

CONSIDERAÇÕES SOBRE O USO DE NORMAS COMO CRITÉRIO PARA AVALIAÇÃO DA CORROSÃO

L. de Miranda

*CEC, Centro de Engenharia e Computação, Universidade Católica de Petrópolis,
Rua Barão do Amazonas, 124, Centro, 25.685-070, Petrópolis, RJ, Brasil, <http://www.ucp.br>*

Palavras Chaves: Manutenção, Normas Técnicas, Corrosão.

Resumo. Discute-se no presente artigo os sistemas normativos usualmente empregados no domínio da corrosão dos metais, em particular, os de pintura. Uma distinção entre Normas que caracterizam fenômenos espontâneos e os de fabricação em série é enfatizada. O artigo enfatiza também a necessidade de se levar em consideração princípios da Física Fundamental no caso de fenômenos espontâneos.

E-mail: luiz.miranda@ucp.br

1. INTRODUÇÃO

1.1 Fenômenos espontâneos e fabricação em série

O presente artigo visa avaliar em que extensão as Normas Técnicas definem o mundo produtivo. Obras realizadas pelo homem, bem como as propriedades intrínsecas da matéria, se utilizam de Sistemas Normativos sem os quais o mundo moderno não poderia funcionar. Ninguém de bom senso se atreveria imaginar uma indústria como a siderúrgica, por exemplo, se não fosse normatizada. As bitolas de aço, as diversas geometrias de parafusos, os bocais e tamanhos de lâmpadas, enfim, tudo aquilo que o homem concebe, projeta, constrói e comercializa, segue uma sequência de Normas sem as quais não haveria interação entre as nações e o sistema produtivo.

Da mesma forma, as características mecânicas, físico-químicas e eletromagnéticas dos materiais são determinadas através de sistemas normativos. Assim, quando se diz que a dureza de um determinado aço é 120 Brinell, significa dizer que dentro de num sistema normativo, denominado escala Brinell (norma ASTM E10-12) um aço apresenta um valor de 120 unidades. Esta informação é imediatamente compreendida por um engenheiro seja ele americano, belga ou outro de qualquer nação.

O mundo produtivo depende de Normas, e neste sentido há normas para praticamente tudo. A título ilustrativo, em publicação datada de 1992, e editada por R. Baboian e colaboradores estão cadastradas: 7 Normas ASTM, 9 da ISO e 7 da NACE, sem contar sistemas normativos decorrentes como os da ABNT (2). A construção de um navio, de uma ponte, ou a simples troca de uma lâmpada em nossos lares, implica em sistemas padronizados sem os quais ninguém se entenderia. Contudo, nem tudo pode ser normatizado em ensaios como a dureza do aço. Somente os artefatos criados pelo homem e as propriedades intrínsecas da matéria o são.

Mas, quanto aos fenômenos espontâneos, como, por exemplo, a corrosão, como normatizá-los?

Fenômenos espontâneos ocorrem em grau muito mais elevado do que nos processos artificiais criados pela mente humana. E, no entanto, a quantidade de normas existentes no âmbito da corrosão chega a ser surpreendente. Uma análise mais aprofundada desses sistemas normativos nos leva, contudo, à decepcionante conclusão de que tais normas controlam e definem não o fenômeno corrosivo em si, mas um verdadeiro mar de sargaços de procedimentos concernentes à confecção de corpos-de-prova, à limpeza das mesmas, maneira de expô-las, aferição das taxas de corrosão e assim por diante. Tais procedimentos são aplicados, *mutatis mutandi*, a todas as formas de corrosões: atmosférica, sob-tensão, proteção catódica, fadiga, etc...

O presente artigo visa discutir a inclusão de certos tópicos que podem contribuir na melhoria das informações que um sistema espontâneo pode gerar, dentre os quais, critérios eletroquímicos para avaliação da corrosão “in situ”. Muitos procedimentos normativos poderiam ser mais rigorosos e precisos caso alguns tópicos fundamentais da Física fossem incorporados aos procedimentos atuais.

Como se pode facilmente constatar, as querelas judiciais oriundas de fenômenos

corrosivos recaem, geralmente, no fator humano posto que, em princípio, todas as normas e procedimentos empregados foram, à priori, corretamente aplicados e controlados... e, mesmo assim, a peça pode sofrer corrosão (1).

Por razões de simplicidade de exposição, será discutido neste artigo somente o sistema normativo concernente aos ensaios de pintura. Fica, no entanto, evidente que a discussão aqui apresentada é de âmbito geral.

