



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUCAS RENAN ROCHA DA SILVA

DESENVOLVIMENTO DE RESINA EPÓXI A PARTIR DE RESÍDUO
AGROINDUSTRIAL PARA APLICAÇÃO EM REVESTIMENTOS
ANTICORROSIVOS

FORTALEZA

2019

LUCAS RENAN ROCHA DA SILVA

DESENVOLVIMENTO DE RESINA EPÓXI A PARTIR DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL
PARA APLICAÇÃO EM REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre. Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira

Coorientadora: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto

FORTALEZA

2019

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)

- S581d Silva, Lucas Renan Rocha da.
Desenvolvimento de resina epóxi a partir de resíduo agroindustrial para aplicação em revestimentos anticorrosivos / Lucas Renan Rocha da Silva. – 2019.
57 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira.
Coorientação: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto.
1. LCC. 2. Resina anticorrosiva. 3. Revestimento orgânico. I. Título.

CDD 540

LUCAS RENAN ROCHA DA SILVA

DESENVOLVIMENTO DE RESINA EPÓXI A PARTIR DE RESÍDUO
AGROINDUSTRIAL PARA APLICAÇÃO EM REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS

Dissertação apresentada ao Programa Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.
Área de concentração: Química

Aprovada em: 24/07/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Carlos Alberto Caceres Coaquira
Universidade da integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (Unilab)

Prof. Dr. Francisco de Assis Avelino de Figueredo Sobrinho
Instituto Federal do Ceará – Campus Iguatu (IFCE)

Dedicado aos meus queridos pais, irmãos e esposa. Obrigado por todo apoio, paciência e principalmente pelo amor de vocês.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por sempre estar ao meu lado, me guiando durante todo o caminho e renovando as minhas forças.

Aos meus pais Maria Irade e Márcio Denísio, e aos meus irmãos Hebreu René e Tiago Rocha, que nas lutas da vida são os meus pilares; nas derrotas, meus ombros consoladores; e nas vitórias, meus mais ardentes torcedores. Agradeço por acreditarem em mim durante toda essa jornada.

À minha esposa Kássia, por sempre estar ao meu lado me dando força, pelo empenho em ver o meu crescimento, pelas lágrimas e os sorrisos durante as derrotas e no sucesso, e por todo amor, compreensão e dedicação.

Ao meu orientador, Prof. Diego Lomonaco, pela orientação, paciência, conselhos e ensinamentos durante o mestrado. Aprendi muito nesses últimos anos com você e com seu profissionalismo. Obrigado por tudo.

À minha coorientadora, Profa. Selma Elaine Mazzetto, por ter aberto as portas de seu laboratório e me acolhido durante todos esses anos. Agradeço por todos os ensinamentos, conselhos por nos incentivar a sermos cada dia melhores. Você é uma inspiração para nós.

Aos meus colegas do Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT) e do Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC) por compartilharem ótimas experiências, não apenas na bancada do laboratório, mas também na vida. Obrigado pessoal!

Ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN) pelas análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro, em especial à CAPES que financiou este projeto.

À Universidade Federal do Ceará, minha segunda casa, por me proporcionar espaço físico e o conteúdo intelectual para minha formação profissional.

“Se você quer os acertos, esteja preparado para os erros.”

(Carl Yastrzemski)

RESUMO

As resinas epóxi constituem uma classe de pré-polímeros bastante versáteis que, ao serem combinadas com agentes reticulantes, produzem polímeros termofixos com propriedades que permitem a sua utilização em diversos setores, como adesivos, compósitos, materiais de construção, componentes de isolamento e principalmente em revestimentos. A busca por novas formas de obtenção dessas resinas tem se tornado cada vez mais crescente, utilizando principalmente fontes de origem natural de forma a minimizar o uso de componentes tóxicos, como o bisfenol A e epiclоридrina. Neste sentido, este trabalho objetiva utilizar o líquido da casca de castanha de caju (LCC) como precursor na síntese de resina epóxi, atuando na substituição da resina comercial diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), na produção de polímeros com potencial aplicação em revestimentos anticorrosivos. O procedimento reacional foi realizado utilizando ácido fórmico e peróxido de hidrogênio, o qual mostrou-se eficiente na síntese de resina epóxi a partir do LCC, fornecendo rendimentos de 90%. A estrutura química foi confirmada através da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de fourier (FT-IR) e ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C . O LCC epoxidado (LCC-E) foi misturado com diferentes aminas, dietilenotriamina (DETA), isofofonadiamina (IPDA) e *p*-fenilenodiamina (PFDA), onde cada reação de cura foi estudada por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e determinadas as temperaturas de cura de 130, 150 e 170 ° C. Foram realizados ensaios de teor de gel onde observou-se que os polímeros curados a 150 ° C exibiram maior densidade de ligações cruzadas, assim, as demais análises foram realizadas para esses polímeros. As propriedades térmicas dos polímeros foram avaliadas por DSC e por análise termogravimétrica (TGA), apresentando valores de transição vítrea (T_g) entre 10-18 ° C, estabilidades térmicas em atmosfera de N_2 na faixa de 280-300 ° C e em atmosfera de ar sintético de 276-280 ° C. Placas de aço-carbono 1010 foram revestidos com os polímeros produzidos para avaliar as propriedades adesivas e anticorrosivas. Os revestimentos apresentaram boas propriedades adesivas com valores de 10 MPa. As propriedades anticorrosivas foram analisadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), exibindo altos valores de módulo de impedância em baixas frequências evidenciando que os revestimentos atuaram como uma barreira, promovendo uma proteção efetiva do metal. De acordo com os resultados, os polímeros obtidos possuem potencial para atuarem como revestimentos anticorrosivos.

Palavras-chave: LCC. Resina anticorrosiva. Revestimento orgânico.

ABSTRACT

Epoxy resins are a class of very versatile prepolymers that combined with crosslinking agents produce thermosetting polymers with outstanding properties that allow their use in several segments, such as adhesives, composites, building materials, insulation components and especially in coatings. The search for new ways to obtain these resins has been increasing, mainly by using bio-based sources in order to minimize the use of toxic components, such as bisphenol A (BPA) and epichlorohydrin. The aim of this work was to use the Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) as a precursor in the epoxy resin synthesis, completely replacing the commercial diglycidyl ether of bisphenol A-based resin (DGEBA) in the production of polymers with potential application in coatings for corrosion protection. The epoxidation of CNSL was performed using formic acid and hydrogen peroxide, which proved to be efficient in the synthesis of CNSL-based epoxy resin (E-CNSL). The chemical structure of E-CNSL was confirmed by Fourier Transform infrared spectroscopic (FT-IR) and ^1H and ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy with elevated yield (90%). CNSL-E was mixed with diethylenetriamine (DETA), isophoronadiamine (IPDA) and *p*-phenylenediamine (PFDA) and the curing reaction was analyzed by Differential Scanning Calorimetry (DSC), in which the post cure temperatures of 130, 150 and 170 ° C were chosen. Gel content tests were carried out where it was observed that polymers cured at 150 ° C exhibited a higher crosslink density, thus, the other analyzes were performed for these polymers. The thermal properties of the polymers were evaluated by DSC and Thermogravimetric (TGA) analysis, showing glass transition values (T_g) between 10-18 °C, thermal stabilities in N_2 atmosphere in the range of 280-300 °C and in atmosphere of synthetic air of 276-280 ° C. 1010 carbon steel panels were coated with the polymers produced to evaluate the adhesive and anticorrosive properties. The coatings had good adhesive properties with values of 10 MPa. The corrosion properties were analyzed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), exhibiting high impedance modulus values at low frequencies, evidencing that the coatings acted as a barrier, promoting an effective protection of the metal. According to the results, the obtained polymers have the potential to act as anticorrosive coatings.

Keywords: CNSL. Anticorrosive resin. Organic coating.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Setores de aplicação de resinas epóxi.....	17
Figura 2 – Síntese da resina DGEBA.....	18
Figura 3 – Propriedades da resina DGEBA.....	18
Figura 4 – Agentes de cura comerciais.....	20
Figura 5 – Principais constituintes do LCC técnico.....	22
Figura 6 – Propriedades dos Componentes do LCC.....	23
Figura 7 – Reação de epoxidação através da geração de ácido perfórmico <i>in situ</i> sem solvente.....	26
Figura 8 – Formação de Peroxiácido.....	30
Figura 9 – Proposta mecanística da reação de epoxidação.....	31
Figura 10 – Espectro de FTIR do LCC e LCC-E.....	33
Figura 11 – RMN de ¹ H de LCC e LCC-E.....	34
Figura 12 – RMN de ¹³ C de LCC e LCC-E.....	35
Figura 13 – Estudo de polimerização da resina LCC-E com as aminas DETA, IPDA e PFDA.....	36
Figura 14 – Principais reações entre o grupo epóxi e uma amina primária.....	37
Figura 15 – Teor de gel dos polímeros para diferentes temperaturas de cura.....	38
Figura 16 – Estrutura dos agentes de cura DETA, IPDA e PFDA.....	39
Figura 17 – Região de <i>fingerprint</i> dos polímeros desenvolvidos.....	40

Figura 18 – Ângulo de contato dos corpos de prova a) DGEBA/IPDA; b) LCC-E/DETA c) LCC-E/IPDA e d) LCC-E/PFDA.....	41
Figura 19 – Temperatura de transição vítrea dos revestimentos curados com DETA, IPDA e PFDA.....	42
Figura 20 – TGA dos polímeros DGEBA/IPDA, LCC-E/DETA, LCC-E/IPDA e LCC E/PFDA sob atmosfera inerte (N ₂).....	43
Figura 21 – TGA dos polímeros DGEBA/IPDA, LCC-E/DETA, LCC-E/IPDA e LCC E/PFDA sob atmosfera oxidante (Ar sintético).....	44
Figura 22 – Placas revestidas com resina epóxi: a) DGEBA/IPDA; b) LCC-E/DETA; c LCC-E/IPDA e d) LCC-E/PFDA.....	45
Figura 23 – Diagrama de Bode dos revestimentos curados com aminas.....	46
Figura 24 – Diagrama de Nyquist dos revestimentos curados com as aminas.....	46
Figura 25 – Falha coesiva e adesiva de acordo com a ASTM D4541-17.....	47
Figura 26 – As diferentes placas de revestimento de epóxi após testes de aderência: a DGEBA/IPDA; b) LCC-E/DETA; c) LCC-E/IPDA e d) LCC-E/PFDA.....	48
Figura 27 – Cromatograma de CG/EM do LCC técnico.....	56
Figura 28 – Espectro de massa do cardanol monoinsaturado.....	56
Figura 29 – Espectro de massa do cardanol saturado.....	56
Figura 30 – Espectro de massa do cardanol diinsaturado.....	56
Figura 31 – Espectro de massa do cardol diinsaturado.....	57
Figura 32 – Espectro de massa do cardol triinsaturado.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Constituintes principais do LCC técnico, seus teores e tempos de retenção.	31
Tabela 2 – Caracterização química do LCC, resinas epóxi LCC-E e DGEBA.....	32
Tabela 3 – Valores de temperatura de início de pico de polimerização dos materiais....	36
Tabela 4 – Caracterização, propriedades térmicas e mecânicas dos revestimentos.....	44
Tabela 5 – Resistência dos revestimentos curados por medidas de EIE.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BPA	Bisfenol A
CG/EM	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
CMR	Agente carcinogênico, mutagênico e reprotóxico
DETA	Dietilenotriamina
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
DGEBA/IPDA	Polímero de diglicidil éter de bisfenol A curado com isofofonadiamina
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EC	Teor de epóxi
EEW	Massa equivalente de epóxi
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
FT-IR	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IPDA	Isofofonadiamina
LCC	Líquido da casca da castanha de caju
LCC-E	Resina epóxi de LCC
LCC-E/DETA	Polímero de LCC-E curado com dietilenotriamina
LCC-E/IPDA	Polímero de LCC-E curado com isofofonadiamina
LCC-E/PFDA	Polímero de LCC-E curado com <i>p</i> -fenilenodiamina
PFDA	<i>p</i> -fenilenodiamina
RMN ¹ H e ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de ¹ H e ¹³ C
T _g	Transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	16
2.1	Revestimentos orgânicos	16
2.2	<i>Revestimentos epóxi</i>	16
2.2.1	<i>Resinas Epóxi</i>	16
2.2.2	<i>Síntese de resinas epóxi</i>	17
2.2.3	<i>Agentes de cura</i>	19
2.3	Bisfenol A	20
2.4	Líquido da Casca da Castanha de Caju	21
3	OBJETIVOS	24
3.1	Geral	24
3.2	Específicos	24
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	25
4.1	Materiais	25
4.2	Síntese da resina epóxi LCC-E	25
4.3	Preparação dos corpos de prova	26
4.4	Preparação da superfície do aço 1010	26
4.5	Aplicação e cura dos revestimentos	27
4.6	Técnicas de caracterização e métodos de teste	27
4.6.1	<i>Caracterização do LCC e da resina epóxi LCC-E</i>	27
4.6.2	<i>Caracterização dos corpos de prova</i>	28
4.6.3	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial</i>	29
4.6.4	<i>Análise Termogravimétrica</i>	29
4.6.5	<i>Propriedades adesivas e anticorrosivas dos revestimentos</i>	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1	Síntese da resina epóxi	30
5.2	Caracterização do LCC técnico e do LCC-E	31
5.2.1	<i>Caracterização Química</i>	31
5.2.2	<i>Medidas Espectroscópicas</i>	32
5.2.2.1	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier</i>	32

5.2.2.2	<i>Ressonância Magnética Nuclear 1H e 13C</i>	33
5.3	Estudo de polimerização da resina epóxi LCC-E com os agentes de cura...	36
5.4	Caracterização dos corpos de prova	38
5.4.1	<i>Teor de Gel</i>	38
5.4.2	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	39
5.4.3	<i>Ângulo de contato</i>	40
5.4.4	<i>Propriedades térmicas</i>	41
5.4.4.1	<i>Temperatura de transição vítrea</i>	41
5.4.4.2	<i>Análise Termogravimétrica</i>	42
5.5	Propriedades de resistência a corrosão	45
5.5.1	<i>Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica</i>	45
5.5.2	<i>Teste de adesão Pull Off</i>	47
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	50
	REFERÊNCIAS	51
	APÊNDICE A – CROMATOGRAMAS E ESPECTROS DE MASSA DO CG/EM DO LCC TÉCNICO	56

1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um dos maiores problemas em vários campos ao redor do mundo, podendo resultar em grandes desperdícios de recursos e perdas econômicas. De forma geral, a corrosão é o ataque destrutivo do metal por meio de sua reação com um ambiente corrosivos (O_2 , H_2O , Cl^- , etc.) (HAN et al., 2019). Quando um material é influenciado por uma ação externa do ambiente, se faz necessário protegê-lo desta ação desfavorável (ABDEL; MADKOUR, 2018).

Muitas estratégias para proteger o metal da corrosão incluem aplicação de inibidores de corrosão, aplicação de revestimentos (orgânicos ou inorgânicos) de proteção e uso de proteção eletroquímica (ânodo sacrificial, proteção catódica, etc). Dentre esses métodos, os revestimentos orgânicos, amplamente utilizados, atuam como uma barreira física isolando metais de meios corrosivos, podendo ser aplicados em transportes (automóveis, aviões, navios, entre outros) e infraestruturas como por exemplo, tubulações, pontes, edifícios, etc (LYON; BINGHAM; MILLS, 2017).

As resinas epóxi são uma classe muito versátil de polímeros termofixos amplamente utilizados em diversos segmentos, como adesivos, compósitos, materiais de construção, laminados, isolantes e especialmente revestimentos (KUMAR et al., 2018; NG et al., 2017). Essas resinas representam cerca de 70% do mercado de materiais termoendurecíveis devido às suas propriedades de adesão, alta resistência química, excelente estabilidade térmica, boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão, tornando-as adequadas para aplicações industriais e tecnológicas de alto desempenho (COUTURE et al., 2018; KASEMSIRI; NERAMITTAGAPONG; CHINDAPRASIRT, 2015).

No desenvolvimento de revestimentos anticorrosivos, as resinas epóxi podem ser curadas com uma ampla variedade de endurecedores, como aminas polifuncionais, ácidos, anidridos, fenóis, álcoois e tióis para produzir uma estrutura de rede reticulada tridimensional que atua como uma barreira entre o substrato e o ambiente ao qual está exposto (WAZARKAR; KATHALEWAR; SABNIS, 2018). No entanto, revestimentos à base de resinas epóxi não são barreiras perfeitas podendo absorver água, oxigênio e íons, além de terem baixa tenacidade (LV et al., 2017).

Na síntese dessas resinas, a matéria-prima precursora são compostos aromáticos provenientes de derivados petroquímicos, pois são capazes de conferir altas propriedades térmicas e mecânicas à rede epóxi (TUCK et al., 2012). Dentre esses compostos, o bisfenol A (BPA), um monômero aromático largamente utilizado na fabricação de resinas epóxi de

diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), apresenta excelentes propriedades de desempenho térmico e mecânico, além de alta resistência química. Entretanto, alguns estudos recentes têm mostrado que o BPA pode ocasionar efeitos extremamente prejudiciais à saúde e ao meio ambiente atuando como disruptor endócrino e um “agente carcinogênico, mutagênico e reprotóxico” (CMR). Além disso, a epiclorigidrina, substância utilizada na produção da resina DGEBA, é altamente tóxica e também uma substância classificada como CMR (ECOCHARD et al., 2019).

