Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Predição da Corrosividade Atmosférica do Aço-carbono e Cobre utilizando Funções Dose-Resposta desenvolvidas para região de São Luís-MA

Yuri C. Sica[1], Elaine D. Kenny[2], Luiz A. Lacerda[3]; Kleber Frank Portella[4]

Abstract

Generally, the atmospheric corrosion tests for metallic materials exposed to the natural weathering, take long time and they are not easy to reproduce in laboratory because of different atmospheric climate and pollution parameters. For this reason, the purpose of this study is to develop the dose-response functions for metallic materials based on their thickness loss related to the deposition rates of atmospheric contaminants such as chloride ions (Cl^-), sulfur compounds represented by SO_2 and settleable particulate matter. These functions were determined for São Luís –MA area in order to predict the corrosion rate of low-carbon steel and copper materials used in transmission and distribution power lines. The result helps to reduce costs due to a span-life extension of such materials selected according to the environmental aggressiveness. It was installed two sites in different environments for the corrosion studies. These sites were monitored on a monthly basis.

Resumo

Os ensaios de intemperismo natural na atmosfera são em geral de longa duração e se processam em condições não reproduzíveis, pois existe uma forte influência de variáveis ambientais e os resultados demonstram uma dispersão relevante. Sendo assim o estudo destas variáveis que influenciam o processo de corrosão atmosférica é fundamental, haja vista que grande parte dos materiais presentes no cotidiano está susceptível ao processo de degradação. Tem-se, como exemplo, a maioria dos metais das linhas de distribuição e transmissão de energia elétrica, tais como cabos, torres, acessórios de rede, entre outros. Nesse trabalho, foi elaborado um modelo estatístico de forte correlação, baseado em funções dose-resposta, com o objetivo de predizer a taxa de corrosão do aço-carbono e do cobre, em função de parâmetros ambientais levantados na região de São Luís-MA. Para isso foi desenvolvida uma metodologia para a obtenção da taxa de corrosividade local destes materiais, através de duas ECAs (estações de corrosão atmosféricas) dispostas em regiões estratégicas da ilha e do continente que foram monitoradas por um período de dois anos. Neste período, foram realizadas coletas e análises de poluentes locais (íons cloreto, expressos em Cl^-; gases compostos de enxofre, expressos em SO_2; e partículas sedimentáveis), que aliados ao levantamento de dados meteorológicos, formaram um banco de dados utilizado posteriormente como subsídio para elaboração das funções dose-resposta.

Palavras-chave: corrosão atmosférica; degradação de metais; função dose-resposta.

1 Mestre, Químico Ambiental – FEPE
2 Doutoranda, Engenheira Metalúrgica e de Materiais - LACTEC
3 PHD, Engenheira Civil – LACTEC
4 Doutor, Químico - LACTEC

1. Introdução

Estudos vem sendo realizados com o intuito de desenvolver mecanismos ou metodologias que ajudem a minimizar as perdas causadas pela corrosão atmosférica. No entanto, ainda existem numerosas dúvidas sobre os mecanismos que governam suas reações e as variáveis que influenciam a cinética com que se desenvolvem os seus processos. Um dos motivos desta lacuna é que este fenômeno começou a ser seriamente investigado somente após 1920 e, ainda hoje, persiste a dificuldade com a aplicação de ensaios em laboratório por meio de técnicas da ciência dos materiais e da eletroquímica, pois um dos maiores problemas com que se deparam os pesquisadores é a simulação precisa em laboratório das condições meteorológicas e atmosféricas encontradas em campo[1, 2].

As precipitações aquosas (chuva, neve ou neblina), a condensação da umidade ocorrida por mudanças de temperatura (orvalho) aliada à radiação solar e a composição química da atmosfera, como a contaminação do ar pela emissão de gases ou vapores ácidos (SO_2; SO_3; SO_4; H_2S e NO_x) e aerossóis marinhos (íons cloretos (Cl^-) ou derivados do cloreto de sódio (NaCl)), são os principais fatores responsáveis pelo processo de corrosão atmosférica e definem o *macroclima* de uma região. Em contrapartida o *microclima*, é o clima específico que se forma sobre os materiais, na camada de eletrólito, sendo composto por: (i) tempo de superfície úmida, em geral proveniente do orvalho ou precipitação; (ii) pelo aquecimento dos materiais por meio da radiação global, em especial, pela radiação infravermelha; e, (iii) pelo acúmulo de íons de natureza ácida (SO_3^{-2}; NO_2^-; Cl^-) na película aquosa depositada sobre o material (eletrólito)[1, 3, 4].

Atualmente, pesquisadores da área vêm desenvolvendo trabalhos científicos[5- 9], onde correlacionam as taxas de corrosão com a contaminação atmosférica local, por meio de funções dose-resposta que auxiliam na avaliação da corrosividade atmosférica e tem como objetivo estimar a taxa de corrosão para diferentes tipos de materiais em uma determinada região.

Este trabalho tem como principal objetivo desenvolver um modelo matemático baseado em funções dose-resposta, para predizer o comportamento do aço baixo-carbono e do cobre eletrolítico estudados na região de São Luís-MA.

2. Metodologia

Foram implantadas duas estações de corrosão atmosféricas (ECA's) em São Luís-MA, uma na ilha, denominada ECA11 Complexo Industrial Sul, e outra no continente, denominada ECA13 Miranda. Ambas foram instaladas a, aproximadamente, 15 metros de altura em algumas torres da linha de transmissão de energia elétrica da ELETRONORTE, LT 500 kV Presidente Dutra, a qual possui 200 km de extensão. A ECA11 está localizada próxima a um dos maiores complexos industriais de produção de alumínio e alumina do mundo (ALUMAR), contendo elevado teor de resíduos de bauxita como depósito de particulados. Já a ECA13 está próxima a cidade de Miranda.

2.1. Estações para o monitoramento de contaminantes atmosféricos

Para o monitoramento dos contaminantes atmosféricos foram instalados módulos para coleta de sulfatos, cloretos e partículas sedimentáveis em cada estação. Faz-se importante ressaltar que o local de instalação da estação foi cuidadosamente selecionado, a fim de evitar vandalismo e contaminação da população por contato direto às velas coletoras de cloretos e,

principalmente, às velas de sulfatos, pelo potencial altamente tóxico do dióxido de chumbo (PbO_2).

Para instalação das estações de coleta de poluentes foram analisados os atuais e relevantes problemas de corrosão registrados na área pelas concessionárias de energia, bem como a provável origem dos poluentes na região de interesse. A direção e velocidade dos ventos são parâmetros importantes na escolha do local, pois influenciam diretamente na dispersão e sinergismo dos contaminantes.

A amostragem nas estações de coleta de poluentes foi programada para ser realizada com periodicidade de, aproximadamente, 30 dias. O material foi coletado e etiquetado de forma a conter todas as informações relevantes sobre o período de exposição e sobre a coleta. Após a coleta, o material foi despachado para o laboratório, via transporte rodoviário, para a realização das análises químicas quantitativas.

2.1.1. Determinação do teor de cloretos (Cl^-) na atmosfera

A determinação do teor de cloretos existente na atmosfera foi realizada conforme a norma ABNT NBR 6211[10], que prescreve o método da vela úmida para determinação do teor de cloretos inorgânicos (Cl^-) por meio de análise volumétrica. O método aplica-se especificamente à determinação de ácido clorídrico (HCl) proveniente de atmosferas poluídas e de cloretos solúveis em água como os existentes em aerossóis de atmosferas marinhas e industriais. A aparelhagem dos coletores de cloretos é composta de vela coletora, frasco coletor, suporte do frasco coletor e proteção da aparelhagem.