1.2 Testes de laboratório x mundo real

Os princípios fundamentais de qualquer sistema normativo podem ser resumidos da seguinte maneira: reprodutibilidade, confiabilidade, controle e manutenção. Embora cada um destes itens seja auto-explicativo, cada Norma específica discrimina-os em consonância com a finalidade com que o mundo produtivo a utilizará. Em geral, as normas são geradas a partir de ensaios laboratoriais ou da própria prática industrial. A questão é: “Como comparar as escalas laboratoriais e as do mundo real”?

Em outras palavras, em quanto tempo e qual a geometria necessária para que uma norma de desempenho de uma pintura seja confiável, o suficiente, para que o engenheiro de campo possa traçar todo seu planejamento de manutenção e controle no seu dia a dia?

1.3 O problema da escala física

É de praxe da Mecânica dos Fluidos proceder a testes laboratoriais utilizando modelos reduzidos, baseados na “Teoria das Semelhanças” (3).

Como é do conhecimento dos engenheiros construtores de pontes, navios plataformas, tubulações, etc... tais modelos reduzidos se apóiam em bases matemáticas sólidas e, se tais testes seguem normas e procedimentos universais, é porque tais normas e procedimentos são de importância periférica com relação à modelagem, em si. Em outras palavras: a Física precede ao sistema normativo. Tal não acontece no caso das pinturas anti-corrosivas: Aqui o sistema normativo é pobre em Física!

Os físicos teóricos (4) definem simetria, de maneira simplificada, como o conjunto de operações tais que um objeto, que apresente uma determinada propriedade física, numa determinada “posição e momento”, retorne ao estado inicial após o conjunto de operações consideradas. As simetrias que nos interessam diretamente são:

- Simetria de translação
- Simetria de reflexão
- Simetria de rotação
- Simetria de forma

1.3.1 Simetria de Translação

A simetria de translação é caracterizada pelo fato de que uma experiência, ao ser realizada numa determinada posição (ou de maneira mais geral, num laboratório), obter-se-á o mesmo resultado, caso o local sofra uma translação.

Imagine por exemplo, o levantamento de uma curva de polarização de uma amostra de aço 1020 em uma solução de H₂SO₄ conc. Se tal levantamento for realizado com o mesmo tipo de potenciostato, mesmo aço e mesmas condições experimentais, os resultados obtidos deverão apresentar os mesmos valores, dentro da faixa de erros predeterminada. Diz-se então que a curva de polarização apresenta simetria quanto à translação. Como é evidente, os ensaios eletroquímicos realizados às mesmas condições, são simétricos quanto à translação.

Quando se trata, contudo, de corrosão atmosférica, há quebra de simetria!

Sendo locais, os climas ou ambientes corrosivos, não há nenhum sentido em se comparar ensaios de aços pintados (p. ex.) realizados em Brasília e em uma plataforma *offshore*!

Mas a grande maioria dos usuários não leva em conta esta quebra de simetria. Ao contrário, se fiam nos resultados oriundos dos testes laboratoriais realizados em laboratórios e centros de pesquisas (os quais são idôneos e obedecem às Normas Vigentes) e extrapolam-nos às condições industriais específicas. Some-se a isso tudo as informações coligidas nos catálogos dos fabricantes, dando conta dos inúmeros testes realizados em diversos centros, atestando a “excepcional qualidade de seus produtos”... É fatal que, mais cedo ou mais tarde, haja algum tipo de conflito.

1.3.2 Simetria de Reflexão

Como é sabido da Física Elementar, a noção de “direita e esquerda”, é atribuída à simetria de reflexão, também conhecida por “reflexão do espelho”. A imagem refletida por um objeto diante de um espelho plano é simétrica no que diz respeito à forma, distância e posição do objeto original. Aqui, a orientação espacial, “direita-esquerda” é a única diferença entre objeto e imagem. Pois bem, o que tem a ver isso com a eletroquímica? A resposta é: tudo!

Considere a lei de *Tafel* (5)

$$\eta = a \pm b \log i \quad (1)$$

Ou, então, a formula de *Pourbaix*:

$$(E - E_0) \cdot i \geq 0 \quad (2)$$

Ambas exprimem o fato de que a sobrevoltagem $\eta = (E - E_0)$ implica em duas “imagens”, uma positiva (corrente anódica) e outra negativa (corrente catódica). Tais correntes não são necessariamente imagens umas das outras. Há quebra, portanto, de simetria quanto à reflexão nos sistemas polarizados.

