



CARACTERIZAÇÃO DE CARBOXIMETILCELULOSE SÓDICA, QUITOSANA E ÁCIDO TÂNICO POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Guilherme K. Possani¹, João P. C. Santos², Eduardo L. Schneider^{1,3} e
Lisete C. Scienza^{1,3*}

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M)

² Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

³ Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
Porto Alegre, RS. Av: Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, CEP 91509-900, RS.

lisete.scienza@ufrgs.br

RESUMO

O crescente interesse no uso de substâncias não tóxicas em processos de tratamento de superfícies contra a corrosão tem gerado pesquisas relacionadas ao uso de compostos naturais como “green inhibitors” para reduzir os processos corrosivos em diferentes substratos metálicos. Alguns produtos naturais, tais como a carboximetilcelulose sódica (NaCMC), a quitosana (QUI) e o ácido tânico (AT), têm sido estudados como inibidores de corrosão para o aço carbono em meio aquoso ácido. Como estes compostos são naturais, variações na fonte e métodos de obtenção podem influenciar significativamente em suas características físicas e químicas, com subsequente efeito na “performance” protetora. No presente estudo, NaCMC, QUI e AT foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA). Os resultados obtidos por FTIR evidenciaram os principais grupos funcionais destes compostos, demonstrando boa convergência com os dados da literatura. Na análise de TGA foram identificadas três zonas de degradação térmica para a NaCMC e a QUI e cinco zonas de degradação para o AT. Todos os compostos apresentaram um estágio inicial relacionado à perda de água residual e temperatura de máxima degradação acima de 280 °C, o que pode comprometer sua utilização como inibidores de corrosão em sistemas que envolvem temperaturas elevadas.

Palavras-chave: Carboximetilcelulose sódica, quitosana, ácido tânico, FTIR, TGA.

INTRODUÇÃO

Dentre as diferentes estratégias adotadas para minimizar os efeitos da corrosão de metais citam-se as considerações de projeto, a seleção apropriada de materiais, a eletroquímica (proteção anódica e catódica), os revestimentos (orgânicos, inorgânicos, de conversão química) e o uso de inibidores de corrosão. De todas essas técnicas, o uso de inibidores de corrosão é considerado o mais econômico e o mais fácil de aplicar.

Inibidores de corrosão são produtos químicos capazes de reduzir a taxa de dissolução dos metais quando presentes em pequenas concentrações no meio agressivo. Os compostos inorgânicos, como cromatos, fosfatos, silicatos, nitratos e molibdatos, entre outros, são reconhecidos pela sua forte ação inibidora. Algumas famílias de compostos orgânicos incluem as piridinas, imidazolininas e 1,3-azóis. No entanto, o impacto negativo de muitos destes compostos na saúde humana e no meio ambiente tem forçado o uso de substâncias alternativas

para a sua substituição. Para que uma substância seja aceita como um inibidor verde (*green inhibitor*) na corrosão dos metais ela deve: (i) não ser bioacumulável, (ii) ser biodegradável e (iii) ter zero ou muito baixo nível de toxicidade aos seres vivos⁽¹⁾. Muitos produtos naturais, incluindo extratos vegetais, subprodutos da agroindústria e certos compostos farmacêuticos, além de satisfazerem os requisitos listados acima, são facilmente acessíveis, economicamente viáveis e com potencial efeito anticorrosivo, podendo, portanto, serem considerados inibidores verdes⁽²⁾.

Na área de corrosão, vários compostos naturais têm sido reportados como inibidores verdes para diversos metais e ligas, em diferentes meios corrosivos⁽³⁾. Compostos como a carboximetilcelulose, ácido tânico e quitosana, bem como seus derivados, vem sendo citados na literatura para este propósito. O estudo da carboximetilcelulose sódica (NaCMC) como inibidor de corrosão é particularmente importante devido ao seu baixo custo, solubilidade em água, não toxicidade e por ser um polímero ambientalmente aceitável. A NaCMC é um polímero aniônico derivado da celulose muito solúvel em água. Por ser fisiologicamente inerte, possui ampla aplicação na indústria alimentícia, farmacêutica, do papel, cosmética e outras. A estrutura da NaCMC é baseada no polímero de celulose de β -(1 $\rightarrow$ 4)-D-glucopirranose. As moléculas de NaCMC são, em média, normalmente mais curtas que as moléculas da celulose original da qual é produzida, apresentando áreas de maior e de menor substituição. Diferentes preparações podem originar diferentes graus de substituição, sendo que o grau médio de substituição (GS) dos grupos hidroxila situa-se entre 0,5 e 0,9^(4,5).

