

Utilização da fluoresceína como inibidor de corrosão

Ianca de Souza Mello¹

Juliano da Silva Ávila²

Schana Andréia da Silva³

Resumo

Este estudo aborda o processo corrosivo nos metais, os problemas encontrados na pintura e uma alternativa para resolver esses problemas. As tintas anticorrosivas são os meios mais utilizados para proteger metais contra a corrosão. Entretanto, essas tintas possuem componentes tóxicos e, quando aplicados em grandes quantidades, atingem fortemente o meio ambiente e a saúde das pessoas. Levando isso em consideração, o estudo propõe adicionar à tinta o composto orgânico fluoresceína, como inibidor de corrosão, por ser uma substância atóxica e possuir a propriedade de adsorção química. Com o objetivo de verificar o comportamento inibidor do composto e, que concentração exibiria melhores resultados, utilizou-se, como veículo, um esmalte sintético. Corpos de prova de aço foram pintados e submetidos a ensaios de imersão e névoa salina, a fim de provocar o processo corrosivo, que foi avaliado qualitativamente e quantitativamente. Quando adicionado à tinta, o composto obteve eficiência de 77,05% na concentração de 0,2% m/v que foi a menor concentração utilizada no ensaio.

Palavras-chave: Corrosão. Inibidores. Fluoresceína.

Abstract

This study addresses the corrosive process in metals, the problems found in the painting and an alternative to solve these problems. The anticorrosive coatings are the most used method to protect metals against corrosion. However, these paints have toxic components and, when applied in large quantities, they strongly affect the environment and people's health. Taking this into account, the study proposes to add the fluorescein organic compound as a corrosion inhibitor, being a nontoxic substance and have the adsorption property. Aiming to verify the behavior of this inhibitor and, which concentration could exhibit better results, it was used, as a vehicle, a synthetic enamel. The steel specimens were painted and tested for immersion and salt spray, in order to cause the corrosion process, which was evaluated qualitatively and quantitatively. When it was added to the paint, the compound had an efficiency of 77.05 % at a concentration of 0.2 % w / v , which was the least concentration used for the test.

Keywords: Corrosion. Inhibitors. Fluorescein.

1 Aluna do curso técnico em Química pela Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha (FETLSVC), Novo Hamburgo, RS, Brasil. E-mail: ianca.sm@hotmail.com

2 Aluno do curso técnico em Mecânica pela Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha (FETLSVC), Novo Hamburgo, RS. E-mail: julianosilvaavila1@hotmail.com

3 Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brasil. Professora da Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha (FETLSVC), Novo Hamburgo, RS. E-mail: schana.silva@liberato.com.br

1 Introdução

O processo de corrosão causa grandes prejuízos a diversos setores da atividade humana, trazendo uma série de consequências através da deterioração dos materiais metálicos (ARAÚJO, 2005). No Brasil, os gastos com produtos e tratamentos de combate à corrosão chegam a aproximadamente 35 bilhões de reais por ano. Segundo pesquisa divulgada pela Associação Brasileira de Corrosão (2013), estima-se que o país direciona cerca de 3,5% de seu PIB na busca de alternativas para contenção e reposição de materiais deteriorados. A pesquisa também aponta que 25% da produção anual de aço do país são destinados somente à substituição das estruturas danificadas pela corrosão. Outro problema é que o descarte indevido do material danificado gera um grande acúmulo de sucata. Segundo pesquisa divulgada pela organização Compromisso Empresarial para Reciclagem (2013), anualmente, apenas 25,8% de sucata é reciclada no Brasil. Aperfeiçoar os meios de combate à corrosão é de fundamental importância, tendo em vista os inúmeros prejuízos que o processo corrosivo traz.

Os revestimentos orgânicos, mais especificamente as tintas, são comumente usados para proteção de metais e ligas contra a corrosão, por ser um método barato, eficaz e de fácil aplicação em relação aos outros métodos existentes. As tintas atuam como uma barreira física, impedindo que agentes agressivos entrem em contato direto com o substrato metálico. Essa proteção não é absoluta, sendo inevitável a penetração desses agentes (ARAÚJO, 2005). Encontra-se, atualmente, no mercado uma grande variedade de tintas que fornecem, além da proteção por barreira, uma proteção química. Essa proteção química está associada ao uso de pigmentos inibidores de corrosão. Esses compostos entram nas formulações das tintas em altas concentrações e atuam de forma a inibir as reações catódicas e/ou anódicas do processo de corrosão (LEITE, 2004). Entretanto, muitos desses pigmentos,

apesar de possuírem uma excelente propriedade anticorrosiva, são nocivos ao ser humano e ao meio ambiente. Devido a restrições legais, eles estão destinados ao desuso (FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2008). Muitas empresas comprometidas com o meio ambiente procuram desenvolver pigmentos atóxicos e que apresentem desempenho semelhante a esses já utilizados.

