

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
NÍVEL MESTRADO**

JÚLIO CÉSAR MAIA DAUDT

**MODELO DE REGRESSÃO PARA TAXA DE CORROSÃO DO AÇO EMPREGADO
EM TELAS METÁLICAS DE SISTEMAS GEOTÉCNICOS DE PROTEÇÃO**

São Leopoldo, RS

2020

JÚLIO CÉSAR MAIA DAUDT

**MODELO DE REGRESSÃO PARA TAXA DE CORROSÃO DO AÇO EMPREGADO
EM TELAS METÁLICAS DE SISTEMAS GEOTÉCNICOS DE PROTEÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

Orientador: Prof. Mauricio Mancio, Ph.D.

Coorientador: Prof. Felipe Gobbi Silveira, Sc.D.

São Leopoldo, RS

2020

D238m Daudt, Júlio César Maia.

Modelo de regressão para taxa de corrosão do aço empregado em telas metálicas de sistemas geotécnicos de proteção / por Júlio César Maia Daudt. – 2020.

139 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) — Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, São Leopoldo, RS, 2020.

Orientador: Mauricio Mancio, Ph.D.

Coorientador: Felipe Gobbi Silveira, Sc.D.

1. Corrosão. 2. Tela metálica. 3. Aço. 4. Modelo de regressão. I. Título.

CDU: 620.193:669

JÚLIO CÉSAR MAIA DAUDT

**MODELO DE REGRESSÃO PARA TAXA DE CORROSÃO DO AÇO EMPREGADO
EM TELAS METÁLICAS DE SISTEMAS GEOTÉCNICOS DE PROTEÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

Aprovado em 30 de novembro de 2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof.º Ph.D. Luiz Antonio Bressani – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof.º Ph.D. Luiz Carlos Pinto da Silva Filho – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof.º Ph.D. Carlos Alberto Mendes Moraes – Universidade do Vale do Rio dos Sinos

Àqueles que amo: Carina, Edson, Gustavo e Taynara; e a todos que fazem do conhecimento um agente de mudança na vida das pessoas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, antes de tudo, às circunstâncias da vida que me possibilitaram estudar em nível de graduação e pós-graduação, ainda que isso seja exceção no nosso país. Agradeço a tudo e à todos que de alguma forma interferiram no meu desenvolvimento pessoal mesmo nessa área técnica que é a engenharia civil.

Dedico meus mais sinceros agradecimentos à minha Taynara Arceno, a quem posso creditar muitos dos meus resultados e metas alcançadas. Obrigado por tanto, por tantos anos. Obrigado por dividir sua vida comigo. Amo estar ao teu lado e sempre te amarei.

Aos meus pais, Carina Daudt e Edson Daudt, minha profunda gratidão por terem dedicado suas vidas à minha evolução pessoal e profissional, social e financeiramente, ainda que tenham havido momentos difíceis. Vocês são a base do meu crescimento. Agradeço ao meu irmão Gustavo Daudt, que além de todos os momentos de alegria e evolução compartilhados, contribuiu relevantemente para a execução do plano experimental de laboratório. Muito obrigado por todo apoio e contribuição operacional.

Registro toda minha gratidão e admiração pelo professor Mauricio Mancio, quem orientou esta pesquisa e representou, ao menos nos últimos 5 anos, toda a capacidade científica e profissional que um dia pretendo desfrutar. Tenha certeza de que seus ensinamentos são eternos e impactam profundamente à todos que o rodeiam. Não diferente, agradeço ao meu coorientador professor Felipe Gobbi. Toda minha admiração pelo imensurável saber técnico.

A FGS Engenharia Geotécnica, pelo investimento no meu crescimento acadêmico e liberdade para execução de todo o programa experimental. Às pessoas da FGS, a quem dedico deferência e admiração. Obrigado pela parceria cotidiana e constante troca de conhecimentos. Em especial aos colegas Anderson Fonini, Bruno Denardin, Henrique Pauletto, Mattheus Porto e Ricardo Menezes, pelas conversas técnicas sobre a dissertação e apoio moral irrestrito; no caso do Pauletto, ainda mais pela elaboração nos mapas apresentados no trabalho.

Aos amigos do PPGEC, muito obrigado por compartilharem toda essa experiência que é o mestrado. Em especial, agradeço à colega de todas as horas Cristhiana Albert, que além de todas as trocas de conhecimentos técnicos, colaborou

de maneira fundamental no programa experimental. Aos amigos dos laboratórios da universidade, a sua contribuição é sempre essencial.

Ainda agradeço a Geobruigg, por acreditarem no desenvolvimento científico e que o conhecimento técnico é desenvolvido com investimento financeiro em pesquisa acadêmica. Muitíssimo obrigado!

À todos possivelmente prejudicados pela minha falha e injusta memória!

“Todo homem toma os limites do seu próprio campo de visão como os limites do mundo.”

Arthur Schopenhauer

RESUMO

DAUDT, J. C. M. **Modelo de regressão para taxa de corrosão do aço empregado em telas metálicas de sistemas geotécnicos de proteção**. São Leopoldo, 2020. 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Unisinos, São Leopoldo. 2020.

A importância da durabilidade das estruturas de engenharia é cada vez mais compreendida por sua influência técnica e socioeconômica no desenvolvimento da infraestrutura, e vem sendo abordada já na fase de projetos para a previsão de taxa de corrosão e vida útil. Pode-se afirmar que o mecanismo de degradação que mais afeta esta durabilidade é a corrosão, que é um fenômeno natural atuante majoritariamente em materiais metálicos. Dentre os diversos sistemas de infraestrutura, as estruturas geotécnicas de proteção que utilizam telas metálicas de alta resistência têm seu desempenho mecânico-funcional variável ao longo de sua vida útil; essencialmente em função do surgimento de manifestações patológicas associadas à corrosão. A taxa de corrosão destes sistemas coloca-se, portanto, como um parâmetro fundamental para estimativa de custos, do impacto ambiental e da viabilidade qualitativa de construção. Este trabalho teve como objetivo determinar um modelo de regressão da taxa de corrosão para o aço das telas metálicas componentes de sistemas de estabilização de taludes e proteção contra quedas de rochas e fluxo de detritos. O modelo foi fundamentado em dados de resistência de polarização linear e curvas de Tafel obtidos por meio de ensaios eletroquímicos em ambientes simulados, e, posteriormente, avaliados frente aos dados reais de perda de depósito superficial de galvanização para telas expostas em quatro diferentes ambientes. O ajuste estatístico do modelo foi realizado a partir da técnica de regressão de Poisson, com verificação dos respectivos erros existentes. Os resultados possibilitaram a análise dos processos corrosivos para diferentes níveis de agressividade, com variação independente e conjunta de temperatura, concentração de Cl^- e Na_2SO_3 . Verificou-se que a temperatura é a variável que mais influencia na taxa de corrosão, cerca de quatro vezes mais do que o Na_2SO_3 , e duas vezes mais do que os íons Cl^- ; seguida pela concentração de Cl^- , que influencia duas vezes mais que o Na_2SO_3 . Pretendeu-se obter, por fim, um modelo de regressão que seja aplicável desde as fases conceituais de estudo de alternativas ao projeto executivo, com seus respectivos planos de manutenção e de garantia de segurança dos sistemas de proteção.

ABSTRACT

The importance of the durability of engineering structures is increasingly understood by the technical and socioeconomic influence on the development of the infrastructure, and it has been addressed in the design phase for the forecast of corrosion rate and useful life; and development of maintenance plans. It can be said that the degradation mechanism that most affects this durability is corrosion, which is a natural phenomenon acting on metallic materials. Among the various infrastructure systems, the geotechnical protection structures that use high-strength metallic mesh have their mechanical-functional performance variable throughout its useful life; essentially due to the appearance of pathological manifestations associated with corrosion. The corrosion rate of these systems is, therefore, a fundamental parameter for estimating costs, environmental impact and qualitative viability of construction. The aim of this work is to determine a corrosion rate regression model for the steel of the wire mesh components of slope stabilization systems and protection against rock falls and debris flow. The model was based on linear polarization resistance data and Tafel curves obtained by means of electrochemical tests in simulated environments, and it was subsequently evaluated against the real data of loss of surface galvanizing deposit for meshes exposed in four different environments. The statistical adjustment of the model was performed using the Poisson regression technique, with verification of the respective existing errors. The results allowed the analysis of corrosive processes for different levels of aggressiveness, with independent and joint variation of temperature, concentration of Cl^- and Na_2SO_3 . It was found that temperature is the variable that most influences the corrosion rate, followed by the concentration of Cl^- and Na_2SO_3 . Finally, it was intended to obtain a regression model that is applicable from the conceptual stages of studying alternatives to the executive project, with their respective maintenance and safety plans for the protection systems.

Key-words: corrosion, steel wire meshes, regression model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Solução de solo grampeado com faceamento em tela metálica	24
Figura 2: Barreiras dinâmicas de proteção contra queda de rochas	25
Figura 3: Processo de ganho e perda de energia do aço.....	27
Figura 4: Representação de uma pilha eletroquímica	29
Figura 5: Potencial de passivação e de oxidação a partir de E_p	31
Figura 6: Diagrama de Pourbaix (Fe-H ₂ O)	35
Figura 7: Curvas de polarização simplificadas e potencial de equilíbrio.	38
Figura 8: Camadas de deposição de água em função da umidade relativa.	44
Figura 9: Fatores intervenientes no processo de corrosão galvânica.	49
Figura 10: Perda de seção de revestimentos de galvanização expostos em ambiente marinho por 7 anos.	53
Figura 11: estruturas das camadas de galvanização.	54
Figura 12: Representação genérica das curvas de Tafel.	57
Figura 13: Representação gráfica da polarização linear.	59
Figura 14: Estabilização da taxa de corrosão.....	63
Figura 15: Estrutura do programa experimental	66
Figura 16: Dados geométricos das telas metálicas (em mm).....	72
Figura 17: eletrodo de trabalho.	73
Figura 18: Célula eletroquímica, potenciostato e banho para controle de temperatura.	76
Figura 19: Combinação e níveis de estudo de variáveis de controle	79
Figura 20: Sistema instalado na Rota do Sol	83
Figura 21: Mapa de localização e sistema instalado Emboque do Túnel do Pepino.	84
Figura 22: Mapa de localização e sistema instalado no Morro Pavão-Pavãozinho... ..	85
Figura 23: Mapa de localização e sistema instalado na Mina de Águas Claras	86
Figura 24: variação do potencial de corrosão (E_{corr}) em função da variação combinada da temperatura e da concentração de cloretos para as soluções simuladas.	93
Figura 25: variação da taxa de corrosão em função da variação combinada da temperatura e da concentração de cloretos para as soluções simuladas.	95

Figura 26: variação do potencial de corrosão (E_{corr}) em função da variação combinada da temperatura e da concentração de sulfito de sódio para as soluções simuladas.	97
Figura 27: variação da taxa de corrosão em função da variação combinada da temperatura e da concentração de sulfito de sódio para as soluções simuladas.	98
Figura 28: variação do potencial de corrosão (E_{corr}) em função da variação combinada da concentração de cloretos e de sulfito de sódio para as soluções simuladas.	100
Figura 29: variação da taxa de corrosão em função da variação combinada da concentração de cloretos e de sulfito de sódio para as soluções simuladas.	101
Figura 30: influência geral das variáveis de controle na taxa de corrosão média. ...	103
Figura 31: histograma do tipo lognormal de taxa de corrosão média.	105
Figura 32: histograma do tipo normal dos resíduos do modelo.	107
Figura 33: gráfico de probabilidade normal dos resíduos.	108
Figura 34: resíduos do modelo vs. logaritmo do valor ajustado pelo modelo.	109

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação de corrosividade atmosférica segundo parâmetros.....	47
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentração de agentes agressivos em diferentes localidades. (U= Urbana; M= Marinha; R= Rural; I= Industrial).....	46
Tabela 2: Classificação de corrosividade atmosférica segundo taxa de corrosão	48
Tabela 3: Perda de seção (μm) de revestimentos de galvanização para uma exposição de 5 anos em diferentes ambientes.	52
Tabela 4: Fatores de controle variáveis e níveis de estudo	68
Tabela 5: Concentração de agentes agressivos para soluções simuladas	78
Tabela 6: temperatura e pH verificados nas soluções.....	79
Tabela 7: resultados de inclinações de Tafel, Constante de Stern-Geary e Resistência de Polarização Linear (RPL) para todos os ambientes simulados.	90
Tabela 8: dados estatísticos dos coeficientes do modelo de regressão de Poisson.	105
Tabela 9: análise de variância das variáveis de controle.	107
Tabela 10: informações sobre os cenários simulados com resíduos elevados.	109
Tabela 11: medição de corrosão real para o sistema na Rota do Sol (RS).....	111
Tabela 12: medição de corrosão real para o sistema no Túnel do Pepino (RJ).....	113
Tabela 13: medição de corrosão real para o sistema no Morro Pavão-Pavãozinho (RJ).	115
Tabela 14: medição de corrosão real para o sistema na Mina de Águas Claras (MG).	117
Tabela 15: comparação dos resultados do modelo frente aos resultados reais.....	119

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 TEMA	18
1.2 DELIMITAÇÃO DO TEMA.....	19
1.3 PROBLEMA	19
1.4 OBJETIVOS	19
1.4.1 Objetivo Geral	19
1.4.2 Objetivos Específicos	19
1.5 JUSTIFICATIVA	20
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1 SISTEMAS GEOTÉCNICOS.....	22
2.1.1 Solo Grampeado com Faceamento em Tela Metálica	23
2.1.2 Barreiras Flexíveis de Proteção Contra Queda de Rochas	24
2.2 CORROSÃO	26
2.2.1 Conceitos Eletroquímicos Básicos	28
2.2.1.1 Termodinâmica Eletroquímica.....	32
2.2.1.2 Cinética da Corrosão Eletroquímica.....	36
2.2.2 Corrosão Atmosférica	41
2.2.3 Corrosão Galvânica	48
2.2.3.1 Galvanização em Liga de Zinco (Zn) e Alumínio (Al)	50
2.2.4 Técnicas Eletroquímicas para Avaliação da Corrosão	55
2.2.4.1 Potencial de Corrosão	55
2.2.4.2 Curvas de Tafel	56
2.2.4.3 Resistência de Polarização Linear	57
2.3 DURABILIDADE DE SISTEMAS METÁLICOS	60
2.3.1 Modelos de Previsão para Corrosão	61
3 METODOLOGIA	66
3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	66
3.1.1 Fatores de Controle e Níveis de Estudo	68
3.1.2 Variáveis de Resposta	69
3.2 TELA METÁLICA DE ALTA RESISTÊNCIA.....	71
3.2.1 Amostras para Ensaios Eletroquímicos	72
3.3 AMBIENTES SIMULADOS.....	74
3.3.1 Técnicas Eletroquímicas para Avaliação de Corrosão	74

3.3.1.1 Célula Eletroquímica	75
3.3.1.1.1 <i>Eletrodo de Referência</i>	77
3.3.1.1.2 <i>Contraeletrodo</i>	77
3.3.2 Soluções Simuladas	77
3.4 ANÁLISE DE DADOS E MODELAGEM ESTATÍSTICA	80
3.5 AMBIENTES REAIS	82
3.5.1 Sistemas Instalados Avaliados	82
3.5.1.1 (A) Barreira Dinâmica na Rota do Sol (ERS-486), RS	82
3.5.1.2 (B) Barreira Dinâmica no Emboque do Túnel do Pepino, RJ	83
3.5.1.3 (C) Barreira Dinâmica no Morro Pavão-Pavãozinho, RJ	84
3.5.1.4 (D) Faceamento Flexível na Mina de Águas Claras, MG	85
3.5.2 Agentes Agressivos do Meio	86
3.5.3 Medição de Corrosão Real	87
4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	90
4.1 ANÁLISE DAS VARIÁVEIS DE CONTROLE EM AMBIENTES SIMULADOS	90
4.1.1 Variação da Temperatura e Cloretos	92
4.1.2 Variação da Temperatura e Sulfito de Sódio	95
4.1.3 Variação de Cloretos e Sulfito de Sódio	99
4.1.4 Efeitos Principais das Variáveis de Controle	102
4.2 O MODELO DE REGRESSÃO PARA OS AMBIENTES SIMULADOS	104
4.2.1 Verificação Estatística de Resíduos do Modelo	107
4.3 APRESENTAÇÃO DA CORROSÃO NOS AMBIENTES REAIS	110
4.3.1 (A) Barreira Dinâmica na Rota do Sol (ERS-486), RS	110
4.3.2 (B) Barreira Dinâmica no Emboque do Túnel do Pepino, RJ	113
4.3.3 (C) Barreira Dinâmica no Morro Pavão-Pavãozinho, RJ	115
4.3.4 (D) Faceamento Flexível na Mina de Águas Claras, MG	117
4.4 AVALIAÇÃO DO MODELO PARA AMBIENTES SIMULADOS FRENTE AOS DADOS REAIS	118
5 CONCLUSÕES	122
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	125
REFERÊNCIAS	127

1 INTRODUÇÃO

Os diversos sistemas de engenharia que as estruturas metálicas caracterizam são fundamentais para o desenvolvimento da infraestrutura de um país. As propriedades mecânicas e a versatilidade de aplicação dos materiais metálicos configuram, quase que integralmente, os aspectos positivos de sua utilização; além de ser uma das principais alternativas economicamente viáveis para a maioria dos problemas práticos de engenharia. (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2017; SHA, 2013). Em contrapartida, como sugerem Leygraf et al. (2016) e Pedefferri (2018), estruturas metálicas, quando em exposição ao meio de operação, são particularmente vulneráveis aos agentes agressivos atuantes nos inumeráveis processos de degradação físico-química.

Esta degradação dos materiais aplicáveis na prática de engenharia é um mecanismo comum a todos elementos (UHLIG; REVIE, 2008), sem restrição de classe destes materiais. Entretanto, para estruturas metálicas diretamente expostas, os regimes naturais de degradação podem ser potencializados pela incorreta seleção do processo metalúrgico de fabricação; da definição do tipo de galvanização ou de outro tipo de sistema de proteção superficial; pela ausência de manutenção em uso; ou ainda, pelo inadequado desenvolvimento de projeto. (DAVIS, 2000; PUJARI, 2018).

Inserindo-se neste contexto, Flint, Baker e Billington (2013), Pujari (2018) e Summerscales (2014) salientam a necessidade de se desenvolver estruturas e sistemas metálicos mais duráveis, visto que a degradação deste material gera um impacto socialmente contraproducente, economicamente insustentável e ambientalmente negativo.

Esta demanda por estruturas mais duráveis pode ser contextualizada majoritariamente sob duas perspectivas: socioeconômica e ambiental. Diz-se que um país, por mais desenvolvido que seja, não consegue manter-se em uma situação economicamente favorável com a demanda de renovação de sua infraestrutura a cada 30 anos. Refere-se ainda que, uma estrutura mais durável demanda menos trabalho de reparação, reforço ou substituição parcial ou total de seus elementos; e conseqüentemente menor consumo energético correspondente ao seu ciclo de vida. (AÏTCIN; MINDESS, 2011; ANGST, 2018).

Esse cenário correlacional entre o desenvolvimento socioeconômico e ambiental de um país e a durabilidade dos sistemas de infraestrutura está sendo

continuamente comprovado. O Fórum Econômico Mundial publicou em 2017¹ um relatório sobre um estudo de competitividade global, em que demonstraram que uma das principais razões que limitam o crescimento econômico e a competitividade externa dos Estados é a negligência de programas de manutenção ou expansão da infraestrutura.

A durabilidade de uma estrutura é, portanto, um dos aspectos mais relevantes no estudo de seu comportamento frente às condições de uso mecânico-estrutural, ambientais e econômicas. De acordo com Farkas e Jármay (2013), Pedferri (2018) e Spittel e Spittel (2009), o fenômeno que mais influencia a deterioração de materiais metálicos aplicados à infraestrutura é a corrosão, que é um mecanismo eletroquímico de degradação do metal quando exposto aos agentes atmosféricos existentes.

Dado este cenário, é possível dizer que o impacto econômico que a corrosão caracteriza é significativo para o desenvolvimento da infraestrutura de um país. Segundo Koch et al. (2001), os custos diretos que os problemas gerais de corrosão geraram nos Estados Unidos em 1998 foram aproximadamente de US\$ 276 bilhões, o que representava, naquele ano, 3,1% do PIB americano. Em 2016, um estudo publicado pela *National Association of Corrosion Engineers (NACE International)* apresentou que os custos diretos gerados pela corrosão nos Estados Unidos já atingiam US\$ 451,3 bilhões em 2013; e a nível mundial podem ser estimados em US\$ 2,5 trilhões, equivalente a 3,4% do PIB mundial. De acordo com Uhlig e Revie (2008), em países como Austrália, Japão e Reino Unido, os custos estabelecidos pela corrosão são semelhantes aos dos Estados Unidos, estando entre 3 e 4% do PIB nacional. No Brasil, conforme Dutra e Nunes (2011), a partir da aplicação do índice Hoar², verifica-se que o gasto anual com corrosão é de aproximadamente 3,5% do PIB.

Os efeitos negativos que os processos corrosivos reproduzem nas estruturas metálicas estão diretamente associados à perda de capacidade de suporte mecânico do material - além dos impactos econômicos já mencionados - que em condições normais apresenta excelente relação investimento vs. desempenho mecânico. (BHADESHA; HONEYCOMBE, 2017; DAVIS, 2000).

¹ SCHWAB, K. **The Global Competitiveness report 2016-2017**. Cologny: World Economic Forum, 2017.

² O índice Hoar é um levantamento estatístico utilizado para avaliar o custo que os problemas gerados pela corrosão geram na economia, elaborado por Thomas Percy Hoar em 1969. (DUTRA; NUNES, 2011).

A corrosão atmosférica de materiais metálicos ocorre na presença de umidade, suficientemente concentrada para formação de uma película de água sobre a superfície exposta, que se caracteriza como uma solução eletrolítica essencial para a formação da pilha eletroquímica; e, é compreendida como um fenômeno natural de liberação de energia incorporada ao aço. (GENTIL, 2014; LEYGARF et al., 2016; SCHWEITZER, 2006). Vale destacar que os gases atmosféricos e os agentes de agressividade do meio, dentre os quais se destacam o dióxido de enxofre (SO_2) e os íons cloreto (Cl^-), provenientes de ambientes industriais e marinhos, respectivamente, são fontes de intensificação eletroquímica dos sistemas naturais de corrosão.

Este impacto que a corrosão gera, enquanto mecanismo de degradação dos elementos metálicos, não é diferente para os sistemas geotécnicos de proteção que são caracterizados pela aplicação da tela metálica de arames de alta resistência. A utilidade destas telas abrange um espectro vasto de possibilidades de uso: proteção contra quedas de blocos, estabilização de taludes, proteção contra deslizamentos superficiais e depósitos de vertentes, reforço de túnel, proteção contra predadores, soluções para desporto motorizado, soluções arquitetônicas e proteção contra impactos. Este trabalho restringe-se à avaliação de dois sistemas dentre as possibilidades, faceamento para estabilização de taludes e barreiras dinâmicas contra fluxo de detritos e queda de rochas.

Das diversas técnicas de estabilização de taludes, o emprego de solo grampeado com faceamento flexível em tela metálica vem sendo largamente aplicado para controle de movimentação de massas em taludes e encostas, principalmente porque apresenta um impacto visual reduzido, facilidade e flexibilidade de instalação e a influência no tráfego é pequena, quando aplicável. (BLANCO-FERNANDEZ et al., 2013).

O sistema pode ser descrito como a integração de grampos ou chumbadores dispostos perpendicularmente ao plano de face do talude que atuam na estabilização global, com a tela disposta paralelamente à face do talude que atua na prevenção de instabilidades mais superficiais.

Outros dois sistemas de proteção estabelecidos pelas telas metálicas que merecem destaque são as barreiras dinâmicas contra fluxo de detritos e barreiras dinâmicas contra desprendimentos de rochas. São dois sistemas diferentes, que se propõem a solucionar dois problemas distintos, mas o conceito fundamental de funcionamento pode ser entendido da mesma forma: alta deformabilidade e

tenacidade da estrutura de interceptação que permite a dissipação de energia de impacto de até mais de 8000 kJ. (XU et al., 2018; WENDELER, 2008). Esta capacidade de dissipação progressiva de energia viabiliza a permissividade de impacto direto, sem a necessidade de instalação de dissipadores intermediários.

As barreiras são, por sua vez, um conjunto de elementos de suporte e uma tela de elevada capacidade de retenção e dissipação de energia que é disposta perpendicularmente ao fluxo estimado de detritos ou queda de rochas.

O funcionamento mecânico destes sistemas já é observado e validado pelos experimentos em escala real e simulações numéricas que vêm sendo desenvolvidos (BLANCO-FERNANDEZ et al., 2013; CASTANON-JANO et al., 2018; ESCALLÓN et al., 2014; SONG et al., 2019; WENDELER, 2008), comprovando a eficiência mecânico-funcional do sistema; ainda que para as barreiras dinâmicas não exista uma técnica de dimensionamento estrutural integralmente aceita. (XU et al., 2018). Entretanto, existe uma demanda por estudos sobre os parâmetros de projeto que considerem o processo corrosivo das telas, levando em consideração as condições de exposição presentes em cada local. As referidas condições atmosféricas (temperatura, umidade, teor de Cl⁻, presença de SO₂ etc.) variam significativamente em função das microrregiões (LEYGRAF et al., 2016), o que pode levar a uma considerável imprecisão na estimativa de taxas de corrosão dessas estruturas em locais não avaliados.

A previsão da taxa de corrosão do metal de uma determinada estrutura ainda na fase de projetos é uma possibilidade que vem sendo abordada por muitos especialistas e calculistas, para diferentes áreas da engenharia. (ANGST, 2018; FARKAS; JÁRKAI, 2013). Esta alternativa de realizar-se projetos que desde sua concepção abordem um plano de manutenção de longo prazo, potencialmente viabilizaria uma redução no impacto econômico que os mecanismos de degradação promovem sobre as estruturas.

Para as técnicas de solo grampeado com faceamento flexível em tela metálica e de barreiras dinâmicas contra fluxo de detritos e/ou queda de rochas, a corrosão gera, sobretudo, redução progressiva de capacidade resistente; e, portanto, de segurança operacional, aspecto para qual justamente estes elementos de infraestrutura são constituídos. A previsão de taxa de corrosão (e a conseqüente previsão de vida útil) para estes sistemas viabilizaria a definição objetiva de qual período o sistema mantém-se seguro sem a substituição ou manutenção preventiva

das telas, estando a taxa de corrosão do material diretamente relacionada com a sua efetividade. Em vista disso, em concordância com Pachenko e Marshakov (2016), o estabelecimento deste parâmetro coloca-se essencial para projeto, auxiliando na tomada de decisão técnico-conceitual.

Neste contexto de previsão de taxa de corrosão e de vida útil de telas, Cros, Gollapudi e Schuh (2014) e Simillion et al. (2014) informam que os modelos estatísticos se posicionam tanto a partir de simulações computacionais quanto em procedimentos experimentais de verificação empírica de dados. Os modelos são significativamente importantes porque não exigem do projetista investimentos elevados de tempo e dinheiro para definição de parâmetros de projeto.

É importante dizer ainda que os modelos estatísticos, ao contrário dos modelos determinísticos, tendem a ser mais realistas, tendo em vista que os fenômenos naturais, especialmente a corrosão, são tendenciosamente heterogêneos, e sua previsão dificilmente tende a ser exata para extrapolação de informações avaliadas experimentalmente.

Especialmente para corrosão, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas para a determinação de um modelo universal (DE LA FUENTE et al, 2011; MA; LI; WANG, 2010; POURBAIX, 1982; ZHANG et al., 2002), mas a complexidade inerente de condicionantes atmosféricas e mecânicas nas inúmeras situações de aplicação, impedem a generalização destes modelos. Diante disso, é possível compreender que existe uma demanda por modelos específicos para cada situação, que contemple as variações características para cada sistema estrutural de engenharia, combinado com as peculiaridades da categoria de meio de exposição.

1.1 TEMA

O tema deste trabalho é descrito como um modelo de previsão para taxa de corrosão das telas metálicas componentes de sistemas geotécnicos de estabilização de taludes e proteção contra quedas de rochas, tendo como mecanismo de degradação a corrosão.

1.2 DELIMITAÇÃO DO TEMA

Para a determinação do modelo de previsão de taxa de corrosão não foram considerados ambientes de exposição que são caracterizados diferentemente das principais regiões do Brasil, ou seja, ambientes de temperaturas negativas ou áridos, por exemplo. Além disso, é importante destacar que foi avaliado somente a corrosão eletroquímica como mecanismo de degradação, desconsiderando outros fenômenos potencialmente degradativos; e, somente para os arames de aço de alta resistência ($f_y \geq 1770$ MPa) componentes das telas, com galvanização de 95% Zinco e 5% Alumínio (*Galfan*), não para a integralidade do sistema de estabilização de taludes ou proteção contra queda de rochas e fluxo de detritos. Destaca-se ainda que, como agentes agressivos do meio serão considerados somente SO_2 (simulado na forma de Na_2SO_3) e Cl^- ($NaCl$), além da variação de temperatura. Por fim, diz-se que o comportamento mecânico dos sistemas e a sua respectiva influência na taxa de corrosão geral foi desconsiderado.

1.3 PROBLEMA

O problema consiste na falta de conhecimento sobre a taxa de corrosão do metal componente das telas dos sistemas de proteção geotécnica em ambientes com agressividade específica.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo Geral

Determinar um modelo de regressão estatística para a taxa de corrosão do metal das telas metálicas empregadas em sistemas de estabilização de taludes e proteção contra queda de rochas expostas a diferentes condições de agressividade.

1.4.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- i. Avaliar e analisar os mecanismos eletroquímicos de corrosão do aço das telas metálicas expostas a diferentes ambientes simulados em laboratório, a partir do potencial de corrosão e da taxa de corrosão;
- ii. Descrever um modelo de regressão para taxa de corrosão das telas metálicas a partir da análise dos dados eletroquímicos de corrosão obtidos nos ensaios em laboratório;
- iii. Parametrizar a classe de agressividade dos meios de exposição de quatro sistemas de proteção com emprego da tela metálica instalados no Brasil, segundo dados existentes e normas de classificação;
- iv. Determinar a perda de depósito de galvanização dos arames componentes das telas metálicas empregadas nos quatro sistemas avaliados neste trabalho, em dois anos;
- v. Comparar o modelo de regressão com os dados de parametrização dos ambientes estudados em relação a perda de depósito de galvanização das amostras coletadas em campo.

1.5 JUSTIFICATIVA

Existem muitos estudos que vêm sendo desenvolvidos sobre a durabilidade de estruturas de engenharia; e ainda mais eminente são os estudos sobre a taxa de corrosão e conseqüente vida útil de sistemas de infraestrutura dos países. Isso acontece muito em função dos impactos socioeconômicos e ambientais que a falta de um plano de manutenção para a infraestrutura ou de investimentos no setor pode gerar, como já referido.

Os sistemas de estabilização de taludes e barreiras contra queda de rochas e fluxo de detritos podem ser caracterizados como parte de um sistema de infraestrutura para a garantia de segurança aos usuários em regiões de risco de desastres geotécnicos. Enquanto sistemas de proteção, seus componentes e materiais constituintes devem apresentar desempenho mecânico-funcional que, no mínimo, garanta a seguridade para a qual o sistema foi projetado.

Entretanto, como se sabe, a corrosão é um mecanismo de degradação que afeta diretamente a resistência mecânica dos componentes metálicos em operação, dentre os quais as telas metálicas utilizadas nos referidos sistemas geotécnicos de proteção. Além disso, é um fenômeno que pode trazer um impacto negativo em termos

ambientais para estes sistemas, porque quanto mais seja degradado os elementos, mais a aplicação de novos materiais metálicos para a manutenção ou substituição é demandada.

Este trabalho se insere neste contexto, em que o estudo sobre a durabilidade dos materiais evidencia-se como fundamental em termos práticos de engenharia. Um modelo de regressão para taxa de corrosão é, ainda, uma ferramenta de análise de viabilidade conceitual sobre a construção de estruturas geotécnicas e que pode ser aplicada de maneira objetiva na fase de projetos, com o intuito de viabilizar um plano de redução de impacto econômico e ambiental destas estruturas, ao longo do ciclo de vida de seus materiais constituintes.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo é realizada a fundamentação teórica sobre o tema abordado neste trabalho, em que são apresentados brevemente:

- i. Os sistemas geotécnicos que empregam a tela metálica avaliada nesta pesquisa;
- ii. Os conceitos fundamentais para o entendimento do fenômeno da corrosão, tanto em relação à termodinâmica e cinética eletroquímica, quanto à corrosão atmosférica e a galvanização em liga de Zinco (Zn) e Alumínio (Al);
- iii. Algumas técnicas usadas para avaliação do mecanismo de corrosão;
- iv. Uma abordagem sistêmica sobre a durabilidade de sistemas metálicos;
- v. As principais questões associadas aos modelos de regressão para taxa de corrosão e a consequente aplicação para previsão de vida útil de elementos de aço.

2.1 SISTEMAS GEOTÉCNICOS

Inúmeras soluções geotécnicas podem ser aplicadas na redução de risco de desastres naturais e na garantia de segurança de obras de engenharia. Estas soluções técnicas caracterizam sistemas que viabilizam escavações urbanas, construção de barragens, aterros rodoviários, obras *offshore*, estabilização de taludes e encostas, proteção contra deslizamentos de terra e contra queda de rochas, dentre outros. Estes sistemas são projetados e executados segundo as premissas fundamentais do seu comportamento mecânico-estrutural, a fim de garantir a segurança da estrutura frente às diferentes solicitações a que potencialmente estão expostas. (RAJAPAKSE, 2015; DAS; SIVAKUGAN, 2016).

Para a estabilização de taludes existem diferentes técnicas que podem ser aplicadas, e, fundamentalmente, todas têm o objetivo de garantir que não ocorram movimentações de massas da região trabalhada. (HUANG, 1983; BEEK et al., 2008; KRISHNA; KATSUMI, 2019). O estudo sobre estabilidade de taludes vem sendo cada vez mais abordado sob diferentes perspectivas, tendo como últimas considerações técnicas as pesquisas com método de elementos finitos e modelagem numérica.

(KRISHNA; KATSUMI, 2019). É importante destacar que a maior parte destes estudos estão inseridos sob uma análise de comportamento estrutural, como referido, e não em um contexto de durabilidade dos materiais ou do desempenho contínuo ao longo de sua vida útil.

Isso não é diferente para os sistemas de proteção contra queda de rochas, que vêm sendo gradativamente considerados nas últimas décadas, principalmente pelo avanço de tecnologia incorporada às estruturas empregadas nestes sistemas. Segundo Merrien-Soukatchoff et al. (2013), Sivakugan, Shukla e Das (2013) e Wyllie (2017), a queda de rochas pode ser compreendida como um fenômeno natural ou induzido pela redução de estabilidade a partir da ação humana. O dano causado por um movimento de elevada energia destes blocos rochosos e detritos normalmente é alto, trazendo um incremento de risco para a infraestrutura e para as comunidades próximas. Isso caracteriza a necessidade de atuação técnica para projetar e instalar sistemas de proteção.

2.1.1 Solo Grampeado com Faceamento em Tela Metálica

O princípio da utilização da técnica de solo grampeado com faceamento flexível como sistema de estabilização de solos/rochas deu-se a partir da necessidade de faceamento das paredes internas de túneis. Inicialmente, com o avanço das obras, para garantir a segurança estrutural dos túneis uma camada delgada de concreto projetado era construída nas faces de escavação. A tela metálica passou a ser empregada em substituição ao concreto projetado, visto que seu desempenho era satisfatório e a otimização de processos construtivos estabelecia-se como uma grande vantagem operacional em relação ao concreto projetado. (CHEN; LAU, 2014; MUHUNTHAN et al., 2005; ROSA, 2015).

O solo grampeado consiste em uma técnica de estabilização de taludes ou encostas em que são instalados elementos de reforço no maciço em um plano perpendicular ao plano de face. Os chumbadores ou grampos, que são estes elementos de reforço, atuam mecanicamente na distribuição de esforços gerados pela movimentação de massas para a porção mais estável do maciço, garantindo a estabilidade do sistema. (ABRAMSON et al., 2002; CHEN; LAU, 2014).

O faceamento flexível em tela metálica é parte componente do sistema, em que o plano de tela é fixado paralelamente ao plano de face do talude e atua na retenção

e distribuição de tensões de instabilizações mais superficiais do maciço, transmitindo homogeneamente estas tensões aos grampos. (CALA et al., 2012; POKHAREL et al., 2011; RODUNER; BALG; SINGHA, 2010). A Figura 1 mostra a solução de estabilização de taludes com solo grampeado em faceamento flexível com tela metálica.



Fonte: (a) Elaborado pelo autor (b) Disponibilizado pela *Geobrugg* (2018).

Segundo Roduner, Balg e Singha (2010), o formato romboidal da tela permite que o sistema seja pré-tensionado com a aplicação de torque nos chumbadores, que formam um sistema único conjuntamente com a tela a partir das placas de ancoragem, o que garante a estabilidade do sistema já antes de possíveis movimentações de massa.

Ainda de acordo com Roduner, Balg e Singha (2010), uma das principais vantagens da aplicação da técnica é a permissividade de crescimento da vegetação na superfície do talude e a possibilidade de, na maioria dos casos, não utilizar sistema de drenagem na face do maciço estabilizado.

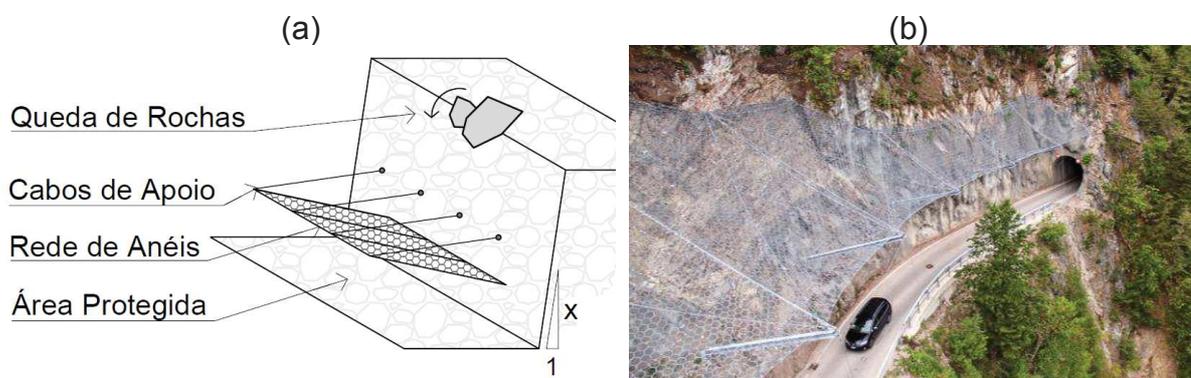
2.1.2 Barreiras Flexíveis de Proteção Contra Queda de Rochas

As barreiras flexíveis contra queda de rochas são estruturas posicionadas a jusante de um potencial fluxo formado por rochas e/ou detritos em encostas, com o objetivo de reter o avanço de blocos com energia cinética incorporada e que gerariam danos aos elementos de infraestrutura ou pessoas, quando ocorresse o impacto. (ESCALLÓN et al., 2014; WYLLIE, 2017).

