolvimento de pátinas mais porosas e não protetoras. As pátinas mais protetoras foram formadas durante a primavera. Para estas pátinas, tanto as avaliações macroscópicas: cor, granularidade e grau de cobertura da superfície, como os ensaios eletroquímicos de OCP e EIS foram concordantes, no sentido de indicar o grau de proteção das pátinas. Por outro lado, para esta condição de exposição, pátinas com espessuras semelhantes apresentaram diferentes graus de proteção ao WS, indicando que não existe uma relação direta entre esta variável e a capacidade de proteção.

Ensaio de longa duração (aspectos macro e microestruturais)

A caracterização microestrutural tanto das amostras expostas na ECA-IPT como das esculturas mostrou que, com o aumento do tempo de exposição, ocorre refino de grão e crescimento de fases com morfologias menos porosas, formando uma camada mais uniforme e compacta, caracterizada pelo aumento progressivo do teor de goethita (α -FeOOH) em sua composição. A cor também evoluiu, apresentando tonalidades marrons mais escuras e com menor granularidade, que caracterizam fases protetoras.

Foi verificado que o espessamento da camada segue uma lei bi logarítmica com inclinação mais acentuada para períodos curtos de exposição, caracterizando uma diminuição da taxa de corrosão. A taxa de espessamento diminui com o tempo de exposição, e, para as obras de arte, foram determinadas baixas taxas de espessamento ($< 2 \mu\text{m.ano}^{-1}$), com elevado índice de habilidade protetora (PAI), $\alpha/\gamma > 2$, indicando estabilização da camada da pátina.

Ensaio eletroquímicos

Concordando com a literatura, os ensaios de OCP e de EIS mostraram que pátinas mais protetoras exibem potenciais mais nobres e maiores módulos de impedância BF. O aumento do tempo de exposição dos corpos de prova provocou aumento nestas duas variáveis, indicando maior resistência à corrosão, atribuído ao aumento das propriedades protetoras da pátina. Houve forte correlação entre as medidas eletroquímicas e as características microestruturais das camadas de pátinas identificadas por análise MEV tanto da seção transversal como dos diferentes estratos da camada de pátina.

Os diagramas de impedância são caracterizados pela presença de um arco capacitivo deformado e de pequeno diâmetro em altas frequências, seguido de um crescimento linear do diagrama de Nyquist na região BF, indicando controle por difusão.

O ajuste dos diagramas de EIS com circuito elétrico equivalente (CEE) indicou que, após exposição atmosférica, o WS se comporta como um eletrodo poroso (modelo de De Levie) que desenvolve uma fina camada de pátina protetora sobre os poros. O modelo de CEE ajustado aos diferentes períodos de exposição indicou controle por difusão e um papel importante da camada interna compacta (rica em goethita) no desenvolvimento das pátinas protetoras, fato esse observado para os corpos de prova expostos por maiores períodos (1 ano e 2 anos).

O ajuste dos diagramas de EIS mostrou que a camada espessa de pátina não é detectada nas medidas de impedância, o que contradiz grande parte dos resultados publicados na literatura. Além do mais, o modelo físico proposto para a camada de pátina indica que as pátinas tendem a desenvolver propriedades protetoras e a se homogeneizar quando submetidas aos ciclos atmosféricos de molhamento e secagem característicos das diferentes estações. Isto mesmo considerando que durante os períodos iniciais de exposição as pátinas podem apresentar diferentes graus de proteção, como verificado nos ensaios sazonais

A metodologia VIMP (voltametria de micropartículas imobilizadas) foi introduzida na caracterização da pátina WS e mostrou resultados preliminares promissores no que concerne à obtenção das assinaturas características da pátina, contribuindo para a formação de um banco de dados de voltamogramas para a caracterização de produtos de corrosão do aço expostos à atmosfera.

RoadMap

Os resultados experimentais foram consolidados em um *RoadMap*, fornecendo uma visão da evolução temporal da camada de pátina. Neste, foram correlacionadas às características macroscópicas e microestruturais com os resultados dos ensaios eletroquímicos, e que pode servir como um guia para avaliação das propriedades protetoras das pátinas.

7. PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO

As seguintes linhas de pesquisas são propostas para a continuidade do estudo de corrosão atmosférica em aços patináveis:

- a) investigar o efeito da aplicação de tratamento de superfície sobre o desenvolvimento e proteção da camada de pátina. Esta é uma questão importante, principalmente se considerarmos que não existe uma recomendação aceitável na comunidade acadêmica, principalmente para obras de arte que passam por processos de conservação e restauro;
- b) consolidar a técnica VIMP com compostos minerais e estender esse procedimento para avaliação da composição de camadas de pátinas em obras do patrimônio, uma vez que esta necessita de pequenas quantidades de amostra. Associar essa técnica à caracterização por MicroRaman;
- c) visando consolidar o modelo proposto nesse trabalho, realizar estudos de exposição de longa duração (1 e 2 anos) para pátinas com início de exposição nas diferentes estações do ano;
- d) realizar estudos semelhantes para outras famílias de aços patináveis e de diferentes procedências de usinas siderúrgicas.

8. LISTA DE PUBLICAÇÕES EM CONGRESSOS E ARTIGOS CIENTÍFICOS

Artigos Científicos

TRAVASSOS, S. J.; TOMACHUK, C. R.; DE MELO, H. G. EIS investigation and patina characterization of weathering steel exposed to each of the four seasons in the São Paulo metropolitan area. **Electrochimica Acta**, v. 325, 2019.

TRAVASSOS, S. J.; ALMEIDA, M. B.; TOMACHUK, C. R.; DE MELO, H. G. Non-destructive thickness measurement as a tool to evaluate the evolution of patina layer formed on weathering steel exposed to the atmosphere. **Journal of Materials Research and Technology**, 2019.

Conferências Internacionais e Nacionais

TRAVASSOS, S. J.; REDIGOLO, M. M.; COSTA, I.; DE MELO, H. G. Infrared spectroscopic analysis of 24 years old patina formed on weathering steel monuments in São Paulo, *in*: INTERCORR 2020, São Paulo, SP. *In submission*

TRAVASSOS, S. J.; TOMACHUK, C. R.; DE MELO, H. G. Monitoring by EIS of the evolution of the patina layer formed on weathering steel exposed for up to 2 years to the atmosphere of São Paulo, *in*: ANNUAL MEETING OF THE INTERNATIONAL SOCIETY OF ELECTROCHEMISTRY-ISE, 70., 2019, Durban, South Africa.