De acordo com os problemas encontrados no ramo das tintas anticorrosivas, o presente estudo busca uma alternativa aos inibidores tóxicos utilizados pela indústria. O objetivo é verificar a propriedade anticorrosiva de um composto orgânico atóxico, quando aplicado em pequena quantidade em uma tinta alquídica. Partiu-se do princípio de que a proteção anticorrosiva age através da formação de uma barreira física entre o meio corrosivo e o metal (GENTIL, 2008). Existem diferentes classes de inibidores de corrosão, sendo que uma delas atua por meio da propriedade de adsorção. A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido/fluido, na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar nas suas superfícies determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções (ROSA, 2013). Os metais são materiais que podem adsorver algumas substâncias, desde que essas possam ser adsorvidas. Quando a tinta é aplicada sobre o metal, ela está na sua forma líquida, contendo os inibidores de corrosão que ficam suspensos por toda parte. Com o tempo, os inibidores são adsorvidos pelo metal, durante o processo de cura da tinta, que leva de uma a duas semanas para finalizar (BASTOS, 1999). É através desse mecanismo que esses inibidores atuam, sendo adsorvidos pelo metal. Com isso, ocorre a formação de uma barreira físico-química entre o metal e o meio corrosivo, diminuindo a velocidade de corrosão (ROSA, 2013). Uma substância pouco estudada, a fluoresceína (FL), não apresenta indícios de aplicações no segmento de tintas, age através da

adsorção química, ou seja, pode ser adsorvida. Portanto, decidiu-se testá-la para verificar se o composto proporciona diminuição da corrosão nos metais.

2 Fundamentação teórica

A fluoresceína (FL) é um xanteno, uma classe de compostos largamente utilizados como corantes. É aplicada como indicador de adsorção em análises químicas e sua forma sódica é amplamente utilizada no ramo da oftalmologia. É um composto relativamente comum e de fácil obtenção, porém, sua aplicação não se estende no ramo da engenharia e esse é um dos motivos pelo qual ela está sendo estudada (GUIMARÃES, 2009). A fluoresceína é obtida, a partir da reação química entre o anidrido ftálico e o resorcinol, catalisada pelo cloreto de zinco. A figura 1 ilustra a molécula da fluoresceína.

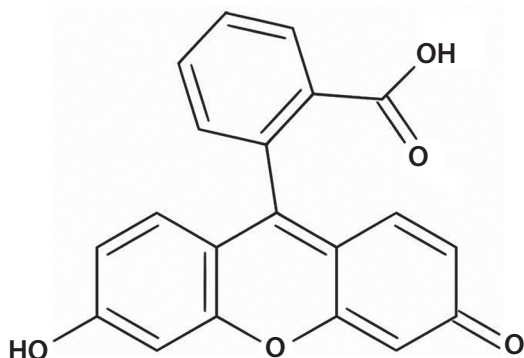


Figura 1 – Fórmula Estrutural da FL
Fonte: Science Blog (2009).

A corrosão em revestimentos orgânicos pode ser avaliada, através dos ensaios de imersão em solução salina e de contato com névoa salina. O ensaio de imersão expõe os substratos metálicos, previamente revestidos em uma solução salina, contendo concentração de 3% m/v de NaCl, a fim de se assemelhar ao ambiente marinho, altamente corrosivo (BASTOS, 1999). O ensaio de névoa salina (*salt spray*) é realizado em câmaras de névoa salina. Essas câmaras produzem atmosferas de umidade controlada

que simulam ambientes de altíssima umidade relativa, que aceleram o processo de corrosão e reduzem a durabilidade dos materiais, sendo possível avaliar os resultados em menor tempo (TREVIZAN, 2013). Conforme a Associação Brasileira de Normas Técnicas (1983), os corpos-de-prova (CP) devem estar no formato de placas retangulares, sendo que as dimensões ficam a critério de cada avaliação. Também é especificado que deve ser feito um entalhe que exponha o metal base ao ambiente corrosivo. O entalhe deve ser um traço vertical feito com estilete em uma das faces do corpo-de-prova, com espaço de 10 mm das extremidades.

