



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA**

**JOÃO VYCTOR LIMA BARBOSA**

**INFLUÊNCIA DO LIGNOSULFONATO DE SÓDIO NO PROCESSO DE INIBIÇÃO  
DE CORROSÃO EM MEIO ÁCIDO SOBRE AÇO 304L**

**FORTALEZA**

**2018**

JOÃO VYCTOR LIMA BARBOSA

INFLUÊNCIA DO LIGNOSULFONATO DE SÓDIO NO PROCESSO DE INIBIÇÃO DE  
CORROSÃO EM MEIO ÁCIDO SOBRE AÇO 304L

Monografia apresentada ao curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Orientador Pedagógico: Prof. LD. Francisco Belmino Romero.

Orientador Profissional: Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

B198i     Barbosa, João Vycor Lima.  
            Influência do lignosulfonato de sódio no processo de inibição de corrosão em meio ácido sobre  
            aço 304L  
            / João Vycor Lima Barbosa. – 2018.  
            53 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de  
Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2018.

Orientação: Prof. LD. Francisco Belmino Romero.

Coorientação: Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza  
Filho..

1. Lignosulfonato de sódio. 2. Inibição. 3. Corrosão. I. Título.

CDD 540

---

JOÃO VYCTOR LIMA BARBOSA

INFLUÊNCIA DO LIGNOSULFONATO DE SÓDIO NO PROCESSO DE INIBIÇÃO DE  
CORROSÃO EM MEIO ÁCIDO SOBRE AÇO 304L

Monografia apresentada ao curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Aprovada em: \_\_\_ / \_\_\_ / \_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. LD. Francisco Belmino Romero (Orientador pedagógico)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho (Orientador profissional)

EMBRAPA Agroindústria Tropical

---

Prof. Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente

Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia (IFCE)

A Deus.

Aos meus pais, familiares, minha namorada e  
aos amigos que estão sempre comigo.

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente, a minha mãe, Ricardina Eleonora da Silva Lima e a minha avó, Francisca Aldenora da Silva Lima por proporcionarem a mim boas condições para que eu pudesse seguir o sonho de se torna um Químico Industrial, mesmo diante de todas as dificuldades.

A todos meus familiares por sempre me apoiarem em todos os momentos durante essa caminhada de aproximadamente quatro anos.

Ao Robson, Maria Luiza, Leticia, Jéssica, Monilson, Tiago pela amizade dentro da universidade e por todas brincadeiras que sem dúvidas foram muito importantes para minha formação pessoal.

A Lya, Nicoli, Maurício, Débora, Léo, Isa, Luana e muitos outros amigos que conheci no ensino médio. Vocês são muito especiais para essa minha realização.

A minha namorada, Thyanne Simão de Lima Matos que está sempre ao meu lado nos momentos bons e ruins, sempre me apoiando nas minhas decisões e me aconselhando. Ela acompanhou de perto minha evolução tanto pessoal, quanto profissional e sem dúvidas sou muito grato ao seu incentivo.

A minha sogra Raimunda Domingues Matos (Zinha) por todo o apoio e carinho.

Ao Leonardo e a Stefane pela enorme ajuda para a realização dos ensaios eletroquímicos e a todos os professores do Grupo de Eletroquímica Corrosão da Universidade Federal do Ceará (GELCOR).

Ao Francisco Pereira Marques Neto, que me ajudou bastante no processo de sulfonação lignina esclarecendo minhas dúvidas.

A Camila Farias por me ajudar nas atividades do presente trabalho no Laboratório de Tecnologia da Biomassa (LTB)..

Ao professor Men de Sá por ter aceitado-me como estagiário da EMBRAPA, tornando possível a realização desse trabalho, além de todo conhecimento a me transmitido.

Ao professor Belmino Romero por confiar em mim e orientar-me nas atividades referentes a corrosão durante a minha graduação e também no estágio supervisionado.

Aos meus amigos do grupo PET Química UFC que estiveram durante todos esses anos me apoiando e ajudando no meu desenvolvimento profissional. Vocês são muito especiais para mim.

A professora Maria das Graças Gomes, por todo carinho e puxões de orelha que recebi durante o período em que fui tutorado por ela no PET Química UFC. Tenho certeza que seus ensinamentos serão levados por mim para toda vida.

Ao professor Marcelo Parente, pela ajuda prestada a mim no que se diz respeito a realização dos ensaios eletroquímicos e por sanar dúvidas referentes aos mesmos.

A Camila Lavôr, por me ajudar nas medidas no Laboratório de Inspeção e Análise de Falhas (LIAF) , tendo dado, portanto, uma enorme contribuição para execução do presente trabalho.

“O mais corrosivo de todos os ácidos é o silêncio.” (Andreas Frangias)



## RESUMO

A lignina é um dos principais componentes das biomassas lignocelulósicas devido as suas inúmeras aplicabilidades. O presente trabalho tem como objetivo a realização da sulfonação da lignina Kraft comercial para a produção do lignosulfonato de sódio e a partir disso avaliar o seu potencial de inibição de corrosão sobre o aço 304L em meio ácido. Para a sulfonação, utilizou-se formaldeído e sulfito de sódio em um sistema de refluxo para a obtenção do produto que foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de dispersão de energia de Raios X. Para o estudo de inibição de corrosão foram preparadas emulsões á base de carboximetilcelulose (CMC) com diferentes concentrações de lignosulfonato de sódio a serem adsorvidas na superfície do aço por imersão. Ensaio de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica reversa foram realizados para a verificação do poder de inibição do lignosulfonato de sódio. Os ensaios foram realizados em HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> . Avaliou-se que as emulsões com lignosulfonato de sódio e CMC apresentaram uma boa eficiência como inibidor, entretanto em concentrações elevadas, o comportamento pode ser modificado.

**Palavras-chave:** Lignosulfonato de sódio. Inibição. Corrosão.

## ABSTRACT

Lignin is one of the major components of lignocellulosic biomass because of its different applicability. The present work aims at the sulfonation of the commercial Kraft lignin for the production of the sodium lignosulfonate and thus to evaluate its potential of inhibition of corrosion on the steel 304L in acid based preparation. For the sulphonation, formaldehyde and sodium sulfite were used in a reflux system to prepare a product which was characterized by infrared spectroscopy with Fourier transform, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy with X-ray dispersion spectroscopy. For the study of corrosive inhibition, carboxymethylcellulose (CMC) emulsions with different concentrations of sodium lignosulfonate were prepared to be adsorbed on the steel surface by immersion. Electrochemical impedance and reverse potentiodynamic polarization tests were performed to verify the inhibition power of sodium lignosulfonate. Compounds were run in  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ . It was observed that emulsions with sodium lignosulfonate and CMC are good inhibitors, but in high concentrations this result can be modified.

**Keywords:** Sodium lignosulfonate. Inhibition. Corrosion.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura do monômero da celulose .....	3
Figura 2 - Principais açúcares constituintes da estrutura da hemicelulose.....	4
Figura 3 - Ilustração dos principais monômeros da lignina .....	5
Figura 4 - Reação genérica da sulfonação da lignina .....	7
Figura 5 - Estrutura química do lignosulfonato de sódio. ....	8
Figura 6 - Ciclo dos metais.....	9
Figura 7 - Lignina Kraft comercial usada para sulfonação. ....	13
Figura 8 - Sistema montado para sulfonação da lignina.....	13
Figura 9 - Lignosulfonato de sódio sintetizado .....	14
Figura 10 - Comparação visual entre a lignina comercial e o lignosulfonato de sódio .....	15
Figura 11 - Ilustração do eletrodo embutido usado para os ensaios eletroquímicos. ....	17
Figura 12 – Método de aplicação das emulsões sobre o aço 304L. ....	18
Figura 13 - Espectro FTIR da lignina comercial .....	19
Figura 14 - Espectro FTIR do Lignosulfonato de sódio.....	20
Figura 15 - Micrografia do lignosulfonato de sódio com a indentificação dos pontos do EDS. .....	21
Figura 16 - EDS dos pontos de análise do lignosulfonato de sódio. ....	21
Figura 17 - Termogramas da lignina Kraft e o lignosulfonato de sódio.....	23
Figura 18 - Termograma e termograma derivativo da lignina Kraft comercial.....	24
Figura 19 - Curva de DSC para a Lignina Kraft.....	24
Figura 20 - Termograma e termograma derivativo do lignosulfonato de sódio. ....	25
Figura 21 - Curva de DSC para o lignosulfonato de sódio.....	26
Figura 22 - Diagrama de Nysquist da impedância eletroquímica de todas as emulsões. ....	27
Figura 23 - Diagrama de Nysquist da impedância eletroquímica da emulsão E3. ....	27
Figura 24 - Polarização potenciodinâmica anódica e catódica do aço 304L com as emulsões. .....	28

## **LISTA DE FLUXOGRAMAS**

Fluxograma 1 - Fluxograma de extração da lignina pelo método organossolv. ....	5
Fluxograma 2 - Diversos métodos de extração de lignina com seus respectivos produtos. ....	6
Fluxograma 3 - Fluxograma da síntese do lignosulfonato de sódio. ....	13

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química da biomassa lignocelulósica selecionada (% em peso seco) ..2	
Tabela 2 - O custo dos estudos de corrosão realizados por países. .... 10	10
Tabela 3 - Massas e volumes dos reagentes utilizados para produção das emulsões..... 17	17
Tabela 5 - Valores de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e densidade da corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ )29	29
Tabela 6 - Eficiência de inibição das emulsões. .... 30	30

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CesA	Celulose Sintase
LS	Lignosulfonato de sódio
ILI	Instituto Internacional da Lignina
CMC	Carboximetilcelulose
pH	Potencial hidrogeniônico
\$	Dólar
£	Libra
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
TGA	Análise termogravimétrica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
T <sub>g</sub>	Temperatura da transição vítrea
MEV/EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X
B	Emulsão sem lignosulfonato de sódio
E1	Emulsão com 0,10 % de lignosulfonato de sódio em massa. (10 ppm).
E2	Emulsão com 0,15 % de lignosulfonato de sódio em massa. (15 ppm).
E3	Emulsão com 0,25 % de lignosulfonato de sódio em massa. (25ppm).
dTG	Termogravimetria derivativa
OCP	Potencial de Circuito Aberto
E <sub>corr</sub>	Potencial de corrosão
E <sub>p</sub>	Potencial de pite
J <sub>corr</sub>	Densidade da corrente de corrosão
i <sub>corr</sub>	Corrente de corrosão

## LISTA DE SÍMBOLOS

\$	Dólar
%	Porcentagem
£	Libra
®	Marca Registrada

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>2</b>
<b>2.1 Biomassas lignocelulósica</b> .....	<b>2</b>
2.1.1 <i>Celulose</i> .....	3
2.1.2 <i>Hemicelulose</i> .....	3
2.1.3 <i>Lignina</i> .....	4
<b>2.2 Sulfonação da lignina</b> .....	<b>6</b>
<b>2.3 Lignosulfonatos</b> .....	<b>7</b>
<b>2.4 Carboximetilcelulose (CMC)</b> .....	<b>8</b>
<b>2.5 Corrosão</b> .....	<b>9</b>
2.5.1 <i>Inibidores de corrosão</i> .....	10
2.5.1.1 <i>Mecanismo de atuação dos inibidores de corrosão</i> .....	11
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	<b>12</b>
<b>3.1 Objetivos específicos</b> .....	<b>12</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>13</b>
<b>4.1 Síntese do lignosulfonato de sódio</b> .....	<b>13</b>
<b>4.2 Análise estrutural da lignina e do lignosulfonato de sódio</b> .....	<b>15</b>
4.2.1 <i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR)</i> .....	15
4.2.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (MEV/EDS)</i> .....	15
<b>4.3 Análises térmicas da lignina e do lignosulfonato de sódio</b> .....	<b>16</b>
4.3.1 <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i> .....	16
4.3.2 <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i> .....	16
<b>4.4 Formulação da emulsão à base de carboximetilcelulose</b> .....	<b>16</b>
<b>4.5 Análises eletroquímicas</b> .....	<b>17</b>
4.5.1 <i>Polarização potenciodinâmica reversa</i> .....	18
4.5.2 <i>Impedância eletroquímica</i> .....	18
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>19</b>
<b>5.1 Caracterização estrutural da lignina e do lignosulfonato (FTIR)</b> .....	<b>19</b>
<b>5.2 Análise do lignosulfonato de sódio por MEV/EDS</b> .....	<b>20</b>
<b>5.3 Análise térmicas da lignina e do lignosulfonato de sódio</b> .....	<b>22</b>
<b>5.4 Ensaios eletroquímicos</b> .....	<b>26</b>
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	<b>31</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>33</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A corrosão metálica é um fenômeno natural não desejável para os setores industriais devido aos enormes gastos gerados através da realização de manutenções rotineiras, fazendo com que a utilização de inibidores de corrosão cresça a cada ano (HOU et al., 2017). Entretanto, a maioria dos produtos utilizados como inibidores de corrosão apresentam grupos polares relativamente prejudiciais ao meio ambiente tais como cromatos e molibdatos (DARIVA; GALIO, 2014). Essas espécies, devido as suas características, interagem muito bem com a superfície metálica ocupando determinados sítios e assim promovendo uma significativa proteção contra a corrosão.

Atualmente, a aplicabilidade de produtos naturais como inibidores de corrosão têm sido estimulada devido a busca por produtos mais sustentáveis e menos agressivos ao meio ambiente, sendo assim a uma boa alternativa aos inibidores comerciais.