TRAVASSOS, S. J.; TOMACHUK, C. R.; DE MELO, H. G. EIS investigation and microstructural characterization of the patina layer formed on weathering steel during atmospheric exposure to each of the four seasons in São Paulo metropolitan area, *in*: ANNUAL MEETING OF THE INTERNATIONAL SOCIETY OF ELECTROCHEMISTRY-ISE, 69., 2018, Bologna, Italy.

TRAVASSOS, S. J.; MOURA, M. R. ; VERÍSSIMO, J.; ALMEIDA, M. B.; TOMACHUK, C. R.; DE MELO, H. G. Medidas de espessuras por indução magnética da camada de ferrugem em aços patináveis expostos à atmosfera de São Paulo, *in*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS – CBECIMAT, 23., 2018, Foz do Iguaçu, PR.

TRAVASSOS, S. J.; TOMACHUK, C. R.; DE MELO, H. G. Characterization of corrosion products on weathering steel during wet and dry cycles in acid rain condition, *in*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS – CBECIMAT, 22., 2016, Natal, RN.

TRAVASSOS, S. J.; TOMACHUK, C. R.; DE MELO, H. G. Morfologias de produtos de corrosão em aços patináveis, *in*: CONGRESSO DE MICROSCOPIA DOS MATERIAIS-MICROMAT, 9., 2016, Belo Horizonte, MG.

TRAVASSOS, S. J.; TOMACHUK, C. R.; DE MELO, H. G. COR-TEN® : Uma história de 50 anos no Brasil, *in*: INTERNATIONAL CORROSION MEETING- INTERCORR, 6., 2016, Búzios, RJ.

REFERÊNCIAS

AECWEB. Disponível em: <https://www.aecweb.com.br/revista/materias/construcao-em-aco-dura-mas-exige-cuidados/6427>. Acesso em: março de 2015.

ALCÁNTARA, J. *et al.* Airborne chloride deposit and its effect on marine atmospheric corrosion of mild steel. **Corrosion Science**, v. 97, p. 74–88, 2015.

ALCÁNTARA, J. *et al.* An attempt to classify the morphologies presented by different rust phases formed during the exposure of carbon steel to marine atmospheres. **Materials Characterization**, v. 118, p. 65–78, 2016.

ALCÁNTARA, J. *et al.* Marine atmospheric corrosion of carbon steel: A review. **Materials**, v. 10, n. 4, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G50**. Standard practice for conducting atmospheric corrosion tests on metals. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G1**. Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G101-4**. Standard Guide for Estimating the Atmospheric Corrosion Resistance of Low-Alloy Steels. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **ASTM A242**. Standard Specification for High-Strength Low-Alloy Structural Steel, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A588**. Standard Specification for High-Strength Low-Alloy Structural Steel, up to 50 ksi [345MPa] Minimum Yield Point, with Atmospheric Corrosion Resistance. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A36**. Standard Specification for Carbon Structural Steel, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.

ANGELINI, E. An *in situ* investigation of the corrosion behaviour of a weathering steel work of art. **Surface and Interface Analysis**, v. 44, n. 8, ECASIA 2011 special issue, 2011.

ANTUNES, R. A. **Correlação entre ensaios acelerados e ensaios de campo em corpos de prova de aço carbono e aço patinável sem e com revestimento**. 2002. 240 p. Dissertação (Mestrado), IPEN, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ANTUNES, R. A. *et al.* Characterization of corrosion products on carbon steel exposed to natural weathering and to accelerated corrosion tests. **International Journal of Corrosion**, v. 2014, 2014.

ANTUNES, R. A.; COSTA, I.; FARIA, D. L. A. De. Characterization of corrosion products formed on steels in the first months of atmospheric exposure. **Materials Research**, v. 6, n. 3, p. 403–408, 2003.

AOKI, I. V.; DE MELO, H. G. Fundamentos da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). **Metal. Mater.**, v. 66, p. 201, 2009.

ARAMENDIA, J. *et al.* Portable Raman study on the conservation state of four CorTen steel based sculptures by Eduardo Chillida impacted by urban atmospheres. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 43, n. 8, p. 1111–1117, 2012.

ARAMENDIA, J. *et al.* Multianalytical approach to study the dissolution process of weathering steel: the role of urban pollution. **Corrosion Science**, v. 76, p. 154–162, 2013.

ARAMENDIA, J. *et al.* Protective ability index measurement through Raman quantification imaging to diagnose the conservation state of weathering steel structures. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 45, n. 11–12, p. 1076–1084, 2014.

ARAMENDIA, J. *et al.* Structural and chemical analyzer system for the analysis of deposited airborne particles and degradation compounds present on the surface of outdoor weathering steel objects. **Microchemical Journal**, v. 123, p. 267–275, 2015.

ARCELORMITTAL EUROPE. **Indaten® and Arcorox® Self-protecting steels with raw aesthetic**. Disponível em: https://constructalia.arcelormittal.com/files/Indaten_brochure_EN--b8d99cac2c4da8f0da37a9bda131649f.pdf. Acesso em: 14 dez. 2018.

ARCELORMITTAL USA. **Weathering Steel: For unpainted bridges and general construction**. Disponível em: www.arcelormittal.com. Acesso em: 14 dez. 2018.

ASAMI, K.; KIKUCHI, M. In-depth distribution of rusts on a plain carbon steel and weathering steels exposed to coastal-industrial atmosphere for 17 years. **Corrosion Science**, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 6209: Materiais metálicos não revestidos—ensaio não acelerado de corrosão atmosférica**. Rio de Janeiro, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10443: Determinação das Espessuras da Película Seca sobre Superfície Rugosa**. Rio de Janeiro, 2008.

BARCIA, O. E. *et al.* Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes. In: *Electrochimica Acta*, **Anais...**2002.

BELLEI, I. H. O uso do Aço nas Construções da Cidade do Aço. **Portal Met@lica**, nov. 2009. Disponível em: http://www.metalica.com.br/pg_dinamica/bin/pg_dinamica.php?id_pag=960. Acesso em: 10 fev. 2016.

BORDIGNON, P. J. P. *et al.* Caracterização e aplicação de um aço ARBL patinável - Niocor, desenvolvido na CSN. **Metalurgia ABM**, v. 36, n. 275, p. 685-9, 1980.

