



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

MAYCON MELO VASCONCELOS

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANTICORROSIVO DE UM
REVESTIMENTO OBTIDO A PARTIR DE RESÍDUOS
AGROINDUSTRIAIS DE CASTANHAS DE CAJU

FORTALEZA

2023

MAYCON MELO VASCONCELOS

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANTICORROSIVO DE UM
REVESTIMENTO OBTIDO A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS
DE CASTANHAS DE CAJU

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais como parte dos requisitos do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira.

Coorientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

FORTALEZA
2023

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

V451a Vasconcelos, Maycon Melo.

Avaliação do desempenho anticorrosivo de um revestimento obtido a partir de resíduos agroindustriais da castanha de caju / Maycon Melo Vasconcelos. – 2023.
42 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2023.

Orientação: Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira.

Coorientação: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

1. Cardanol. 2. Polibenzoxazina. 3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. I. Título.

CDD 620.11

MAYCON MELO VASCONCELOS

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANTICORROSIVO DE UM
REVESTIMENTO OBTIDO A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS
DE CASTANHAS DE CAJU

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira.

Coorientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

Aprovada em 22/03/2023.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Claudenilson, da Silva Clemente
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

À minha família, amigos e professores,
pelo carinho e por todo o incentivo.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Diego Lomonaco Vasconcelos pela orientação do trabalho, bem como pela paciência, atenção e incentivo durante todo o desenvolvimento da pesquisa.

Aos professores Claudenilson, Avelino, Selma, Walney e Adonay por todos os ensinamentos, correções acerca do trabalho bem como toda a estrutura proposta para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas, Sara Jéssica, Joyce Sousa e Rita de Cássia, do Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos - LPT, pelas dicas, orientação e parceria formada.

O presente trabalho foi realizado com com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Aos meus pais e irmãos Maria Neiva e Marcos Venicio, Naiara Ingrid e Guilherme de Melo, por me apoiarem nos momentos difíceis e que independente das minhas escolhas sempre estão ao meu lado.

Aos meus familiares, que estiveram presentes nos momentos mais difíceis do curso.

Aos companheiros de curso, Rafael, Pedro, Jéssica e Margarida, pela troca de conhecimentos e vivências durante as disciplinas do curso.

Aos colegas, Otílio, Roberta e Matheus, do Laboratório de Corrosão (LPC) pela ajuda ao longo do trabalho, sem falar nas diversas dúvidas tiradas na análise dos resultados.

Agradeço a todos que estiveram ao meu lado durante todo este período e que contribuíram direta ou indiretamente para o meu crescimento pessoal e profissional.

RESUMO

As polibenzoxazinas são uma classe de polímeros de alto desempenho com aplicações principalmente nos setores automotivo, aeroespacial e eletroeletrônico, devido às suas propriedades químicas, térmicas e mecânicas. Com base em suas propriedades e com as preocupações ambientais atuais, diferentes monômeros de benzoxazina estão sendo sintetizados a fim de fornecer alternativas mais sustentáveis para o desenvolvimento de materiais poliméricos. Este trabalho investigou a utilização do polímero obtido a partir da resina benzoxazina (CA-c), sintetizada a partir do cardanol do líquido da casca da castanha de caju (CNSL) como revestimento para a proteção anticorrosiva do aço carbono AISI 1010. A resina CA-c foi caracterizada por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). O polímero obtido foi estudado por análise termogravimétrica (TGA). O filme polimérico foi preparado com auxílio de um extensor aplicando 3 formulações de diferentes tipos de aminas dietilenotriamina (DETA), para-fenilenodiamina (PFDA), (4,4'-Metilenedianilina) (MDA) com a resina benzoxazina CA-c na superfície do aço, e sua adesão foi avaliada pelo método corte em grade segundo a norma ABNT NBR 11003. Os ensaios de corrosão consistiram de imersão em solução de NaCl a 3,5%, sendo que a observação da degradação do revestimento foi acompanhada por monitoramento de potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados sugerem que os revestimentos sintetizados a partir do cardanol têm potencial para serem aplicados como revestimento de proteção contra corrosão para superfícies de aço carbono AISI 1010 e podem ainda ter suas propriedades melhoradas se combinado com agentes de cura.

Palavras-chave: Cardanol, Polibenzoxazina, Aço carbono, Espectroscopia de impedância eletroquímica.