Desta forma, é cada vez mais crescente a busca por materiais não tóxicos e oriundos da biomassa que possam substituir parcialmente ou totalmente o uso do BPA, além de proporcionar aos revestimentos hidrofobicidade e flexibilidade, melhorando as propriedades anticorrosivas. Entre os recursos renováveis promissores, o líquido de casca de castanha de caju (LCC) é um subproduto agroindustrial de baixo custo e amplamente disponível. Este resíduo tem uma composição química rica, principalmente por compostos fenólicos com longas cadeias alquílicas insaturadas, tornando-o uma plataforma versátil para modificações químicas, representando uma alternativa natural aos derivados petroquímicos.

O LCC é extraído da casca da castanha de caju, fruto do cajueiro, *Anacardium occidentale* L. Este resíduo agroindustrial representa 25% do peso da castanha de caju e, após um tratamento térmico industrial, sua composição é majoritariamente de cardanol (cerca de 65-75%) e cardol (10-20%) (LOMONACO; MELE; MAZZETTO, 2017).

O cardanol, principal componente da mistura, já foi extensivamente estudado em muitas aplicações na síntese de materiais, como plastificante para PVC maleável (BRIOU et al., 2019), novos poliuretanos para revestimento (SOMISETTI; NARAYAN; KOTHAPALLI, 2019), agente de cura para resinas epóxi (WAZARKAR; SABNIS, 2018a), retardantes de chama (ECOCHARD et al., 2019), preparação de filmes flexíveis de poli (cloreto de vinilo) (JIA et al., 2019) na substituição parcial ou total de fenol em redes termoendurecíveis, como resinas novolac (JADHAV; SASTRY; PINJARI, 2018).

Diante do exposto, o uso do LCC, sem a separação prévia de seus componentes, aponta-se como uma excelente matéria-prima para o desenvolvimento de resina epóxi para fins de revestimentos industriais. A metodologia empregada na reação de epoxidação, utilizando peróxido de hidrogênio e sem uso de solventes, promove a não liberação de subprodutos tóxicos (MARTIN et al., 2017; SANTACESARIA et al., 2017). Assim, a proposta deste trabalho se concentra em avaliar a viabilidade da substituição do DGEBA por LCC epoxidado (LCC-E) utilizando como agentes de cura diferentes aminas (dietilenotriamina, isofofonodiamina e *p*-fenilenodiamina) na produção de polímeros com potencial em revestimentos anticorrosivos.

2 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

2.1 Revestimentos orgânicos

Os revestimentos podem ser definidos como o processo de cobrir a superfície de um objeto com uma camada fina ou espessa de polímeros orgânicos, inorgânicos ou orgânicos/inorgânicos com a finalidade de proteção ou apelo estético. Existem vários tipos de aplicações, dentre elas destacam as aplicações em estado sólido (revestimentos em pó), estado de suspensão gasosa (aerossol) e estado de emulsão líquida (tinta), dependendo das necessidades práticas ou estéticas (SHAHID-UL-ISLAM, 2019).

Os revestimentos orgânicos são utilizados com sucesso para fins de proteção de materiais contra os processos de corrosão (em mais de 80% das áreas) porque são flexíveis, resistentes a impactos, possuem alta resistência química, são anticorrosivos por barreira, com aplicação simples e econômica, facilidade de reparo e restauração. Exemplos comuns de suas aplicações estão nos setores de transporte (automóveis, aviões, navios, etc.) e de infraestrutura (tubulações, pontes, edifícios etc.) (LYON; BINGHAM; MILLS, 2017).

Entretanto, revestimentos orgânicos não são barreiras perfeitas, porém atuam como uma membrana que pode ser penetrada por água, oxigênio e íons (LV et al., 2017). Quando isto acontece, pode ocorrer corrosão na interface do revestimento/metal. Além disso, o eletrólito que se acumula sob o revestimento não leva apenas a dissolução do metal, mas também enfraquece a adesão do revestimento ao metal. Desta forma, os processos de corrosão e de adesão contribuem para a falha do sistema protetivo (MCCAFFERTY, 2010).

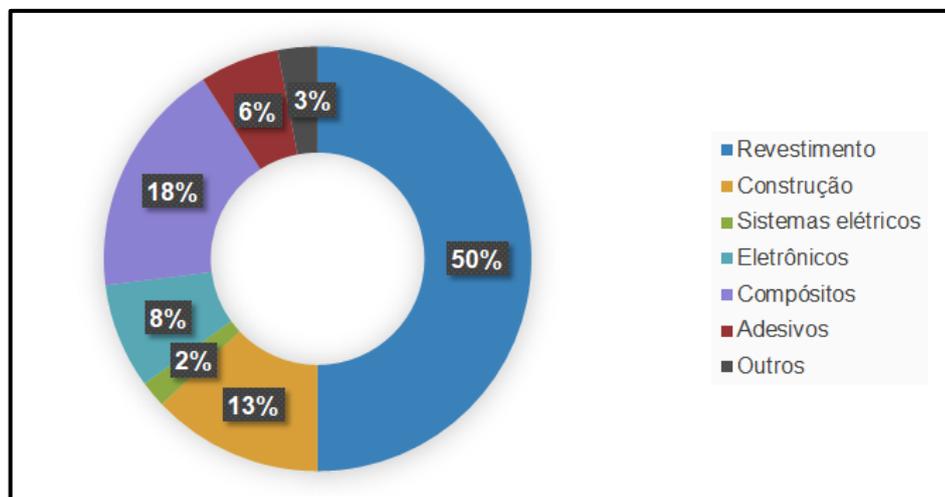
2.2 Revestimentos epóxi

2.2.1 Resinas Epóxi

Os polímeros termoendurecíveis representam cerca de 20% da produção global de plástico com várias aplicações. Os termofixos apresentam alta densidade de ligações cruzadas formando redes tridimensionais não-fusíveis, reticuladas e insolúveis. Dentre os vários termofixos desenvolvidos em escala industrial, as resinas epóxi representam cerca de 70% do mercado devido suas excelentes propriedades mecânicas, resistência química, umidade, corrosão ou a fácil processabilidade (COUTURE et al., 2018).

As resinas epóxi compõem uma classe de aplicações bastante versáteis, especialmente em revestimentos, que dominam o mercado, mas também em vários outros segmentos como mostra a Figura 1 (KUMAR et al., 2018). No ano de 2018, o mercado destas resinas atingiu cerca de 25,8 bilhões de USD, podendo chegar a um valor estimado em 33,6 bilhões USD até 2022 (GIOIA et al., 2018), o que revela a sua importância. Existem diferentes tipos de resinas epóxi disponíveis, onde varia-se sua massa molecular, equivalente em massa de epóxi e viscosidade (KUMAR et al., 2018).

Figura 1 - Setores de aplicação de resinas epóxi.



Fonte: KUMAR et al., 2018

As resinas epóxi foram descobertas por Prileschajew em 1909, sendo definidas como pré-polímeros com baixa massa molecular contendo dois ou mais grupos epóxi por molécula. A cura destas resinas pode ser realizada por diferentes agentes de cura a partir de reações de abertura do anel epóxi. Suas propriedades finais dependem da combinação específica do tipo de resina epóxi e dos agentes de cura utilizados. As resinas epóxi possuem excelente aderência a uma variedade de substratos, incluindo metais e concretos, justificando o principal uso destas resinas em aplicações como revestimentos para proteção (JIN; LI; PARK, 2015).

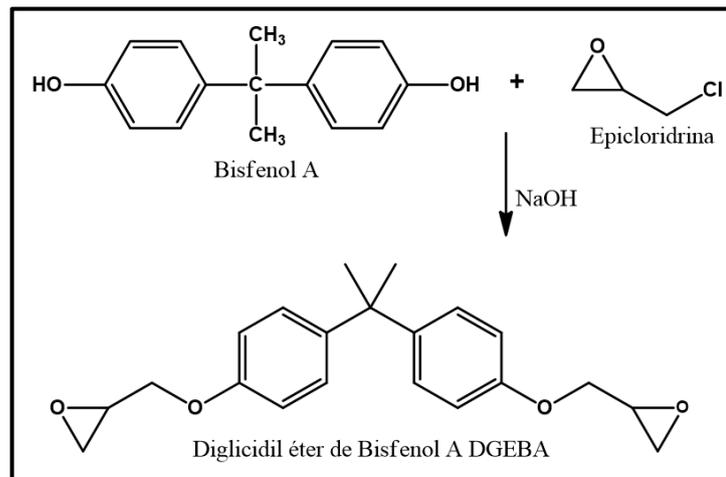
2.2.2 Síntese de resinas epóxi

Os principais precursores utilizados na síntese de resinas epóxi para fins comerciais, são compostos aromáticos, provenientes de recursos petroquímicos (TUCK et al., 2012). Dentre esses compostos destaca-se o diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) uma resina epóxi

amplamente utilizada representando cerca de 75 % das resinas epóxi no mercado atual (KUMAR et al., 2018).

O DGEBA é uma resina sintetizada a partir do bisfenol A e epícloridrina na presença de hidróxido de sódio (NaOH) (Figura 2). Sua consolidação no mercado é decorrente da sua versatilidade, considerável resistência térmica, estabilidade dimensional e boas propriedades mecânicas.

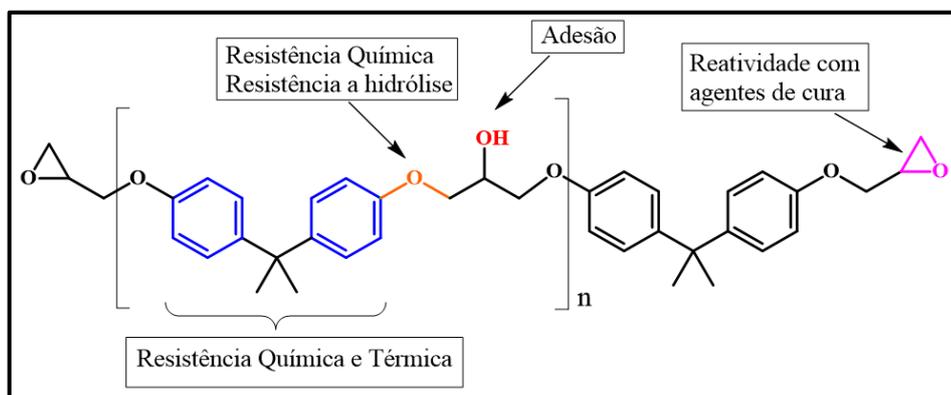
Figura 2 - Síntese da resina DGEBA.



Fonte: O próprio autor.

Essas excelentes propriedades de desempenho estão atreladas à estrutura química molecular da resina DGEBA. Os anéis aromáticos conferem ao material final um alto grau de dureza e estabilidade térmica, as ligações éteres favorecem resistência química e os grupos hidroxila e epóxi garantem a adesão e a reatividade com agentes de cura (Figura 3).

Figura 3 - Propriedades da resina DGEBA.



Fonte: O próprio autor.

No entanto, recentes estudos têm mostrado que os componentes empregados na síntese do DGEBA ocasionam efeitos extremamente prejudiciais à saúde (WANG; LIU; LIU, 2017; XIONG et al., 2017). Outra desvantagem é o método de glicidilação utilizado que gera subprodutos durante a reação e a alta toxicidade da epícloridrina (COUTURE et al., 2018).

Nesse contexto, materiais não-tóxicos e oriundos da biomassa têm sido estudados como medidas alternativas que reduzam e/ou substituam o uso do BPA. Além disso, materiais provenientes da biomassa com insaturações podem ser facilmente oxidados em monômeros de epóxi sem o uso de epícloridrina. Dentre eles se destacam a vanilina e seus derivados (WANG et al., 2017), eugenol (LI et al., 2018), cardanol (JAILLET et al., 2016) e óleos vegetais (LOMÈGE et al., 2019).

As resinas epóxi também podem ser obtidas por outras rotas sintéticas, por meio da reação de epoxidação de ligações duplas carbono-carbono, utilizando peróxidos orgânicos, peroxiácidos ou peróxido de hidrogênio, sendo a sua principal vantagem a ausência da epícloridrina (COUTURE et al., 2018). A epoxidação via ácido perfórmico gerado *in situ* é relativamente mais barato e de processo de purificação simples. Além disso, as decomposições dos reagentes utilizados, como peróxido de hidrogênio e ácido fórmico, resultam em oxigênio, dióxido de carbono e água, o que corrobora para este método seja considerado verde (MARTIN et al., 2017; SANTACESARIA et al., 2017).

2.2.3 Agentes de cura

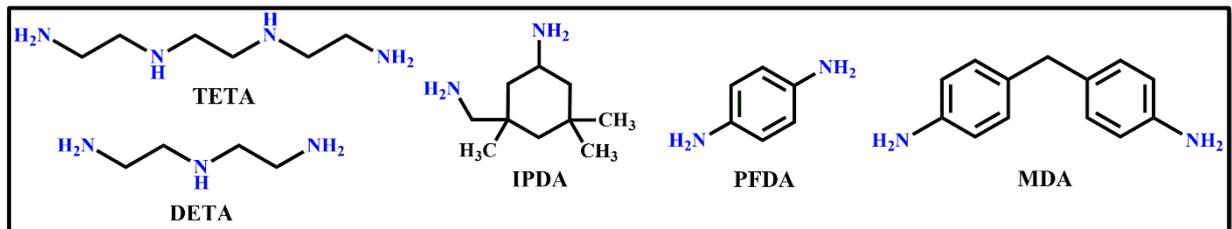
No processo de produção desses materiais, outro componente indispensável são os agentes reticuladores ou agentes de cura, tendo em vista que as resinas epóxi não curam espontaneamente. Os agentes de cura promovem o início do processo de cura e a formação das ligações cruzadas. A cinética de cura e a temperatura de transição vítrea (T_g) das resinas epóxi dependem da estrutura molecular dos agentes de cura (JIN; LI; PARK, 2015).

A versatilidade dos polímeros de base epóxi e suas propriedades também estão inteiramente ligadas às propriedades que podem ser fornecidas pelos endurecedores. Dentre eles estão as aminas polifuncionais, poliamidas, anidridos, compostos fenólicos, álcoois e tióis que possibilitam ao polímero excelente aderência a vários substratos, alta resistência química, excelente estabilidade térmica, boas propriedades mecânicas e anticorrosivas (KASEMSIRI; NERAMITTAGAPONG; CHINDAPRASIRT, 2015).

Os agentes de cura também desempenham um papel importante na determinação de muitas propriedades, tais como vida útil, tempo de secagem, mecânica e desempenho dos

revestimentos epóxi. As aminas são os agentes de cura mais utilizados para revestimentos epóxi, pois produzem revestimentos mais duráveis e resistentes a produtos químicos (TAMBE et al., 2016). Dentre as aminas, as mais utilizadas são as alifáticas (dietilenotriamina, DETA, e trietilenotriamina, TETA), cicloalifática (isoforonadiamina, IPDA) e aminas aromáticas (metilenodianiline, MDA, e *p*-fenilenodiamina, PFDA) (DING; MATHARU, 2014) (Figura 4).

Figura 4 - Agentes de cura comerciais.



Fonte: O próprio autor.

2.3 Bisfenol A

O bisfenol A (BPA) é nome mais conhecido para 2,2-bis (4-hidroxifenil) propano, um fenol sintético intermediário químico muito importante industrialmente sendo produzido em cerca de 95 % para síntese de plásticos de policarbonato e resinas epóxi (HUANG et al., 2012; JALAL et al., 2018). A síntese de obtenção do BPA é através da condensação de acetona com dois equivalentes de fenol sintetizado por Zincke em 1905. O BPA é comercializado a mais de 50 anos, principalmente através da sua forma epóxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) (NG et al., 2017).

Nos últimos anos, o BPA tem sido aplicado em vários produtos de necessidades diárias, como mamadeiras, embalagens para alimentos, equipamentos eletrônicos, obturações dentárias e instalações médicas. Além disso, a resina epóxi DGEBA é hoje utilizada em muitos revestimentos, adesivos, laminados e compósitos (NG et al., 2017). Outras aplicações do BPA são na síntese de resinas fenoplásticas, fenólicas, revestimentos de latas, antioxidantes, equipamentos automotivos, revestimentos em tubulações de água potável e entre outros (HUANG et al., 2012).

Estudos realizados pela *Transparency Market Research* sugerem que a venda de produtos feitos à base de BPA devem crescer para quase 19 bilhões de dólares até o ano de 2019. Na Ásia, especialmente na China, a produção e consumo de BPA tem aumentado dramaticamente a cada ano (ZHANG et al., 2019).

Entretanto, alguns estudos recentes têm mostrado que o BPA atua como um disruptor endócrino podendo simular os hormônios do corpo e ocasionar efeitos extremamente prejudiciais à saúde, como alterações na química e estrutura do cérebro, comportamento, sistema imunológico, atividade enzimática, sistema reprodutor masculino e feminino e podendo, inclusive, desencadear câncer (WANG; LIU; LIU, 2017; XIONG et al., 2017).

As fontes de exposição humana ao BPA incluem dieta (por exemplo, liberação e migração de embalagens de alimentos e recipientes de polycarbonato de uso repetido, como mamadeiras), meio ambiente (ar ambiente, ar interno, água potável, solo e poeira) e uso de produtos de consumo (HUANG et al., 2012).