BORDIGNON, P. J. P. *et al.* Evolution of HSLA Steels Production in Brazil-An Influencing Factor in the Increasing Consumption of Special Ferro-Alloys. 1986.

BRAININA, K. Z.; VYDREVICH, M. B. Stripping analysis of solids. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 121, p. 1–28, 1981.

BRASIL E ALEMANHA NEWS. **TRUMPF homenageia Senna com esculturas de aço. 7 nov. 2016.** Disponível em: <http://www.brasilalemanhanews.com.br/lifestyle/trumpf-homenageia-ayrton-senna-com-esculturas-de-aco/>. Acesso em: 5 nov. 2017.

BRAVO-ANAGUA, E.; AOKI, I. V. Influence of cerium ions and shelf-life of hybrid solution as pretreatment for AA 2024 aluminum alloy on its anticorrosion performance. **Surface and Interface Analysis**, v. 48, n. 8, p. 809–817, 2016.

BSCA-STEEL FOR LIFE-CSI. **Weathering Steels.** Disponível em: <https://www.steelconstruction.info>. Acesso em: 14 dez. 2018.

CALERO, J. *et al.* Wet/dry accelerated laboratory test to simulate the formation of multilayered rust on carbon steel in marine atmospheres. **Corrosion Engineering Science and Technology**, v. 52, n. 3, p. 178–187, 2017.

CAMPESTRINI, P.; VAN WESTING, E. P. M.; DE WIT, J. H. W. Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy: Part II: EIS investigation. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 17, p. 2631–2647, 2001.

CANDY, J.-P. *et al.* The characterization of porous electrodes by impedance measurements. **Electrochimica Acta**, v. 26, n. 8, p. 1029–1034, 1981.

CANO, H. **Aceros patinables (Cu, Cr, Ni): Resistencia a la corrosión atmosférica y soldabilidad.** 2013. Tese (Doutorado), Complutense University, Madrid.

CANO, H. *et al.* Characterization of corrosion products formed on Ni 2.4wt% Cu 0.5wt% Cr 0.5wt% weathering steel exposed in marine atmospheres. **Corrosion Science**, 2014.

CARVALHO, L. M. *et al.* Voltametria de Micropartículas Imobilizadas: Fundamentos e aplicações analíticas. **Química Nova**, 2010.

CASALETTO, M. P. *et al.* Inhibition of Cor-Ten steel corrosion by “green” extracts of Brassica campestris. **Corrosion Science**, 2018.

CASTAÑO, J. *et al.* Evaluación de la influencia del cobre y el níquel en la cinética de corrosión de los aceros autoprotectores por espectroscopía de impedancia in situ y ex situ. **Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia**, n. 50, p. 17–30, 2009.

CBCA - CENTRO BRASILEIRO DA CONSTRUÇÃO EM AÇO. **CONSTRUÇÃO EM AÇO | Aços estruturais.** Disponível em: <http://www.cbca-acobrasil.org.br/site/construcao-em-aco-acos-estruturais.php>. Acesso em: 5 nov. 2017.

CEPRIÁ, G. *et al.* Identification of iron(III) oxides and hydroxy-oxides by voltammetry of immobilised microparticles. **Analytica Chimica Acta**, 2003.

CETESB. **Qualidade do Ar**. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/qualar/>. Acesso em: dez. 2018.

CHEN, X. H.; *et al.* Effect of Al alloying on corrosion performance of steel. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 42, n. 3, p. 224-231, 2007.

CHEN, A. *et al.* Corrosion Resistance of High Performance Weathering Steel for Bridge Building Applications. **Journal of Iron and Steel Research, International**, v. 19, n. 6, p. 59–63, 2012. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1006706X12601289>.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2003.

COSTENARO, H. *et al.* Corrosion resistance of 2524 Al alloy anodized in tartaric-sulphuric acid at different voltages and protected with a TEOS-GPTMS hybrid sol-gel coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 324, p. 438–450, 2017.

DE ALMEIDA, N. L.; PANOSSIAN, Z. **Corrosão atmosférica: 17 anos**. [s.l.] IPT, 1999.

DE FARIA, A. V. Avaliação do desempenho frente à corrosão atmosférica dos aços usi-sac-41 e usi-sac-300 em atmosferas industrial e marinha. 2007.

DE LA FUENTE, D. *et al.* Long-term atmospheric corrosion of mild steel. **Corrosion Science**, v. 53, n. 2, p. 604–617, 2011.

DE LA FUENTE, D. *et al.* Characterisation of rust surfaces formed on mild steel exposed to marine atmospheres using XRD and SEM/Micro-Raman techniques. **Corrosion Science**, v. 110, p. 253–264, 2016.

DE LEVIE, R. On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects. **Electrochimica Acta**, v. 8, n. 10, p. 751–780, 1963.

DE LEVIE, R. On porous electrodes in electrolyte solutions—IV. **Electrochimica acta**, v. 9, n. 9, p. 1231–1245, 1964.

DE MATTOS DIAS, L. A. **Edificações de aço no Brasil**. [s.l.] Zigurate Editora, 1993.

DE OLIVEIRA, F. J. R. *et al.* Study of patina formation on bronze specimens. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, n. 2–3, p. 761–770, 2009.

DEL PB HERNÁNDEZ, R. *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy investigation of the electrochemical behaviour of copper coated with artificial patina layers and submitted to wet and dry cycles. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 7, p. 2801–2814, 2011.

DHAIVEEGAN, P. *et al.* Electrochemical Characterization of Carbon and Weathering Steels Corrosion Products to Determine the Protective Ability Using Carbon Paste Electrode (CPE). **Electroanalysis**, v. 26, n. 11, p. 2419–2428, 2014.

DHAIVEEGAN, P. *et al.* Weathering Steel in Industrial-Marine-Urban Environment: Field Study. **Materials Transactions**, v. 57, n. 2, p. 148–155, 2016.

DÍAZ, I. **Corrosión atmosférica de aceros patinables de nueva generación**. 2012. Tese (Doutorado), Complutense University, Madrid.

DÍAZ, I. *et al.* Atmospheric corrosion of Ni-advanced weathering steels in marine atmospheres of moderate salinity. **Corrosion Science**, v. 76, p. 348–360, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.053>.

DÍAZ, I. *et al.* Some clarifications regarding literature on atmospheric corrosion of weathering steels. **International Journal of Corrosion**, v. 2012, 2012.