São configuradas por painéis de redes de anéis de aço, sustentadas por um conjunto de cabos de aço ancorados ao terreno e aos postes de sustentação instalados perpendicularmente a este terreno. (GENTILINI et al., 2013; MENTANI et al., 2016). A elevada deformabilidade do sistema, especificamente da tela metálica, permite a dissipação da energia incorporada ao movimento de blocos rochosos ou detritos e, por consequência, da retenção controlada de massas. (XU et al., 2018).

Gentilini et al. (2013) indica que podem ser classificadas como estruturas passíveis na proteção contra riscos geotécnicos, haja vista que não atuam na inibição do evento, mas no controle e contenção do dano causado por esse evento. Diz-se que o princípio fundamental de funcionamento do sistema é, portanto, dado pela deformação controlada da estrutura quando do impacto (ESCALLÓN et al., 2014), que absorve a energia (até 8000 kJ, segundo Xu et al. (2018)) do contato e a distribui para as fundações a partir das conexões flexíveis de cabos com a rede metálica. A Figura 2 apresenta a solução de barreiras flexíveis contra queda de rochas.

Figura 2: Barreiras dinâmicas de proteção contra queda de rochas



Fonte: (a) Elaborado pelo autor (b) Disponibilizado pela *Geobrugg* (2018).

Estas barreiras são provenientes da área militar, que durante a II Guerra Mundial eram usadas sob a água do mar para conter o avanço de submarinos e torpedos do inimigo. A primeira aplicação de engenharia geotécnica data de 1951, na proteção contra avalanches em uma região montanhosa da Suíça, em que era instalada uma tela metálica apoiada em postes de madeira perpendicularmente ao fluxo da avalanche. (NICOT; CAMBOU; MAZZOLENI, 2001).

Atualmente, ainda que não exista um consenso sobre as técnicas de dimensionamento das barreiras, muitas validações mecânicas do sistema já foram efetivadas a partir de eventos ocorridos em diferentes países, conforme afirma Xu et

al., 2018). E, ainda, alguns estudos de dimensionamento estão sendo desenvolvidos com método de elementos finitos (COZ DÍAZ et al., 2010; GENTILINI et al., 2013; THOENI et al., 2013; CASTANON-JANO et al., 2018), o que corrobora com o avanço das técnicas de aplicação deste tipo de estrutura, principalmente pela validação de experimentos em escala real que vêm sendo realizados.

2.2 CORROSÃO

A corrosão metálica é um processo de deterioração química ou eletroquímica do metal quando exposto ao meio ambiente. (UHLIG; REVIE, 2008). Whitney (1903) já dizia que a vida do ferro é limitada pela oxidação, sob a qual estão incluídos todos os processos químicos conhecidos por corrosão ou oxidação. É importante saber que, em termos conceituais, existe uma diferença entre corrosão e oxidação; define-se que a corrosão é um processo natural que ocorre em meio aquoso, enquanto a oxidação é um mecanismo genérico que pode advir mesmo sem a presença de água. (ROBERGE, 2008; SCHWEITZER, 2006).

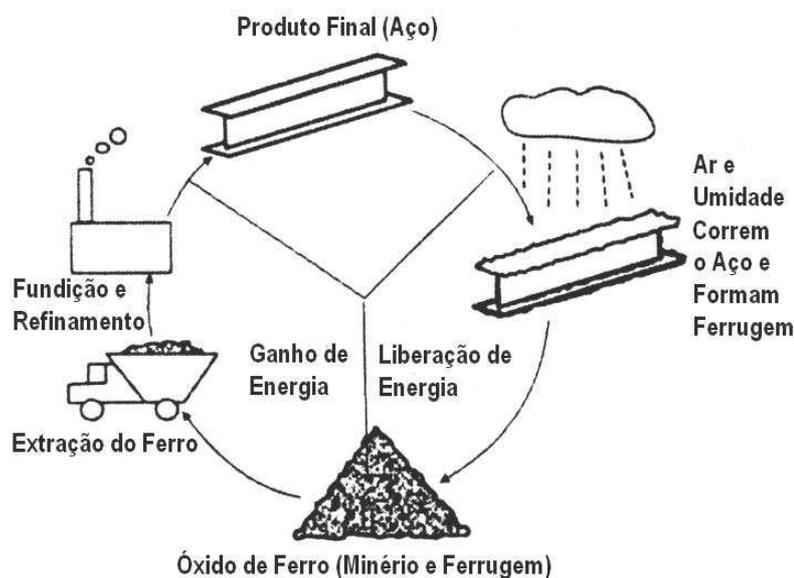
Para Gentil (2014) e Jones (1996), alguns autores também definem a deterioração de materiais não metálicos como corrosão. Estes materiais podem ser, por exemplo, cerâmicas, madeiras, borrachas ou polímeros que sofrem alterações químicas em função do contato com o meio em que estão inseridos. A degradação física desses materiais pode-se dar em altas temperaturas, bem como por desgaste ou erosão mecânica.

Todo processo natural tende a atingir o menor estado de energia de um material. Na produção do aço, por exemplo, o minério de ferro é processado com um alto nível de energia incrementada (ainda que algumas etapas sejam exotérmicas), e, quando exposto ao meio ambiente, naturalmente tende a liberar essa energia¹ na forma de hidróxido de ferro (produtos de corrosão), tendo em vista que a combinação do ferro com oxigênio e água frequentemente ocorre na maioria dos ambientes naturais. (CARINO, 1999; DAVIS, 2000; GENTIL, 2014). A Figura 3 ilustra a etapa

¹ Energia livre de Gibbs. Segundo Uhlig e Revie (2008), a energia livre de Gibbs (ΔG) configura qualitativamente a tendência de uma reação química acontecer. Sempre que $E > 0$ e $\Delta G < 0$ a reação química será espontânea e exotérmica. Gentil (2014) afirma que a energia livre de Gibbs pode ser calculada por $\Delta G = -n.F.E$ onde: n = número de elétrons; F = constante de Faraday (96.493 °C) e E = potencial de eletrodo do metal, em Volts.

industrial de ganho de energia e o processo natural da perda dessa energia incorporada.

Figura 3: Processo de ganho e perda de energia do aço



Fonte: Davis (2000, p.1). Traduzido pelo autor.

O processo corrosivo é, então, um fenômeno natural de liberação de energia que ocorre com uma relação essencial entre o material e o meio, além de que a corrosividade do meio também é dependente do material exposto. (LEYGRAF et al., 2016; MANCIO, 2008). Para Vernon (1949), a corrosão é um resultado imediato da liberação de energia correspondente à ação praticada para a redução dos minerais estáveis.

A corrosão metálica ocorre geralmente em meio aquoso e é um fenômeno eletroquímico. (KAESCHE, 2003; LEYGRAF et al, 2016; SCHWEITZER, 2006). Para se estabelecer a célula eletroquímica de corrosão, a existência de uma reação de oxidação e uma de redução, além da passagem de elétrons através do metal e uma circulação de íons no eletrólito, é fundamental; configurando os quatro elementos básicos de uma célula de corrosão.

A região anódica (onde ocorrem as reações de oxidação) e a região catódica (onde ocorrem as reações de redução) são ligadas a partir do contato com o eletrólito por um trajeto de corrente iônica e através do metal por um caminho diretamente elétrico. Assim, uma corrente elétrica contínua é dada pela transferência de elétrons

entre as regiões. (DAVIS, 2000; MANCIO, 2008; SCHWEITZER, 2006). Sob esta perspectiva, segue-se com o estudo de alguns conceitos eletroquímicos importantes.

2.2.1 Conceitos Eletroquímicos Básicos

Conforme Bard e Faulkner (2001) e Bockris e Reddy (1998), a eletroquímica é um campo de estudo interdisciplinar concentrado na relação dos efeitos químico e elétrico. As mudanças físico-químicas de um determinado material e a produção de energia elétrica a partir de reações químicas são os principais fenômenos que configuram essa área de conhecimento. Pourbaix (1973) definiu uma reação eletroquímica como aquela em que estão envolvidos elementos químicos e uma transferência de carga elétrica. As reações de redução absorvem a carga negativa e as de oxidação liberam a carga negativa.

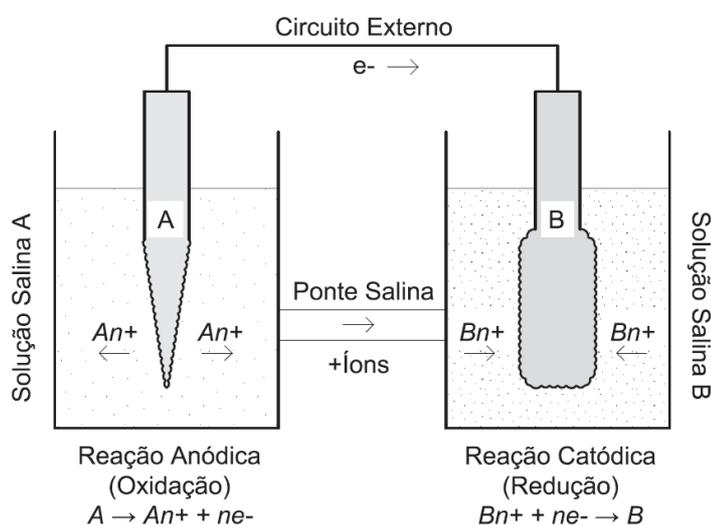
Na eletroquímica, principalmente nos processos corrosivos, dois conceitos são fundamentais: a oxidação ocorre no ânodo e a redução no cátodo. A região anódica é onde na superfície do metal os átomos se desprendem e se solubilizam na forma de íons de metais, gerando perda de massa do material. No cátodo não existe a perda de massa, mas as operações que envolvem essa região são essenciais para o processo corrosivo. Os elétrons são consumidos e a reação de redução acontece. (JONES, 1996; PEDEFERRI, 2018; STANSBURY; BUCHANAN, 2000; ZHANG, 1996).

Eventos eletroquímicos acontecem em uma interface isolada entre um eletrodo e um eletrólito, mas trabalhar experimentalmente com essas circunstâncias não é possível. Isso quer dizer que, mesmo com um único eletrodo, as reações podem acontecer em virtude das possíveis falhas microscópicas na superfície de um material metálico, porém a instrumentação desse mecanismo não é prática. Uma sequência de interfaces independentes é que são sistemas definidos como células eletroquímicas. Estes sistemas são constituídos por dois eletrodos separados por pelo menos uma fase eletrolítica e interligados entre si por um condutor elétrico. (BARD; FAULKNER, 2001; GENTIL, 2014).

Uma pilha eletroquímica é composta por dois eletrodos de composições diferentes embebidos numa solução eletrolítica contendo uma ponte salina. Esse sistema gera dois tipos de reações químicas, uma que libera elétrons (ânodo) e outra

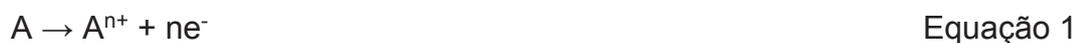
que consome elétrons (cátodo). (CARINO, 1999; GENTIL, 2014; STANSBURY; BUCHANAN, 2000). A Figura 4 é uma representação de uma célula eletroquímica.

Figura 4: Representação de uma pilha eletroquímica



Fonte: Carino (1999, p. 97). Adaptado pelo autor.

A reação anódica pode ser escrita genericamente de acordo com a Equação 1. (CARINO, 1999; GENTIL, 2014):



Nesta equação, A representa um átomo; A^{n+} um íon positivo; e e^- representa um elétron. Um átomo de um material A perde n elétrons quando imerso em uma solução carregada positivamente com íons. Esse processo é definido como a reação de oxidação/corrosão da célula. (CARINO, 1999; GENTIL, 2014).

O outro eletrodo é o cátodo, onde ocorre a reação de redução. O processo funciona com base na interação entre elétrons e íons positivos da solução para a produção de um átomo que se deposita no eletrodo. A Equação 2 pode representar esta reação (CARINO, 1999; GENTIL, 2014):



Fontana (1986) exemplifica a corrosão eletroquímica por um ataque de ácido clorídrico em zinco. Quando o zinco reage com os íons de hidrogênio da solução, são formados íons de zinco e gás hidrogênio (Equação 3).



Equação 3

Percebe-se que durante a reação o zinco é oxidado para íons de zinco e os íons de hidrogênio são reduzidos para hidrogênio. A Equação 3 pode ser dividida em duas reações, uma de oxidação (reação anódica, Equação 4) e uma de redução (reação catódica, Equação 5). (FONTANA, 1986):



Equação 4



Equação 5

Ainda segundo Bockris e Reddy (1998) e Fontana (1986), as reações devem acontecer simultaneamente e com a mesma velocidade na superfície do metal para que o processo seja efetivado, uma vez que todos os elétrons gerados no ânodo devem ser consumidos no cátodo. Essa necessidade eletroquímica configura um dos princípios mais importantes desse tipo de corrosão: a velocidade de oxidação deve ser a mesma da velocidade de redução.

Sabe-se ainda que durante a corrosão, além das reações já definidas, outras podem ocorrer. Quando uma liga metálica entra em processo corrosivo, seus diferentes componentes podem solubilizar em seus respectivos íons. Como exemplo tem-se a corrosão do zinco em solução aerada de ácido clorídrico, em que duas reações de redução são possíveis: a evolução do hidrogênio presente no ácido e a redução do oxigênio da solução. (FONTANA, 1986; GENTIL, 2014; PEDEFERRI, 2018).

Desta forma, entende-se que o processo corrosivo é dependente dos quatro elementos da célula de corrosão, visto que o mecanismo é interrompido quando um destes não atua. A resistência que o meio impõe ao fluxo de íons carregados positivamente também interfere na corrosão, limitando a corrente da célula. Então pode-se dizer que a taxa de corrosão é dada quantitativamente pelo balanço líquido entre os quatro componentes que caracterizam a célula de corrosão: reações de oxidação e redução, passagem de elétrons através do metal e circulação de íons no eletrólito. (JONES, 1996; CARINO, 1999; MANCIO, 2008; SCHWEITZER, 2006).

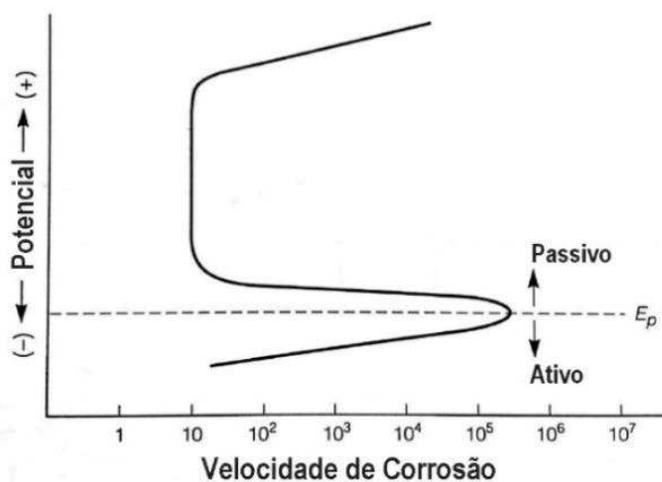
Gentil (2014) e Mancio (2008) explicam que a determinação da taxa global de reação pode ser obtida a partir da quantificação da movimentação de íons na solução,

mas esta é uma situação simplificada. No cátodo a reação de redução real varia suas características físico-químicas em função do valor de pH e da presença de oxigênio na solução, enquanto no ânodo os átomos metálicos se dissolvem como cátions na solução, mas os mecanismos de transporte envolvidos podem ser muito mais complexos do que isso conforme as características da interface metal-solução, interferindo significativamente no processo.

No que diz respeito à transferência de carga elétrica, o gradiente de concentração iônica na interface entre eletrodo e eletrólito é o aspecto mais importante em circunstâncias reais de corrosão, porque é esse gradiente que controla a difusão, que é regida pelas leis de Fick². (BARD; FAULKNER, 2001; BOCKRIS; REDDY, 1998).

O filme de passivação incorpora outras complexidades ao sistema, segundo Mancio (2008). Jones (1996) descreve a passivação que ocorre em muitos metais como a redução da velocidade de corrosão a partir de um valor crítico de potencial de equilíbrio, como mostra a Figura 5. Assim, a passivação representa uma resistência à corrosão naturalmente exibida pelo metal.

Figura 5: Potencial de passivação e de oxidação a partir de E_p



Fonte: Jones (1996, p. 9). Traduzido pelo autor.

A curva representa a transição do estado ativo (corrosão) para o estado passivo (passivação). À medida em que o potencial cresce, a corrosão aumenta até que se atinja o valor crítico de potencial, quando o filme de passivação se forma. Com o filme

² As Leis de Fick são equações diferenciais que referem o fluxo de um elemento e sua concentração em função do tempo e de sua posição. (BARD; FAULKNER, 2001).

formado, o metal encontra-se protegido e há redução na velocidade de corrosão. Quando o potencial ultrapassa determinado nível, o filme de passivação rompe e a corrosão volta a ocorrer, o que pode ser percebido pelo aumento na velocidade de corrosão. (BARD; FAULKNER, 2001; GENTIL, 2014; JONES, 1996; UHLIG; REVIE, 2008).

O filme passivo é formado por uma fina camada de óxidos hidratados, produtos da corrosão que se depositam na superfície do metal e que geram uma barreira à dissolução anódica. (BARD; FAULKNER, 2001; JONES, 1996).

2.2.1.1 Termodinâmica Eletroquímica

A termodinâmica eletroquímica é entendida como base para o estudo do fenômeno da corrosão, que, diferentemente da termodinâmica química, também considera um potencial de eletrodo, além da pressão e concentração do meio (POURBAIX, 1973).

Bard e Faulkner (2001) e Jones (1996) afirmam que uma diferença de potencial elétrico pode ser mensurada entre os eletrodos de uma célula eletroquímica. Este potencial de célula quantifica a energia disponível para o deslocamento de carga elétrica entre os eletrodos. A magnitude da diferença de potencial numa célula eletroquímica está relacionada com a mudança do estado de energia dos elementos que compõem as duas fases dessa célula, controlando a polaridade do sistema e a velocidade da transferência de carga. A medição e o controle do potencial, conhecido também como potencial de equilíbrio, são dois dos aspectos mais importantes da eletroquímica.

No que diz respeito ao processo eletroquímico da corrosão, o potencial de eletrodo é a medida numérica da tendência de um metal corroer. Essa quantificação é dada a partir da energia liberada na mudança do estado metálico para um estado natural de menor energia do material. (UHLIG; REVIE, 2008; VERNON, 1949).

Bard e Faulkner (2001), Leygraf et al. (2016) e Uhlig e Revie (2008) afirmam que um potencial de equilíbrio só pode ser mensurado quando tomado como referência outro eletrodo, este chamado de eletrodo de referência. Para a determinação experimental de um potencial de eletrodo padrão³, geralmente se utiliza

³ É o potencial de equilíbrio reversível. Corresponde ao potencial de um eletrodo sem heterogeneidades significantes imerso em uma solução sem agentes oxidantes. (GENTIL, 2014).

um eletrodo de hidrogênio como referência. Este eletrodo de hidrogênio é considerado complexo, e em virtude disso, na obtenção do potencial de corrosão⁴ não é empregado esse tipo de eletrodo. Os eletrodos de calomelano, cloreto de prata ou de sulfato de cobre comumente são usados para determinação do potencial de corrosão.

Os resultados de potencial de equilíbrio devem vir acompanhados da indicação do tipo de eletrodo referência utilizado, visto que há uma diferença de resultados quando comparadas às medidas realizadas com dois elementos diferentes para um mesmo fim. (BARD; FAULKNER, 2001; GENTIL, 2014; KAESCHE, 2003; LEYGRAF et al., 2016).

Conforme mencionado anteriormente, a tendência de qualquer reação acontecer pode ser medida a partir da energia livre de Gibbs (ΔG). (UHLIG; REVIE, 2008). Bard e Faulkner (2001) e Jones (1996) expõem que essa energia está associada eletroquimicamente com o potencial de equilíbrio a partir da relação exposta na Equação 6, onde n é o número de elétrons liberados na reação e F é a constante de Faraday.

$$\Delta G = -nFE \qquad \text{Equação 6}$$

Nesse contexto, Fontana (1986) e Stansbury e Buchanan (2000) mostram que, sob a perspectiva da corrosão, a energia de Gibbs sempre será liberada devido ao contato do aço com uma solução, considerando as leis da termodinâmica em sua totalidade. Entende-se, portanto, que sempre haverá um potencial de célula no estágio inicial do contato. Fontana (1986), Gentil (2014) e Pourbaix (1973) salientam que, de modo geral, os metais com potencial de eletrodo inferior ao hidrogênio são corroídos a partir da evolução do hidrogênio em meio aquoso e que a corrosão é inversamente proporcional ao valor desse potencial de dissolução.

No estudo da corrosão é necessário utilizar não somente a termodinâmica química como preceito para seu entendimento, mas a termodinâmica eletroquímica para a consideração de suas reações (ROBERGE, 2000; VERINK JR, 2011). Bard e Faulkner (2001) e Uhlig e Revie (2008) afirmam que a termodinâmica é um excelente início para a maioria dos estudos de corrosão, e que os diagramas de potencial-pH

⁴ De acordo com Gentil (2014) significa potencial de equilíbrio irreversível, que é o potencial de célula medido em condições de exposição mais realistas, sendo que a solução empregada contém íons que atuam como formadores de mecanismos de corrosão.

são instrumentos essenciais. Corroborando com os autores supracitados, Bockris e Reddy (1998) e Gentil (2014) destacam como parâmetros principais da termodinâmica do processo corrosivo, o pH da solução aquosa e o potencial eletroquímico do aço.

Para Pourbaix (1973) e Thompson et al. (2011), os diagramas de potencial-pH são convenientemente práticos para a simplificação da termodinâmica da corrosão eletroquímica.

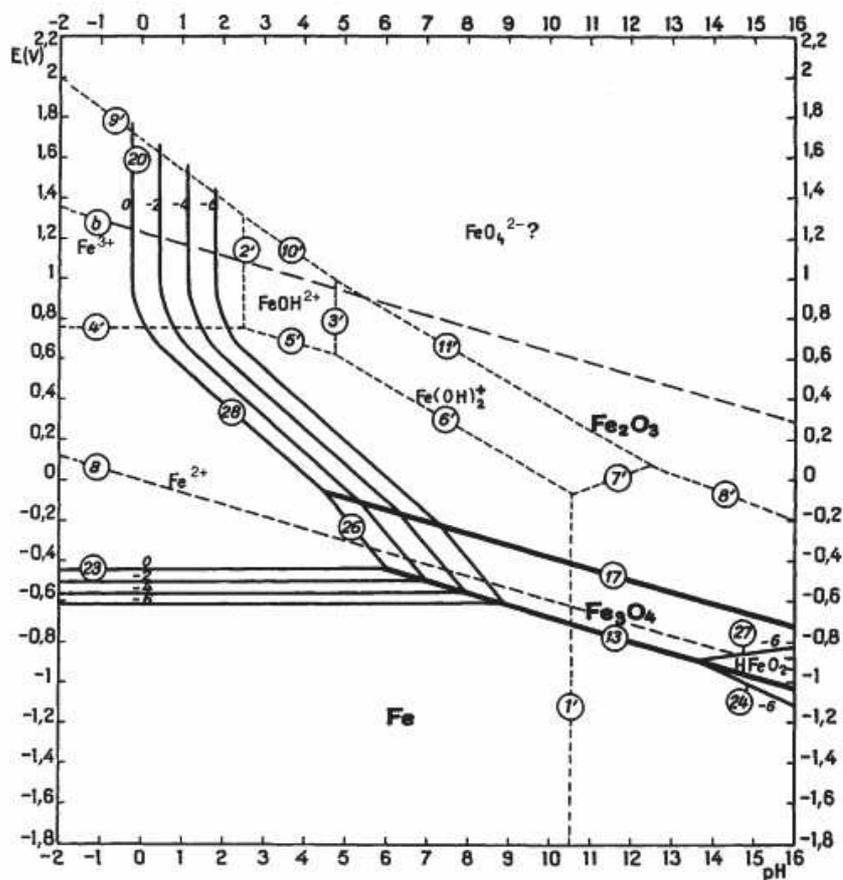
Conhecidos como diagramas de Pourbaix⁵, os diagramas de potencial-pH são utilizados para considerar a atividade teórica de um metal ou liga metálica em condições específicas de exposição, isto é, o domínio potencial-pH em que cada metal é estável. (GENTIL, 2014; KAESCHE, 2003; ROBERGE, 2008). Para Bockris e Reddy (1998) e Davis (2000), estes diagramas identificam as condições de concentração de íons de hidrogênio e potencial elétrico em que o metal é estável, está protegido pelo filme de passivação ou corrói, para uma temperatura de 25°C. A limitação no uso desse instrumento está relacionada à cinética do processo corrosivo, pois nada se pode concluir quanto à velocidade de corrosão, além da referida limitação química verificada por Thompson et al. (2011). O maior impacto técnico desses diagramas é a possibilidade de estabelecer critérios para a proteção da corrosão. (MANCIO, 2008; POURBAIX, 1991).

Os diagramas de Pourbaix são formulados para elementos em água na temperatura de 25°C. Nos diagramas, as linhas verticais descrevem reações que variam apenas em função do pH (a Equação 7 é um exemplo) e as linhas horizontais delineiam as reações dependentes do potencial reversível (tem-se como exemplo a Equação 8). A Equação 9 exemplifica reações que dependem tanto do potencial quanto do pH, representadas no digrama como linhas inclinadas. (KELLY, 2003; ROBERGE, 2000).



A Figura 6 mostra o diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O.

⁵ Marcel Pourbaix (1904-1998) foi um eletroquímico belga que desenvolveu os diagramas de equilíbrio eletroquímico para diversos metais e ligas metálicas, empregados até hoje no estudo da corrosão. (ROBERGE, 2000).

Figura 6: Diagrama de Pourbaix (Fe-H₂O)

Fonte: Verink Jr (2011, p. 120).

As características do meio nas condições expostas pelo diagrama também são consideradas. Normalmente a estabilidade da água é representada nos diagramas pelas retas “a” ($\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$) que configura o equilíbrio termodinâmico do hidrogênio; e “b” ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) que é o equilíbrio do oxigênio; sendo que na região intermediária formada por estas retas paralelas existe a impossibilidade da ocorrência da eletrólise da água. Acima da reta “a”, a água é potencialmente eletrolisada para a formação de oxigênio e abaixo da reta “b” a água é reduzida para a formação de gás hidrogênio. (JONES, 1996; KELLY, 2003; ROBERGE, 2000).

Gentil (2014) e Groysman (2010) explicam que, no diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O, as linhas tracejadas de 1’ à 11’ representam os limites de predominância relativa dos corpos dissolvidos. As linhas 13 e 17 separam os domínios de estabilidade relativa dos corpos sólidos considerados. Diz ainda que as famílias de linhas 20, 28, 26 e 23 são conhecidas como linhas de solubilidade do composto.

Sob a perspectiva tratada a respeito dos diagramas de Pourbaix, as limitações no seu emprego se dão em virtude da aplicação somente de dados termodinâmicos.

Embora se saiba que esses diagramas possuem restrições, ainda assim são úteis na determinação do estado de equilíbrio de um metal imerso em solução quando um dado potencial é inferido sobre esse. (OLDFIELD, 1988; GROYSMAN, 2010; KAESCHE, 2003).

2.2.1.2 Cinética da Corrosão Eletroquímica

Na maioria dos ambientes a corrosão depende fundamentalmente da termodinâmica eletroquímica. A tendência de os metais retornarem ao seu estado de menor energia, conforme visto no item 2.3, representa o equilíbrio termodinâmico que naturalmente existe. (BARD; FAULKNER, 2001; JONES, 1996; ROBERGE, 2000). Groysman (2010) e Jones (1996) afirmam que é essencialmente mais importante, entretanto, conhecer o quão rápido ou não essas reações eletroquímicas estabelecem-se, sendo que estas se dão em virtude do equilíbrio termodinâmico.

Na prática, os metais ou ligas metálicas que corroem muito lentamente podem ser considerados não corrosivos. Daí, essencialmente, caracteriza-se a acuidade de avaliar a velocidade de corrosão. (GENTIL, 2014; POURBAIX, 1973). Para Jones (1996) e Schweitzer (2006), o entendimento das leis fundamentais da cinética do processo eletroquímico de corrosão é a chave para, gradativamente, desenvolver-se novas ligas metálicas resistentes à corrosão e para o estabelecimento de novos métodos de proteção.

Igualmente à termodinâmica, a teoria cinética se dá em um contexto de concentração constante de equilíbrio no que diz respeito às reações elementares. No limiar entre o equilíbrio e a desordem cinética dessas reações elementares, as equações que representam o fenômeno cinético devem ser extrapoladas para relações termodinâmicas, caso contrário, o conceito cinético não pode ser exato. Basicamente, pode-se dizer que a cinética descreve a evolução da transferência de massa que se dá em um sistema eletroquímico, além da manutenção dinâmica desse estado; enquanto que as leis da termodinâmica somente descrevem o equilíbrio. (BARD; FAULKNER, 2001; BOCKRIS; REDDY, 1998; KAESCHE, 2003).

Para Evans (1981) e Stansbury e Buchanan (2000), a alteração de potencial de uma célula eletroquímica ao longo de sua interface reflete a tendência de comportamento do fenômeno de polarização, que, fundamentalmente, pode representar a cinética da corrosão eletroquímica.

Neste contexto, o termo polarização pode ser utilizado referindo-se à mudança de potencial (E - e) a partir do potencial de equilíbrio (e), causada por uma taxa de reação superficial. (KELLY, 2003; STANSBURY; BUCHANAN, 2000). Fontana (1986) e Stansbury e Buchanan (2000) afirmam que a polarização é controlada pelas reações eletroquímicas na interface solução/metál, que por sua vez são controladas pela difusão dos íons no eletrólito.

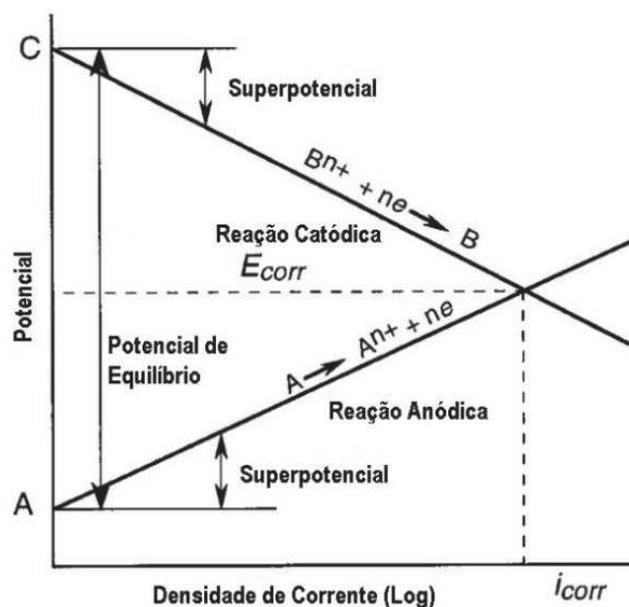
No caso da polarização catódica (η_c), os elétrons são fornecidos à superfície e, em virtude de uma lenta taxa de reação, há um acúmulo de material que faz com que o potencial da superfície se torne gradativamente mais negativo; daí diz-se que η_c é negativo. Para a polarização anódica (η_a), que por definição é positiva, os elétrons são removidos da superfície do metal de modo lento, e essa deficiência de elétrons resulta em uma mudança de potencial, tornando-se, portanto, positivo. (GENTIL, 2014; LEYGRAF et al., 2016; STANSBURY; BUCHANAN, 2000).

Pourbaix (1973) mostra que os valores de potencial de eletrodo (E) e de corrente (i) obedecem à lei de Tafel (Equação 10):

$$E = \alpha + \beta \cdot \log(i) \qquad \text{Equação 10}$$

Ainda segundo Pourbaix (1973), a lei de Tafel pode representar a curva de polarização em linha reta se plotada em função do potencial de eletrodo (E). A Figura 7 mostra curvas de polarização simplificadas para o ânodo e para o cátodo de uma célula eletroquímica.

Figura 7: Curvas de polarização simplificadas e potencial de equilíbrio.



Fonte: Carino (1999, p. 98). Traduzido pelo autor.

Percebe-se que a diferença de potencial de equilíbrio e o potencial de corrosão com a corrente representa a ativação da polarização, conhecido também como superpotencial (η). (CARINO, 1999). Jones (1996) e Davis salientam que esse superpotencial é dado quando alguma etapa da reação elementar controla a taxa de fluxo de elétrons, e isso resulta na ativação da polarização.

A ativação de polarização para qualquer tipo de incremento de corrente é dada pela Equação 11. (DAVIS, 2000; UHLIG; REVIE, 2008).

$$\eta = \beta \log (i/i_0)$$

Equação 11

Uhlig e Revie (2008) complementam, dizendo que a densidade de corrente (i_0) é a densidade correspondente ao potencial de equilíbrio. Os valores de “ β ” e “ i_0 ” são constantes que dependem do tipo de metal e das condições do meio em que está inserido.

Destaca-se ainda que o eixo horizontal é representado em escala logarítmica, visto que, segundo a lei de Tafel, a relação entre potencial e corrente não é linear em termos de corrente real. Outro aspecto a ser observado é que a intersecção das curvas de polarização define o potencial e a corrente de corrosão da célula eletroquímica. Os potenciais “A” e “C” não necessariamente devem ser caracterizados na mesma

intensidade de corrente, porque esses são referidos como fontes de correntes dispersas e/ou de vazamentos. Isso somente altera-se com a imposição de correntes por potenciostatos ou galvanostatos. (CARINO, 1999; FONTANA, 1986; POURBAIX, 1973).

De forma geral, a polarização pode ser dividida em três tipos distintos: a polarização de ativação (superpotencial " η ", conforme supracitado), a concentração de polarização e a resistência de polarização. (DAVIS, 2000; FONTANA, 1986; GROYSMAN, 2010; NYGAARD, 2008).

Davis (2000) e Nygaard (2008) colocam que sob a perspectiva do entendimento da ativação de polarização, pode-se afirmar que os íons devem superar uma determinada barreira termodinâmica para alcançar outro estado. O fator limitante da reação pode ser a velocidade da transferência de elétrons na interface metal/eletrólito ou a velocidade na qual os reagentes são transformados; essa velocidade é correspondente, então, ao superpotencial; confirmando o que Uhlig e Revie (2008) mostraram.

A concentração de polarização é proveniente dos efeitos do deslocamento de massa ou de difusão ilimitada na superfície do metal. (DAVIS, 2000). Fontana (1986) esclarece que a polarização de concentração se refere às reações eletroquímicas que são regidas pela difusão no eletrólito; e, para a diferenciação entre a ativação de polarização e a polarização de concentração, a análise da reação de redução e dos efeitos do meio é necessária.

A resistência que o eletrólito ou filme de passivação impõe à movimentação de carga elétrica é dita como resistência de polarização. (GENTIL, 2014; NYGAARD, 2008). Normalmente esse tipo de polarização pode ser interpretado como insignificante no eletrodo da célula eletroquímica, haja vista que o metal possui condutividade elétrica relativamente alta. Por isso, afirma-se que a resistência de polarização que afeta o processo corrosivo se concretiza na região do eletrólito. (DAVIS, 2000).

A partir da ativação da polarização, a velocidade de corrosão começa a ser importante do ponto de vista da durabilidade dos elementos, levando em consideração que esse superpotencial pode ser entendido como uma resistência contra a reação. (GROYSMAN, 2010; KAESHE, 2003; NYGAARD, 2008). Gentil (2014) e Nygaard (2008) explicam que essa velocidade de corrosão pode ser expressa de três maneiras:

- Densidade de corrente;
- Redução da seção ao longo do tempo;
- Perda de massa por unidade de área no decorrer do tempo.

Na determinação da tendência de comportamento da corrosão expressa em termos de corrente elétrica, a densidade de corrente é uma característica fundamental. (ROBERGE, 2000). No trabalho de Nygaard (2008) é apresentado que a densidade de corrente é a quantidade de íons metálicos que migram do substrato metálico para o meio, isso dado em função da área desse substrato. Em contrapartida, Pedferri (2018) e Swchweitzer (2006) afirmam que em um contexto de engenharia aplicada é importante saber que existe uma proporcionalidade entre a perda de massa de um determinado elemento metálico e a velocidade que a reação de corrosão se dá.

A relação entre a densidade de corrente (ou outras representações da velocidade de corrosão) e a variação de massa na reação eletroquímica de corrosão é regida pela lei de Faraday, exposta na Equação 12. (JONES, 1996; STANSBURY; BUCHANAN, 2000).

$$m = I_a t / nF \quad \text{Equação 12}$$

Jones (1996) explica que “F” é a constante de Faraday (96.493 C), “n” é a valência dos íons do metal, “a” é a massa atômica e “t” representa o tempo. Além disso, “I” é o fluxo de corrente da reação.

Com o objetivo de se obter uma taxa de corrosão, divide-se a Equação 12 pela área da seção considerada em que a corrente estabelece seu fluxo e pelo tempo. (JONES, 1996). Essa taxa de corrosão é representada por “r” e dá-se em função de “i” (densidade de corrente), conforme Equação 13:

$$r = i_a / nF \quad \text{Equação 13}$$

Ainda de acordo com Schweitzer (2006), a definição de uma taxa de corrosão para a avaliação de um elemento metálico só pode ser utilizada para uma corrosão do tipo uniforme. A explicação para isso fundamenta-se no princípio de que na

corrosão localizada a taxa de corrosão representa valores médios para o fenômeno, não correspondendo ao valor real.

Os conceitos eletroquímicos abordados até aqui podem ser extrapolados para aplicação do estudo da corrosão de elementos metálicos expostos ao ambiente, visto que a corrosão atmosférica, como é conhecida na prática, também pode ser caracterizada pela formação de uma fina camada de eletrólito na superfície do material exposto.

2.2.2 Corrosão Atmosférica

A corrosão atmosférica resulta da interação entre o material e o ambiente atmosférico circundante, e, diferente da corrosão eletroquímica pura, fenomenologicamente este tipo de degradação ocorre sem a imersão do objeto em um ambiente eletrolítico. (JONES, 1996; LEYGRAF et al., 2016; VAN DEN STEEN et al., 2016).

Entretanto, a umidade atmosférica forma uma camada de deposição de água sobre a superfície do objeto, que varia em função das circunstâncias de exposição e do microambiente periférico, denotando uma condição eletroquímica. (EVANS, 1981; SCHWEITZER, 2006). Cai et al. (2018) e Davis (2000) ainda complementam que estas atmosferas de exposição são caracterizadas pela complexidade inerente de processos naturais e artificiais que se inter-relacionam para formar uma região potencialmente corrosiva. Gradientes térmicos, variações de umidade, precipitação, presença de gases poluentes ou não, taxas de fluxo de ar e variações sazonais climatológicas são fenômenos que interferem diretamente nos mecanismos de corrosão atmosférica. (JONES, 1996; NGUYEN; WANG; LEICESTER, 2013; SCHWEITZER, 1999; SIMILLION et al., 2014).