A lignina é uma macromolécula polimérica de grande abundância em diferentes biomassas de origem vegetal e que devido a sua estrutura complexa e variável apresenta muitas aplicações (XU; FERDOSIAN, 2017). Pela presença de grupos polifenólicos em sua estrutura, e dessa maneira contendo diversas ligações duplas, os derivados da lignina possuem características de potenciais inibidores naturais de corrosão.

A sulfonação da lignina acrescenta grupos sulfônicos a sua estrutura, o que tende a influenciar ainda mais na interação com os sítios ativos do metal a ser aplicado. Os lignosulfonatos são derivados da lignina com grande solubilidade em água, além de possuírem características surfactantes (PINHEIRO, 2014).

Dessa forma, o presente trabalho objetiva empregar a lignina sulfonada (lignosulfonato) como inibidor de corrosão, avaliando sua eficácia através dos ensaios de polarização potenciodinâmica reversa e de impedância eletroquímica.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Biomassas lignocelulósicas

Biomassa é qualquer material orgânico não fóssil oriundo de fontes animais e vegetais. Esses materiais possuem certas aplicabilidades estudadas por diversos grupos de pesquisas em todo mundo, e por serem renováveis, mostram-se como uma boa alternativa para suprir a demanda energética da população (WERTZ et al., 2018).

Em sua constituição, as diferentes biomassas lignocelulósicas têm em comum a presença de celulose, hemicelulose e lignina sendo a porcentagem de cada um dos componentes dependente da espécie de origem, Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química da biomassa lignocelulósica selecionada (% em peso seco)

Biomassa Lignocelulósica	Celulose %	Hemicelulose %	Lignina %	Referências
Palha de milho	37-42	20-28	18 - 22	(KUMAR et al., 2009)
Bagaço da cana de açúcar	26 -50	24-34	10 - 26	(SARKAR et al., 2012)
Palha de trigo	31-44	22-24	16 - 24	(SZULCZYK; MCCARL CORNFORTH, 2009)
Tronco de madeira dura	40-45	18-40	18- 28	(PEDERSEN; MEYER, 2010)
Tronco de madeira macia	34-50	21 – 35	28- 35	(PEDERSEN; MEYER, 2010)

Fonte: WERTZ et al., 2018 (adaptado).

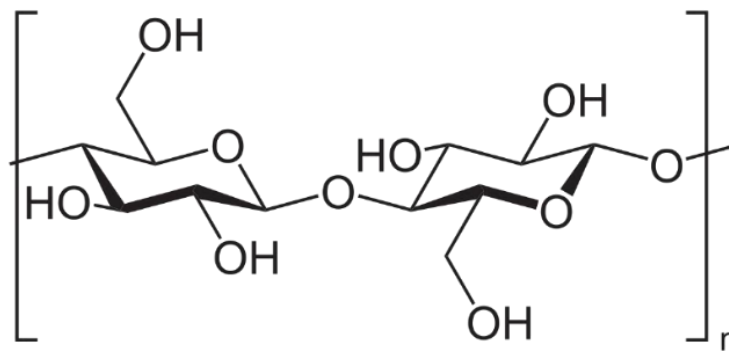
Em períodos anteriores, as biomassas lignocelulósicas de origem vegetal possuíam como principal aplicação a geração de energia térmica em caldeiras ou locomotivas de transporte. Entretanto, atualmente o desenvolvimento de produtos com maior valor agregado derivados dessa matéria prima estão atraindo investimentos para a realizações de pesquisas científicas nessa área (GUEDES et al., 2009).

### 2.1.1 Celulose

A celulose constitui-se do biopolímero natural mais abundante do planeta, sendo sintetizada com o auxílio das enzimas *celulose sintases* (CesA) e encontrada na parede celular dos vegetais, fungos e bactérias (WERTZ et al., 2018).

Formada somente por monômeros de glicose realizando ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas, a celulose realiza interações do tipo ligações de hidrogênio entre as suas hidroxilas formando um arranjo sólido, tornando-a assim insolúvel em água e em muitos outros solventes (NASCIMENTO et al., 2014).

Figura 1 - Estrutura do monômero da celulose



Fonte: NETO et al. (2012).

As fortes interações entre os monômeros de glicose ocasionam a formação de estruturas cristalinas extremamente rígidas e organizadas chamadas microfibrilas. As microfibrilas, apresentam pequenos diâmetros (cerca de 25 nm) e podem se associar para dar origem as fibrilas de celulose, estruturas essas com maior tamanho e que fornecem rigidez e textura as biomassas lignocelulósicas (MELO, 2013).

Em vegetais, a celulose compõe aproximadamente 33% de toda estrutura das plantas sendo um dos mais importantes componentes estruturais dessas espécies vivas (O'SULLIVAN, 1997).

Industrialmente, a celulose é a principal matéria prima do papel, sendo necessário realizar a separação dos outros componentes da matriz lignocelulósica pelo método Kraft (MORÁN et al., 2008).

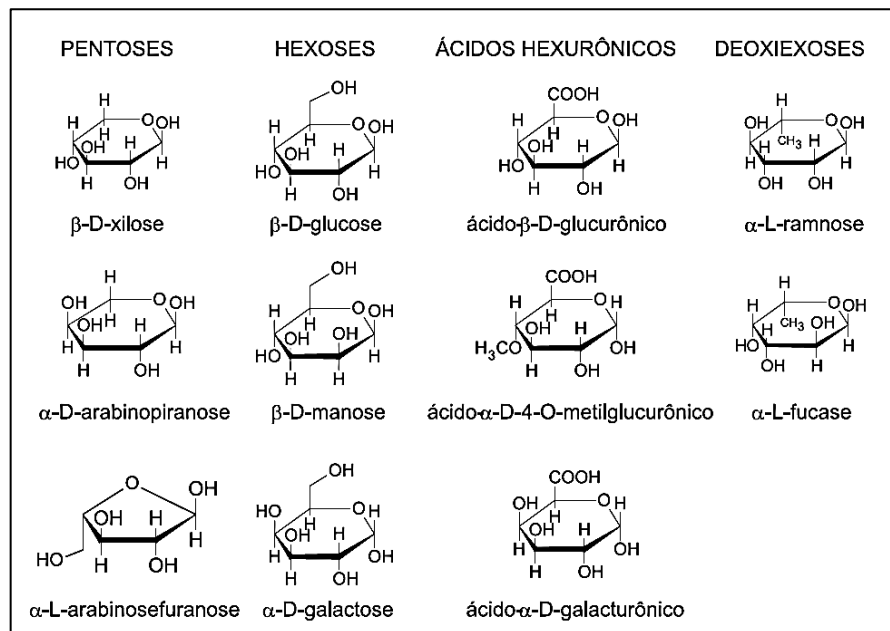
### 2.1.2 Hemicelulose

A hemicelulose também é conhecida como poliose devido a sua estrutura ser composta

de maneira geral por diferentes açúcares como a pentose, hexose e manose. É comparativamente menor que a celulose e apresenta um baixo peso molecular podendo seus monômeros formarem estruturas lineares ou ramificadas.

Em uma biomassa lignocelulósica, a hemicelulose estará interagindo com o arranjo polimérico da celulose e da lignina fazendo com que as interações dos grupos hidroxilas desses três componentes gerem uma maior estabilidade mecânica, além de deixar as fibrilas da celulose mais elástica devido a sua característica plástica (TAIPINA, 2012). Os principais monômeros formadores da hemicelulose estão dispostos na Figura 2.

Figura 2 - Principais açúcares constituintes da estrutura da hemicelulose.



Fonte: DE MORAIS; NASCIMENTO; MELO, (2005)

### 2.1.3 Lignina

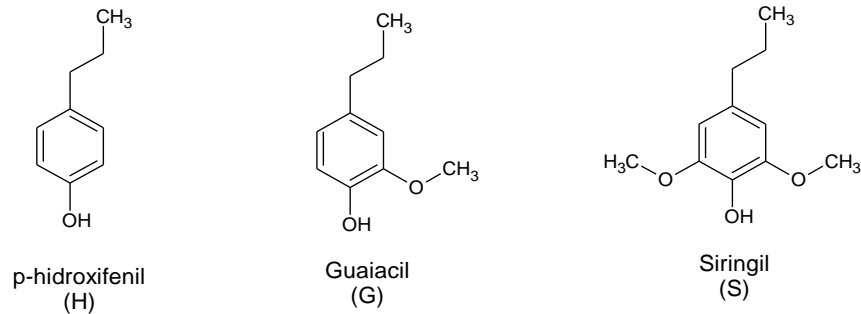
A lignina é uma macromolécula amorfa e tridimensional composta por grupos fenilpropânicos derivados do ácido p-cumarílico (PINHEIRO, 2014). Segundo biopolímero mais abundante da terra, atrás apenas da celulose, está intimamente relacionada com a rigidez e firmeza da parede celular dos vegetais, tendo em vista que a lignina se apresenta como um polímero estrutural (XU; FERDOSIAN, 2017). Além disso, a lignina tem papel importante no que tange ao transporte de nutrientes nas células das plantas (FENGEL; WEGENER, 1989).

Em seu estado bruto, a lignina é insolúvel em água e em muitos casos é utilizada como fonte de energia para caldeiras industriais.

A determinação da estrutura da lignina é bem complexa devido as variadas tipos de

ligação entre os monômeros constituintes, Figura 3. Dessa forma, a lignina extraída de diferentes biomassas pode apresentar estruturas bem distintas.

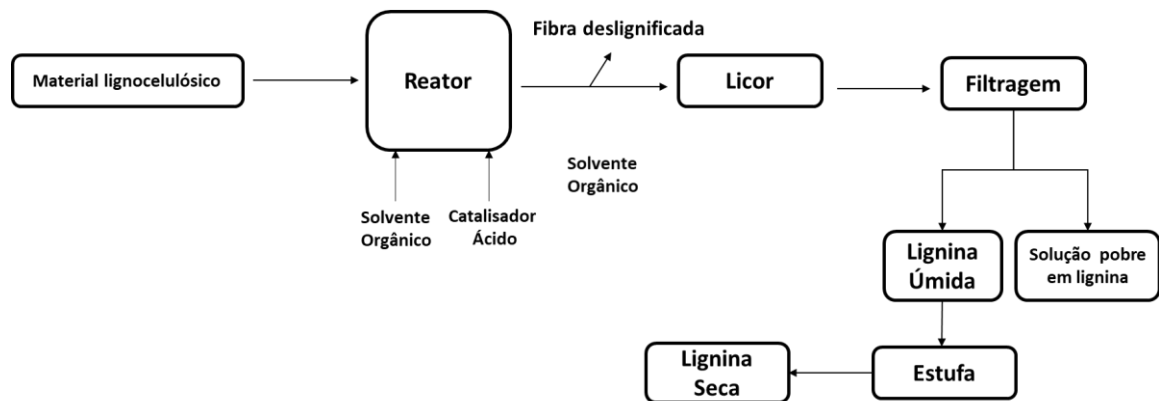
Figura 3 - Ilustração dos principais monômeros da lignina



Fonte: Autor

O método como a lignina é extraída da biomassa lignocelulósica irá influenciar nas características químicas do produto. Um dos métodos de extração mais utilizados é o organossolv, no qual faz-se uso de solvente orgânico sob alta pressão e um catalisador ácido (geralmente HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Os solventes mais utilizados nesse processo são o ácido acético e o etanol devido ao seus baixos custos e pequenas toxicidades.

Fluxograma 1 - Fluxograma de extração da lignina pelo método organossolv.



Fonte: Autor

O método Kraft baseia-se em submeter a biomassa a qual deseja-se extrair a lignina em um meio reacional contendo hidróxido de sódio (NaOH) e sulfito de sódio (NaSO<sub>3</sub>) sob pressão e temperatura relativamente alta e controlada. Durante a reação, a lignina é fragmentada e dissolvida em solução, podendo ser separada com a utilização de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Lignina Alcalina) ou Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Lignina Kraft) (XU; FERDOSIAN, 2017).

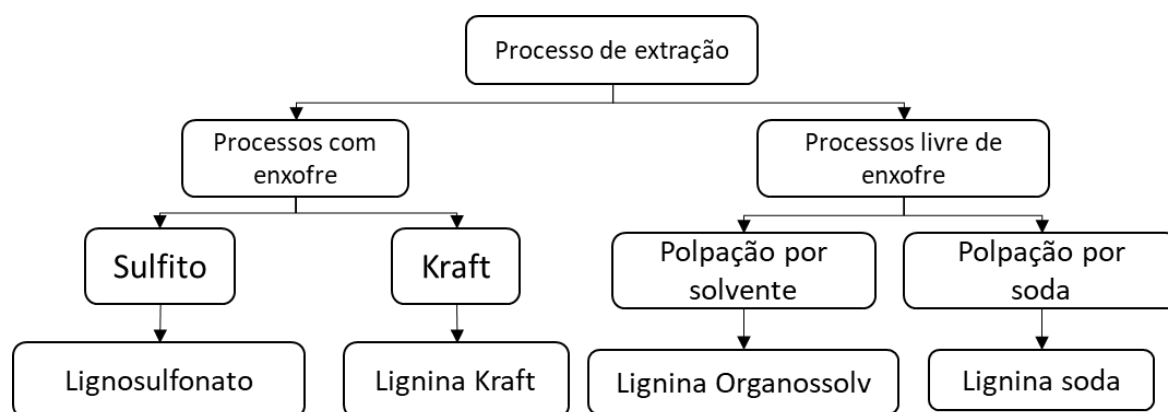
O Método Kraft mostra-se muito eficiente pela quantidade de lignina extraída, por conta disso, as indústrias de papel separam a lignina da celulose utilizando esse tipo de

processamento, tendo em vista que para essas indústrias quanto mais pura a celulose estiver, maior será a qualidade do produto final (SOBRINHO, 2017).