A taxa de corrosão (TC) é um método quantitativo de se avaliar a corrosão em materiais. A TC é calculada relacionando a variação de massa dos corpos de prova (W), a área atacada (A), o tempo de exposição ao ambiente agressivo (t), a densidade do material (ρ) e uma constante que depende da unidade desejada, sendo considerado neste estudo o valor de $5,45 \times 10^6$ milímetros de penetração ao ano (mmpy). A TC é dada pelo emprego da expressão (GENTIL, 2008):

$$TC = \frac{K \cdot W}{A \cdot t \cdot \rho}$$

A partir da TC, pode-se calcular a eficiência de um inibidor, levando-se em consideração a TC, sem o uso da FL (T_s), e a TC, com o uso da FL (T_c), ambas em mmpy. A eficiência (E) é dada pelo emprego da expressão (GENTIL, 2008):

$$E = \frac{T_s - T_c}{T_s} \times 100$$

3 Materiais e métodos

A metodologia do presente trabalho consistiu em adicionar a FL na forma de solução em uma tinta de acabamento que não possui outros pigmentos anticorrosivos que possam interferir nos resultados. Para verificar a eficiência da FL, como inibidor de corrosão, foram feitos três ensaios. Os dois primeiros foram os de imersão

em NaCl (cloreto de sódio) que tiveram como objetivo selecionar os melhores resultados para serem expostos ao terceiro ensaio, o de névoa salina (*salt spray*), por ser o mais utilizado para análises de tintas anticorrosivas pela indústria.

3.1 Materiais

Empregou-se o aço ABNT 1020L (laminado) como material dos corpos de prova (CP). O esmalte escolhido foi um esmalte sintético comercial recomendado para pintura de madeira e metal, na cor branca, adquirido em uma loja especializada. Para a dissolução da FL, foram utilizados como solventes a acetona, o etanol e o tolueno, separadamente, e, em conjunto, em diferentes proporções. O etanol foi aplicado, considerando a solubilidade da FL nesse solvente. Como a dissolução não foi eficaz somente com etanol, foram empregados os outros dois solventes citados. A escolha desses foi feita, levando-se em consideração a polaridade da FL.

3.2 Preparo da superfície

A partir de uma chapa de aço, foram projetados os CPs (corpus de prova) no formato de placas. Suas dimensões foram de 100 mm x 150 mm, com espessura de 0,75 mm. A preparação da superfície foi efetuada através do lixamento, empregando o padrão de limpeza de superfície, recomendado pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (2005), que define a granulometria das lixas. Primeiramente, utilizou-se a lixa de granulometria 80, para o desbaste da superfície, visando à remoção da ferrugem, carepa e sujeiras soltas. Após, empregou-se as lixas de granulometria 220 e 320, para conferir maior limpeza e a rugosidade apropriada. O processo foi finalizado com o desengraxamento do substrato, utilizando acetona.

3.3 Pintura

O processo de pintura foi realizado com um pincel de cerda macia de uma polegada.

Foram dadas duas demãos de tinta em cada CP, com um intervalo de aproximadamente 70 horas. A espessura média da película seca de tinta, nos três ensaios, foi de $81 \pm 9 \mu\text{m}$. Essa foi retirada, através do medidor de espessura de camada MCT401 Minipa. Após a pintura, o tempo de secagem e o tempo de cura foram de 170 horas, recomendado pelo fabricante da tinta.

3.4 Primeiro ensaio – imersão parcial

A realização desse ensaio teve como objetivo determinar qual concentração de FL seria mais eficiente, dentre 0,5% m/v, 1,0% m/v e 2,0% m/v. O procedimento teve como princípio a imersão parcial dos CPs em solução salina, ou seja, metade dos corpos de prova foi exposta à solução e a outra metade ficou exposta somente à ação da atmosfera corrosiva, composta de ar e umidade salina. Nesse ensaio, foram feitos CPs com entalhe e sem entalhe, para analisar o desempenho da tinta nas duas condições. O ensaio teve duração de 150 horas. A preparação da tinta consistiu em produzir três diferentes soluções de FL, contendo as concentrações estipuladas, posteriormente, adicionadas e homogeneizadas à tinta. Utilizou-se 50 mL de esmalte para cada alíquota. As concentrações de fluoresceína testadas foram de 0,5, 1,0 e 2% em massa. Todos os ensaios possuem um grupo de controle, que não possui adição de FL, com finalidade comparativa.