DÍAZ, I. *et al.* Atmospheric corrosion of ASTM A-242 and ASTM A-588 weathering steels in different types of atmosphere. **Corrosion Engineering Science and Technology**, v. 53, n. 6, p. 449–459, 2018.

DILLMANN, P.; MAZAUDIER, F.; HÆRLÉ, S. Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. I. Rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion. **Corrosion Science**, 2004.

DOMÉNECH-CARBÓ, Antonio; DOMÉNECH-CARBÓ, María Teresa; EDWARDS, Howell G.M. Identification of Earth Pigments by Applying Hierarchical Cluster Analysis to Solid State Voltammetry. Application to Severely Damaged Frescoes. **Electroanalysis**, v. 19, n. 18, p. 1890-1900, 2007.

DOMÉNECH-CARBÓ, A.; DOMÉNECH-CARBÓ, M. T.; PEIRÓ-RONDA, M. A. “One-Touch” Voltammetry of Microparticles for the Identification of Corrosion Products in Archaeological Lead. **Electroanalysis**, 2011.

DOMÉNECH-CARBÓ, A.; LABUDA, J.; SCHOLZ, F. Electroanalytical chemistry for the analysis of solids: Characterization and classification (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, 2012.

DOMÉNECH, A. *et al.* Mapping of corrosion products of highly altered archeological iron using voltammetry of microparticles. **Microchemical Journal**, 2013.

DOS SANTOS, M. A. *et al.* Acid rain in downtown São Paulo city, Brazil. In: **Acid Rain-Deposition to Recovery**. [s.l.] Springer, 2007. p. 85–92.

FARIA, A. **Avaliação do desempenho frente à corrosão atmosférica dos aços usi-sac-41 e usi-sac-300 em atmosferas industrial e marinha**. 2007, 198p. Dissertação de Mestrado, UFMG, Belo Horizonte, MG.

FENG-YI, M. I.; YUN, P.; BING, W. Industrial Atmospheric Corrosion Resistance of P-RE Weathering Steel. n. 50671027, 2011.

FORNARO, A.; GUTZ, I. G. R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the Sao Paulo metropolis, Brazil: Part 2—contribution of formic and acetic acids. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 1, p. 117–128, 2003.

FORNER-CUENCA, A.; BRUSHETT, F. R. Engineering porous electrodes for next-generation redox flow batteries: recent progress and opportunities. **Current Opinion in Electrochemistry**, p. 10, 2019.

FRATEUR, I. *et al.* Modeling of the cast iron/drinking water system by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 24, p. 4345–4356, 1999.

GERDAU. 12/07/2013 - A diferença entre aço ASTM-A36 e SAC 350. **Programa Profissional do Aço**. 12 jul. 2013. Disponível em: https://www.profissionaldoaco.com.br/destaques_in.asp?id_destaque=144. Acesso em: 5 nov. 2017.

GRYGAR, T.; ŠUBRT, J.; BOHÁČEK, J. Electrochemical dissolution of goethite by abrasive stripping voltammetry. **Collection of Czechoslovak chemical communications**, v. 60, n. 6, p. 950–959, 1995.

GUERRA, J. C. *et al.* Atmospheric corrosion of low carbon steel in a coastal zone of Ecuador: Anomalous behavior of chloride deposition versus distance from the sea. **Materials and Corrosion**, p. 1–17, 2018.

HAO, L. *et al.* Atmospheric corrosion resistance of MnCuP weathering steel in simulated environments. **Corrosion Science**, v. 53, n. 12, p. 4187–4192, 2011.

HAO, L. *et al.* Evolution of atmospheric corrosion of MnCuP weathering steel in a simulated coastal-industrial atmosphere. **Corrosion Science**, v. 59, p. 270–276, 2012a.

HAO, L. *et al.* Rusting evolution of MnCuP weathering steel submitted to simulated industrial atmospheric corrosion. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 43, n. 5, p. 1724–1730, 2012b.

HAO, L. *et al.* Evolution of corrosion of MnCuP weathering steel submitted to wet / dry cyclic tests in a simulated coastal atmosphere. **Corrosion Science**, v. 58, p. 175–180, 2012c. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.01.017>>.

HARA, S. *et al.* Taxonomy for protective ability of rust layer using its composition formed on weathering steel bridge. **Corrosion Science**, v. 49, n. 3, p. 1131–1142, 2007.

HÆRLÉ, S. *et al.* Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. II. Mechanistic modelling of wet-dry cycles. **Corrosion Science**, 2004.

IAG. **Seção Técnica de Serviços Meteorológicos**. Disponível em: <http://www.estacao.iag.usp.br/seasons/index.php#>. Acesso em: 10 fev. 2020.

INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL–INPI. Disponível em: <https://gru.inpi.gov.br/pePI/servlet/MarcasServletController>. Acesso em 10/02/2016.

INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. **ISO 19840**: Paints and varnishes - Corrosion protection of steel structures by protective paint systems - Measurement of, and acceptance criteria for, the thickness of dry films on rough surfaces. Geneva, Switzerland, 2004.

INTERNATIONAL STANDARTIZATION ORGANIZATION. **ISO 8565**: Metals and Alloys–Atmospheric Corrosion Testing–General Requirements. 2012.

KAJIMOTO, Z. P.; DE SIQUEIRA, F. J. S.; DE ALMEIDA, N. L. **Estudo do comportamento de materiais metálicos expostos nas atmosferas do Estado de São Paulo**. [s.l.] Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), 1991.

KAMIMURA, T. *et al.* Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments. **Corrosion Science**, v. 48, n. 9, p. 2799–2812, 2006.

KASHIMA, K. *et al.* Evaluation of protective ability of rust layers on weathering steels by potential measurement. **Zairyo-to-Kankyo**, v. 49, n. 1, p. 15–21, 2000.

KENNY, E. D. *et al.* Corrosão Atmosférica do Aço Patinável em Atmosferas Brasileiras. In: Congresso Brasileiro de Corrosão, **Anais...**1995.

KIHIRA, H. *et al.* A corrosion prediction method for weathering steels. **Corrosion Science**, v. 47, p. 2377–2390, 2005.

KIMURA, M. *et al.* Fe(O, OH)₆ network structure of rusts formed on weathering steel surfaces. **Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Metals**, 2002.