A vela coletora de cloretos atmosféricos foi constituída de um cilindro de material inerte (tubo de ensaio de vidro) com aproximadamente 25 mm de diâmetro e 200 mm de altura, envolto com gaze cirúrgica. A área externa da gaze exposta tem aproximadamente 100 cm^2. O cilindro é introduzido numa rolha de borracha ficando com uma altura de 150 mm acima da rolha, conforme observa-se na Figura 1. Ambas as extremidades da gaze passam por orifícios de 8 mm de diâmetro a 20 mm distante da base do cilindro, de modo que reste um comprimento livre suficiente para que possam ficar mergulhadas na solução coletora: 200 ml de Glicerol – $CHOH(CH_2OH)_2$ em 1000 ml de água destilada, a qual serve para aprisionar o conteúdo absorvido pela gaze, funcionando como o princípio do bulbo úmido.

Figura 1 – Vela coletora de cloretos e suporte da vela.

2.1.2. Determinação da taxa de sulfatação total na atmosfera

Foi realizada conforme a norma ABNT NBR 6921[11], que prescreve o método para determinação gravimétrica da taxa de sulfatação total na atmosfera, obtida pela oxidação ou fixação, em uma superfície reativa, de compostos de enxofre como SO_2, SO_3, H_2S e SO_4^{-2}. A aparelhagem dos coletores de sulfatos é composta de vela coletora a base de dióxido de chumbo (PbO_2), abrigo da vela e embalagem para transporte das velas.

A vela coletora foi constituída por um cilindro com aproximadamente 25 mm de diâmetro, de material inerte como vidro ou porcelana, envolvido com gaze cirúrgica. Esta foi recoberta com uma pasta reativa constituída de goma adragante (Agar) e dióxido de chumbo impregnado na proporção de 8 g de dióxido de chumbo para 8 ml de pasta de goma adragante, de modo a formar uma superfície reativa aos compostos de enxofre. A gaze foi enrolada no cilindro (tubo de ensaio de vidro), a fim de que se obtenha uma área com aproximadamente 100 cm^2, conforme observa-se na Figura 2.

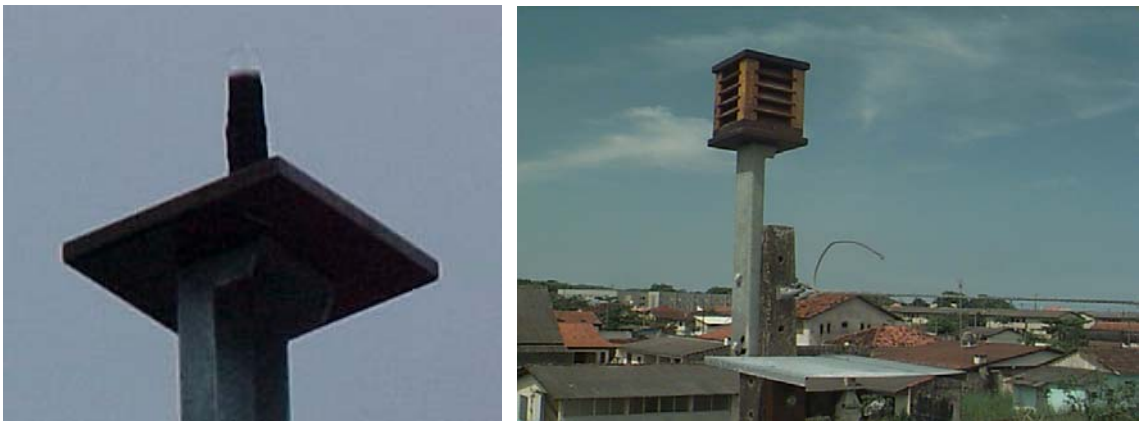

Figura 2 – Vela coletora de sulfatos e suporte da vela.

A taxa de sulfatação total mensurada para cada ECA, é utilizada para a elaboração da função dose-resposta, desta forma, faz-se necessária a transformação da unidade pela qual foram obtidos os resultados conforme norma ABNT NBR 6209 (mg de SO_3/m^2.dia), para a unidade especificada na norma ISO 9223[12] (mg de SO_2/m^2.dia). Sendo assim, por meio de cálculos estequiométricos, estabeleceu-se uma nova fórmula para cálculo da taxa de sulfatação total expressa em mg de SO_2 conforme a seguinte equação:

$$Taxa\,de\,sulfatação\,(mgSO_2/(m^2 \cdot dia)) = \frac{(A-B)\times 0,2745}{S\times t}$$

2.1.3. Determinação do índice de partículas sedimentáveis na atmosfera

Determinado conforme a norma ASTM D1739[13], que prescreve o método para a coleta de partículas sedimentáveis atmosféricas em grandes áreas por dissolução ou sedimentação, em um recipiente de material polimérico com volume interno conhecido, contendo água em seu interior, e com abertura superior (na tampa) cuja área é padronizada. A aparelhagem do coletor de partículas sedimentáveis é composta de recipiente coletor e suporte do recipiente, conforme mostrado na Figura 3.

Figura 3 – Coletor de partículas sedimentáveis e suporte para o coletor.

2.2. Estações de Intemperismo Natural

A implantação das estações de intemperismo natural teve como objetivo avaliar a agressividade dos contaminantes atmosféricos, aliada às condições climáticas locais, sobre o desempenho anticorrosivo de CPs metálicos. As estações foram localizadas no mesmo espaço geográfico das estações de coleta de contaminantes a fim de possibilitar a avaliação das variáveis micro e macroclimáticas da corrosão atmosférica local.

Os painéis foram instalados conforme norma ABNT NBR 6209[14]**,** havendo necessidade de algumas adaptações, embora isto não viesse a prejudicar a confiabilidade dos resultados. Os painéis das ECAs foram instalados na parte estrutural aérea das torres da linha de transmissão de energia elétrica da ELETRONORTE, a uma altura de aproximadamente 15 metros do chão, sendo o primeiro voltado para o complexo industrial de produção de alumina e alumínio (ALUMAR) e o segundo para o norte geográfico, conforme Figura 4 e 5 respectivamente, sempre na tentativa de caracterizar o ambiente mais agressivo. A direção e velocidade dos ventos foram parâmetros importantes na escolha do local, por influenciarem diretamente na dispersão e sinergismo dos poluentes. Os CPs apresentados nos painéis de intemperismo natural, por meio das Figuras 4 e 5, apresentam produtos de corrosão na superfície, pois já estavam expostos a 3 meses, quando foi realizado o registro fotográfico.

Figura 4 – Painel de intemperismo natural instalado na ECA11 C.I Sul.

Figura 5 – Painel de intemperismo natural instalado na ECA13 Miranda.

Os painéis para exposição de corpos-de-prova foram confeccionados em perfis de aço galvanizado com inclinação de 30º em relação à horizontal, dotados de estabilidade mecânica suficiente para resistir à força dos ventos e à massa dos CPs. Procurou-se evitar aproximação de elevações, de construções de grande porte e outros fatores que pudessem influenciar o microclima.

Os CPs foram devidamente cortados, desengraxados com solvente (acetona), preparados por limpeza química, conforme é demonstrado na Tabela 3, pesados e tiveram sua área determinada conforme a norma ABNT NBR 6210[15]. Após o preparo dos CPs, estes foram codificados por estampagem manual de letras e números. Na Tabela 1 demonstra-se a lista de metais padrão expostos nas ECAs, e na Tabela 2 está apresentada a composição química destes metais.

Tabela 1 – Identificação dos CPs expostos nas redes experimentais.

ECA	Código do CP	Material/ Revestimento	N° de ensaios de taxa de corrosão
ECAs 11 e 13	A	Aço baixo-carbono	14
	C	Cobre eletrolítico	14

Tabela 2 – Composição química dos metais-padrão estudados.