Como afirma Schweitzer (2006), muitos trabalhos experimentais sobre a corrosão de metais expostos a diferentes ambientes e agressividades foram realizados durante as últimas quatro décadas. Uma das principais conclusões é que a taxa de corrosão é representativamente afetada por dois principais agentes agressivos: dióxido de enxofre (SO_2) e íons cloreto (Cl^-). Além disso, Leygraf et al. (2016), Schweitzer (2006) e Tidblad et al. (2002) indicam que os fatores climáticos que interferem nos processos físico-químicos podem ser simplificados à temperatura e umidade.

Como a deposição de água na superfície do metal é um processo descontínuo, a corrosão atmosférica é considerada um mecanismo de degradação intermitente. (CAI et al., 2018; THEE et al, 2014). Isso significa que a corrosão ocorre somente durante o tempo de molhagem, que pode ser descrito pela Equação 14:

$$k = \sum_L^h t_n V_k (n) \quad \text{Equação 14}$$

em que:

K= efeito acumulado da corrosão;

t_n= tempo de molhagem;

V_k= taxa de corrosão média durante o período de molhagem.

O referido tempo de molhagem é integralmente influenciado pela umidade do ambiente, pelos períodos de precipitação, e principalmente pela temperatura. Cai et al. (2018) e LeBozec, Jönsson e Thierry (2004) mostram que a corrosão aumenta em ambientes de maior umidade do ar e temperatura. Especificamente no trabalho de LeBozec, Jönsson e Thierry (2004), um aumento da umidade relativa de 75% para 95% resulta em um aumento da taxa de corrosão, qualquer que seja a temperatura. Outros estudos indicam que a taxa de corrosão aumenta exponencialmente para um incremento de temperatura, como: um acréscimo no intervalo de 20 a 30°C, no trabalho de Wang, Li e Tian (2015), e em um intervalo de 20 a 40°C nos estudos de Shinohara, Motoda e Oshikawa (2005).

Já, segundo Schweitzer (2006), a temperatura do ambiente gera significativa variação na taxa de corrosão somente a partir dos 8° C. Ainda segundo Schweitzer (2006), também Thee et al. (2014) e Wang, Li e Tian (2015), com o aumento da temperatura, para uma umidade relativa do ar constante, a taxa de corrosão é incrementada, visto que se elevam os processos eletroquímicos e a taxa de difusão da solução.

Como se sabe, na prática, a temperatura interfere relevantemente na deposição de camadas de água sobre a superfície do objeto. Essa relação interdependente gera complexidade para análise isolada dos parâmetros atmosféricos de influência na corrosão. Essa complexidade pode ser explicada uma vez que o aumento da

temperatura modifica o sistema eletroquímico, aumentando a taxa de corrosão, mas também reduz a incidência da formação de camadas de água, o que reduz a quantidade total de eletrólito e, portanto, a corrosão. (CAI et al., 2018; DAVIS, 2000; MORCILLO et al., 2013; VELEVA; ALPUCHE-AVILES, 2002).

Existem modelos que correlacionam a temperatura e a corrosão em metais expostos em diferentes ambientes, principalmente fundamentados no modelo de Arrhenius (CAI et al., 2018), que por sua vez é baseado na equação de Van't Hoff⁶.

A equação de Arrhenius é um modelo amplamente utilizado para descrever o efeito da temperatura em uma reação química simples. (ESCOBAR; MEEKER, 2006). Com base nessa equação, Stewart, Wang e Nguyen (2011) mostraram que a taxa de corrosão pode aumentar até 15% com um incremento de temperatura de 2°C, com uma combinação específica de circunstâncias atmosféricas.

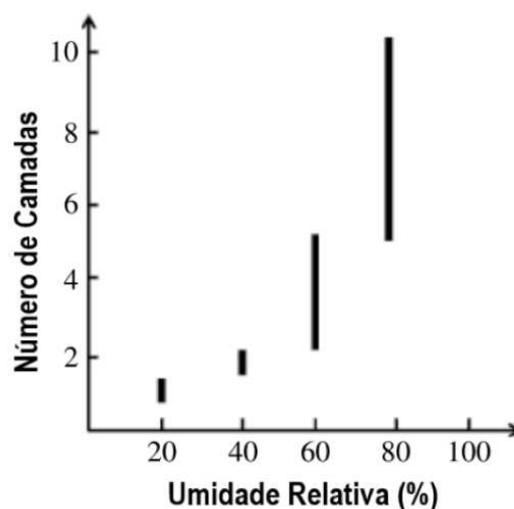
Segundo Leygraf et al. (2016), a corrosão atmosférica pode ser compreendida em três estágios temporais básicos: uma primeira etapa que ocorre desde os primeiros segundos do fenômeno; a fase intermediária e o estágio final, que se configura mesmo muitos anos depois de iniciado o processo.

O estágio inicial pode ser explicado como o mecanismo de adsorção e absorção de água na superfície do material. (LEYGRAF et al., 2016). Conforme Salmeron et al. (2009) e Schindelholz e Kelly (2012), existe em uma primeira fração de segundo a formação de uma camada de hidroxila, que impede a aceleração da combinação das moléculas de água com a estrutura do metal. A partir de um segundo momento de exposição, ainda neste estágio inicial do mecanismo de corrosão, a água atmosférica, proveniente da umidade do ar, é adsorvida à superfície. (DOI; YAMASHITA; NAGANO, 1998).

A deposição superficial de água dá-se em camadas, que depende essencialmente da umidade relativa, além do tempo de exposição e da natureza químico-estrutural do substrato. A partir de três camadas sobrepostas, é comum entender que a água depositada funciona como gotículas e atua na formação diferencial de pontos de corrosão. (LEYGRAF et al, 2016; SCHWEITZER, 2006). A Figura 8 apresenta um gráfico que mostra a relação entre o número de camadas de deposição superficial e a umidade relativa do ar.

⁶ Van't Hoff foi um químico holandês, ganhador do primeiro Prêmio Nobel de química, em 1901. A equação de Van't Hoff relaciona a variação de temperatura (T) com a variação de uma constante de equilíbrio (K), dada pela diferença de entalpia (ΔH) para um determinado sistema. (VAN NESS, 1983).

Figura 8: Camadas de deposição de água em função da umidade relativa.



Fonte: Leygraf et al. (2016, p. 9). Traduzido pelo autor.

É importante entender que quanto maior o número de camadas de água, maior a heterogeneidade dos depósitos, e, portanto, maior a concentração pontual do eletrólito formado pelas reações dessa água superficial com os poluentes atmosféricos. (LEYGRAF et al., 2016). Neste contexto, pode-se afirmar que as reações eletroquímicas de corrosão atmosférica se estabelecem majoritariamente em regiões mais úmidas, em que o número de camadas de água é maior, e consequentemente maior a heterogeneidade superficial.

Pode-se dizer que, segundo Evans (1981) e Venkatraman, Cole e Emmanuel (2011), essas diferenças inerentes na superfície do objeto exposto, além dos defeitos microestruturais da formação cristalina do metal, balizam o arranjo qualitativo das reações anódicas (dissolução do metal – Equação 15) e catódicas (redução do oxigênio – Equação 16):



No segundo estágio do processo a água não somente age como um meio para reações eletroquímicas, mas também como um solvente para constituintes atmosféricos que se depositam na superfície do objeto. (HÅKANSSON et al., 2017; VAN DEN STEEN et al., 2016). Como já visto, os principais agentes agressivos que atuam na corrosão atmosférica é o dióxido de enxofre (SO_2) e íons cloreto (Cl^-).

Leygraf et al. (2016) informam que a transformação de dióxido de enxofre (SO₂) em ácido sulfuroso (H₂SO₃) e em ácido sulfúrico (H₂SO₄) são as principais reações que ocorrem na camada superficial, representadas pelas Equação 17, Equação 18 e Equação 19 respectivamente:



Em função da variação diária da quantidade de camadas de deposição de água, que se dá pelos ciclos de molhagem e secagem e temperatura característicos dos microclimas periféricos, as modificações de força iônica podem ser de várias ordens de grandeza, além de que o pH pode passar de neutro a ácido em poucas horas. (EVANS, 1981; LEYGRAF et al., 2016; THEE et al., 2014).

Para o estágio final da corrosão atmosférica, diz-se que o fenômeno predominante é a estabilização das taxas de evolução das reações de corrosão. (LEYGRAF et al., 2016). Ou seja, a espessura da camada de óxidos deixa de crescer, mantendo-se em condições de equilíbrio energético natural. Isso quer dizer que, como mostram Davis (2000) e novamente Leygraf et al. (2016), os produtos de corrosão formados após longa exposição atmosférica, se assemelham ou são idênticos aos minerais formados naturalmente em solo e rocha, conforme visto no item 2.3.

Como já afirmado, os agentes agressivos que mais influenciam nos mecanismos de corrosão atmosférica são o dióxido de enxofre (SO₂) e os íons cloreto (Cl⁻). Pachenko e Marshakov (2016) mostram que existe uma variação significativa de concentrações destes agentes em regiões diferentes do mundo, mas que é notória uma relação entre a concentração dos componentes com a classificação atmosférica do meio. Isso quer dizer que em ambientes de atmosfera marinha, por exemplo, a ocorrência de maior concentração de íons cloreto é verificada, enquanto a maior probabilidade de constatação de dióxido de enxofre é mais comum em ambientes industriais e urbanos. A Tabela 1 mostra dados de concentração de Na₂SO₃ (agente agressivo normalmente utilizado para simular a concentração de SO₂, ver item 3.3.2) e NaCl em diferentes regiões no mundo.

Tabela 1: Concentração de agentes agressivos em diferentes localidades. (U= Urbana; M= Marinha; R= Rural; I= Industrial).

País	Cidade	Na ₂ SO ₃ (g/l)	NaCl (%)	Atmosfera
Alemanha	Bergisch Gladbach	0,19	0,01	U
Argentina	Iguazu	0,12	0,21	M
	Camet	0,12	-	R
	Buenos Aires	0,12	-	R
	San Juan	0,12	-	R
Bélgica	Ostende	0,24	0,78	M
Canadá	Boucherville	0,16	0,27	M
China	Haikou	0,03	0,02	U-M
	Kunming	0,17	-	I
	Chongqing	0,15	-	I
	Beijing	0,13	-	I-U
	Lanzhou	0,16	-	I-U
	Lhasa	0,09	-	U
	Harbin	0,28	-	I
Espanha	Madrid	0,41	-	U
	El Pardo	0,05	-	R
	Lagoas	0,49	0,10	I-M
	Baracaldo	0,31	0,13	U-M
EUA	Kure Beach	0,10	0,83	M
	Newark-Kerney	0,33	-	U
	Panama Fort	0,52	2,79	I-M
	Point Reyes	0,06	-	M
	Los Angeles	0,10	-	U
Finlândia	Helsinki	0,19	0,02	U
	Otaniemi	0,15	0,01	U
	Ahtari	0,04	0,01	R
França	Saint Denis	0,50	0,13	I-M
	Ponteau Martigues	0,87	1,08	I-M
	Picherande	0,09	0,03	R
	Saint Remy	0,30	1,70	I-M
	Salins de Giraud	0,40	0,83	I-M
	Paris	0,53	-	U
	Auby	1,60	0,08	I-M
	Biarritz	-	0,87	M
Japão	Choshi	0,08	0,30	M
	Tokyo	0,15	0,02	U
	Okinawa	0,11	0,59	M
Noruega	Oslo	0,13	0,09	U
	Borregaard	0,44	0,04	I-M
	Birkenes	0,01	0,00	R
	Tannanger	0,04	1,36	M
	Bergen	0,09	0,03	R
	Svanwik	0,17	0,00	U
Reino Unido	Stratford	0,20	0,07	U-M
	Crowthorne	0,16	-	U

País	Cidade	Na ₂ SO ₃ (g/l)	NaCl (%)	Atmosfera
	Rye	0,21	1,35	U-M
	Fleet Hall	0,17	0,02	U
República Tcheca	Kasperske Hory	0,17	0,01	U
	Praga	0,67	0,02	I
	Kopisty	0,89	0,01	I
Rússia	Murmansk	0,05	0,09	M
	Batumi	0,26	-	U
	Vladivostok	0,26	0,09	M
	Ojmjakon	0,05	-	R
Suécia	Stockholm	0,10	-	R
	Bohus Malmon	0,05	0,38	M
	Kvarnvik	0,05	3,00	M

Fonte: Pachenko e Marshakov (2016). Adaptado pelo autor.

Vê-se que existe uma diferença bastante representativa nos dados segundo a localidade e que é possível afirmar a existência de Na₂SO₃ (ou de SO₂) em praticamente todos os lugares avaliados, mas que os íons cloreto não foram identificados na maioria dos ambientes rurais, urbanos e/ou industriais.

Para os íons cloreto vê-se uma faixa de valores que variam entre 0,01 e 3%, mas que a grande parte dos dados estão entre 0,01 e 1,35%. Já para os dados de sulfito de sódio identifica-se que os valores são distribuídos mais homogeneamente, registrando-se entre 0,01 e 1,60 g/l.

A ISO 9223 (ISO, 2012) classifica a corrosividade atmosférica em cinco grupos (de C1 à C5), segundo a taxa de corrosão. Os parâmetros que balizam esta classificação são justamente a temperatura, a concentração de Na₂SO₃ (na forma de representação do SO₂) e a concentração de NaCl, que conforme referido são os principais fatores influentes do fenômeno. O Quadro 1 indica as categorias de corrosividade segundo estes parâmetros de agressividade atmosférica.

Quadro 1 - Classificação de corrosividade atmosférica segundo parâmetros

Temperatura Média Anual (°C)		0-25			25-35			35-40		
Cl ⁻ (%)		≤1	1-2	2-3	≤1	1-2	2-3	≤1	1-2	2-3
Na ₂ SO ₃ (g/l)	≤0,5	C2-C3	C3-C4	C4	C3	C4	C5	C3-C4	C5	C5
	0,5-1	C3-C4	C3-C4	C4-C5	C4	C4	C5	C4-C5	C5	C5
	1-1,5	C4	C4	C4-C5	C5	C5	C5	C5	C5	C5

Fonte: Mikhailov, Tidblad e Kucera (2004); ISO 9223 (2012). Adaptado pelo autor.

Ainda segundo a ISO 9223 (ISO, 2012), a partir de estudos experimentais cada categoria de corrosividade atmosférica está associada a uma velocidade de corrosão para os diferentes metais expostos, como referido. A Tabela 2 mostra as taxas de corrosão relacionadas a cada categoria para quatro diferentes tipos de metal.

Tabela 2: Classificação de corrosividade atmosférica segundo taxa de corrosão

Categoria	Corrosividade	Aço carbono ($\mu\text{m}/\text{ano}$)	Zinco ($\mu\text{m}/\text{ano}$)	Cobre ($\mu\text{m}/\text{ano}$)	Alumínio ($\text{g}/\text{m}^2.\text{ano}$)
C1	Muito baixa	$\leq 1,3$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$	Desprezível
C2	Baixa	1,3-25	0,1-0,7	0,1-0,6	$\leq 0,6$
C3	Média	25-50	0,7-2,1	0,6-1,3	0,6-2
C4	Alta	50-80	2,1-4,2	1,3-2,8	2-5
C5	Muito alta	80-200	4,2-8,4	2,8-5,6	≥ 5

Fonte: ISO 9223 (2012). Adaptado pelo autor.

Vê-se que os valores são dados em faixas graduais, e isso pode ser justificado pela complexidade inerente ao fenômeno da corrosão, que normalmente estabelece erros aos processos de medição física.

2.2.3 Corrosão Galvânica

A corrosão galvânica é resultante de um metal em contato com outro material condutor em meio corrosivo, e é um dos tipos mais comuns de corrosão. Quando dois metais são conectados eletricamente e expostos em conjunto à agressividade do meio evidencia-se uma diferença de potencial elétrico. Essa diferença de potencial proporciona uma tendência de liberação de energia do metal menos nobre, que é aquele eletricamente mais negativo. (ROBERGE, 2008; SCHWEITZER, 2006; TAHARA; KODAMA, 2000; UHLIG; REVIE, 2008).

O metal menos nobre inicia, portanto, seu processo de degradação pela corrosão e por consequência há uma redução da tendência de corrosão do metal mais nobre. (LEYGRAF et al., 2016; SCULLY; HACK, 1988). Ou seja, o metal que apresenta maior potencial de equilíbrio, quando em contato com outro metal de potencial mais negativo, seria submetido ao processo corrosivo somente depois que o metal menos nobre houvesse liberado sua energia disponível.

Uhlig e Revie (2008) afirmam que muitos trabalhos abordaram o fenômeno da corrosão galvânica principalmente desde 1950 e, atualmente, pode-se afirmar que o desenvolvimento de conhecimento qualitativo sobre o tema é bem estabelecido.

Entretanto, principalmente sob a perspectiva cinética do processo, e em virtude dos inúmeros fatores intervenientes do mecanismo de corrosão galvânica, não se verifica um consenso científico em termos quantitativos.

Como dito, existem diversos fatores que exercem influência neste tipo de corrosão. A Figura 9 mostra estes fatores e os classifica em grupos.

Figura 9: Fatores intervenientes no processo de corrosão galvânica.



Fonte: Uhlig e Revie (2008, p. 126). Adaptado pelo autor.

Dependendo das circunstâncias de exposição, todos os fatores destacados na Figura 9 podem estar envolvidos no processo corrosivo. (UHLIG; REVIE, 2008). Segundo Palani et al. (2014), Schweitzer (2006) e mesmo Uhlig e Revie (2008), é comum que os fatores de categoria I, II e III apresentem menor variação entre duas situações distintas quando comparados com os fatores de categoria IV, V, VI e VII. Fatores geométricos podem ser modelados matematicamente, entretanto, condições superficiais são caracterizadas por uma complicação inerente de determinação. (SIMÕES et al., 2007; THÉBAULT et al., 2011).

A polaridade intrínseca de um par galvânico é determinada essencialmente pela diferença de potencial de equilíbrio entre os dois metais, entretanto, a polaridade real sob uma dada situação é configurada pelas reações estabelecidas no sistema, fatores metalúrgicos e as condições superficiais. Isso se dá pelo efeito dos processos

cinéticos interagentes na corrosão, não somente equilíbrio termodinâmico. (SIMILLION et al., 2014; TADA; KANEKO, 2010; UHLIG; REVIE, 2008).

A superfície dos metais em contato com um eletrólito é, naturalmente, coberta por uma camada de adsorção de sólidos, sejam sais ou óxidos, conforme mostram Leygraf et al. (2016) e Venkatraman, Cole e Emmanuel (2011). Este aspecto qualifica a referida diferença entre a polaridade intrínseca e a polaridade real do sistema, visto que a alteração de propriedades eletroquímicas destas superfícies metálicas resulta em uma ação galvânica relativamente diferente. (HAKANSSON et al., 2017; SCHWEITZER, 2006).

2.2.3.1 Galvanização em Liga de Zinco (Zn) e Alumínio (Al)

O zinco como um metal puro não apresenta propriedades mecânicas aplicáveis às solicitações comumente relacionadas com estruturas metálicas e, em função disto, a aplicação mais extensa do zinco está no processo de galvanização. (BATES; TILLERY, 1985; LEYGRAF et al., 2016; SHIBLI; MEENA; REMYA, 2015).

Como se sabe, a galvanização de peças metálicas é uma técnica de proteção contra corrosão, em que se deposita sobre a superfície do objeto a ser tratado uma camada de um metal menos nobre, neste caso o zinco, que atua como um ânodo de sacrifício.

Ainda segundo Uhlig e Revie (2008), também de acordo com Shibli; Meena e Remya (2015) e Thébault et al. (2012), para a maioria dos ambientes agressivos, o zinco forma uma camada protetora composta de carbonatos básicos, óxidos ou sulfatos hidratados. Após a consolidação desta camada de proteção, a corrosão ocorre a uma taxa reduzida, quando comparada com o mecanismo de corrosão atuante diretamente sobre o metal de interesse. Esta película protetora que é formada, é configurada termodinâmica e cineticamente principalmente pelo pH do ambiente de exposição. Leygraf et al. (2016) e Schweitzer (2006) afirmam que para um pH em um intervalo de 6 a 12,5 a taxa de corrosão é significativamente baixa, entretanto, para pH abaixo de 6 e superior a 12,5 o ataque corrosivo pode ser perigoso, em termos de segurança estrutural da peça.

Segundo Schulz e Thiele (2011) e Uhlig e Revie (2008), aproximadamente a metade de toda a produção de zinco no mundo tem como aplicação a galvanização, e os principais aspectos que justificam essa larga aplicação podem ser resumidos em:

- Boa relação custo x benefício;
- Existe uma grande oferta do material, devido a grandes reservas naturais;
- A flexibilidade nos procedimentos de aplicação;
- Provem proteção catódica de qualidade;
- Possibilita sistemas especiais de ligas metálicas.

Conforme já exposto, o zinco funciona como um metal de sacrifício, visto que existe uma proteção, a partir da galvanização, por meio do controle catódico. O excesso de potencial catódico da superfície é aumentado pelo revestimento de zinco, o que torna o potencial de corrosão mais negativo que o do substrato. (LEYGRAF et al., 2016; RADTKE; HERRSCHAFT, 1983; SCHWEITZER, 2006).

A taxa de corrosão do ferro com revestimento de zinco torna-se menor que a do ferro sem revestimento porque o excesso de potencial catódico da superfície é aumentado pelo revestimento de zinco e a densidade de corrente de troca de oxigênio dissolvido sobre o zinco é menor do que a do ferro. É possível destacar ainda que se uma porção do metal protegido for exposta ao ambiente, o potencial de corrosão do ferro se iguala ao potencial do zinco, em função de que o ferro exposto é polarizado catodicamente pelo zinco circundante. (FINK; WILSON; GRUNDMEIER, 2006; SCHWEITZER, 2006).

A não uniformidade metalográfica também pode induzir o aparecimento de células de corrosão localizadas, o que acelera o processo de corrosão da camada de proteção e o metal protegido pode ser exposto. (LEYGRAF et al., 2016). Oldfield (1988), Simillion et al. (2014) e Song et al. (2012) comentam que durante esse processo, os produtos de corrosão são gradualmente formados e convertidos em uma camada estável termodinamicamente. Essa camada secundária de proteção se autorregenera por um longo período. Normalmente afirma-se que a vida útil da camada de proteção depende majoritariamente da durabilidade da camada secundária de revestimento. (SCHWEITZER, 2006; UHLIH; REVIE, 2008; ZHANG et al., 2018).

Ligas metálicas para proteção superficial podem ser produzidas com o zinco. Combinações podem ser realizadas com cobre, magnésio, alumínio, cromo e titânio,

principalmente. Tem por objetivo fundamental homogeneizar o tamanho dos grãos, enrijecer a camada protetora e melhorar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. (BLUNI; MARDER; GOLDSTEIN, 1994; LEYGRAF et al., 2016; VU et al., 2012).

O revestimento de liga de zinco e alumínio, com 95% e 5% respectivamente, é também conhecido comercialmente como *Galfan*, e tem uma composição eutética, em que os microcristais têm máxima fusão entre si. Este tipo de liga tem até três vezes mais resistência à corrosão do que somente a galvanização com zinco. A principal diferença entre esses dois revestimentos está no grau de proteção catódica que eles oferecem. (FINK; WILSON; GRUNDMEIER, 2006; NAZEER; MADKOUR, 2018; PORTER, 1994; SCHWEITZER, 2006). Este aumento na proteção contra corrosão é observado tanto em um ambiente industrial urbano relativamente brando quanto em uma atmosfera marítima, como pode ser observado na Tabela 3.

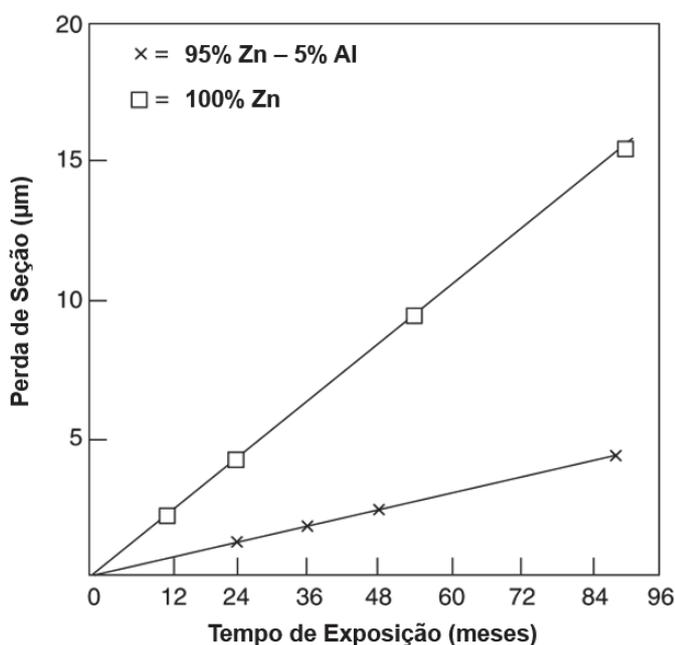
Tabela 3: Perda de seção (μm) de revestimentos de galvanização para uma exposição de 5 anos em diferentes ambientes.

Ambiente de Exposição	Perda de Seção (μm)		Relação de Melhoria
	Zn	95% Zn – 5% Al	
Industrial	15,0	5,2	2,9
Água do Mar	20,0	9,5	2,1
Marinho	12,5	7,5	1,7
Rural	10,5	3,0	3,5

Fonte: Porter (1994, pag. 132). Adaptado pelo autor.

Vê-se que há uma redução da perda de seção de até 3,5 vezes para as amostras consideradas na exposição rural e 1,7 vezes para exposição em ambientes marinhos. A Figura 10 mostra que a taxa de perda de seção da camada de galvanização convencional (100% Zn) é superior à taxa da galvanização em liga de 95% Zn com 5% Al.

Figura 10: Perda de seção de revestimentos de galvanização expostos em ambiente marinho por 7 anos.



Fonte: Schweitzer (2006, pag. 638). Traduzido pelo autor.

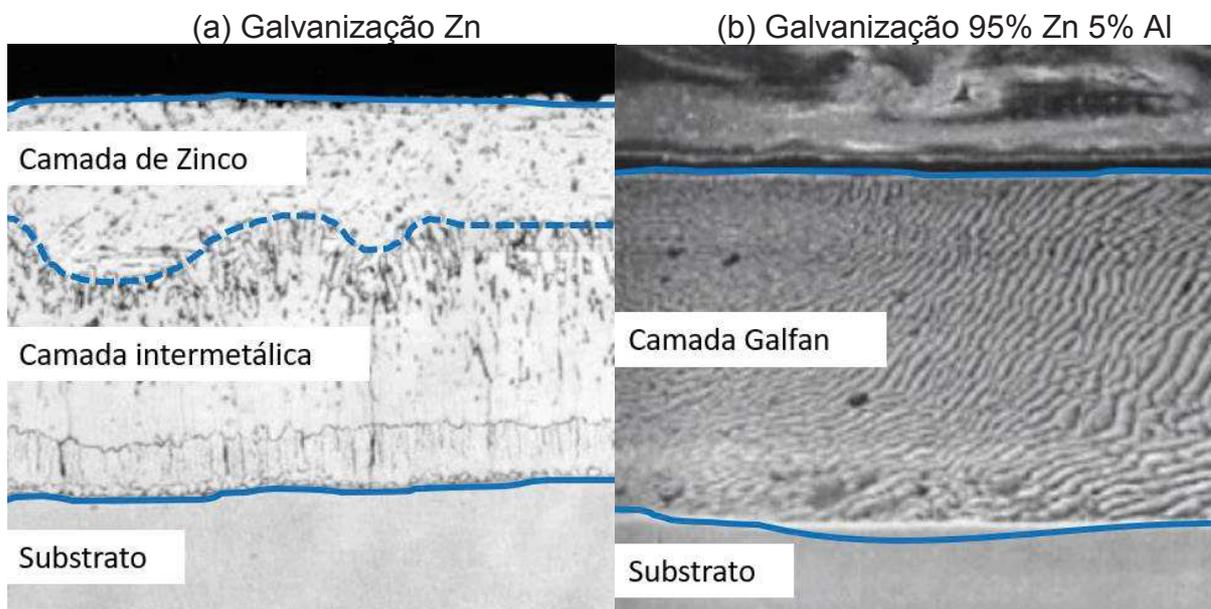
A partir de Bates e Tillery (1985) e Schweitzer (2006), é possível dizer que uma das explicações mais práticas para esse melhor desempenho da galvanização *Galfan* é que na formação da camada são verificadas menos protuberâncias e defeitos superficiais no elemento a ser protegido, garantindo menor área de exposição da galvanização e maior homogeneidade na aparição de células de corrosão.

Ainda se verifica que este tipo de galvanização tem como propriedade associada maior ductilidade, quando comparada com a galvanização convencional de zinco, que está relacionada com a ausência ou formação limitada de uma camada intermetálica de elementos rígidos na interface substrato/proteção. (BATES; TILLERY, 1985; BLUNI; MARDER; GOLDSTEIN, 1994; SCHULZ; THIELE, 2011).

Segundo Schulz e Thiele (2011) isso ocorre porque o ponto de fusão do alumínio é de 660°C e o do Zinco é 420°C, o que significa que durante o resfriamento o alumínio forma preliminarmente uma fina camada entre o zinco e os átomos de ferro do substrato, mas não os 5%, apenas 0,2% já são suficientes para este mecanismo. Ou seja, parte do alumínio, ao atingir 660°C precipita na superfície do substrato, enquanto o restante se mistura com o zinco, e imediatamente após esse processo, se inicia a formação da camada de galvanização propriamente dita. Essa fina camada

impede a formação da camada intermetálica e possibilita a formação de uma camada de galvanização mais homogênea, como pode ser visualizado na Figura 11 (a) e (b).

Figura 11: estruturas das camadas de galvanização.



Fonte: Price et al. (1999). Adaptado pelo autor.

Em termos de corrosão, sabe-se que os revestimentos em zinco funcionam porque atuam como uma proteção catódica, conforme já mencionado, o que não é verificado nos revestimentos em alumínio puro. O alumínio corrói mais lentamente do que o zinco, entretanto, como não atua na forma de proteção catódica, pequenos rompimentos superficiais já reduziram substancialmente o desempenho da camada de proteção.

Com a mistura de 95% Zn 5% Al, os benefícios de ambos os materiais desempenham cada qual a sua função, em que existe a função de proteção catódica proveniente do zinco; e os produtos de corrosão do alumínio, que são mais densos e passivos, acabam retardando todo o processo de corrosão da camada de galvanização, pois formam uma fina película passiva. Mesmo com o rompimento da galvanização em algum ponto, o zinco assume a função catódica. (BATES; TILLERY, 1985; PRICE et al., 1999).

2.2.4 Técnicas Eletroquímicas para Avaliação da Corrosão

Neste item estão sendo identificados, segundo a bibliografia pertinente, os principais conceitos e aspectos sobre as técnicas eletroquímicas utilizadas no desenvolvimento deste estudo.

2.2.4.1 Potencial de Corrosão

Existem equipamentos difundidos no setor técnico-científico para a determinação da diferença de potencial entre dois elementos de um circuito elétrico. Sabe-se que estes podem ser aplicados, também, em um estudo referente ao potencial de equilíbrio em uma célula eletroquímica. Todos estes instrumentos possuem dois terminais metálicos que devem ser conectados a dois pontos do circuito em que se deseja efetuar a medição. As pilhas eletroquímicas possuem uma fase sólida e uma líquida, o que impossibilita a medição direta da diferença de potencial, uma vez que na fase em solução o contato entre o terminal e o meio gera um potencial secundário (potencial de interface) que mascara o resultado real de interesse. (BOCKRIS; REDDY; GAMBOA-ALDECO, 2002; MOORE, 1972; PEREZ, 2016).

No ano de 1899 Gibbs explicou que, de fato, mede-se com um potenciômetro ou voltímetro uma diferença de potencial entre dois pontos de mesma composição química, não sendo possível estabelecer um procedimento experimental para a verificação de uma diferença de potencial, por exemplo, entre o eletrodo e o eletrólito circundante. (DAVIS, 2000; GENTIL, 2014; MOORE, 1972).

Nesse contexto problemático da medição da diferença de potencial, surge a necessidade de empregar-se um eletrodo de referência, conforme já mostrado no item 2.3.1 deste trabalho. Davis (2000) e Jones (1996) indicam que um dos terminais de um equipamento para medição de tensão elétrica é conectado ao eletrodo de referência e o outro é conectado ao eletrodo de trabalho, que é o elemento de interesse.

Essa técnica, utilizada tanto em laboratório quanto em campo, exige um equipamento de elevada resistência ou impedância elétrica ($>10^{12} \Omega$), com o intuito de evitar a mudança do potencial do eletrodo de trabalho durante a aquisição dos dados. Um voltímetro de alta resistência permite que a corrente que passa pelo circuito

de medição seja representativamente insignificante, reduzindo o impacto na forma de falhas de medição. (BARDAL, 2004; DAVIS, 2000; ZHANG, 1996).

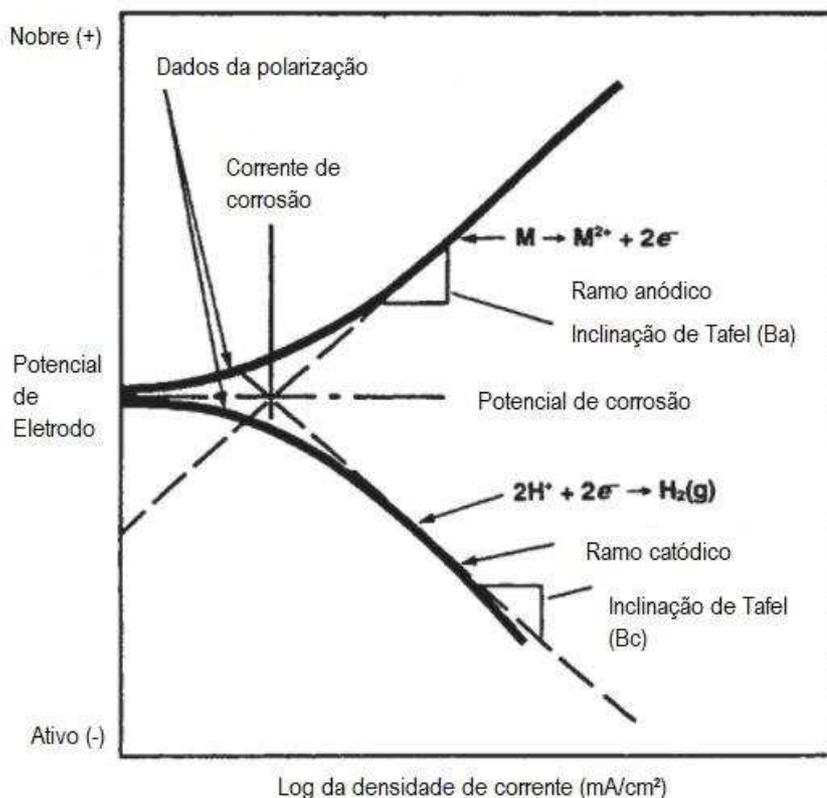
Segundo Davis (2000), com um eletrodo de referência estável, o acompanhamento das alterações do potencial de eletrodo de trabalho pode ser utilizado para o entendimento dos aspectos fenomenológicos do metal e de sua relação fundamental com o ambiente durante o período de testes.

2.2.4.2 Curvas de Tafel

Em um sistema genérico de corrosão, a determinação das Curvas de Tafel é empregada para a verificação das inclinações das retas de Tafel, que são indicações do processo cinético das reações anódica e catódica. (JONES, 1996; UHLIG; REVIE, 2008). As inclinações das retas que se ajustam em trechos lineares das curvas de Tafel são inclinações que são aplicadas no desenvolvimento do cálculo da constante de Stern-Geary; fornecendo os coeficientes de inclinação anódica (β_a) e catódica (β_c). (BOCKRIS; REDDY, 2002; KARIMIAN et al., 2019; PEREZ, 2016).

A técnica é fundamentada no conceito de que as reações anódicas (oxidação) e catódicas (redução) são realizadas simultaneamente, de acordo com o equilíbrio previsto nas leis absolutas da termodinâmica. (BOCKRIS; REDDY, 2002; PRESUEL-MORENO et al., 2008). Para a definição dos trechos retos das curvas de Tafel faz-se uma varredura, a partir do potencial de corrosão, tanto no sentido catódico quanto no sentido anódico das reações, variando o potencial aplicado instantaneamente e observando as respostas de corrente; normalmente abrangendo +/- 100 mV em função do potencial de corrosão. (PEREZ, 2016; WOLYNEC, 2003). A Figura 12 mostra curvas genéricas de Tafel, com segmentos de reta extrapolados.

Figura 12: Representação genérica das curvas de Tafel.



Fonte: Davis (2000, p. 459). Traduzido pelo autor.

Uma condição essencial para a utilização deste método é que o conjunto de dados de ΔE e Δi obtidos experimentalmente determine retas bem definidas para o par de reações. Na ausência de linearidade podem ser verificados alguns fenômenos interferentes importantes: polarização por concentração, queda ôhmica e adsorção específica. (BOCKRIS; REDDY, 2002; RAIMAN; LEE, 2018).

2.2.4.3 Resistência de Polarização Linear

Existe uma relação linear entre o potencial de eletrodo de uma célula eletroquímica e a respectiva corrente medida. (FONTANA, 1986; UHLIG; REVIE, 2008; ZHANG, 1996). Essa relação fundamental caracteriza a técnica de resistência de polarização linear, conhecida também, simplesmente, por resistência de polarização (MANCIO, 2008; PRESUEL-MORENO et al., 2008). Martínez e Andrade (2009) destacam que essa relação existente somente é linear quando sobre o eletrodo em estudo é aplicada uma pequena variação de potencial (por volta de 10mV), entendida como baixa polarização.

De acordo com Jones (1996), a resistência de polarização linear pode ser empregada na consideração da cinética do processo, diferentemente da técnica de potencial de corrosão. Esse é um método utilizado para a determinação da taxa de corrosão em uma célula eletroquímica. (*AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS* (ASTM), 2014). Para Presuel-Moreno et al. (2008), a determinação da taxa de corrosão a partir dessa técnica envolve uma mudança de sua taxa de estado estacionário através de um potencial inferido sobre o eletrodo de interesse e a respectiva medição da relação entre a corrente e esse potencial aplicado.

A principal vantagem na utilização dessa técnica é, segundo Presuel-Moreno et al. (2008) e Zhang (1996), a potencialidade de monitoramento da velocidade de corrosão em diversas situações, inclusive em estruturas em que não há a facilidade de verificação da perda de massa do aço em estudo. Entretanto, de acordo com Elsener (2005), essa técnica só indica a taxa de corrosão instantânea, carecendo de uma avaliação contínua para um entendimento integral da cinética do fenômeno.

Basicamente, a técnica consiste em identificar, em relação a uma referência, o potencial de corrosão do aço em um determinado instante. A partir desse valor efetua-se a polarização anódica e catódica com uma velocidade baixa, tendo como valor de neutralidade o próprio potencial de corrosão. (WOLYNEC, 2003; ZHANG, 1996).