A contaminação por BPA é bem presente em muitos ecossistemas ambientais, principalmente os próximos de áreas industriais, por causa do seu uso extensivo, descarga aleatória e alta capacidade de lixiviação. O BPA é descarregado no meio aquático (tanto nas águas doces como marinhas), não só pela migração de produtos à base de BPA, mas também através de efluentes de estações de tratamento de águas residuais com concentração de 0,317 a 1275 ng/L e mais de 1000 ug/L em lixiviações de aterro e efluentes de tratamento de esgoto (HUANG et al., 2012; QIU et al., 2019a).

Assim, algumas agências reguladoras, incluindo a Comissão Europeia, a Administração de Alimentos e Medicamentos dos EUA e a Health Canada, proibiram recentemente o uso de BPA (QIU et al., 2019b). Devido às restrições e a pressões da sociedade, os fabricantes buscam alternativas ao BPA e recorrem a compostos químicos alternativos para produzir produtos “livres de BPA”. Algumas dessas alternativas foram a utilização de substitutos análogos do BPA como bisfenol F (BPF) e bisfenol S (BPS), porém estes podem exercer toxicidades comparativas semelhantes quando comparados com BPA (JALAL et al., 2018; QIU et al., 2019a, 2019b).

2.4 Líquido da Casca da Castanha de Caju

O Líquido da Casca de Castanha de Caju (LCC) é uma fonte natural rica em lipídeos fenólicos e um subproduto agroindustrial obtido a partir do processamento da castanha. Caracteriza-se como um líquido escuro, viscoso e cáustico encontrado no mesocarpo esponjoso que recobre as amêndoas da castanha, fruto do cajueiro (*Anacardium occidentale L.*). Esta árvore nativa do Brasil é atualmente cultivada principalmente nos continentes da Ásia (Índia, Vietnã e Indonésia) e África (Nigéria e Costa do Marfim).

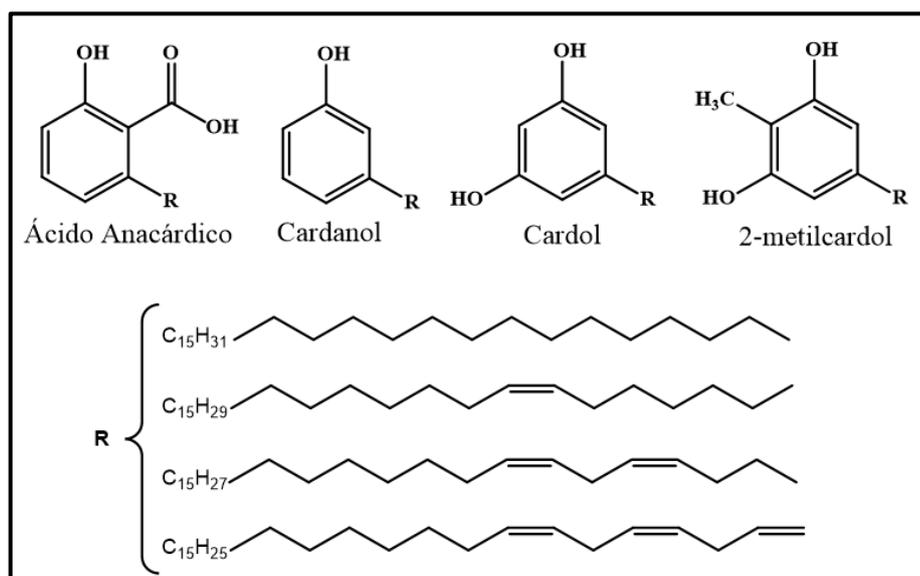
A produção mundial de castanha de caju na temporada de 2017/2018 atingiu 789.050 toneladas, sendo o Brasil o quinto maior produtor mundial de castanha de caju, segundo dados da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) (FAOSTAT, 2017).

De acordo com os dados do IBGE referente à safra de 2019, foram produzidas no Brasil 114.508 toneladas de castanha de caju, sendo o estado do Ceará responsável por cerca de 53 % desta produtividade (SIDRA, 2019). Representando 25% do peso da castanha, e em concordância com os dados apresentados pelo IBGE, o LCC é produzido em cerca de 28.627 toneladas como resíduo agroindustrial no Brasil.

O LCC pode apresentar composições químicas diferentes de acordo com o método utilizado para a extração, sendo classificado como natural ou técnico. O LCC natural é obtido a partir de extração de solvente ou prensagem e é composto por ácido anacárdico (60-65 %), cardol (15-20 %), cardanol (10 %) e traços de 2-metilcardol.

As indústrias de beneficiamento da castanha no Brasil empregam um processo térmico-mecânico, no qual são utilizadas elevadas temperaturas (180 – 200 ° C). Nestas condições, o ácido anacárdico sofre reação de descarboxilação convertendo-se em cardanol, produzindo o denominado “LCC técnico”, que apresenta como principais constituintes cardanol (80 - 85 %), cardol (15 – 20%) e traços de 2-metilcardol (Figura 5), como um subproduto do agronegócio de baixo valor agregado (MGAYA et al., 2019).

Figura 5 – Principais constituintes do LCC técnico.

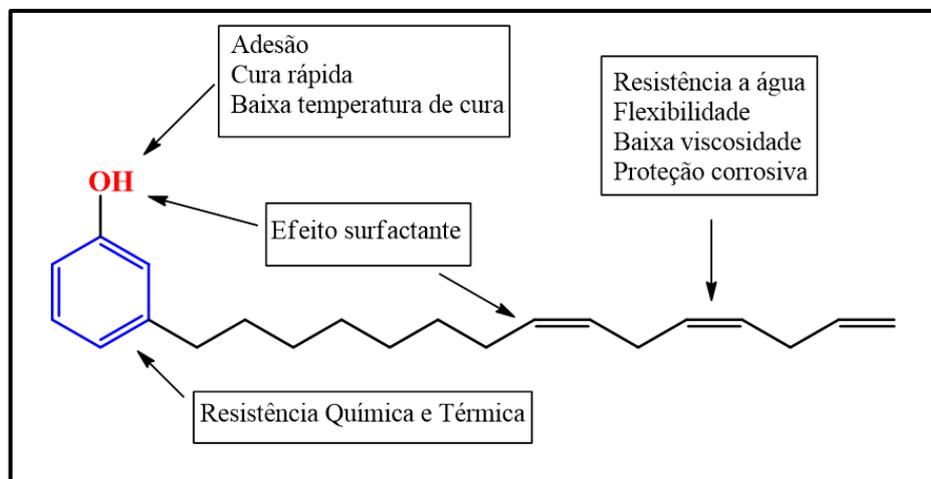


Fonte: O próprio autor.

Os compostos presentes no LCC apresentam em suas estruturas três sítios reativos: hidroxila fenólica, anel aromático e uma cadeia longa com 15 átomos de carbono podendo ser saturada ou insaturada (com uma, duas ou três insaturações do tipo *cis*) (LOMONACO; MELE; MAZZETTO, 2017).

A presença de uma longa cadeia lateral e de grupos hidroxilas proporciona ao LCC várias propriedades como mostrado na Figura 6, além de torná-lo uma plataforma versátil para diversas modificações químicas, de acordo com as necessidades de aplicação.

Figura 6 - Propriedades dos Componentes do LCC.



Fonte: O próprio autor.

Com base no exposto, o uso direto do LCC é uma excelente alternativa aos materiais de revestimento à base de petróleo, o que ainda não é bem explorado na literatura científica. Portanto, o objetivo deste trabalho foi promover a valorização direta do LCC para a produção de resina epóxi, substituindo totalmente o BPA, utilizando metodologia ecológica, para a avaliação subsequente de seu potencial como revestimento protetor anticorrosivo para superfícies de aço.

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Sintetizar uma resina epóxi a partir do LCC e desenvolver polímeros com potencial aplicação em revestimentos anticorrosivos.

3.2 Específicos

Caracterizar o LCC técnico através das técnicas de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN ^1H e ^{13}C) e grau de instauração pelo valor de iodo;

Sintetizar a resina epóxi (LCC-E) e caracterizá-lo através das técnicas de FTIR, RMN de ^1H e ^{13}C , grau de instauração pelo valor de iodo e teor de epóxi através de titulação com HBr;

Estudar a polimerização da resina LCC-E com os agentes de cura comerciais dietilenotriamina (DETA), isoforonadiazina (IPDA) e *p*-fenilenodiazina (PFDA) por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC);

Caracterizar os polímeros LCC-E/DETA, LCC-E/IPDA e LCC-E/PFDA por FTIR e avaliar as propriedades químicas e térmicas por teor de gel e análise termogravimétrica (TGA) e DSC, respectivamente, além de avaliar a hidrofobicidade dos polímeros pela determinação do ângulo de contato;

Aplicar os revestimentos em placas de aço-carbono 1010 e investigar as propriedades de adesão pelo método de aderência por tração (ASTM D4541-17) e propriedades anticorrosivas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e comparar o desempenho de proteção à corrosão dos revestimentos desenvolvidos com o revestimento comercial utilizado.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

O líquido de casca de castanha de caju (LCC) foi fornecido pela empresa Amêndoas do Brasil LTDA (Fortaleza-CE, Brasil). Todos os reagentes foram utilizados como recebidos: bicarbonato de sódio (Synth), peróxido de hidrogênio (35%, Synth), acetona (Synth), acetato de etila (Synth), ácido fórmico (85%, dinâmica), diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) (Avipol), *p*-fenilenodiamina (99%, Sigma), sulfato de sódio anidro (99%, Sigma), isoforona diamina (IPDA) (99%, Sigma), dietilenotriamina (99%, Sigma), cristal violeta (para microscopia, Sigma), solução de ácido bromídrico em ácido acético (33%, Sigma) e Celite® S (99%, Sigma).

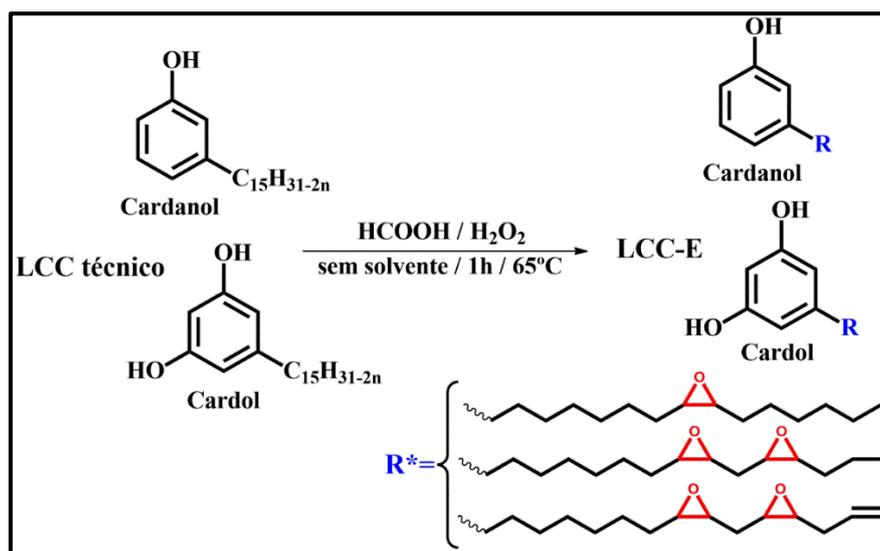
4.2 Síntese da resina epóxi LCC-E

A epoxidação das duplas ligações do LCC foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Moreira et al. (2018) com algumas modificações (Figura 7) (MOREIRA et al., 2018).

LCC (10,00 g) e ácido fórmico (3,60 g, 0,066 mol) foram adicionados a um balão de 150 mL sob agitação a temperatura ambiente. Em seguida, 35 % v/v de H₂O₂ (19,10 mL, 0,222 mol) foram adicionados gota a gota em 30 minutos. No final da adição, a mistura foi mantida a 65 ° C durante 1 h sob agitação magnética.

Após a reação estar completa, o produto bruto foi purificado através de uma extração líquido-líquido, na qual foi solubilizado em 100 mL de acetato de etila e neutralizado com solução saturada de bicarbonato de sódio (2 x 20 mL). A fase orgânica foi coletada, secada com sulfato de sódio anidro e concentrada sob pressão reduzida, obtendo-se 9,0 g de um líquido viscoso marrom-avermelhado (rendimento: 90 % em relação ao cardanol e cardol presentes no LCC).

Figura 7 - Reação de epoxidação através da geração de ácido perfórmico *in situ* sem solvente.



Fonte: O próprio autor.

4.3 Preparação dos corpos de prova

A preparação dos corpos de prova foi realizada com base no teor de epóxi (EC, $mmol\ g^{-1}$) de LCC-E e DGEBA e a quantidade de hidrogênios reativos em cada amina (DETA, IPDA e PFDA). Foram misturados 3,0 g de resina com a respectiva amina numa proporção de 5:1 ou 4:1 (mol de epóxi/mol de amina). A quantidade calculada de agente de cura e resina epóxi foi misturada com acetona e vertidos em um molde de teflon e submetida a uma degaseificação a vácuo por 10 minutos para remover as bolhas de ar. Os corpos de prova foram deixados secar por 18 h e depois submetidos a um programa de temperatura controlada em estufa: 60, 80, 100 ° C por 1 h cada. Em seguida, os corpos de prova foram submetidos a três processos distintos de pós-cura a 130 ° C (2 h), 150 ° C (2 h) e 170 ° C (1 h). Os corpos de prova foram condicionados à temperatura ambiente por 24 horas antes dos testes e então avaliados quanto à resistência química, térmica e avaliação da hidrofobicidade dos materiais.

4.4 Preparação da superfície do aço 1010

Superfícies de placas de aço-carbono 1010 (10 cm x 15 cm) foram tratadas por jateamento abrasivo com granalha de aço seguido de limpeza com acetona antes da aplicação. As rugosidades das placas foram medidas pelo equipamento PosiTector® SPG e apresentaram rugosidade de 50 μm .

4.5 Aplicação e cura dos revestimentos

Revestimentos foram preparados para avaliar as propriedades adesivas e anticorrosivas. As soluções de revestimento LCC-E/DETA, LCC-E/IPDA, LCC-E/PFDA e DGEBA/IPDA foram preparadas usando butanona como solvente para atingir a viscosidade necessária para aplicação com pistola de pulverização por ar convencional no substrato metálico. Os substratos revestidos foram deixados a secar ao ar durante 18 horas e submetidos a um programa de temperatura controlada em estufa: 60, 80, 100 ° C por 1h e 130 ° C por 2h seguido de um processo de pós cura a 150 ° C por 2h. As placas revestidas foram condicionadas à temperatura ambiente por 24 horas antes dos testes.

4.6 Técnicas de caracterização e métodos de teste

4.6.1 Caracterização do LCC e da resina epóxi LCC-E.

A Cromatografia gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM) foi realizada a fim de verificar as proporções de cardanol, cardol e 2-metilcardol no LCC. Foi utilizado um cromatógrafo CG-MS-QP 2010 (Shimadzu), equipado com uma coluna DB-5. O volume injetado de cada amostra foi aproximadamente 1µL e o hélio foi utilizado como gás de arraste. A pressão total, o fluxo total e a razão de Split foram 58 KPa; 87,4 mL/min e 100, respectivamente. As temperaturas da fonte de íons e da interface foram 230 e 300 ° C, respectivamente. A razão de detecção de massa foi de 50 - 800.

O valor do iodo foi calculado de acordo com a ASTM D5768-02 com adaptações de Tubino et al. 2013, para o LCC e LCC-E (TUBINO; ARICETTI, 2013). O teor de epóxido foi determinado pelo método de HBr. A concentração de epóxido no LCC-E foi determinada por ensaio químico usando um método descrito em ASTM D1652. A solução 33 % m/m de HBr em ácido acético foi padronizada antes de seu uso. Solução cristalina violeta (1 mg/mL em ácido acético) foi usada como indicador, e as amostras foram tituladas para um ponto final azul-verde. Esta determinação foi realizada em triplicado para cada amostra.

Teor de Epóxi (EC) é calculado de acordo com a equação 1, onde V é o volume de HBr em mL usado para titular a amostra, N é a normalidade da solução HBr em mol/L, e M é a massa de amostra em grama (g):

$$EC \left(\frac{mmol}{g} \right) = \frac{(V \times N)}{M} \quad (1)$$

Para calcular a massa equivalente de epóxi, EEW, utilizou-se a equação 2, onde 43 corresponde à massa molar do anel oxirano:

$$EEW \left(\frac{g}{eq} \right) = \frac{43 \times 100}{E} \quad (2)$$

O LCC e LCC-E tiveram suas estruturas caracterizadas por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) realizado por um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo FT-IR / NIR FRONTIER, usando um acessório de refletância total atenuada (ATR) com superfície de cristal de seleneto de zinco (ZnSe). Os espectros foram adquiridos com 32 scans entre 4000 e 550 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

Todos os espectros de RMN foram adquiridos em Bruker Avance DPX 300, operando a uma frequência de 300 e 75 MHz para os núcleos ^1H e ^{13}C , respectivamente, em temperatura ambiente utilizando clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente. Dissolveu-se o LCC-E (30 mg) em 0,4 mL de CDCl_3 e usou-se o sinal do solvente residual como referência interna (7,27 e 77,3 ppm, ^1H e ^{13}C , respectivamente). Os sinais foram atribuídos conforme as descrições de mudanças químicas conforme já mencionados na literatura (LIU et al., 2016).