Metal	Elementos Químicos (%)													
	S	C	Mg	Ti	Fe	Pb	Cu	Mn	Si	Zn	Al	Sn	Ni	P
A Aço baixo-carbono	0,02	0,12	---	0,12	99,20	---	---	0,40	0,05	---	0,04	---	---	0,02
C Cobre eletrolítico	---	---	---	---	0,01	0,01	99,96	---	---	---	---	0,01	0,01	---

Os CPs foram retirados com periodicidade trimestral para ECAs 11 e 13. Após cada período de exposição dos CPs e de terem passado por uma prévia inspeção visual minuciosa e registro fotográfico, foi realizada à limpeza adequada dos produtos de corrosão de acordo com o tipo de material padrão. Tal limpeza pode ser feita por processos mecânicos, químicos e eletrolíticos, tomando-se o devido cuidado para não remover também o material metálico não atacado (substrato ou revestimento). Neste trabalho foi adotada, primeiramente, a limpeza mecânica leve dos produtos de corrosão fracamente aderidos, utilizando-se escovas de cerdas macias, e, em seguida, procedeu-se à limpeza química que implica na remoção dos produtos de corrosão dissolvendo-os em reagentes químicos adequados para cada tipo de material, conforme normas ABNT NBR 6210 e ASTM G1-90[16].

A Tabela 3 apresenta as soluções ou processos utilizados para preparo e limpeza dos CPs antes de serem expostos, bem como para a remoção dos produtos de corrosão após o ensaio de intemperismo natural.

Tabela 3 – Soluções utilizadas para preparo e limpeza, antes e após ensaio de intemperismo artificial no CPs.

Corpo-de-prova	Método/Solução de limpeza (antes do ensaio)	Solução de remoção dos produtos de corrosão (após o ensaio)
Aço carbono	Jateamento abrasivo da superfície com granalha de aço	Solução de Clarke (1L-HCl; 20g-Sb_2O_3; 50g-$SnCl_2$)
Cobre	Solução de ácido nítrico (1L-H_2O; 50ml-HNO_3)	Solução de ácido clorídrico (1L-H_2O; 500ml-HCl)

Como estas soluções de limpeza são susceptíveis a atacar o metal-base, foi utilizado o método de limpeza sugerido pela norma, no qual realiza-se várias vezes o processo de limpeza, pesando o CP após cada intervalo de limpeza e anotando os pontos para o levantamento de uma curva que relaciona o tempo de limpeza com a massa do CP após cada intervalo.

Devido essa perda de massa ser influenciada pela área exposta e pelo tempo de exposição, essas variáveis são combinadas e expressas numa fórmula que determina a taxa de corrosão conforme norma.

$$Taxa\,de\,corrosão = \frac{K \cdot M}{S \cdot t \cdot \rho}$$

Onde *(K)* é uma constante que determina a unidade da taxa de corrosão; *(M)* é a perda de massa em g, com aproximação de 1 mg; *(S)* é a área do corpo de prova em cm^2, com aproximação de 0,01 cm^2; *(t)* é o tempo de exposição em horas e *(ρ)* é a massa específica em g/cm^3.

2.3. Metodologia para elaboração das funções dose-resposta

Vários autores[8, 17, 18, 19], nos últimos 20 anos observaram que a equação abaixo, estabelecida por Pourbaix[20], é a expressão que melhor define a cinética do processo de corrosão atmosférica e que representa uma boa aproximação da dependência da velocidade de corrosão atmosférica para muitos metais e ligas, permitindo assim, a predição da perda de espessura ou a taxa de corrosão a longo prazo para determinadas regiões, apenas com o monitoramento da taxa de corrosão para o primeiro ano.

$$P = K \times t^n$$

Onde (P) representa a perda de espessura média do metal por corrosão em μm ao longo de (t) anos ou meses de exposição atmosférica; (K) e (n) são *constantes calculadas* pela linearização logarítmica desta equação exponencial. A constante (K) representa a velocidade de corrosão em μm durante o primeiro ano de exposição, e a constante (n) sugere o efeito apassivador do ambiente, o qual depende diretamente da composição do metal, das condições físico-químicas dos diferentes tipos de atmosfera e de condições de exposição.

Como a maioria dos pontos se situa muito próximo à curva definida pela equação seguinte, também é possível denominá-la lei bilogarítimica ou lei potencial (a representação em coordenadas log-log da equação estabelecida por Pourbaix, é uma linha reta). Esta relação linear está descrita teoricamente na norma ASTM G101[21], em se tratando do metal aço-carbono. Sendo assim é possível deduzir que as constantes (K) e (n) são determinadas empiricamente a partir da extrapolação bilogarítimica dos dados experimentais de perda de espessura (μm) *vs* tempo (meses).

$$\log P = \log K + n \log t$$

Para a referida extrapolação é aplicada uma regressão linear simples por meio do método dos mínimos quadrados e, assim, as constantes K (intercepto) e n (inclinação) da reta são calculadas, onde essas constantes equivalem as constantes *a* e *b* da equação da reta.

O método dos mínimos quadrados é uma técnica utilizada por pesquisadores a fim de determinar funções, a partir de dados observados, que relacionam duas ou mais variáveis com vistas a predições úteis sobre situações práticas como é o caso da determinação da taxa de corrosão para diferentes metais-padrão em distintas atmosferas corrosivas.

Neste caso, admite-se conhecer os dados para um determinado metal, relativo a *n* pontos de perda de espessura *vs* tempo de exposição (x_1, y_1), (x_2, y_2),..., (x_n, y_n), e que tal meta seja a de encontrar uma função y = f(x) que se ajuste razoavelmente bem a esses dados. O primeiro

passo consiste em decidir qual é o tipo de função a ser empregada. Para isso se faz necessário uma análise teórica da situação prática ou um exame do gráfico de n pontos em função do tempo de exposição, pode conduzir a esta decisão.

A revisão da literatura, retrata extensivamente que o processo de corrosão dos metais na atmosférica obedece, razoavelmente bem, a uma função exponencial, como a equação de Pourbaix. Ao se aplicar a lei bilogarítimica, pode-se observar que o comportamento da dispersão dos dados de corrosão distribuem-se aproximadamente ao longo de uma reta, caso em que a função linear seria uma escolha adequada:

$$y = a + bx$$

Critério dos mínimos quadrados: escolhido o tipo de função, o passo seguinte é determinar a função específica para este tipo, cujo gráfico mais se aproxime ao conjunto de pontos dados. O melhor método para se aferir o grau de ajustamento da curva escolhida à distribuição de pontos consiste em calcular a soma dos quadrados das distâncias verticais dos pontos à curva, conforme Figura 6[22].

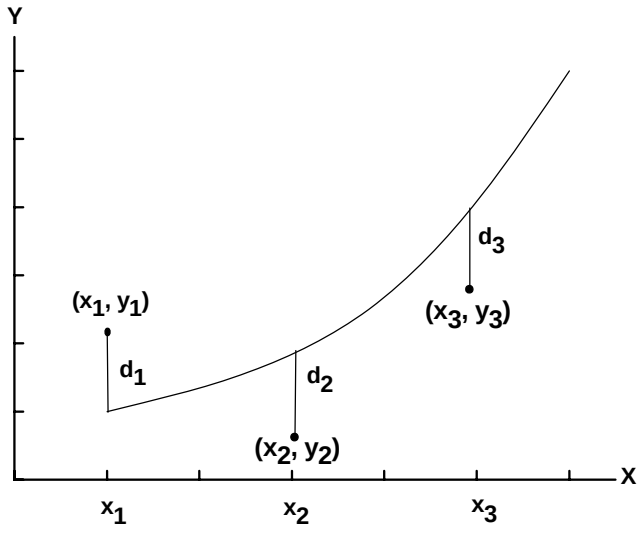

Figura 6 – soma dos quadrados das distâncias verticais: $d_1^2 + d_2^2 + d_3^2$.