O método permite a utilização de duas formas de estudo: potenciostático, em que o potencial é controlado e a corrente é verificada; ou galvanostático, em que a corrente é controlada e o potencial é medido. (DAVIS, 2000; JONES, 1996; PEDEFERRI, 2018; PEREZ, 2016).

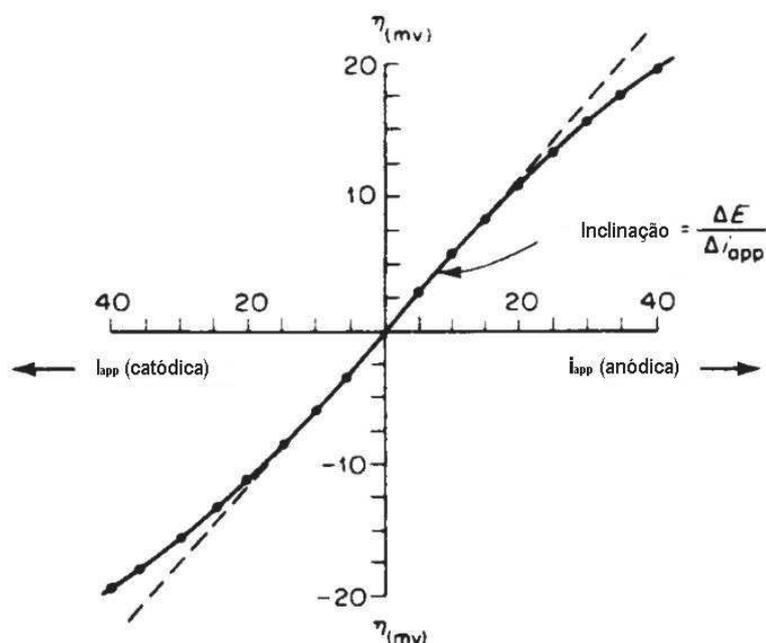
Faz-se necessário instrumentar a célula eletroquímica com um eletrodo de referência auxiliar muito próximo ao eletrodo experimental para o estudo da polarização, sendo isso essencial para a medição do potencial próximo à superfície do eletrodo de trabalho. (MOORE, 1972; DAVIS, 2000). Além disso, um eletrodo auxiliar é colocado na célula de polarização com o objetivo de transmitir a corrente impressa através da solução. (HANSSON, 1984; PEDEFERRI, 2018).

Conforme Davis (2000) e Pedferri (2018), o potenciostato é o aparelho eletrônico que realiza o ensaio de polarização eletroquímica. É composto por uma fonte de alimentação para a corrente que deve ser colocada na célula eletroquímica e circuitos que medem e controlam o potencial. Um voltímetro de elevada impedância mede o potencial entre os eletrodos e um amperímetro de baixa resistência mede o fluxo de corrente entre o eletrodo auxiliar e os eletrodos de trabalho.

Para Stansbury e Buchanan (2000) e Uhlig e Revie (2008), a justificativa teórica para a utilização da técnica de resistência de polarização é fundamentada na expressão da Equação 20, que é graficamente representada na Figura 13.

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_{app}} = \beta_a \beta_c \frac{1}{2,3(i_{corr})(\beta_a + \beta_c)} \quad \text{Equação 20}$$

Figura 13: Representação gráfica da polarização linear.



Fonte: Fontana (1986, p. 502). Traduzido pelo autor.

A equação é o resultado dos estudos de Stern e Geary⁷ publicados em 1957 para as reações anódicas e catódicas dadas separadamente. (FONTANA, 1986; NYGAARD, 2008; PEDEFERRI, 2018). Os valores de β_a e β_c são as inclinações de Tafel, anódica e catódica respectivamente.

Reorganizando a Equação 24 e considerando a densidade de corrosão, i_{corr} , o formato mais comum de representação da equação de Stern e Geary é dada pela Equação 21:

$$i_{corr} = B/(Rp.A) \quad \text{Equação 21}$$

⁷ Os estudos de Stern e Geary são derivados das considerações teóricas de Tafel, que mostram a existência de uma relação linear entre a corrente e os potenciais próximos ao potencial de corrosão.

onde A é a área do eletrodo analisado e B é a constante composta pelas inclinações de Tafel (Equação 22):

$$B = (\beta_a \cdot \beta_c) / (2,3(\beta_a + \beta_c)) \quad \text{Equação 22}$$

Assim, entende-se que a partir da definição da constante de Stern-Geary, que na Equação 24 é representada por “B”, obtida com a interpretação das curvas de Tafel, a resistência de polarização de um determinado metal em um específico ambiente pode ser determinado com o valor da densidade de corrente (i_{corr}).

A utilização dos valores genéricos para a constante de Stern-Geary não é indicada para a maioria dos casos, visto que o erro na determinação da taxa de corrosão pode chegar a 35%. (PEDEFERRI, 2018; WOLYNEC, 2003). Vale salientar ainda que Perez (2016) e Zhang (1996) mostraram que valores de B em diferentes cenários de corrosão podem variar de 8 mV à valores que tendem ao infinito, comprovando a ineficiência da adoção de valores genéricos.

2.3 DURABILIDADE DE SISTEMAS METÁLICOS

A durabilidade é um atributo fundamental dos materiais, essencial para a segurança dos usuários e impacta diretamente no desenvolvimento econômico da sociedade a partir de uma análise sistêmica de aplicação de produtos e materiais componentes de estruturas civis. Entretanto, é um dos atributos dos materiais mais difíceis de se caracterizar, dada a complexidade inerente aos mecanismos de degradação existentes no meio. (ASHBY, 2009; ASHBY; SHERCLIFF; CEBON, 2019; LEYGRAF et al., 2016; SCHIESSL, 2005).

Pode-se dizer que a durabilidade dos materiais depende de fatores extrínsecos e de fatores intrínsecos. Basicamente, de acordo com GJØRV (2014), a agressividade do meio em que um determinado material está exposto representa os fatores extrínsecos, como a presença de sais, névoas salinas, CO₂, SO₂ e chuvas ácidas. Para os fatores intrínsecos identifica-se os parâmetros de matérias primas constituintes. No caso do aço, por exemplo, desde a caracterização do minério de ferro até as propriedades dos materiais componentes das ligas pode interferir no comportamento sistêmico do material.

Afirma-se ainda que os materiais são considerados duráveis quando atendem às especificações predeterminadas durante um tempo de serviço previsto em projeto. (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Mas salienta-se que tornando o material durável não há certeza de que a estrutura será durável, como dizem Ashby (2009) e Richardson (2002), haja vista que o material constituinte dessa estrutura é apenas um dos parâmetros que influenciam sistematicamente na durabilidade. Aspectos que podem reduzir a vida útil de um sistema estrutural e não estão associados diretamente ao material podem estar relacionados a detalhes construtivos, deformabilidade da estrutura, projeto estrutural e materiais de revestimento, além de questões operacionais destes sistemas já construídos.

As dificuldades técnicas e os custos operacionais de uma intervenção aumentam com o decorrer do tempo de exposição da estrutura. Deste modo, afirma-se que quanto mais cedo realizada a operação, idealmente na fase de projetos, menor os custos relacionados e a complexidade inferida. (SITTER, 1984). A regra de Sitter (ou “Lei dos 5”) sustenta que os custos de manutenção crescem na proporção geométrica de razão 5, em função da fase de intervenção de um determinado sistema instalado.

Pacheco (2016) e Sitter (1984) ainda colocam que existe uma relação intrínseca entre o desempenho de uma determinada estrutura com as manutenções de uso, inseridas em um contexto de durabilidade, como visto. Os conjuntos de atividade, que envolvem a manutenção do sistema, visam a conservação ou recuperação da sua capacidade funcional com o propósito de atender sua vida útil.

Estas complexidades colocadas para as intervenções estão diretamente associadas aos mecanismos sistêmicos existentes entre as partes da estrutura, como diz GjØrv (2014). Cada material componente interage isolada e conjuntamente com o meio e entre si, criando cadeias de processos físico-químicos que afetam diretamente a durabilidade. (BROOMFIELD, 2007; LEYGARF et al., 2016).

2.3.1 Modelos de Previsão para Corrosão

Está claro que a corrosão atmosférica é um processo complexo em multiescala que é diretamente dependente da interação de diversificados fatores do ambiente de exposição, como já visto. Por isso, o fenômeno é difícil de ser mensurado e avaliado

a partir do isolamento de um aspecto ou outro. (CAI et al., 2018; LANDOLFO; CASCINI; PORTIOLI, 2010; SIMILLION et al., 2014).

Os modelos de previsão de corrosão, ainda que apresentem alguns erros estatísticos inerentes à complexidade dos processos, vêm sendo objeto de estudos de muitos pesquisadores (ALBU et al., 2012; BATAILLON et al., 2012; CHEN et al., 2007; MUSTER et al., 2011; PALANI et al., 2014; TAHARA; KODAMA, 2000), tendo em vista que a modelagem pode ser aliada na prevenção de corrosão, e, por consequência, da redução do impacto econômico global de determinado sistema e do incremento de índice de confiança da segurança estrutural de sistemas metálicos.

A modelagem de corrosão para curto prazo normalmente é mais considerada nos referidos estudos, em que existe uma correlação experimental entre os fatores atmosféricos influentes do processo, tais como a concentração de SO₂ e NaCl. Entretanto, na maioria destas publicações a correlação é realizada no máximo entre dois aspectos diretos. (KUCERA et al., 2007; TIDBLAD et al., 2001).

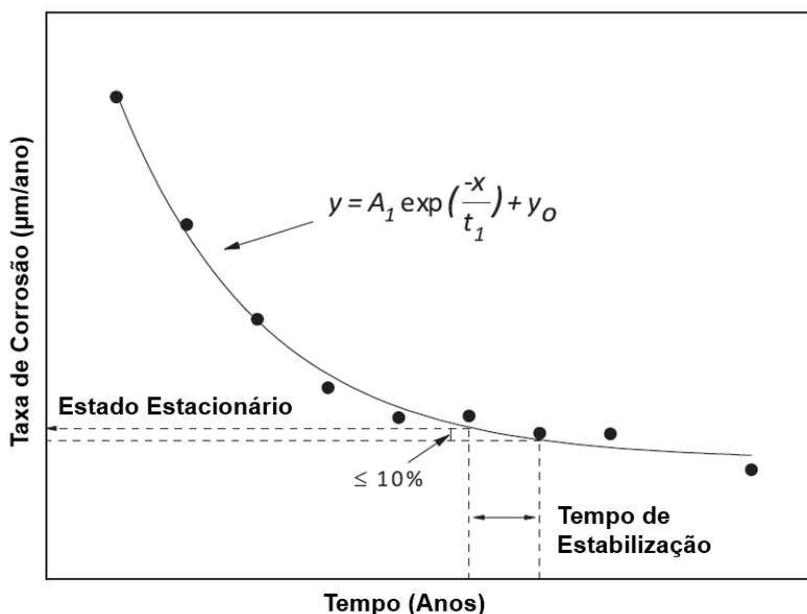
Além disso, Simillion et al. (2014) afirmam que apesar de consideradas as interrelações existentes entre os diferentes fatores, é ainda complexo poder avaliar a influência da variação de condicionantes ambientais que ocorrem ao longo do tempo, principalmente devido às evoluções industriais e urbanas das regiões.

Os modelos de previsão para corrosão podem ser classificados em dois grupos: heurísticos e determinísticos em multiescala. Os modelos heurísticos fundamentam-se em técnicas de experimentação a partir dos quais os padrões fenomenológicos são avaliados. Neste caso, o comportamento de um sistema é avaliado em certas condições e as taxas de corrosão podem ser previstas para futuros sistemas com as mesmas condições gerais. (PACHENKO; MARSHAKOV, 2016; SIMILLION et al., 2014).

Corvo et al. (2008), Feliu e Morcillo (1993), Karaca (2013), Komp (1987) e Svensson e Johansson (1993) são alguns dos autores que elaboraram modelos heurísticos que são utilizados para classificação da corrosividade dos ambientes. Morcillo et al. (2013) abordaram o tempo de estabilização da camada de oxidação do aço e as taxas de corrosão no estado estacionário, além de considerar o efeito das condições de exposição. Os autores mostram que a taxa de corrosão diminui com o tempo, e isso é atribuído à formação de camadas de óxidos que estabilizam o processo, como visto no item 2.2.2.

A Figura 14 mostra o decaimento típico da taxa de corrosão com a evolução do processo no longo prazo. Vê-se que o tempo de estabilização é atingido quando a redução da taxa durante um período de um ano for menor do que 10% e a taxa de corrosão correspondente a este período é considerada no estado estacionário. (MORCILLO et al., 2013).

Figura 14: Estabilização da taxa de corrosão



Fonte: Morcillo et al. (2013, p. 9). Traduzido pelo autor.

O principal modelo de previsão de corrosão que é baseado nos mecanismos cinéticos de evolução e que considera a redução da taxa com o avanço de deposição de óxidos na superfície do objeto considerado é a Lei de Power (CAI et al., 2018; EVANS, 1981; SIMILLION et al., 2014), dada pela Equação 23:

$$C = A \cdot t^n$$

Equação 23

em que “C” é a corrosão em perda de seção ou perda de massa em um tempo “t”, “A” é a corrosão em um ano e o coeficiente “n” caracteriza a proteção que as camadas iniciais de óxidos configuram. (SIMILLION et al., 2014). É importante salientar que esse é um modelo de previsão que demanda a entrada de dados de corrosão no primeiro ano, sendo essencial que seja realizado um programa experimental preliminar.

Mendoza e Corvo (1999) trabalharam no aperfeiçoamento da Lei de Power com relação à corrosão do aço carbono exposto à atmosfera e apresentaram a Equação 24:

$$C = 17,74 + (2,47 \cdot Cl^- + 0,071 \cdot SO_2) \cdot TOW_{5-25} - (1,5 \cdot Cl^-) \cdot TOW_{25-35} \quad \text{Equação 24}$$

em que “C” é a perda de massa (g/m^2), Cl^- é a taxa de deposição de íons cloreto (mg/m^2), SO_2 é a taxa de deposição de componentes sulfúricos (mg/m^2), TOW_{5-25} e TOW_{25-35} são os tempos de molhagem nas faixas de temperatura $5^\circ C-25^\circ C$ e $25^\circ C-35^\circ C$, respectivamente. (MENDOZA; CORVO, 1999).

Simillion et al. (2014) destacam que a principal desvantagem de uma abordagem heurística é que o conhecimento alcançado por meio destas técnicas é normalmente limitado, visto que os resultados empíricos podem variar muito apenas com a alteração de um dos agentes agressivos. Esses métodos são práticos e muito utilizados na engenharia, mas não fornecem informações suficientes para o entendimento dos mecanismos em sua integralidade.

Os modelos determinísticos e probabilísticos são mais indicados para uma abordagem mais restritiva em termos de aplicação, porque oferecem mais flexibilidade de expansão do modelo e, em virtude disso, que o modelo seja gradativamente estudado e melhorado. (CAI et al., 2018; SIMILLION et al., 2014).

O modelo GILDES, por exemplo, descreve a estrutura conceitual da corrosão atmosférica em um modelo de escala múltipla que considera a cinética do sistema corrosivo, incluindo as interações com ambientes gasosos e líquidos. O modelo aborda seis regimes distintos, com interação em escala macro e micro, sendo estes: gás, interface entre gás e líquido, líquido, camada de deposição, região elétrica perto da superfície e fase sólida. (GIL; LEYGRAF; TIDBLAD, 2011).

Outros modelos se concentram mais na interface eletrólito-metal para descrever a taxa de corrosão. (SIMILLION et al., 2014). Venkatraman, Cole e Emmanuel (2011) propuseram um modelo para corrosão do zinco, em que são consideradas reações anódicas e catódicas localizadas. É um modelo satisfatório para considerações sobre a corrosão generalizada, quando se avalia o fenômeno de forma mais global em determinado elemento.

Quando se considera somente o fenômeno corrosivo atuante efetivamente em condições saturadas, e desconsidera-se os períodos em que as camadas de

deposição de eletrólitos se deformam pela ação de condições atmosféricas específicas, a maioria dos modelos prevê a limitação de transporte de íons à difusão de oxigênio. (GIL; LEYGRAF; TIDBLAD, 2011; SIMILLION et al., 2014). Isto limita a previsão de vida útil em longo prazo, visto que isola muitas das variáveis de controle do processo de degradação.

Sob esta perspectiva que Cole et al. (2011) propuseram uma abordagem mais holística de modelagem para corrosão, em que o modelo genérico é fundamentado na combinação de modelos individuais dos subprocessos. Para desenvolver o referido modelo os autores trataram a solução em dois conceitos: (a) integrar os diversos processos eletroquímicos de escala micro, que por si só já são complexos e (b) integrar estes modelos de escala reduzida com um modelo holístico global.

O modelo de escala micro é essencial para a previsão de taxa de formação de óxidos sob uma única gota na superfície do elemento metálico avaliado, e o modelo holístico é fundamental para o conhecimento das taxas de desenvolvimento de corrosão em toda a superfície e da peça, que passa por inúmeros ciclos de formação de gotículas e secagem. (COLE et al., 2011).

A pesquisa deste trabalho se insere em um contexto mais holístico, em que se pretendeu elaborar um modelo de regressão para taxa de corrosão considerando toda a estrutura construída com as telas metálicas.

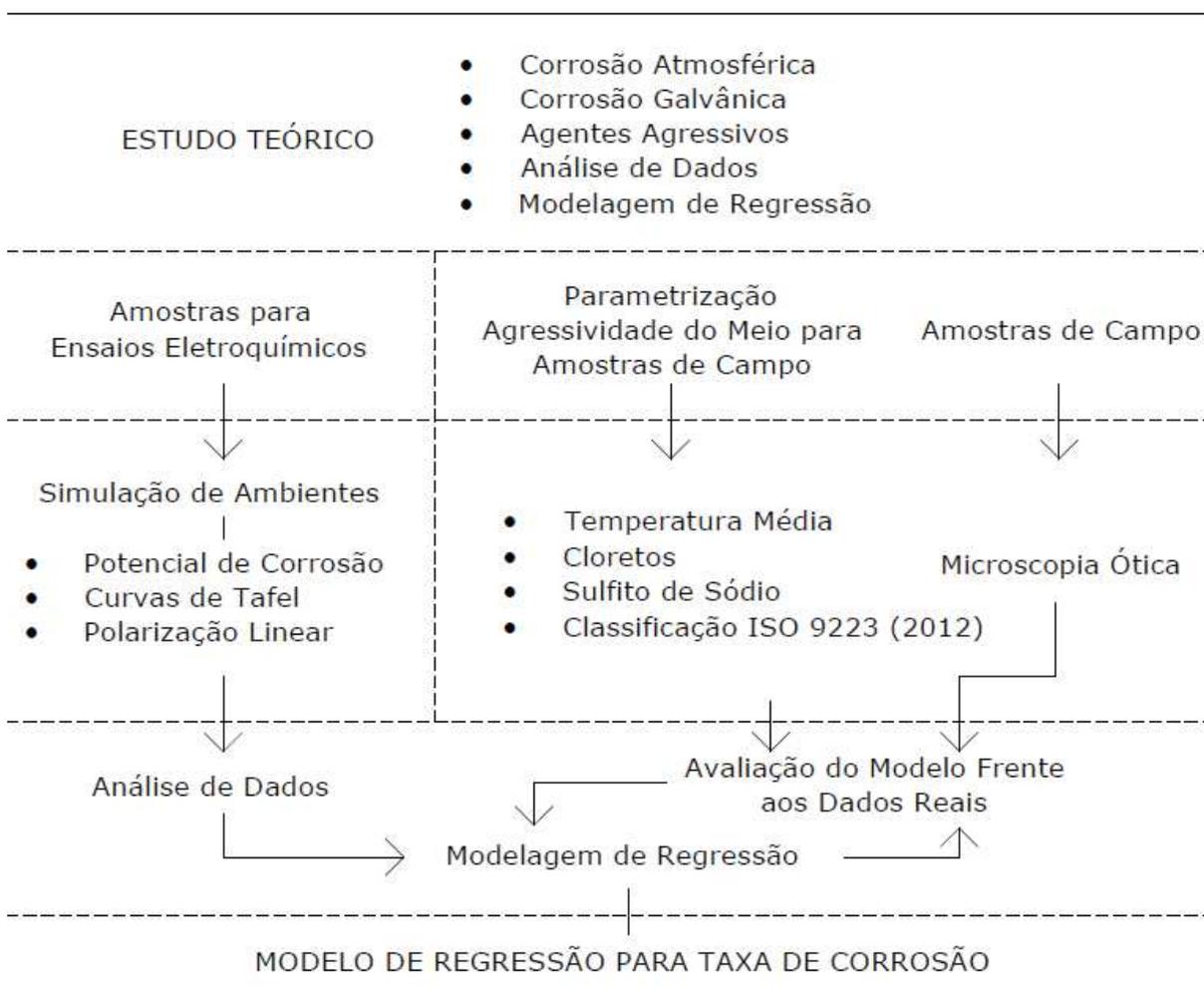
3 METODOLOGIA

Este capítulo apresenta as etapas do programa experimental, proposto com o objetivo de responder às questões abordadas nos objetivos. Especifica o planejamento experimental e seus respectivos fatores fixos, fatores de controle e níveis de estudo. Indica propriedades do material componente do objeto de estudo; além das circunstâncias de avaliação, técnicas experimentais empregadas e a modelagem de regressão aplicada.

3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 15 mostra o fluxograma estrutural do programa experimental para a realização da pesquisa.

Figura 15: Estrutura do programa experimental



Fonte: elaborado pelo autor.

O programa experimental deste trabalho foi estruturado sistematicamente com o objetivo de elaborar um modelo de regressão de taxa de corrosão para as telas de arames de aço de alta resistência galvanizadas a quente, utilizadas em sistemas de estabilização de taludes com faceamento em tela metálica (SETFTM) e barreiras dinâmicas de proteção contra queda de rochas (BDPCQR); a partir de ensaios eletroquímicos de investigação de corrosão. A avaliação deste modelo foi realizada com a coleta de dados e monitoramento da corrosão real das telas instaladas em quatro sistemas geotécnicos de proteção operantes, cada um em um local diferente nas regiões Sul e Sudeste do Brasil.

O segmento estrutural da pesquisa é caracterizado pela simulação de ambientes nos ensaios eletroquímicos de potencial de corrosão, curvas de Tafel e polarização linear, em triplicata para os três tipos de ensaio; com as amostras íntegras dos arames da tela analisada. Estes experimentos forneceram dados para cálculo da taxa de corrosão do aço para cada ambiente simulado e, a partir da análise destes dados, foi elaborado o modelo de regressão previsto.

Em paralelo fez-se um segundo segmento da pesquisa, que se trata de um estudo complementar ao estudo dos ambientes simulados e a consequente modelagem, em que se realizou a parametrização da agressividade atmosférica dos ambientes em que os sistemas de proteção geotécnica avaliados se enquadram. As temperaturas médias dos ambientes foram obtidas a partir das estações meteorológicas da rede do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET); e para a concentração de cloretos e SO^2 (nesta pesquisa simulado na forma de Na_2SO_3 , ver item 3.5.3) foram considerados dados apresentados pelas referências bibliográficas existentes e um enquadramento qualitativo dos ambientes frente às considerações da ISO 9223 (2012), conforme apresentado no item 2.2.2.

Ainda neste segundo segmento experimental, fez-se a realização de ensaios de microscopia ótica de amostras coletadas em campo (sistemas instalados) para acompanhamento da evolução dos processos de corrosão do arame constituinte da tela, em que se mediu graficamente a espessura da camada de galvanização para cada amostra coletada.

Como fechamento do procedimento experimental, faz-se a análise independente dos dados dos dois segmentos: a modelagem estatística de regressão com os dados obtidos nos ensaios eletroquímicos e uma avaliação dos dados gerados

pelo modelo frente aos resultados de corrosão real nos arames dos sistemas instalados.

3.1.1 Fatores de Controle e Níveis de Estudo

Dentre os fatores de controle pode-se distinguir dois grupos: os fatores fixos e os variáveis, que por sua vez são variáveis em determinados níveis, os chamados níveis de estudo.

Como fator de controle fixo tem-se as amostras dos arames de aço das telas metálicas referidas para os ensaios eletroquímicos (primeiro segmento da estrutura metodológica): utilizou-se somente amostras de 15 cm dos arames de 3 mm de diâmetro componentes da tela galvanizada a quente por imersão com galvanização de 95% Zn e 5% Al (ver mais detalhes no item 3.2.1).

Para os fatores de controle variáveis apresenta-se a Tabela 4, em que se evidencia também os respectivos níveis de estudo para cada fator.

Tabela 4: Fatores de controle variáveis e níveis de estudo

Fatores de Controle	Níveis de Estudo				
Temperatura (°C)	0	10	20	30	40
NaCl (%)	0	1	2	3	
Na ₂ SO ₃ (g/l)	0	0,5	1	1,5	
Local de exposição	Local A	Local B	Local C	Local D	
Tipo de sistema	SETFTM		BDPCQR		

Fonte: elaborado pelo autor.

Leygraf et al. (2016), Schweitzer (2006) e Tidblad et al. (2002) indicam que os principais fatores intervenientes que influenciam nos mecanismos da corrosão atmosférica podem ser bem sintetizados entre dois grupos: parâmetros atmosféricos e agentes agressivos. Os parâmetros atmosféricos referem-se a temperatura e umidade relativa, que não podem ser controlados em ensaios eletroquímicos do tipo proposto para esta pesquisa. Portanto, como fator de controle variável que se tipifica como um aspecto de interferência, no grupo de parâmetros atmosféricos, estabeleceu-se a temperatura. O primeiro nível de temperatura se caracteriza como 0°C, ainda que nos experimentos não tenha se atingido o zero, mas valores próximos foram estabelecidos, conforme pode ser visto na Tabela 6.

Para os agentes agressivos, como Leygraf et al. (2016) e Schweitzer (2006) mostram, pode-se afirmar que as condicionantes que influenciam significativamente

na corrosão atmosférica é a concentração de Cl^- e o SO_2 do ambiente na presença de gases atmosféricos. Neste contexto, definiu-se como variáveis de controle no segmento estrutural de experimentação eletroquímica, a concentração de NaCl e de Na_2SO_3 das soluções de simulação dos ambientes, este último na forma de simulação do gás de dióxido de enxofre.

Também sabe-se que dificilmente, na prática, os valores de agressividade das soluções que se formam na superfície do material apresentem um nível zero de concentração; entretanto, para fins de modelagem teórica, a partir de ensaios de laboratório, foram estabelecidas concentrações mínimas absolutas.

Para o segundo segmento experimental deste trabalho, em que se pretende avaliar a corrosão e os respectivos aspectos de influência da degradação em meios reais, o tipo de sistema de proteção caracteriza-se como um fator de controle variável categórico, bem como os quatro locais em que estão instalados os sistemas considerados neste estudo. Para a classificação do tipo de sistema distingue-se o sistema de estabilização de talude com faceamento em tela metálica (SETFTM) das barreiras dinâmicas de proteção contra queda de rochas (BDPCQR). Já para os locais estabeleceu-se uma classificação categórica de A à D, dispostos nos estados de Minas Gerais (MG), Rio de Janeiro (RJ) e Rio Grande do Sul (RS).

Dados de agressividade atmosférica real dos meios em que estes quatro sistemas estão constituídos também são variáveis, mas não se concebe estas variáveis como fatores de controle porque não há restrição experimental controlada.

3.1.2 Variáveis de Resposta

Com a combinação dos fatores de controle nos diferentes níveis de estudo no desenvolvimento e aplicação das técnicas experimentais propostas, dados quantitativos foram gerados variavelmente para cada fenômeno avaliado. Estes dados gerados podem ser classificados em grupos de variáveis de resposta, ou seja, um grupo de dados é atribuído a cada variável de resposta.

As variáveis de resposta deste estudo são:

- **Potencial de corrosão (E_{corr}):** dado termodinâmico medido para todos os ambientes simulados nos ensaios eletroquímicos, no segmento estrutural de experimentação;

- **Curvas de Tafel:** conjunto de dados que configuram curvas distintas para cada arranjo termodinâmico e cinético, descrevendo a evolução de reações anódicas e catódicas do mecanismo para cada ambiente simulado nos ensaios eletroquímicos;
- **Resistência de polarização linear:** dado extraído da análise de dados restritos das Curvas de Tafel, que indica o comportamento cinético instantâneo do processo corrosivo para todos os ambientes simulados;
- **Taxa de corrosão:** esta corresponde a variável de fato avaliada nos resultados, gerada a partir da resistência de polarização linear, das curvas de Tafel e de propriedades do metal avaliado obtêm-se a taxa de corrosão, que corresponde a variável direta para o modelo de previsão de vida útil;
- **Depósito de galvanização:** para as amostras coletadas em campo nos sistemas instalados, já no segundo segmento do planejamento experimental, é a medida de quantidade superficial de galvanização restante como proteção do metal estruturante dos arames de aço; obtida por meio das imagens geradas na microscopia ótica.

A taxa de corrosão é a variável abordada neste trabalho para avaliação de resultados e na modelagem de regressão, entretanto, como já discutido na revisão bibliográfica, para se calcular a taxa de corrosão, é necessária a obtenção das constantes de Tafel e da resistência de polarização linear. A Equação 25 foi utilizada para a determinação da taxa de corrosão:

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{I_{\text{corr}} \cdot M}{F \cdot n} \quad \text{Equação 25}$$

em que:

Taxa de corrosão em g/unidade de área/unidade de tempo;

I_{corr} = corrente de corrosão em Ampere (A);

M = massa atômica em u (unidade de massa atômica), neste trabalho 63,46 u;

F = constante de Faraday em C/mol, neste trabalho 96493 C/mol;

n = valência dos íons em e- trocados, neste trabalho 2.

A Equação 26, por sua vez, apresenta a forma de calcular a I_{corr} , dado de entrada na Equação 25.

$$I_{corr} = \frac{B}{RP} \quad \text{Equação 26}$$

em que:

B = constante de Stern-Geary, adimensional;

RP = resistência de polarização linear em Ω .

Já na Equação 27 está sendo apresentado a fórmula para determinação da constante de Stern-Geary:

$$B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} \quad \text{Equação 27}$$

em que:

β_a = inclinação do trecho de reações anódicas das curvas de Tafel;

β_c = inclinação do trecho de reações catódicas das curvas de Tafel.

Os dados atmosféricos dos locais em que estão instaladas as telas avaliadas podem ser entendidos como variáveis de resposta deste estudo, entretanto, como não são medidas experimentais diretas, para este trabalho, estes dados não estão sendo definidos como variáveis de resposta.

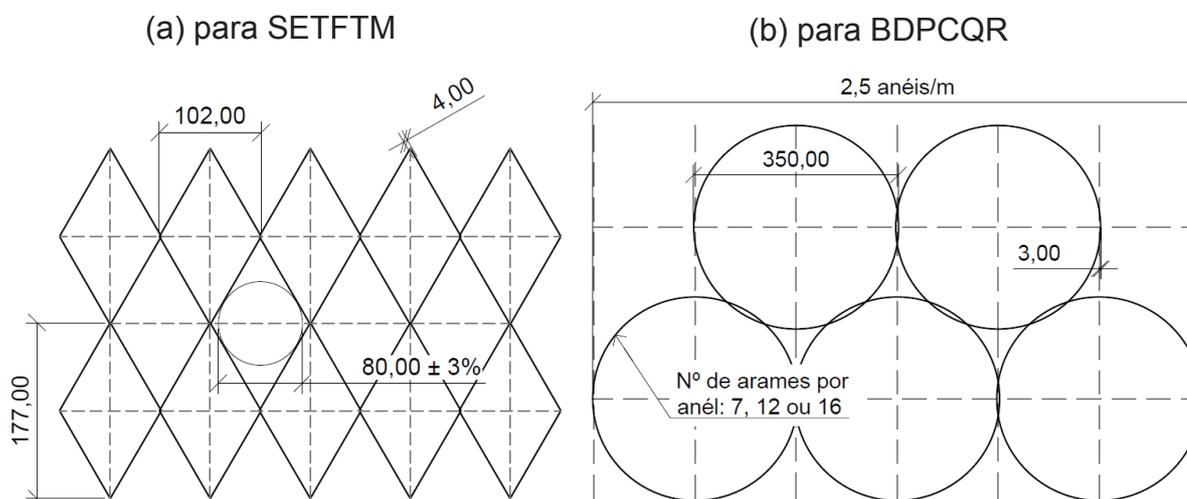
Isso também vale para a parametrização sobre os agentes agressivos presentes nas regiões de interesse, que foram estimados qualitativamente e enquadrados em uma ordem de grandeza conhecida por meio de resultados apresentados em trabalhos de caracterização de gases poluentes já publicados (ver item 2.3.2).

3.2 TELA METÁLICA DE ALTA RESISTÊNCIA

As telas metálicas utilizadas para sistemas de estabilização de taludes com faceamento em tela metálica (SETFTM) e das barreiras dinâmicas de proteção contra queda de rochas (BDPCQR) diferenciam-se geométrica e mecanicamente. Entretanto, os arames de aço componentes das telas são os mesmos, variando

somente o diâmetro entre duas opções: 3 e 4 mm. A Figura 16 ilustra esta diferenciação e apresenta alguns dados geométricos das telas. No item 2.1 deste trabalho, pode-se verificar como se dá a aplicação estrutural destas telas.

Figura 16: Dados geométricos das telas metálicas (em mm).



Fonte: elaborado pelo autor.

Para SETFTM, representado pela Figura 16 (a), o sistema é dado por uma malha romboidal que tem como resistência mínima à tração do entrelaçado de 190 kN/m, e resistência mínima à tração transversal de 70 kN/m; para a tela com arames de 4 mm de diâmetro.

Representado pela Figura 16 (b), as telas empregadas em BDPCQR são caracterizadas pela união de anéis formados por um conjunto de arames de aço com 3 mm de diâmetro, variando entre modelos nas quantidades de 7, 12 ou 16. A capacidade de carga pode ser de até 140 kN por anel, para o caso do anel com 16 arames.

Os arames que formam as telas são os mesmos, conforme já explicitado, e apresentam resistência à tração $f_y \geq 1770$ MPa. A camada de proteção à corrosão é de galvanização por imersão à quente com 95% Zn e 5% Al, revestimento comercialmente conhecido como *Galfan*, em deposição mínimo de 150 g/m².

3.2.1 Amostras para Ensaios Eletroquímicos

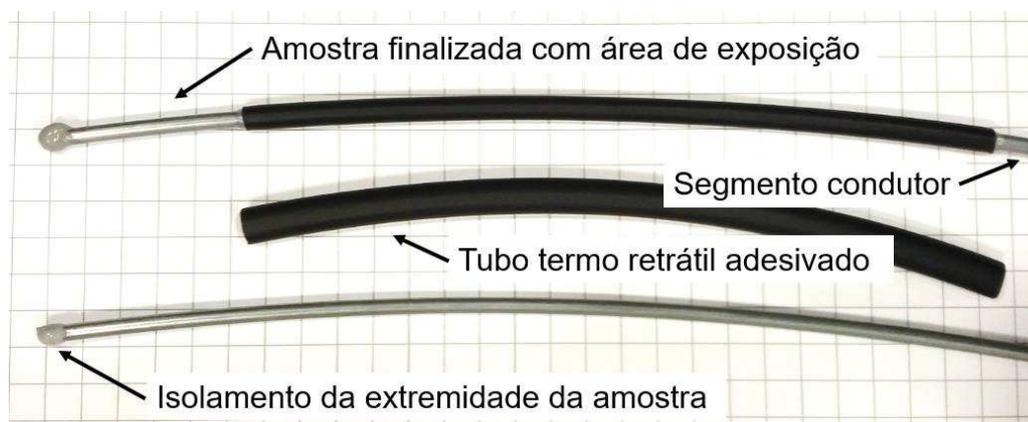
As amostras de arames de aço de alta resistência utilizados na fabricação das telas metálicas empregadas nos sistemas geotécnicos de proteção, caracterizam-se

como sendo os eletrodos de trabalho que serão utilizados nos ensaios eletroquímicos de configuração clássica (ver item 3.3.1).

Como supracitado, o eletrodo de trabalho é o corpo de prova a ser analisado no sistema formado pela célula eletroquímica (NACE/ASTM, 2009). As amostras foram retiradas de um rolo de tela fornecido pela *Geobruigg*, fabricante especializada neste tipo de sistema, com 15 cm de comprimento e diâmetro de 3 mm.

A amostra de aço não fica inteiramente exposta às condições dos ensaios previstos, sendo que para o isolamento parcial na extremidade faz-se uso de resina epóxi de elevada aderência, bem como Angst et al. (2011), Chen, Chung e Shih (2006), Liu et al. (2019) fizeram em suas pesquisas. Além disso, utilizou-se também, para cada amostra, um tubo termo retrátil adesivado internamente para isolamento do corpo da amostra. Essas proteções garantem, tão somente, a exposição da região a ser estudada, e não da região condutora, fundamental para a execução do ensaio. A Figura 17 mostra o sequenciamento de montagem das amostras e a configuração final do eletrodo de trabalho.

Figura 17: eletrodo de trabalho.



Fonte: elaborado pelo autor.

A área total de exposição do eletrodo de trabalho foi de aproximadamente 290 mm² (diâmetro de 3 mm e comprimento exposto de 30 mm), atendendo as prescrições a respeito da área de exposição à solução que a TM0169/G31 (NACE, 2012) coloca; que deve-se atender uma relação mínima de 0,2 mL/mm² entre o volume de solução e a área de exposição. Neste trabalho essa relação foi de aproximadamente 0,85 mL/mm², visto que se utilizou aproximadamente 250 mL de solução. Ainda se tem a ASTM G71 (ASTM, 2014) que registra a importância do eletrodo ser o maior possível

a partir das limitações do equipamento, para reduzir a significância nas variações elétricas de medição.

Cabe ainda destacar que antes da realização dos ensaios foi efetuada limpeza superficial das amostras, individual e sucessivamente. Essa limpeza ocorreu de forma a atender parcialmente as TM0169/G31 (NACE, 2012) e ASTM G1 (ASTM, 2017), em que indicam, dentre outros procedimentos¹: o polimento de superfície com lixas papel d'água de grão 2000, à base de carbetto de silício (SiC), com posterior enxágue com água destilada. A desengorduração com álcool isopropílico e novo enxágue com água destilada; e, por fim, a secagem das amostras com papel toalha limpo.

3.3 AMBIENTES SIMULADOS

A simulação de ambientes por meio de soluções para ensaios eletroquímicos permite estudar fenômenos termodinâmicos e cinéticos que são inerentemente complexos para serem avaliados *in situ*. Muitos trabalhos recentes sobre corrosão, não somente atmosférica ou de aços galvanizados, vêm aplicando a técnica de simulação de condições reais em soluções de laboratório, dentre os quais: Darband, Afshar e Aliabadi (2016), Deshpande (2010), Kartsonakis et al. (2016), Ma et al. (2018), Ma et al. (2019), Mancio (2008) e Wu et al. (2019).

Este trabalho se insere neste contexto, em que foram avaliadas amostras de arames de aço de alta resistência em soluções simuladas de ambientes reais, a partir da aplicação de técnicas eletroquímicas.