4.6.2 Caracterização dos corpos de prova

O teor de gel dos corpos de prova curados foi determinado de acordo com ASTM D2765 com adaptações. Amostras de massa conhecida (M_i) foram imersas em 3 mL de tetraidrofurano (THF) por 24 horas para extrair o conteúdo solúvel. Após este período, as amostras foram secas à temperatura ambiente até que uma massa constante fosse atingida (M_f). As análises foram realizadas em triplicata e o teor de gel foi calculado conforme equação 3, cujo os valores expressam o percentual do teor de gel não solúvel que pode ser correlacionado com uma densidade de reticulação formada nos polímeros.

$$\text{Teor de Gel (\%)} = \frac{M_f}{M_i} \times 100 \quad (3)$$

A medição do ângulo de contato das amostras curadas foi determinada usando um instrumento WCA (GBX Instrumentation Scientification). As imagens foram gravadas usando uma câmera (Nikon PixeLINK) acoplada ao equipamento WCA por curtos períodos de tempo. Para cada polímero, três amostras foram usadas para análise.

4.6.3 Calorimetria Exploratória Diferencial

Para o estudo de polimerização, as amostras foram avaliadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (Mettler-Toledo DSC 823e) por aquecimento de 30 ° C a 400 ° C a uma taxa de aquecimento de 10 ° C/min. Para a avaliação da temperatura de transição vítrea (Tg) dos polímeros, 5 mg da amostra foram aquecidos de 30 a 150 ° C, em seguida resfriados de 150 a -30 ° C e aquecidos de -30 a 150 ° C sob uma atmosfera de nitrogênio (50 mL/min) a uma taxa de aquecimento de 20 ° C/min.

4.6.4 Análise Termogravimétrica

As análises foram realizadas em um equipamento Mettler-Toledo, modelo TGA/SDTA 851°, sob atmosfera de N₂ ou Ar sintético (fluxo de 50 mL/min), com taxa de aquecimento de 10 ° C/min em uma faixa de temperatura de 30 a 800 ° C. Utilizou-se cadinho de alumina com aproximadamente 5 mg de amostra.

4.6.5 Propriedades adesivas e anticorrosivas dos revestimentos

A espessura dos revestimentos foi medida com o equipamento PosiTector® 6000 em cinco diferentes regiões das placas. Os revestimentos foram testados quanto às propriedades de adesão usando o aparelho de teste PosiTest AT-A de acordo com ASTM D4541-17 (Método de Teste E). Para a realização do teste de aderência um pino de alumínio foi colado na superfície do revestimento curado com cola epóxi com tempo de secagem de 24 h. A tensão de adesão foi registrada após o descolamento entre o revestimento e o substrato. Os testes de aderência foram realizados em triplicata para verificar a reprodutibilidade das medidas para todas as amostras.

As propriedades de resistência à corrosão dos revestimentos curados foram avaliadas usando um estudo de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) no potenciostato AUTOLAB PGSTAT302P. Utilizou-se o sistema convencional de três eletrodos, no qual o eletrodo de cloreto de prata, o eletrodo de platina e as placas revestidos foram utilizados como eletrodo de referência, contra eletrodo e eletrodo de trabalho, respectivamente. A área de superfície do eletrodo de trabalho exposto à solução de teste (3,5 % em m/v NaCl) foi de 5,07 cm² em todos os casos a uma temperatura de 22 °C. A faixa de frequência utilizada foi de 1x10⁵ - 6x10⁻³ Hz com amplitude de 25 mV.

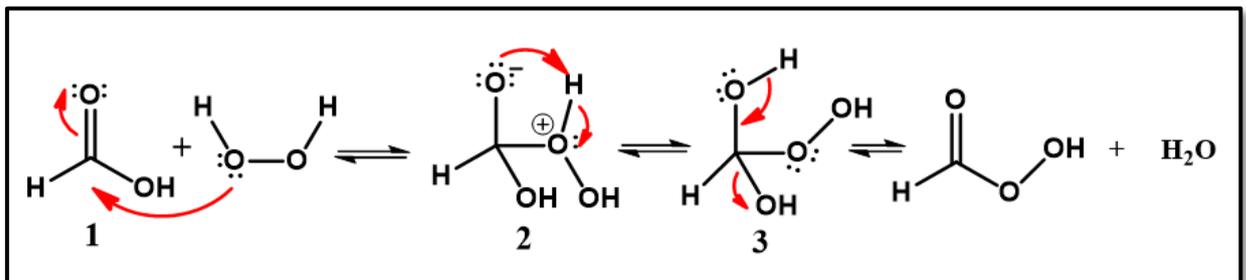
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese da resina epóxi

A resina epóxi foi sintetizada a partir da oxidação das insaturações presentes no LCC submetido à ação do ácido perfórmico (peroxiácido) conforme a *Reação de Prilezhaev* (1909) e metodologia adaptada do procedimento desenvolvido por Niederhauser e Koroly (1949) utilizando *in situ* o ácido perfórmico.

A Figura 8 apresenta a formação do peroxiácido através de uma substituição nucleofílica ao carbono carbonílico (**1**) para formação de um intermediário tetraédrico, em seguida, ocorre prototropismo (**2**) com subsequente perda de água (**3**). O ácido perfórmico é formado *in situ* e consumido à medida que é produzido, diminuindo a perda de oxigênio ativo por decomposição do peróxido de hidrogênio. A formação do peroxiácido prossegue até o consumo total de H_2O_2 e conversão das insaturações em anéis oxiranos (MILCHERT; SMAGOWICZ; LEWANDOWSKI, 2010; SANTACESARIA et al., 2017).

Figura 8 - Formação do Peroxiácido.



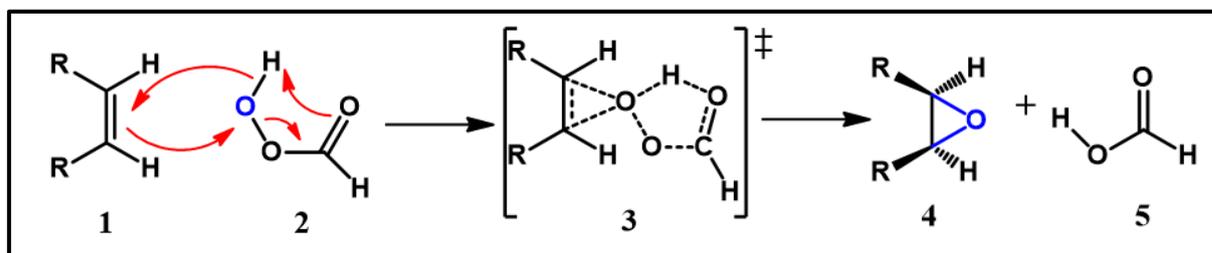
Fonte: O próprio autor.

A Figura 9 apresenta um mecanismo geral para a formação dos grupos epóxi através de reação *in situ* de epoxidação das insaturações do LCC. No primeiro passo da reação, o alceno (**1**) reage com o oxigênio terminal do ácido perfórmico (**2**). Esta interação resulta em um mecanismo concertado onde o oxigênio eletrofílico é adicionado à dupla ligação carbono – carbono ao mesmo tempo que o próton migra para a carbonila do ácido fórmico (CHUA; XU; GUO, 2012).

A reação passa por um estado de transição planar do tipo *butterfly* (borboleta) **3** proposto por Bartlett (1957) formando o grupo epóxi e restaurando o ácido fórmico na reação. A reação de epoxidação é de adição estereoespecífica, onde a relação estereoquímica dos

substituintes do alceno **1** é mantida no epóxido **4** (OKOVYTYYY; GORB; LESZCZYNSKI, 2002).

Figura 9 - Proposta mecanística da reação de epoxidação.



Fonte: O próprio autor.

5.2 Caracterização do LCC técnico e do LCC-E

5.2.1 Caracterização Química

O LCC técnico utilizado foi inicialmente analisado por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (CG/EM), com o objetivo de avaliar a composição química percentual de seus componentes.

A Tabela 1 apresenta os principais constituintes do LCC técnico com suas respectivas massas moleculares, teores e tempo de retenção. Os cromatogramas e os espectros de massa estão expostos no Apêndice.

Tabela 1 - Constituintes principais do LCC técnico, seus teores e tempos de retenção.

Constituintes	M/z	Teor	Tempo de retenção (min)
Cardanol monoinsaturado	302	65,44%	23,87
Cardanol saturado	304	5,50%	24,22
Cardanol diinsaturado	300	16,39%	23,98
Cardol triinsaturado	314	7,31%	35,17
Cardol diinsaturado	316	5,36%	35,38

Fonte: O próprio autor.

A resina epóxi sintetizada LCC-E foi confirmada por análises químicas e espectroscópicas. A caracterização química inclui a determinação do valor de iodo e do teor de

epóxi na resina e os resultados estão expressos na Tabela 2. Como pode ser visto na tabela, o valor de iodo da resina LCC-E reduziu em relação ao do LCC, confirmando a conversão das duplas insaturações presentes nas cadeias alifáticas de cardanol e cardol em grupos oxirano pela reação de epoxidação.

A diferença notória entre os valores de teor de epóxi de LCC-E e DGEBA, Tabela 2, pode ser explicada pelos diferentes mecanismos envolvidos em cada síntese de resina. Para DGEBA, a reação de glicidilação ocorre em ambas as hidroxilas fenólicas, enquanto que para o LCC-E a epoxidação ocorre apenas nas duplas ligações, o que diminui o número de grupos oxirano por massa de resina.

Tabela 2 - Caracterização química do LCC, resinas epóxi LCC-E e DGEBA

Amostras	Valor de iodo (g/100g)	Teor de epóxi (mmol/g)	EEW (g/eq)
LCC	169	-	-
LCC-E	64	2,13	469
DGEBA	-	5,41	190

Fonte: O próprio autor.

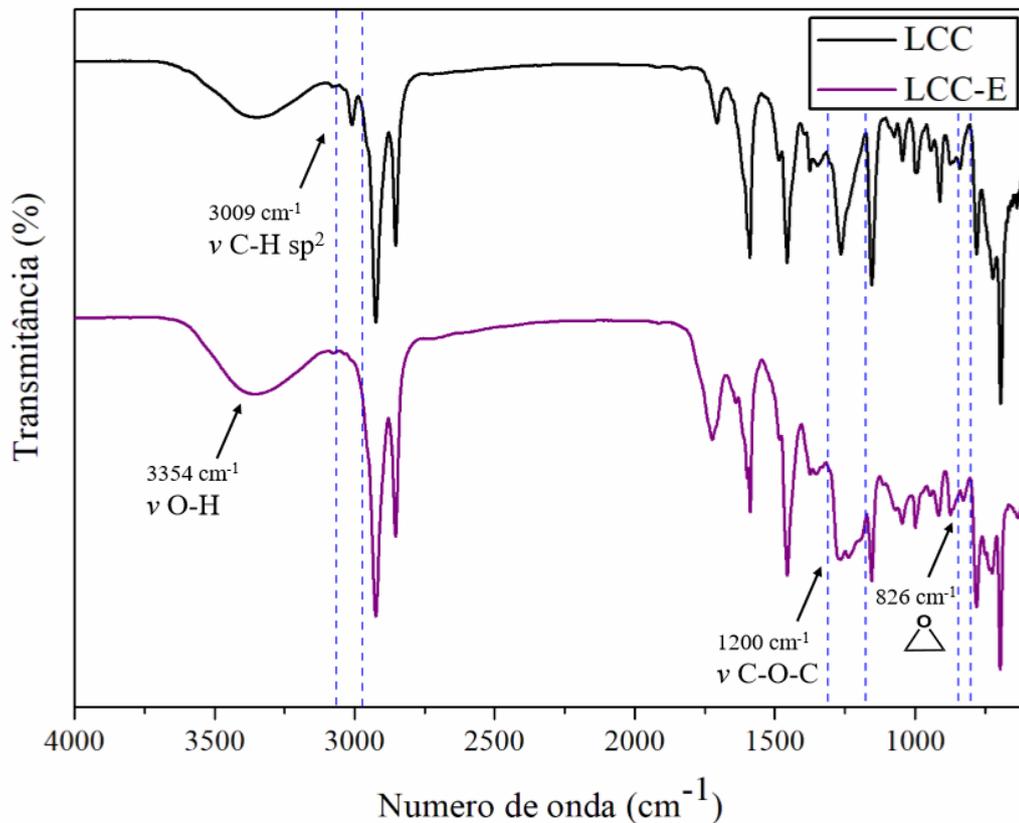
5.2.2 Medidas Espectroscópicas

5.2.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier

Por meio da análise de FTIR, foi possível investigar modificações ocorridas durante a reação de epoxidação, através do desaparecimento e surgimento de bandas de absorção características relacionadas à estrutura do LCC e do LCC-E, respectivamente, como também observado por Liu et al. (2016) (Figura 10) (LIU et al., 2016).

No espectro do LCC é possível observar uma banda larga relacionada ao grupo hidroxila fenólica a 3354 cm^{-1} ; estiramentos de ligações C-H para a cadeia lateral insaturada presente nos constituintes do LCC a 3009 cm^{-1} , bem como os estiramentos de C-H para os grupos metila, metileno e metino a 2924 , 2853 e 1456 cm^{-1} ; além de estiramento de ligações C=C presentes no anel aromático (1595 cm^{-1}).

Figura 10 – Espectro de FTIR do LCC e LCC-E.

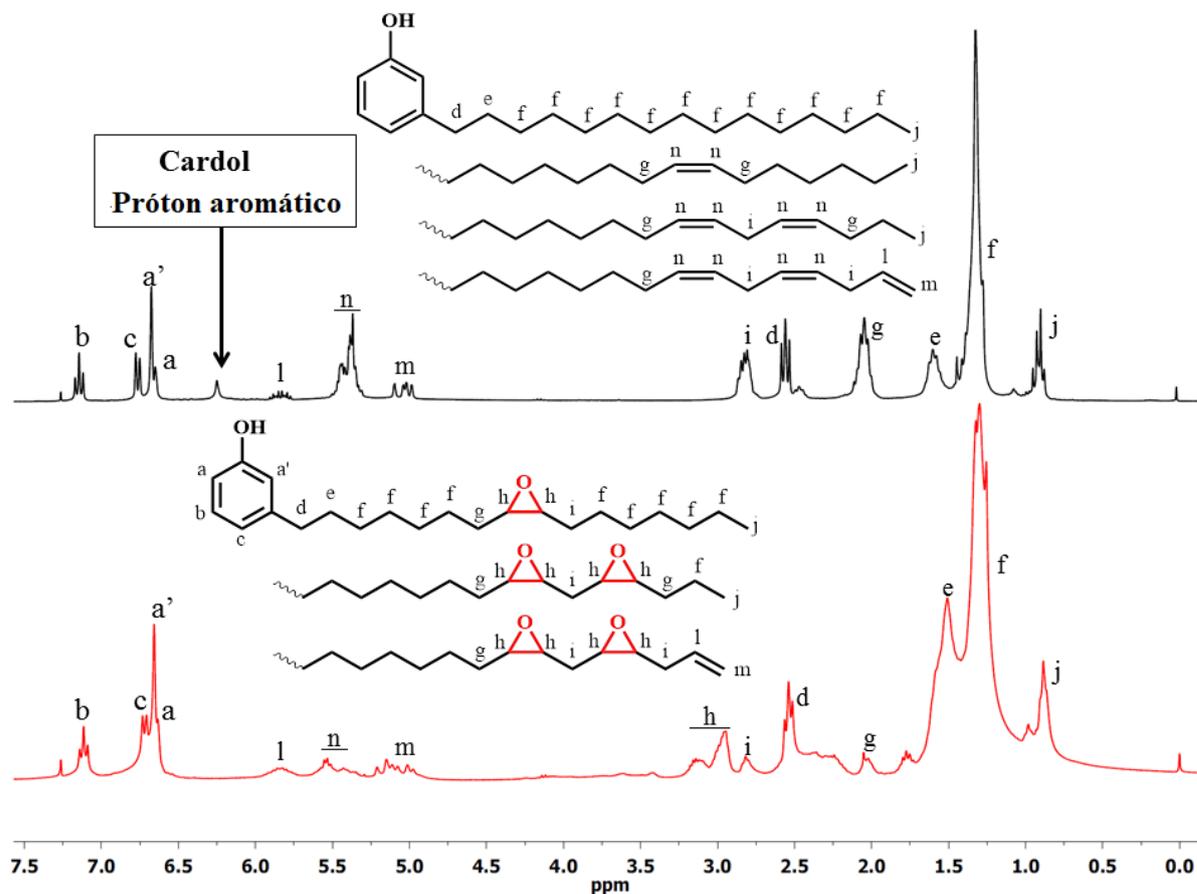


Fonte: O próprio autor.

No espectro LCC-E, observa-se um estiramento simétrico C-O (1200 cm^{-1}), o surgimento de uma banda estiramento assimétrico do anel epóxi (826 cm^{-1}) e o desaparecimento da banda em 3009 cm^{-1} (estiramento C-H das insaturações internas da cadeia lateral do cardanol e cardol) completamente após a epoxidação devido a conversão das duplas ligações em grupos epóxi.

5.2.2.2 Ressonância Magnética Nuclear ^1H e ^{13}C

As Figuras 11 e 12 mostram os espectros de RMN ^1H e ^{13}C do LCC e do LCC-E, respectivamente, em que suas principais modificações estruturais podem ser identificadas e usadas como evidência de formação bem-sucedida dos anéis oxirânicos (LADMIRAL et al., 2017; LIU et al., 2016).