A Figura 6, determina que quanto mais próxima a curva estiver dos pontos, menor será a soma ($d_1^2 + d_2^2 + d_3^2$). Diz-se que, segundo o critério dos *mínimos quadrados,* a curva para a qual esta soma é a menor encontra-se mais próxima do conjunto de pontos.

A *reta dos mínimos quadrados* é a reta que mais se aproxima do conjunto de pontos, porém, como a lei bilogarítimica foi aplicada no modelo proposto, essa reta é substituída por uma curva, visto que o comportamento da corrosão é não-linear. As constantes (K) e (n) determinam a interseção e o coeficiente angular da reta dos mínimos quadrados com o eixo *y*, respectivamente. Estas constantes podem ser determinadas resolvendo simultaneamente as seguintes equações:

$$\sum y = an + b\sum x$$

$$\sum xy = a\sum x + b\sum x^2$$

É possível determinar, também, uma constante K' que correlacione a corrosividade inicial calculada pela lei potencial (K) com a média anual dos teores de poluentes atmosféricos (Cl^- e SO_2) e do material particulado (P.S), monitorados mensalmente na região foco. Esta correlação é realizada pelo método da regressão linear múltipla que resulta em uma equação linear conectando as variáveis independentes (contaminantes atmosféricos) com a variável dependente (K'), como representa a equação abaixo:

$$K' = a_0 + a_1\left[Cl^-\right] + a_2\left[SO_2\right] + a_3\left[P.S\right]$$

Onde os coeficientes (a_0, a_1, a_2 e a_3) são constantes calculadas; (K') é a perda de espessura anual por corrosão em μm; [Cl^-] é a média anual do teor de deposição de cloretos em mg Cl^- /m^2.dia; [SO_2] é a média anual da taxa de sulfatação total na atmosfera em mg SO_2/m^2.dia e [P.S] é a média anual do teor de partículas sedimentáveis em mg/m^2.30dias.

O método de regressão linear múltipla é uma generalização do método dos mínimos quadrados para mais de que uma variável. Se existir alguma relação linear entre a variável dependente *z* e duas ou mais variáveis independentes *x* e *y*, tem-se a seguinte equação correlacionando estas variáveis.

$$z = a + bx + cy$$

Esta equação é denominada de equação de regressão de *x* sobre *y* e *z*. Como a equação acima representa um plano em um sistema retangular tridimensional de coordenadas, é chamado de um plano de regressão. Para encontrar o plano de regressão dos mínimos quadrados, determina-se *a, b* e *c* de modo que:

$$\sum z = na + b\sum x + c\sum y$$

$$\sum xy = a\sum x + b\sum x^2 + c\sum xy$$

$$\sum yz = a\sum y + b\sum xy + c\sum y^2$$

Estas equações são denominadas equações normais. Por meio deste método, generalizações são facilmente feitas para mais variáveis envolvendo equações lineares ou não-lineares, levando o plano de regressão em espaços de três ou mais dimensões[23].

Por meio deste tratamento estatístico, onde se correlaciona a perda de espessura média do primeiro ano (K) calculada pela lei potencial com as médias anuais dos teores de deposição dos íons cloretos, sulfatos e do teor de partículas sedimentáveis, obtêm-se a função dose-resposta que exprime a perda de espessura média para cada metal na determinada ECA natural conforme equação abaixo:

$$C = K' \times t^n$$

Onde (C) é a predição da perda de espessura, por corrosão, em μm para um determinado período de tempo (t) em anos ou meses. A equação seguinte representa a taxa de corrosão em função do tempo (t) em μm/ano, de acordo com a seguinte equação diferencial:

$$\frac{dC}{dt} = C' = K' \times n \times t^{(n-1)}$$

Para um mecanismo controlado pela difusão, a massa do reagente que entra em contato e reage com a superfície metálica deve ser inversamente proporcional à espessura (x) da película de produtos de corrosão que cobre a superfície, conforme a seguinte equação:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{W}{x}; \qquad x^2 = 2Wt$$

Onde: *(x)* é a espessura da película que cobre a superfície; *(t)* é o tempo; e *(W)* é a massa de reagente, desenvolvendo a equação, têm-se:

$$x = (2W)^{1/2} \cdot t^{1/2}$$

Para $(2W)^{1/2}$ = a, tem-se x = a . $t^{1/2}$, equação análoga à equação C = K . t^n, para n = 0,5. Esse é o caso de um mecanismo ideal controlado pela difusão quando todos os produtos da corrosão permanecem sobre a superfície como camada não afetada. Entretanto, se o coeficiente de difusão decresce com o tempo, por exemplo, devido a um decréscimo da porosidade da camada de ferrugem (por recristalização, aglomeração, fechamento dos poros pelos mesmos produtos de corrosão, etc.), então *n* adquire valores mais baixos que 0,5.

Contrariamente, se o processo de difusão se acelera pelo desaparecimento total ou parcial da camada de ferrugem (por erosão, dissolução, desprendimento ou outros processos similares) o expoente *n* adquirirá valores maiores que 0,5, alcançando um valor limite de 1,0. Portanto, o expoente *n* é um bom indicador do comportamento físico-químico da camada de produtos da corrosão, assim como das reações dessa camada com os fatores ambientais.

A equação é uma equação de balanço de massa que mostra que o processo difusional é o determinante da velocidade da reação, e esta velocidade depende das propriedades de difusão da camada que separa os reagentes.

Observa-se, que em alguns casos, ocorre um *desvio do comportamento bilogarítmico*, ou seja, o comportamento dos dados na sua totalidade não se ajusta à função. Depois de certo tempo de exposição do material metálico, por exemplo, no caso do aço-carbono, os resultados se afastam do comportamento bilogarítmico, ajustando-se a outra linha reta, porém de menor inclinação do que a primeira. Os gráficos obtidos em coordenadas log-log dos resultados de perda de corrosão (μm) em função de exposição ao intemperismo natural, se adaptam melhor a uma equação do tipo:

$$C = K_1 t_p^{\,n_1 - n_2} . t^{n_2} \quad (t \geq t_p)$$

Onde *C* é a corrosão durante *t* anos, K_1 é a corrosão no primeiro ano, t_p, a duração (em anos) do primeiro período de exposição da inclinação n_1 e n_2 a inclinação do segundo período. Na Figura 7 tem-se o modelo da representação gráfica do desvio do comportamento bilogarítmico.

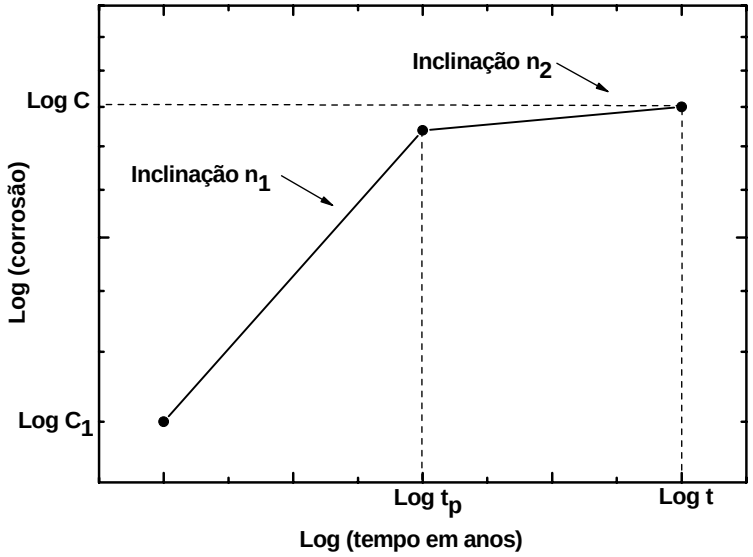

Figura 7 – Desvio do comportamento bilogarítmico.