Todos os processos de extração podem gerar a degradação estrutural da lignina fazendo com que a mesma sofra um processo de fragmentação dando origem a ligninas de baixo peso molecular. Estas podem ser classificadas com ligninas *não core* (LAPIRRE, 1993).

A principal classificação dos processos de extração da lignina de biomassas é quanto a presença de enxofre durante a extração. Os processos de extração que resultam em ligninas livres de enxofre são mais difíceis de se obter e, devido a isso, não são amplamente comercializadas. Em contrapartida, os processos de extração com enxofre são mais abundantes sendo produzidas, de acordo com o Instituto Internacional da Lignina (ILI), cerca de 600 milhões de toneladas anualmente.

Fluxograma 2 - Diversos métodos de extração de lignina com seus respectivos produtos.



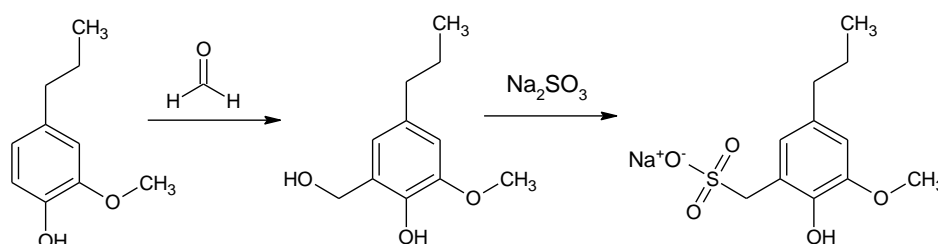
Fonte: XU; FERDOSIAN, (2017) (Adaptado)

## 2.2 Sulfonação da lignina

Através do método de polpação sulfito, como visto no Fluxograma 2, é possível a obtenção de lignosulfonatos, entretanto, uma alternativa bastante utilizada para produção dessa espécie é a reação de sulfonação da lignina.

A sulfonação consiste na inserção de grupos sulfônicos ( $-\text{SO}_3^-$ ) na estrutura da lignina tornando-a mais reativa e conseqüentemente trazendo novas aplicabilidades a serem exploradas, tais como sua ação como dispersante e como inibidor de corrosão.

Figura 4 - Reação genérica da sulfonação da lignina



Fonte: Autor

A síntese pode ser realizada através da hidroximetilação utilizando o formaldeído seguida da sulfonação com sulfito de sódio. Para melhores rendimentos, força-se a oxidação da lignina antes desses processos através da reação com peróxido de hidrogênio (PINHEIRO, 2014).

Na literatura é possível encontrar diversos métodos de sulfonação de ligninas oriundas de diferentes biomassas (INWOOD, 2014).

Ressalta-se que devido a diversidade e complexidade dos vários tipos de lignina, o processo de sulfonação pode resultar em lignosulfonatos com diferentes aspectos físicos, tais como as distintas colorações.

### 2.3 Lignosulfonatos

Os lignosulfonatos (LS) são espécies complexas que apresentam alguns grupos sulfônicos distribuídos por sua estrutura, o que lhes garante maiores interações polares tornando-os solúveis em água.

Anualmente estima-se que a produção de lignosulfonatos em todo mundo seja na ordem de um milhão de toneladas, o que supera bastante a produção de lignina Kraft (100 mil toneladas) no mesmo período de tempo (EL MANSOURI, 2006).

O grau de hidroximetilação afeta diretamente na reatividade dos lignosulfonatos produzidos, pois as hidroxilas dos grupos -CH<sub>2</sub>OH inseridos são responsáveis pela existência de ligações cruzadas com outros tipos de polímero (PINHEIRO, 2014).

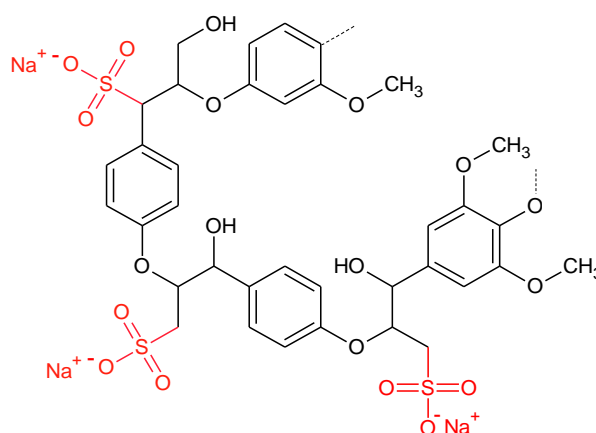
Os lignosulfonatos mais comum são o de sódio, cálcio, magnésio e amônio, diferenciando-se pelo sal de sulfito utilizado na síntese e pelas características específicas de cada um. Comercialmente, dos derivados da lignina, os lignosulfonatos são os de maior aplicabilidade e uso no mercado, muito disso por conta de sua estrutura que lhe confere diferentes propriedades a serem aplicadas (DE OLIVEIRA, 2010).

A presença de grupos -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> na cadeia polimérica dos lignosulfonatos, corroboram para

que a sua estrutura seja heterogênea e esférica como observado na Figura 5, tendo em vista as forças repulsivas entre esses grupos distribuídos pela superfície formando uma região hidrofílica e, em contrapartida, na região mais interna encontra-se as unidades fenólicas hidrofóbicas.

Os lignosulfonatos são surfactante aniônicos naturais e biodegradáveis, isto é, apresentam a função de reduzir a tensão superficial entre diferentes meios. São aplicados também para diminuir a viscosidade da lama dos poços de petróleo e como agente plastificante muito utilizado no cimento.

Figura 5 - Estrutura química do lignosulfonato de sódio.



Fonte: XU; FERDOSIAN, 2017 (adaptado)

Os LS's também são utilizados como biodispersantes e devido a sua boa adsorção em superfícies metálicas, apresentam-se como potenciais inibidores de corrosão biodegradáveis (XU; FERDOSIAN, 2017).

## 2.4 Carboximetilcelulose (CMC)

A carboximetilcelulose é um polímero aniônico derivado da celulose, que se diferencia da mesma pela substituição dos grupamentos hidroxilas pelo grupo - CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Na. Geralmente é comercializada como sal de sódio e apresenta uma alta solubilidade em água.

A síntese do CMC pode se dar através da reação entre a celulose e o ácido monocloroacético em meio basicado com hidróxido de sódio (CERRUTTI; FROLLINI, 2009).

A carboximetilcelulose é muito utilizada na indústria de alimentos para formação de películas naturais sobre os frutos com a finalidade de diminuir a troca gasosa com o meio, favorecendo o aumento da vida útil desses produtos (AMARIZ et al., 2010).



Outra aplicação da carboximetilcelulose é como agente removedor de alumínio da água através de mecanismos de adsorção e complexação desse metal (TARPANI, 2012).

## 2.5 Corrosão

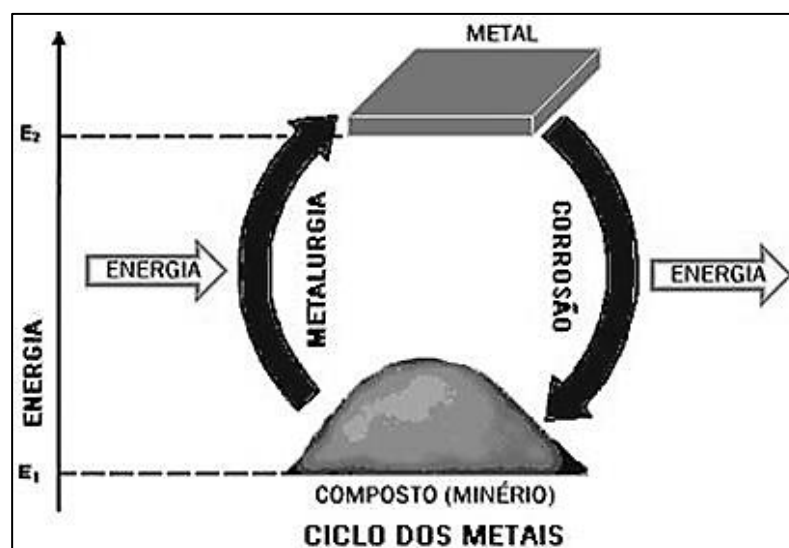
A maioria dos metais estão sujeitos a serem oxidados espontaneamente, porém alguns apresentam um potencial de redução maior, isto é, maior resistência ao processo de oxidação. A oxidação de metais é conhecida como corrosão, fenômeno indesejado pelos setores industriais por gerar diversos gastos com manutenção anualmente.

Para o processo de extração de petróleo, a corrosão dos equipamentos se mostra com um desafio, tendo em vista que trabalha-se a condições limites de temperatura e pressão, além de os principais poços de petróleo estarem localizados no mar, onde a concentração salina é muito alta (CARDOSO et al., 2005).

Todo sistema tende a se manter no seu estado de menor energia, dessa forma, os metais naturalmente sofrem o processo de corrosão no qual os produtos se assemelham quimicamente aos minérios que dão origem as peças metálicas, Figura 6.

A corrosão de metais é um fenômeno morfologicamente heterogêneo que depende de diversos fatores externos como: o meio em que o metal está inserido, a temperatura, pH, dentre outros. A corrosão pode se dar de maneira bem distribuída sobre a superfície metálica, mas também pode existir na forma de ponto em locais específicos das peças a qual é denominada corrosão por pite (OLIVEIRA, 2012).

Figura 6 - Ciclo dos metais.



Os mecanismos de corrosão podem ser divididos em químicos e eletroquímicos. A corrosão química ocorre quando o metal é oxidado por ação de um agente químico, não havendo passagem de corrente elétrica pelo sistema a altas temperaturas e a reação pode ocorrer em meio não-aquoso, sendo esse tipo de evento também conhecido como corrosão à seco. Em contrapartida a corrosão eletroquímica acontece em meio aquoso sendo a reação de oxidação fonte de elétrons para a solução (ROSSI, 2007).

Muitos estudos sobre corrosão dos aços industriais são publicados anualmente buscando entender o seu mecanismo para posteriormente desenvolver novos produtos com intuito de diminuir a velocidade desse fenômeno e assim reduzindo os gastos com manutenção, Tabela 2.

Tabela 2 - O custo dos estudos de corrosão realizados por países.

País	Ano	Custo	Porcentagem do PIB
Estados Unidos	1998	\$ 276 Bilhões (dólar americano)	3,1
Alemanha Ocidental	1969	\$ 6 Bilhões (dólar americano)	3,0
Reino Unido	1971	£ 1365 bilhões de libras	3,5
Austrália	1974	\$ 470 milhões (dólar australiano)	1,5
Japão	1977	\$ 9,2 bilhões (dólar americano)	1,8

Fonte: HOU et al., 2017 (adaptado)

### 2.5.1 Inibidores de corrosão

Substâncias com potencial de inibição são aquelas que, quando adicionado em pequenas quantidades no sistema em que o metal está inserido, promovem uma significativa diminuição na velocidade do processo de corrosão (TICIANELLI; GONZALEZ, 2013).

Os inibidores de corrosão mais comuns apresentam em sua estrutura química diversos grupos reativos que facilmente se ligam aos sítios localizados na superfície metálica, ficando assim adsorvido e promovendo determinada proteção. Algumas substância (principalmente inibidores orgânicos) apresentam a capacidade de formar filmes sobre o metal, fazendo com que o meio oxidante não entre em contato direto com o metal, retardando a velocidade de corrosão (DARIVA; GALIO, 2014).

A parcela majoritária dos inibidores sintéticos de corrosão comercialmente vendidos em todo mundo apresenta em sua composição grupos nitrogenados, molibdatos, fosfatos dentre

outros. Contudo, esses componentes podem gerar problemas ambientais relevantes se não forem bem manipulados, tais como o aumento da taxa de eutrofização do meio que recebe essas substâncias. Desse modo, pesquisas são desenvolvidas para a aplicação de inibidores de corrosão naturais com pequeno ou até mesmo nenhum impacto ambiental.

#### *2.5.1.1 Mecanismo de atuação dos inibidores de corrosão*

As substâncias utilizadas como inibidores de corrosão podem apresentar diferentes naturezas químicas e desta forma, distintas atuações para promover a diminuição da taxa de corrosão metálica.

Os inibidores podem agir através da adsorção química das moléculas do agente promovedor de inibição formando um filme sobre a superfície metálica (DARIVA; GALIO, 2014). Além disso, alguns inibidores de corrosão quando adicionados no meio em que o metal está inserido reagem com os agentes corrosivos garantindo assim a proteção metálica.

A avaliação da potencial aplicação de compostos orgânicos oriundos das biomassa lignocelulósicas mostra-se como uma alternativa aos inibidores sintéticos que apresentam metais pesados em sua constituição. Os derivados das biomassas, tais como os lignosulfonatos apresentam diversas ligações pi distribuídas em sua estrutura, o que é auxiliam na melhor interação com os sítios dos metais (WANG et al., 2014).

Umoren e seus colaboradores (2018) estudaram a respeito da utilização de quitosana e carboximetilcelulose (CMC) como agente inibidores de corrosão.

Os lignosulfonatos apresentam boa capacidade de aglutinação de suas partículas (CAMPAGNER et al., 2014), fazendo com que a formação de filmes através da junção de seus componentes possa ser uma alternativa para a proteção de superfícies metálicas.