Figura 11 – RMN de ^1H de LCC e LCC-E.

Fonte: O próprio autor.

Os sinais observados entre de 6,7 e 7,2 ppm (prótons aromáticos **a**, **a'**, **c** e **b**) estão relacionados aos prótons do anel aromático do cardanol, enquanto o sinal em 6,24 ppm exibe os prótons do anel aromático do cardol.

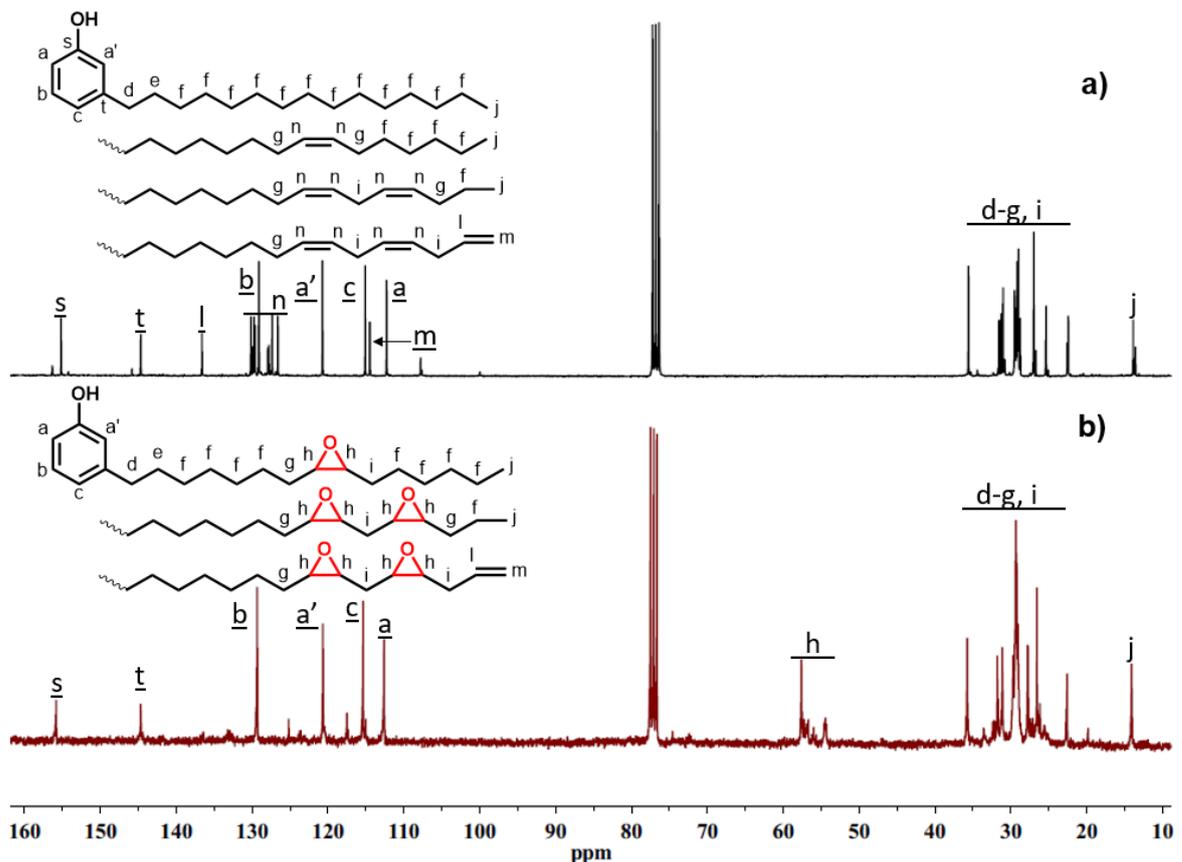
Comparando os espectros de LCC e LCC-E, os picos no intervalo de 5,3 - 5,5 ppm (prótons das insaturações internas **m** e **n**) relativos aos hidrogênios das ligações duplas internas da cadeia diminuiram significativamente. Isto indica a conversão das duplas ligações internas da cadeia lateral em grupos epóxi durante a reação de epoxidação. Além disso, novos sinais apareceram entre 2,9 e 3,2 ppm (prótons **h**), relacionados aos hidrogênios do anel oxirano, indicando a formação bem-sucedida dos grupos epóxi. Além disso, o deslocamento químico alterado dos picos no intervalo de 1,3 - 1,7 ppm (prótons **e** e **f**) também suportam a formação de grupos epóxi.

No entanto, não houve alterações significativas nos picos variando de 5,8 a 5,9 ppm e de 5,0 a 5,1 ppm, que são os prótons relacionados às ligações duplas terminais da cadeia. Isto mostra que as ligações duplas terminais não foram epoxidadas. De fato, como a metodologia

utilizada foi a reação de Prilezhaev (1909) e como a síntese do LCC-E foi realizada sem solvente (sistema heterogêneo), a alta taxa de formação e consumo do ácido perfórmico possibilita somente com sucesso pela técnica *in situ* a epoxidação de alcenos mais reativos, os alcenos menos substituídos apresentam baixa reatividade neste tipo de reação de epoxidação, como é o caso das insaturações terminais das cadeias de cardanol e cardol (MAY, 1998; COUTURE, et al., 2017).

Na Figura 12 (a), o espectro de RMN ^{13}C mostra picos na faixa de 114,7 - 137,1 ppm, nos quais alguns deles desapareceram, como mostrado na Figura 12 (b). Da mesma forma, os grupos epóxi diferiram entre LCC e LCC-E com o surgimento de novos sinais entre 54,45 - 57,61 ppm correspondendo aos carbonos presentes no anel oxirano.

Figura 12 – RMN de ^{13}C de LCC e LCC-E.



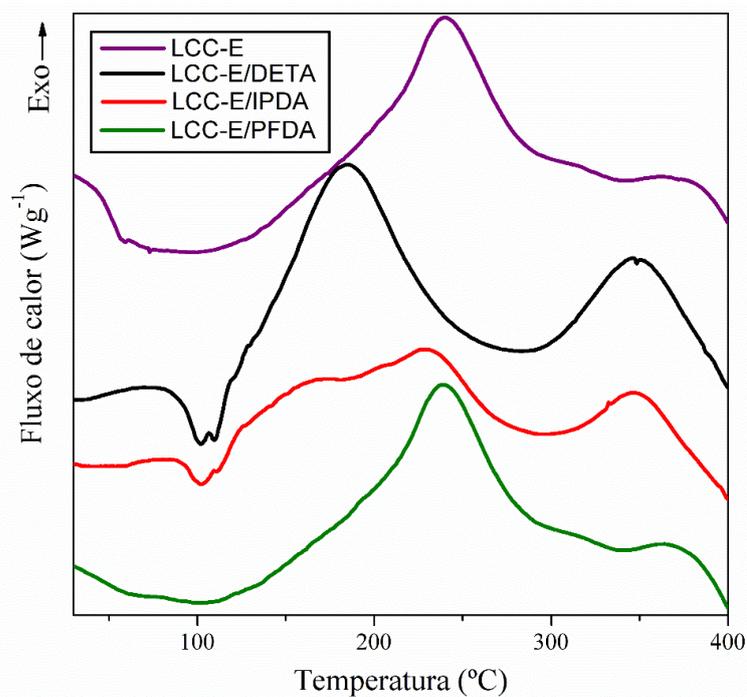
Fonte: O próprio autor.

5.3 Estudo de polimerização da resina epóxi LCC-E com os agentes de cura

A cura dos revestimentos epóxi foram investigados utilizando o DSC por método não isotérmico. Resina e agentes de cura (LCC-E, DETA, IPDA e PFDA) foram misturados em uma relação estequiométrica epóxido/amina à temperatura ambiente, respectivamente.

As curvas endotérmicas e exotérmicas são mostradas na Figura 13, a temperatura de início de polimerização (T_{onset}) e a temperatura de pico de polimerização (T_{pico}) estão resumidas na Tabela 3. Observaram-se dois eventos exotérmicos no LCC-E, onde o primeiro pico foi atribuído às reações de abertura dos anéis oxiranos pelos grupos hidroxila do cardanol e cardol e o segundo à polimerização das insaturações remanescentes da cadeia alifática.

Figura 13 - Estudo de polimerização da resina LCC-E com as aminas DETA, IPDA e PFDA.



Fonte: O próprio autor.

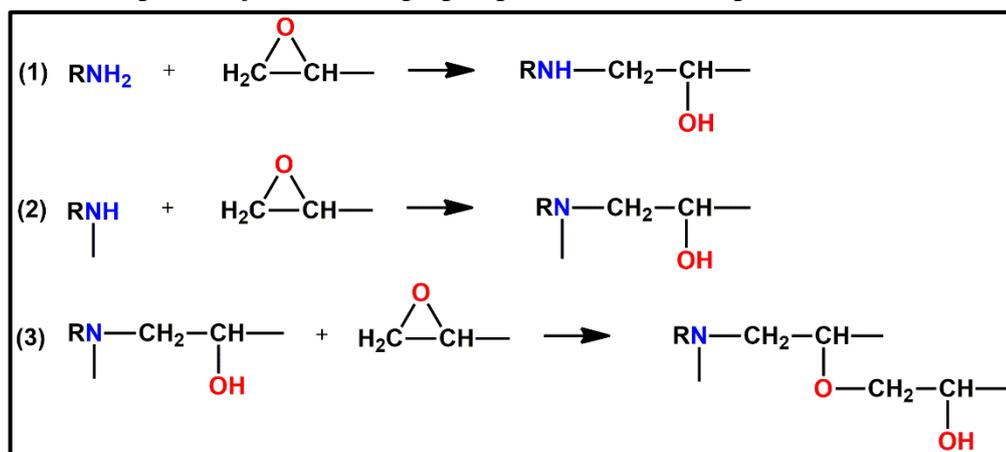
Tabela 3 – Valores de temperatura de início e pico de polimerização dos materiais.

Formulações	LCC-E	LCC-E/DETA	LCC-E/IPDA	LCC-E/PFDA
T_{onset} (°C)	123	109	109	116
T_{pico} (°C)	239	185	229	239

Fonte: O próprio autor.

Nas formulações LCC-E/DETA e LCC-E/IPDA observa-se três eventos enquanto que LCC-E/PFDA exibe apenas dois. O primeiro evento endotérmico foi causado provavelmente pela evaporação de solvente/água presente nas diaminas utilizadas. O segundo evento exotérmico é causado pela reação de abertura do anel oxirano através de um mecanismo S_N2 que envolve um ataque nucleofílico do grupo amino em um dos átomos de carbono do epóxido. A reação com as aminas primárias leva a formação de duas principais reações, descritas na Figura 14 no item (1) e (2).

Figura 14 - Principais reações entre o grupo epóxi e uma amina primária.



Fonte: O próprio autor.

Quando a amina terciária é formada, a reação de reticulação cessa, pois, este grupo não possui hidrogênios ativos, mas se comportam como um catalisador da reação epóxi-amina por um processo autocatalítico (Figura 14-3). Estas aminas podem promover a desprotonação dos grupos hidroxila formados a partir da reação epóxi-amina gerando grupos alcóxidos que podem reagir com outro grupo epóxi da resina tendo como produto um éter ou outro oxigênio carregado negativamente que continuará reagindo consecutivamente com grupos epóxi de resina (VÉLEZ; ALVARADO; AVENDAÑO-GÓMEZ, 2017; GAO et al., 2017).

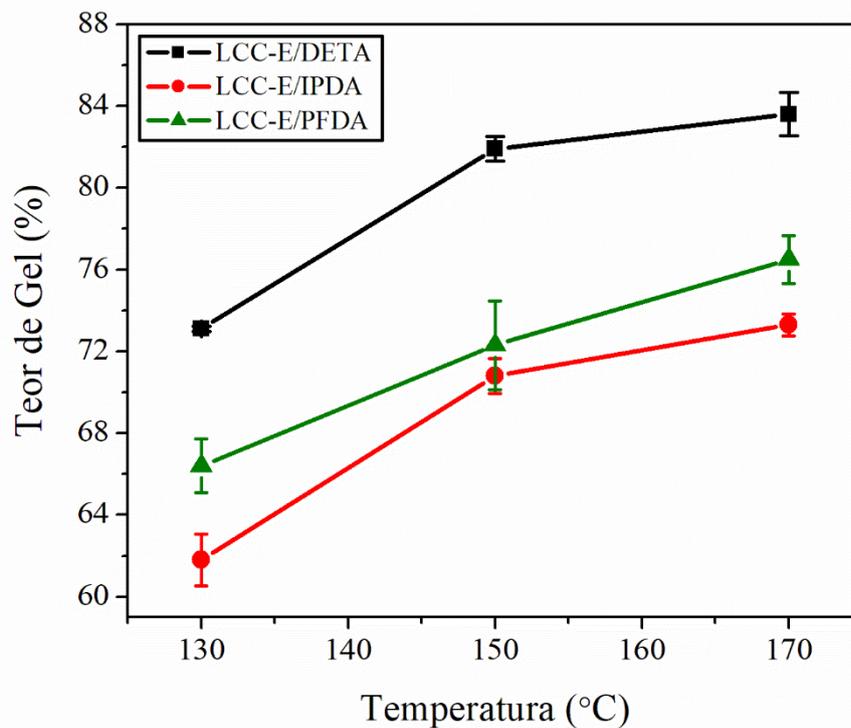
Comparando com o LCC-E, a utilização de agentes de cura amínicos diminuiu significativamente a temperatura inicial de polimerização em todas as formulações, sendo a ordem de reatividade nucleofílica das aminas nas formulações $\text{LCC-E/PFDA} < \text{LCC-E/IPDA} < \text{LCC-E/DETA}$. As aminas alifáticas aumentaram a taxa de cura nas reações de abertura de anel, entretanto, a IPDA por ser uma amina ramificada e cicloalifática possui forte impedimento estérico que resulta em um maior intervalo de polimerização (CAI et al., 2008). De acordo com os valores de T_{onset} foram estabelecidas três temperaturas de cura 130, 150 e 170 °C.

5.4 Caracterização dos corpos de prova

5.4.1 Teor de Gel

O teor de gel dos polímeros curados foi medido para analisar a extensão da reação de cura para que os materiais possam ser submetidos a solicitações mecânicas, térmicas, ou químicas com o seu melhor desempenho. Os valores do teor de gel após os três períodos distintos de cura a 130, 150 e 170 °C estão apresentadas na Figura 15. Estes valores expressam em porcentagem o teor de gel não solúvel que pode ser correlacionado com a densidade de ligações cruzadas formada nos polímeros.

Figura 15 – Teor de gel dos polímeros para diferentes temperaturas de cura.



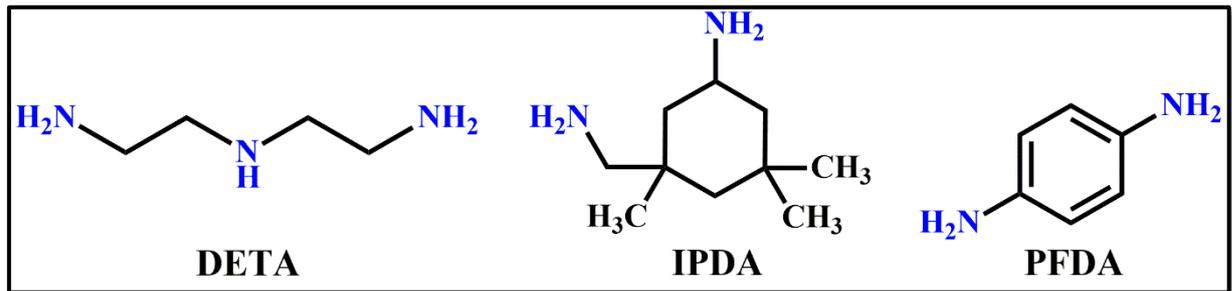
Fonte: O próprio autor.

De fato, o uso de diferentes agentes de cura também torna possível obter materiais com diferentes valores de teor de gel na mesma temperatura. Isso é causado pela estrutura química desses agentes de cura (Figura 16). A DETA é a mais reativa devido a sua natureza polifuncional e sua estrutura desimpedida promovendo redes fortemente interligadas.

No caso da amina aromática, como a PFDA, por ser menos nucleofílica, a reação de cura ocorre de forma mais lenta com o LCC-E em comparação com a DETA e IPDA,

exigindo assim longos períodos em temperaturas elevadas para atingir as propriedades ideais, neste caso, o máximo de reticulação. Diferentemente das anteriores, a IPDA possui menor reatividade devido ao impedimento estérico causado pelo anel, resultando em um maior tempo de polimerização promovendo uma menor reticulação.

Figura 16 - Estrutura dos agentes de cura DETA, IPDA e PFDA.



Fonte: O próprio autor.

Os valores obtidos para a formulação DGEBA/IPDA são iguais a 99 %, sendo formulados quase na sua conversão máxima. O teor geral de gel para todas as formulações derivadas do LCC-E foi observada na faixa de 60-80 % (Figura 15), indicando que a rede contém cadeias não reticuladas, tais como cadeias de cardanol não funcionalizadas ou saturadas, o que pode aumentar as partes solúveis e, conseqüentemente, diminuir o teor de gel.