3. Resultados e Discussão

3.1. Monitoramento de Contaminantes Atmosféricos

- **Teor de cloretos**

Os teores de cloreto foram mais expressivos do que os teores de sulfato, em virtude da proximidade das ECAs à orla marítima. Como os valores de UR ficaram acima de *70%*, os íons cloretos têm papel fundamental na degradação dos materiais metálicos, por serem higroscópicos e formarem eletrólito forte. *ECA11 > ECA13.* O teor médio de cloretos de cada ECA, nos períodos de estiagem e de chuva analisados, estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Teor médio de cloretos, nos períodos de estiagem e chuva registrados nas ECAs.

Taxa de deposição média de cloretos (mg Cl^-/m^2.dia) 2002 - 2005

Nº.	ECA	Média	Período de Estiagem (Jul. a Dez.)	Período de Chuvas (Jan. a Jun.)
11	C.I. – Sul	24,52 ± 17,35	33,38 ± 17,00	12,72 ± 8,98
13	Miranda	14,74 ± 12,22	20,11 ± 13,19	7,59 ± 5,78

- **Taxa de sulfatação**

A ECA11 apresenta a maior taxa de sulfatação, provavelmente por estar próxima a um complexo industrial. ECA11 > ECA13. O teor médio da taxa de sulfatação de cada ECA, nos períodos de estiagem e de chuva analisados, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Teor médio de sulfatos, nos períodos de estiagem e de chuva registrados nas ECAs.

Taxa de sulfatação média total (mg SO_2/m^2.dia)

Nº.	ECA	Média	Período de Estiagem (Jul. a Dez.)	Período de Chuvas (Jan. a Jun.)
11	C.I. – Sul	5,16 ± 2,72	5,97 ± 3,01	4,17 ± 2,51
13	Miranda	2,11 ± 1,33	2,19 ± 1,46	2,02 ± 1,25

- **Índice de partículas sedimentáveis**

A importância deste parâmetro diz respeito não só à sua concentração, mas à sua forma e composição. Partículas sólidas, sob a forma de poeira ou fuligem, são responsáveis por tornar a atmosfera mais corrosiva devido a alguns fatores, tais como: se o material é higroscópico ou não, caso típico da sílica amorfa que possui a capacidade de reter a umidade e favorecer à corrosão eletroquímica, criando também condições de aeração diferencial e provocando corrosão localizada abaixo do depósito. O mesmo acontece com a deposição de particulados metálicos, como o ferro e o alumínio, que podem agravar o processo corrosivo se sua natureza química for diferente da do metal-base ou substrato, devido ao processo de corrosão galvânica. A forma e a composição dos materiais particulados no processo de corrosão de estruturas metálicas não foram objetos deste estudo.

Analisando os resultados verifica-se que a ECA13 apresenta o maior índice de partículas sedimentáveis, principalmente, durante o período de chuvas. Apesar da ECA11 se situar próxima a um complexo industrial, apresentaram baixos valores o que pode ser explicado por estar instalada a cerca de 15 m de altura[24]. O teor médio da deposição de partículas sedimentáveis nos períodos de estiagem e de chuva registrados para cada ECA, estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Teor médio de partículas sedimentáveis, nos períodos de estiagem e chuva registrados nas ECAs.

Teor médio de partículas sedimentáveis (g/m^2.30dias)

Nº.	ECA	Média	Período de Estiagem (Jul. a Dez.)	Período de Chuvas (Jan. a Jun.)
11	C.I. Sul	6,67 ± 2,03	4,85 ± 2,34	9,39 ± 1,56
13	Miranda	11,23 ± 1,28	10,21 ± 1,14	12,75 ± 1,53

Por meio do monitoramento dos teores de contaminantes atmosféricos foi possível mostrar que os íons cloreto, aliados à temperatura média anual da ordem de 28 ºC, bem como ao elevado percentual de umidade relativa no ar, foram os principais fatores responsáveis pela elevada corrosividade observada nas ECAs instaladas em São Luís-MA. É importante considerar que os maiores índices de cloretos e sulfatos atmosféricos foram registrados no período de seca (julho a dezembro), período em que não ocorre a lavagem natural de contaminantes.

- **Ensaios de intemperismo natural**

Nas Tabelas 7 e 8 apresenta-se as taxas de corrosão e as perdas de espessura média para o aço carbono e para o cobre respectivamente.

Tabela 7 – Taxa de corrosão, perda de espessura e categoria da corrosividade atmosférica para o aço carbono nas ECAs.

Estação	Código	Exemplo de CP avaliado	Tempo de Exposição		Taxas de Corrosão		Perda de espessura
			dias	meses	(µm/ano)	(g/m^2.ano)	(µm)
ECA 11 C.I. Sul	A 16		104	3,5	30,3	238,22	8,6
	A 19		182	6,1	79,9	628,64	39,8
	A 21		294	9,8	164,6	1294,82	132,5
	A 17		371	12,4	133,3	1049,18	135,5
	A 18		476	15,9	169,5	1334,21	221,9
	A 20		561	18,7	126,4	995,02	195,6
	A 22		656	21,9	121,1	953,40	217,7
ECA 13 Miranda	A 23		99	3,3	21,8	171,34	5,9
	A 24		176	5,9	24,6	193,36	11,8
	A 25		287	9,6	24,3	191,30	19,1
	A 26		364	12,1	19,8	155,69	19,7
	A 29		469	15,6	19,7	154,88	25,3
	A 27		554	18,5	22,3	175,80	35,2
	A 28		645	21,5	22,4	176,65	39,7

Tabela 8 – Taxa de corrosão, perda de espessura e categoria da corrosividade atmosférica para o cobre nas ECAs.

Estação	Código	Exemplo de CP avaliado	Tempo de Exposição		Taxas de Corrosão		Perda de espessura
			dias	meses	(µm/ano)	(g/m^2.ano)	(µm)
ECA 11 C.I. Sul	C 16		104	3,5	3,4	30,78	1,0
	C 19		182	6,1	5,3	47,11	2,6
	C 21		294	9,8	8,0	71,52	6,4
	C 17		371	12,4	6,4	57,51	6,5
	C 18		476	15,9	5,1	45,52	6,6
	C 20		561	18,7	5,7	51,38	8,8
	C 22		656	21,9	4,7	42,00	8,4
ECA 13 Miranda	C 23		99	3,3	4,0	36,00	1,1
	C 24		176	5,9	4,3	38,78	2,1
	C 25		287	9,6	3,4	30,90	2,7
	C 26		364	12,1	2,9	25,86	2,9
	C 29		469	15,6	2,4	21,22	3,0
	C 27		554	18,5	-	-	-
	C 28		645	21,5	2,1	18,96	3,7

Observa-se que a taxa de corrosão tanto para o aço-carbono quanto para o cobre é mais elevada para a ECA11, o que está em acordo com os teores mais elevados de íons cloretos e sulfatos para esta estação.

Analisando o comportamento à corrosão dos metais, foi notada a tendência à inflexão da taxa de corrosão para os CPs, devido a formação de óxidos passivantes e produtos de corrosão pouco porosos e aderentes, que aumentaram a resistência à corrosão destes metais.

3.2. Modelo matemático baseado em funções dose-resposta

- **Para o aço-carbono**

Da Tabela 7, foram extraídos os dados da corrosão dos CPs de aço-carbono, medidos em função da perda de espessura e do tempo de exposição em meses na ECA11 C.I. Sul e ECA13 Miranda. No modelo matemático foi aplicado bilogarítimo aos dados experimentais de corrosão (µm), em função dos 21 meses de exposição. Dos resultados foram obtidos, por meio do método dos mínimos quadrados, as constantes K e n, ou seja a corrosividade inicial e a ação passivadora da atmosfera, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 9, em conjunto com os dados experimentais, para o mesmo período de análise.