A quitosana (QUI) é outro biopolímero que tem sido considerado como potencial candidato para aplicação na proteção de metais devido às suas propriedades específicas, como a habilidade na formação de filmes e excelente adesão em superfícies metálicas, além da sua versatilidade devido à fácil funcionalização química. Trata-se de um copolímero linear de b-(1-4)-2-amido-2-desoxi-D-glucan (glicosamina) e b-(1-4)-2-acetamida-desoxi-D-glucan (N-acetilglucosamina), semicristalino, que pode ser produzida por meio da desacetilação alcalina parcial da quitina. A quitina, por sua vez, é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza depois da celulose, sendo o principal componente do exoesqueleto de crustáceos e insetos; sua presença ocorre também em nematóides e parede celular de fungos e leveduras. Sendo solúvel em soluções aquosas, a QUI é usada em diferentes aplicações na forma de soluções, géis, filmes e fibras, com ampla aplicação farmacêutica, entre outras⁽⁶⁾.

Ácido tânico (AT) e taninos são compostos polifenólicos capazes de formar estruturas químicas complexas⁽⁷⁾. O ácido tânico (penta-m-digalolil-glucose) é o principal membro de um grupo específico de taninos hidrolisáveis que, dependendo da fonte vegetal usada em sua extração, contém de 2 a 12 unidades de galoil (3,4,5-trihidróxifenil), posicionados ao redor de um centro de glucose. A fórmula química do ácido comercial é $C_{72}H_{52}O_{46}$, apresenta-se na forma de um pó amarelo a marrom claro e encontra aplicação na indústria química, farmacêutica, de alimentos, no tratamento de águas e na proteção à corrosão, entre muitas outras aplicações⁽⁸⁾. É considerado um fraco inibidor da corrosão metálica, porém quando associado com os produtos de corrosão do ferro (óxidos e hidróxidos), suas unidades fenólicas reagem para formar um complexo estável de tanato férrico, o qual forma uma camada protetora capaz de reduzir o avanço da corrosão⁽⁹⁾.

A eficácia dos inibidores na mitigação da corrosão é uma função de vários fatores, exigindo um estudo minucioso que possibilite a escolha adequada de um inibidor para um sistema específico. Inibidores orgânicos agem essencialmente por adsorção, a qual é afetada pelo modo de adsorção, temperatura, tipo de eletrólito empregado, natureza e cargas da superfície metálica, efeito estérico e características química e eletrônica do inibidor⁽¹⁰⁾. No presente estudo, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA) foram empregadas para caracterizar NaCMC, QUI e AT, visando seu subsequente emprego na proteção à corrosão do aço carbono.

MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes

Os produtos analisados foram adquiridos através de compra: sal sódico de carboximetilcelulose (viscosidade 1000/2000 cP) da Greentec, quitosana comercial (grau alimentício) e ácido tânico p.a. da Greentec. Estes produtos foram usados como recebidos, sem qualquer tipo de purificação ou secagem prévia às análises.

Ensaio de caracterização

As análises FTIR foram conduzidas com o espectrômetro FTIR IRAffinity-1 Shimadzu (resolução 4 cm^{-1} ; 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , 10 varreduras). As amostras foram analisadas na forma de pó (1 parte de amostra para 5 partes de KBr) empregando a técnica de ATR (Reflectância Total Atenuada).