KNOTKOVA-CERMAKOVA, D.; VLCKOVA, J.; HONZAK, J. Atmospheric corrosion of weathering steels. **Atmospheric corrosion of metals. ASTM STP 767, American Society for Testing and Materials**, p. 7–44, 1982.

KONISHI, H. *et al.* Local Structure Analysis of the Rust Layer of Weathering Steel. v. 283, p. 2003, 2003. Disponível em: http://pfwww.kek.jp/acr2002pdf/part_b/pf02b125.pdf.

KONISHI, H. *et al.* Structure analysis of cation selective Cr-goethite as protective rust of weathering steel. **Materials Transactions**, v. 46, n. 2, p. 337–341, 2005. Disponível em: <http://wwwsoc.nii.ac.jp/jim/>.

KŘIVÝ, V. *et al.* Characterization of corrosion products on weathering steel bridges influenced by chloride deposition. **Metals**, v. 7, n. 9, 2017.

KŘIVÝ, V.; URBAN, V.; KUBZOVÁ, M. Thickness of corrosion layers on typical surfaces of weathering steel bridges. In: Procedia Engineering, **Anais...**2016.

KUSMIEREK, E.; CHRZESCIJANSKA, E. Atmospheric corrosion of metals in industrial city environment. **Data in Brief**, v. 3, p. 149–154, 2015.

LASIA, A. Impedance of porous electrodes. **Journal of Electroanalytical chemistry**, v. 397, n. 1–2, p. 27–33, 1995.

LEONARDOS, G.; SOUZA, D. I. O aço Cor-Ten produzido na CSN. In: CONGRESSO ABRACO, 1972. **Anais...** Associação Brasileira de Corrosão, 1972, p. 57–65.

LI, Q. X. *et al.* Characterization of the rust formed on weathering steel exposed to Qinghai salt lake atmosphere. **Corrosion Science**, v. 50, n. 2, p. 365–371, 2008.

MISAWA, T. *et al.* The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steels. **Corrosion Science**, v. 11, n. 1, p. 35–48, 1971.

MISAWA, T. *et al.* The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel. **Corrosion Science**, 1974.

MISAWA, T.; HASHIMOTO, K.; SHIMODAIRA, S. The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature. **Corrosion Science**, v. 14, n. 2, p. 131–149, 1974.

MIYUKI, H. *et al.* Ion selective properties of rust membranes and protective effect of stable rust layer formed on weathering steel. **Zairyo-to-Kankyo**, v. 47, n. 3, p. 186–192, 1998.

MARTINI, M. **Determinação de fármacos sintéticos em formulações farmacêuticas empregando métodos eletroquímicos e de separação**. 2014. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Maria, RS.

MORCILLO, M. *et al.* Atmospheric corrosion of mild steel. **Revista de Metalurgia (Madrid)**, v. 47, n. 5, p. 426–444, 2011.

MORCILLO, M. *et al.* Atmospheric corrosion data of weathering steels. A review. **Corrosion Science**, v. 77, p. 6–24, 2013.

MORCILLO, M. *et al.* Weathering steels: From empirical development to scientific design. A review. **Corrosion Science**, v. 83, p. 6–31, 2014.

MORCILLO, M. *et al.* Marine atmospheric corrosion of carbon steels. **Revista de Metalurgia**, v. 51, n. 2, 2015a.

MORCILLO, M. *et al.* Environmental conditions for akaganeite formation in marine atmosphere mild steel corrosion products and its characterization. **Corrosion**, v. 71, n. 7, p. 872–886, 2015b.

MORCILLO, M. *et al.* Scanning electron microscopy/micro-Raman: A very useful technique for characterizing the morphologies of rust phases formed on carbon steel in atmospheric exposures. **Corrosion**, v. 72, n. 8, p. 1044–1054, 2016a.

MORCILLO, M. *et al.* SEM/micro-raman characterization of the morphologies of marine atmospheric corrosion products formed on mild steel. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 163, n. 8, p. C426–C439, 2016b.

MORCILLO, M. *et al.* On the mechanism of rust exfoliation in marine environments. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 164, n. 2, p. C8–C16, 2017.

MORCILLO, M. *et al.* Atmospheric corrosion of weathering steels. Overview for engineers . Part I: Basic concepts. **Construction and Building Materials**, 213, p. 723–737, 2019a.

MORCILLO, M. *et al.* Atmospheric corrosion of weathering steels. Overview for engineers . Part II: Testing, inspection, maintenance. **Construction and Building Materials**, 212, p. 750–765, 2019b.

MOUHANDESS, M. T. *et al.* Some theoretical aspects of electrodisolution of iron oxide (α -Fe₂O₃ in carbon paste electrodes with acidic binder. **Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry**, v. 181, n. 1–2, p. 93–105, 1984.

MURATA, T. Weathering steel. **Uhlig's Corrosion Handbook**, p. 621–631, 2011.

NAGANO, H.; YAMASHITA, M. Formation of Corrosion Protective Rust on Steel Exposed to the Atmosphere. Disponível em: <http://zkk.co.jp/reppdf/naga1108.pdf>, 2011.

NEWMAN, J.; TIEDEMANN, W. Porous-electrode theory with battery applications. **AIChE Journal**, v. 21, n. 1, p. 25–41, 1975.

NIPPON STEEL CORPORATION. **COR-TEN®: Marking Its 50th Anniversary on the Market:** The Task Ahead: Pursuit of New Possibilities as a Weathering Construction Material. Tokyo: Nippon Steel Corporation, n. 377, March 2010. Disponível em: <http://www.nsc.co.jp/CGI/english>. Acesso em: 5 nov. 2017.

NIPPON STEEL; SUMITOMO METAL. Cor-Ten. p. 1–33, 2014. Disponível em: https://www.nssmc.com/product/catalog_download/pdf/A006en.pdf.

NISHIKATA, A.; ZHU, Q.; TADA, E. Long-term monitoring of atmospheric corrosion at weathering steel bridges by an electrochemical impedance method. **Corrosion Science**, v. 87, p. 80–88, 2014.

NOLASCO, C.A.; BORDIGNON, P.J. P.; OLIVEIRA, E. Q. Niocor: Aço ARBL ao Nióbio com Elevada Resistência à Corrosão. **Metalurgia ABM**, v. 32, n. 229, p. 871–824, 1976.

NYIKOS, L.; PAJKOSSY, T. Electrochemistry at fractal interfaces: the coupling of ac and dc behaviour at irregular electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 10, p. 1567–1572, 1990.