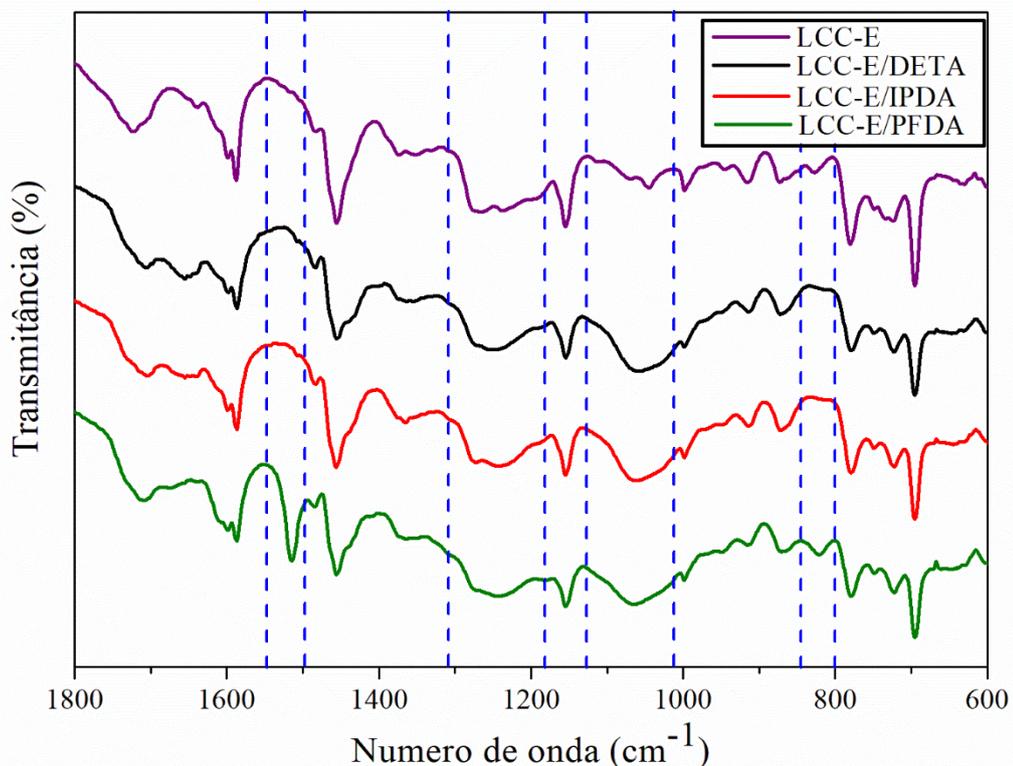
Os resultados mostram que houve um expressivo aumento de 9,0 % entre as temperaturas de 130 a 150 ° C para as resinas curadas com DETA e IPDA, enquanto a resina curada com PFDA teve aumento de 6 %. Entretanto quando comparados com 150 e 170 ° C essa diferença é bem menor, 1,7 % 2,5 % e 4,2 %, para DETA, IPDA e PFDA, respectivamente. Desta forma, a temperatura de cura a 150 ° C apresentou os melhores resultados, expressos na Tabela 4, assim as demais análises serão realizadas com os materiais curados a 150 ° C.

5.4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 17 ilustra o espectro de FTIR na região de *fingerprint* dos polímeros completamente curados a 150 ° C para análise da conversão de grupos funcionais, em comparação a do LCC-E. Foi observado o surgimento de um estiramento C=C do anel aromático da PFDA em 1516 cm⁻¹ no espectro de LCC-E/PFDA, assim como um dobramento fora do plano C-H em 822 cm⁻¹ de anel aromático 1,4-dissubstituído (FRANCISCO FRAGA;

RODRÍGUEZ-NÚÑEZ¹; MARTÍNEZ-AGEITOS, 2008; NEOH; KANG; TAN, 1992; PIELESZ; WLOCHOWICZ, 2001). Em todos os espectros dos polímeros é observado uma banda de intensidade média e larga em 1065 cm^{-1} decorrente de um estiramento C-N. Nos espectros de LCC-E/DETA e LCC-E/IPDA é possível observar o desaparecimento da banda de 826 cm^{-1} referente ao grupo epóxi (LIU et al., 2015). O conjunto de dados apresentados confirmam a formação estrutural dos polímeros propostos neste trabalho.

Figura 17 – Região de *fingerprint* dos polímeros desenvolvidos.



Fonte: O próprio autor.

5.4.3 Ângulo de contato

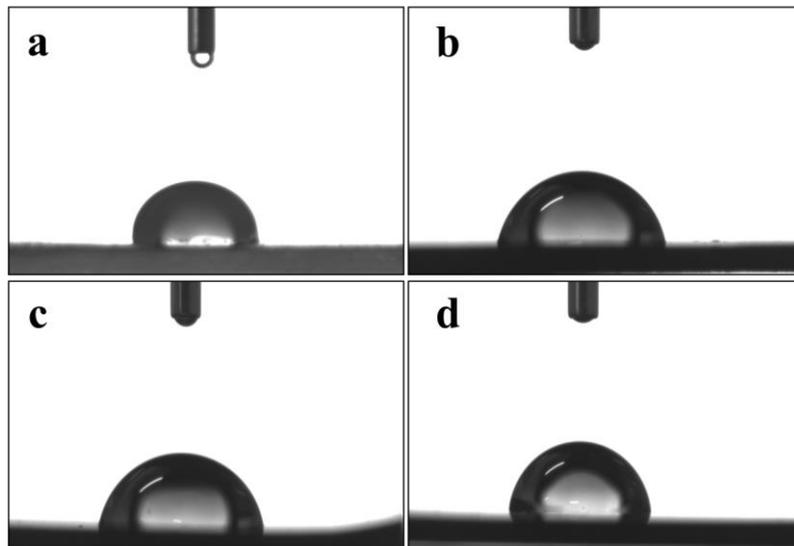
A molhabilidade é o resultado das forças de adesão do líquido sobre a superfície sólida, que possibilita ao líquido um maior ou menor espalhamento de uma gota, quando depositada na superfície, resultando num ângulo de contato que diminui quando a molhabilidade aumenta.

A Figura 18 mostra o teste realizado com água nos revestimentos derivados de LCC-E e DGEBA/IPDA, ilustrando suas propriedades hidrofóbicas. Os ângulos de contato dos revestimentos de LCC-E/IPDA, LCC-E/DETA, LCC-E/PFDA e DGEBA/IPDA estão

expressos na Tabela 4 com faixa entre 70 - 90°. De modo geral, as propriedades hidrofílicas podem ser devido aos grupos hidrofílicos presente no polímero, principalmente grupos de amina secundária e grupos hidroxilas formados durante a reação de abertura dos epóxi (KANEHASHI et al., 2013).

O maior valor de ângulo foi observado no polímero LCC-E/PFDA onde utilizou-se uma amina aromática, que proporcionou maior hidrofobicidade ao material, possivelmente devido à presença de grupos de aminas aromáticas, cujo par de elétrons está em ressonância com o anel benzeno, tornando-os menos disponíveis para interação com moléculas de água através de ligações de hidrogênio. O comportamento crescente do aumento do ângulo de contato dos agentes de cura utilizados foram aminas alifáticas < cicloalifáticas < aromáticas.

Figura 18 - Ângulo de contato dos corpos de prova a) DGEBA/IPDA; b) LCC-E/DETA; c) LCC-E/IPDA e d) LCC-E/PFDA.



Fonte: O próprio autor.

5.4.4 Propriedades térmicas

5.4.4.1 Temperatura de transição vítrea

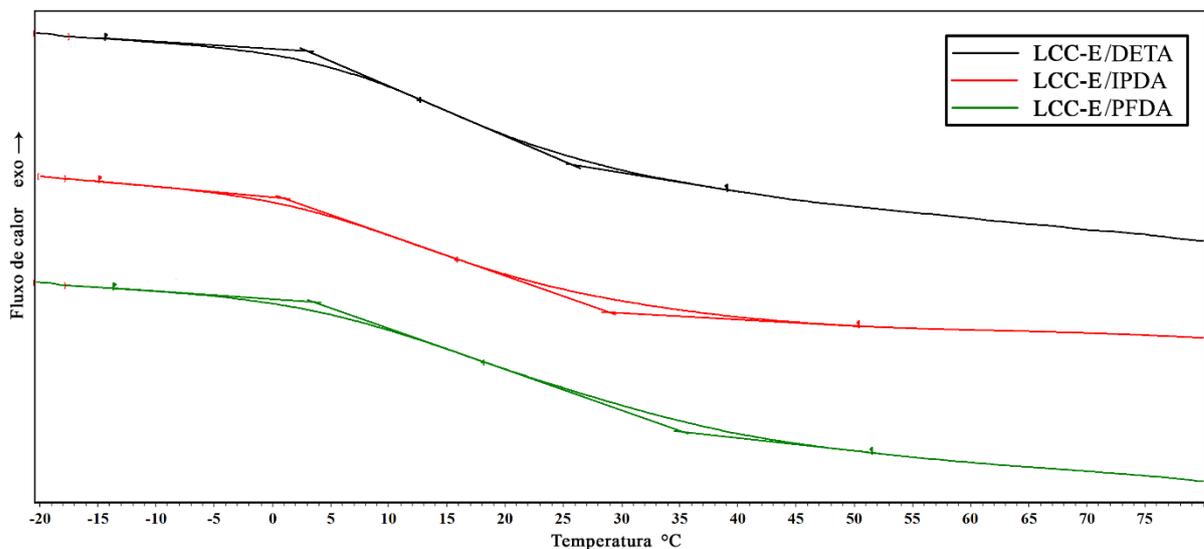
As temperaturas de transição vítrea (T_g) de todos os revestimentos foram determinadas por análise de DSC e são mostradas na Figura 19 e os valores na Tabela 4. Conforme esperado, a resina comercial DGEBA curada com IPDA mostrou T_g comparativamente mais alta do que os revestimentos derivados de LCC-E. Revestimentos de

DGEBA apresentaram valores de T_g de 110 °C, enquanto os revestimentos de LCC-E curados com DETA, IPDA e PFDA apresentaram-se na faixa de 10 a 20 °C (ver Tabela 4).

Os baixos valores de temperatura de transição vítrea dos revestimentos derivados de LCC-E podem ser atribuídos à presença da cadeia alifática do cardanol e cardol que pode conferir um efeito plastificante à estrutura dos polímeros (WAZARKAR; SABNIS, 2018a). Além disso, pode-se observar que as estruturas químicas dos agentes de cura utilizados afetam a T_g dos materiais.

Estruturas compactas, duras e multifuncionais resultam em aumento da densidade de ligações cruzadas, reduzindo desta forma a mobilidade das cadeias poliméricas. Entretanto, agentes de cura como aminas alifáticas lineares favorecem a diminuição da T_g , pois aumentam a distância entre as cadeias poliméricas, enquanto aminas ciclo alifáticas e aromáticas tendem a aumentar fornecendo aos materiais maior rigidez a sua estrutura.

Figura 19 - Temperatura de transição vítrea dos revestimentos curados com DETA, IPDA e PFDA.

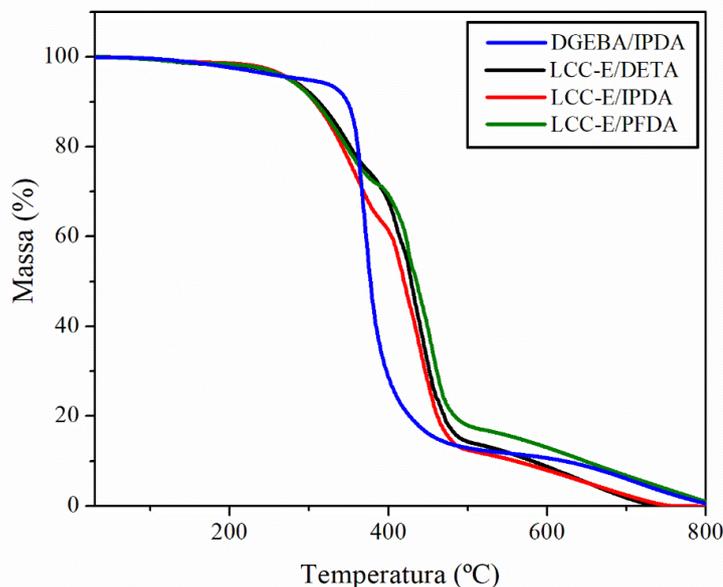


Fonte: O próprio autor.

5.4.4.2 Análise Termogravimétrica

A análise de TGA foi realizada para os polímeros curados a fim de investigar a estabilidade térmica dos materiais sob condições atmosféricas inerte e oxidante (Figura 20 e 21). Os resultados da análise são apresentados na Tabela 4.

Figura 20 - TGA dos polímeros DGEBA/IPDA, LCC-E/DETA, LCC-E/IPDA e LCC-E/PFDA sob atmosfera inerte (N_2).



Fonte: O próprio autor.

Neste estudo utilizou-se como referência o polímero DGEBA/IPDA, onde observou-se a maior resistência térmica com uma temperatura inicial de degradação (T_{onset}) em torno de 355 °C. Embora inferiores quando comparados à referência a estabilidade térmica de todos os polímeros derivados do LCC-E foram semelhantes em atmosfera inerte com faixa de 280 – 300 °C.

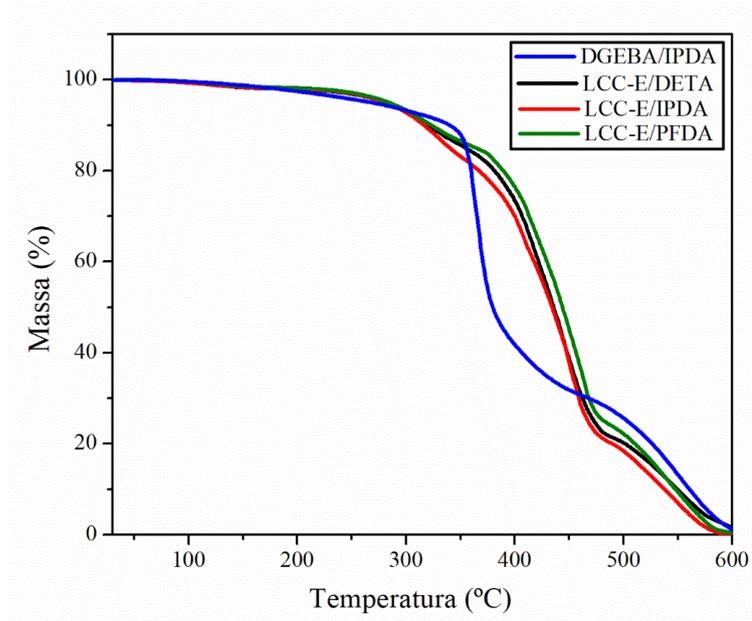
Os revestimentos quando avaliados sob atmosfera inerte exibiram curvas com perfis semelhantes compostas por duas etapas de degradação (Figura 20). O primeiro estágio de degradação ocorre possivelmente com a decomposição dos grupos hidroxilas secundárias (gerados durante a cura) com eliminação de água (desidratação), enquanto o segundo estágio é proveniente da quebra da cadeia alifática (DWORKOWSKA et al., 2015; GHAEMY; RAHPAIMA; BEHMADI, 2008).

Em atmosfera oxidativa, os revestimentos também apresentaram valores de T_{onset} semelhantes de 276 - 280 °C (Figura 21). No entanto, durante o processo de degradação $T_{30\%}$ e $T_{50\%}$ os revestimentos sintetizados mostraram estabilidade superior ao produto comercial. O anel aromático da PFDA assegurou ao material uma boa resistência térmica de 412 °C em $T_{30\%}$ e 443 °C em $T_{50\%}$.

Entretanto, o polímero curado com IPDA embora exiba um valor maior de T_{onset} em ambas condições atmosféricas, apresentou menor resistência nas taxas de decomposição $T_{30\%}$ e $T_{50\%}$, o que poderia estar relacionado à rede formada no polímero. A IPDA, por se tratar de uma

amina ciclo alifática após a polimerização com o LCC-E, gera uma estrutura de rede bastante impedida que pode levar à ruptura molecular quando submetida a altas temperaturas.

Figura 21 - TGA dos polímeros DGEBA/IPDA, LCC-E/DETA, LCC-E/IPDA e LCC-E/PFDA em atmosfera oxidante (Ar sintético).



Fonte: O próprio autor.

Tabela 4 – Caracterização, propriedades térmicas e mecânicas dos revestimentos.