A simetria pode ser restituída, como tal, no potencial de corrosão, onde a soma algébrica das correntes anódicas e catódicas tendem a se anular. Mesmo assim, há uma “quase simetria”, pois as flutuações das medidas no potencial de corrosão geram “ruídos” que podem ser captados em sistemas eletrônicos bastante aperfeiçoados, que, por sua vez, podem receber um tratamento estatístico adequado.

É no que se baseia a técnica, cada vez mais difundida, do assim chamado “ruído eletroquímico”; tal técnica presta-se a estudos da eletroquímica fundamental, mas são de difícil interpretação quando usados na prática industrial. Qualquer ruído espúrio, seja de um motor, de um aparelho de ar condicionado, ou qualquer objeto que possa interferir eletronicamente com a aparelhagem de ruído eletroquímico, gera uma incerteza na distribuição estatística do espectro de frequências e, por conseguinte, os resultados podem não ser confiáveis. Em outras palavras, haverá quebra de simetria.

1.3.3 Simetria de Rotação

A noção intuitiva de simetria de rotação concerne à reprodução do objeto após um deslocamento angular. Em mineralogia, por exemplo, a simetria dos sistemas cristalinos é bem conhecida de todos. Um cubo apresenta simetria a cada 90 graus, o sistema hexagonal a cada 60 graus, e assim por diante. A simetria de rotação é menos evidente quando se trata de fluidos e polímeros.

Determinadas substâncias são preponderantemente “levógiras”, isto é, desviam um feixe de luz polarizada para a esquerda e outros são preponderantemente “dextrógiras”. Nestas condições, a importância da simetria de rotação para a Engenharia de Manutenção concerne diretamente aos eletrólitos. Em particular, os tratamentos de água e os polímeros componentes das tintas, devem manter sua simetria rotacional ao longo da vida útil. É importante realçar este ponto, pois vários fatores podem “quebrar” a simetria de rotação e, em consequência, causar danos durante o serviço sem que o Engenheiro de Manutenção se dê conta dessa fenomenologia. Por exemplo, quando surgem bactérias nas águas industriais, grande parte delas é levógira. Aliás, curiosamente, a natureza prefere a esquerda. Assim, se numa água tratada com um determinado programa, houver presença de bactérias, *pode* acontecer que determinadas moléculas passem de dextrógiras para levógiras, comprometendo, assim, a eficácia do tratamento.

Esta quebra de simetria quanto à rotação pode também ser observada em sistemas de pinturas onde os raios solares quebram a simetria inicial da resina e através de complexos mecanismos físico-químicos, a resina apresenta uma aparência de “mosaico” (também dita craquelê).

Os químicos de pintura lançam mão frequentemente de resinas da família dos poliuretanos os quais protegem a resina original (p. ex. epoxídica) da quebra de simetria. Se um sistema de refrigeração d'água, por exemplo, estiver protegido por um sistema de inibidores (que, em geral, é caríssimo) é importante que o Engenheiro de Manutenção assegure-se que não está ocorrendo “quebra de simetria”.

É importante que o cliente proponha à empresa encarregada do tratamento que recolha amostras, analise-as quanto à polarização, e as compare com as amostras obtidas logo após a instalação do tratamento. No caso de se detectar alguma anomalia quanto à rotação em luz polarizada, que se pesquise sobre a possível existência de microorganismos, fungos, matéria orgânica, depósitos etc..., pois, em caso afirmativo, a eficiência do tratamento poderá ficar seriamente afetada.

As medidas corretivas aflorarão naturalmente e, custos e discussões técnicas, muitas vezes sem sentido, podem ser reduzidas a um mínimo de desgaste.

Um ponto importante a ser realçado é que a pesquisa de quebra de simetria não é, evidentemente, algo normalizado. É fruto de pesquisa industrial. Em outras palavras deve ser o resultado de reuniões entre dois grupos de profissionais: o de Engenharia de Manutenção, que detecta o problema, e o fornecedor do sistema de tratamento de água.

Este último levará o problema ao seu departamento químico, o qual deverá propor procedimentos específicos para a resolução do problema.

1.3.4 Simetria de Forma

Como o nome indica, a simetria de forma, ou simetria geométrica, é aquela em que a forma se mantém em qualquer escala. Um triângulo retângulo será sempre um triângulo retângulo, quer seja grande, médio ou pequeno. Todas as suas relações geométricas e trigonométricas são mantidas. A simetria da escala é, portanto, conservada.