OCAMPO, L. M. **Influência dos elementos de liga na corrosão de aços patináveis**. 2005. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

OKADA, H.; HOSOI, Y.; NAITO, H. Electrochemical reduction of thick rust layers formed on steel surfaces. **Corrosion**, v. 26, n. 10, p. 429–430, 1970.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLET, B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. New Jersey: A John Wiley & Sons. **Inc., Publication**, 2008.

PANNONI, F. D. Princípios da Proteção de Estruturas Metálicas em Situação de Corrosão e Incêndio. p. 100, 6 ed., Gerdau, 2015.

PANNONI, F.D. **História, comportamento e usos de aços patináveis na engenharia estrutural brasileira**. Disponível em: <http://www.gerdau.com.br/arquivos-tecnicos/26.brasil-pt-br.force.axd>. Acesso em: 01/02/2015.

PANNONI, F. D.; WOLYNEC, S. Ferrugem que protege. **Ciência Hoje**, v. 10, n. 57, p. 54–59, 1989.

PANOSSIAN, Z. **Manual corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. 1^a ed. São Paulo: IPT, 1993.

PINHO, F. A prova do tempo (entrevista), **Revista Arquitetura & Aço**, n. 36, p. 32-33, dez. 2013.

POURBAIX, M. *et al.* Applications of an electrochemical wet and dry method for atmospheric corrosion testing. Rapports Techniques **CEBELCOR**, RT 259, 1980.

POURBAIX, M. Une méthode électrochimique rapide de prédétermination de la corrosion atmosphérique. Rapports Techniques **CEBELCOR**, RT 160, 1969.

ROSS, T. K.; CALLAGHAN, B. G.. The seasonal distribution of ferrous sulphate formed during the atmospheric rusting of mild steel. **Corrosion Science**, v. 6, p. 337- 343, 1966.

QIAN, Y. H. *et al.* The influence of chromium content on the electrochemical behavior of weathering steels. **Corrosion Science**, 2013.

QIU, P. *et al.* The transformation of corrosion products on weathering steel by visible-light illumination under simulated marine atmospheric condition. **International Journal of Electrochemical Science**, 2016.

RAFFO, S. *et al.* Weathering steel as a potential source for metal contamination: Metal dissolution during 3-year of field exposure in a urban coastal site. **Environmental pollution**, v. 213, p. 571–584, 2016.

RAMAN, A.; NASRAZADANI, S.; SHARMA, L. Morphology of rust phases formed on weathering steels during outdoor atmospheric exposure in sheltered locations under the bridges. **Prakt. Metallog.**, v. 24, p. 535–548, 1987.

RAMAN, A. *et al.* Characteristics of the rust from weathering steels in Louisiana bridge spans. **Corrosion**, v. 42, n. 8, p. 447–455, 1986.

RAMAN, A. *et al.* Morphology of rust phases formed on weathering steels during outdoor atmospheric exposure in open, bold locations. **Praktische Metallographie/Practical Metallography**, v. 24, n. 12, p. 577–586, 587, 1987.

RAMAN, A.; KUBAN, B.; RAZVAN, A. The application of infrared spectroscopy to the study of atmospheric rust systems—I. Standard spectra and illustrative applications to identify rust phases in natural atmospheric corrosion products. **Corrosion Science**, v. 32, n. 12, p. 1295–1306, 1991.

RAMAN, A.; NASRAZADANI, S.; SHARMA, L. Morphology of rust phases formed on weathering steels in various laboratory corrosion tests. **Metallography**, v. 22, n. 1, p. 79–96, 1989.

RAZVAN, A.; RAMAN, A. Morphology of rust phases formed on naturally weathered weathering steels in bridge spans. **Pract. Met**, v. 23, p. 223–236, 1986.

RICO, Y.; BIDEgain, J. C.; ELSNER, C. I. Synthetic and natural Iron oxide characterization through microparticle voltammetry. **Geofísica Internacional**, 2009.

SANDBERG, J. *et al.* Corrosion-induced copper runoff from naturally and pre-patinated copper in a marine environment. **Corrosion Science**, v. 48, n. 12, p. 4316–4338, 2006.

SCHEINOST, A. C.; SCHWERTMANN, U. Color Identification of Iron Oxides and Hydroxysulfates: Use and Limitations. **SOIL SCI. SOC. AM. J.**, v. 63, p. 1463–1471, 1999.

SCHOLZ, F.; LANGE, B. Abrasive stripping voltammetry - an electrochemical solid state spectroscopy of wide applicability. **Trends in Analytical Chemistry**, 1992.

SCHOLZ, F.; MEYER, B. Voltammetry of solid microparticles immobilized on electrode surfaces. **Electroanalytical chemistry**, v. 20, p. 1–86, 1998.

SCHOLZ, F.; NITSCHKE, L.; HENRION, G. Identification of solid materials with a new electrochemical technique - the abrasive stripping analysis. **Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie**, 1989.

SCHWEITZER, P. A. **Fundamentals of metallic corrosion: atmospheric and media corrosion of metals**. [s.l.] CRC press, 2006.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2008.

SILVEIRA, G. D. da. **Determinação de compostos organosulfurados como marcadores dos processos de envelhecimento em matrizes asfálticas brasileiras**. 2018. Universidade Federal de Santa Maria, 2018.

SINGH, A. K. *et al.* Mössbauer and X-ray diffraction phase analysis of rusts from atmospheric test sites with different environments in Sweden. **Corrosion science**, v. 25, n. 10, p. 931–945, 1985.

SONG, H.-K. *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes: the effect of pore size distribution. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 20, p. 3513–3519, 1999.

SONG, L. *et al.* The role of UV illumination on the initial atmospheric corrosion of 09CuPCrNi weathering steel in the presence of NaCl particles. **Corrosion Science**, 2014.

SPEAKMAN, S. A. Introduction to X-ray powder diffraction data analysis. **Massachusetts Institute of Technology**, 2013.

SUTURIN, S. M. *et al.* Tunable polymorphism of epitaxial iron oxides in the four-in-one ferroic-on-GaN system with magnetically ordered α -, γ -, ϵ - Fe_2O_3 , and Fe_3O_4 layers. **Physical Review Materials**, v. 2, n. 7, p. 73403, 2018.

SUZUKI, I.; HISAMATSU, Y.; MASUKO, N. Nature of atmospheric rust on iron. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 127, n. 10, p. 2210–2215, 1980.