As análises de TGA foram realizadas em uma termobalança Perkin-Elmer TGA 4000. As curvas foram obtidas de aproximadamente 10mg de amostra, utilizando cadinho de alumínio, e submetendo-as a um intervalo de temperatura entre $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de FTIR para os compostos estudados são mostrados na Figura 1. No espectro da NaCMC, mostrado na Figura 1(a), a banda observada em 3584 cm^{-1} é relacionada à frequência de alongamento do grupo $-\text{OH}$ e a banda em 2886 cm^{-1} indica a vibração de alongamento $-\text{C}-\text{H}-$ dos grupos CH_2 e CH_3 . A existência de uma banda em 1589 cm^{-1} confirma a presença do grupo $-\text{COO}-$. As bandas ao redor 1423 cm^{-1} e 1319 cm^{-1} correspondem às vibrações de tesoura dos grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{OH}$, respectivamente. A banda em 1061 cm^{-1} é devido ao estiramento do grupo $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Bandas muito próximas a estes valores foram reportados na literatura⁽⁵⁾.

No espectro de FTIR da QUI, Figura 1(b), observa-se a sobreposição da banda correspondente ao estiramento axial de $-\text{OH}$ à banda de estiramento simétrico $-\text{NH}$ na região de 3000 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} . A banda em 2932 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento simétrico ou assimétrico do $-\text{CH}_2$, em 1655 cm^{-1} tem-se a deformação axial do $-\text{C}=\text{O}$ do grupo acetila da amida I, deformação axial do grupo $-\text{CN}$ da amida em 1439 cm^{-1} e deformação axial de $-\text{CN}$ de grupos amino entre 1308 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} , além de bandas de estruturas polissacarídicas na região de 1146 cm^{-1} a 872 cm^{-1} . Foi constatada a presença de carbonato de cálcio (CaCO_3) na amostra, sugerindo que o processo de obtenção da quitosana não possibilitou a completa desmineralização (estágio que antecede as etapas de desproteínização e desacetilação) da matéria-prima original.

O espectro de FTIR do AT, Figura 1(c), mostrou as seguintes bandas principais: estiramento $-\text{OH}$ em 3325 cm^{-1} , estiramento simétrico e assimétrico de $-\text{CH}$ em 2928 cm^{-1} e 2860 cm^{-1} , estiramento simétrico $\text{C}-\text{O}$ aromático em 1620 cm^{-1} , estiramento do grupo $-\text{C}-\text{C}$ aromático ocorre em 1454 cm^{-1} e estiramento $-\text{C}-\text{O}$ aromático em 1026 cm^{-1} e 845 cm^{-1} . Todas as bandas características observadas são muito semelhantes às descritas pela literatura⁽¹¹⁾.

A estabilidade térmica das amostras obtidas foi investigada por análise termogravimétrica (Figura 2). Para a NaCMC, Figura 2(a), três estágios de degradação foram observados. O primeiro estágio ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$) é atribuído à perda de água contida no polímero e, em temperaturas superiores, o processo de degradação ocorre em dois estágios, sendo a temperatura de máxima degradação correspondente a $298\text{ }^{\circ}\text{C}$, correspondente à descarboxilação da celulose. Acima de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorre a degradação completa da celulose, permanecendo um resíduo sólido remanescente de 35% em $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