3.5 Segundo ensaio – imersão total

A partir dos resultados do ensaio anterior, a concentração que se apresentou mais eficiente foi a de 0,5% m/v. Portanto, somente essa concentração foi mantida no segundo ensaio. Foram feitas misturas de solventes para melhorar a dissolução da FL e verificar possíveis alterações na eficiência. O procedimento teve como princípio a imersão total dos CPs em solução salina e exposição total dos CPs à ação do ar e umidade salina. Foram analisados os CPs com entalhe e sem entalhe. O ensaio teve duração de 284 horas.

A adição de maior quantidade de solvente teve como intuito deixar a FL totalmente em solução, por isso uma das soluções possui mais solvente que a outra. Foi adicionado solvente no controle

para manter a mesma viscosidade entre as tintas. A tabela 1 apresenta as quantidades de solventes utilizadas para a solubilização da fluoresceína no segundo ensaio.

Tabela 1 – Quantidade de solvente para a solubilização da FL no 2º ensaio

| Concentração [% m/v] | *AC [mL] | ET [mL] | TO [mL] |
|----------------------|----------|---------|---------|
| 0,0 | 3,0 | 8,5 | 17,5 |
| 0,5 | 3,0 | 9,5 | 10,0 |
| 0,5 | --- | 12,5 | 18,0 |

*AC = Acetona; ET = Etanol; TO = Tolueno

Fonte: Os autores (2013).

3.6 Terceiro ensaio – névoa salina

O ensaio de névoa salina foi realizado na câmara de névoa salina cedida por uma empresa de

Novo Hamburgo (RS). O equipamento utilizado é do modelo SS 1300 do fabricante Equilam. A tabela 2 apresenta as condições de ensaio da CNS, na qual foi realizado o ensaio de névoa salina.

Tabela 2 – Condições do ensaio de névoa salina

| | |
|---------------------------|---|
| Concentração de NaCl | 0,05 kg/L de H ₂ O destilada |
| Temperatura da câmara | 35°C a 36,2°C |
| Temperatura de saturador | 46,9°C a 47,2°C |
| Vazão de névoa condensada | 0,82 mL/h a 0,94 mL/h |
| Consumo solução de NaCl | 0,13 L/h a 0,16 L/h |
| Tempo total de exposição | 210 horas |
| pH da solução | 7,2 a 7,5 |

Fonte: Os autores (2013).

A partir dos resultados do ensaio anterior, pôde-se verificar que nas alíquotas em que a FL se apresentava melhor solubilizada, a corrosão foi menor. Por isso, nesse ensaio, adicionou-se uma concentração menor à tinta, equivalente a 0,2% m/v. Essa decisão foi tomada, devido à dificuldade de solubilizar a fluoresceína, então, optou-se por diminuir a concentração do composto para conseguir uma dissolução mais efetiva. Além disso, na etapa anterior, percebeu-se

que a acetona não foi um bom solvente, por isso, utilizou-se apenas tolueno e etanol para a dissolução, na proporção de 2:1. O ensaio foi efetuado, aplicando as mesmas alíquotas de tinta utilizadas no segundo ensaio, com 0,5% m/v de FL, e adicionando os 0,2% m/v. Nessa última avaliação, todos os CPs tiveram entalhe. A tabela 3 descreve as quantidades de solventes utilizadas para a solubilização da fluoresceína no terceiro ensaio.

Tabela 3 – Quantidade de solvente para a solubilização da FL no 3º ensaio

| Concentração [% m/v] | *AC [mL] | ET [mL] | TO [mL] |
|----------------------|----------|---------|---------|
| 0,0 | 3,0 | 8,5 | 17,5 |
| 0,2 | --- | 9,0 | 18,0 |
| 0,5 | 3,0 | 9,5 | 10,0 |
| 0,5 | --- | 12,5 | 18,0 |

*AC = Acetona; ET = Etanol; TO = Tolueno

Fonte: Os autores (2013).