TRAVASSOS, S. J. *et al.* Non-destructive thickness measurement as a tool to evaluate the evolution of patina layer formed on weathering steel exposed to the atmosphere. **Journal of Materials Research and Technology**, 2019.

TRAVASSOS, S. J.; TOMACHUK, C. R.; DE MELO, H. G. Characterization of corrosion products on weathering steel during wet and dry cycles in acid rain condition, *in*: CBECIMAT, 22., 2016a, Natal, RN.

TRAVASSOS, S. J.; TOMACHUK, C. R.; DE MELO, H. G. COR-TEN ® : Uma história de 50 anos no Brasil. *In*: INTERCORR, RJ, **Anais...**2016b.

TRAVASSOS, S. J.; TOMACHUK, C. R.; DE MELO, H. G. Morfologias de produtos de corrosão em aços patináveis. *In*: MICROMAT, MG, **Anais...**2016c.

TRAVASSOS, S. J.; TOMACHUK, C. R.; DE MELO, H. G. EIS investigation and patina characterization of weathering steel exposed to each of the four seasons in the São Paulo metropolitan area. **Electrochimica Acta**, v. 325, 2019.

USINAGEM BRASIL. **SENNA terá museu a céu aberto com esculturas de aço**. 20 nov. 2016. Disponível em: <http://www.usinagem-brasil.com.br/11505-senna-tera-museu-a-ceu-aberto-com-esculturas-de-aco/pa-1/>. Acesso em: 5 nov. 2017.

VIEIRA-FILHO, M. S.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A. Contribution of long and mid-range transport on the sodium and potassium concentrations in rainwater samples, São Paulo megacity, Brazil. **Atmospheric environment**, v. 79, p. 299–307, 2013.

WANG, J. H. *et al.* The corrosion mechanisms of carbon steel and weathering steel in SO₂ polluted atmospheres. **Materials Chemistry and Physics**, v. 47, n. 1, p. 1–8, 1997.

WIKIMEDIA. Estação Santo Amaro. Disponível em: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d3/Esta%C3%A7%C3%A3o_Santo_Amaro_-_Linha_9_Esmeralda.JPG. Acesso em: dez. 2016.

YAMASHITA, M. *et al.* The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century. **Corrosion Science**, v.36, n. 2, p. 283-299, 1994.

YAMASHITA, M. Structure and protective performance of atmospheric corrosion product of Fe – Cr alloy Mossbauer spectroscopy film analyzed by M o and with synchrotron radiation X-rays. **Corrosion Science**, v. 45, p. 381–394, 2003.

YAMASHITA, M. *et al.* Nanostructure of Protective Rust Layer on Weathering Steel Examined Using Synchrotron Radiation X-rays. **Materials Transactions**, v. 45, n. 6, p. 1920–1924, 2004. Disponível em: <http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.JSTAGE/matertrans/45.1920?from=CrossRef>.

YAMASHITA, M.; MISAWA, T. Long-term phase change of rust layer on weathering steel with respect to Cr-substituted ultra-fine goethite. **Corrosion Engineering**, v. 49, n. 2, p. 159–164, 2000.

YUE, L. J.; WANG, L. M. Evaluation of Corrosion Resistance of Cu-P-RE Weathering Steels via the Electrochemical Means. In: Materials Science Forum, **Anais...Trans Tech Publ**, 2011.

ZHANG, Q. C. *et al.* The protective mechanism of the native rust layer on Cr-containing steels exposed to marine atmosphere. **Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques**, v. 93, n. 6, p. 590–594, 2002.

ZHANG, Q. C. *et al.* Corrosion behavior of weathering steel in marine atmosphere. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, n. 2, p. 603–608, 2003.

ZHANG, X. *et al.* Atmospheric Corrosion Behavior of Weathering Steel in Periodically Changed Environment. **ISIJ International**, 2014a.

ZHANG, X. *et al.* Influence of outer rust layers on corrosion of carbon steel and weathering steel during wet – dry cycles. **Corrosion Science**, v. 82, p. 165–172, 2014b. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.01.016>.

APÊNDICE A

ÓXIDOS E OXI-HIDRÓXIDOS DE FERRO SINTETIZADOS EM LABORATÓRIO

APÊNDICE A1 - LPE

1. CARACTERIZAÇÃO DA FASE SINTÉTICA GOETHITA-LEPIDOCROCITA

Figura A1.1- DRX da mistura de goethita e lepidocrocita sintética.

Fonte: (Autor)

Figura A1.2- a) Micrografia MEV da goethita sintética, mostrando uma estrutura muito fina em forma de agulhas (morfologia acicular). EDS mostra presença de 1,38% S e 0,40% Na; b) Voltametria de onda quadrada com potencial de -0,85 V vs Ag | AgCl | KCl sat a 0,7 V vs Ag | AgCl | KCl sat em solução de ácido oxálico 1 mol. L⁻¹, mostrando sinais característicos anódicos em torno de -0,22 V vs Ag/AgCl e +0,22 V vs Ag | AgCl | KCl sat e picos largos em - 0,08 V vs Ag | AgCl | KCl sat e +0,22 V vs Ag | AgCl | KCl sat no sentido catódico.

(a)

(b)

Fonte: (Autor)

APÊNDICE A.2 - UNICENTRO

1. SINTESE

Óxidos e oxi-hidróxidos de ferro foram sintetizados por Ketlyn Wolfart Borth aluna do Prof. Dr. Fauze Jaco Anaissi do Departamento de Química da Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO-PR e gentilmente doados ao LPE.

Figura A2.1- Fotografias das amostras recebidas da Unicentro.

Fonte: (Autor)

Tabela A2.1- Óxidos e oxi-hidróxidos de ferro sintetizados e suas cores.

Amostra	Síntese	Fase	Fórmula	Cor
1	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 90°C	Akaganeita	B-FeOOH	Marrom terra
2	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 70°C	Akaganeita	B-FeOOH	Ocre esverdeado
3	FeCl_3 90°C	Akaganeita	B-FeOOH	Marrom
4	FeCl_3 70°C	Akaganeita	B-FeOOH	Marrom
5	Su600	Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Vermelho
6	Su600	Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Marrom escuro
7	Su NH_4	Goethita	$\alpha\text{-FeOOH}$	Ocre esverdeado
8	Su NH_4	Maghemita/Goethita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\alpha\text{-FeOOH}$	Marrom
9	Su NA	Magnetita	Fe_3O_4	Preto
10	Su Na	Magnetita	Fe_3O_4	Preto amarronzado

Fonte: (Autor)

2. VOLTAMETRIA DE MICROPARTÍCULAS IMOBILIZADAS –VIMP

Foram realizados ensaios VIMP com todas as amostras utilizando como eletrólito de suporte o ácido oxálico 1 mol.L⁻¹. Os resultados dos ensaios estão apresentados na Figura A2.2 e os principais picos identificados estão sumarizados na Tabela A2.2.