3.3.1 Técnicas Eletroquímicas para Avaliação de Corrosão

Para a avaliação quantitativa dos mecanismos termodinâmicos e cinéticos a partir de ensaios eletroquímicos em ambientes simulados, foram realizados ensaios em célula eletroquímica. Dentre os possíveis, realizou-se a medição do potencial de corrosão com posterior medida das curvas de Tafel e resistência de polarização linear. Os experimentos foram realizados em um potenciostato *Gamry Instruments* Interface 1010E.

¹ As TM0169/G31 (NACE, 2012) e ASTM G1 (ASTM, 2017) são normas prescritivas que estabelecem parte dos procedimentos necessários para avaliação da corrosão atmosférica por perda de massa, que não se caracteriza dentro do escopo deste trabalho. Em função disto não se previu o cumprimento integral das indicações experimentais que as referidas normativas apresentam.

Imediatamente após a última limpeza superficial das amostras, respeitando as prescrições da ASTM G1 (ASTM, 2003), foi aguardado 30 minutos de repouso para a estabilização física, química e de temperatura do sistema. Após o período de estabilização, iniciou-se o monitoramento do potencial de corrosão por 15 minutos, bem como Xu et al. (2009), tendo como valor adotado a última medida realizada nesse período ou quando a variação de leitura dE/dt foi inferior a $1 \mu V/s$.

O processo de polarização inicia-se abrangendo, em função do potencial de corrosão, +/- 100 mV de excitação a uma taxa de 1 mV/s. A excitação, tanto no sentido anódico das reações quanto no sentido catódico, foi inferida para a determinação das inclinações de Tafel, utilizadas para o cálculo da constante de Stern-Geary, que é uma das variáveis na equação da resistência de polarização linear, como visto.

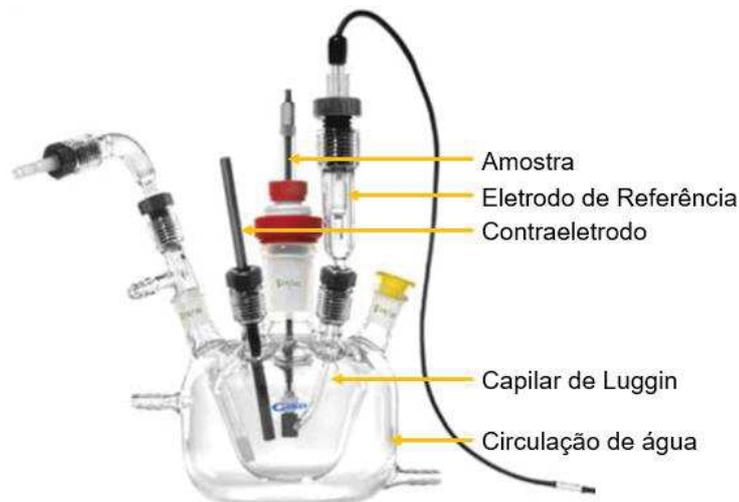
A resistência de polarização linear foi dada analiticamente a partir das curvas anódicas e catódicas de Tafel, restringindo a análise dos dados para uma extensão de +/- 20 mV em função do potencial de corrosão (UHLIG; REVIE, 2008; PRESUEL-MORENO et al., 2008), trecho correspondente ao comportamento linear da polarização.

3.3.1.1 Célula Eletroquímica

Além do eletrodo de trabalho, apresentado no item 3.2.1, a célula eletroquímica é composta por dois outros eletrodos, um de referência e um contra eletrodo, apresentados em mais detalhes nos itens 3.3.1.1.1 e 3.3.1.1.2, respectivamente. Desta forma, a célula eletroquímica possui uma configuração de trabalho com três eletrodos, classicamente utilizada em estudos semelhantes, sendo sua estrutura uma célula de vidro também fornecida pela *Gamry Instruments*, conhecida por Eurocell. Possui um balão externo para circulação de água, interdependente do balão interno que forma a célula propriamente dita, para controle de temperatura em banho-maria. A célula eletroquímica, o potenciostato e o banho ultratermostatizado que foram utilizados são apresentados na Figura 18.

Figura 18: Célula eletroquímica, potenciostato e banho para controle de temperatura.

(a) célula eletroquímica



(b) potenciostato



(c) banho ultratermostatizado



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para minimizar o efeito da queda ôhmica existente no sistema, um tubo capilar de Luggin² foi utilizado em conjunto com o eletrodo de referência (ver Figura 18), aproximando o efeito de medida de potencial ao eletrodo de trabalho. Essa solução também foi adotada por Cabrini, Lorenzi e Pastore (2014), Freire et al. (2012), Luo et al. (2015) e Shchukin, Videnski e Petrova (1995), além de ser um procedimento indicado pela ASTM G5 (ASTM, 2014). Ainda destaca-se que a extremidade do capilar de Luggin foi colocada a uma distância entre 2 e 4 mm da superfície da amostra avaliada, tendo em vista que os estudos numéricos de Tokuda et al. (1985) informam que a influência da queda ôhmica é minorada em circunstâncias específicas, dentre elas, a distância do eletrodo de trabalho deve ser imediatamente maior que o diâmetro da extremidade do tubo capilar. Essa especificação também é colocada pela ASTM

² É um dispositivo usado para medição de potencial de um eletrodo com uma densidade de corrente significativa imposta à sua superfície. Tem o objetivo de minimizar a queda ôhmica que, de outro modo, seria incluída na medida. (NACE/ASTM, 2009).

G5 (ASTM, 2014). A extremidade do capilar de Luggin é de vidro poroso e tem a função de impedir o fluxo da solução do eletrodo de referência, que contaminaria as soluções analisadas, mas permitir o fluxo de íons para medição de potencial.

3.3.1.1.1 Eletrodo de Referência

Para esta pesquisa utilizou-se um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) saturado em cloreto de potássio (KCl) com concentração de 3 mol/L, da marca *Gamry Instruments*. Segundo Bard e Faulkner (2001), seu potencial de equilíbrio em relação ao hidrogênio é de 222 mV. Outros autores empregaram esse tipo de eletrodo referência em suas pesquisas, Chen, Chung e Shih (2006), Liu et al. (2019), Vu et al. (2012) e Yaddan, Nishikata e Tsuru (2004) são alguns dos autores que também utilizaram esse tipo de eletrodo em experimentos eletroquímicos com soluções simuladas, dentre outros já referenciados neste trabalho.

3.3.1.1.2 Contraeletrodo

O contra eletrodo, ou eletrodo auxiliar, tem a função de transmitir a corrente imposta pelo equipamento através da solução (HANSSON, 1984). Na maioria dos estudos atuais, como Cole et al. (2011) e Rosalbino et al. (2014), entre outros, são empregados eletrodos auxiliares de platina, mas, para este trabalho, utilizou-se um eletrodo em bastão de grafite, também comumente utilizado neste tipo de pesquisa.

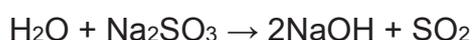
3.3.2 Soluções Simuladas

As soluções simuladas compõem parte fundamental dos ensaios eletroquímicos realizados, visto que se configuram como o meio de exposição dos arames de aço de alta resistência. Estas soluções foram elaboradas a fim de simular os diferentes níveis de agressividade segundo a ISO 9223 (ISO, 2012), além da faixa de valores possíveis de concentração de agentes agressivos verificados a partir de pesquisas de caracterização atmosférica, como informado no item 3.5.3.

A ISO 9223 (ISO, 2012), além da classificação holística da corrosividade atmosférica, categoriza a concentração de Cl⁻ e SO₂ segundo dados registrados historicamente, conforme já mostrado no Quadro 01 do item 2.2.2, em que a

concentração de SO₂ já está transformada em concentração de Na_sSO₃. A Tabela 5 apresenta as concentrações de NaCl para os diferentes níveis de estudo propostos, em que são mostradas também as concentrações de Cl⁻ livres. A limitação de NaCl em 3% dá-se visto que a concentração da água do mar é, na maioria dos casos ordinários já registrados, de 3%, representando um valor limite para este agente agressivo.

A Tabela 5 ainda mostra as concentrações de sulfito de sódio (Na₂SO₃) que correspondem aos níveis de estudo de agressividade atmosférica proveniente do dióxido de enxofre (SO₂). Conforme Cai et al. (2018), Chen et al. (2014) e Qiao et al. (2019), a concentração de SO₂ é normalmente simulada em solução por meio do sulfito de sódio ou sulfato de sódio (Na₂SO₄), porque o processo experimental é notoriamente simplificado, tendo em vista que a quantificação e a simulação de SO₂, que é um gás, torna-se pouco prática. Assim, na forma sólida, o sulfito de sódio passa a ser o elemento que configura a agressividade industrial e urbana das soluções para os ensaios eletroquímicos. Isso pode ser feito porque quando o sulfito de sódio reage com água existe a liberação de SO₂ (ver Equação 28), o que possibilita esse tipo de simulação da realidade.



Equação 28

Tabela 5: Concentração de agentes agressivos para soluções simuladas

NaCl		Cl ⁻		ISO*	Na ₂ SO ₃		SO ₃		ISO*
%	g/l	mol/l	g/l		mmol/l	g/l	mmol/l	g/l	
0,00	0,00	0,00	0,00	S0	0,00	0,00	0,00	0,00	P0
1,00	10,00	0,60	6,00	S1	3,95	0,50	2,50	0,20	P1
2,00	20,00	1,20	12,00	S2	7,85	1,00	5,00	0,40	P2
3,00	30,00	1,80	18,00	S3	11,80	1,50	7,50	0,60	P3

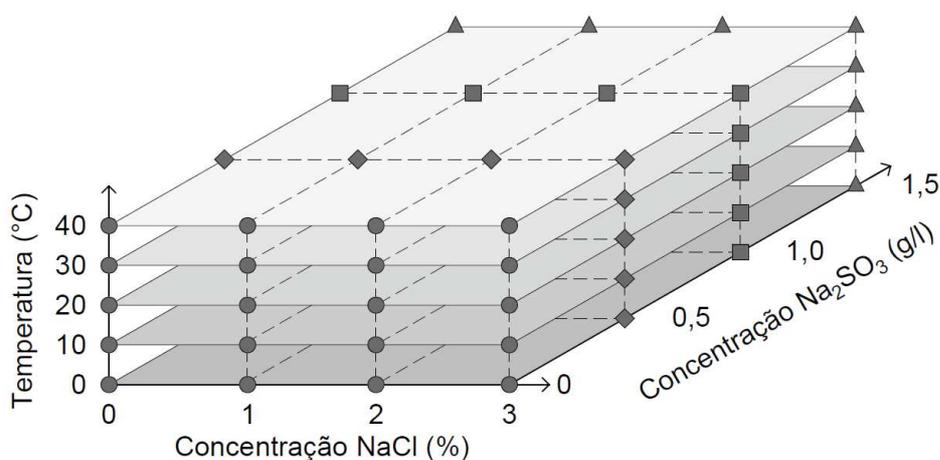
* Categorização segundo a ISO 9223 (ISO, 2012) para cada agente agressivo

Fonte: elaborado pelo autor.

Cada concentração individual de Na₂SO₃ foi combinada com cada concentração individual de NaCl, além de combinações com os níveis de temperatura propostos, sendo estes: 0, 10, 20, 30 e 40 °C. A Figura 19 ilustra as combinações destas variáveis de controle, em que os pontos representados por um círculo referem-se ao nível de concentração 0 g/l de Na₂SO₃, losangos à concentração 0,5 g/l,

quadrados à 1,0 g/l e os pontos triangulares representam a concentração de 1,5 g/l de Na_2SO_3 .

Figura 19: Combinação e níveis de estudo de variáveis de controle



Fonte: elaborado pelo autor.

No total são 80 pontos de combinação de variáveis, abrangendo, deste modo, todos os possíveis cenários de agressividade de exposição das telas avaliadas nesta pesquisa. Em cada caso, foram avaliados o pH e a temperatura da solução elaborada, a fim de caracterizar as principais propriedades destas soluções simuladas, sendo apresentados na Tabela 6. As medidas de pH e temperatura foram realizadas em um medidor de pH de bancada da marca Tecnal, modelo TEC-5, com um eletrodo combinado de vidro Sensoglass SC-09. Estes dados foram obtidos imediatamente antes de iniciar os ensaios eletroquímicos.

Tabela 6: temperatura e pH verificados nas soluções.

NaCl (%)	T (°C) Referência	Na_2SO_3 (g/l)	pH	T (°C) Medido	NaCl (%)	T (°C) Referência	Na_2SO_3 (g/l)	pH	T (°C) Medido
0	0	0	4,3	3,7	1	0	0	5,4	3,2
		0,5	6,6	2,4			0,5	7,4	3,4
		1	7,8	3,7			1	7,8	3,2
		1,5	7,9	3,1			1,5	7,9	3,7
	10	0	5,3	10,9		10	0	5,3	11,0
		0,5	6,8	10,6			0,5	7,4	10,6
		1	7,8	11,0			1	7,7	11,0
		1,5	7,9	10,8			1,5	7,8	10,8
	20	0	4,8	20,6		20	0	5,2	20,1
		0,5	7,5	20,4			0,5	7,3	20,1
		1	7,4	20,0			1	7,7	20,1
		1,5	7,9	20,7			1,5	7,8	19,9
30	0	6,3	30,6	30	0	6,1	29,2		
	0,5	8,8	29,0		0,5	7,9	29,1		

		1	9,2	30,1			1	7,9	29,5
		1,5	9,2	29,3			1,5	8,1	29,1
	40	0	5,6	39,3		40	0	6,3	39,3
		0,5	9,1	39,0			0,5	8,8	39,1
		1	9,2	39,1			1	9,1	39,0
		1,5	9,3	38,9			1,5	9,0	39,1
NaCl (%)	T (°C) Referência	Na ₂ SO ₃ (g/l)	pH	T (°C) Medido	NaCl (%)	T (°C) Referência	Na ₂ SO ₃ (g/l)	pH	T (°C) Medido
2	0	0	5,2	3,5	3	0	0	5,3	5,8
		0,5	7,8	3,9			0,5	7,5	6,7
		1	7,6	3,1			1	7,4	7,3
		1,5	8,0	3,8			1,5	7,9	7,6
	10	0	5,2	10,6		10	0	5,5	11,0
		0,5	7,4	11,0			0,5	7,4	11,0
		1	7,8	11,3			1	7,7	10,9
		1,5	7,8	11,0			1,5	7,8	11,0
	20	0	5,3	19,9		20	0	5,2	20,4
		0,5	7,3	19,9			0,5	7,5	20,4
		1	7,7	20,5			1	7,5	20,6
		1,5	7,7	20,4			1,5	7,6	20,4
30	0	5,3	29,5	30	0	5,3	29,7		
	0,5	7,7	29,4		0,5	7,5	29,6		
	1	7,7	29,6		1	7,7	29,2		
	1,5	8,5	29,5		1,5	7,7	29,5		
40	0	6,4	38,9	40	0	6,8	39,1		
	0,5	8,2	38,9		0,5	8,1	39,7		
	1	8,6	38,8		1	8,3	39,2		
	1,5	8,7	39,1		1,5	8,9	39,5		

Fonte: elaborado pelo autor.

3.4 ANÁLISE DE DADOS E MODELAGEM ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos no segmento de laboratório do trabalho foram avaliados segundo seus valores médios, provenientes dos ensaios em triplicata, e apresentados juntamente aos seus respectivos valores somados e subtraídos de dois desvios-padrão (2σ). Em uma distribuição de dados estatísticos é possível observar que os resultados de uma determinada variável de resposta em uma amostra representativa são contemplados em 95,4% das vezes pelo intervalo entre o valor médio somado e o valor médio subtraído de dois desvios-padrão (2σ). (MONTGOMEY, 2013). Portanto, este intervalo ($\mu \pm 2\sigma$) representa em 95,4% os dados obtidos em inumeráveis ensaios que poderiam ser realizados.

Para a modelagem de regressão utilizou-se a regressão de Poisson, que é um tipo de regressão estatística enquadrada no grupo de Modelos Lineares Generalizados (MLG); que são uma extensão dos modelos de regressão simples e

múltipla. As regressões simples e múltiplas são modelagens que possibilitam entender a variação de um dado fenômeno (variáveis de resposta) em função das variáveis explicativas (variáveis de controle), isoladas ou combinadas, respectivamente.

Diferentemente das regressões simples e múltiplas, as regressões do tipo Modelos Lineares Generalizados, utilizam uma função de ligação entre a média da variável de resposta, neste caso a taxa de corrosão, e a combinação entre as variáveis explicativas. Isso foi necessário porque a distribuição de probabilidades dos resultados de taxa de corrosão obtidos nos ambientes simulados em laboratório não se caracterizou como uma distribuição normal, como pode ser visto no item 4.2, na análise de resultados deste trabalho.

A distribuição de probabilidades evidenciou que a técnica de regressão a ser aplicada não poderia ser do tipo linear simples, ou múltipla. Como os Modelos Lineares Generalizados aceitam ampliar as suposições admitidas e examinar não somente as relações lineares entre as variáveis explicativas e a resposta, e que a distribuição de médias da variável de resposta configurou-se como lognormal, utilizou-se a regressão de Poisson, que dentre as possibilidades nos Modelos Lineares Generalizados, é o tipo de modelagem que é indicada para variáveis que envolvam dados de contagem ou taxas (MONTGOMEY, 2013), como é o caso para a taxa de corrosão.

Além disso, a regressão de Poisson é indicada para processos estocásticos. Estes processos correspondem, dentro da teoria das probabilidades, às variáveis aleatórias que representam a evolução de um determinado fenômeno em um sistema de valores distribuído ao longo do tempo, como é o caso da perda de depósito de galvanização, a uma taxa de corrosão, em $\text{g/m}^2/\text{ano}$, por exemplo. A regressão de Poisson ainda coincide com a indispensabilidade de se ter um modelo que gere somente resultados positivos, visto que uma taxa de corrosão não poderia ser negativa.

Após a modelagem de regressão de Poisson, a equação e seus respectivos resultados foram avaliados frente aos erros estatísticos associados. Por fim, fez-se a avaliação dos resultados reais de corrosão frente ao modelo de regressão para análise de aplicabilidade do modelo, que foi gerado a partir dos ambientes simulados em laboratório.

3.5 AMBIENTES REAIS

A complexidade dos ambientes de exposição que caracterizam a agressividade dos meios dificilmente pode ser simulada em laboratório, e, por consequência, muitos trabalhos (CHEN; CHUNG; SHIH, 2006; PERSSON; THIERRY; KARLSSON, 2017; QIU; LEYGRAF; WALLINDER, 2012; ZHANG; LEYGRAF; WALLINDER, 2013) desenvolvem-se a partir da avaliação qualitativa e quantitativa da deterioração gerada pelo fenômeno corrosivo em elementos expostos à ambientes reais.

Neste trabalho, como já informado, foram avaliadas amostras de arames de aço coletadas em quatro diferentes ambientes de exposição, quanto à perda de depósito de galvanização ao longo do tempo. Realizou-se, neste contexto, e a partir dos dados coletados de progressão de corrosão real, a parametrização da corrosividade atmosférica para os quatro ambientes, segundo a ISO 9223 (ISO, 2012). Esta classificação parametrizada é dada em cinco categorias, e depende fundamentalmente da agressividade configurada pelas concentrações de Cl^- e de SO_2 (simulado em Na_2SO_3).

3.5.1 Sistemas Instalados Avaliados

Foram avaliados quatro sistemas que têm como elemento estrutural principal as telas metálicas de arames de aço de alta resistência. Destes quatro, três são barreiras dinâmicas contra queda de rochas e um destes sistemas é de solo grampeado com faceamento flexível em tela metálica.

3.5.1.1 (A) Barreira Dinâmica na Rota do Sol (ERS-486), RS

O sistema instalado na Rota do Sol, ERS-486 no km 001+700, estado do Rio Grande do Sul, município de Itati, consiste em uma barreira dinâmica de proteção contra queda de rochas que foi construída em 2012. O sistema foi projetado para proteger um trecho de 100 metros da rodovia à jusante da atual barreira que frequentemente era interrompido em função da disposição de rochas desprendidas da encosta à montante. Além disso, a partir de estudos preliminares, evidenciou-se o elevado risco geotécnico existente na região, o que justificou a instalação do sistema.

A Figura 20 apresenta a localização da barreira e a referida estrutura instalada. A barreira tem 5 metros de altura e 50 metros de comprimento, com 9 postes de sustentação. A tela que configura o plano de retenção de rochas é formada por anéis entrelaçados, cada anel com 12 arames de 3 mm de diâmetro cada.

Figura 20: Sistema instalado na Rota do Sol



Fonte: elaborado pelo autor.

A região pode ter sua categorização parametrizada como de classe C2 de corrosividade atmosférica, segundo a ISO 9223 (ISO, 2012), por ser um ambiente relativamente rural, com baixa atividade industrial e distante em 33 km da costa continental. A tela está exposta ao ambiente desde 2012, como dito, e, portanto, já tem operação de 8 anos.

3.5.1.2 (B) Barreira Dinâmica no Emboque do Túnel do Pepino, RJ

O emboque do Túnel do Pepino está localizado da estrada Eng. Fernando Mac Dowell, no Elevado das Bandeiras, município do Rio de Janeiro, no estado do Rio de Janeiro. Consiste em uma barreira dinâmica de proteção contra queda de rochas instalada para proteger a entrada do túnel rodoviário contra potenciais desprendimentos superficiais de blocos rochosos, com 20 metros de comprimento, 3 metros de altura e 2 postes de sustentação. A tela de retenção é formada por anéis

com 12 arames de 3 mm de diâmetro cada. A Figura 21 mostra a posição da barreira e a estrutura instalada.

Figura 21: Mapa de localização e sistema instalado Emboque do Túnel do Pepino



Fonte: elaborado pelo autor.

Segundo a ISO 9223 (ISO, 2012), pode-se classificar a região em C5 de corrosividade atmosférica, isto porque o sistema está instalado em uma região de elevada densidade populacional³ com exposição direta à névoa salina, característica de áreas costeiras, como é o caso. A obra foi concluída em 2015, estando a tela metálica avaliada exposta à agressividade do meio por 5 anos.

3.5.1.3 (C) Barreira Dinâmica no Morro Pavão-Pavãozinho, RJ

No município do Rio de Janeiro, estado do Rio de Janeiro, no lado norte do Morro Pavão-Pavãozinho, está instalada uma barreira dinâmica de proteção que foi projetada e construída para evitar o choque de blocos rochosos com os condomínios situados na rua Professor Gastão Bahiana, localizados na base do referido morro. A barreira tem 100 metros de comprimento e 2 metros de altura, com 11 postes de sustentação. A tela metálica componente da estrutura de proteção é formada por

³ 9794 hab/km². (IBGE, 2010).

anéis com 7 arames de aço com 3 mm de diâmetro cada. A localização da barreira e a composição estrutural instalada são apresentadas na Figura 22.

Figura 22: Mapa de localização e sistema instalado no Morro Pavão-Pavãozinho



Fonte: elaborado pelo autor.

A classificação segundo a corrosividade atmosférica da região pode ser dada por C4, visto que é uma área de elevada concentração populacional (9794 hab/km²) com exposição costeira, entretanto, sem contato direto com névoa salina. A estrutura foi instalada no ano de 2010, inferindo um tempo de exposição da tela metálica ao ambiente de 10 anos.

3.5.1.4 (D) Faceamento Flexível na Mina de Águas Claras, MG

O sistema de estabilização de taludes com faceamento flexível em tela metálica avaliado nesse trabalho está localizado na Mina de Águas Claras, no município de Nova Lima, em Minas Gerais. Esta mina teve sua exploração de minério iniciada em 1973, e no ano de 1992 uma ruptura de talude aproximou o limite da área minerada do pico do Morro do Patrimônio, que é parte topográfica da Serra do Curral. Com duração de 3 anos, a obra de estabilização superficial do talude no lado sudeste do morro foi definida pela utilização da técnica com faceamento em tela metálica e drenagem superficial, com o objetivo de conter a desconfiguração do desenho

topográfico da Serra do Curral potencialmente gerada por novos rompimentos. A área de tratamento geotécnico com as telas é de aproximadamente 100.000 m², com exposição ao ambiente agressivo desde 2014. A tela é caracterizada pelo formato romboidal com arames de 4 mm de diâmetro. A Figura 23 apresenta a localização do sistema e a tela metálica instalada.

Figura 23: Mapa de localização e sistema instalado na Mina de Águas Claras



Fonte: elaborado pelo autor.

Segundo a ISO 9223 (ISO, 2012), a classificação de corrosividade atmosférica do local pode ser estimada na classe C3. A região tem elevada atividade industrial, principalmente em função do setor de mineração, mas não tem proximidade com a costa continental. O tempo de exposição da tela instalada é de 6 anos.

3.5.2 Agentes Agressivos do Meio

A caracterização atmosférica das regiões em que estão instalados os sistemas avaliados neste trabalho é importante para a verificação do modelo de regressão desenvolvido. Isso é necessário porque a partir da determinação da perda de depósito de galvanização dos arames de aço (ver item 3.5.3) instalados é possível utilizar estes dados como prova de corrosão ocorrida em campo.

A concentração de Na_2SO_3 e de NaCl foi dada por uma avaliação das condicionantes dos locais e parametrização destes locais com dados existentes de concentração de agentes agressivos em todo o mundo, disponíveis em publicações científicas. O item 2.3.2 deste trabalho mostra alguns destes locais e os respectivos dados atmosféricos.

3.5.3 Medição de Corrosão Real

A fim de verificar a perda de depósito de galvanização dos arames de aço componentes dos quatro sistemas instalados avaliados, realizou-se a medição da espessura e, por consequência, do depósito superficial de material em amostras coletadas em campo.

A ISO 1463 (ISO, 2003) prescreve o método de determinação de espessura do revestimento galvânico, método também aplicado por Amri et al. (2019) para caracterização estrutural de revestimentos metálicos:

1. Seccionamento das amostras de arames coletadas em campo, de modo a obter-se ao menos três pequenas amostras com seção transversal visível e intacta. O corte foi realizado em serra de precisão da marca *Buehler* e modelo *ISOMET* 1000, com rotação lenta limitada a 225 rpm⁴.
2. Embutimento das pequenas amostras em resina acrílica com a maior perpendicularidade possível entre a superfície a ser avaliada e o eixo longitudinal da peça de embutimento;
3. Planificação da peça embutida em politriz de bancada e o consequente lixamento superficial com lixas papel d'água de grão 1000, 2000 e 3000; à base de carbeto de silício (SiC), com posterior enxágue com água destilada. Após é realizada desengorduração com álcool isopropílico e o ataque com ácido clorídrico (HCl) em concentração não maior do que 1%, a fim de evidenciar as diferenças de tons de cinza entre o aço do arame e a camada de galvanização;

⁴ Este controle é realizado para evitar a alteração metalográfica da superfície da seção transversal, visto que a limitação do aumento de temperatura no corte garante a estabilidade molecular do material (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2017).

4. Faz-se a imagem ampliada com o posicionamento da peça embutida e o alinhamento focal do microscópio com a amostra a ser experimentada.

A microscopia ótica, técnica aplicada no desenvolvimento experimental proposto pela ISO 1463 (ISO, 2003), é uma técnica clássica para identificação de fases metalográficas e para visualização da camada de revestimento superficial em peças metálicas, como afirmam Zhang, Du e Zhuang (2007). Os autores ainda comentam que o principal aspecto negativo da microscopia ótica é a reduzida ampliação de imagem que se pode obter. Entretanto, tendo em vista que a demanda deste trabalho, em relação à referida técnica, foi somente mensurar graficamente a espessura da camada de revestimento galvânico, afirma-se que esta limitação não interferiu nos resultados.

A microscopia ótica foi realizada em uma tridimensional ótica, marca *Starret* e modelo AV300+, com ampliação prevista de 60 e 350 vezes, ampliação que permite a medição gráfica em *software* de desenho técnico da camada galvânica.

Para medição de corrosão real fez-se medições do depósito superficial de galvanização em dois diferentes períodos, aproximadamente distantes em 2 anos (tempo de elaboração deste trabalho), sendo estas informações apresentadas no item 4.3. Essas medições foram necessárias porque para se estabelecer uma taxa de corrosão real a perda do depósito e o tempo relativo a essa perda são informações fundamentais.

O cálculo realizado para a determinação do depósito superficial (g/m^2) a partir da área de galvanização (mm^2) medida na seção transversal de cada amostra em que se realizou a imagem ampliada é explicitado na Equação 29:

$$D = A_{st} \times \gamma_{esp_gal} \times (2 \pi r)^{-1} \quad \text{Equação 29}$$

em que:

D = depósito de galvanização (g/m^2);

A_{st} = área da camada de galvanização em seção transversal do fio (m^2);

γ_{esp} = massa específica do material de galvanização (g/m^3), nesse caso 6904500 g/m^3 ;

r = raio da seção transversal do fio (m).

Esta taxa de corrosão real possibilitou a avaliação do modelo de regressão, destacada no item 3.1 da metodologia deste trabalho. Para a modelagem, realizou-se ensaios eletroquímicos em ambientes simulados em solução química. As características dos ensaios e dos ambientes simulados é apresentada na sequência.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados e as análises de resultados dos ensaios eletroquímicos realizados em ambientes simulados para elaboração do modelo de previsão de taxa de corrosão, o modelo de regressão e os indicadores estatísticos do processo, os resultados de corrosão nos ambientes reais e a consequente verificação do modelo frente aos dados reais de campo.

4.1 ANÁLISE DAS VARIÁVEIS DE CONTROLE EM AMBIENTES SIMULADOS

Como já referido no capítulo 03, as principais variáveis de resposta dos ensaios eletroquímicos realizados correspondem às curvas de Tafel e à resistência de polarização linear (RPL), que são utilizadas como dados de entrada para a determinação da taxa de corrosão, que é a variável de resposta apresentada e analisada como resultado.

Neste item faz-se uma avaliação combinada das três variáveis de controle para os ensaios eletroquímicos e sua influência no potencial de corrosão (E_{corr} vs. Ag/AgCl) e na taxa de corrosão, em que são discutidas duas a duas, contemplando as três combinações possíveis. Traz-se também considerações sobre os efeitos principais na variável de resposta entre as três variáveis de controle contempladas no trabalho.

A Tabela 7 está sendo apresentada com os resultados obtidos nos ensaios de resistência de polarização e na determinação das curvas de Tafel, que, como já referido, são os resultados utilizados como informações de entrada para o cálculo da taxa de corrosão, que é mais discutida em termos de comportamento fenomenológico.

Tabela 7: resultados de inclinações de Tafel, Constante de Stern-Geary e Resistência de Polarização Linear (RPL) para todos os ambientes simulados.

n	Ambientes Simulados			Tafel e Stern-Geary			RPL (Ω)
	T ($^{\circ}\text{C}$)	Na ₂ SO ₃ (g/l)	NaCl (%)	β_a	β_c	B	
1	40	0	0	15,36	4,84	1,60	8038
2	40	0,5	0	8,80	9,38	1,97	16611
3	40	1	0	12,45	12,53	2,72	10300
4	40	1,5	0	22,80	19,17	4,53	9926
5	40	0	1	0,82	114,86	0,35	923
6	40	0,5	1	10,85	16,30	2,83	3496
7	40	1	1	9,92	18,80	2,82	2537

n	Ambientes Simulados			Tafel e Stern-Geary			RPL (Ω)
	T ($^{\circ}\text{C}$)	Na ₂ SO ₃ (g/l)	NaCl (%)	β_a	β_c	B	
8	40	1,5	1	9,24	12,07	2,28	1756
9	40	0	2	59,35	2,46	1,03	691
10	40	0,5	2	7,67	12,47	2,06	1188
11	40	1	2	10,45	13,10	2,53	888
12	40	1,5	2	11,40	11,70	2,51	761
13	40	0	3	124,53	0,97	0,42	281
14	40	0,5	3	14,43	13,95	3,08	824
15	40	1	3	10,20	11,30	2,33	702
16	40	1,5	3	10,86	14,50	2,70	623
17	30	0	0	11,94	2,78	0,98	13200
18	30	0,5	0	11,40	37,80	3,81	32864
19	30	1	0	15,34	5,48	1,76	8474
20	30	1,5	0	9,14	6,76	1,69	5872
21	30	0	1	87,77	0,93	0,40	1357
22	30	0,5	1	14,30	8,93	2,39	10234
23	30	1	1	15,40	9,26	2,51	3651
24	30	1,5	1	13,03	9,55	2,40	3220
25	30	0	2	79,68	1,48	0,63	1012
26	30	0,5	2	15,64	8,13	2,32	10358
27	30	1	2	18,97	6,12	2,01	3201
28	30	1,5	2	14,48	7,06	2,06	2129
29	30	0	3	99,32	1,63	0,70	852
30	30	0,5	3	17,08	7,37	2,24	8353
31	30	1	3	15,40	11,96	2,93	3150
32	30	1,5	3	12,98	9,47	2,38	2166
33	20	0	0	26,96	2,98	1,16	19083
34	20	0,5	0	9,58	11,64	2,28	17744
35	20	1	0	12,84	15,87	3,09	11830
36	20	1,5	0	25,70	11,57	3,47	7812
37	20	0	1	87,80	2,09	0,89	2449
38	20	0,5	1	16,84	8,41	2,44	17552
39	20	1	1	12,88	10,10	2,46	4933
40	20	1,5	1	5,68	20,60	1,94	3691
41	20	0	2	139,96	2,27	0,97	2270
42	20	0,5	2	15,44	7,37	2,17	14163
43	20	1	2	14,48	9,46	2,49	4754
44	20	1,5	2	15,35	8,73	2,42	3397
45	20	0	3	169,41	1,89	0,81	1496
46	20	0,5	3	16,98	9,54	2,66	15430
47	20	1	3	15,76	11,45	2,88	4033
48	20	1,5	3	16,03	9,71	2,63	3349
49	10	0	0	22,80	4,30	1,57	24988
50	10	0,5	0	12,32	12,80	2,73	35949
51	10	1	0	12,60	15,57	3,03	18650
52	10	1,5	0	11,85	9,44	2,28	7975
53	10	0	1	38,37	2,89	1,17	3876
54	10	0,5	1	17,23	7,94	2,36	26034

n	Ambientes Simulados			Tafel e Stern-Geary			RPL (Ω)
	T ($^{\circ}\text{C}$)	Na_2SO_3 (g/l)	NaCl (%)	β_a	β_c	B	
55	10	1	1	14,46	8,50	2,33	15154
56	10	1,5	1	14,13	9,54	2,48	7982
57	10	0	2	75,75	2,06	0,87	2789
58	10	0,5	2	17,83	8,49	2,50	21182
59	10	1	2	15,88	8,27	2,36	10147
60	10	1,5	2	14,48	8,64	2,35	6523
61	10	0	3	68,48	2,47	1,04	2257
62	10	0,5	3	17,93	8,13	2,43	12741
63	10	1	3	18,00	8,09	2,43	9199
64	10	1,5	3	16,08	11,39	2,90	5756
65	0	0	0	6,76	5,28	1,29	28852
66	0	0,5	0	6,35	16,13	1,98	35093
67	0	1	0	9,58	10,60	2,19	20122
68	0	1,5	0	9,46	15,33	2,54	21734
69	0	0	1	71,42	0,53	0,23	5142
70	0	0,5	1	7,16	8,62	1,70	21234
71	0	1	1	13,93	7,65	2,15	15635
72	0	1,5	1	14,32	10,67	2,66	15604
73	0	0	2	42,89	3,70	1,48	4948
74	0	0,5	2	7,73	8,82	1,79	12646
75	0	1	2	12,25	9,80	2,37	11420
76	0	1,5	2	12,88	8,65	2,25	11291
77	0	0	3	47,00	3,90	1,57	3564
78	0	0,5	3	18,97	8,27	2,50	15115
79	0	1	3	16,36	10,36	2,76	11720
80	0	1,5	3	15,90	8,87	2,48	10363

Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.1 Variação da Temperatura e Cloretos

A variação do potencial de corrosão (E_{corr}) diante da variação de temperatura e da concentração de cloretos (NaCl) nos ambientes simulados está sendo apresentada na Figura 24, em que são mostrados também os valores de dois desvios-padrão (2σ)⁵, tanto adicionados quanto subtraídos ao valor médio dos resultados obtidos em triplicata. É importante salientar que para todos esses dados mostrados a concentração de sulfito de sódio (Na_2SO_3) é de 0 g/l, ou seja, a variação de Na_2SO_3 não é considerada.

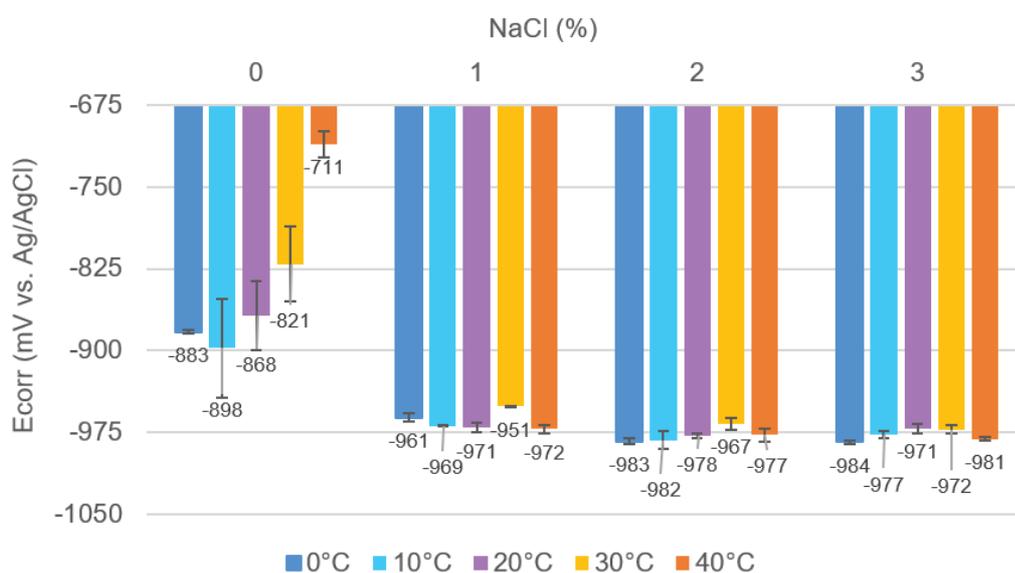
⁵ Em uma distribuição de dados estatísticos é possível observar que os resultados de uma determinada variável de resposta em uma amostra representativa são contemplados em 95,4% das vezes pelo intervalo entre o valor médio somado e o valor médio subtraído de dois desvios-padrão (2σ).

Nota-se que existe uma tendência de os valores de potencial de corrosão serem majorados em termos absolutos quando a concentração de NaCl passa de 0% a 1%, notadamente com o aumento da temperatura para 40°C, entretanto, essa mesma tendência de aumento não é verificada com o incremento de NaCl até a concentração de 3%, mesmo com a variação de temperatura. Existe, portanto, um direcionamento para uma condição de estabilidade termodinâmica com o acréscimo de NaCl. É fundamental acentuar aqui que isso não significa que os mecanismos cinéticos do processo corrosivo se comportem da mesma maneira.