### 3 OBJETIVOS

Avaliar a potencial aplicabilidade do lignosulfonato de sódio associado a carboximetilcelulose como inibidor de corrosão em aço 304L.

#### 3.1 Objetivos específicos

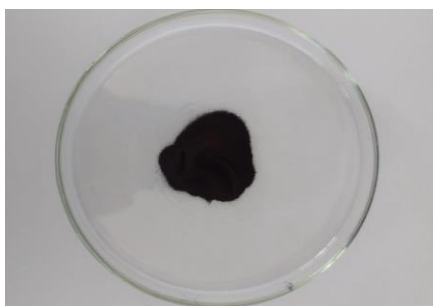
- Realizar a sulfonação da lignina Kraft comercial e caracterizá-la utilizando a espectroscopia no infravermelho (FTIR), a análise termogravimetria (TGA), a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de dispersão de energia de Raios X (MEV/EDS).
- Produzir emulsões à base de carboximetilcelulose com diferentes concentrações de lignosulfonato de sódio e realizar sua aplicação sobre as peças de aço por imersão.
- Estudar a inibição de corrosão do lignosulfonato de sódio através das técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica reversa e de impedância eletroquímica.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Síntese do lignosulfonato de sódio

Para a síntese do lignosulfonato de sódio foi utilizada a lignina Kraft adquirida da Sigma-Aldrich.

Figura 7 - Lignina Kraft comercial usada para sulfonação.

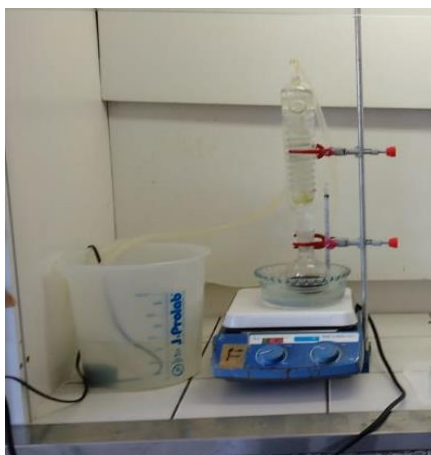


Fonte: Autor

A metodologia adotada com base para a sulfonação da lignina foi a de PINHEIRO (2014) com adaptações no que tange a quantidade de lignina utilizada para a síntese como demonstrado a seguir.

Pesou-se exatamente 10,0070 g de lignina Kraft e a transferiu para um balão de fundo chato onde foi acrescentado 100mL de água destilada. O pH desta solução deve preferencialmente está próximo a 10, desta forma foi utilizado NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> para corrigir o valor do pH. O sistema foi colocado em refluxo e aquecido até 50°C sobre banho de silicone com agitação por 30 minutos como visto na Figura 8.

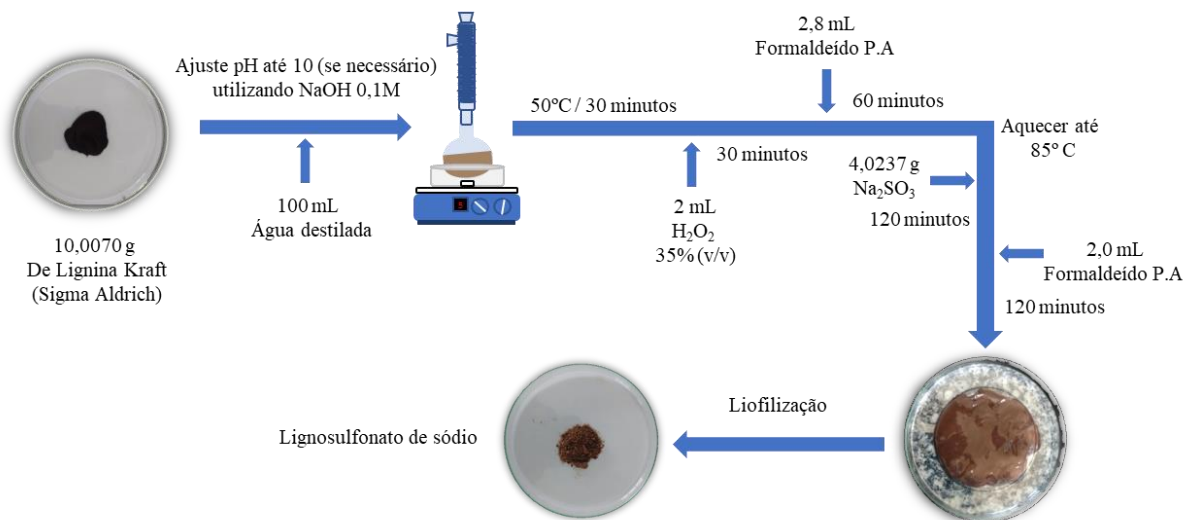
Figura 8 - Sistema montado para sulfonação da lignina



Fonte: Autor

Após esse tempo, adicionou-se ao sistema 2 mL de Peróxido de Hidrogênio 35% (v/v) (Dinâmica) para a oxidação da lignina deixando reagir por 30 minutos. Em seguida, acrescentou-se 2,8mL formaldeído P.A (Sigma-Aldrich) deixando a reação de hidroximetilação se processar por 1 hora. Depois desse período, elevou-se a temperatura até 85 °C para então realizar a adição de 4,0237 g de sulfito de sódio (Sigma-Aldrich) mantendo a reação nessa temperatura por 2 horas. Por fim, acrescentou-se ao sistema mais 2 mL de formaldeído para realizar a reação por mais 2 horas.

Fluxograma 3 – Fluxograma da síntese do lignosulfonato de sódio



Fonte : Autor

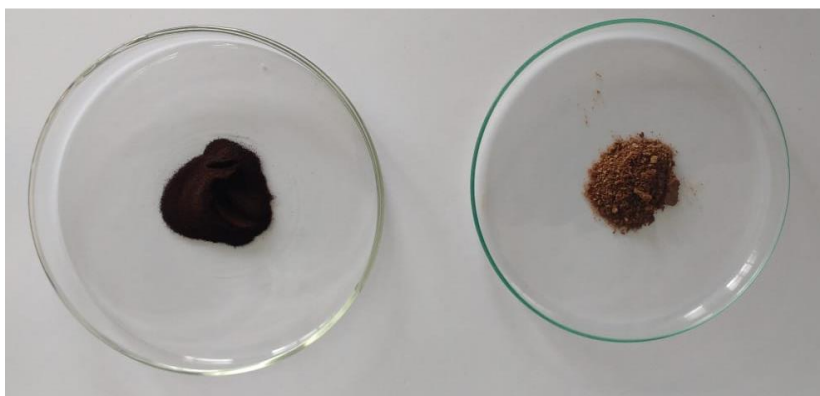
Figura 9 - Lignosulfonato de sódio sintetizado



Fonte: Autor

O produto desta síntese foi resfriado a temperatura ambiente, teve seu pH neutralizado utilizando uma solução de HCl 0,1M para posteriormente ser liofilizado com o intuito de retirar sua umidade. O lignosulfonato de sódio sintetizado e a lignina comercial foram submetidos as caracterizações por FTIR, TGA e DSC.

Figura 10 - Comparação visual entre a lignina comercial e o lignosulfonato de sódio



Fonte: Autor

## 4.2 Análise estrutural da lignina e do lignosulfonato de sódio

### 4.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

A lignina comercial e o lignosulfonato de sódio sintetizados foram submetidos a análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR). A análise foi realizada utilizando um espectrômetro FT- IR Varian 600 IR. Os espectros foram obtidos em transmitância com uma faixa de varredura em número de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### 4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (MEV/EDS).

Uma alíquota do lignosulfonato de sódio sintetizado foi coletada e submetida a microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de dispersão de energia (MEV/EDS) com o objetivo de determinar a efetividade da sulfonação da lignina Kraft. Para a análise de quatro pontos distintos da superfície da amostra foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi modelo TM-3000.

### **4.3 Análises térmicas da lignina e do lignosulfonato de sódio.**

#### ***4.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)***

A análise termogravimétrica da lignina Kraft e do lignosulfonato de sódio foi realizada utilizando o analisador termogravimétrico Perkin Elmer modelo STA-6000 com taxa de aquecimento de 10°C/min e intervalo de temperatura entre 27 e 900°C. Faz-se uso de uma atmosfera oxidante (Ar sintético) para a realização da análise. Através da curva de perda de massa por temperatura pode-se avaliar a estabilidade térmica da lignina kraft e o lignosulfonato de sódio sintetizado. Foram utilizadas 10,969 mg de lignina e 10,748mg de lignosulfonato para a realização da análise.

#### ***4.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)***

A análise de DSC da lignina e do lignosulfonato de sódio foi realizada em um equipamento DSC Q20 da marca TA instruments sobre atmosfera de gás nitrogênio com taxa de fluxo de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min. O aquecimento da amostra se deu da temperatura de -30 °C até 215 °C . Foram empregadas panelas de alumínio com vedamento hermético.

### **4.4 Formulação da emulsão à base de carboximetilcelulose.**

Para a obtenção das emulsões, utilizou-se a carboximetilcelulose sódica adquirida da marca Sigma-Aldrich e o lignosulfonato de sódio obtido na etapa de sulfonação. Usou-se também uma alíquota de óleo de girassol e TWEEN® (80) como surfactante e emulsificante. A água destilada foi utilizada com solvente para produção das emulsões.

Foram preparadas 4 emulsões distintas denominadas B, E1, E2 e E3. Todas as emulsões são constituídas por 1% em massa de carboximetilcelulose, sendo diferenciadas pela quantidade de lignosulfonato de sódio aplicada. Na preparação das emulsões, faz-se uso de 0,25% de óleo de girassol e 0,20% de TWEEN ® (80) (Sigma-Aldrich), sendo as porcentagens citadas relacionadas a massa de carboximetilcelulose. As emulsões B, E1, E2 e E3 apresentam respectivamente 0%, 0,10%, 0,15% e 0,25% (m/m) de lignosulfonato de sódio em relação a massa total de carboximetilcelulose.



Tabela 3 - Massas e volumes dos reagentes utilizados para produção das emulsões

Emulsão	Massa de carboximetilcelulose (CMC) (g)	Massa de Lignosulfonato de sódio (g)	Volume de óleo de girassol ( $\mu\text{L}$ )	Volume de TWEEN® (80) ( $\mu\text{L}$ )
B	2,0733	-	6,0000	4,0000
E1	2,0011	0,0020	6,0000	4,0000
E2	2,0035	0,0028	6,0000	4,0000
E3	2,0062	0,0048	6,0000	4,0000

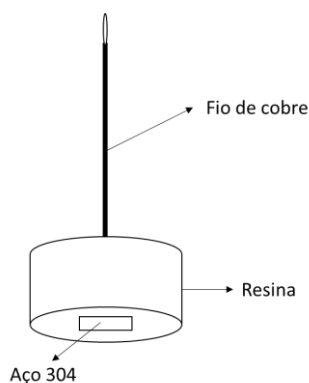
Fonte: Autor

Para a produção de cada emulsão, foram aquecidos 200 mL de água destilada até aproximadamente 60°C, acrescentou-se inicialmente na água morna a carboximetilcelulose sob agitação vigorosa e esperou-se a sua completa dissolução. Após a dissolução do CMC, foram acrescentados o lignosulfonato de sódio, o óleo de girassol e o TWEEN® (80). o sistema foi mantido sob agitação vigorosa por 30 minutos, em seguida resfriado até temperatura ambiente e armazenado na geladeira.

#### 4.5 Análises eletroquímicas

Para a avaliação do potencial de inibição de corrosão das emulsões produzidas, foram confeccionados eletrodos de trabalho embutido em resina com uma peça de aproximadamente 0,25 cm<sup>2</sup> de área exposta de aço 304L. Para a montagem da célula eletroquímica também foram utilizados o eletrodo de referência de (Ag/AgCl saturado) e o contra eletrodo de platina.

Figura 11 - Ilustração do eletrodo embutido usado para os ensaios eletroquímicos.



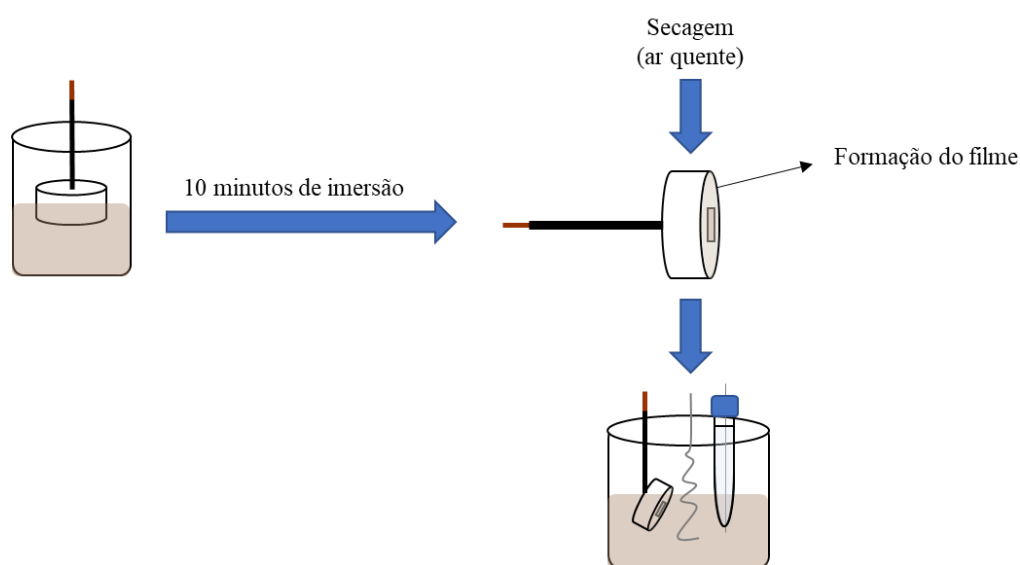
Fonte: Autor.