Contudo, se considerarmos a geometria do recipiente como a única forma de simetria em si, pode-se incorrer em erros grosseiros. Como já assinalado anteriormente, as simetrias de translação e rotação implicam em "quebras de simetria" quando fenômenos eletroquímicos são envolvidos. Aqui também há quebra de simetria e de maneira bem mais evidente do que as duas anteriores, sobretudo no que concerne aos ensaios normalizados referentes aos testes de pintura e revestimentos em geral. Ensaios realizados em amostras com geometrias bem definidas, por exemplo, chapas retangulares de dimensões da ordem do dm^2 são frequentemente utilizados como suporte para se estudar as propriedades intrínsecas de um revestimento.

À guisa de argumentação, considerando o caso das pinturas, tais chapas pintadas sobre

suportes metálicos, fornecem, como resultado, parâmetros importantes como: tempo de secagem, aderência, espessura média, dureza e assim por diante. Tais testes funcionam da mesma forma como os ensaios clássicos onde se obtém grandezas como o limite de ruptura de um aço ou ponto de fusão de uma liga. Nestas condições é válido dizer, p. ex., que a tinta do fabricante A "seca mais rápido ao toque" que a tinta do fabricante B, e isso independe se a amostra pintada for um quadrado, uma elipse, um círculo ou uma cardióide, desde que as condições de tratamento superficial e áreas, sejam, evidentemente, iguais.

A simetria é quebrada, contudo, quando dois fatores são considerados: a natureza do eletrólito e a geometria real da estrutura a ser pintada. O primeiro fator, a natureza do eletrólito, já foi aludido na simetria da translação. Quanto à "geometria real", isto é, o desempenho da tinta quando aplicada em extensões maiores do que o corpo-de-prova pintado em laboratório, há quebra de simetria dentro de um quadro muito mais fundamental.

Imaginemos, por exemplo, uma situação ideal em que um exímio técnico prepara um corpo-de-prova retangular de dimensões 10cm x 20cm x 2cm (espessura), em laboratório, usando uma tinta do fabricante A e que o mesmo técnico aplicará o mesmo produto, nas mesmas condições superficiais, com a mesma espessura, no mesmo eletrólito, mas agora numa estrutura também retangular mas com as dimensões de 100m x 200m x 2cm (espessura da chapa).

Se atentarmos para a relação das áreas pintadas envolvidas, isto é:

QUADRO I

A_1	A_2
Área da Amostra Pintada em cm^2	Área Pintada a Céu Aberto em m^2
10cm = $10 \times 10^{-2}\text{m}$	100m = 10^2m
20cm = $20 \times 10^{-2}\text{m}$	200m = $2 \times 10^2\text{m}$
2cm = 2×10^{-2}	2cm = 2×10^{-2}

temos que, A_1/A_2 será:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{10 \times 10^{-2} \times 20 \times 10^{-2} \times 2 \times 10^{-2}}{10^2 \times 2 \times 10^2 \times 2 \times 10^{-2}}$$

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{1}{10^6}$$

ou seja, uma proporção entre áreas pintadas da ordem de 1 por 1 milhão.

A simetria de forma, portanto, só será mantida se e somente se, todas as propriedades da tinta também se mantiveram constantes para cada área elementar, o equivalente a cada amostra pintada em laboratório.

Em outras palavras, a(s) norma(s) de aceitação devem ser validadas para área de 10m x

20cm, esquadrinhadas ao longo da estrutura em céu aberto. Vamos, num primeiro momento, admitir que uma equipe de técnicos "desenhe" sobre a estrutura real tantos retângulos necessários para a inspeção e que os resultados sejam perfeitamente iguais. Nestas condições podemos afirmar que a "escala geométrica" e a "escala física" guardam uma proporção direta entre elas e que, portanto, admite-se a "regra de três". Em outras palavras, se em vez de pintar toda a área a céu aberto decidir-se por pintar apenas 1/3 dela, o técnico usará apenas 1/3 dos galões necessários para a área total, com a certeza de que o desempenho e características da pintura serão os mesmos da amostra pintada em laboratório. Numa segunda aferição, contudo, nosso bravo técnico pode ter uma grande surpresa: pode ocorrer (e quase certamente ocorrerá) que algum parâmetro da tinta se modificou. A causa disso pode ser encontrada em vários fatores, mas para simplificar a discussão, vamos considerar apenas um: a diferença entre as capacidades caloríficas entre a amostra de laboratório e a estrutura a céu aberto. Sendo a capacidade calorífica proporcional à massa, é evidente que, para poder se fiar no teste de laboratório e, em consequência, extrapolar por "regra de três" para o mundo físico real, a amostra deveria possuir uma massa equivalente à da estrutura real.