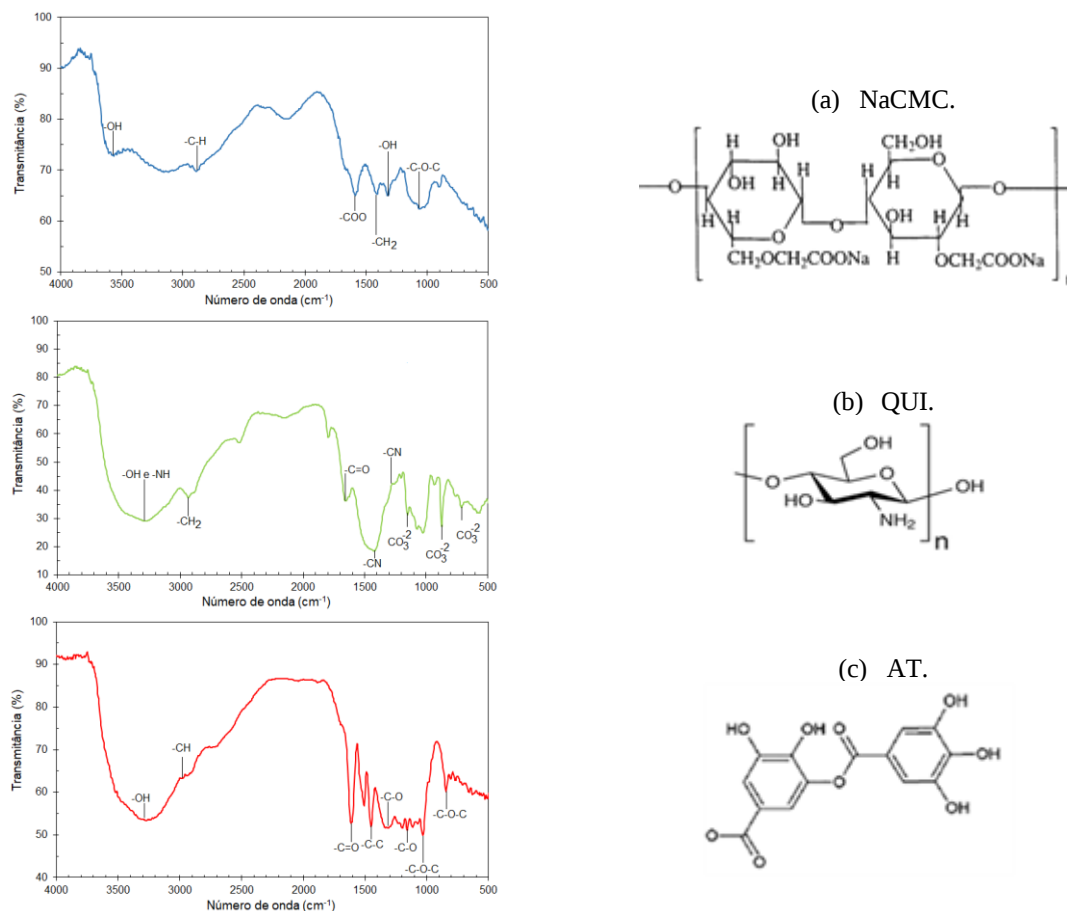


Figura 1. Espectros de FTIR para NaCMC, QUI e AT e suas respectivas estruturas moleculares.

O termograma apresentado na Figura 2(b) mostra que QUI apresenta um estágio de perda de massa entre 30 °C e 120 °C, atribuído principalmente à perda de moléculas de água (~10%), que estariam ligadas aos grupamentos amino e hidroxila. Uma redução de massa significativa que ocorre entre 280 °C e 400 °C (com máxima degradação em 308 °C) corresponde à degradação e desacetilação da quitosana através da quebra aleatória das ligações glicosídicas, com cerca de 45% de perda de massa. O estágio final de degradação ocorre entre 650 °C e 800 °C, deixando um resíduo sólido de 35%.

O termograma para o AT, Figura 1(c), mostra cinco zonas de degradação térmica. A primeira entre 25°C e 110°C, com perda de massa centrada em 82 °C é associada à eliminação de frações voláteis e água. Na segunda zona, entre 120 °C e 220 °C ocorre a primeira despolimerização, com uma perda de massa aproximada de 5%. Entre 220°C e 340 °C ocorre o terceiro e maior estágio de degradação, com pico em 275 °C, envolvendo a eliminação de dióxido de carbono e 1,2,3 benzenotriol. Um quarto estágio pode ser observado entre 340 °C e 440 °C, envolvendo pequena perda de massa. O último estágio de degradação pode ser observado acima de 440 °C, com a eliminação de compostos aromáticos, dióxido e monóxido de carbono e metano, mantendo um resíduo carbonizado final de 40% em massa na temperatura de 800 °C. Diferentemente ao reportado na literatura⁽¹¹⁾, a maior temperatura de degradação foi inferior a 300 °C.