O equipamento empregado para a realização dos ensaios de polarização potenciodinâmica reversa e da impedância eletroquímica foi o potenciostato AUTOLAB AUT85146 da marca Metrohm.

A limpeza da superfície metálica foi realizada utilizando-se álcool etílico e acetona com a finalidade de retirar gorduras ou outras sujeiras que podem interferir na eficiência das análises eletroquímicas.

Para a adsorção das emulsões no metal, foi realizada a imersão do eletrodo de trabalho nas emulsões por 10 minutos e ,após esse procedimento, o eletrodo foi seco usando ar quente. O meio ácido empregado para realização de todos os ensaios eletroquímicos foi o ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Figura 12 – Método de aplicação das emulsões sobre o aço 304L.



Fonte: Autor

#### 4.5.1 Polarização potenciodinâmica reversa

Para as medidas da polarização potenciodinâmica reversa foi adotada a velocidade de varredura de  $0,001 \text{ V.s}^{-1}$  sendo o potencial inicial aplicado de  $-0,7 \text{ V}$  até atingir a densidade de corrente de  $1 \text{ mA}$ , onde haverá a inversão do sentido do potencial a ser aplicado.

#### 4.5.2 Impedância eletroquímica

Os espectros de impedância eletroquímica foram realizados em um intervalo de frequência de  $6 \text{ mHz}$  a  $40 \text{ kHz}$ . As curvas foram obtidas após a estabilização por 60 minutos do potencial de circuito aberto (OCP). Além disso, o potencial de perturbação do sistema foi de  $5 \text{ mV}$ .

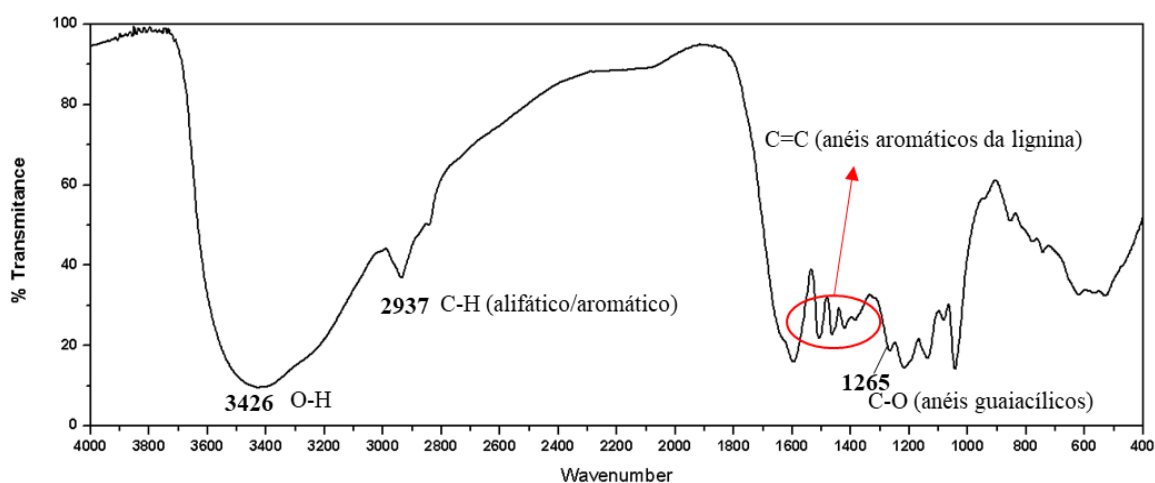
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização estrutural da lignina e do lignosulfonato (FTIR).

Para moléculas orgânicas estruturalmente complexas como a lignina que apresentam diferentes ligação entre seus monômeros, a teoria de análise de grupos não se torna tão efetiva, sendo mais eficaz a análise por comparação com uma amostra de referência (MORAIS,2005).

Entretanto, a análise de algumas bandas referentes a componentes estruturais da lignina de diferentes biomassa vegetais podem ser indentificadas e comparadas com dados da literatura.

Figura 13 - Espectro FTIR da lignina comercial



Fonte: Autor

Pode-se observar no espectro da lignina presente na Figura 13 a existência de uma banda larga na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  referente a presença dos grupos hidroxilas. São esses grupos ligados aos anéis aromáticos dos monômeros da lignina que a tornam mais reativa frente ao formaldeído na reação de sulfonação (IBRAHIM et al., 2011).

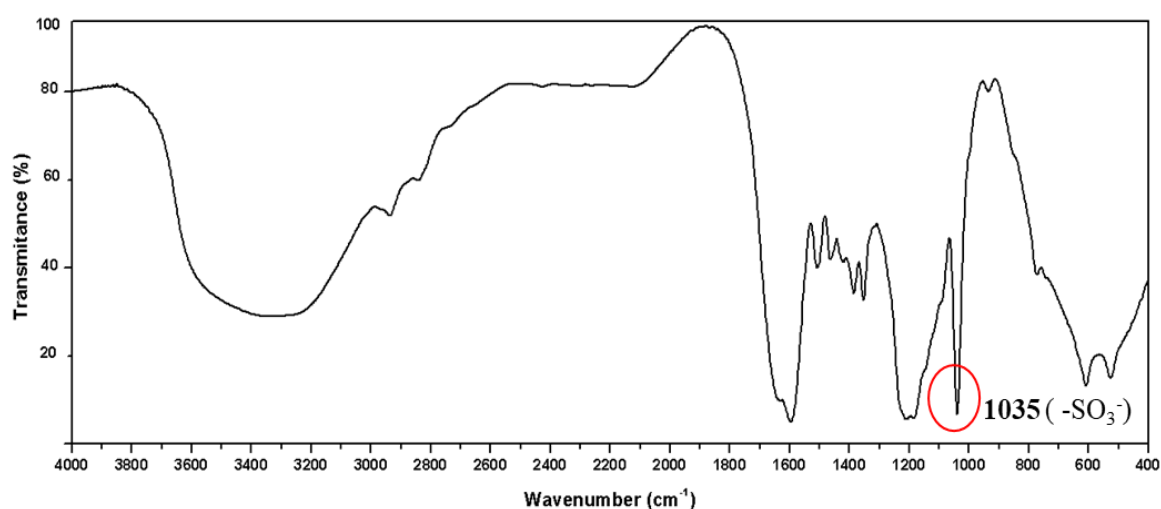
Outros picos presentes no espectro também são decisivos para elucidação da estrutura da lignina, tais como o pico localizado na região de  $2937\text{ cm}^{-1}$  que sinaliza a presença de estiramento C-H de anéis aromáticos e a  $1265\text{ cm}^{-1}$  referente a anéis guaracilicos, o que fornece informações importantes sobre o conteúdo e a distribuição dos monômeros presentes.

Como é possível observar, picos e sinais referentes a aromático estão bem presentes em todo o espectro isso acontece devido aos diversos grupos fenílicos da lignina. As bandas características presentes entre  $1400\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  são referentes as ligações C=C dos anéis aromáticos da lignina que também são visializadas no espectro do lignosulfonato de sódio (SHEN; ZHANG; ZHU, 2008).

O sinal em  $1216\text{ cm}^{-1}$  propõe a presença de estiramento C-O em compostos fenólicos e a presença de grupos p-hidroxifenilpropanos são confirmadas através da existência de um sinal em  $1135\text{ cm}^{-1}$ .

Alguns monômeros da lignina podem ser indentificados através da atribuição de bandas no espectro de infravermelho, tais como uma banda próxima a  $1300\text{ cm}^{-1}$  relacionada com a presença do monômero siringila e em  $1200\text{ cm}^{-1}$  referente aos grupos guaiacila (WATKINS et al., 2014).

Figura 14 - Espectro FTIR do Lignosulfonato de sódio.



Fonte: Autor

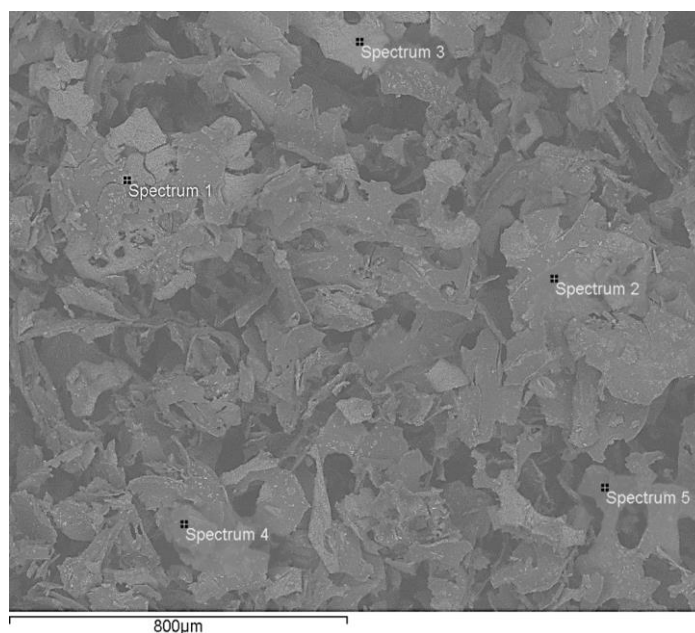
Observa-se que a morfologia dos espectros não se altera significativamente, o que é esperado tendo em vista que a sulfonação da lignina não promove mudanças estruturais bruscas sendo responsável pela substituição de alguns grupos hidroxilas por grupos sulfônicos (SHEN; ZHANG; ZHU, 2008).

No espectro de FTIR do lignosulfonato de sódio disposto na Figura 14 é possível observar a presença de um pico em aproximadamente  $1040\text{ cm}^{-1}$  associado a inserção do grupo  $-\text{SO}_3$  (LI; GE, 2011). A adição de grupos metoxila durante a reação de sulfonação pode ser detectada pela presença de uma banda característica em  $2940\text{ cm}^{-1}$ .

## 5.2 Análise do lignosulfonato de sódio por MEV/EDS.

Através do MEV/EDS foi possível evidenciar a presença dos átomos de enxofre e sódio inseridos por meio da reação de sulfonação da lignina Kraft comercial. Além disso, a morfologia do lignosulfonato pode visualizada pela microscopia.

Figura 15 - Micrografia do lignosulfonato de sódio com a indentificação dos pontos do EDS.