Esse referido comportamento mais estável pode estar associado ao fato de que a medição de potencial de corrosão (E_{corr}) reflete comportamentos distribuídos mais homogeneamente na superfície do metal exposto (BARD; FAULKNER, 2001; JONES, 1996; ROBERGE, 2000), o que tende a não ocorrer em soluções com NaCl. Isso é dado porque os íons cloreto tendem a acumular-se em uma determinada posição da superfície e o processo de liberação de energia é pontual, ainda que o ensaio o represente na integralidade da amostra.

É possível apontar também que sem NaCl o sistema apresentou-se mais variável nos ensaios em triplicata, haja vista os maiores valores de desvio-padrão (σ) identificados nestes dados, quando comparados com os resultados para as soluções simuladas com alguma concentração de NaCl.

Figura 24: variação do potencial de corrosão (E_{corr}) em função da variação combinada da temperatura e da concentração de cloretos para as soluções simuladas.



* A barra de erros corresponde ao valor de dois desvios-padrão (2σ).

Fonte: elaborado pelo autor.

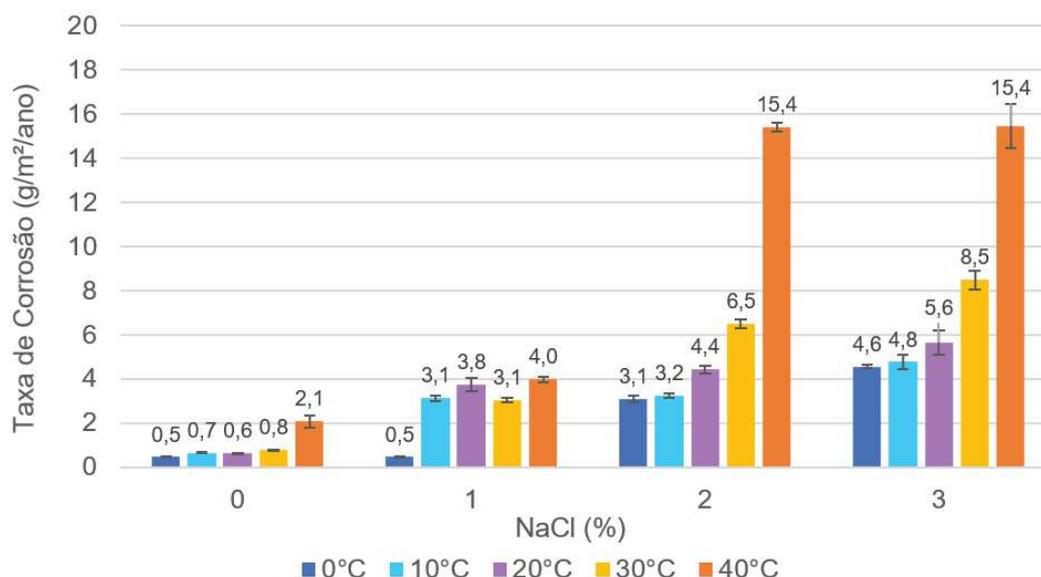
Com valores de potencial de corrosão menos eletronegativos para temperaturas de 30°C e 40°C quando se avalia os resultados com 0% de NaCl, diz-se que os sistemas representados por estes dados são mais estáveis em termos termodinâmicos, ou seja, mostram-se com uma menor propensão a condições corrosivas. Para entre as temperaturas de 0°C a 20°C não é possível dizer que exista uma tendência significativa de variação do potencial de corrosão neste cenário sem NaCl ou Na₂SO₃, ainda que apresentarem resultados mais eletronegativos do que, principalmente, 40°C, em média 22% maiores em termos absolutos.

A Figura 25 traz os resultados dos mecanismos cinéticos envolvidos nos mesmos cenários simulados, já na forma de taxa de corrosão. Nota-se que o comportamento identificado não corresponde ao apresentado nos resultados de potencial de corrosão, o que já era esperado, visto que as condições termodinâmicas dos sistemas não configuram o processo de troca de íons e elétrons e não representam a velocidade que a corrosão ocorre.

Ao analisar os resultados das variáveis de resposta diretas apresentados na Tabela 7, relacionadas aos mecanismos cinéticos, nota-se que as taxas de reações anódicas, representadas pelos valores de constantes de Stern-Geary (β_a e β_c), tendem a aumentar com a incorporação de cloretos e de temperatura, fenômeno que provavelmente acontece em função da elevação da densidade de corrente na oxidação de uma célula eletroquímica. Ou seja, a gradual incorporação de cloretos e temperatura expõe o aço a maiores níveis de oxidação. Esse tipo de comportamento fenomenológico não pode ser verificado nos dados de potencial de corrosão.

Vê-se em uma primeira análise dos dados ilustrados no gráfico de barras que o incremento de NaCl interfere mais significativamente no comportamento corrosivo com a evolução da temperatura nos sistemas simulados, visto que de forma geral, quanto maior a temperatura, maior a taxa de corrosão, notadamente nas concentrações de 2% e 3% de NaCl. Em outras palavras, a temperatura já influencia significativamente na corrosão isoladamente, mas é ainda mais significativa com o aumento na concentração de NaCl. Isso provavelmente está associado a maior solubilidade dos agentes agressivos e dos óxidos gerados no processo corrosivo para temperaturas mais elevadas. (LEBOZEC; JÖNSSON; THIERRY, 2004).

Figura 25: variação da taxa de corrosão em função da variação combinada da temperatura e da concentração de cloretos para as soluções simuladas.



* A barra de erros corresponde ao valor de dois desvios-padrão (2σ).

Fonte: elaborado pelo autor.

Contempla-se que na temperatura de 0°C a inserção de 1% de concentração de cloretos não interfere nos processos cinéticos de corrosão, com uma taxa de 0,5 g/m²/ano, ainda que sob a perspectiva termodinâmica a comparação entre estes sistemas tenha se apresentado com aproximadamente 10% de alteração, como visto na Figura 24.

Para 1% de NaCl o avanço da temperatura após os 10°C não tem uma ação perceptível, sobretudo se analisados os valores de desvios-padrão, mas entre 0°C e 10°C existe uma diferença significativa. Já para 2% e 3% de NaCl os resultados de taxa de corrosão foram muito semelhantes para 0°C, 10°C e 20°C, entretanto a partir dos 30°C percebe-se um aumento expressivo na variável de resposta, distintivamente do que foi verificado com 1% de NaCl. Nota-se que para as concentrações de 2% e 3% a alteração de temperatura de 30°C para 40°C aproximadamente duplicou a velocidade de corrosão.

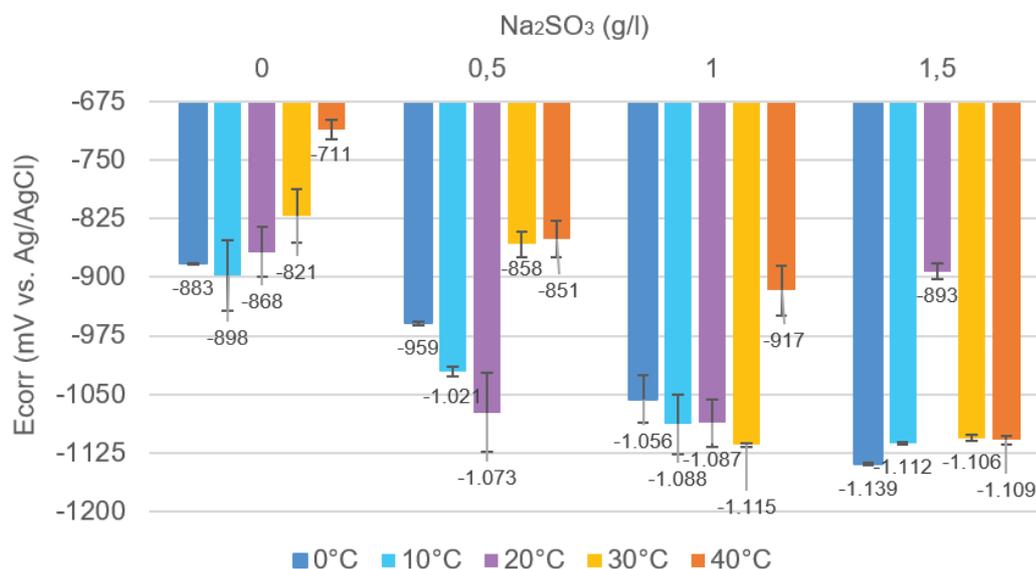
4.1.2 Variação da Temperatura e Sulfito de Sódio

A Figura 26 é um gráfico de barras em que os resultados de potencial de corrosão (E_{corr}) para os sistemas simulados com variação de temperatura e sulfito de

sódio (Na_2SO_3) são apresentados, sem a inserção de íons cloreto. Ademais são mostrados os valores correspondentes a dois desvios-padrão (2σ) para cada combinação realizada com a média de três resultados individuais, conforme já exposto. É importante lembrar que em uma distribuição estatística a média de valores individuais acrescida e subtraída de dois desvios-padrão (2σ) contempla um intervalo de dados que representa resultados individuais em 95,4% das vezes.

Diferentemente do que foi verificado para a variação de cloretos, a variação de sulfito de sódio não mostra uma tendência comportamental de estabilizar o potencial de corrosão após o primeiro nível de inserção do agente agressivo. Termodinamicamente, portanto, não é possível dizer que os sistemas em diferentes níveis de Na_2SO_3 são significativamente semelhantes entre si, como foi discutido para a variação de NaCl . Nota-se que para os níveis de temperatura de 0°C , 10°C e 40°C o incremento de sulfito de sódio gera condições corrosivas menos favoráveis sob os aspectos termodinâmicos do processo degradativo. Para 30°C os sistemas mostraram-se estáveis a partir de 1 g/l de Na_2SO_3 , e para 20°C os dados indicam que a alteração de 1 g/l para 1,5 g/l o potencial de corrosão mostra-se 21% menos eletronegativo, ou seja, menos propenso a corrosão. Esse comportamento não parece indicar um padrão para os resultados gerados e não é verificado na bibliografia por outros autores, o que indica a possibilidade de os resultados deste cenário estabelecido simuladamente não serem confiáveis.

Figura 26: variação do potencial de corrosão (E_{corr}) em função da variação combinada da temperatura e da concentração de sulfito de sódio para as soluções simuladas.



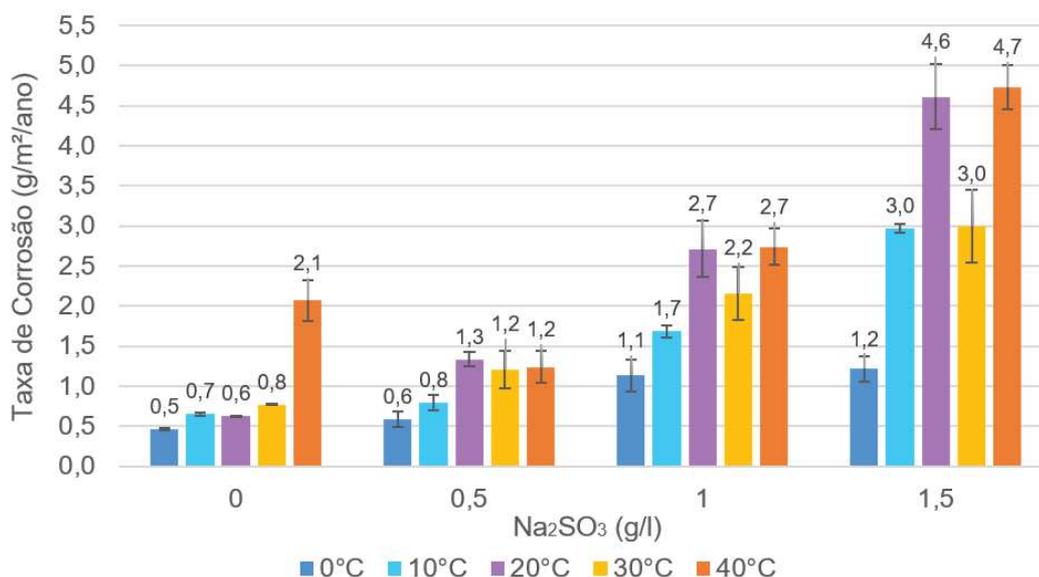
* A barra de erros corresponde ao valor de dois desvios-padrão (2σ).

Fonte: elaborado pelo autor.

Sem a adição de Na_2SO_3 percebe-se que o aumento de temperatura reduz a eletronegatividade dos sistemas, o que não parece ser verificado por outros autores, tais como Stewart, Wang e Nguyen (2011). Uma explicação que pode estar associada ao fenômeno é que, em termos termodinâmicos, o potencial de circuito aberto pode ser afetado negativamente pela nucleação heterogênea, que altera o estado de equilíbrio térmico a partir de flutuações térmicas dispersas na solução simulada. Assim, para temperaturas mais elevadas o equilíbrio térmico deve ser manter mais estável e a tendência de formação de pilhas eletroquímicas por consequência é inferior às soluções com temperaturas menores. Entretanto, como vemos nos resultados de potencial de corrosão apresentados, isso só pode ser uma explicação para os sistemas em que não foram inseridos agentes agressivos ao meio.

A Figura 27 exhibe os resultados de taxa de corrosão para os sistemas avaliados sem NaCl e com a variação combinada de temperatura e sulfito de sódio. Vê-se que o comportamento geral dos sistemas avaliados mostra uma tendência de que a taxa de corrosão seja majorada com o aumento da temperatura e de Na_2SO_3 .

Figura 27: variação da taxa de corrosão em função da variação combinada da temperatura e da concentração de sulfito de sódio para as soluções simuladas.



* A barra de erros corresponde ao valor de dois desvios-padrão (2σ).

Fonte: elaborado pelo autor.

Nota-se que para 0°C a inserção gradativa de Na₂SO₃ não parece influenciar tão significativamente na taxa de corrosão quanto para 10°C e 20°C, e para 30°C, que tendem a aumentar em uma progressão geométrica de razão 2 e 1,5, respectivamente. Para 40°C percebe-se uma redução da taxa de corrosão com a inserção de 0,5 g/l de Na₂SO₃, o que deve estar relacionado com o aumento de pH da solução simulada ao se inserir estes 0,5 g/l de sulfito de sódio, que passou de 5,58 para 9,05, conforme pode ser verificado na Tabela 7. Após 1 g/l de introdução do agente agressivo, a redução da taxa gerada pelo aumento de pH para uma condição mais equilibrada (menos ácido) é superada pelo aumento de agressividade concebido pela ampliação de concentração do agente. O que se pode dizer também que até 30°C esse aumento de pH não parece interferir na redução da taxa de corrosão com o incremento de Na₂SO₃.

Esse aumento de pH ocorre porque o sulfito de sódio reage com a água da solução preparada e libera hidróxido de sódio (NaOH), conforme Equação 30. Entretanto, como visto na revisão bibliográfica, o dióxido de enxofre (SO₂) que também é liberado na reação sim, é um dos principais fatores intervenientes do mecanismo corrosivo. Tanto é por isso que com o aumento mais expressivo de Na₂SO₃ a taxa de corrosão volta a ser acentuada, visto que a concentração de SO₂ ultrapassa um dado

valor limite que condiciona a taxa de corrosão em função do pH, que já não mais consegue regular, ainda que parcialmente, os processos de oxidação e redução da pilha eletroquímica.



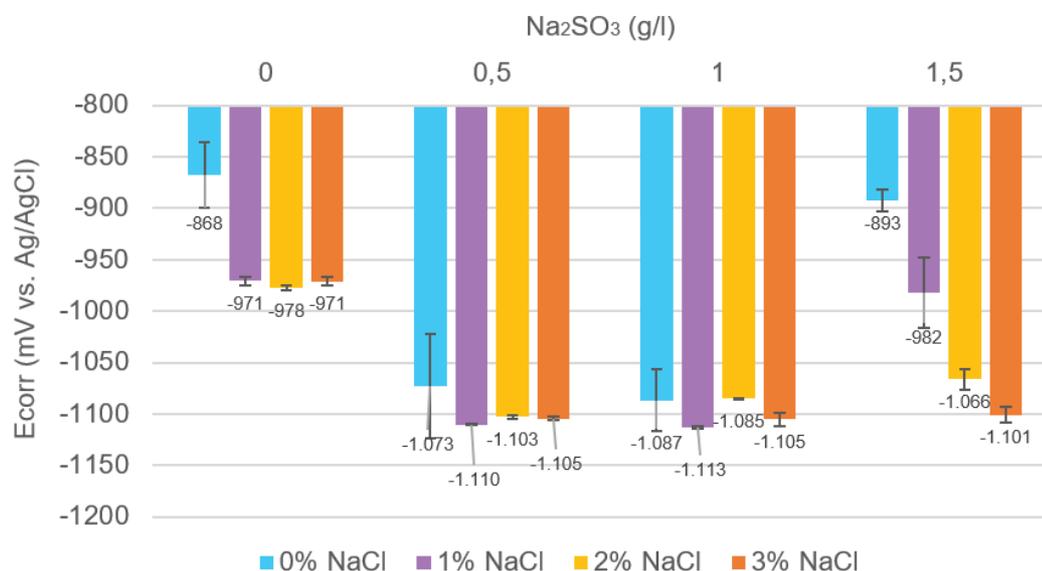
Essa redução de taxa de corrosão para a concentração de 0,5 g/l de Na_2SO_3 ocorre somente para 40°C em virtude de que, diferentemente do que ocorreu quando se avalia exclusivamente as condições termodinâmicas do sistema sem elementos agressivos, em que a nucleação parece interferir, o aumento de temperatura acelera o processo em função da maior reatividade do SO_2 com o material exposto para este nível de temperatura.

4.1.3 Variação de Cloretos e Sulfito de Sódio

A variação do potencial de corrosão (E_{corr}) em função da variação da concentração de cloretos (NaCl) e da concentração de sulfito de sódio (Na_2SO_3) nos ambientes simulados está sendo apresentada na Figura 28, em que são mostrados também os valores de dois desvios-padrão (2σ), tanto adicionados quanto subtraídos ao valor médio dos resultados obtidos em triplicata. Enfatiza-se que para todos esses dados mostrados a temperatura é de 20°C, ou seja, a variação de temperatura como variável de controle não é considerada.

É possível observar que a variação de íons cloreto perturba mais relevantemente os sistemas combinados com 1,5 g/l de Na_2SO_3 , e, como já observado nos itens anteriores, nas soluções sem Na_2SO_3 ; em termos de equilíbrio termodinâmico. Para as concentrações de 0,5 e 1,0 g/l de Na_2SO_3 a variação de NaCl não se mostra como um fator significativo para os resultados de potencial de corrosão, haja vista que os valores para os diferentes sistemas isolados se mantêm próximos uns aos outros.

Figura 28: variação do potencial de corrosão (E_{corr}) em função da variação combinada da concentração de cloretos e de sulfito de sódio para as soluções simuladas.



* A barra de erros corresponde ao valor de dois desvios-padrão (2σ).

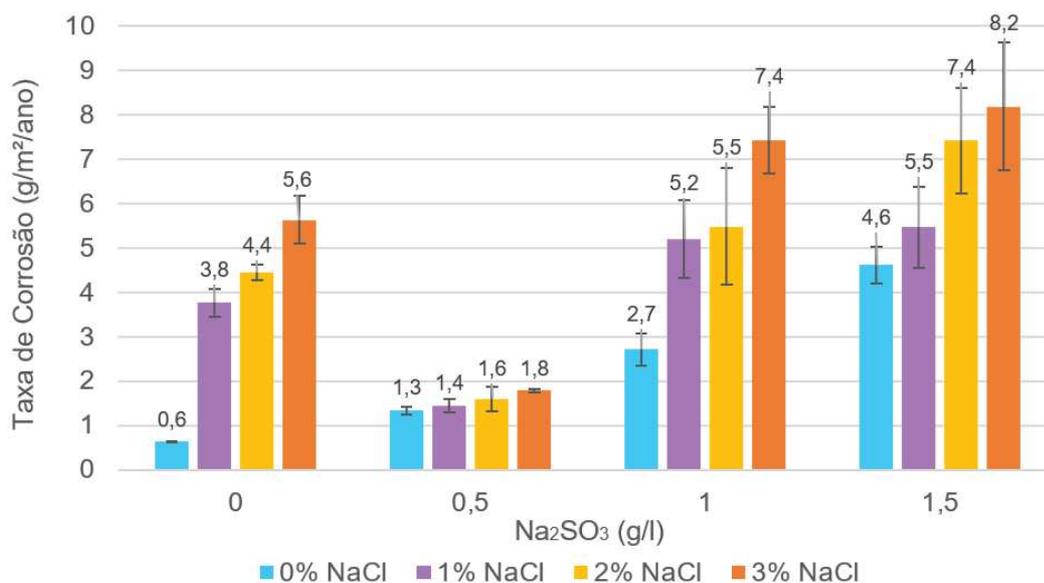
Fonte: elaborado pelo autor.

Outro aspecto a ser observado nos resultados de potencial de corrosão é que os valores de desvios-padrão para as soluções simuladas sem a adição de íons cloreto mostram-se mais expressivos, o que indica que a agressividade do meio somente com Na_2SO_3 é mais variável, e que a incorporação de Na_2SO_3 aos sistemas os estabiliza termodinamicamente, ainda que uma condição menos favorável em face aos mecanismos de corrosão.

A Figura 29 traz um gráfico de barras com os resultados de taxa de corrosão em função da variação combinada de íons cloreto (NaCl) e sulfito de sódio (Na_2SO_3) para um nível de temperatura fixo em 20°C . Em uma primeira análise repara-se que para qualquer nível de Na_2SO_3 a variação gradativa de NaCl eleva a taxa de corrosão, menos acentuadamente para a concentração de 0,5 g/l de Na_2SO_3 . Esse comportamento provavelmente deve estar associado ao já discutido sobre a redução de acidez dos sistemas simulados quando da adição do agente agressivo até um dado limite de concentração, que deve ser entre 0,5 e 1,0 g/l. É também por isso que para todas as concentrações de NaCl nos sistemas com 0,5 g/l de Na_2SO_3 , quando comparadas ao mesmo nível de NaCl para 0 g/l de Na_2SO_3 , a resposta em taxa de corrosão evidenciou-se com valores mais reduzidos.

Essa referida redução da taxa de corrosão não é estendida para os demais grupos de combinação porque, como visto, a partir de um dado limite o pH deixa de ser o fator regulador e o SO₂ associado ao NaCl intercedem no processo de corrosão do material exposto.

Figura 29: variação da taxa de corrosão em função da variação combinada da concentração de cloretos e de sulfito de sódio para as soluções simuladas.



* A barra de erros corresponde ao valor de dois desvios-padrão (2σ).

Fonte: elaborado pelo autor.

Ao se considerar os dados apresentados no gráfico e os valores de Stern-Geary e resistência de polarização linear da Tabela 7, é possível verificar que apesar de a taxa de corrosão aumentar para qualquer nível de NaCl (exceto de 0%) a partir da concentração de 0,5 g/l de Na₂SO₃, não é exclusivamente o lado de oxidação da célula eletroquímica que apresenta evolução na taxa de reação. Isolando um nível de NaCl a ser avaliado, por exemplo 3%, se vê que os valores para as constantes são muito semelhantes, o que mostra que a taxa de corrosão foi elevada em função da redução da resistência de polarização linear. Ou seja, após o início da corrosão nos sistemas simulados as reações se deram aproximadamente na mesma velocidade, o que de fato se alterou foi o momento do princípio da formação da célula eletroquímica.

O que pode explicar esse tipo de desproporção fenomenológica entre os mecanismos anteriores a origem das reações de corrosão e após essa referida origem é que o gradiente de concentração iônica na interface entre o eletrodo e o eletrólito é

significativamente diferente conforme o incremento gradual de NaCl (BARD; FAULKNER, 2001; BOCKRIS; REDDY, 1998), mas após iniciados os processos corrosivos, este gradiente para a concentração de 1% de NaCl já sustenta a cinética da corrosão. Desta forma, a corrosão começa em diferentes períodos para os diferentes sistemas.

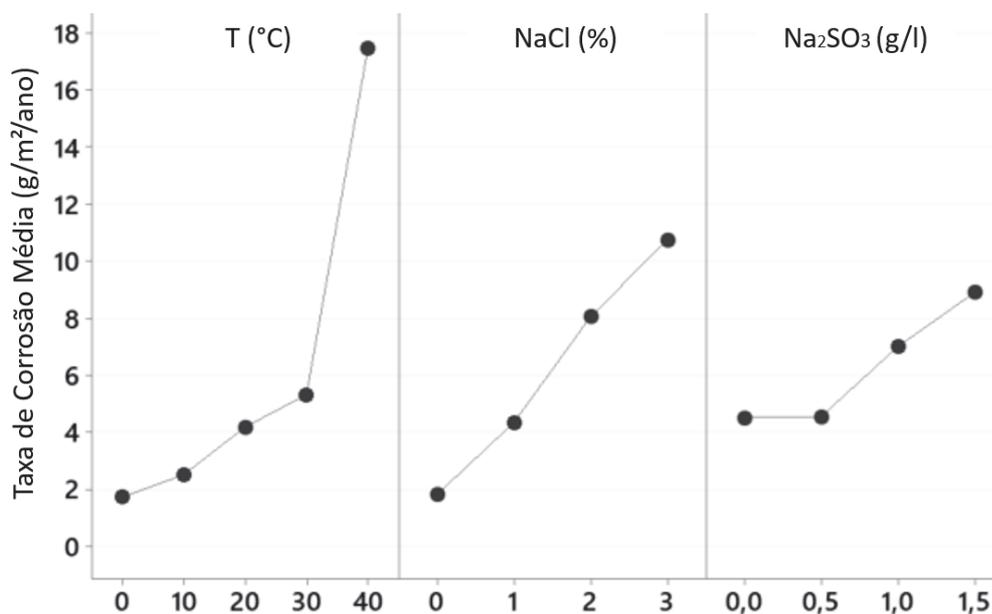
4.1.4 Efeitos Principais das Variáveis de Controle

A fim de verificar os efeitos isolados das variáveis de controle na taxa de corrosão, estão sendo apresentados os gráficos da Figura 30, em que a temperatura, a concentração de cloretos (NaCl) e a concentração de sulfito de sódio (Na_2SO_3) são mostradas desmembradas entre si, com o valor médio de taxa de corrosão considerando todos os cenários simulados avaliados.

Em função do que pode ser avaliado, fica claro que a temperatura é a variável de controle estudada que mais controla o comportamento dos sistemas frente a taxa de corrosão, subseqüentemente a concentração de NaCl e Na_2SO_3 , respectivamente. Contudo, é conveniente reparar que até os 30°C a temperatura não assinala essa tendência de ser a variável mais significativa, visto que o comportamento se aproxima da variação de Na_2SO_3 , ainda que em outros níveis de taxa de corrosão. Com a inserção do nível de 40°C , o comportamento da temperatura frente a taxa de corrosão se aproxima de uma exponencial, como pode ser visualizado.

A concentração de NaCl mostra-se linear ascendente, na medida em que a taxa de corrosão cresce linearmente com o aumento de NaCl. Já para a concentração de Na_2SO_3 a reação não evidencia-se apenas linear, mas com dois segmentos lineares: um até 0,5 g/l, com praticamente nenhuma influência na taxa de corrosão, em conformidade com o já discutido nos resultados combinados; e outro segmento linear ascendente, que aponta uma tendência de crescimento da taxa de corrosão com o aumento da concentração do agente agressivo.

Figura 30: influência geral das variáveis de controle na taxa de corrosão média.



Fonte: elaborado pelo autor.

Ainda sobre a concentração de Na_2SO_3 , a justificativa para que a taxa de corrosão não seja majorada com a inserção de 0,5 g/l está na condição de alteração de pH da solução, conforme expressado na discussão sobre os efeitos combinados das variáveis. Já para a temperatura, o que pode estar relacionado é a entalpia do sistema, que mostra reações exotérmicas, a despeito da reduzida magnitude. (BOCKRIS; REDDY, 1998). A entalpia aumenta substancialmente com a evolução da temperatura de 30°C para 40°C , e, com os sistemas em um estado de maior energia, as reações, após iniciadas, são mais aceleradas e por consequência, a taxa de corrosão é aumentada.

Mais de cinco vezes é a ampliação da taxa de corrosão entre a condição sem NaCl e com 3% de concentração de NaCl. A alteração de zero até 1,5 g/l de Na_2SO_3 aumentou pouco mais de duas vezes a taxa de corrosão média, mostrando-se como um agente agressivo menos importante sob a perspectiva da corrosão para o material estudado. A variação de temperatura até 30°C alterou em aproximadamente três vezes a taxa de corrosão média, mas ao considerar-se a alteração até os 40°C a variação na taxa de corrosão foi de aproximadamente nove vezes. Somente de 30°C para 40°C o aumento na taxa foi de três vezes.

4.2 O MODELO DE REGRESSÃO PARA OS AMBIENTES SIMULADOS

A Equação 31 é o modelo estatístico de regressão de Poisson que representa o comportamento da taxa de corrosão frente às variáveis de controle estabelecidas neste trabalho para os ambientes simulados em laboratório. A regressão de Poisson é indicada, como visto no item 3.4, para a modelagem de variáveis que envolvam dados de contagem ou taxas, como é o caso da taxa de corrosão.

$$\alpha = e^{-1,1960 + (0,0639 T) + (0,5247 \beta) + (0,5084 \gamma)} \quad \text{Equação 31}$$

em que:

α = taxa de corrosão (g/m²/ano);

e = base do logaritmo natural ou número de Euler (e = 2.71828);

T = temperatura (°C);

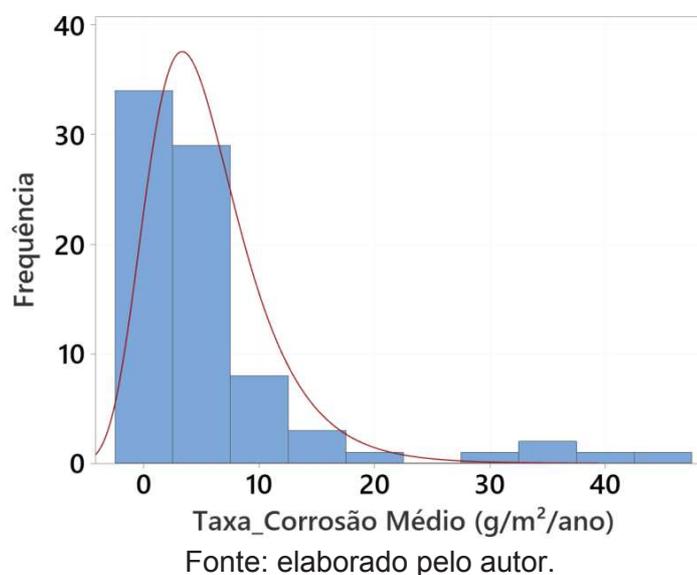
β = concentração de NaCl (%);

γ = concentração de Na₂SO₃ (g/l).

O modelo de regressão de Poisson gerado apresentou um coeficiente de determinação (R²) de 0,8383, o que mostra que o modelo explica 83,83% da variação da taxa de corrosão a partir dos termos estabelecidos no modelo. Este valor de R² mostra uma certa confiabilidade do modelo, visto que o fenômeno de corrosão atmosférica é complexo e a relação da taxa de corrosão com a temperatura e as concentrações de NaCl e Na₂SO₃ normalmente não pode ser explicada isoladamente, segundo Leygraf et al. (2016).

A forma da distribuição de probabilidades dos dados de taxa de corrosão para os ambientes simulados é dada no histograma da Figura 31, em que é possível verificar que os valores para taxa de corrosão formam uma distribuição lognormal, em que o logaritmo da variável aleatória (neste caso a taxa de corrosão) é normalmente distribuído.

Figura 31: histograma do tipo lognormal de taxa de corrosão média.



Esse comportamento distributivo de probabilidades indica a aceitabilidade do modelo de Poisson para descrição do comportamento entre as variáveis deste trabalho porque no modelo de Poisson é utilizada uma função de ligação logarítmica para relacionar a variável resposta às variáveis explicativas, que são relacionadas linearmente. É tanto pela relação linear entre as variáveis explicativas (de controle) que o modelo de Poisson se enquadra no grupo dos modelos lineares generalizados (MLG).

A Tabela 8 mostra os coeficientes do modelo e seus respectivos dados da avaliação estatística, sendo que esta avaliação se refere exclusivamente aos coeficientes e seu impacto no modelo. Ou seja, não se trata de uma avaliação estatística das variáveis em si. Os coeficientes da regressão descrevem o tamanho e a direção da relação entre as variáveis de controle e a variável de resposta. É importante destacar que todos os intervalos de confiança (IC) utilizados para a análise estatística deste trabalho são de 95% (IC=95%); em outras palavras, é possível ter 95% de certeza que o intervalo de confiança expressa o valor (dos coeficientes, por exemplo) para a população amostrada.

Tabela 8: dados estatísticos dos coeficientes do modelo de regressão de Poisson.

Termo	Coefficiente	Erro Padrão	Valor-Z	Valor-P	VIF
Constante	-1,1960	0,1780	-6,72	0,0000	-
T (°C)	0,0639	0,0039	16,00	0,0000	1
NaCl (%)	0,5247	0,0447	11,75	0,0000	1
Na ₂ SO ₃ (g/l)	0,5084	0,0822	6,19	0,0000	1

Fonte: elaborado pelo autor.

O erro padrão é um valor de estimativa de variabilidade entre o valor do coeficiente gerado pelo modelo e outros valores de coeficiente caso fossem extraídas amostras da mesma população por reiteradas vezes. Quanto mais próximo de zero o erro padrão mais precisa é a estimativa de coeficiente gerado pelo modelo. O valor limite de erro padrão normalmente considerado em avaliações estáticas de modelos de regressão de Poisson é dois, positivo ou negativo. (MONTGOMERY, 2013). Como se pode observar na tabela acima, o maior erro padrão corresponde ao valor da constante, ainda assim notadamente dentro dos limites aceitáveis estabelecidos.

Os resultados para o valor-Z, enquanto uma estatística que mede a razão entre o coeficiente e seu respectivo erro padrão, mostram que as estimativas de coeficientes do modelo são precisas suficientemente para se considerar que os termos têm efeito significativo na variável de resposta. O mesmo se pode observar com o valor-P para cada termo do modelo. O valor-Z, tanto quanto afastado de zero, e o valor-P, tanto quanto próximo de zero, e abaixo do nível de significância α (0,05 neste trabalho), indicam que é possível concluir que existe uma associação estatisticamente significativa entre o termo do modelo e a variável de resposta, neste caso a taxa de corrosão. Portanto é possível concluir que todos os termos do modelo têm efeitos significativos na taxa de corrosão.

O fator de inflação de variância (VIF) mostra quanta variância de um dado coeficiente tem sido exagerada devido às relações de multicolinearidade entre as variáveis de controle. A multicolinearidade é um problema tendo em vista que pode aumentar a variação dos coeficientes de regressão, gerando impedimento para avaliação do efeito isolado de cada uma das variáveis de controle. Como o valor de VIF corresponde a um, é possível afirmar que não existe colinearidade entre os termos do modelo.

A Tabela 9 apresenta os resultados da análise de variância para as variáveis de controle propriamente ditas, a temperatura e as concentrações de NaCl e Na₂SO₃, e não uma avaliação estatística dos coeficientes do modelo. O que se pode observar é que todas as variáveis de controle influenciam significativamente na taxa de corrosão, visto que o valor-P de cada variável é inferior ao nível de significância de 0,05.

Tabela 9: análise de variância das variáveis de controle.

Fonte	GL*	Qui-quadrado	α^{**}	Valor-P
Regressão	3	432,33	0,05	0,0000
T (°C)	1	256,11	0,05	0,0000
NaCl (%)	1	137,95	0,05	0,0000
Na ₂ SO ₃ (g/l)	1	38,27	0,05	0,0000

*GL=graus de liberdade.

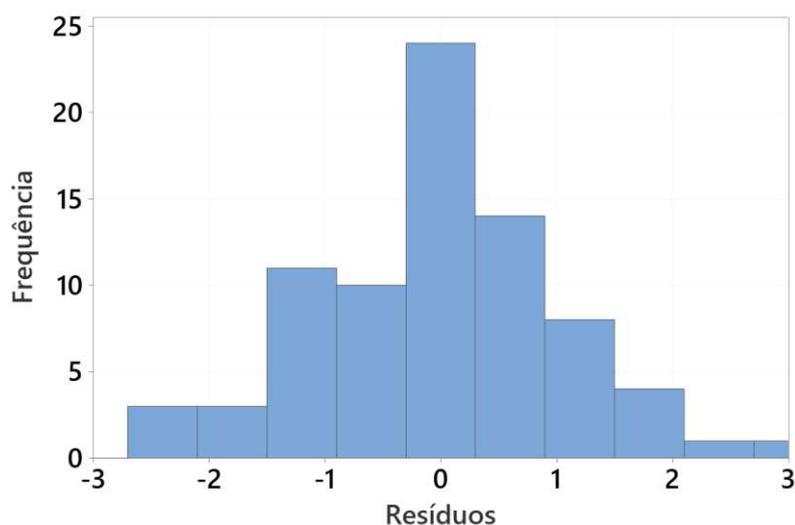
** α =nível de significância.

Fonte: elaborado pelo autor.

4.2.1 Verificação Estatística de Resíduos do Modelo

Os resíduos estatísticos correspondem a diferença entre um valor de taxa de corrosão observada no laboratório e o valor correspondente ajustado pelo modelo de regressão, não sendo explicados pelo modelo em si. A Figura 32 mostra a distribuição de probabilidades dos resíduos no formato normal, em que somente se pode concluir que não existe um padrão assimétrico na distribuição dos dados, evidenciando que o modelo atende aos pressupostos estabelecidos a partir dos dados de laboratório.

Figura 32: histograma do tipo normal dos resíduos do modelo.

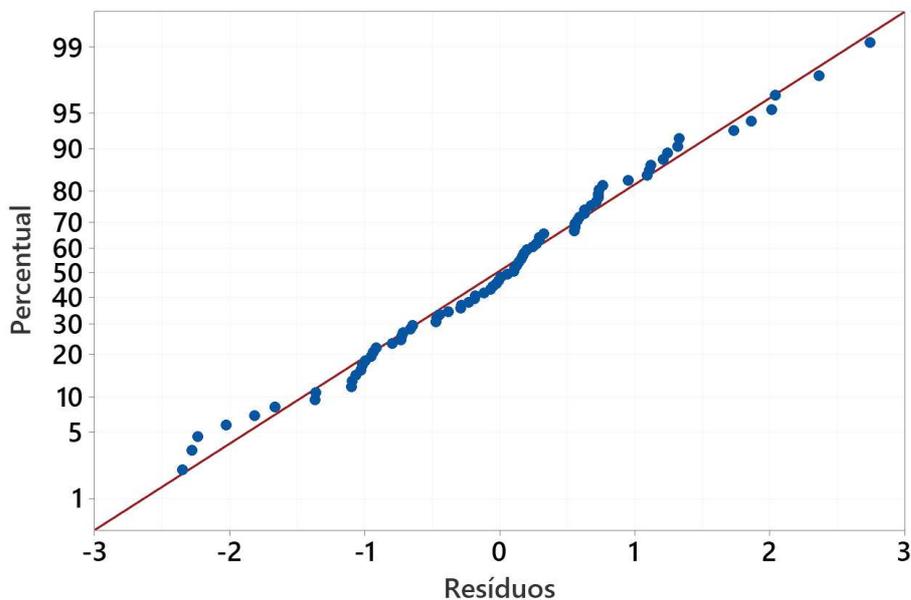


Fonte: elaborado pelo autor.