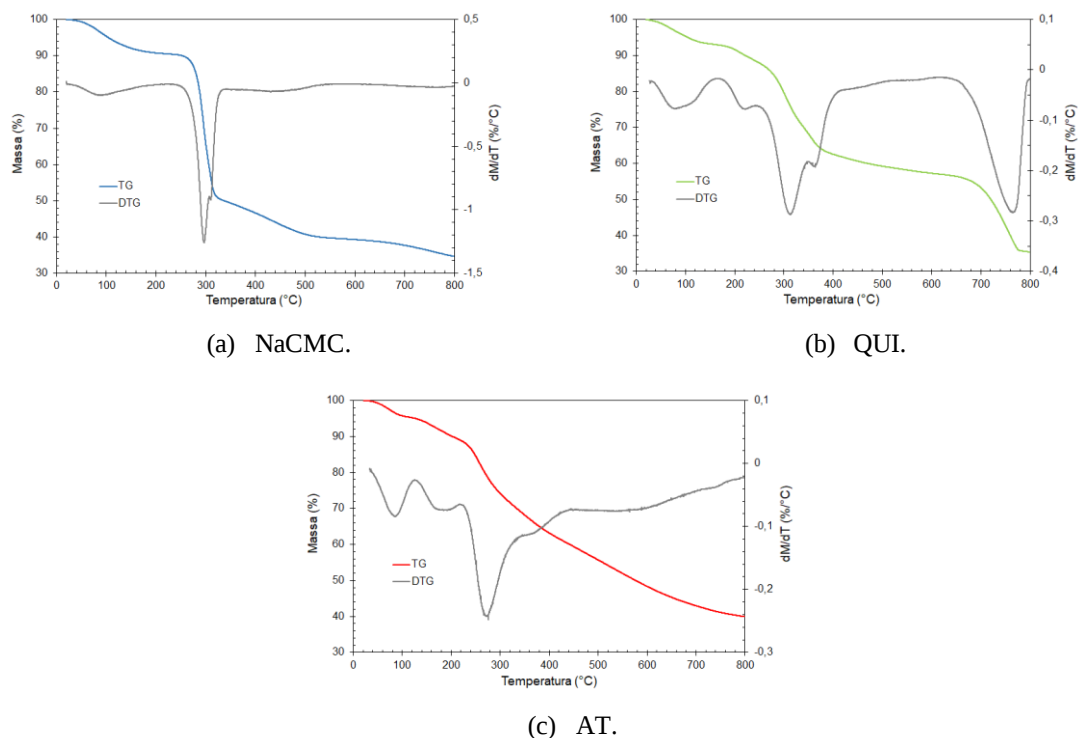


Figura 2. Curvas de TGA e DTG para NaCMC, QUI e AT.

CONCLUSÃO

O uso de inibidores verdes requer a sua prévia caracterização uma vez que pequenas alterações em sua estrutura podem ter efeito em suas habilidades de adsorção em superfícies metálicas e, conseqüentemente, no seu desempenho à corrosão. A análise por FTIR possibilitou a obtenção de informações sobre os grupos funcionais presentes na estrutura da NaCMC, AT e QUI, muito semelhantes àquelas descritas na literatura. A análise térmica por TGA deixou evidente a presença de água nestes compostos e a ocorrência de degradação térmica apreciável em temperaturas acima de 280 °C, de modo que a temperatura de trabalho deve ser cuidadosamente observada durante o seu emprego para não comprometer a sua estabilidade térmica e, conseqüentemente, seu desempenho à corrosão.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos ao apoio financeiro recebido da FAPERGS, através do Edital 05/2019 PqG, a CAPES Proex e ao CNPq, e aos laboratórios LACER e LABIOMAT da UFRGS por disponibilizarem sua infraestrutura para a realização das análises.