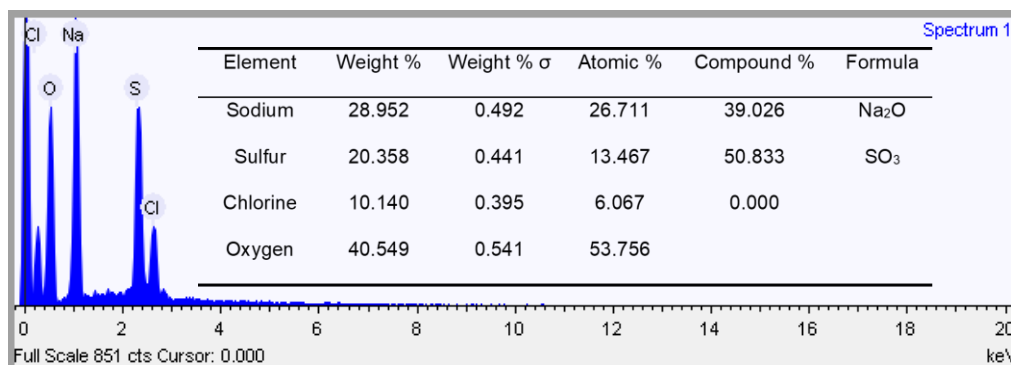
Fonte: O autor

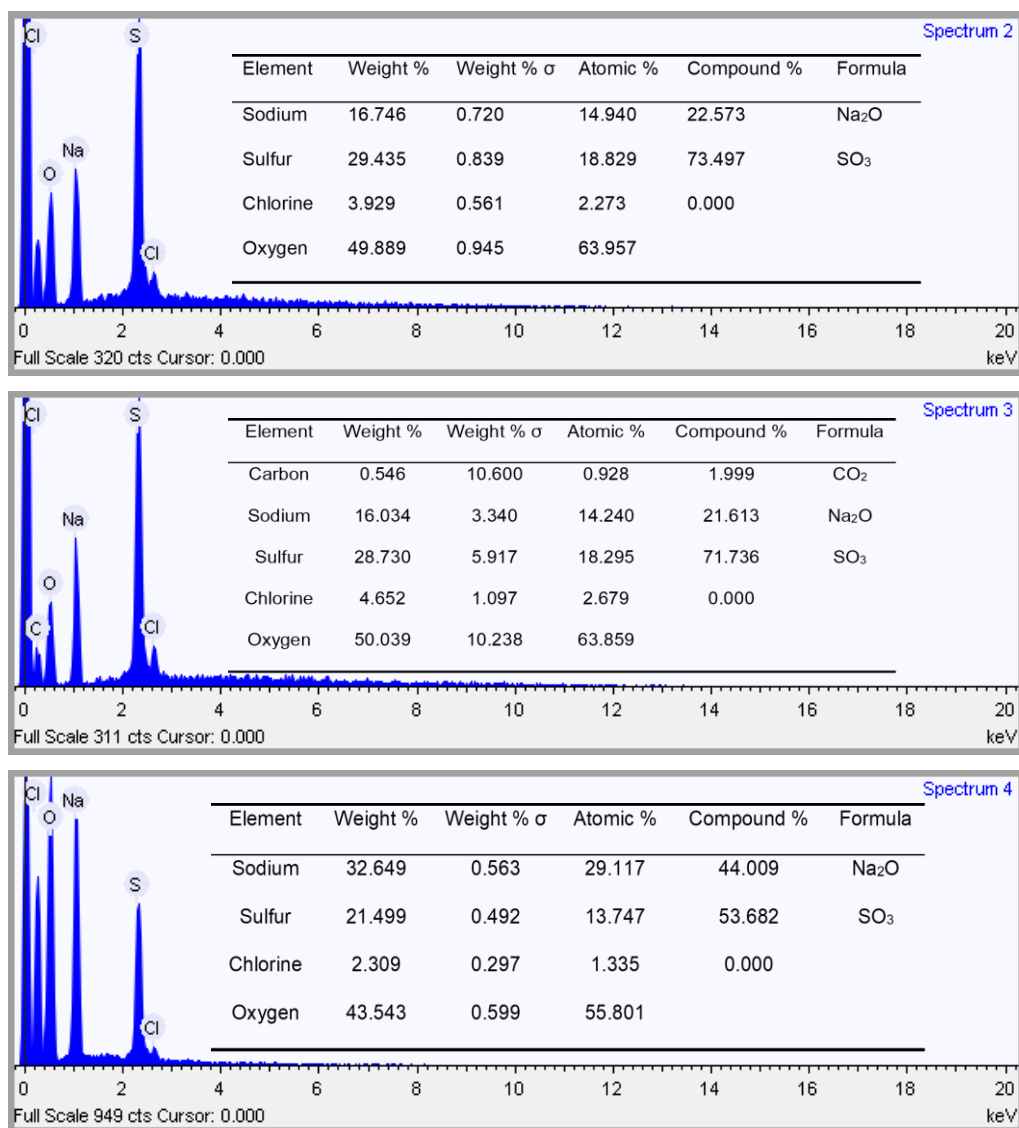
Os gráficos da espectroscopia por dispersão de energia de raios X dispostos na Figura 15 demonstram que existe uma homogeneidade referente a distribuição dos átomos de enxofre na superfície da amostra, o que pode ser analisado pelas intensidades similares dos picos referentes a essa espécie.

A presença de carbono e oxigênio é esperada devido a estrutura orgânica característica do lignosulfonato e das hidroxilas ligadas aos anéis fenólicos (LEMES,2005). O sódio e o enxofre são oriundos da reação entre a lignina e o  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  no processo de sulfonação.

Ressalta-se que o enxofre contabilizado também é oriundo das impurezas presentes na própria lignina Kraft comercial (5% de impureza).

Figura 16 - EDS dos pontos de análise do lignosulfonato de sódio.





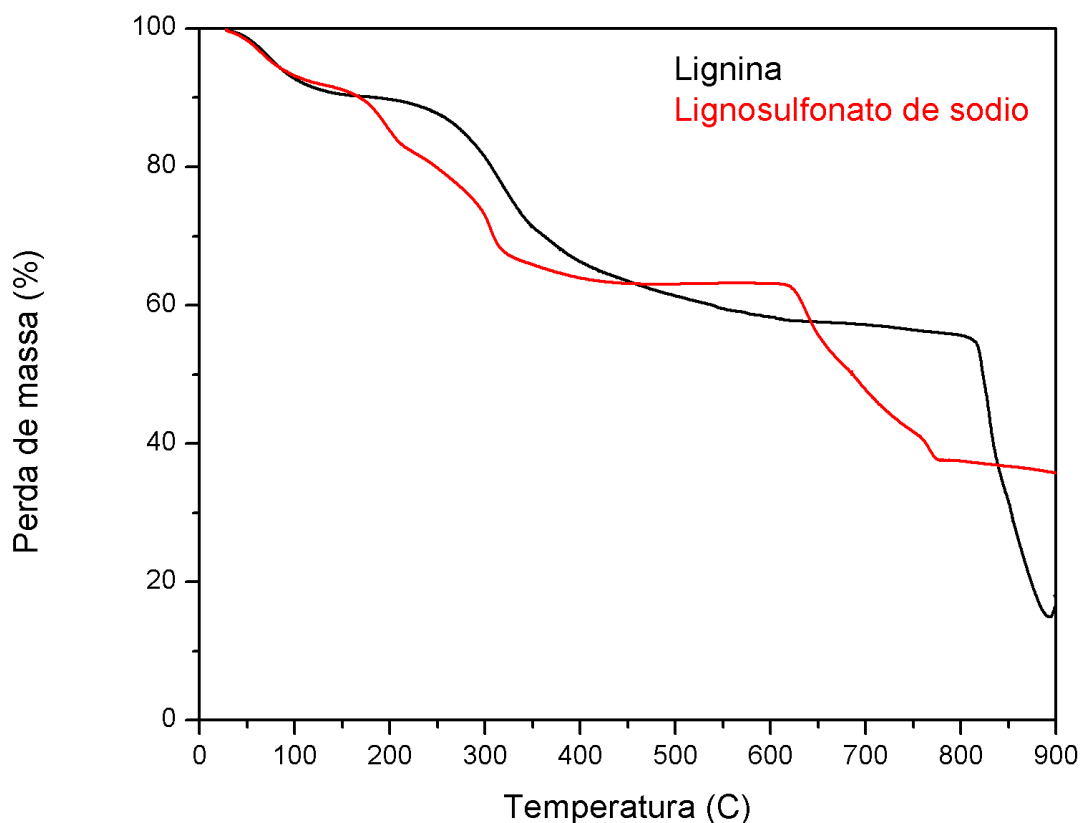
Fonte: O autor

Os picos referente a presença de cloro podem está relacionados a existência de alguma impureza na amostra.

### 5.3 Análise térmicas da lignina e do lignosulfonato de sódio.

Através dos resultados obtidos da termogravimetria e da sua derivada (dTG) é possível avaliar os eventos térmicos os quais as amostras de lignina Kraft e lignosulfonato de sódio são submetidas. Ressalta-se que os eventos indentificados através da metodologia adotada para o lignina e para o lignosulfonato de sódio foram os mesmo, variando a temperatura dos eventos para cada uma das amostras.

Figura 17 - Termogramas da lignina Kraft e o lignosulfonato de sódio.



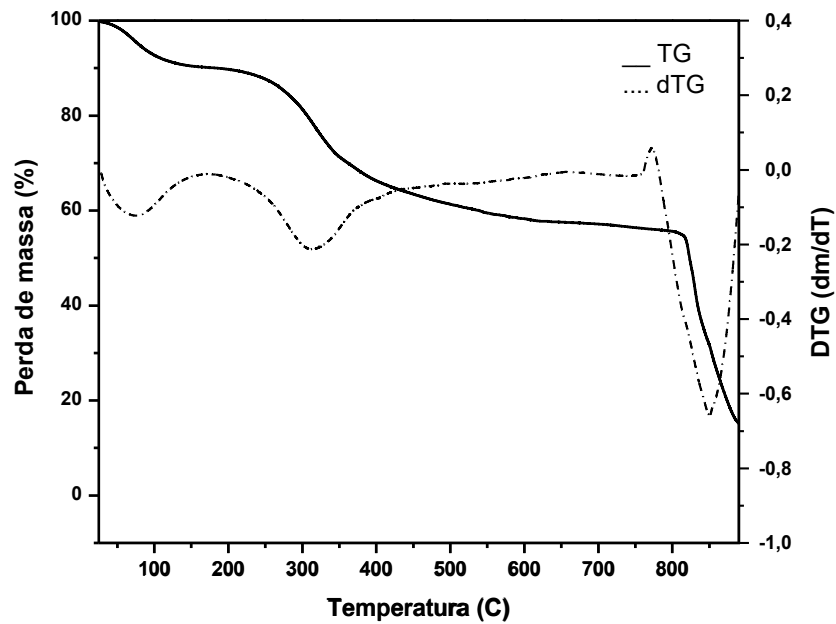
Fonte: Autor

Observa-se que o comportamento térmico da lignina e lignosulfonato de sódio se assemelham até atingir a temperatura de 150° C, dessa forma, mesmo com temperaturas de degradação distintas, as duas substância podem ser aplicadas abaixo dessa temperatura sem que haja perdas significativas de massa.

A degradação da lignina Kraft pode ser dividida em três estágios principais: o primeiro caracteriza-se pela evaporação da água presente na amostra em temperaturas pouco acima de 100° C onde ocorre a perda de 3,2% da massa inicial (PINHEIRO, 2014). O segundo estágio de degradação resulta na perda de 14,6% de massa e inicia-se na temperatura de 316° C, tal evento corresponde a degradação de alguns carboidratos oriundos da lignina e de resquícios da presença de hemicelulose (MOUBARIK et al., 2013).

A partir de 450°C até temperatura de 847°C observa-se uma gradual perda de massa devido a quebra de ligações entre os anéis aromáticos da lignina (PINHEIRO, 2014). Em temperaturas acima de 850°C não é possível identificar a liberação de compostos voláteis, ainda restando aproximadamente 15,75% de resíduos sólidos da amostra de lignina, Figura 18.

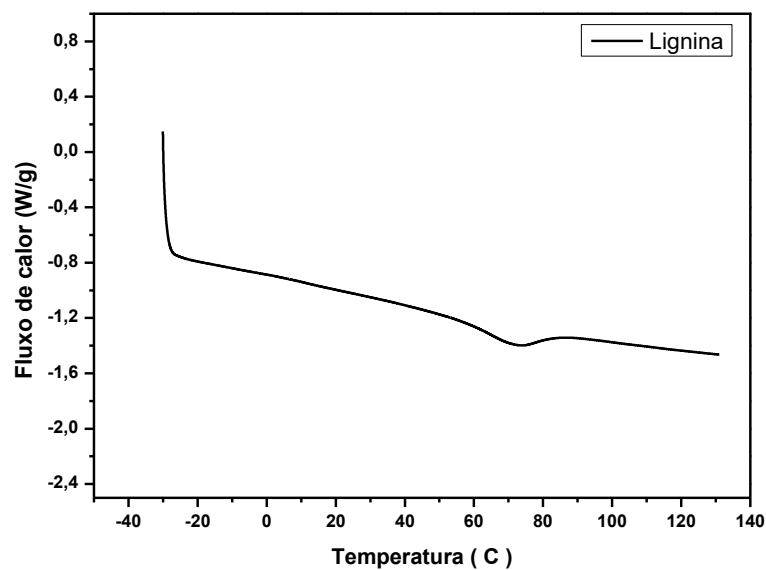
Figura 18 - Termograma e termograma derivativo da lignina Kraft comercial.



Fonte: Autor

Com base na curva de DSC é possível avaliar que através da programação de temperatura empregada, poucos eventos térmicos poderão ser indentificados. Entretanto, a mudança na linha de base gerando um pequeno pico está intimamente relacionado ao um evento endotérmico (BERNAL et al., 2002). Esse evento endotérmico possivelmente indentifica a evaporação de água ainda presente na amostra de lignina ou de outros componentes voláteis, o que pode ser verificado através do TGA e também no espectro de infravermelho da amostra.

Figura 19 - Curva de DSC para a Lignina Kraft.



Fonte: Autor



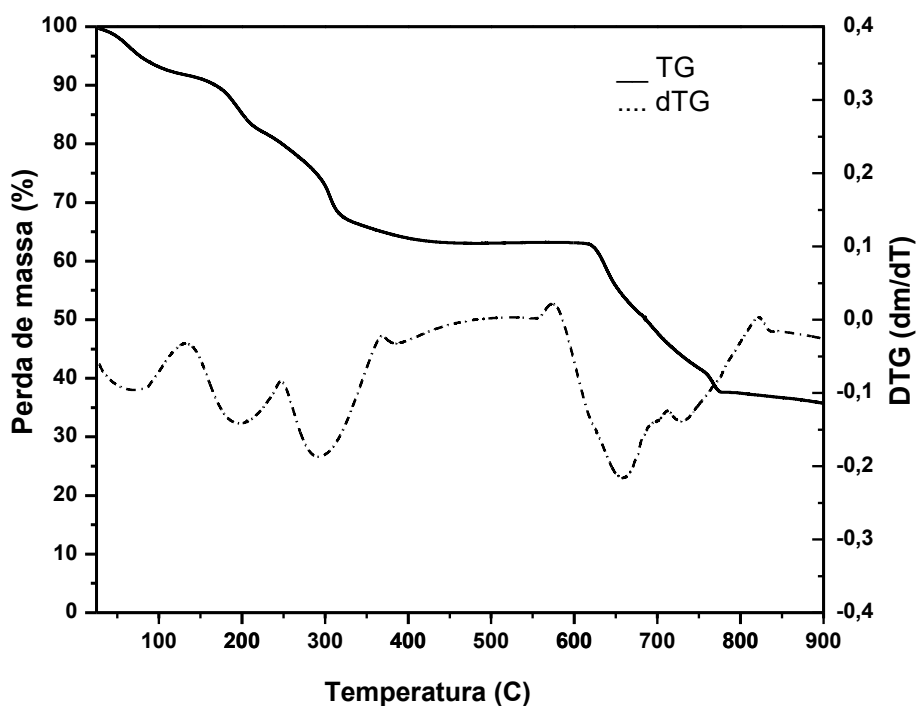
No termograma plotado na Figura 19 referente a amostra de LS é possível observar que ocorre a perda de 9% da massa inicial entre o intervalo de temperatura de 60°C a 120°C. Essa perda de massa é derivada da liberação de compostos voláteis como o formaldeído utilizado na síntese do liginosulfonato de sódio e da umidade presente na amostra.