4 Resultados e discussões

4.1 Primeiro ensaio

Os resultados do primeiro ensaio de imersão salina são apresentados na tabela 4.

Tabela 4 – Eficiência da FL no 1º ensaio

| Concentração [% m/v] | Eficiência [%] | |
|----------------------|----------------|-------|
| | *SE | *CE |
| 0,0 | - | - |
| 0,5 | 55,24 | 34,60 |
| 1,0 | 51,04 | 27,55 |
| 2,0 | 46,98 | 22,34 |

* SE = Sem Entalhe; CE = Com Entalhe

Fonte: Os autores (2013).

Através dos resultados de eficiência obtidos nesse ensaio, verificou-se que a FL possui propriedade anticorrosivas, quando aplicada na tinta testada. Pode-se perceber que

a eficiência foi inversamente proporcional à concentração de FL na tinta, mostrando a tendência do composto em inibir mais a corrosão, quando está em menor concentração. Pode-se explicar esse resultado através do fenômeno de adsorção química, pois nesse processo, quanto menor a concentração do composto, maior é a facilidade do substrato metálico adsorver a FL.

4.2 Segundo ensaio

A tabela 5 apresenta os resultados obtidos com a mesma concentração de FL, mas com diferentes volumes de solventes. Verificam-se as maiores eficiências com a alíquota que possui maior quantidade de solvente. Os CPs imersos, na solução salina, apresentaram menor eficiência, pois o ambiente é mais agressivo, portanto, o uso da FL não é indicado para aplicação em tintas, cuja finalidade é recobrir estruturas imersas.

Tabela 5 – Eficiência da FL no 2º ensaio

| Concentração [% m/v] | Eficiência [%] | | | |
|----------------------|------------------|-------|----------------|-------|
| | Atmosfera salina | | Imersão salina | |
| | *SE | *CE | *SE | *CE |
| 0,0 | - | - | - | - |
| 0,5 ** | 50,40 | 46,81 | 27,61 | 21,42 |
| 0,5 *** | 59,28 | 55,76 | 38,28 | 36,67 |

*SE = Sem Entalhe; CE = Com Entalhe

Menor quantidade de solvente *Maior quantidade de solvente

Fonte: Os autores (2013).

4.3 Terceiro ensaio

A tabela 6 e a figura 2 apresentam os resultados do 3º ensaio.

Tabela 6 – Eficiência da FL no 3º ensaio

| Concentração [% m/v] | Eficiência [%] | |
|----------------------|----------------|-------|
| 0,0 | - | - |
| 0,2 | 77,05 | 70,73 |
| 0,5 | 52,02 | |
| 0,5 | 54,25 | |

Fonte: Os autores (2013).

Na figura 2, observa-se que os CPs de controle apresentaram corrosão severa, enquanto que os CPs, contendo 0,5% m/v de fluoresceína, exibiram corrosão baixa, a maior parte em torno do entalhe. Já os CPs, contendo 0,2% m/v de fluoresceína, praticamente não apresentaram corrosão. Para a concentração de 0,2% m/v foram utilizados dois CPs, visto que essa ainda não havia sido testada.