Tendo em vista que o formato do histograma somente mostra ou não algum tipo de padrão de assimetria, não se pode avaliar a normalidade integral dos resíduos a partir da distribuição de probabilidades. Para isso está sendo apresentado o gráfico de probabilidade normal dos resíduos na Figura 33. A linha em vermelho mostra o comportamento esperado dos dados quando a distribuição é normal. Portanto, como se pode ver, os resíduos não são distribuídos de maneira dissipada da linha em

vermelho, também sem algum padrão assimétrico, evidenciando, desta forma, que os resíduos do modelo não indicam alguma anomalia da regressão e estão distribuídos aleatoriamente.

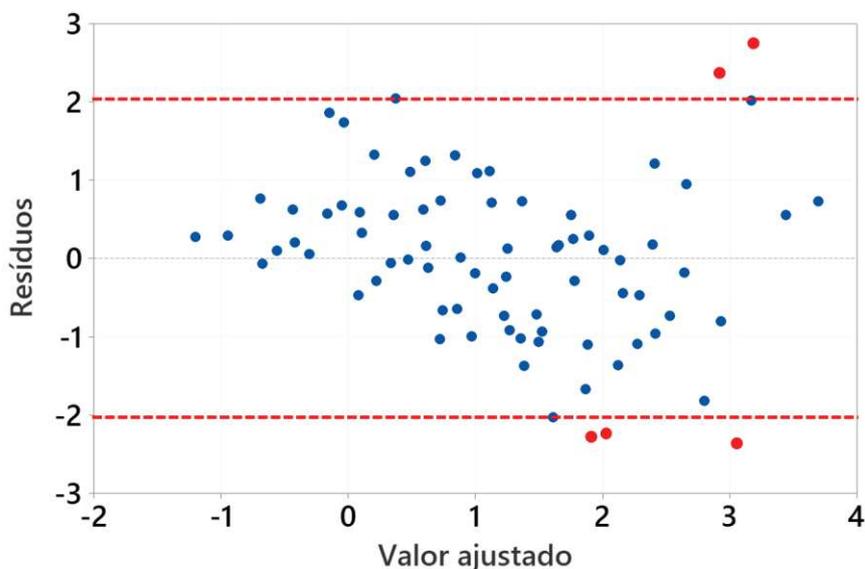
Figura 33: gráfico de probabilidade normal dos resíduos.



Fonte: elaborado pelo autor.

A aleatoriedade da distribuição dos resíduos também é verificada no gráfico da Figura 34, em que os logaritmos dos valores ajustados pelo modelo para taxa de corrosão são plotados em função dos respectivos resíduos. Nota-se que não existe um padrão de acúmulo de dados em uma determinada região do gráfico e quase a integralidade destes dados estão localizados entre +2 e -2, plotados em vermelho pontilhado, que são os limites normalmente atribuídos para a avaliação dos resíduos, segundo Montgomery (2013).

Figura 34: resíduos do modelo vs. logaritmo do valor ajustado pelo modelo.



Fonte: elaborado pelo autor.

Dos 80 pontos distribuídos cinco apresentaram um resíduo fora dos limites convencionais. A Tabela 10 mostra os níveis das variáveis de controle destes cinco pontos que apresentaram resíduos elevados. Ainda que tenham sido observados estes cinco valores anormais, o modelo não é comprometido, até mesmo porque todos os cinco valores não são significativamente acima de dois, ou abaixo de dois negativo; e representam somente 6,25% dos cenários simulados em laboratório.

Tabela 10: informações sobre os cenários simulados com resíduos elevados.

Temperatura (°C)	NaCl (%)	Na ₂ SO ₃ (g/l)	Log valor ajustado	Resíduo
40	2	1,0	2,92	2,36
40	3	0,5	3,18	2,74
30	2	0,5	2,02	-2,23
30	3	1,5	3,06	-2,35
20	3	0,5	1,91	-2,28

Fonte: elaborado pelo autor.

Vê-se que para os níveis de temperatura de 0°C e 10°C, para concentração de NaCl de 0% e 1%, e para a concentração de Na₂SO₃ de 0 g/l não foram identificados valores de resíduos acima dos limites estabelecidos, indicando que o modelo tende a representar melhor o comportamento corrosivo dos ambientes menos agressivos. Mas vale salientar que a diferença na contemplação do modelo para ambientes mais ou menos agressivos não é representativa a ponto de invalidar a aplicação da equação gerada pela regressão.

4.3 APRESENTAÇÃO DA CORROSÃO NOS AMBIENTES REAIS

As medições de corrosão nos ambientes reais foram realizadas segundo os procedimentos descritos na metodologia deste trabalho. É importante destacar mais uma vez que este segmento da pesquisa foi realizado de forma a complementar o estudo principal, que foi a modelagem estatística a partir dos ensaios realizados em ambientes simulados. Basicamente, fez-se imagens a partir da microscopia ótica em seções transversais de amostras coletadas entre 2017 e 2018, e em 2020; fez-se a medição do depósito de galvanização em cada uma das condições e determinou-se a taxa de corrosão para o período.

Para cada ambiente, dentre os quatro avaliados, estão sendo mostradas as informações de data de amostragem, período entre a primeira amostragem e a última; área em seção transversal de depósito de galvanização, que foi transformada em depósito por m²; a corrosão média para as três amostras em cada condição observada; e a taxa de corrosão.

Neste item estão sendo apresentados também os dados de parametrização referentes aos agentes agressivos do meio, que para cada ambiente foram definidos qualitativamente a partir da classificação de corrosividade atmosférica adaptada de Mikhailov, Tidblad e Kucera (2004) e ISO 9223 (2012), conforme exposta no item 2.2.2. A temperatura média adotada para cada ambiente foi obtida segundo os dados das estações meteorológicas mais próximas da rede do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET).

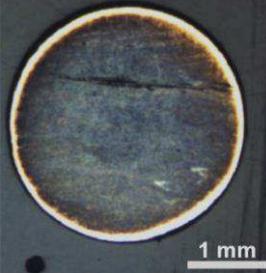
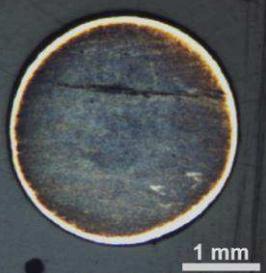
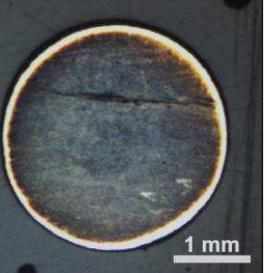
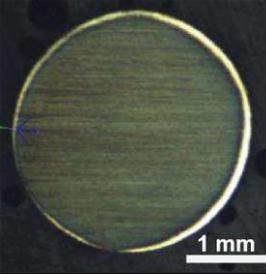
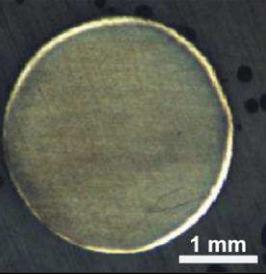
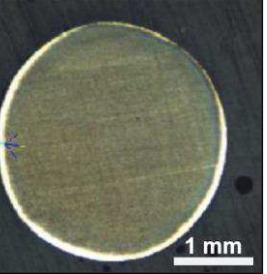
4.3.1 (A) Barreira Dinâmica na Rota do Sol (ERS-486), RS

A Tabela 11 mostra as imagens de microscopia ótica e as informações correspondentes à corrosão real para o sistema de barreira dinâmica instalado na Rota do Sol (RS). Segunda a parametrização de dados para a caracterização do ambiente e seu respectivo nível de agressividade, C2 é a classe ISO 9223 (2012), que apresenta corrosividade baixa.

A temperatura média anual para o período avaliado, que corresponde ao tempo entre a primeira amostragem e a última, novembro de 2017 e setembro de 2020 respectivamente, é de 20,9°C, segundo os dados da estação convencional de número 83948 da rede do INMET. A concentração de cloretos foi estimada em 0%, visto que

a região onde o sistema está instalado está a 33 km da costa continental. A concentração de SO_2 , que neste trabalho foi simulada em concentração de Na_2SO_3 , foi dada em 0,25 g/l, parametrizada desta forma porque a região é rural, distante de área industrial, mas próxima da rodovia. Daí a justificativa para não se considerar concentração zero.

Tabela 11: medição de corrosão real para o sistema na Rota do Sol (RS).

Classe ISO 9223 (2012)	C2			
Temperatura Média ($^{\circ}\text{C}$)	20,9			
NaCl (%)	0			
Na_2SO_3 (g/l)	0,25			
Amostras Nov/2017	(1a)	(1b)	(1c)	
				
	Área (mm^2)	0,143	0,142	0,142
	Depósito Médio (g/m^2)	104		
Amostras Set/2020	(2a)	(2b)	(2c)	
				
	Área (mm^2)	0,127	0,126	0,131
	Depósito Médio (g/m^2)	94		
Tempo (anos)	2,83			
Corrosão Média (g/m^2)	10,4			
Taxa de Corrosão Média ($\text{g}/\text{m}^2/\text{ano}$)	3,67			

Fonte: elaborado pelo autor.

Para as imagens da primeira amostragem, o depósito superficial médio de galvanização, determinado com base nas áreas medidas individualmente para cada amostra, foi de $104 \text{ g}/\text{m}^2$. 2,83 anos depois da primeira amostragem, o depósito foi de $94 \text{ g}/\text{m}^2$, indicando uma perda de aproximadamente $10 \text{ g}/\text{m}^2$ de camada de galvanização, o que corresponde a uma taxa de corrosão de $3,67 \text{ g}/\text{m}^2/\text{ano}$.

Nota-se qualitativamente que existiu uma redução da camada pelas imagens apresentadas, principalmente ao se considerar as amostras 2a e 2b, que evidenciam

uma camada menos espessa em algumas regiões da circunferência. Vê-se também que a camada não é exatamente homogênea, o que já era esperado tendo em vista que o processo de galvanização a que foram submetidos os arames componentes da tela é um processo de banho a quente (zinco fundido).

Vê-se também que, para este caso, a variação de depósito superficial entre as três imagens avaliadas, seja para a primeira amostragem ou para a segunda, é significativamente baixa, visto que para a primeira amostragem a variação de área de seção transversal do depósito é de somente $0,001 \text{ mm}^2$ entre as três amostras isoladas. Mesmo para a segunda amostragem, essa variação foi de no máximo 4%, entre as amostras 2b e 2c.

Entre as amostragens realizadas para este trabalho o resultado de taxa de corrosão pode ser considerado fisicamente plausível. Entre a data de instalação do sistema, em 2012, e a medida de depósito superficial da primeira amostragem deste trabalho, em 2017, a perda de depósito pode ser estimada em aproximadamente 46 g/m^2 , a uma taxa de $9,2 \text{ g/m}^2/\text{ano}$, se considerar que a camada de galvanização era de 150 g/m^2 na instalação do sistema, como indica a fabricante. Sabe-se, segundo Morcillo et al. (2013), que a taxa de corrosão varia em função do tempo, reduzindo exponencialmente sua intensidade conforme passam-se os anos, o que configura uma justificativa para esta variação de taxa. Entretanto, não é possível afirmar que estes valores de taxa são quantitativamente precisos em função principalmente de:

- Não foram realizadas medições de depósito de galvanização na condição de instalação da barreira dinâmica, o que impossibilita afirmar que a camada de galvanização tenha sido de 150 g/m^2 ;
- É duvidoso adotar que as amostragens realizadas nos sistemas avaliados neste trabalho são representativas da integralidade do material componente destes sistemas, visto que é coletada uma amostra de aproximadamente 15 cm por sistema e por período, em uma barreira, por exemplo a barreira da Rota do Sol, que tem aproximadamente 250 m^2 de tela.

Ainda assim é possível dizer que qualitativamente a verificação de corrosão real para o período avaliado neste trabalho pode ser considerada porque as medidas foram efetuadas em regiões muito próximas e se tem as duas medições em períodos

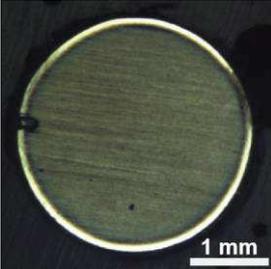
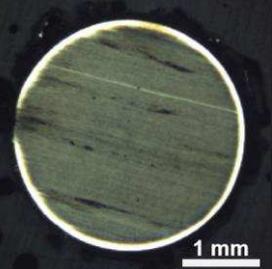
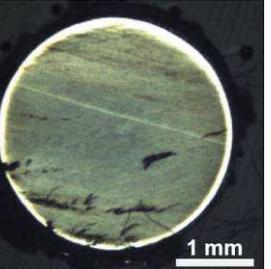
relativamente distantes para avaliar a diferença de depósito, como dito, qualitativa. A verificação das imagens também mostra esse resultado mais qualitativo.

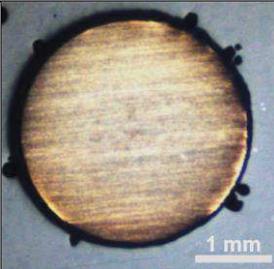
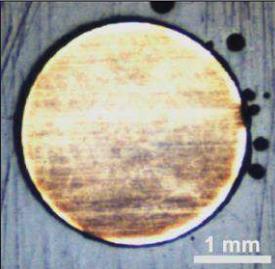
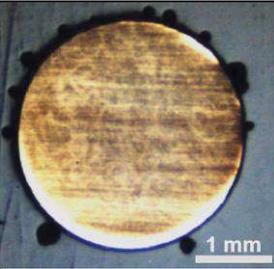
4.3.2 (B) Barreira Dinâmica no Emboque do Túnel do Pepino, RJ

Para apresentação dos dados da barreira dinâmica instalada no emboque do Túnel do Pepino (RJ) está sendo mostrada a Tabela 12. Trata-se do sistema instalado no ambiente mais agressivo dentre os avaliados, a poucos metros do mar. A classificação de agressividade segundo a ISO 9223 (2012), de acordo com a parametrização dos níveis de agentes agressivos, é C5, que corresponde ao nível de maior corrosividade.

A temperatura média da região é de 23,8°C, a partir dos dados da estação automática de numeração A652 do INMET. A concentração de Na₂SO₃ foi estabelecida em 0,75 g/l, nível intermediário na escala de concentrações consideradas neste trabalho. Isso porque, apesar de o local de instalação estar em uma região bastante urbanizada, com elevado tráfego de veículos, é uma região costeira com fluxo de ar e reduzida atividade industrial. Justamente por ser uma região costeira que a concentração de NaCl foi estimada em 2,5%, quase o nível máximo avaliado, que corresponde a aproximadamente a concentração da água do mar, 3%.

Tabela 12: medição de corrosão real para o sistema no Túnel do Pepino (RJ).

Classe ISO 9223 (2012)	C5		
Temperatura Média (°C)	23,8		
NaCl (%)	2,5		
Na ₂ SO ₃ (g/l)	0,75		
Amostras Dez/2017	(1a)	(1b)	(1c)
			
Área (mm ²)	0,122	0,129	0,140
Depósito Médio (g/m ²)	95		
Amostras Jul/2020	(2a)	(2b)	(2c)

			
Área (mm ²)	0,014	0,116	0,115
Depósito Médio (g/m ²)	60		
Tempo (anos)	2,58		
Corrosão Média (g/m ²)	35,7		
Taxa de Corrosão Média (g/m ² /ano)	13,84		

Fonte: elaborado pelo autor.

O depósito de galvanização na primeira amostragem realizada, definido a partir das três amostras (1a, 1b e 1c), foi de 95 g/m². Depois de 2,58 anos, período entre as amostragens, a camada medida foi de 60 g/m², o que significa que a taxa de corrosão verificada para este sistema instalado foi de 13,84 g/m²/ano. O valor mostra-se quase quatro vezes superior a taxa de corrosão para o sistema instalado na Rota do Sol (RS). O valor é coerente, haja vista que o nível de agressividade é significativamente superior, principalmente em função da concentração de NaCl.

Pelas imagens de microscopia ótica das seções transversais das amostras já se pode observar que há uma expressiva redução do depósito de galvanização. Nota-se que na imagem 2a a camada de galvanização já quase foi removida integralmente, restando algumas microrregiões de material de proteção superficial. Aqui é importante destacar que ainda que a camada de proteção tenha sido quase integralmente removida pela corrosão, isso não significa que todo o sistema esteja comprometido, visto que, como já descrito na análise de corrosão real do sistema da Rota do Sol, não se pode adotar que a amostragem realizada é representativa o suficiente pra tal conclusão.

Mais uma vez, qualitativamente é concebível observar que existiu uma redução bastante expressiva da camada de galvanização para todas as três amostras. Entretanto, é importante salientar que não se pode concluir que o valor de taxa de corrosão verificado para este ambiente é verdadeiro ou não, em função do que já foi referido na apresentação dos dados para a barreira dinâmica na Rota do Sol (RS), e, além disso, porque se pode perceber que há uma variação bastante expressiva de depósito de galvanização mesmo quando são consideradas as amostras de um

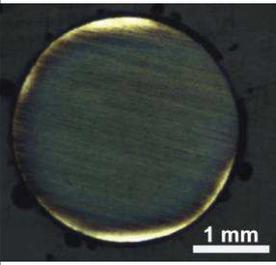
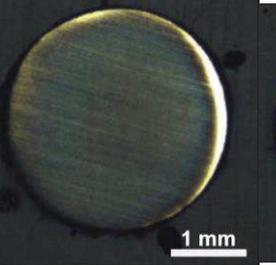
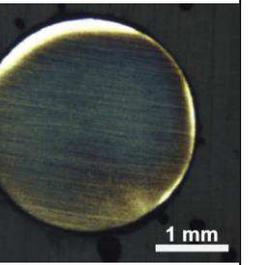
mesmo período de amostragem. Vê-se que para a amostragem de junho de 2020 a diferença entre as áreas de seção transversal para as amostras 2a e 2c é de 8,25 vezes. Ao se retirar o valor da amostra 2a, por exemplo, a taxa de corrosão que seria determinada seria de 4,26 g/m²/ano, e não os 13,84 g/m²/ano. O que se pode dizer, portanto, é que provavelmente existiu uma redução da camada de proteção, mas se pode dizer quanto.

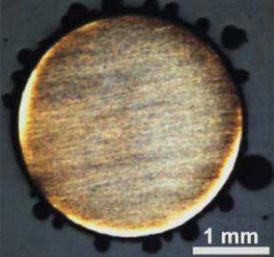
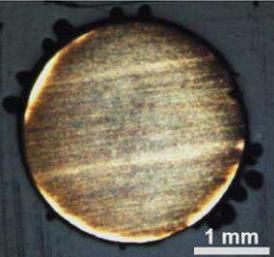
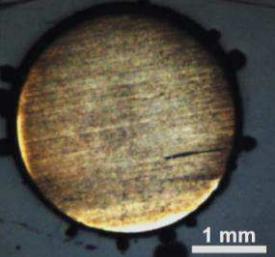
4.3.3 (C) Barreira Dinâmica no Morro Pavão-Pavãozinho, RJ

Para a barreira dinâmica instalada no Morro Pavão-Pavãozinho está sendo apresentada a Tabela 13 com as informações de caracterização de agressividade e resultados de verificação da corrosão real. A classe de agressividade segundo a ISO 9223 (2012) é C4, em que se apresenta um nível abaixo do máximo, mas considerada uma zona de corrosividade alta.

A temperatura média considerada para o local é de 23,8°C, dados estes coletados da estação automática do INMET de código A652. A concentração de NaCl estimada para este sistema instalado é de 1,5%, nível intermediário para a escala adotada entre 0% e 3%. Esse nível foi estabelecido porque a região está relativamente distante da costa, mas tem incidência de névoa salina em algum grau, visto que a barreira está instalada a aproximadamente apenas 550 metros da praia. A concentração de Na₂SO₃ é de 1 g/l, tendo em vista que a região é bastante urbanizada em todas as direções.

Tabela 13: medição de corrosão real para o sistema no Morro Pavão-Pavãozinho (RJ).

Classe ISO 9223 (2012)	C4		
Temperatura Média (°C)	23,8		
NaCl (%)	1,5		
Na ₂ SO ₃ (g/l)	1		
Amostras Jul/2018	(1a)	(1b)	(1c)
			
Área (mm ²)	0,068	0,069	0,082
Depósito Médio (g/m ²)	53		

	(2a)	(2b)	(2c)
Amostras Jul/2020			
Área (mm ²)	0,055	0,050	0,029
Depósito Médio (g/m ²)	33		
Tempo (anos)	2		
Corrosão Média (g/m ²)	20,6		
Taxa de Corrosão Média (g/m ² /ano)	10,29		

Fonte: elaborado pelo autor.

Pelas três imagens de microscopia ótica da primeira amostragem nota-se que a camada de galvanização já estava em condições de corrosão ativa, em que foi verificado um depósito médio de 53 g/m²/ano. Ou seja, quase 100 g/m² de depósito já haviam sido corroídas em um período de 8 anos, o que expressaria uma taxa de 12,5 g/m²/ano. Mas é importante ver que existem condições de complexidade de amostragem e fatores intervenientes não medidos durante estes 8 anos que impossibilitam a análise assertiva dos fatos, como já discutido. A medição de depósito para a segunda amostragem mostra uma camada de galvanização de 33 g/m², o que retorna uma taxa de corrosão de 10,29 g/m²/ano. O valor é adequado fisicamente, tendo em vista que é quase três vezes maior que o valor observado para a Rota do Sol (RS) e 25% inferior ao verificado no Túnel do pepino (RJ), que tem uma parametrização indicativa de maior agressividade do meio.

Mais uma vez é impreterível que sejam observadas as imprecisões metodológicas já comentadas nos outros ambientes reais avaliados. Nota-se que, em forma de exercício, ao se retirar o valor de depósito superficial registrado na imagem 2c, a taxa de corrosão medida seria de 7,43 g/m²/ano, 27% menor do que a taxa medida com todas as amostras. Isso novamente mostra que existe uma variabilidade bastante significativa entre os valores observados, mesmo para a amostragem de um único período.

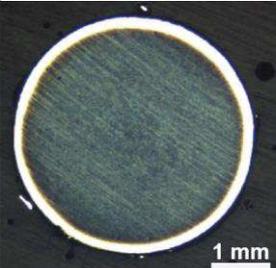
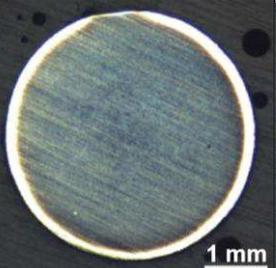
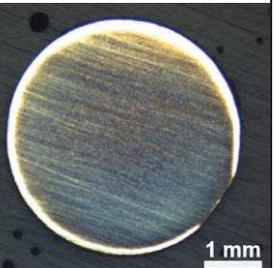
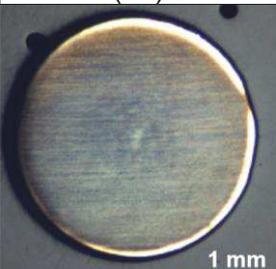
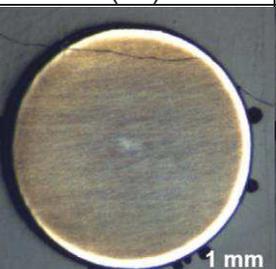
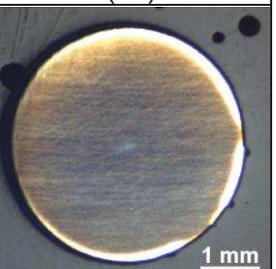
Diante disso é que se afirma que não é possível dizer que a magnitude da taxa de corrosão verificada está correta, somente que provavelmente existiu uma dada corrosão.

4.3.4 (D) Faceamento Flexível na Mina de Águas Claras, MG

Para o sistema de faceamento flexível na Mina de Águas Claras (MAC), em Nova Lima (MG), está sendo apresentada a Tabela 14 com as informações parametrizadas de nível de agressividade do meio e resultados de corrosão real. A classificação definida segundo a ISO 9223 (2012) para a região onde está instalado o sistema é C3, com corrosividade média.

Não está sendo considerada uma concentração de NaCl, visto que a região não se insere em um contexto de costa continental. Em contrapartida, a concentração de Na₂SO₃ foi definida em 0,75 g/l, porque trata-se de uma zona industrial de mineração. 0,75 g/l é um valor intermediário para os níveis estudados, que variam de 0 g/l à 1,5 g/l. A temperatura média para o período de estudo é de 21,9°C, segundo os dados da estação meteorológica automática do INMET de numeração F501.

Tabela 14: medição de corrosão real para o sistema na Mina de Águas Claras (MG).

Classe ISO 9223 (2012)	C3		
Temperatura Média (°C)	21,9		
NaCl (%)	0		
Na ₂ SO ₃ (g/l)	0,75		
Amostras Out/2017	(1a)	(1b)	(1c)
			
	0,082	0,069	0,065
	53		
Amostras Set/2020	(2a)	(2b)	(2c)
			
	0,031	0,053	0,044
	31		
Tempo (anos)	2,91		
Corrosão Média (g/m ²)	21,5		
Taxa de Corrosão Média (g/m ² /ano)	7,39		

Fonte: elaborado pelo autor.

A taxa de corrosão verificada para o período entre as amostragens realizadas foi de 7,39 g/m²/ano, dado em função da diferença de depósito superficial de galvanização de 21,5 g/m². O referido depósito na condição inicial de medição foi de 53 g/m², que após 2,91 anos se reduziu para 31 g/m². Pelas imagens de microscopia ótica já se pode ver que existiu uma determinada redução de espessura da camada de proteção superficial, notadamente para a amostra 2a.

Relativamente aos outros valores de taxa de corrosão observadas para os outros sistemas, o valor se mostra coerente, dadas as classes de agressividade parametrizadas. Entretanto, a precisão da taxa de corrosão medida deve ser novamente contestada, haja vista as complexidades e adversidades metodológicas verificadas para a determinação da taxa de corrosão real, conforme já discutido. É nesse contexto que está sendo afirmado que os valores parecem ser coerentes qualitativamente, mas quantitativamente não devem ser utilizados para estabelecer conclusões quanto a durabilidade dos fios componentes das telas, muito menos do sistema como um todo.

4.4 AVALIAÇÃO DO MODELO PARA AMBIENTES SIMULADOS FRENTE AOS DADOS REAIS

O modelo de regressão foi estabelecido a partir do comportamento eletroquímico de corrosão dos diferentes sistemas simulados em laboratório com diferentes níveis de agressividade, conforme já discutido. Os dados de corrosão apresentados no item 4.3 indicam a perda de depósito da camada de galvanização durante o período considerado para cada um dos quatro sistemas instalados avaliados, e, por consequência, a taxa de corrosão para o período. Diante do exposto, neste item está sendo realizada uma avaliação comparativa entre os dados reais e a taxa de corrosão respondida pelo modelo de regressão para os níveis de agressividade parametrizados para os ambientes reais.

A Tabela 15 apresenta as informações de classificação de agressividade dos ambientes a partir da parametrização de informações disponíveis pela ISO 9223 (2012), com os níveis de cada variável de controle empregada na modelagem de regressão aplicada aos resultados de laboratório. Estes valores aplicados aos níveis já foram apresentados no item 4.3 deste trabalho. Além disso, a Tabela 15 mostra os resultados reais identificados para a taxa de corrosão e o valor gerado pelo modelo

de regressão. Junto está sendo evidenciado um percentual em que a taxa de corrosão do modelo corresponde a taxa real.

Vê-se que para todos os ambientes a taxa de corrosão do modelo se apresentou significativamente inferior, sendo na Mina de Águas Claras (MG) a diferença mais representativa, em que a taxa de corrosão do modelo corresponde a somente 24% da taxa verificada na avaliação de corrosão real.

Tabela 15: comparação dos resultados do modelo frente aos resultados reais.

Ambiente	Classificação Parametrizada ISO 9223 (2012)	Temperatura (°C)	NaCl (%)	Na ₂ SO ₃ (g/l)	Taxa de Corrosão Real (g/m ² /ano)	Taxa de Corrosão Modelo (g/m ² /ano)	R-modelo (%) *
Rota do Sol	C2	20,9	0	0,25	3,67	1,31	36
Túnel do Pepino	C5	23,8	2,5	0,75	13,84	7,52	54
Pavão-Pavãozinho	C4	23,8	1,5	1	10,29	5,05	49
Mina de Águas Claras	C3	21,9	0	0,75	7,39	1,79	24

*R-modelo= percentual que a taxa de corrosão do modelo corresponde a taxa real.

Fonte: elaborado pelo autor.

Nota-se que a taxa de corrosão proveniente do modelo que mais se aproximou do valor de taxa para a corrosão real corresponde ao ambiente de classificação mais agressiva do ambiente, relativa ao sistema instalado no Túnel do Pepino (RJ), a poucos metros do mar. Ainda assim, o valor do modelo é a metade do valor observado na realidade.

Entretanto, o que não se pode afirmar é que o modelo não apresenta bom desempenho estatístico frente aos dados pelos quais a regressão foi estabelecida. Isso ocorre porque o modelo, como se sabe, foi definido a partir de dados gerados nos ensaios eletroquímicos de corrosão para ambientes simulados em laboratório. A avaliação do modelo frente aos próprios resultados de laboratório já foi realizada na verificação estatística de resíduos, no item 4.2.1.

Em se tratando de um fenômeno complexo isoladamente para o laboratório, e isoladamente para a corrosão atmosférica real, insere-se ainda mais um fator de elevada complexidade ao tentar estabelecer uma conexão entre os resultados de campo e os resultados de laboratório. Um dos principais fatores intervenientes no processo é a falta de assertividade e padronização na amostragem dos sistemas

instalados, porque se coleta uma amostra pouco representativa da integralidade do sistema. A exemplo se tem o faceamento flexível em tela metálica na Mina de Águas Claras (MG), que tem aproximadamente 100.000 m² de tela instalada, e, ao se coletar uma amostra de aproximadamente 10-15 cm de comprimento, é difícil observar a corrosão de todo o sistema. Para tal, propõe-se um estudo futuro (ver item 5.1) de estabelecimento de critérios estatísticos para amostragem deste tipo de sistema, que está exposto já em ambientes excessivamente complexos. Além disso, quatro sistemas parecem de pouca validade estatística, e nota-se que seriam necessários estudos de maior contemplação para a correção do modelo de regressão para aplicação de previsão de taxa de corrosão para um sistema instalado em campo.

Ainda sobre a validade estatística das amostragens realizadas, se observa também que ainda para um mesmo período de amostragem e para um mesmo sistema, a variação de medição de depósito superficial na seção transversal do fio chegou a 8,25 vezes, para o caso do sistema instalado no emboque do Túnel do Pepino. Ou seja, não se pode afirmar que os valores de taxa de corrosão real medidos são verdadeiros ou representativos para todo o sistema instalado.

Além disso, é fundamental salientar que a parametrização das informações de agressividade do meio, em termos práticos pode ser satisfatória, mas com o objetivo de validação do modelo gerado para ambientes simulados não se mostra com a assertividade necessária. Também, as temperaturas médias referidas, que são provenientes das estações meteorológicas registradas no INMET, provavelmente não conseguem representar as variações microclimáticas dos locais em específico onde estão instalados os sistemas. Isso ocorre porque barreiras naturais contra o vento, por exemplo, ou a posição de sombras, podem alterar significativamente a temperatura do material exposto. Quando da exposição direta ao sol, ainda como exemplo dentre os diversos fatores intervenientes possíveis, a superfície do fio de aço deve atingir uma temperatura significativamente mais alta do que a temperatura ambiente. É em função dessas circunstâncias que não se pode dizer que as taxas de corrosão medidas em campo são representativas. Em síntese, não se sabe se a corrosão verificada é ou não verdadeira.

O que se pode entender é que provavelmente existe uma relação linear entre os resultados gerados pelo modelo de regressão e o verificado nos ambientes reais, em que se poderia encontrar um dado coeficiente de correção para o resultado do modelo. Isso é dito porque se nota que conforme o nível de agressividade é

intensificado os resultados para taxa de corrosão real são majorados, e isso também ocorre para os resultados gerados pelo modelo, o que mostra esse determinado nível de correlação. Ou seja, o modelo segue uma tendência clara, ainda que não seja possível, por enquanto, aplicar o modelo teórico na prática, por mais que normalmente os fenômenos naturais dificilmente se comportam como um modelo.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho teve por objetivo determinar um modelo de regressão para taxa de corrosão do aço empregado em sistemas geotécnicos de estabilização de taludes e de proteção contra quedas de rochas e fluxo de detritos com a utilização de telas metálicas de alta resistência. Para tal, se realizaram ensaios eletroquímicos em ambientes simulados em laboratório com variação de temperatura, sulfito de sódio (Na_2SO_3), na forma de simulação de dióxido de enxofre (SO_2), e NaCl. Foram 80 cenários simulados em que os ensaios foram realizados em triplicata. O modelo de regressão foi gerado a partir dos resultados de laboratório, sendo estes resultados analisados de forma isolada do modelo, e avaliados segundo o próprio modelo de regressão, com seus respectivos erros estatísticos discutidos. O referido modelo foi avaliado frente aos dados reais de corrosão de quatro sistemas geotécnicos instalados em diferentes regiões do Brasil e distintos níveis de agressividade do ambiente de exposição.

Para o potencial de corrosão (E_{corr}), que é uma medida termodinâmica da tendência de corrosão dos sistemas, é possível concluir que para ambientes sem a presença de Na_2SO_3 a temperatura gera condições mais desfavoráveis em termos de corrosão para situações em que não é constatada a presença de NaCl. Isso ocorre porque a medida de potencial de corrosão reflete comportamentos distribuídos na superfície do metal exposto, o que tende a não ocorrer em ambientes com NaCl. Para estes ambientes com alguma concentração de NaCl, o potencial de corrosão não varia significativamente, visto que no tipo de corrosão que ocorre nestas circunstâncias apenas alguns poucos íons cloreto já desestabilizam termodinamicamente o sistema.

Já para os ambientes em que não existe NaCl, esse comportamento foi diferente. Em todas as concentrações de Na_2SO_3 que foram avaliadas nesta pesquisa, a variação de temperatura interferiu significativamente nos resultados de potencial de corrosão. Isso deve estar associado ao fato de que as condições de propensão a corrosão que o Na_2SO_3 gera conferem um sistema instabilizado termodinamicamente de forma mais distribuída na superfície da amostra.

Quando se fixa a temperatura em 20°C e se avalia a variação combinada de NaCl e Na_2SO_3 , se percebe que para as concentrações intermediárias de Na_2SO_3 , 0,5 e 1,0 g/l, a variação de NaCl não se mostra como um fator determinante para o comportamento termodinâmico dos sistemas. Em contrapartida, para 0 e 1,5 g/l de

Na_2SO_3 , a variação entre 0 e 3% de NaCl gera um comportamento mais desfavorável, ou seja, progressivamente os sistemas têm mais tendência de corroer ao se inserir NaCl .

Em termos de taxa de corrosão, que é a principal variável estudada neste trabalho, a temperatura já influencia significativamente na corrosão isoladamente, mas é ainda mais expressiva com o aumento na concentração de NaCl , para os sistemas sem Na_2SO_3 . Isso possivelmente está associado a maior solubilidade dos agentes agressivos e dos óxidos gerados no processo corrosivo para temperaturas mais elevadas. Ainda nesse contexto, conclui-se que a sensibilidade dos sistemas para 0°C é expressivamente menor em termos de taxa de corrosão, haja vista que mesmo a inserção de 1% de NaCl não interferiu significativamente nos resultados.

Para a avaliação da taxa de corrosão em ambientes simulados sem NaCl , somente com a variação combinada de Na_2SO_3 e temperatura, o que se conclui é que, principalmente conforme se eleva a temperatura, a adição de um nível de Na_2SO_3 favorece o desempenho dos sistemas. A provável explicação é que na reação de água com Na_2SO_3 é liberado hidróxido de sódio, que eleva o pH das soluções para condições menos ácidas. Entretanto, isso só funciona para um primeiro nível de agressividade proveniente do Na_2SO_3 .

O mesmo ocorre para os ambientes em que a temperatura não varia, uma vez que para o primeiro nível de agressividade com Na_2SO_3 , qualquer variação de NaCl não interfere significativamente na taxa de corrosão, e que todos os valores são inferiores ao verificado nos ambientes em Na_2SO_3 . Novamente a explicação provável está na alteração de acidez da solução eletrolítica.

Na medida em que se avaliam as três variáveis de controle simultaneamente, sem restrições, o que se conclui é que a variação de temperatura é o que mais aumenta a taxa de corrosão, exponencialmente a partir de 30°C . O aumento de NaCl se enquadra como o agente agressivo avaliado neste trabalho mais significativo em termos de taxa de corrosão, mas ainda influencia menos do que a temperatura. Mas é importante notar que até os 30°C a variação de temperatura não se caracteriza como o fator mais atuante, e sim a variação de NaCl . Ou seja, para ambientes com temperaturas mais amenas o que mais interfere na velocidade de corrosão é a concentração de íons cloreto, seguido da variação de temperatura, igualmente a concentração de dióxido de enxofre (simulado na forma de sulfito de sódio).

Para a geração do modelo de regressão se verificou que os dados de laboratório se organizam em uma distribuição de probabilidades do tipo lognormal, em que o logaritmo da variável aleatória (neste caso a taxa de corrosão) é normalmente distribuído. A partir disso, dentre outros conceitos discutidos, se estabeleceu que a regressão não poderia ser do tipo linear simples ou mesmo múltipla. A regressão de Poisson foi aplicada, que é uma dentre as indicadas para este tipo de comportamento de dados e para variáveis de resposta dadas em taxas, como é o caso da taxa de corrosão. O modelo de regressão de Poisson apresentou um coeficiente de determinação (R^2) coerente com a necessidade e com a complexidade do fenômeno corrosivo nas circunstâncias reais e nas consideradas nesta pesquisa.

A avaliação estatística do modelo mostrou que não existe multicolinearidade entre os termos do modelo, o que é positivo porque a multicolinearidade é um problema, tendo em vista que pode aumentar a variação dos coeficientes de regressão, gerando impedimento para avaliação do efeito isolado de cada uma das variáveis de controle. Já a análise de variância realizada mostrou que as três variáveis de controle consideradas neste estudo interferem significativamente na taxa de corrosão.

Na avaliação de erros estatísticos, a partir da avaliação de distribuição de probabilidades de resíduos se mostrou que não existe um padrão assimétrico na distribuição dos dados, e que ao modelo atende aos pressupostos estabelecidos a partir dos dados de laboratório. Conclui-se também que não existiu anomalia de regressão porque os resíduos estatísticos estão distribuídos aleatoriamente e apenas 6,25% se apresentaram fora dos limites aceitáveis.