REFERÊNCIAS

1. UMOREN, S.A.; SOLOMON, M.M.; UDOSORO, I.I.; UDOH, A.P. Synergistic and antagonistic effects between halide ions and carboxymethyl cellulose for the corrosion inhibition of mild steel in sulfuric acid solution. *Cellulose*, v. 17, p. 635-648, 2010.
2. MARZORATI, S.; VEROTTA, L.; TRASATI, P. Green corrosion inhibitors from natural sources and biomass wastes, *Macromolecules*, v. 24, n.48, p. 1-24, 2019.
3. UMOREN, S.A.; SOLOMON, M.M. Recent development on the use of polymers as corrosion inhibitors: A review. *The Open Materials Science Journal*, v. 8, p. 39-54, 2014

4. BAYOL, E.; GURTEN, A.A.; DURSUN, M.; KAYAK r IMAZ, K. Adsorption behavior and inhibition corrosion effect of sodium carboxymethyl cellulose on mild steel in acid medium, *Acta Physico-chimica Sinica*, v. 24, n. 12, p. 2236-2242, 2008.
5. KUMAR, B.; DEEBA, F.; SAURAJ, R.P.; BANO, S.; KUMAR, A.; NEGI, Y.S. development of novel crosslinked carboxymethyl cellulose/poly(potassium 1-hydroxy acrylate): synthesis, characterization and properties. *Polymer Bulletin*, v. 77, p. 4555-4570, 2020.
6. CARNEIRO, J.; TEDIM, J.; FERREIRA, M.G.S. Chitosan as a smart coating for corrosion protection of aluminum 2024: A review, *Progress in Organic Coatings*, v. 89, p. 348-356, 2015.
7. PANTOJA-CASTRO, M.A.; GONZALEZ-RODRIGUEZ, H. Study by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis of tannis and tannic acid, *Revista Latinoamericana de Química*, v. 39, n. 3, p. 107-112, 2011.
8. USMANN, B.J.; UMOREN, S.A.; GASEM, Z.M. Inhibition of API 5L X60 steel corrosion in CO₂-saturated 3.5% NaCl solution by tannic acid and synergistic effect of KI additive, *Journal of Molecular Liquids*, v. 237, p. 146-156, 2017.
9. XU, W.; HAN, E-H.; WANG, Z. Effect of tannic acid on corrosion behavior of carbon steel in NaCl solution, *Journal of Materials Science and Technology*, v. 35, p. 64-75, 2019.
10. SHEHATA, O.S.; KORSER, L.A.; ATTIA, A. Green corrosion inhibitors: Past, present and future. In: Mahmood Aliofkhaei (Ed.). *Corrosion Inhibitors: Principles and Recent Applications*, IntechOpen, 2017, p. 1-12.
11. XIA, Z.; SINGH, A.; KIRATITANAYIT, W.; MOSURAL, R.; KUMAR, J.; NAGARAJAN, R. Unraveling the mechanism of thermal and thermo-oxidative degradation of tannic acid. *Thermochimica Acta*, v. 605, p. 77-85, 2015.

CHARACTERIZATION OF SODIUM CARBOXIMETHYL CELLULOSE, CHITOSAN AND TANNIC ACID BY INFRARED SPECTROSCOPY AND THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

ABSTRACT

The growing interest in the use of non-toxic substances in surface treatment processes against corrosion has generated research related to the use of natural compounds, termed as "green inhibitors", to reduce corrosive processes on different metallic substrates. Some natural products, such as sodium carboxymethyl cellulose (NaCMC), chitosan (QUI) and tannic acid (AT), have been studied as corrosion inhibitors for carbon steel in an acidic aqueous media. As these compounds are natural, variations of their source and obtaining methods can significantly influence their physical and chemical characteristics, with subsequent effect on the protective performance. In the present study, NaCMC, QUI and AT were characterized by infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA). The results obtained by FTIR showed the main functional groups of these compounds, showing good convergence with the data in the literature. In the TGA analysis, three thermal degradation zones were identified for NaCMC and QUI and five degradation zones for AT. All compounds presented an initial stage related to loss of residual water and temperature of maximum degradation over 280 °C, which may compromise their use as corrosion inhibitors in systems involving high temperatures.

Keywords: Sodium carboxymethyl cellulose, chitosan, tannic acid, FTIR, TGA.