Tabela 9 – Valores da corrosividade (K) previstos para o aço-carbono exposto por 21 meses nas ECAs 11 e 13. Valores da constante "n" que exprime o efeito passivador do ambiente, em conjunto com os dados experimentais para o mesmo período, com respectivos desvios-padrão e coeficientes de correlação da curva.

Aço Carbono						
ECA	**K**	**n**	**P(12)/µ m (previsto)**	**Experimental µ m**	**Desvio padrão**	**r**
11 C.I. Sul	1,4180	1,7574	111,75	135,51	16,80	0,96
13 Miranda	1,9393	0,9731	21,77	19,73	1,44	0,99

A constante K, também pode ser determinada em função dos teores de poluentes atmosféricos para cada ECA (reunidos nas Tabelas 4 a 6, respectivamente), por meio do tratamento estatístico por correlação linear múltipla. Os resultados obtidos forneceram um novo K', conforme Tabela 10.

Tabela 10 – Tratamento dos dados de poluentes atmosféricos por correlação linear múltipla para o aço carbono.

ECA	**Média anual (dados extraídos das Tabelas 4 a 6, segundo suas próprias unidades de medidas)**						**[K₁']**	**[K₂']**	**[K₃']**
	[Cl]	**[SO_2]**	**[PS]**	**[Cl]*[SO_2]**	**[Cl]*[P.S]**	**[SO_2]*[P.S]**			
11	24,52	5,16	6,67	126,52	163,55	34,42	105,17	111,75	111,73
13	14,74	2,11	11,23	31,10	165,53	23,70	11,87	21,77	21,74
Correlação linear (r)							**0,94**	**1,00**	**0,99**

Para o calculo de K' de melhor correlação com a corrosividade inicial (K) calculada pela lei bilogarítimica, foram atribuídas três variáveis independentes (Cl^-; SO_2 e P.S) e interações binárias destas, obtendo-se, assim, as equações que exprimem K'.

$$K_1 = -26,7128 - 3,2561 \cdot \left[Cl^-\right] + 41,0315 \cdot \left[SO_2\right]$$

$$K_2 = -82,4110 - 5,0674 \cdot \left[Cl^-\right] + 54,3089 \cdot \left[SO_2\right] + 5,7243 \cdot \left[P.S\right]$$

$$K_3 = -2,9775 \cdot \left[Cl^-\right] + 0,5021 \cdot \left[Cl^-\right] * \left[SO_2\right] - 0,6318 \cdot \left[Cl^-\right] * \left[P.S\right] + 6,5241 \cdot \left[SO_2\right] * \left[P.S\right]$$

Analisando-se a Tabela 10, e os coeficientes de correlação gerados entre a perda de espessura obtida experimentalmente e a calculada pela função dose-resposta para os diferentes metais, utilizando o K_1, K_2 e K_3, nota-se que a expressão de K' com melhor correlação (r) foi a demonstrada na equação K_2 e, por isso, foi utilizada na predição da corrosão do aço carbono em função do tempo para ECAs 11 e 13. Nas Figuras 8 e 9, encontram-se representadas as funções dose-resposta desenvolvidas para o aço-carbono exposto nas ECAs 11 e 13, respectivamente. Todos os valores para estimar a corrosividade dos metais cobre e aço-

carbono, expostos nas ECAs 11 e 13, via função dose-resposta, foram obtidos segundo a equação conforme a equação a seguir:

$$C = K_2 \cdot t^n \therefore C = \left(-82,4110 - 5,0674 \cdot \left[Cl^-\right] + 54,3089 \cdot \left[SO_2\right] + 5,7243 \cdot \left[P.S\right]\right) \cdot t^n$$

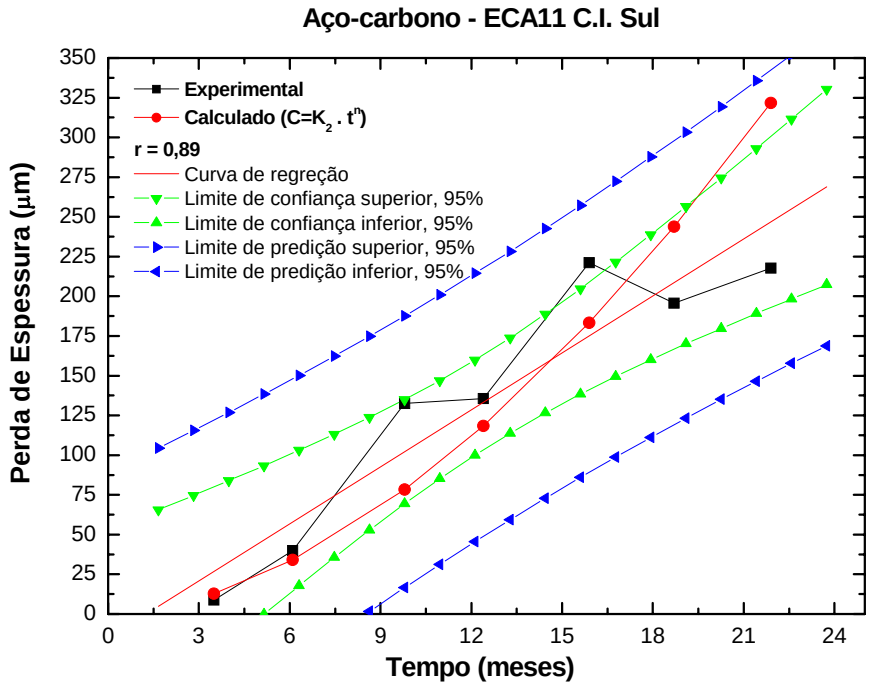

Figura 8 – Gráfico representando a função dose-resposta desenvolvida para o aço carbono exposto na ECA11 C.I. Sul.

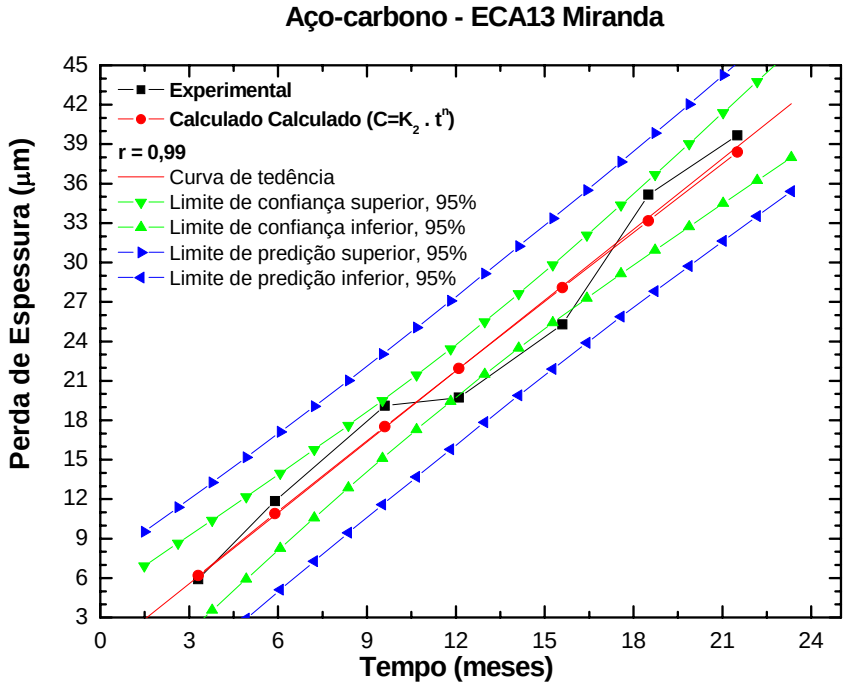

Figura 9 – Gráfico representando a função dose-resposta desenvolvida para o aço carbono exposto na ECA13 Miranda.