Outro evento térmico relevante inicia-se na temperatura de 186°C acarretando uma perda de massa de aproximadamente 7,88% que pode está diretamente relacionado com a degradação dos açúcares provenientes da hemicelulose e de possíveis impureza.

Entre o intervalo de 296° C a 400° C, cerca de 9,16% da massa é perdida devido a quebra das unidades fenólicas presentes na estrutura do liginosulfonato gerando a liberação de moléculas de pequeno tamanho (PINHEIRO, 2014).

O último evento de degradação térmica de maior relevância do liginosulfonato iniciou-se na temperatura de 657°C gerando uma perda de massa de aproximadamente 15,35%. A partir da temperatura de 776°C não se observa mais liberações de compostos voláteis restando cerca de 35,7% de resíduos não voláteis da amostra analisada.

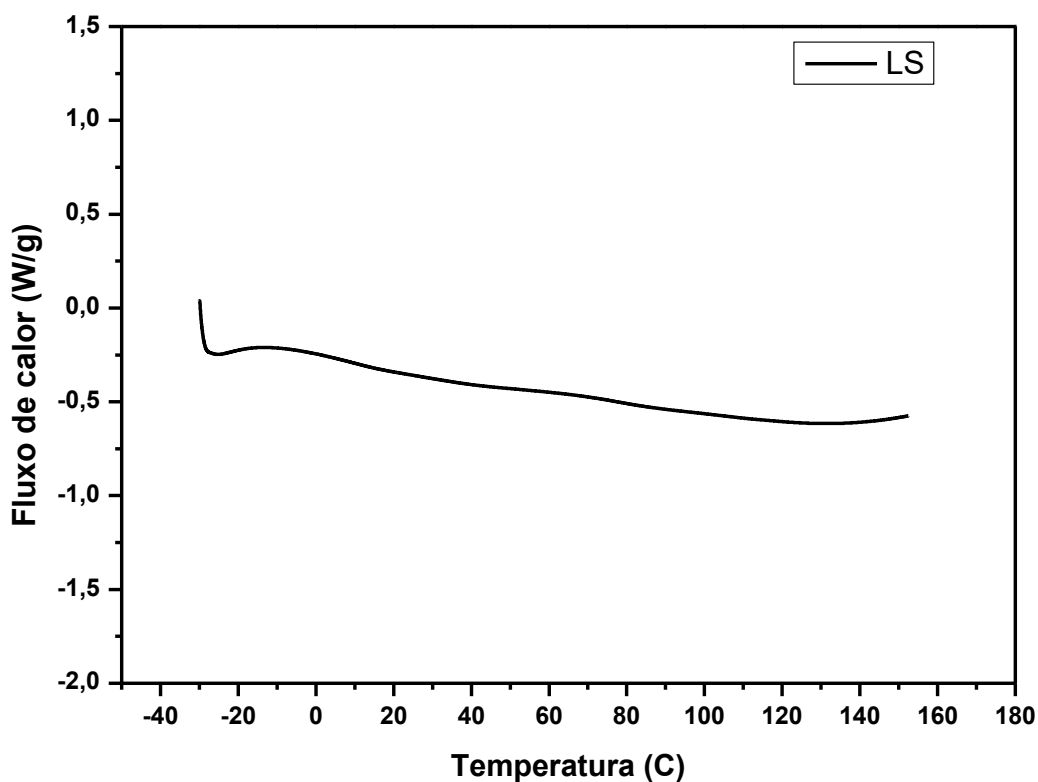
Figura 20 - Termograma e termograma derivativo do liginosulfonato de sódio.



Fonte: Autor

A curva de DSC para o liginosulfonato de sódio sintetizado presente na Figura 20 não foi suficiente para a determinação de eventos importante, tais como a transição vítrea ( $T_g$ ).

Figura 21 - Curva de DSC para o lignosulfonato de sódio.



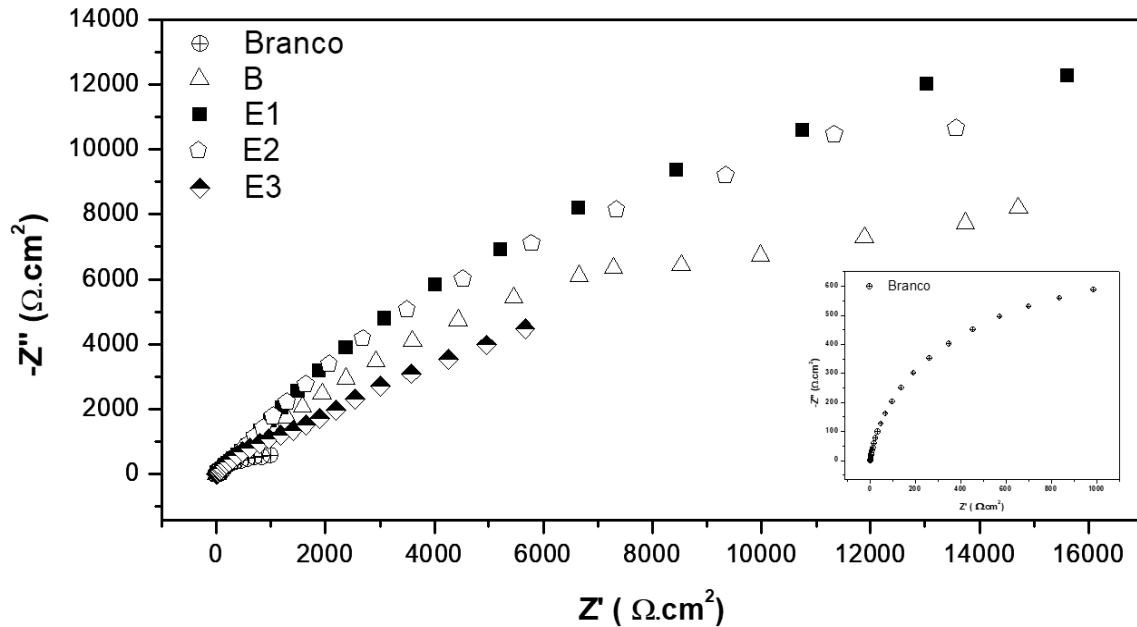
Fonte: Autor

#### 5.4 Ensaio eletroquímicos

Conforme DeBerry e Viehbeck (1998), o aço inoxidável 304L apresenta a composição química em porcentagem de massa de 0,017 % de carbono, 1,700 % de mangânes, 0,019 % de fósforo, 0,570 % de silício, 0,018 % de enxofre, 18,42 % de cromo e 8,66 % de níquel. A formação de um filme de óxido de cromo é o principal responsável pela sua determinada proteção em diferentes ambientes, contudo, em meios ricos em cloreto, o aço 304L perde sua passivação rapidamente sendo propenso a sofrer ataques e corrosões pontuais, denominadas pites.

As curvas de Nysquist que traçam as relações entre os valores reais e imaginários da impedância estão disposta na Figura 22. Para todas as amostras, os arcos característicos desse tipo de análise não foram totalmente formado para regiões de baixa frequência. Por tanto, informação à cerca da resistência a transferência de massa na fronteira eletrodo/solução não puderam ser tomadas com maior precisão (GIACCHERO, 2013)

Figura 22 - Diagrama de Nysquist da impedância eletroquímica de todas as emulsões.

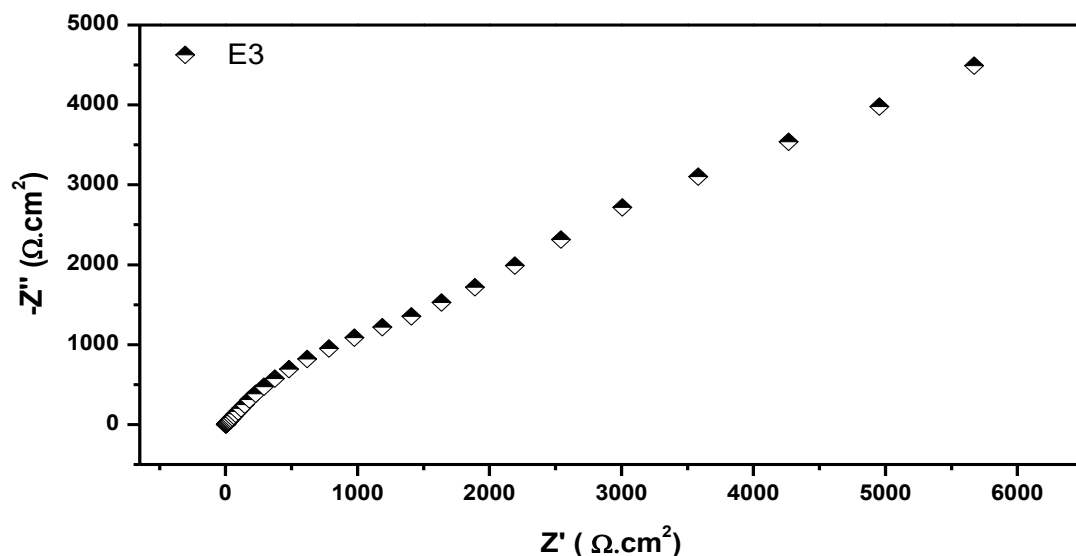


Fonte: Autor

A diferença entre os valores capacitivos dos arcos referentes ao branco e as amostras E1 e E2 são significantes, reforçando a hipótese de que os filmes formados por essas emulsões contendo lignosulfonato de sódio podem ser utilizados como inibidores de corrosão.

Analisando a curva formada com a aplicação da emulsão E3, verifica-se uma angulação de aproximadamente  $45^\circ$  em altas frequência, transformando o semi arco em uma reta. Esse comportamento é conhecido como curva de Warburg e está intimamente relacionado a existência de processos difusionais (FARIA, 2015).

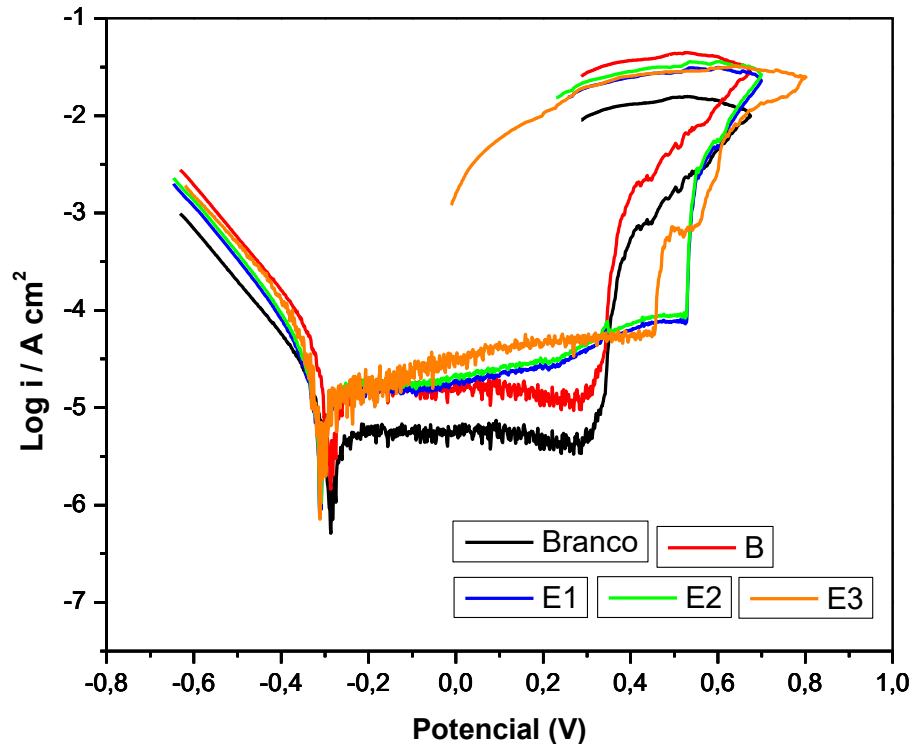
Figura 23 - Diagrama de Nysquist da impedância eletroquímica da emulsão E3.



Fonte: Autor

Através da análise das curvas de polarização potenciodinâmica reversa exposta na Figura 24, é possível avaliar que todas as curvas apresentam no ramo anódico uma região de passivação, caracterizada por leves oscilações na curva seguida de um aumento significativo na densidade de corrente.

Figura 24 - Polarização potenciodinâmica anódica e catódica do aço 304L com as emulsões.



Fonte: Autor

O potencial de pite ( $E_p$ ) é caracterizado pelo fim da região de passivação do ramo anódico sendo definido como a voltagem em que se dar início aos processos de nucleação e crescimento de um ponto de corrosão (HERNÁNDEZ, 2012). Avalia-se que o potencial de pite eleva-se quando se aplica as emulsões no aço 304L, contudo o  $E_p$  é menor para a emulsão E3 do que para E1 e E2.

Segundo Wang e seus colaboradores (2016), esse aumento pode está associado a inibição provida pela formação de filmes por adsorção, retardando assim as reação catódicas e anódicas.

A medida que o  $E_p$  distancia-se dos valores do potencial de corrosão, haverá menor tendência a formação de pites (corrosão pontual), sendo portanto, o aço mais protegido (ARAÚJO, 1999). Dessa forma, As emulsões que melhor garantem essa proteção ao aço 304L são a E1 e E2.