Amostras	DGEBA/IPDA	LCC-E/DETA	LCC-E/IPDA	LCC-E/PFDA
Teor de gel (%)	99	82	70	72
Ângulo de contato	84,5°	72,73°	76,83°	87,66°
T_g (°C)	110	12	15	18
Atmosfera de nitrogênio / ar sintético				
T_{onset} (°C)	355 / 355	292 / 277	297 / 281	282 / 276
$T_{d30\%}$ (°C)	366 / 364	393 / 406	367 / 399	397 / 412
$T_{d50\%}$ (°C)	376 / 379	428 / 435	418 / 433	434 / 443
Adesão <i>Pull Off</i> (MPa)	12,5	10	10,2	9,8

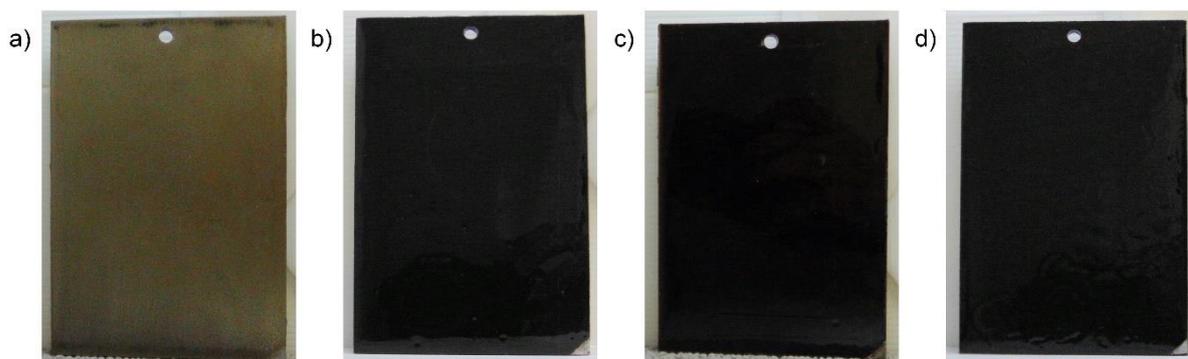
Fonte: O próprio autor,

5.5 Propriedades de resistência a corrosão

5.5.1 Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

Estudos preliminares através de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados para avaliar o potencial anticorrosivo dos revestimentos curados na superfície do aço-carbono 1010 (Figura 22). Para fins de comparação, também foi preparado um revestimento padrão, feito de DGEBA/IPDA. As espessuras dos revestimentos medidas estavam na faixa de 160 – 180 μm . Sendo os revestimentos orgânicos uma barreira física entre a solução e o substrato, para a obtenção de uma barreira perfeita é necessária uma combinação de fatores, incluindo a hidrofobicidade dos reagentes utilizados na preparação dos revestimentos e alta densidade de ligações cruzadas (WAZARKAR; KATHALEWAR; SABNIS, 2018).

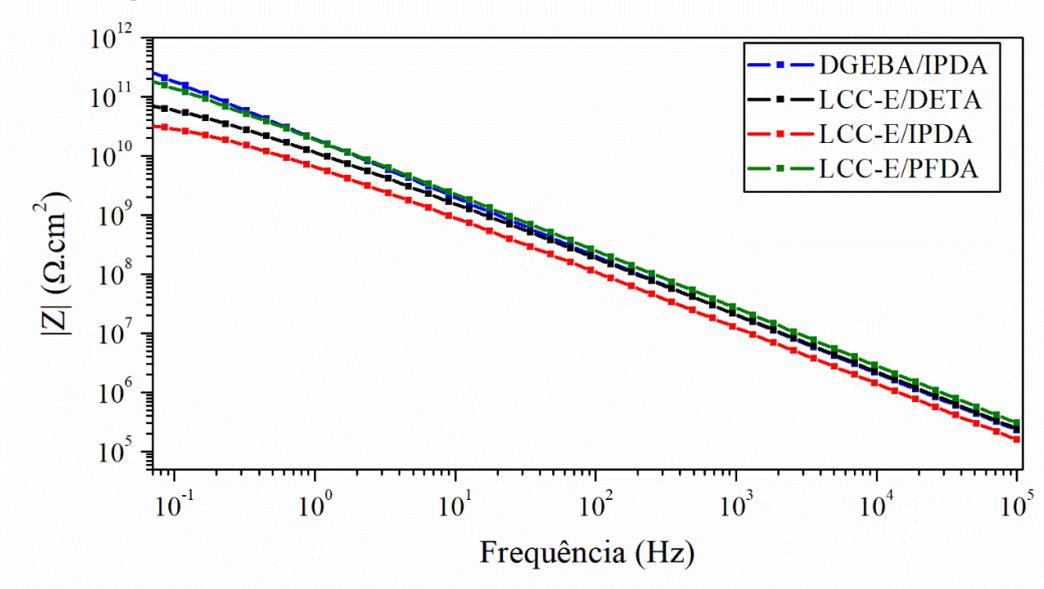
Figura 22 - Placas revestidas com resina epóxi: a) DGEBA/IPDA; b) LCC-E/DETA; c) LCC-E/IPDA e d) LCC-E/PFDA.



Fonte: O próprio autor.

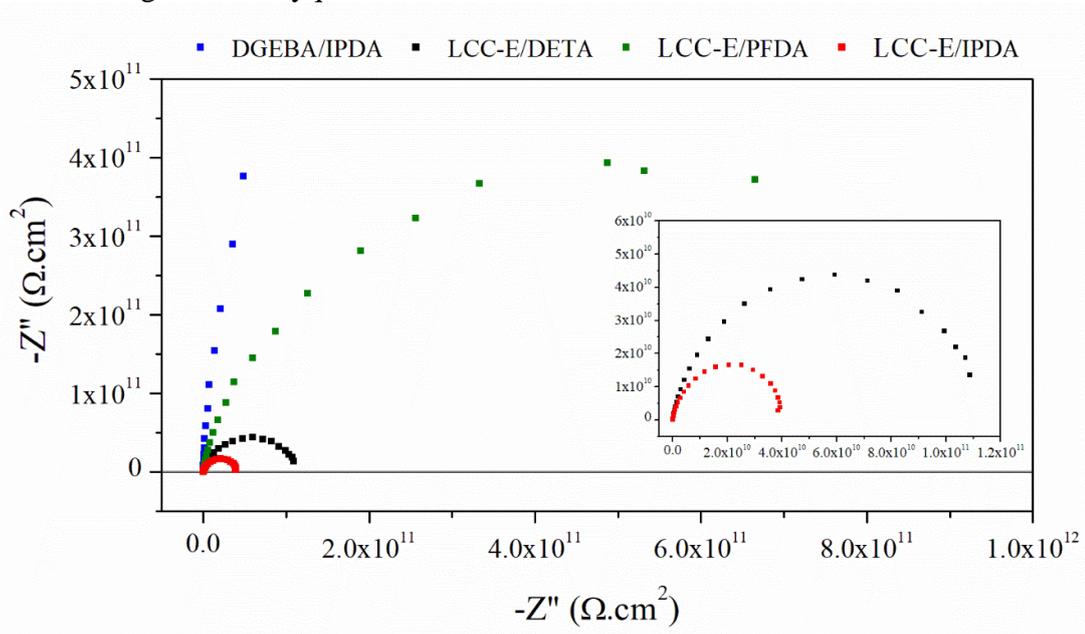
A partir do gráfico do módulo de Bode (Figura 23) é possível obter informações sobre a resposta da impedância em regiões de altas frequências (relativa à resistência do eletrólito) e baixas frequências (relativa à resistência do revestimento) durante o período de imersão dos revestimentos na solução. O valor do módulo de alta impedância em baixas frequências e a ocorrência de um único semicírculo no gráfico de Nyquist (Figura 24), indicando a presença de apenas uma constante de tempo, evidenciam que os revestimentos atuaram como uma barreira, promovendo uma proteção efetiva do metal (LV et al., 2017).

Figura 23 – Diagrama de Bode dos revestimentos curados com aminas.



Fonte: O próprio autor.

Figura 24 – Diagrama de Nyquist dos revestimentos curados com as aminas.



Fonte: O próprio autor.

Os valores da resistência do revestimento (R_C) em um determinado momento trazem informações sobre o estado de degradação da tinta, quando esse valor é maior que 10^6 Ohm.cm^2 , a tinta é vista como um bom revestimento orgânico (AMIRUDIN; THIENY, 1995). Este estudo revelou que todos os revestimentos apresentaram valores de R_C superiores a 10^6 Ohm.cm^2 (Tabela 5), mostrando que todos eles podem ser considerados como um bom revestimento orgânico.

O revestimento comercial mostrou-se altamente capacitivo, com um perfil de capacitor perfeito, com altos valores de impedância como mostrado na Tabela 5. Os revestimentos curados com diferentes agentes de cura amínicos (alifático, ciclo alifático e aromático) proporcionaram propriedades diferentes quanto a resistência à corrosão.

Neste estudo preliminar o LCC-E/PFDA foi mais eficaz entre os revestimentos desenvolvidos de LCC-E no fornecimento da proteção contra a corrosão do aço em solução de NaCl. O valor elevado da impedância pode estar associado à sua alta hidrofobicidade, como observado anteriormente pela análise do ângulo de contato. Entretanto, o revestimento LCC-E/IPDA apresentou o menor módulo de impedância em regiões de baixa frequência, indicando maior penetração da solução de NaCl neste revestimento (WAZARKAR; SABNIS, 2018b).

Tabela 5 – Resistência dos revestimentos curados por medidas de EIE.

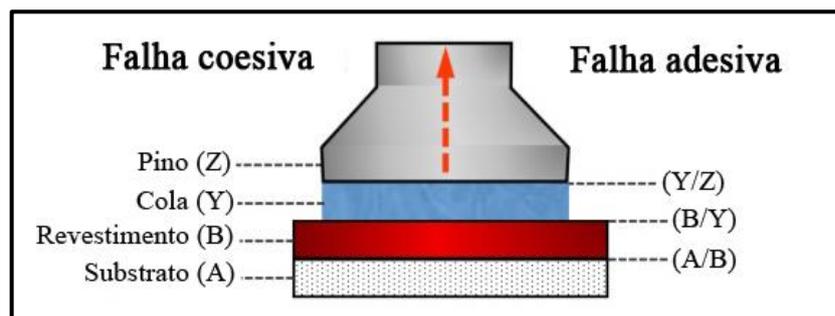
Revestimentos	Resistência do revestimento (Ohm.cm ²)
DGEBA/IPDA	6,24x10 ¹²
LCC-E/DETA	1,14x10 ¹¹
LCC-E/IPDA	4,12x10 ¹⁰
LCC-E/PFDA	1,03x10 ¹²

Fonte: O próprio autor.

5.5.2 Teste de adesão Pull Off

A aderência dos revestimentos desenvolvidos foi analisada por meio do teste de adesão *Pull Off*. O resultado deste teste se dá em função da força aplicada e o tipo de falha que se observa, podendo ser de dois tipos: coesiva e adesiva. Na figura 25 pode ser visto que o metal é o substrato, a camada B é o revestimento seguido do adesivo em Y e o pino como Z.

Figura 25 - Falha coesiva e adesiva de acordo com a ASTM D4541-17.

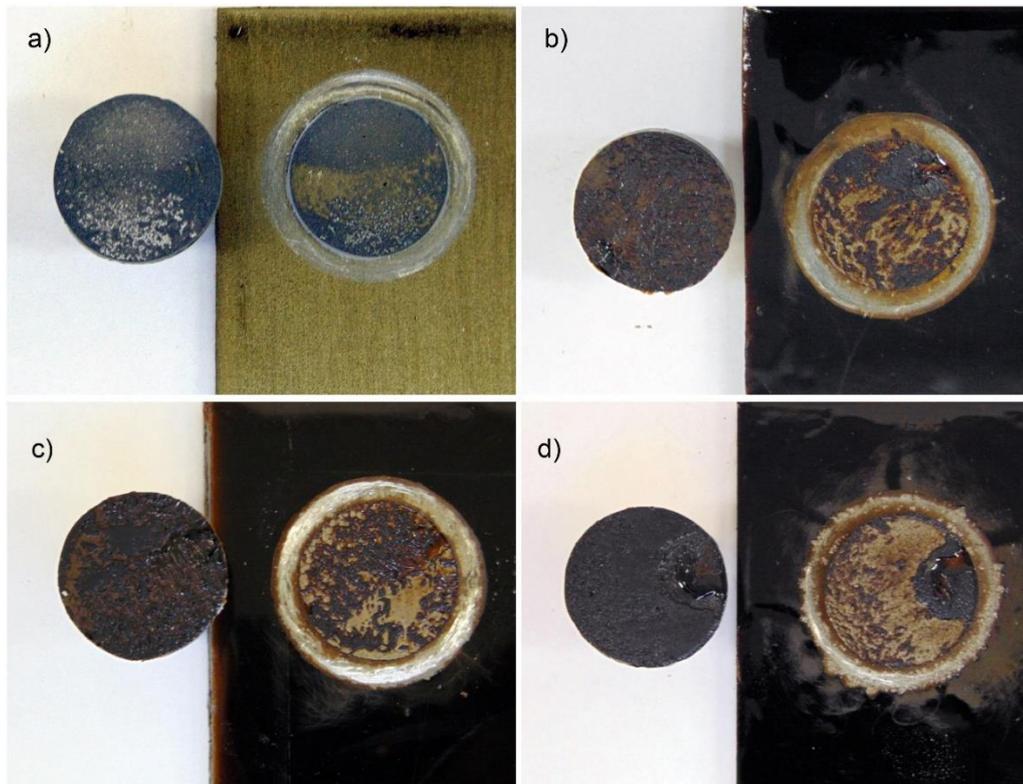


Fonte: O próprio autor.

As falhas coesivas ocorrem na camada interna dos revestimentos como em B e Y enquanto as falhas adesivas ocorrem ao longo da interface entre as camadas de revestimento/substrato como A/B, B/Y e Y/Z.

A força de adesão dos revestimentos está expressa na Tabela 4 e as falhas estão apresentadas na Figura 26.

Figura 26 - As diferentes placas de revestimento epóxi após testes de aderência: a) DGEBA/IPDA; b) LCC-E/DETA; c) LCC-E/IPDA e d) LCC-E/PFDA.



Fonte: O próprio autor.

O revestimento comercial utilizado DGEBA/IPDA mostrou maior valor de adesão (12 MPa) mesmo sofrendo o tipo falha de cola. Entretanto, os revestimentos derivados de LCC-E apresentaram menores valores de adesão (~ 10 MPa).

Uma das principais razões para a alta resistência a adesão em revestimentos epóxi é a presença de ligações de hidrogênio na interface metal/epóxi (YI et al., 2018). Nas resinas epóxi, os grupos hidroxilas são os responsáveis por realizar este tipo de interação. Quanto maior o grau de cura, maior a quantidade de grupos hidroxilas formados e maior será a força de adesão.

Os valores do teor de gel dos revestimentos obtidos podem ser relacionados com o grau de cura e dessa forma os resultados para os revestimentos de LCC-E se mostraram inferior

em cerca de 10-20 % em comparação ao comercial, explicando o resultado também inferior de adesão destes materiais. Entretanto, além do aumento da densidade de ligações cruzadas, as adesões dos revestimentos podem ser melhoradas com o aumento da rugosidade da superfície do metal.

Na Figura 25 é possível avaliar o tipo de falha ocasionada ao arrancar os pinos dos revestimentos. Na figura 25a é possível observar que a cola ficou aderida na superfície do revestimento apresentando um tipo de falha adesiva (Y/Z). Os revestimentos de LCC-E apresentaram os dois tipos de falha: coesiva e adesiva. Os revestimentos LCC-E/DETA e LCC-E/IPDA mostrou predominantemente falhas coesivas (B) enquanto o revestimento LCC-E/PFDA apresentou falha coesiva/adesiva (B e A/B).

A falha adesiva indica uma separação definitiva entre o revestimento e o substrato metálico, enquanto a falha coesiva resulta quando a adesão na interface excede a coesão da camada de tinta. A existência deste tipo de falha indica a obtenção de uma força de adesão ótima (KOLESKE, 2012).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização de recursos renováveis, como LCC é um passo para o desenvolvimento de materiais mais verdes e sustentáveis. Além de gerar um alto valor agregado ao resíduo, isso ajuda a alcançar metas de utilização de tais materiais em substituição de compostos derivados petroquímicos para várias aplicações.

Este trabalho demonstrou que a resina epóxi bio-baseada foi desenvolvida com sucesso a partir do resíduo agroindustrial LCC, sob uma metodologia simples, ecológica e eficaz apresentando um rendimento reacional de 90% exibindo um valor de EEW de 469 g/eq.

Os revestimentos desenvolvidos LCC-E/DETA, LCC-E/IPDA e LCC-E/PFDA foram avaliados como alternativas sustentáveis para substituir / reduzir o uso de resinas epóxi à base de BPA no campo de revestimentos orgânicos anticorrosivos para a proteção de superfícies de aço. Estes revestimentos apresentaram melhor desempenho em estabilidade térmica e densidade de ligações cruzadas quando curados a uma temperatura de 150 ° C.

Além disso a composição química do LCC, combinando um núcleo fenólico com uma cadeia lateral lipídica promoveram aos materiais um equilíbrio muito bom entre as propriedades de flexibilidade e molhabilidade, além de excelente resistência química e desempenho anticorrosivo, indicando que estes revestimentos podem ser considerados soluções anticorrosivas sustentáveis promissoras para a proteção de substratos metálicos. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

REFERÊNCIAS

- ABDEL, A.; MADKOUR, M. Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys : A review. **Journal of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 253, p. 11–22, 2018.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS ASTM International. ASTM D 1652: Standard Test Method for Epoxy Content of Epoxy Resins. West Conshohocken, 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS ASTM International. ASTM D2765 - 16: Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics. West Conshohocken, 2016.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS ASTM International. ASTM D4541 - 17: Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers. West Conshohocken, 2017.
- AMIRUDIN, A.; THIENY, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. **Progress in Organic Coatings**, [s.l.], v. 26, n. 1, p. 1–28, 1995.
- BRIOU, B. et al. Non-endocrine disruptor effect for cardanol based plasticizer. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 130, n. December 2018, p. 1–8, 2019.
- CAI, H. et al. Curing kinetics study of epoxy resin/flexible amine toughness systems by dynamic and isothermal DSC. **Thermochemica Acta**, [s.l.], v. 473, n. 1–2, p. 101–105, 2008.
- CHUA, S. C.; XU, X.; GUO, Z. Emerging sustainable technology for epoxidation directed toward plant oil-based plasticizers. **Process Biochemistry**, [s.l.], v. 47, n. 10, p. 1439–1451, 2012.
- COUTURE, G. et al. Limonene-Based Epoxy: Anhydride Thermoset Reaction Study. **Molecules**, [s.l.], v. 23, n. 11, p. 2739, 2018.
- DING, C.; MATHARU, A. S. Recent Developments on Biobased Curing Agents: A Review of Their Preparation and Use. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s.l.], v. 2, n. 10, p. 2217–2236, 2014.
- DWORAKOWSKA, S. et al. Formulation of bio-based epoxy foams from epoxidized cardanol and vegetable oil amine. **European Journal of Lipid Science and Technology**, [s.l.], v. 117, n. 11, p. 1893–1902, 2015.
- ECOCHARD, Y. et al. Cardanol and eugenol based flame retardant epoxy monomers for thermostable networks. **Molecules**, [s.l.], v. 24, n. 9, p. 1–21, 2019.
- FRANCISCO FRAGA, E. C. V.; RODRÍGUEZ-NÚÑEZ1, E.; MARTÍNEZ-AGEITOS, AND J. M. Curing kinetics of the epoxy system diglycidyl ether of bisphenol A/isophoronediamine by Fourier transform infrared spectroscopy. **POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES**, [s.l.], v. 19, p. 1623–1628, 2008.