Como exemplo de aplicação, uma vez que esta função é pontual, pode-se supor o desempenho quanto à corrosão de uma estrutura de aço-carbono com 3 mm de espessura exposta na região da ECA13 Miranda em 5 anos de exposição.

$$C = K_2 \cdot t^n \therefore C = \left(-82,4110 - 5,0674 \cdot \left[Cl^-\right] + 54,3089 \cdot \left[SO_2\right] + 5,7243 \cdot \left[P.S\right]\right) \cdot t^n$$

$$C = (-82.4110 - 5.0674[14.74] + 54.3089[2.11] + 5.7243\ [11.23])\ x\ (5)^{0.9731}$$

$$C = \left(21,77\right) \times 5^{0,9731}$$

$$C \approx 105 \cdot \mu m$$

Pode-se, também, predizer o tempo de duração da espessura da estrutura conforme a seguinte equação:

$$t = \left(C / K_2\right)^{\left(1/n\right)}$$

Como exemplo, pode-se utilizar a mesma estrutura de aço carbono com 3 mm, a qual demoraria cerca de 77,5 anos para perder a metade de sua espessura, ou seja, 1500 μm.

- **Para o cobre**

Os respectivos valores da função dose-resposta para o cobre exposto nas ECAs 11 e 13, encontram-se reunidos na Tabela 11. Como observado, valores muito próximos dos obtidos experimentalmente foram determinados. Na Tabela 12, apresenta-se os valores da constante K' determinada em função das médias dos poluentes atmosféricos registrados para cada ECA (reunidos nas Tabelas 4 a 6), por meio do tratamento estatístico por correlação linear múltipla.

Tabela 11 – Valores da corrosividade (K) previstos para o cobre exposto por um ano nas ECAs 11 e 13. valores da constante "n" que exprime o efeito passivador do ambiente, em conjunto com os dados experimentais para o mesmo período, com respectivos desvios-padrão e coeficientes de correlação da curva.

Cobre						
ECA	**K**	**N**	**P(12)/μm (previsto)**	**Experimental μm**	**Desvio padrão**	**r**
11 C.I. Sul	0,6844	0,8410	5,53	6,52	0,70	0,95
13 Miranda	0,6037	0,6157	2,79	2,88	0,06	0,97

Tabela 12 – Tratamento dos dados de poluentes atmosféricos por correlação linear múltipla para o cobre.

ECA	**Média anual (dados extraídos das Tabelas 4 a 6, segundo suas próprias unidades de medidas)**						**[K₁']**	**[K₂']**	**[K₃']**
	[Cl]	**[SO_2]**	**[PS]**	**[Cl]*[SO_2]**	**[Cl]*[P.S]**	**[SO_2]*[P.S]**			
11	24,52	5,16	6,67	126,52	163,55	34,42	5,71	5,56	5,53
13	14,74	2,11	11,23	31,10	165,53	23,70	3,06	2,82	2,78
Correlação linear (r)							**0,95**	**1,00**	**0,99**

Analisando-se a Tabela 12, nota-se que a expressão de K' com melhor correlação (r) é a demonstrada na equação que corresponde a K_2, por isso, foi utilizada na predição da corrosão do cobre em função do tempo para ECAs 11 e 13, conforme a equação abaixo.

$$K_2 = 3,0029 + 0,0175 \cdot \left[Cl^-\right] + 0,6087 \cdot \left[SO_2\right] - 0,1563 \cdot \left[P.S\right]$$

$$C = K_2 \cdot t^n \therefore C = \left(3,0029 + 0,0175 \cdot \left[Cl^-\right] + 0,6087 \cdot \left[SO_2\right] - 0,1563 \cdot \left[P.S\right]\right) \cdot t^n$$

As curvas resultantes ao metal cobre, exposto em ambas as ECA's 11 e 13 encontram-se mostradas nas Figuras 10 e 11.

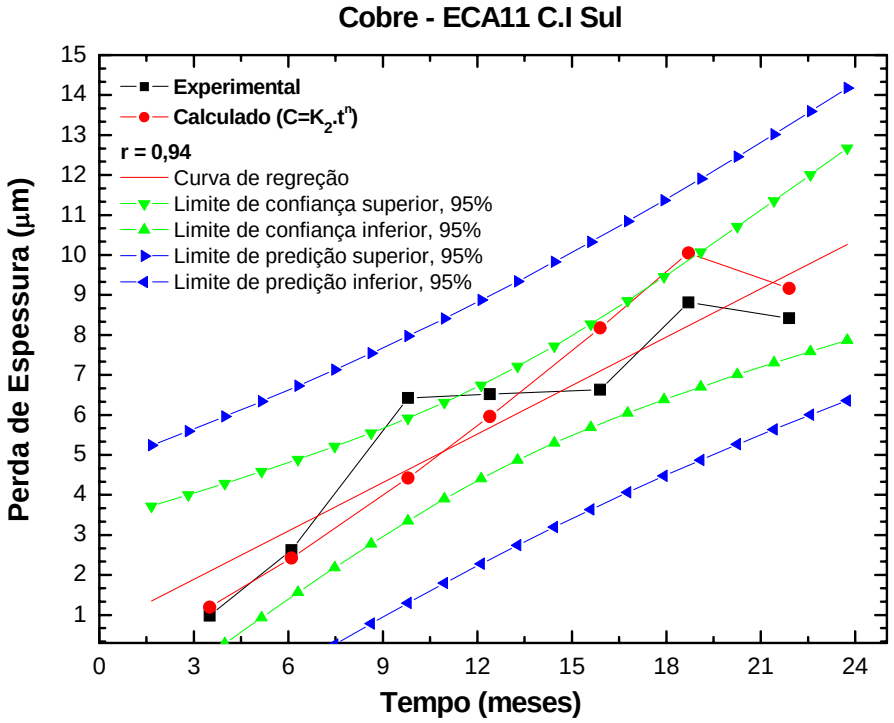

Figura 10 – Gráfico representando a função dose-resposta desenvolvida para o cobre exposto na ECA11 C.I. Sul

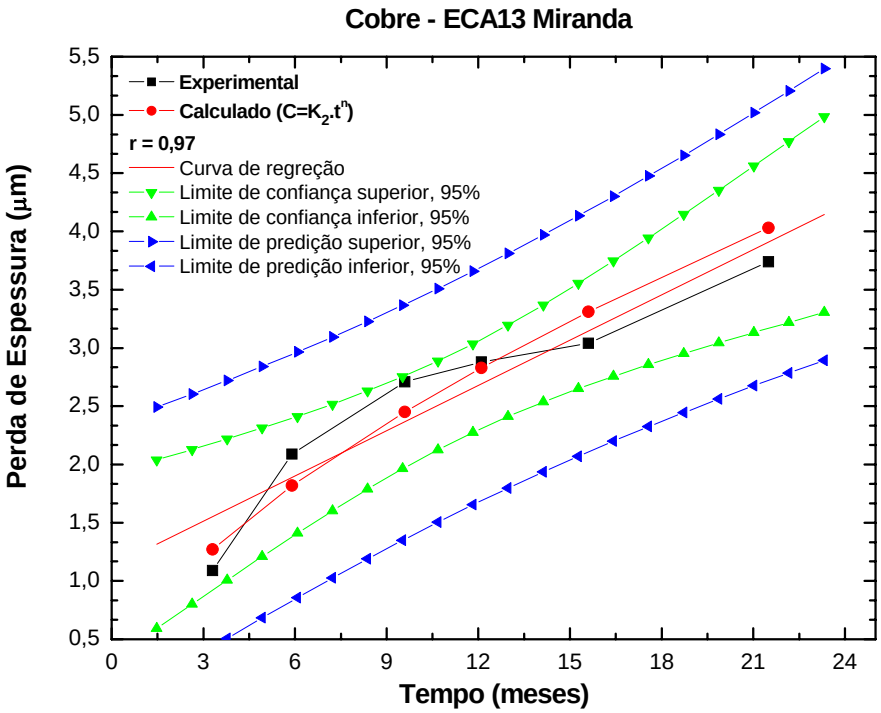

Figura 11 – Gráfico representando a função dose-resposta desenvolvida para o cobre exposto na ECA13 Miranda.