Uma possível explicação para que o filme formado com a emulsão contendo a maior quantidade de lignosulfonato (E3) não possua maior eficácia na inibição de corrosão está relacionada com a natureza da adsorção envolvida. A quimissorção é caracterizada pelo processo de adsorção química em monocamada (SIQUEIRA, 2013), ou seja, o lignosulfonato de sódio interage fortemente na superfície do metal por apresentarem diferentes grupos a serem adsorvidos (WANG et al., 2016). Para a emulsão E3, o excesso de lignosulfonato de sódio não conseguirá interagir tão fortemente com o aço e dessa forma favorecendo a dessorção. A dessorção do lignosulfonato poderá gerar zonas irregulares no filme formado, facilitando a formação de corrosão por pite.

As curvas de polarização apresentam as diferentes regiões de Tafel que são os intervalos lineares dos ramos catódico e anódico, contudo, devido a região de passivação presente no ramo anódico, para o cálculo da corrente de corrosão atribui-se maior relevância ao ramo catódico (CHENG et al., 2007).

Os valores de potencial e densidade da corrente de corrosão para as amostras foram calculadas através do software NOVA 1.11 e disponibilizados na Tabela 5.

Tabela 4 - Valores de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e densidade da corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ )

Amostra	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$j_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
Branco	-286,580 mV	188,48
B	-282,580 mV	19,853
E1	-287,710 mV	15,078
E2	-312,140 mV	4,987
E3	-305,550 mV	6,559

Fonte: Autor

Os potenciais de corrosão apresentaram-se na mesma ordem de grandeza, não variado muito ao ser aplicadas as emulsões sobre a superfície do aço. Essa tendência não se manteve no caso das densidade das correntes de corrosão, onde a medida realizada em branco (sem emulsão aderida) obteve um valor de  $j_{\text{corr}}$  bem maior que as demais, mostrando que os filmes de lignosulfonato de sódio e carboximetilcelulose de fato geram uma determinada diminuição da velocidade das reações eletroquímicas devido a formação de filmes menos porosos sobre a superfície metálica (KIKUTI et al., 2004).

Matematicamente, a eficiência de um inibidor (E%) pode ser calculada através dos valores de densidade da corrente de corrosão quando o inibidor é aplicado e a densidade da corrente de corrosão do branco, conforme descrito na expressão 1 (COSTA, 2017):

$$E\% = \frac{(j_{\text{corr branco}} - j_{\text{corr inibidor}})}{j_{\text{corr branco}}} \times 100 \quad (1)$$

Tabela 5 - Eficiência de inibição das emulsões.

Amostra	Eficiência de inibição (%)
B	89,467
E1	92,001
E2	97,355
E3	96,520

Fonte: Autor

As eficiências de inibição calculadas complementam os resultados já obtidos, mostrando que o lignosulfonato de sódio apresenta-se como um viável inibidor natural de corrosão para o aço 304L.

## 6 CONCLUSÃO

A sulfonação da lignina Kraft utilizando formaldeído e sulfito de sódio mostrou-se como uma boa opção para a produção do lignosulfonato de sódio. A eficácia na inserção dos grupos sulfônicos na estrutura da lignina foi confirmada pelo aparecimento de um pico em  $1040\text{ cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho. Além disso, o MEV/EDS pode demonstrar a distribuição de enxofre na superfície do lignosulfonato de sódio.

As análises termogravimétricas da lignina e do lignosulfonato de sódio demonstraram a temperatura inicial de degradação, além de avaliar que o LS é menos estável termicamente do que a lignina Kraft. As temperaturas de início da degradação da lignina e do lignosulfonato são respectivamente  $306^\circ\text{ C}$  e  $186^\circ\text{ C}$ .

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) não foi tão eficaz para elucidação de eventos térmicos importantes como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

Com base nos ensaios de impedância, observou-se um aumento significativo dos arcos capacitivos nas curva de Nyquist quando se aplicou as emulsões com lignosulfonato de sódio, sendo os valores mais expressivos obtidos na peça com as emulsões E1 e E2.

O potencial por pite ( $E_p$ ), determinado através do estudo da curva de polarização potenciodinâmica reversa, eleva-se quando se adiciona as emulsões na superfície metálica, caracterizando-as como espécies retardantes do processo corrosivo.

De acordo com os ensaios, o lignosulfonato de sódio associado a carboximetilcelulose apresenta uma boa eficiência de inibição de corrosão, podendo chegar a inibir em 97,3%. Entretanto, avalia-se que em concentrações elevadas de lignosulfonato, a inibição não se torna tão efetiva.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Trabalhar com material metálico com menor poder de passivação.
- Avaliar através de microscopia a peça metálica antes e depois dos ensaios eletroquímicos
- Realizar ensaios eletroquímicos em diferentes temperaturas para estudar a estabilidade térmica dos filmes formados.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMARIZ, A. et al. Recobrimentos à base de carboximetilcelulose e dextrina em mangas “Tommy Atkins” armazenada sob refrigeração. **Ciência Rural**, v. 40, n. 10, p. 2199–2205, 2010.
- ARAÚJO, Carlos Roberto de. **Estudo do comportamento anódico do aço inoxidável ABNT 304 com filme de interferência, em NaCl 3,5% e FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O 6% p/v**. 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 1999.
- BERNAL, C. et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 849–855, 2002.
- BURHENNE, L. et al. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 177–184, maio 2013.
- CARDOSO, P. et al. Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 756–760, 2005.
- CAMPAGNER, M. R. et al. Filmes poliméricos baseados em amido e lignossulfonatos: preparação, propriedades e avaliação da biodegradação. **Polímeros**, v. 24, n. 6, p. 740–751, dez. 2014.
- CHENG, X. et al. Investigation on Electrochemical Corrosion of 304 Stainless Steel under Thin Electrolyte Layers Containing Chloride Ions. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 12, p. 8006–8020, 2017.
- CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10. 2009, Foz do Iguaçu,RS.  
Carboximetilcelulose como agente de estabilização de suspensões cerâmicas. São Carlos : Universidade de São Carlos, 2008.
- COSTA, S. N. **Compostos derivados do imidazol como inibidores da corrosão do aço carbono em meio ácido**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.
- DAMARTZIS, T. et al. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). **Bioresource Technology**, v. 102, n. 10, p. 6230–6238, maio 2011.
- DARIVA, Camila G.; GALIO, Alexandre F. Corrosion inhibitors—principles, mechanisms and applications. In: **Developments in corrosion protection**. InTech, 2014.
- DEBERRY, D. W.; VIEHBECK, A. Inhibition of pitting corrosion of AISI 304L stainless steel by surface active compounds. **Corrosion**, v. 44, n. 5, p. 299-305, 1988.
- DE MELO, L.F.L. **Extração, caracterização e utilização da lignina da casca do coco verde em poliuretano**. 2013. Dissertação (Mestrado em química) - Curso de química, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2013.

DE MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A. DO; MELO, D. C. DE. Análise da madeira de pinus oocarpa parte I - estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis 1. **Sociedade de Investigações Florestais**, v. 29, n. 3, p. 461-470, 2005.

DE OLIVEIRA, D. R. et al. Ecofriendly modification of acetosolv lignin from oil palm biomass for improvement of PMMA thermo-oxidative properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 46, p. 45498, 10 dez. 2017.

DE OLIVEIRA, F. **Lignosulfonato De Sódio Como Agente De Modificação Da Superfície De Fibras Lignocelulósicas E Da Formulação De Termorrígido Fenólico**. 2014. Dissertação (Mestrado em química) - Instituto de Química, Universidade de São Carlos. São Carlos, 2010.

DONATE, P. M. Síntese Ambientalmente Correta a partir de Biomassa. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 6, n. 2, p. 101–117, 2014.

EL MANSOURI, N.-E.; SALVADÓ, J. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. **Industrial Crops and Products**, v. 24, n. 1, p. 8–16, jul. 2006.

FARIA, Eduardo Sarcinelli. **Efeito do tempo de exposição nas temperaturas de 645°C e 820°C na corrosão localizada do aço inoxidável duplex UNS S31803 avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2015.

FENGEL, Dietrich; WEGENER, Gerd (Ed.). **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Walter de Gruyter, 2011.

GENTIL, Vicente. Corrosão. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2007. 353 p. ISBN 9788521615569.

GIACCHERO, Luiz Fernando. **Estudo da resitência à corrosão de filmes orgânicos para proteção temporária do aço-carbono e aço galvanizado**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina . Joinville, 2013.

GUEDES, C. L. B. et al. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 781–786, 2010.

HERNÁNDEZ, J. W. C. **Efeito da temperatura de solubilização e da concentração de íons cloreto e sulfato sobre a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis austeníticos 17Cr-6Mn-5Ni e UNS S30403**. 2012. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo, 2012.

HOU, B. et al. The cost of corrosion in China. **npj Materials Degradation**, v. 1, n. 1, p. 4, 25 dez. 2017.

IBRAHIM, M. et al. Chemical and thermal properties of lignins from oil palm biomass as a substitute for phenol in a phenol formaldehyde resin production. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 1, p. 112–119, ago. 2011.

INWOOD, J. P. W. **Sulfonation of kraft lignin to water soluble value added products**.2014. Dissertation (Master of Science in Environmental Engineering), Lakehead University,2014.

JUNG H. G; BUXTON D. R , BUXTON HATFIELD R. D AND RALPH, J. Forage Cell Wall Structure and Digestibility. In: LAPIRRE, C. Application of New Methods for the Investigation of Lignin Structure. Madison,1993.cap.6

MENCZEL, Joseph D.; PRIME, R. Bruce (Ed.). **Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2014.

KIKUTI, E. et al. Chemical and electrochemical coloration of stainless steel and pitting corrosion resistance studies. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. São Carlos, 2004.

KUMAR, R. et al. Physical and chemical characterizations of corn stover and poplar solids resulting from leading pretreatment technologies. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 17, p. 3948–3962, set. 2009.

LEMES, Ana Paula. **Desenvolvimento de novos compósitos biodegradáveis baseados em poli (3-hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) e lignosulfonatos**. 2005. Dissertação (Mestrado em química)- Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2005.

LI, Z.; GE, Y. Extraction of lignin from sugar cane bagasse and its modification into a high performance dispersant for pesticide formulations. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 10, p. 1866–1871, 2011.

MENCZEL, Joseph D.; PRIME, R. Bruce (Ed.). **Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2014.

MORÁN, J. I. et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v. 15, n. 1, p. 149–159, 2008.

MOUBARIK, A. et al. Isolation and characterization of lignin from Moroccan sugar cane bagasse: Production of lignin–phenol-formaldehyde wood adhesive. **Industrial Crops and Products**, v. 45, p. 296–302, fev. 2013.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes aquosos**. Fortaleza : Imprensa Universitária,2014. 274p.

O’SULLIVAN, A. C. Cellulose: The structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, n. 3, p. 173–207, 1997.

OLIVEIRA, A. R. **Corrosão e tratamento de superfície**. Belém: IFPA; Santa Maria: UFSM, 2012.

PAVIA, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., Vyvyan, J.R., **Introdução à Espectroscopia**, Cengage Learning, 2010.

PEDERSEN, M.; MEYER, A. S. Lignocellulose pretreatment severity – relating pH to biomatrix opening. **New Biotechnology**, v. 27, n. 6, p. 739–750, 31 dez. 2010.

PINHEIRO, F. G. C. **Produção de lignosulfonatos a partir da lignina extraída do bagaço**

**da cana-de-açúcar.** 2014. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2014.

ROSSI, C. G. F. T. **Inibição à corrosão do aço ASI 1020, em meios ácidos e salino, por tensoativos e substâncias nitrogenadas microemulsionados.** 2007. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2007.

SALIBA, E. D. O. S. et al. Ligninas – Métodos De Obtenção E Caracterização Química Lignins. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917–928, 2001.

SARKAR, N. et al. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. **Renewable Energy**, v. 37, n. 1, p. 19–27, jan. 2012.

SHEN, Q.; ZHANG, T.; ZHU, M.-F. A comparison of the surface properties of lignin and sulfonated lignins by FTIR spectroscopy and wicking technique. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 320, n. 1–3, p. 57–60, maio 2008.

SILVERSTEIN, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C., Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 5a edição, Editora Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1994.

SIQUEIRA, Juliana de Souza. **Recuperação de sulfetos em minério de zinco**

**predominantemente silicatado.** 2013. Dissertação (Mestrado em engenharia metalúrgica, materiais e minas) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2013.

SOBRINHO, F. D. A. A. D. F. **Poliuretanos à base de lignina do endocarpo do coco seco como potencial sistema de liberação controlada de fertilizantes.** 2017. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2017.

SZULCZYK, K. R.; MCCARL, B. A.; CORNFORTH, G. Market penetration of ethanol. 2009.

TAIPINA, M. DE O. **Nanocristais De Celulose: Obtenção, Caracterização E Modificação De Superfície.** [s.l.] Universidade de Campinas, 2012.

TARPANI, R. R. Z. **remoção de alumínio monomérico de água para abastecimento através da ação da carboximetilcelulose e da quitina.** Florianópolis: UFRS, 2012.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R.; **Eletroquímica**; Editora da Universidade de São Paulo; São Paulo, SP, 1998

WANG, Y. et al. The adsorption and inhibition effect of calcium lignosulfonate on Q235 carbon steel in simulated concrete pore solution. **Applied Surface Science**, v. 379, p. 98–110, 2016.

WATKINS, D. et al. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 1, p. 26–32, 2015.

WERTZ, Jean-Luc et al. **Hemicelluloses and lignin in biorefineries.** CRC Press, 2017.

XU, Chunbao; FERDOSIAN, Fatemeh. **Conversion of lignin into bio-based chemicals and**

**materials.** Springer, 2017.