GHAEMY, M.; RAHPAIMA, G.; BEHMADI, H. Effect of Triphenylphosphine on the Cure Reaction and Thermal Stability of Diglycidyl Ether of Bisphenol A-based Epoxy Resin. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, [s.l.], v. 17, n. 11, p. 875–885, 2008.

GIOIA, C. et al. Tunable Thermosetting Epoxies Based on Fractionated and Well-Characterized Lignins. **Journal of the American Chemical Society**, [s.l.], v. 140, n. 11, p. 4054–4061, 2018.

HAN, Y. et al. High protective performance coatings assembled by epoxy-modified furfural-acetone containing polyaniline nanowires for mild steel. **Progress in Organic Coatings**, [s.l.], v. 134, n. May, p. 48–57, 2019.

HUANG, Y. Q. et al. Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts. **Environment International**, [s.l.], v. 42, n. 1, p. 91–99, 2012.

JADHAV, N. L.; SASTRY, S. K. C.; PINJARI, D. V. Energy efficient room temperature synthesis of cardanol-based novolac resin using acoustic cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s.l.], v. 42, n. September 2017, p. 532–540, 2018.

JAILLET, F. et al. A chemical platform approach on cardanol oil : from the synthesis of building blocks to polymer synthesis. **Oilseeds & fats Crops and lipids**, [s.l.], v. 23, n. 5, p. 1–7, 2016.

JALAL, N. et al. Bisphenol A (BPA) the mighty and the mutagenic. **Toxicology Reports**, [s.l.], v. 5, n. June 2017, p. 76–84, 2018.

JIA, P. et al. Designing Rosin-Based Plasticizers: Effect of Differently Branched Chains on Plasticization Performance and Solvent Resistance of Flexible Poly(vinyl chloride) Films. **ACS Omega**, [s.l.], v. 4, n. 2, p. 3178–3187, 2019.

JIN, F. L.; LI, X.; PARK, S. J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 29, p. 1–11, 2015.

KANEHASHI, S. et al. Preparation and characterization of cardanol-based epoxy resin for coating at room temperature curing. **Journal of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 130, n. 4, p. 2468–2478, 2013.

KASEMSIRI, P.; NERAMITTAGAPONG, A.; CHINDAPRASIRT, P. Curing kinetic, thermal and adhesive properties of epoxy resin cured with cashew nut shell liquid. **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 600, p. 20–27, 2015.

KUMAR, S. et al. Synthesis and characterization of petroleum and biobased epoxy resins: a review. **Polymer International**, [s.l.], v. 67, n. 7, p. 815–839, 2018.

LADMIRAL, V. et al. Aromatic biobased polymer latex from cardanol. **European Polymer Journal**, [s.l.], v. 93, n. April, p. 785–794, 2017.

LI, C. et al. Biobased Epoxy Resin with Low Electrical Permissivity and Flame Retardancy:

From Environmental Friendly High-Throughput Synthesis to Properties. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s.l], v. 6, n. 7, p. 8856–8867, 2018.

LIU, R. et al. UV-Curable Coatings from Multiarmed Cardanol-Based Acrylate Oligomers. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s.l], v. 3, n. 7, p. 1313–1320, 2015.

LIU, Z. et al. Synthesis of Epoxidized Cardanol and Its Antioxidative Properties for Vegetable Oils and Biodiesel. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s.l], v. 4, n. 3, p. 901–906, 2016.

LOMÈGE, J. et al. Epoxidized Oleic Acid-Based Polymethacrylates as Viscosity Index Improvers. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 96, n. 4, p. 467–478, 2019.

LOMONACO, D.; MELE, G.; MAZZETTO, S. E. Cashew nutshell liquid (CNSL): From an agro-industrial waste to a sustainable alternative to petrochemical resources. In: **Cashew Nut Shell Liquid: A Goldfield for Functional Materials**. [s.l.: s.n.].

LV, J. et al. Bio-based episulfide composed of cardanol/cardol for anti-corrosion coating applications. **Polymer**, [s.l], v. 121, p. 286–296, 2017.

LYON, S. B.; BINGHAM, R.; MILLS, D. J. Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know. **Progress in Organic Coatings**, [s.l], v. 102, p. 2–7, 2017.

MARTIN, B. et al. Toolbox study for application of hydrogen peroxide as a versatile, safe and industrially-relevant green oxidant in continuous flow mode. **Green Chemistry**, [s.l], v. 19, n. 6, p. 1439–1448, 2017.

MGAYA, J. et al. Cashew nut shell: A potential bio-resource for the production of bio-sourced chemicals, materials and fuels. **Green Chemistry**, [s.l], v. 21, n. 6, p. 1186–1201, 2019.

MILCHERT, E.; SMAGOWICZ, A.; LEWANDOWSKI, G. Optimization of the epoxidation of rapeseed oil with peracetic acid. **Organic Process Research and Development**, [s.l], v. 14, n. 5, p. 1094–1101, 2010.

MOREIRA, M. M. et al. Synthesis and characterization of a new methacrylate monomer derived from the cashew nut shell liquid (CNSL) and its effect on dentinal tubular occlusion. **Dental Materials**, [s.l], v. 34, n. 8, 2018.

NEOH, K. G.; KANG, E. T.; TAN, K. L. Structural investigations of aromatic amine polymers. **Journal of Physical Chemistry**, [s.l], v. 96, n. 16, p. 6777–6783, 1992.

NG, F. et al. Bio-based aromatic epoxy monomers for thermoset materials. **Molecules**, [s.l], v. 22, n. 1, 2017.

OKOVYTYYY, S.; GORB, L.; LESZCZYNSKI, J. A reinvestigation of the mechanism of epoxidation of alkenes by peroxy acids. A CASSCF and UQCISD study. **Tetrahedron Letters**, [s.l], v. 43, n. 23, p. 4215–4219, 2002.

PIELESZ, A.; WLOCHOWICZ, A. Semiempirical infrared spectra simulations for some aromatic amines of interest for azo dye chemistry. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s.l], v. 57, n. 13, p. 2637–2646, 2001.

QIU, W. et al. Metabolism disruption analysis of zebrafish larvae in response to BPA and BPA analogs based on RNA-Seq technique. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s.l], v. 174, n. December 2018, p. 181–188, 2019a.

QIU, W. et al. The occurrence, potential toxicity, and toxicity mechanism of bisphenol S, a substitute of bisphenol A: A critical review of recent progress. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s.l], v. 173, n. November 2018, p. 192–202, 2019b.

SANTACESARIA, E. et al. Kinetics of Performic Acid Synthesis and Decomposition. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s.l], v. 56, n. 45, p. 12940–12952, 2017.

SOMISETTI, V.; NARAYAN, R.; KOTHAPALLI, R. V. S. N. Multifunctional polyurethane coatings derived from phosphated cardanol and undecylenic acid based polyols. **Progress in Organic Coatings**, [s.l], v. 134, n. April, p. 91–102, 2019.

TAMBE, S. P. et al. Influence of cross-linking agents and curing condition on the performance of epoxy coating. **Pigment and Resin Technology**, [s.l], v. 45, n. 5, p. 354–362, 2016.

TUBINO, M.; ARICETTI, J. A. A green potentiometric method for the determination of the iodine number of biodiesel. **Fuel**, [s.l], v. 103, p. 1158–1163, 2013.

TUCK, C. O. et al. Valorization of biomass: Deriving more value from waste. **Science**, [s.l], v. 337, n. 6095, p. 695–699, 2012.

WANG, S. et al. Vanillin-Derived High-Performance Flame Retardant Epoxy Resins: Facile Synthesis and Properties. **Macromolecules**, [s.l], v. 50, n. 5, p. 1892–1901, 2017.

WANG, Z.; LIU, H.; LIU, S. Low-Dose Bisphenol A Exposure: A Seemingly Instigating Carcinogenic Effect on Breast Cancer. **Advanced Science**, [s.l], v. 4, n. 2, 2017.

WAZARKAR, K.; KATHALEWAR, M.; SABNIS, A. Anticorrosive and insulating properties of cardanol based anhydride curing agent for epoxy coatings. **Reactive and Functional Polymers**, [s.l], v. 122, n. November 2017, p. 148–157, 2018.

WAZARKAR, K.; SABNIS, A. Cardanol based anhydride curing agent for epoxy coatings. **Progress in Organic Coatings**, [s.l], v. 118, n. December 2017, p. 9–21, 2018a.

WAZARKAR, K.; SABNIS, A. S. Phenalkamine curing agents for epoxy resin: characterization and structure property relationship. **Pigment and Resin Technology**, [s.l], v. 47, n. 4, p. 281–289, 2018b.

XIONG, S. et al. Low Dose of Bisphenol A Activates NF- κ B/IL-6 Signals to Increase Malignancy of Neuroblastoma Cells. **Cellular and Molecular Neurobiology**, [s.l], v. 37, n. 6, p. 1095–1103, 2017.

YI, C. et al. Curing kinetics and mechanical properties of epoxy based coatings: The influence of added solvent. **Progress in Organic Coatings**, [s.l], v. 124, n. August, p. 165–174, 2018.

ZHANG, S. et al. Hazards of bisphenol A — blocks RNA splicing leading to abnormal testicular development in offspring male mice. **Chemosphere**, [s.l], v. 230, p. 432–439, 2019.

APÊNDICE A – CROMATOGRAMAS E ESPECTROS DE MASSA DO CG/EM DO LCC TÉCNICO

Figura 27 - Cromatograma de CG/EM do LCC técnico.

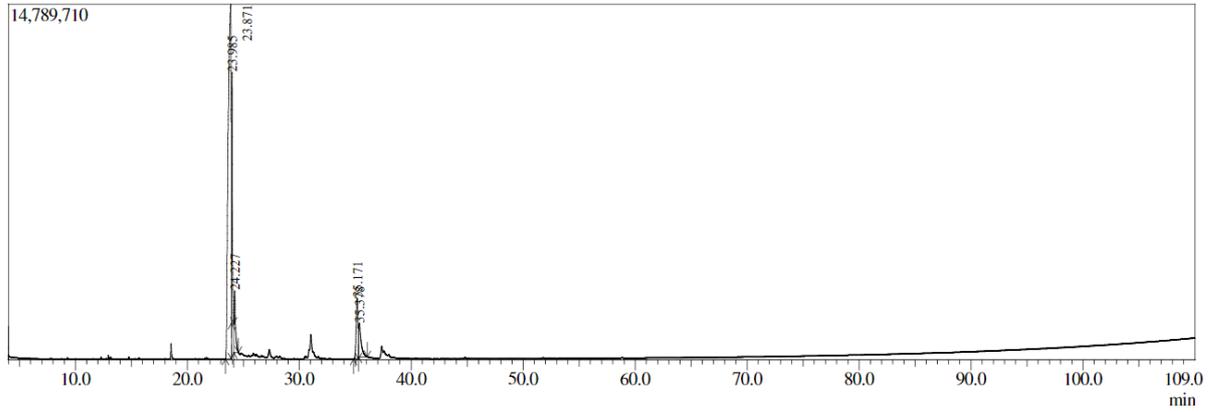


Figura 28 - Espectro de massa do cardanol monoinsaturado

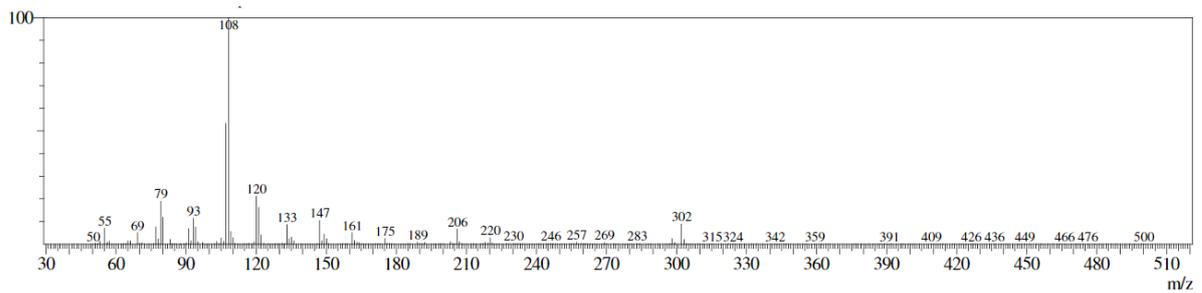


Figura 29 - Espectro de massa do cardanol saturado.

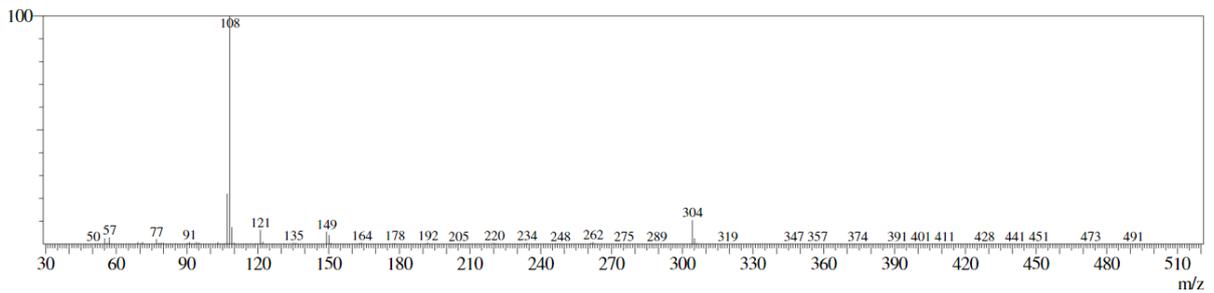


Figura 30 - Espectro de massa do cardanol diinsaturado.

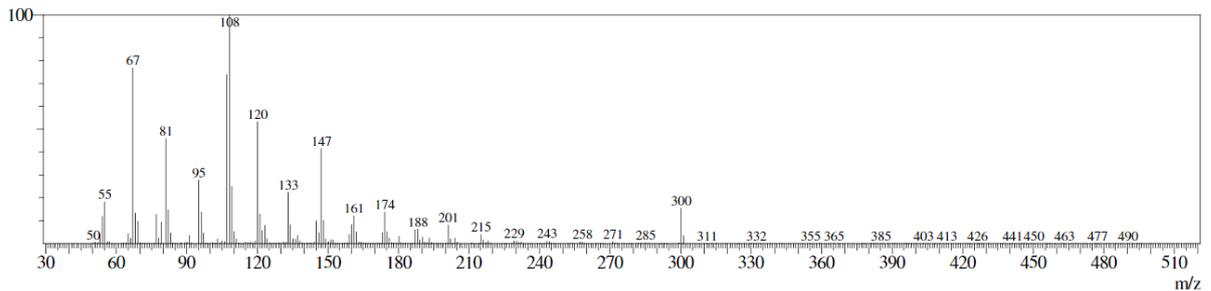


Figura 31 - Espectro de massa do cardol diinsaturado.

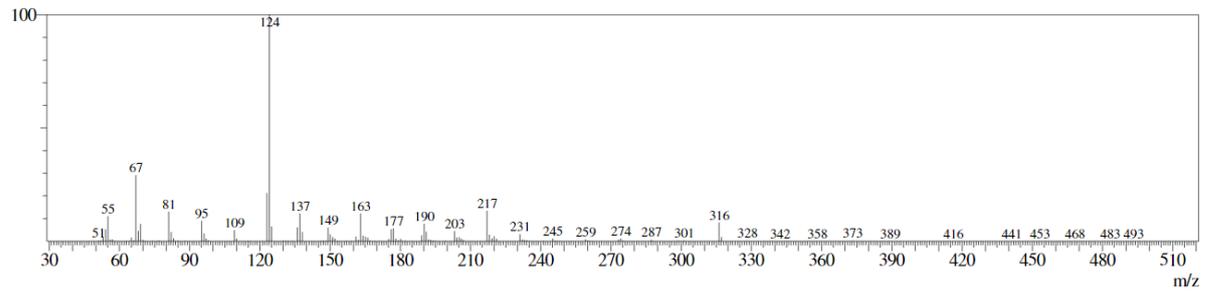


Figura 32 - Espectro de massa do cardol triinsaturado.