ABSTRACT

Polybenzoxazines are a class of high-performance polymers with applications mainly in the automotive, aerospace, and electronics sectors due to their chemical, thermal, and mechanical properties. Based on their properties and current environmental concerns, different benzoxazine monomers are being synthesized to provide more sustainable alternatives for polymer material development. This study investigated the use of a polymer obtained from benzoxazine resin (CA-c), synthesized from cardanol extracted from cashew nut shell liquid (CNSL), as a coating for anticorrosive protection of AISI 1010 carbon steel. The CA-c resin was characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and differential scanning calorimetry (DSC). The obtained polymer was studied through thermogravimetric analysis (TGA). The polymeric film was prepared with the assistance of an extender, applying three formulations of different types of amines: diethylenetriamine (DETA), para-phenylenediamine (PFDA), and 4,4'-methylenedianiline (MDA), with the benzoxazine resin CA-c on the steel surface, and its adhesion was evaluated using the grid cut method according to the ABNT NBR 11003 standard. Corrosion tests involved immersion in a 3.5% NaCl solution, where the observation of coating degradation was accompanied by open-circuit potential monitoring and electrochemical impedance spectroscopy. The results suggest that coatings synthesized from cardanol have the potential to be applied as corrosion protection coatings for AISI 1010 carbon steel surfaces and may further enhance their properties when combined with curing agents.

Key-words: Cardanol, Polybenzoxazine, Carbon steel, Electrochemical impedance spectroscopy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Composição química do LCC Natural.....	15
Figura 2 - Reação de descarboxilação de Ácido anacárdico.	17
Figura 3 - Principais componentes do LCC técnico.	17
Figura 4- Benzoxazina sintetizada a partir do cardanol e Hexametenotetramina.	19
Figura 5. Espectro FTIR de cardanol (superior) e monômero CA-c (inferior).	27
Figura 6. Curva TGA de revestimentos CA-c (preto), CA-c/10% DETA, CA-c/10% (vermelho), PFDA (azul), CA-c/10% MDA (verde).	28
Figura 7 - Análise DSC dos revestimentos.....	30
Figura 8 - Gráficos de Bode do revestimento poli(CA-c) em diferentes tempos de imersão em solução aquosa de NaCl a 3,5%.	33
Figura 9 - Gráficos de Bode do revestimento poli(CA-c)/10%DETA em diferentes tempos de imersão em solução aquosa de NaCl a 3,5%	33
Figura 10 - Gráficos de Bode do revestimento poli(CA-c)/10%PFDA em diferentes tempos de imersão em solução aquosa de NaCl a 3,5%.	34
Figura 11 - Gráfico de Bode do revestimento poli(CA-c)/10% MDA em diferentes tempos de imersão em solução aquosa de NaCl a 3,5%.	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do LCC Natural e Técnico.....	16
Tabela 2 - Espessura média do revestimento e teor de gel.	23
Tabela 3 - Destacamento na área quadriculada segundo a norma ABNT NBR 11003 pelo Método B.	24
Tabela 4 - Propriedades térmicas de revestimentos obtidas a partir da análise TGA. ..	29
Tabela 5 - Propriedades Térmicas do monômero CA-c obtido da análise DSC.	30
Tabela 6 - Área destacada e classificação conforme norma ABNT NBR 11003.....	31

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1	Líquido da casca da castanha do caju	15
2.2	Benzoxazinas e Polibenzoxazinas	18
2.3	Revestimentos como métodos de inibição da corrosão.....	20
3	OBJETIVOS	21
3.1	Objetivo geral.....	21
3.2	Objetivo específico	21
4	MÉTODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	22
4.1	Materiais.....	22
4.2	Síntese da resina.....	22
4.3	Preparo de superfície.....	22
4.4	Aplicação do revestimento	23
4.5	Caracterização e métodos de teste	23
4.5.1	<i>Espectroscopia de infravermelho transformada de fourier</i>	23
4.5.2	<i>Análises termogravimétricas</i>	24
4.5.3	<i>Calorimetria diferencial exploratória</i>	24
4.5.4	<i>Aderência</i>	24
4.5.5	<i>Espectroscopia de impedância eletroquímica</i>	25
5	RESULTADOS	27
5.1	Espectroscopia de infravermelho transformada de fourier	27
5.2	Análise termogravimétrica	28
5.3	Análise de calorimetria diferencial exploratória	29
5.4	Teste de adesão	31
5.5	Espectroscopia de impedância eletroquímica	32
6	CONCLUSÃO	36

1. INTRODUÇÃO

A corrosão é um fenômeno natural com impacto caro e prejudicial na maioria dos setores críticos da indústria e compreender os custos exatos da corrosão é um desafio interessante para cientistas. Quantificar o tamanho do custo de corrosão também é um passo essencial para aumentar a conscientização sobre a gravidade e a magnitude dos problemas de corrosão e para que dessa forma possam ser estabelecidas para melhorar a capacidade de mitigar os riscos de corrosão (HOU et al., 2017).