Figura A2.2- Voltametria de onda quadrada com potencial de -0,85 V vs Ag|AgCl|KCl sat.a 0,7 V vs Ag|AgCl|KCl sat.em solução de ácido oxálico 1 mol.L⁻¹, mostrando sinais característicos anódicos e catódicos das amostras 1 a 10. Hematita não teve sinal no ácido oxálico (AO).

Fonte: (Autor)

Tabela A2.2 - Potenciais de picos anódicos (Epa) e catódicos (Epc) dos óxidos e oxi-hidróxidos (V vs Ag|AgCl).

		Epc	Epa	
1	Akaganeita	-0.25	-0.025	0.51
2	Akaganeita	-0.35	-0.04	0.53
3	Akaganeita	-0.41		0.46
4	Akaganeita	-0.45		0.52
6	Maguemita	-0.046		0.467
7	Goethita	-0.13	-0.076	
8	Maguemita+Goethita	-0.085		0.5742
9	Magnetita	-0.225		
10	Magnetita	-0.145		0.5465

Fonte: (Autor)

3. CARACTERIZAÇÃO POR MEV

As Figuras A2.3 a A2.8 apresenta as micrografias obtidas por MEV das diferentes amostras.

Figura A2.3- Micrografias MEV da akaganeita sintetizada (amostra 1-4) em laboratório. a) e b) amostras com morfologia globular com aspecto de noz; c) e d) agregados de bastões ou cápsulas emparelhadas (*Rod-like*).

Fonte: (Autor)

Figura A2.4- Micrografia MEV da hematita sintetizada (amostra 5) em laboratório, mostrando cristais idiomórficos (prismáticos) irregulares. Alguma goethita pode estar associada à hematita.

Fonte: (Autor)

Figura A2.5- Micrografia MEV da maguemitita sintetizada (amostra 6) em laboratório, mostrando cristais tabulares (ripas alongadas) e granulares (partículas irregulares).

Fonte: (Autor)

Figura A2.6- Micrografia MEV da goethita sintetizada (amostra 7) em laboratório. a) e b) mostra agregados de bastões (Rod-like) misturados não mais emparelhados e alguns bastões curvados.

Fonte: (Autor)

Figura A2.7- Micrografia MEV da maguemitita /goethita sintetizada (amostra 8) em laboratório, mostrando precipitados ou agregados cristalinos globulares.

Fonte: (Autor)

Figura A2.8- Micrografia MEV da magnetita sintetizada (amostra 9 e 10) em laboratório, mostrando agregados cristalinos globulares, discos e cristal octogonal (a) e formação globulares semelhante a couve-flor(b).

Fonte: (Autor)

Tabela A2.3 - Quadro resumo das características morfológicas e principais elementos químicos residuais encontrados neste estudo nos óxidos e oxi-hidróxidos de ferro sintetizados em laboratório.

Fase	Morfologia nanométrica (MEV)	EDS (>1%)
1 Akaganeita	Globular com aspecto de noz	C
2 Akaganeita	Globular com aspecto de noz	C
3 Akaganeita	Agregados de bastões ou cápsulas emparelhadas (Rod-like)	Cl, Al
4 Akaganeita	Agregados de bastões ou cápsulas emparelhadas (Rod-like)	C, Cl
5 Hematita	Cristais idiomórficos (prismáticos) irregulares	Na, S, Al
6 Maguemitita	Cristais tabulares (ripas alongadas) e granulares (partículas irregulares)	S, Cr
7 Goetita	Agregados de bastões (Rod-like) misturados e alguns bastões curvados	C, S, Al
8 Maguemitita/Goetita	Precipitados ou agregados cristalinos globulares	Cr, S, Al
9 Magnetita	Cristais octogonais/discos hexagonais	C, Na, Al
10 Magnetita	Globular semelhante a couve-flor	Na, Cr, Al, Si

Algumas amostras apresentam C (na faixa de 16 % a 42 %), indicando possível presença de carbonato. O carbonato, normalmente é fortemente adsorvido, e muito difícil de ser removido, p ex., pela diálise. A goethita pode conter C na forma de carbonato adsorvido.

Fe =17 % a 67 %; O = 22 % a 49 %.

Fonte: (Autor)

APÊNDICE B

MORFOLOGIAS DA MAGNETITA MINERAL E SINTÉTICA

Magnetita mineral - extraída por imã de minério de ferro doado pelo Departamento de Engenharia Minas e de Petróleo (PMI) da Universidade de São Paulo (USP).

Magnetita sintética - Óxidos de ferro sintetizado pelo método TSuNa e LSuNa por Ketlyn Wolfart Borth aluna do Prof. Dr. Fauze Jaco Anaissi do Departamento de Química da Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO-PR.

Figura B.1- Micrografias MEV da magnetita mineral mostrando cristais romboedraédricos geminados (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003) (a) e sintetizada em laboratório, mostrando agregados cristalinos globulares, discos e cristal octogonal (b) e formações globulares semelhantes à couve-flor(c).

Magnetita mineral

(a)

Magnetita sintetizada em laboratório

(b)

(c)

Fonte: (autor)

APÊNDICE C

O QUADRADO, O CÍRCULO E O DISCO FRAGMENTADO

Figura C.1 - Difratograma da pátina de 16 anos da escultura “O Quadrado, o Círculo e o Disco Fragmentado”, mostrando presença de goethita (G) e lepidocrocita (L).

Fonte: (autor)

Figura C.2 - Caracterização morfológica (MEV) das camadas externa (lepidocrocita) e interna (goethita), e composição química (EDS) da pátina de 16 anos da escultura “O Quadrado, o Círculo e o Disco Fragmentado”.

MEV

camada externa

ESTRUTURA LAMINAR -ABERTA

camada interna

ESTRUTURA MAIS REFINADA-GLOBULAR

Fonte: (autor)