Na avaliação dos resultados de corrosão real, que se caracteriza por ser um estudo complementar ao objetivo principal do trabalho, para os quatro sistemas instalados se observou que os valores são coerentes entre si, em que para a condição mais agressiva se constatou a taxa de corrosão mais expressiva, e, conseqüentemente, para a condição menos agressiva a taxa de corrosão medida foi a menor. Entretanto, todos os valores parecem indicar que, se o depósito de galvanização realmente era de 150 g/m²/ano, como indica a fabricante, a camada de proteção superficial seria expressivamente menor do que a verificada atualmente. Além disso, existe uma variação considerável de depósito superficial entre as três amostras avaliadas para cada condição e para cada período, e, sabendo-se que estas

amostras foram coletadas pontualmente no sistema real, que no pior caso tem 100.000 m² de tela, não seria possível afirmar que a amostragem realizada foi representativa.

Dadas estas incertezas no processo de verificação de corrosão real, conclui-se que não é possível considerar que os resultados encontrados são representativos quantitativamente para todo o sistema, mas podem ser utilizados para considerações qualitativas, ainda que a resposta não seja categórica, mas numérica. Ou seja, as considerações sobre os valores quantitativos devem ser qualitativas. E, nesse contexto, diz-se que os valores apresentados são coerentes, em que no ambiente mais agressivo se verificou a maior taxa de corrosão, e no menos agressivo, o contrário, como dito.

Quando estes resultados de corrosão real são inseridos em uma avaliação do modelo de regressão gerado a partir dos resultados de laboratório, o que se pode concluir é que provavelmente existe uma relação linear entre os resultados gerados pelo modelo de regressão e o apurado nos ambientes reais, em que se poderia pesquisar um dado coeficiente de correção para o resultado do modelo; para daí sim se aplicar o modelo de laboratório nos ambientes reais. Contudo, em função das limitações de amostragem e adversidades de campo, que em muitos casos o acesso aos sistemas instalados é difícil, seja por questões burocráticas quando o sistema é privado, ou as vezes por questões operacionais de acesso por cordas, por exemplo; não se pode afirmar que o modelo gerado funciona também para a previsão de taxa de corrosão ou vida útil dos sistemas a serem instalados no campo. Para isso é necessária a realização da ampliação da pesquisa, em que o foco seria a coleta de dados reais de corrosão em inúmeros ambientes de diferentes agressividades.

Em síntese, o que se conclui é que o modelo de regressão elaborado neste trabalho parece ser bastante aplicável para previsão de taxa de corrosão em ambientes simulados, o que possibilita a simplificação de programas experimentais futuros. Todavia, não se poderia aplicar o mesmo modelo para os ambientes reais, ao menos sem antes estudar um coeficiente de correção para os resultados.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista que as limitações operacionais e de tempo durante a elaboração de um trabalho de pesquisa de mestrado impedem a geração de todas as respostas necessárias para uma conclusão integral da área de estudo, seguem

propostas para trabalhos a serem realizados sobre a corrosão e modelagem de regressão para as telas metálicas componentes de sistemas geotécnicos de proteção:

- i. estudar qual a relação entre o modelo de regressão proposto neste trabalho e os dados reais de campo, sendo fundamental que a amostragem de campo contemple a maior representatividade possível dos sistemas; ou seja, validar o modelo para os dados reais de corrosão;
- ii. esclarecer o fenômeno químico que ocorre na associação do NaCl com o SO₂;
- iii. estabelecer e verificar a validade estatística de um critério de amostragem para os sistemas instalados em ambientes reais;
- iv. avaliar outras técnicas de determinação do depósito de galvanização e da perda progressiva deste depósito;
- v. caracterizar mecânica e microscopicamente o aço e a camada de galvanização;
- vi. caracterizar ambientes reais com medições de campo da concentração de NaCl e de SO₂;
- vii. avaliar a possível substituição da temperatura por umidade relativa e tempo de molhagem na equação de regressão proposta;
- viii. avaliar a corrosão do aço estrutural das telas, e não somente a camada de galvanização;
- ix. determinar a relação entre a corrosão do metal componente das telas e o desempenho mecânico destes sistemas;
- x. investigar a corrosão existente entre as telas e os dispositivos auxiliares dos sistemas, tais quais as placas dos grampos para o solo grampeado, ou mesmo os próprios grampos; ainda os postes metálicos das barreiras dinâmicas e os elementos de fixação do sistema;

REFERÊNCIAS

- ABRAMSON, L. W.; LEE, T. S.; SHARMA, S.; BOYCE, G. M. **Slope Stability and Stabilization Methods**. 2th ed. New York: John Wiley & Sons, 2002.
- AİTCİN, P. C.; MINDESS, S. **Sustainability of Concrete**. 1th ed. New York: Spon Press, 2011.
- ALBU, C.; VAN DAMME, S.; ABODI, L. C.; DEMETER, A. S.; DECONINCK, J.; TOPA, V. Influence of the applied potential and pH on the steady-state behavior of the iron oxide. **Electrochimica Acta**, v. 67, p. 119-126, 2012.
- AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM G3. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing**. EUA, 2014.
- AMRI, A.; HASAN, K.; TAHA, H.; RAHMAN, M. M.; HERMAN, S.; AWALTANOVA, A. E.; WANTONO, I.; KABIR, H.; YIN, C. Y.; IBRAHIM, K.; BAHRI, S.; FRIMAYANTI, N.; HOSSAIN, M. A.; JIANG, Z. T. Surface structural features and optical analyses of nanostructured Cu-oxide thin film coatings coated *via* the sol-gel dip coating method. **Ceramics International**, v. 45, p. 12888-12894, 2019.
- ANGST, U. M. Challenges and opportunities in corrosion of steel in concrete. **Materials and Structures**, v. 51, p. 1-20, 2018.
- ASHBY, M. **Materials and the Environment: Eco-Informed Material Choice**. 1th ed. Oxford: Elsevier, 2019.
- ASHBY, M.; SCHERCLIFF, H.; CEBON, D. **Materials: engineering, science, processing and design**. 4th ed. Oxford: Elsevier, 2018.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2th ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- BARDAL, E. **Corrosion and Protection**. 1th ed. London: Springer-Verlag, 2004.
- BATAILLON, C.; BOUCHON, F.; CHAINAIS-HILLAIRET, C.; FUHRMANN, J.; HOARAU, E.; TOUZANI, R. Numerical methods for the simulation of a corrosion model with moving oxide layer. **Journal of Computational Physics**, v. 231, p. 6213-6231, 2012.
- BATES, C. E.; TILLERY, L. C. **Atlas of Cast Corrosion-Resistant Alloy Microstructures**. 1th ed. Chicago: Steel Founders Society of America, 1985.
- BEEK, R. van.; CAMMERAAT, E.; ANDREU, V.; MICKOVSKI, S. B.; DORREN, L. Hillslope process: mass wasting, slope stability and erosion. In: NORRIS, J. E.; STOKES, A.; MICKOVSKI, S. B.; CAMMERAAT, E. **Slope Stability and Erosion Control: Ecotechnological Solutions**. 1th ed. Netherlands, Springer, 2008.
- BHADESHIA, H. K. D. H.; HONEYCOMBE, R. W. K. **Steels: Microstructure and Properties**. 4th ed. Oxford: Elsevier, 2017.

BLANCO-FERNANDEZ, E.; CASTRO-FRESNO, D.; DEL COZ DÍAZ, J. J.; DÍAS, J. Field measurements of anchored flexible systems for slope stabilisation: Evidence of passive behaviour. **Engineering Geology**, v. 153, p. 95-104.

BLUNI, S. T.; MARDER, A. R.; GOLDSTEIN, J. I. Surface characterization of hot-dip Galfan coatings. **Materials Characterization**, v. 33, p. 93-97, 1994.

BOCKRIS, J. O. M.; REDDY, A. K. N. **Modern Electrochemistry**. 2th ed. New York: Plenum Press, 1998.

BOCKRIS, J. O. M.; REDDY, A. K. N.; GAMBOA-ALDECO, M. **Modern Electrochemistry 2A**. 2th ed. New York: Plenum Press, 2002.

BROOMFIELD, J. P. **Corrosion of Steel in Concrete: Understanding, investigation and Repair**. 2th ed. London: Taylor & Francis, 2007.

CAI, Y.; ZHAO, Y.; MA, X.; ZHOU, K.; CHEN, Y. Influence of environmental factors on atmospheric corrosion in dynamic environment. **Corrosion Science**, v. 137, p. 163-175, 2018.

CALA, M.; FLUM, D.; RODUNER, A.; RÜEGGER, R.; WARTMANN, S. **TECCO® Slope Stabilization System and RUVOLUM® Dimensioning Method**. 1th ed. Romanshorn: Geobruugg AG, 2012.

CARINO, N. J. Nondestructive Techniques to Investigate Corrosion Status in Concrete Structures. **Journal of Performance of Constructed Facilities**, v. 13, p. 96-106, 1999.

CASTANON-JANO, L.; BLANCO-FERNANDEZ, E.; CASTRO-FRESNO, D.; FERREÑO, D. Use of explicit FEM models for the structural and parametrical analysis of rockfall protection barriers. **Engineering Structures**, v. 166, p. 212-226, 2018.

CHEN, J.; WANG, J.; HAN, E.; KE, W. In situ observation of formation and spreading of micro-droplets on magnesium and its alloy under cyclic wet-dry conditions. **Corrosion Science**, v. 49, p. 1625-1634, 2007.

CHEN, W.; HAO, L.; DONG, J.; KE, W. Effect of Sulphur dioxide on the corrosion of a low alloy steel in simulated coastal industrial atmosphere. **Corrosion Science**, v. 83, p. 155-163, 2014.

CHEN, Y. Y.; CHUNG, S. C.; SHIH, H. C. Studies on the initial stages of zinc atmospheric corrosion in the presence of chloride. **Corrosion Science**, v. 48, p. 3547-3564, 2006.

CHENG, Y. M.; LAU, C. K. **Slope Stability Analyses and Stabilization: New Methods and Insight**. 2th ed. New York: CRC Press, 2014.

COLE, I. S.; MUSTER, T. H.; AZMAT, N. S.; VENKATRAMAN, M. S.; COOK, A. Multiscale modelling of the corrosion of metals under atmospheric corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 1856-1865, 2011.

CORVO, F.; PEREZ, T.; DZIB, L. R.; MARTIN, Y.; CASTANEDA, A.; GONZALEZ, E.; PEREZ, J. Outdoor-indoor corrosion of metals in tropical coastal atmospheres. **Corrosion Science**, v. 50, p. 220-230, 2008.

COZ DÍAZ, J. J.; GARCÍA NIETO, P. J.; CASTRO-FRESNO, D.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, J. Nonlinear explicit analysis and study of the behavior of a new ring-type brake energy dissipator by FEM and experimental comparison. **Applied Mathematics and Computation**, v. 216, p. 1571-1582, 2010.

CROSS, S. R.; GOLLAPUDI, S.; SCHUH, C. A. Validated numerical modeling of galvanic corrosion of zinc and aluminum coatings. **Corrosion Science**, v. 88, p. 226-233, 2014.

DARBAND, Gh. B.; AFSHAR, A.; ALIABADI, A. Zn-Ni electrophosphating on galvanized steel using cathodic and anodic electrochemical methods. **Surface and Coatings Technology**, v. 306, p. 497-505, 2016.

DAS, B. M.; SIVAKUGAN, N. **Fundamentals of Geotechnical Engineering**. 5th ed. Boston: Cengage Learning, 2016.

DAVIS, J. R. **Corrosion: Understanding the Basics**. 1th ed. Ohio: ASM International, 2000.

DE LA FUENTE, I.; DIAZ, J.; SIMANCAS, J.; CHICO, B.; MORCILLO, M. Long-term atmospheric corrosion of mild steel. **Corrosion Science**, v. 53, p. 604-617, 2011.

DESHPANDE, K. B. Experimental investigation of galvanic corrosion: Comparison between SVET and Immersion techniques. **Corrosion Science**, v. 52, p. 2819-2826, 2010.

DOI, T.; YAMASHITA, M.; NAGANO, H. Water adsorption behavior and kelvin potential change on metal surfaces. **Journal of the Japan Institute of Metals**, v. 62, p. 64-70, 1998.

DUTRA, A. C.; NUNES, L. P. **Proteção catódica: técnicas de combate à corrosão**. 5 ed. Rio de Janeiro: ABRACO, 2011.

ELSENER, B. Corrosion rate of steel in concrete – Measurements beyond the Tafel law. **Corrosion Science**, v. 47, p. 3019-3033, 2005.

ESCALLÓN, J. P.; WENDELER, C.; CHATZI, E.; BARTELT, P. Parameter identification of rockfall protection barrier components through an inverse formulation. **Engineering Structures**, v. 77, p. 1-16, 2014.

ESCOBAR, L.; MEEKER, W. A review of accelerated test models. **Statistical Science**, v. 21, p. 552-577, 2006.

EVANS, U. R. **An Introduction to Metallic Corrosion**. 3th ed. Hodder Arnold: London, 1981.

FARKAS, J.; JÁRMAI, K. **Optimum Design os Steel Structures**. 1th ed. Heidelberg: Springer, 2013.

FELIU, S.; MORCILLO, M. The prediction of atmospheric corrosion from meteorological and pollution parameters – I. Annual corrosion. **Corrosion Science**, v. 34, p. 403-414, 1993.

FINK, N.; WILSON, B.; GRUNDMEIER, G. Formation of ultra-thin amorphous conversion films on zinc alloy coatings Part 1. Composition and reactivity of native oxides on ZnAl (0.05%) coatings. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 2956-2963, 2006.

FLINT, M.; BAKER, J.; BILLINGTON, S. A probabilistic framework for performance-based durability engineering. In: de FREITAS, V. P.; DELGADO, J. M. P. Q. **Durability of Building Materials and Components**. 1th ed. Heidelberg: Springer, 2013.

FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. 3th ed. Singapore: McGraw-Hill, 1986.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2014.

GENTILINI, C.; GOTTARDI, G.; GOVONI, L.; MENTANI, A.; UBERTINI, F. Design of falling rock protection barriers using numerical models. **Engineering Structures**, v. 50, p. 96-106, 2013.

GIL, H.; LEYGRAF, C.; TIDBLAD, J. GILDES Model simulations of the atmospheric corrosion of copper induced by low concentrations of carboxylic acids. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 158, p. 429-438, 2011.

GJØRV, O. E. **Durability Design of Concrete Structures in Severe Environments**. 2th ed. Boca Raton: Crc Press, 2014.

GROYSMAN, A. **Corrosion for Everybody**. 1th ed. New York: Springer Science+Business Media, 2010.

HÄKANSSON, E.; HOFFMAN, J.; PREDECKI, P.; KUMOSA, M. The role of corrosion product deposition in galvanic corrosion of aluminum/carbon systems. **Corrosion Science**, v. 114, p. 10-16, 2017.

HANSSON, C. M. Comments on electrochemical measurements of the rate of corrosion of steel in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 14, p. 574-584, 1984.

HORNERO, G.; GAITÁN-PITRE, J. E.; SERRANO-FINETTI, E.; CASAS, O.; PALLAS-ARENY. A novel low-cost smart leaf wetness sensor. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 143, p. 286-292, 2017.

HUANG, Y. H. **Stability Analysis of Earth Slopes**. 1th ed. Boston: Springer-Verlag, 1983.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION – ISO. **ISO 1460. Metallic coatings – Hot dip galvanized coatings on ferrous materials – Gravimetric determination of the mass per unit area**. Switzerland: 1992.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION – ISO. **ISO 1463. Metallic and oxide coatings – Measurement of coating thickness – Microscopical method.** Switzerland: 2003.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION – ISO. **ISO 9223. Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Classification, determination and estimation.** Switzerland: 2012.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION – ISO. **ISO 9224. Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Guiding values for the corrosivity categories.** Switzerland: 2012.

JONES, D. A. **Principles and Prevention of Corrosion.** 2th ed. New Jersey: Prentice Hall, 1996.

KAESCHE, H. **Corrosion of Metals: Physicochemical Principles and Current Problems.** 1th ed. Berlin: Springer-Verlag, 2003.

KARACA, F. Mapping the corrosion impact of air pollution on the historical peninsula of Istanbul. **Journal of Cultural Heritage**, v. 14, p. 129-137, 2013.

KARIMIAN, N.; HASHEMI, P.; AFKHAMI, A.; BAGHERI, H. The principles of bipolar electrochemistry and its electroanalyses applications. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 17, p. 30-37, 2019.

KARTSONAKIS, I. A.; STANCIU, S. G.; MATEI, A. A.; HRISTU, R.; KARANTONIS, A.; CHARITIDIS, A. A comparative study of corrosion inhibitors on hot-dip galvanized steel. **Corrosion Science**, v. 112, p. 289-307, 2016.

KELLY, R. G. Electrochemical Thermodynamics and Kinetics of Relevance to Corrosion. In: KELLY, R. G. et al. **Electrochemical techniques in corrosion science and engineering.** 1th ed. New York: Marcel Dekker, Inc, 2003.

KOCH, G. H.; BRONGERS, M. P. H.; THOMPSON, N. G.; VIRMANI, Y. P.; PAYER, J. H. **Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States.** EUA: Federal Highway Administration (FHWA), Office in Infrastructure Research and Development, FHWA-RD-01-156, 2001.

KOMP, M.E. Atmospheric corrosion ratings of weathering steels - calculation and significance. **Materials Performance**, v. 26, p. 42-44, 1987.

KRISHNA, A. M.; KATSUMI, T. **Geotechnics for Natural Disaster Mitigation and Management.** 1th ed. Singapore: Springer, 2019.

KUCERA, V.; TIDBLAD, J.; KREISLOVA, K.; KNOTKOVA, D.; FALLER, M.; REISS, D.; SNETHLAGE, R.; YATES, T.; HENRIKSEN, J.; SCHREINER, M.; MELCHER, M.; FERM, M.; LEFÈVRE, R. A.; KOBUS, J. UN/ECE ICP Materials dose-response functions for the multi-pollutant situation. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 7, p. 249-258, 2007.

LANDOLFO, R.; CASCINI, L.; PORTIOLI, F. Modeling of metal structure corrosion damage: a state of the art report. **Sustainability**, v. 2, p. 2163-2175, 2010.

LEBOZEC, N.; JÖNSSON, M.; THIERRY, D. Atmospheric corrosion of magnesium alloys: influence of temperature, relative humidity and chloride deposition.

Corrosion, NACE International, v. 60, p. 356-361, 2004.

LEYGRAF, O.C.; WALLINDER, I. O.; TIDBLAD, J.; GRAEDEL, T. **Atmospheric Corrosion**. 2th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2016.

LIU, Y.; OOI, A.; TADA, E.; NISHIKATA, A. Electrochemical monitoring of the degradation of galvanized steel in simulated marine atmosphere. **Corrosion Science**, v. 147, p. 273-282, 2019.

MA, H. C.; FAN, Y.; LIU, Z. Y.; DU, C. W.; LI, X. G. Effect of pre-strain on the electrochemical and stress corrosion cracking behavior of E690 steel in simulated marine atmosphere. **Ocean Engineering**, v. 182, p. 188-195, 2019.

MA, H.; DU, C.; LIU, Z.; LI, X. Effect of SO₂ content on SCC behavior of E690 high-strength steel in SO₂ – polluted marine atmosphere. **Ocean Engineering**, v. 164, p. 256-262, 2018.

MA, Y.; LI, Y.; WANG, F. The atmospheric corrosion kinetics of low carbon steel in a tropical marine environment. **Corrosion Science**, v. 52, p. 1796-1800, 2010.

MANCIO, Mauricio. **Electrochemical and in-situ Surface-Enhanced Raman Spectroscopic (SERS) Study of Passive Films Formed on Low-Carbon Steel In Highly Alkaline Environments**. 2008. 192 f. Tese (PhD em Engenharia Civil e Ambiental) – University of California, Berkeley, EUA, 2008.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 2^o ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

MENDOZA, A. R.; CORVO, F. Outdoor and indoor atmospheric corrosion of carbon steel. **Corrosion Science**, v. 41, p. 75-86, 1999.

MENTANI, A.; GOVONI, L.; GOTTARDI, G.; LAMBERT, S.; BOURRIER, F.; TOE, D. A new approach to evaluate the effectiveness of rockfall barriers. **Procedia Engineering**, v. 158, p. 398-403, 2016.

MERRIEN-SOUKATCHOFF, V.; DURIEZ, J.; GASC-BARBIER, M.; DARVE, F.; DONZÉ, F.-V. Mechanical Stability Analyses of Fractured Rock Slopes. In: LAMBERT, S.; NICOT, F. **Rockfall Engineering**. 1th ed. New York: John Wiley & Sons, 2013.

MIKHAILOV, A. A.; TIDBLAD, J.; KUCERA, V. The classification system of ISO 9223 Standard and the Dose-Response functions assessing the corrosivity of outdoor atmospheres. **Protection of Metals**, v. 40, p. 541-550, 2004.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 8th ed. Danvers: John Wiley & Sons, 2013.

MOORE, W. J. **Physical Chemistry**. 4th ed. New Jersey: Prentice Hall, 1972.

MORCILLO, M.; CHICO, B.; DÍAZ, I.; CANO, H.; de la FUENTE, D. Atmospheric corrosion data of weathering steels. A review. **Corrosion Science**, v. 77, p. 6-24, 2013.

MUHUNTHAN, B.; SHU, S.; SASIHARAN, N.; HATTAMLEH, O. A.; BADGER, T. C.; LOWELL, S. M.; DUFFY, J. D. **Design guidelines for wire mesh/cable net slope protection**. EUA: Washington State Transportation Commission, Department of Transportation, WA-RD 612.2, 2005.

MUSTER, T. H.; BRADBURY, A.; TRINCHI, A.; COLE, I. S.; MARKLEY, T.; LAU, D.; DLIGATCH, S.; BANDAVID, A.; MARTIN, P. The atmospheric corrosion of zinc: the effects of salt concentration, droplet size and droplet shape. **Electrochimica Acta**, v.56, p. 1866-1873, 2011.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS (NACE - International). **International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study**. Texas: NACE International, 2016.

NAZEER, A. A.; MADKOUR, M. Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 253, p. 11-22, 2018.

NGUYEN, M. N.; WANG, X.; LEICESTER, R. H. An assessment of climate change effects on atmospheric corrosion rates of steel structures. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 48, p. 359-369, 2013.

NICOT, F.; CAMBOU, B.; MAZZOLENI, G. Design of rockfall restraining nets from a discrete element modeling. **Rock Mechanics and Rock Engineering**, v. 34, p. 99-118, 2001.

NYGAARD, Peter Vagn. **Non-destructive electrochemical Monitoring of Reinforcement Corrosion**. 2008. 287 f. Tese (PhD em Engenharia Civil) – Technical University of Denmark, Albertslund, Dinamarca, 2008.

OLDFIELD, J. W. Electrochemical Theory of Galvanic Corrosion. In: HACK, H. P. **Galvanic Corrosion**. 1th ed. Philadelphia: ASTM International, 1988, p. 5-22.

PACHECO, Fernanda. **Investigação da relação entre os parâmetros de projeto das estruturas de concreto armado visando à durabilidade**. 2016. 195 f. Dissertação (Mestrado em engenharia civil) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil – Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos), São Leopoldo, 2016.

PACHENKO, Y. M.; MARSHAKOV, A. I. Long-term prediction of metal corrosion losses in atmosphere using power-linear function. **Corrosion Science**, v. 109, p. 217-229, 2016.

PALANI, S.; HACK, T.; DECONINCK, J.; LOHNER, H. Validation of predictive model for galvanic corrosion under thin electrolyte layers: an application to aluminium 2024-CFRP material combination. **Corrosion Science**, v. 78, p. 89-100, 2014.

PEDEFERRI, P. **Corrosion Science and Engineering**. 1th ed. Switzerland: Springer, 2018.

PEREZ, N. **Electrochemistry and Corrosion Science**. 2th ed. Switzerland: Springer, 2016.

PERSSON, D.; THIERRY, D.; KARLSSON, O. Corrosion and corrosion products of hot dipped galvanized steel during long term atmospheric exposure at different sites world-wide. **Corrosion Science**, v. 126, p. 152-165, p. 2017.

POKHAREL, S.; PARSONS, R. L.; HAN, J.; WILLEMS, I.; PIERSON, M. **Use of flexible facing for soil nail walls**. EUA: Kansan Department of Transportation, Bureau of Materials and Research, K-TRAN: KU-10-6, 2011.

PORTER, F. C. **Corrosion resistance of zinc and zinc alloys**. 1th ed. New York: CRC Press, 1994.

POURBAIX, M. **Lectures on Electrochemical Corrosion**. 1th ed. New York: Plenum Press, 1973.

POURBAIX, M. The linear bilogarithmic law for atmospheric corrosion. In: AILOR, W. H. **Atmospheric Corrosion**. 1th ed. New York: John Wiley and Sons, 1982.

POURBAIX, M. Thermodynamics and Corrosion. In: FERREIRA, M. G. S.; MELENDRES, C. A. **Electrochemical and Optical Techniques for the Study and Monitoring of Metallic Corrosion**. 1th ed. Viana do Castelo: Springer, 1991.

PRESUEL-MORENO, F.; JAKAB, M. A.; TAILLEART, N.; GOLDMAN, M.; SCULLY, J. R. Corrosion-resistant metallic coatings. **Materials Today**, v. 11, p. 1-23, 2008.

PRICE, S. E.; RANDLE, V.; PICHILINGI, M.; MAYES, T. Formation and development of aluminium inhibition layers during galvanizing/galvannealing. **La Revue de Métallurgie-CIT**, v. s/n, p. 381-393, 1999.

PUJARI, P. Multiaxial fatigue analysis – Approach toward real-world life prediction. In: SEETHARAMU, S.; RAO, K. B. S.; KHARE, R. W. **Proceedings of Fatigue, Durability and Fracture Mechanisms**. 1th ed. Singapore: Springer, 2018.

QIAO, C.; SHEN, L.; HAO, L.; MU, X.; DONG, J.; KE, W.; LIU, J.; LIU, B. Corrosion kinetics and patina evolution of galvanized steel in a simulated coastal-industrial atmosphere. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 35, p. 2345-2356, 2019.

QIU, P.; LEYGRAF, C.; WALLINDER, I. O. Evolution of corrosion products and metal release from Galvalume coatings on steel during short and long-term atmospheric exposures. **Materials Chemistry and Physics**, v. 133, p. 419-428, 2012.

RADTKE, S. F.; HERRSCHAFT, D. C. Role of misch metal in galvanizing with a Zn-5%Al alloy. **Journal of the Less Common Metals**, v. 93, p. 457-467, 1983.

RAIMAN, S. S.; LEE, S. Aggregation and data analyses of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts. **Journal of Nuclear Materials**, v. 511, p. 523-535, 2018.

RAJAPAKSE, R. **Geotechnical Engineering Calculations and Rules of Thumb**. 2th ed. Butterworth-Heinemann: Elsevier, 2015.

RICHARDSON, M. G. **Fundamentals of Durable Reinforced Concrete**. 1th ed. London: Spon Press, 2002.

ROBERGE, P. R. **Corrosion Engineering**. 1th ed. New York: McGraw-Hill, 2008.

ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. 1th ed. New York: McGraw-Hill, 2000.

RODUNER, A.; BALG, C.; SINGHA, G. Flexible surface slope stabilization systems made from high-tensile wire meshes – State of the art. *In*: ISRM International Symposium – 6th Asian Rock Mechanics Symposium, 6., 2010, New Delhi. **Anais [...]** New Delhi: International Society for Rock Mechanics and Rock Engineering, 2010. p. 1-10.

ROLSALBINO, F.; SCAVINO, G.; MACCIÓ, D.; SACCONI, A. Influence of the alloying component on the corrosion behavior of zinc in neutral aerated sodium chloride solution. **Corrosion Science**, v. 89, p. 286-294, 2014.

ROSA, Bruno Denardin da. **Faceamento de solo grampeado com malhas de aço – Estudo dos critérios de dimensionamento**. 2015. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2015.

ROWLANDSON, T.; GLEASON, M.; SENTELHAS, P.; GILLESPIE, T.; THOMAS, C.; HORNBUCKLE, B. Reconsidering leaf wetness duration determination for plant disease management. **Plant Disease**, v. 99, p. 310-319, 2015.

SALMERON, M.; BLUHM, H.; TATARKHANOV, M.; KETTELER, G.; SHIMIZU, T. K.; MUGARZA, A.; DENG, X.; HERRANZ, T.; YAMAROTO, S.; NILSSON, A. Water growth on metals and oxides: binding, dissociation and role of hydroxyl groups. **Faraday Discussions**, v. 141, p. 221-229, 2009.

SCHIESSL, P. New approach to service life design of concrete structure. **Asian Journal of Civil Engineering (building and housing)**, v. 6, p. 393-407, 2005.

SCHINDELHOLZ, E.; KELLY, R. G. Wetting phenomena and time of wetness in atmospheric corrosion: a review. **Corrosion Reviews**, v. 30, p. 135-170, 2012.

SCHULZ, W. D.; THIELE, M. Hot-dip Galvanizing and Layer-formation Technology. *In*: MAAF, P.; PEIFKER, P. **Handbook of Hot-dip Galvanization**. 1th ed. Weinheim: Wiley-VCH verlag GmbH & Co, 2011.

SCHWAB, K. The Global Competitiveness report 2016-2017. Cologne: World Economic Forum, 2017.

SCHWEITZER, P. A. **Atmospheric Degradation and Corrosion Control**. 1th ed. New York: Marcel Dekker, 1999.

SCHWEITZER, P. A. **Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and Media Corrosion of Metals**. 2th ed. Boca Raton: Taylor and Francis, 2006.

SCULLY, J. R.; HACK, H. P. Prediction of Tube-Tubesheet Galvanic Corrosion Using Finite Element and Wagner Number Analyses. In: HACK, H. P. **Galvanic Corrosion**. 1th ed. Philadelphia: ASTM International, 1988, p. 136-157.

SHA, W. **Steels: from materials science to structural engineering**. 1th ed. New Delhi: Springer, 2013.

SHIBLI, S. M. A.; MEENA, B. N.; REMYA, R. A review on recent approaches in the field of hot dip zinc galvanizing process. **Surface e Coatings Technology**, v. 262, p. 210-215, 2015.

SHINOHARA, T.; MOTODA, W.; OSHIKAWA, W. Evaluation of corrosivity in atmospheric environment by ACM (atmospheric corrosion monitor) type corrosion sensor. **Materials Science Forum**, v. 475-479, p.61-64, 2005.

SIMILLION, H.; DOLGIKH, O.; TERRY, H.; DECONINCK, J. Atmospheric corrosion modeling. **Corrosion Reviews**, v. 32, p. 73-100, 2014.

SIMÕES, A. M.; BASTOS, A. C.; FERREIRA, M. G.; GONZÁLEZ-GARCÍA, Y.; GONZÁLEZ, S.; SOUTO, R. M. Use of SVET and SECM to study the galvanic corrosion of an iron-zinc cell. **Corrosion Science**, v. 49, p. 726-739, 2007.

SITTER, W. R. Costs for service life optimization: the law of fives. In: **Durability of Concrete Structures**, Workshop Report. 1984. p. 131-134.

SIVAKUGAN, N.; SHUKLA, S. K.; DAS, M. **Rock Mechanics: An Introduction**. 1th ed. New York: CRC Press, 2013.

SONG, D.; ZHOU, G. G. D.; XU, M.; CHOI, C. E.; LI, S.; ZHENG, Y. Quantitative analysis of debris-flow flexible barrier capacity from momentum and energy perspectives. **Engineering Geology**, v. 251, p. 81-92, 2019.

SONG, G. M.; VYSTAVEL, T.; van der PERS, N.; de HOSSON, J. Th. M.; SLOOF, W. G. Relation between microstructure and adhesion of hot dip galvanized zinc coatings on dual phase steel. **Acta Materialia**, v. 60, p. 2973-2981, 2012.

SPITTEL, T.; SPITTEL, M. **Ferrous alloys**. 1th ed. Heidelberg: Springer, 2009.

STANSBURY, E. E.; BUCHANAN, R. A. **Fundamentals of Electrochemical Corrosion**. 1th ed. Ohio: ASM International, 2000.

STEWART, M. G.; WANG, X.; NGUYEN, M. N. Climate change impact and risks of concrete infrastructure deterioration. **Engineering Structures**, v. 33, p. 1326-1337, 2011.

SUMMERSCALES, J. Durability of composites in the marine environment. In: DAVIES, P.; RAJAPAKSE, Y. D. S. **Durability of Composites in a Marine Environment**. 1st ed. Dordrecht: Springer, 2014.

SVENSSON, J. E.; JOHANSSON, L. G.; A laboratory study of the initial stages of the atmospheric corrosion of zinc in the presence of NaCl; influence of SO₂ and NO₂. **Corrosion Science**, v. 34, p. 721-740, 1993.

TADA, E.; KANEKO, H. Optical visualization of concentration field of Zn²⁺ during galvanic corrosion of a Zn/steel couple. **Corrosion Science**, v. 52, p. 3421-3427, 2010.

TAHARA, A.; KODAMA, T. Potential distribution measurement in galvanic corrosion of Zn/Fe couple by means of Kelvin probe. **Corrosion Science**, v. 42, p. 655-673, 2000.

THÉBAULT, F.; VUILLEMIN, B.; OLTRA, R.; ALLELY, C.; OGLE, K. Modeling Bimetallic corrosion under thin electrolyte films. **Corrosion Science**, v. 53, p. 201-207, 2011.

THÉBAULT, F.; VUILLEMIN, B.; OLTRA, R.; ALLELY, C.; OGLE, K. Reliability of numerical models for simulating galvanic corrosion processes. **Electrochimica Acta**, v. 82, p. 349-355, 2012.

THEE, C.; HAO, L.; DONG, J.; MU, X.; WEI, X.; LI, X.; KE, W. Atmospheric corrosion monitoring of a weathering steel under an electrolyte film in cyclic wet-dry condition. **Corrosion Science**, v. 78, p. 130-137, 2014.

THOENI, K.; LAMBERT, C.; GIACOMINI, A.; SLOAN, S. W. Discrete modelling of hexagonal wire meshes with a stochastically distorted contact model. **Computers and Geotechnics**, v. 49, p. 159-169, 2013.

THOMPSON, W. T.; KAYE, M. H.; BALE, C. W.; PELTON, A. D. Pourbaix Diagrams for Multielement Systems. In: REVIE, R. W. **Uhlig's Corrosion Handbook**. 3rd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.

TIDBLAD, J.; KUCERA, V.; MIKHAILOV, A.; HENRIKSEN, M.; KREISLOVA, K.; YATES, T.; SINGER, B. Field Exposure Results on Trends in Atmospheric Corrosion and Pollution. In: TOWNSEND, H. E. **Outdoor Atmospheric Corrosion**. 1st ed. West Conshohocken: ASTM International, 2002.

TIDBLAD, J.; KUCERA, V.; MIKHAILOV, A.; HENRIKSEN, M.; KREISLOVA, K.; YATES, T.; STÖCKLE, B.; SCHREINER, M. UN ECE ICP Materials: Dose-response functions on dry and wet acid deposition effects after 8 years of exposure. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 130, p. 1457-1462, 2001.

UHLIG, H. H.; REVIE, R. W. **Corrosion and Corrosion Control** an Introduction to Corrosion Science and Engineering. 4th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2008.

VAN DEN STEEN, N.; SIMILLION, H.; DOLGIKH, O.; TERRY, H.; DECONINCK, J. An integrated modeling approach for atmospheric corrosion in presence of a varying electrolyte film. **Electrochimica Acta**, v. 187, p. 714-723, 2016.

VAN NESS, H. C. **Understanding Thermodynamics**. 1th ed. New York: Dover Publications, 1983.

VELEVA, L.; ALPUCHE-AVILES, A. Time of Wetness (TOW) and Surface Temperature Characteristics of Corroded Metals in Humid Tropical Climate. In: TOWNSEND, H. E. **Outdoor Atmospheric Corrosion**. 1th ed. West Conshohocken: ASTM International, 2002.

VENKATRAMAN, M.; COLE, I.; EMMANUEL, B. Model for corrosion of metals covered with thin electrolyte layers: Pseudo-steady state diffusion of oxygen. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 7171-7179, 2011.

VERINK JR, E. D. Simplified Procedure for Constructing Pourbaix Diagrams. In: REVIE, R. W. **Uhlig's Corrosion Handbook**. 3th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.

VERNON, W. H. J. The Corrosion of Metals. **Journal of the Royal of Arts**, v. 97, n. 4798, p. 578-610, 1949.

VU, T. N.; MOKADDEM, M.; VOLOVITCH, P.; OGLE, K. The anodic dissolution of zinc and zinc alloys in alkaline solution. II. Al and Zn partial dissolution from 5% Al-Zn coatings. **Electrochimica Acta**, v. 74, p. 130-138, 2012.

WANG, X.; LI, X.; TIAN, X. Influence of temperature and relative humidity on the atmospheric corrosion of zinc in field exposures and laboratory environments by atmospheric corrosion monitor. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, p. 8361-8373, 2015.

WENDELER, C. **Debris-Flow Protection Systems for Mountain Torrents**. 2008. 267 f. Tese (Ph.D. em Engenharia Civil) – Swiss Federal Institute of Technology (ETH Zurich), Zurich, Switzerland, 2008.

WHITNEY, W. R. The Corrosion of Iron. **Journal of the American Chemical Society**, p. 394-406, 1903.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.

WU, W.; LIU, Z.; LI, X.; DU, C.; CUI, Z. Influence of different heat-affected zone microstructures on the stress corrosion behavior and mechanism of high-strength low-alloy steel in a sulfureted marine atmosphere. **Materials Science and Engineering**, v. 759, p. 124-141, 2019.

WYLLIE, D. C. **Rock Fall Engineering**. 1th ed. New York: CRC Press, 2017.

XU, H.; GENTILINI, C.; YU, Z.; QI, X.; ZHAO, S. Na energy allocation based design approach for flexible rockfall protection barriers. **Engineering Structures**, v. 173, p. 831-852, 2018.

YADAV, A. P.; NISHIKATA, A.; TSURU, T. Degradation mechanism of galvanized steel in wet-dry cyclic environment containing chloride ions. **Corrosion Science**, v.46, p. 361-376, 2004.

ZHANG, F.; JU, P.; PAN, M.; ZHANG, D.; HUANG, Y.; LI, G.; LI, X. Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review. **Corrosion Science**, v. 144, p. 74-88, 2018.

ZHANG, Q. C.; WU, J. S.; WANG, J. J.; ZHENG, W. L.; CHEN, J. G.; LI, A. B. Corrosion behavior of weathering steel in marine atmosphere. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, p. 603-608, 2002.

ZHANG, X. G. **Corrosion and Electrochemistry of Zinc**. New York: Springer, 1996.

ZHANG, X.; LEYGRAF, C.; WALLINDER, I. O. Atmospheric corrosion of Galvan coatings on steel in chloride-rich environments. **Corrosion Science**, v. 73, p. 62-71, 2013.

ZHANG, Y. Z.; DU, Y.; ZHUANG, Y. H. Determination of phase diagrams using equilibrated alloys. In: ZHAO, J. C. **Methods for Phase Diagram Determination**. 1th ed. GE Global Research: New York, 2007.