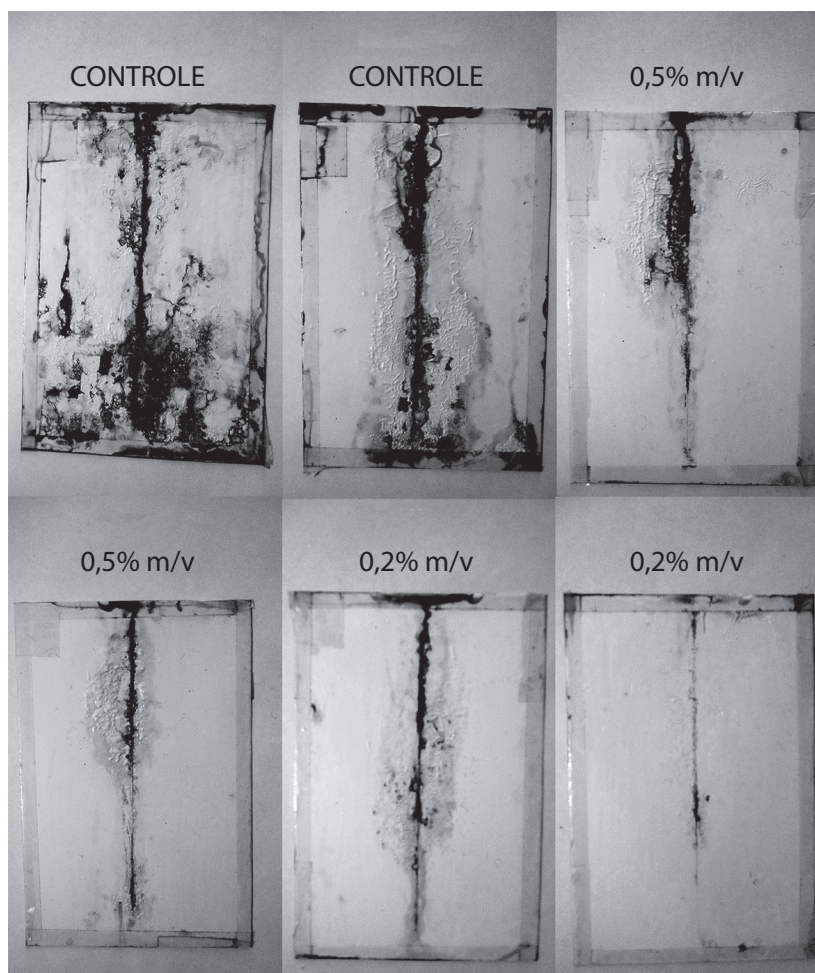


Figura 2 – Corpos de prova do 3º ensaio
Fonte: Os autores (2013).

5 Considerações finais

Tendo em vista a necessidade de se fabricar tintas anticorrosivas atóxicas, o projeto trouxe uma alternativa ainda não existente na utilização de inibidores de corrosão. Os resultados adquiridos com os ensaios de imersão e de névoa salina comprovaram que a fluoresceína pode ser aplicada como inibidor de corrosão em tintas, apresentando boa eficiência. A fluoresceína age, formando uma barreira

protetora entre o substrato metálico e o meio corrosivo. Essa barreira é constituída completamente, quando o composto está totalmente dissolvido e disperso na película de tinta. Portanto, a dissolução do composto torna-se de grande importância no desenvolvimento do produto final. A utilização da fluoresceína é vantajosa, pois apresenta boa eficiência inibitória em pequena quantidade. A maior eficiência encontrada foi de 77,05%, aplicando apenas 0,2% m/v de FL na alíquota de tinta.

Referências

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROSÃO.** 2013. Disponível em: <<http://www.abraco.org.br/site/conteudo/>>. Acesso em: 24 maio 2013.
- ARAÚJO, A. P. Estudo comparativo do desempenho anticorrosivo de tintas epóxi com pigmentos a base de molibdatos e fosfatos.** 2005. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8094:** material metálico revestido e não revestido: corrosão por exposição a névoa salina. Rio de Janeiro, 1983.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15239:** tratamento de superfícies de aço com ferramentas manuais e mecânicas. Rio de Janeiro, 2005.
- BASTOS, A. A. C. Comportamento anticorrosivo de tintas de base aquosa aplicadas em substratos ferrosos:** estudo por espectroscopia de impedância eletroquímica. 1999. 137f. Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 1999.
- COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM.** 2013. Disponível em: <<http://www.cempre.org.br/>> Acesso em: 12 ago. 2013.
- FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. Guia técnico ambiental de tintas e vernizes:** série P+L. São Paulo, 2008.
- GENTIL, V. Corrosão.** 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- GUIMARÃES, R. Síntese da fluoresceína, fenolftaleína e eosina.** 2009. Prática realizada no Laboratório de Orgânica Experimental. Universidade Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2009.
- LEITE, A. O. S. Desenvolvimento e estudos de tintas epóxis anticorrosivas ecologicamente corretas.** 2004. 167f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Universidade Federal Ceará, Fortaleza, 2004.
- SCIENCE BLOG.** 2009. Disponível em: <<http://www.scienceblog.com/>> Acesso em: 24 jun. 2013.
- ROSA, B. J. S. Isotermas de adsorção.** 2013. 97f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alfenas, 2013.
- TREVIZAN, T. F. Ensaio de névoa salina (salt spray):** um estudo teórico sobre a corrosão dos materiais metálicos e revestimentos. 2013. 15f. Trabalho realizado para a 14ª Mostra de Pesquisa, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, 2013.