A parte da Física Matemática que estuda estas proporções é a "Teoria das Similitudes", teoria esta que permite a confecção de "modelos reduzidos" dos quais a Mecânica dos Fluídos lança mão frequentemente. No nosso exemplo, a capacidade calorífica da peça real absorve uma quantidade de calor tal que interferirá com a química do polímero e dos demais componentes que compõem a tinta e, em decorrência, quebrará a simetria de forma. Mas, além da capacidade calorífica, ou até mesmo em função dela, a química polimérica pode se alterar e as cadeias orgânicas seguramente sofrerão alterações profundas. Por exemplo, em um dia quente de verão, com uma temperatura de 40°C, a pele humana tem a sensação de calor compatível com a sua capacidade calorífica; contudo, a temperatura de uma chapa de aço, nas mesmas condições climáticas, pode apresentar uma temperatura de até 80°C! Exemplo disso é a maçaneta do nosso carro estacionado em um estacionamento longe da sombra. É evidente a quebra de simetria do polímero, que constitui a pintura do carro, se a mesma fosse projetada tendo como base corpos-de-prova ensaiados em uma câmara a 20°C. Mais ainda, mesmo nos ensaios eletroquímicos, tipo curva de polarização, que não sofrem quebra de simetria quanto à translação ou rotação, podem sofrer importantes quebras quanto à simetria de forma.

Como é de praxe, os corpos-de-prova utilizados na maioria dos ensaios relatados na literatura apresentam os formatos expostos ao eletrólito variando entre 1cm² e 5cm². Ora, se a simetria de forma for mantida, tanto faz o formato do corpo-de-prova. A curva de polarização, o ruído eletroquímico, a impedância eletroquímica e todo e qualquer ensaio eletroquímico realizado em células de eletrólise deveriam apresentar resultados sensivelmente iguais. É válida a pergunta: - É verdade?

Se o corpo-de-prova for elíptico ou uma lemniscata de Pascal, ou ainda uma cicloide, com as mesmas áreas de praxe, as curvas seriam as mesmas? A resposta óbvia é: depende da simetria da forma.

Em outras palavras, se a função eletroquímica que descreve a interface (p. ex. a Lei de Tafel) for contínua em toda a extensão da superfície que está contida no interior do contorno geométrico, não há por quê suspeitar da quebra de simetria.

Se a superfície, contudo, não for contínua (ou de maneira mais geral, não analítica), há

fortes razões para que a integral de contorno (logo a geometria do corpo-de-prova) quebre a simetria da forma. É o caso de superfícies passivas que apresentam pites ou outros tipos de descontinuidades.

A questão merece ser estudada de maneira mais aprofundada.

2 CONCLUSÕES

Pelo acima exposto, pode-se concluir que:

- 1) Há uma diferença intrínseca entre os sistemas Normativos concernentes aos fenômenos naturais como a corrosão, e os sistemas Normativos aplicados no mundo produtivo.
- 2) Nos sistemas Normativos referentes aos fenômenos espontâneos, é necessário considerar leis Físicas Fundamentais que, atualmente, não são levadas em conta, como por exemplo, a Teoria das Similitudes.
- 3) No caso de um Sistema de Pintura industrial, várias considerações referentes às Simetrias de translação/rotação, e de forma não são consideradas, o que acarreta falhas na Manutenção Preventiva e Preditiva.

2. BIBLIOGRAFIA

[1] L. de Miranda: *LIVRO ECOPROTEC*
in
www.ecoprotec.com.br

[2] R. Baboian, editor: *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation.*
ASTM Manual Series: MNL20 (1992)

[3] Carneiro, Lobo: *Análise Dimensional e Teoria da Semelhança e dos Modelos Físicos.*
Ed. UFRJ (1993)

[4] R. Feynman: *The Feynman Lectures on Physics – vol.1*
Addson-Wesley (1964)

[5] M. Pourbaix: *Leçons en Corrosion Eletrochimique,*
Ed. Cebelcor – Bruxelas (1976)