4. Conclusões

Quanto à presença de contaminantes, os teores de cloretos foram mais expressivos do que as taxas de sulfatação, predominando o ambiente marinho.

Para a predição da perda de espessura do aço carbono e do cobre em função do tempo de exposição para ECAs 11 e 13, foram utilizadas as expressões que apresentaram o melhor coeficiente de correlação (r = 1) gerados entre a perda de espessura obtida experimentalmente (K) e a calculada (K') através do tratamento estatístico por regressão linear múltipla, respectivamente.

A função dose-resposta determinada neste trabalho estatístico para a interpretação do fenômeno da corrosão atmosférica do aço-carbono na região de São Luís-MA, com coeficiente de correlação para ECA 11 = 0,89 e para ECA 13= 0,99 é:

$$C = K_2 \cdot t^n \therefore C = \left(-82,4110 - 5,0674 \cdot \left[Cl^-\right] + 54,3089 \cdot \left[SO_2\right] + 5,7243 \cdot \left[P.S\right]\right) \cdot t^n$$

e a função dose-resposta determinada para a interpretação do fenômeno da corrosão atmosférica do cobre, com coeficiente de correlação para a ECA 11= 0,94 e para a ECA 13= 0,97, é:

$$C = K_2 \cdot t^n \therefore C = \left(3,0029 + 0,0175 \cdot \left[Cl^-\right] + 0,6087 \cdot \left[SO_2\right] - 0,1563 \cdot \left[P.S\right]\right) \cdot t^n$$

Estes funções dose-resposta poderão ser utilizados para a região de São Luís-MA, lembrando-se que o resultado estará condicionado ao erro inerente da predição.

5. Referências Bibliográficas

1. MORCILLO, M.; ALMEIDA, E.; ROSALES, B.; URUCHURTU, J.; MARROCOS, M.; Corrosión y protección de metales en las atmósferas de iberoamerica: programa CYTED. Gráficas Salué: Madrid, 1998, 816 p.

2. SICA, Y. C.; KENNY, E. D.; CRUZ, O. M.; SILVA, J. M.; RAVAGLIO, M.; MENDES, P. R.; MENDES J.C. Desenvolvimento de metodologia para monitoramento do grau de poluição nos alimentadores de 13,8 kV e 69 kV da ilha de São Luís. Curitiba: LACTEC, Relatório técnico, 2005, 98 p.

3. ULLER, L.; MORCILLO, M.; Mapa iberoamericano de corrosividade atmosférica (MICAT). Anais de corrosão. XVII Congresso Brasileiro de Corrosão – ABRACO, Anais de congresso, T-47, p. 462-470, 1993.

4. FELIÚ, S.; MORCILLO, M.; Corrosión y protección de los metales en la atmósfera. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Ediciones Bellaterra S. A.: Madrid, 1982, 246 p.

5. RODRÍGUEZ, J. J. S.; HERNÁNDEZ, F. X. S.; GONZÁLEZ, J. E. G. The effect of environmental and meteorological variables on atmospheric corrosion of carbon steel, cooper, zinc and aluminium in a limited geographic zone with different types of environment. Corrosion Science (In Press), V. 44, p. 0-0, 2002.

6. RODRÍGUEZ, J. J. S.; HERNÁNDEZ, F. J. S.; GONZÁLEZ, J. E. G. Mathematical and electrochemical characterization of the layer of corrosion products on carbon steel in various environments. Corrosion Science, V. 44, p. 2597-2610, 2002.

7. LEUENBERGER-MINGER, A. U.; BUCHMANN. B.; FALLER. M.; RICHNER. P.; ZÖBELI. M. Dose – response functions for weathering steel, copper and zinc obtained from a four-year exponsure programme in Switzerland. Corrosion Scince, V. 44, p. 675-687, 2002.

8. FELIU, S.; MORCILLO, M.; FELIU, S. JR.. The prediction of atmospheric corrosion from meteorological and pollution parameters-II. Long-term forecasts. Corrosion Scince, V. 34, p. 415-422, 1993.

9. KUCERA, V. Dose-response functions as a basic for assessment of acceptable levels. Swedish Corrosion Institute, Kraeftriket 23, SE - 104 05, November 2002 Stockholm, Sweden.

10. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6211: determinação de cloretos na atmosfera pelo método da vela úmida. Rio de Janeiro, 2001, 6 p.

11. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6921: sulfatação total na atmosfera – determinação da taxa pelo método da vela de dióxido de chumbo. Rio de Janeiro, 2002, 7 p.

12. INTERNATIONAL ORGANIZATION OF STANDARDIZATION. ISO 9223: corrosion of metal and alloys - classification of corrosivity of atmospheres. Genebra, 1992, 18 p.

13. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 1739: Standard test method for collection and measurement of dustfall (Settleable Particulate Matter). Philadelphia, 1994, 4 p.

14. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6209: materiais metálicos não revestidos – ensaio não acelerado de corrosão atmosférica. Rio de Janeiro, 1986, 5 p.

15. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6210: preparo, limpeza e avaliação da taxa de corrosão de corpos de prova em ensaios de corrosão atmosférica. Rio de Janeiro, 1982, 16 p.

16. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G 1-90: Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. 1990, 7 p.

17. ROBERGE, P. R.; KLASSEN,R. D.; HABERECHT, P. D. Atmospheric corrosivity modeling - a review. Materials & Design, V. 23, p. 321-330, 2002.

18. LEUENBERGER-MINGER, A. U.; BUCHMANN, B.; FALLER, M.; RICHNER, P.; ZÖBELI, M.; Dose – response functions for weathering steel, copper and zinc obtained from a four-year exponsure programme in Switzerland. Corrosion Scince, V. 44, p. 675-687, 2002.

19. ESMANHOTO, E. J.; KENNY, E. D. Tratamento estatístico do desempenho de materiais metálicos no estado do Paraná. XVII Congresso Brasileiro de Corrosão – ABRACO, Anais de congresso, T-23, p. 283-296, 1993.

20. POURBAIX, M. International cooperation in the prevention of corrosion of materials. In: IX International Congress of metallic Corrosion. Florença, Itália. Anais. 1990.

21. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G 101-97: Estimating the atmospheric corrosion resistance of low-alloy steels. 1997, 6 p.

22. HOFFMAN, L. D.; Um curso moderno e suas aplicações. Vol 02, LTC – Livros técnicos e científicos, editora LTDA: Rio de Janeiro, 1990, 308 p.

23. SPIEGEL, M. R.; SCHILLER, J.; SRINIVASAN, R. A.; Teoria e problemas de probabilidade e estatística. Coleção Schaum, 2ª edição, Ed. Bookman: Porto Alegre, 2004.

24. MORCILLO, M.; CHICO, B.; MARIACA, L.; OTERO, E. Salinity in marine atmospheric corrosion: Its dependence on the wind regime existing in the site. Corrosion Science, V. 42, p. 91-104, 2000.