O custo mundial da corrosão atingiu cerca de € 1,3 a 1,4 trilhão, ou 3,1 a 3,5% do PIB de um país. Esses valores correspondem apenas aos custos direto (manutenção e substituição) da corrosão e não inclui danos ambientais, desperdício de recursos, perda de produção ou danos pessoais resultantes da corrosão (HAYS., 2015). Estima-se que o custo direto de corrosão nos Estados Unidos da América entre 1999 e 2001, equivale a 3,1% do PIB deste país, cerca de US\$ 276 bilhões e um custo indireto anual causado pela corrosão igual ao custo direto, aumentando o custo anual para US\$ 552 bilhões (KOCH et al., 2002, Pag. 3). Segundo dados de 2017, o custo anual total da corrosão na China foi estimado em 2.127,8 bilhões de RMB, representando 3,34% do PIB (HOU et al., 2017). No Brasil, segundo a “International Zinc Association” (IZA), o número é de 4%, o equivalente a R\$ 236 bilhões em 2015 (ICZ., 2017).

Quando um determinado material é influenciado por ações externas do ambiente, se faz necessário protegê-lo desta ação (ABDEL; MADKOUR., 2018). As técnicas de proteção anticorrosiva, usadas em alguns materiais de extensivo uso industrial, envolvem de maneira geral, a passivação ou a polarização do material, que incluem os revestimentos, os inibidores de corrosão, as técnicas de modificação do meio, a proteção catódica e anódica (FRAUCHES-SANTOS et al., 2014).

Os revestimentos são películas aplicadas sobre a superfície metálica, que dificultam o contato da superfície com o meio corrosivo, objetivando minimizar a degradação da mesma pela ação do meio (NUNES e LOBO., 2014). Podem ainda ser classificados como revestimentos metálicos, revestimentos não metálicos inorgânicos; revestimentos compósitos; revestimentos não metálicos orgânicos (ou tintas) (FRAUCHES-SANTOS et al., 2014).

Aproximadamente 90% de todas as superfícies metálicas são revestidas por tintas, e a multiplicidade dos tipos de pintura, as cores disponíveis, os processos de aplicação e a possibilidade de combinação das tintas com revestimentos metálicos têm aumentado a importância deste tipo de proteção anticorrosiva (VÉRGES., 2005).

Do ponto de vista comercial, as resinas tradicionais utilizadas para o desenvolvimento de materiais poliméricos têm como fonte de matéria-prima os recursos petroquímicos (SINI; BIJWE; VARMA., 2014). Dessa forma, um desafio para os pesquisadores é a busca por alternativas renováveis que levem a produtos com qualidade parecidas ou superiores.

Dentre os revestimentos orgânicos utilizados, pode-se destacar as resinas chamadas benzoxazinas, monômeros que polimerizam quando submetidos a altas temperaturas, formando as polibenzoxazinas, uma classe de polímeros que vem ganhando destaque, com aplicações principalmente nos setores automotivo, aeroespacial e de eletrônicos (MARTOS et al., 2018).

Estes polímeros apresentam vantagens relevantes em comparação com as resinas tradicionais: excelentes propriedades químicas, térmicas e mecânicas; altas temperaturas de transição vítrea; baixa absorção de umidade, além de não produzirem subprodutos no processo de polimerização, caracterizando-se como uma ótima alternativa para o desenvolvimento de materiais poliméricos (DUMAS et al., 2016), (LI et al., 2017), (FROIMOWICZ; ZHANG; ISHIDA., 2016).

As benzoxazinas podem ser preparadas a partir de uma variedade de fenóis e aminas, e a utilização de matérias-primas renováveis tem sido relatada na síntese desses monômeros (PEREIRA., 2019; OLIVEIRA et al., 2018).

Uma limitação na síntese de benzoxazina consiste no elevado tempo de reação, onde normalmente levam horas para obter-se os produtos desejados. A síntese assistida por irradiação de micro-ondas apresenta-se como uma alternativa eficiente para obtenção desses monômeros ao reduzir o tempo de reação de horas a minutos, permitindo que a reação ocorra na ausência de solvente, além da obtenção de produtos com maiores rendimentos, quando comparadas com as reações convencionais de síntese orgânica (OLIVEIRA et al., 2017).

O Líquido da Casca de Castanha-de-Caju (LCC) é uma das fontes naturais mais ricas em compostos fenólicos, considerado um subproduto da indústria do agronegócio do caju (*Anacardium occidentale* L.) e de baixo valor econômico (BUONO et al., 2018).

De acordo com seu processo de obtenção pode apresentar composições químicas diferentes, sendo classificados em dois tipos: natural e técnico. O LCC natural é obtido através do processo de extração por solvente e apresenta ácido anacárdico como componente majoritário, além de cardol, 2-metilcardol e cardanol. No Brasil, a maioria das indústrias de processamento da castanha empregam um processo térmico-mecânico, no qual utiliza-se temperaturas em torno de 180°C e nessas condições o ácido anacárdico sofre reação de descarboxilação convertendo-se a cardanol e produzindo o LCC técnico, o qual apresenta cerca de 85% de cardanol e é considerado um resíduo industrial, uma vez que o beneficiamento das amêndoas é realizado apenas para fins alimentícios (MAZZETTO et al., 2009).

Baseado na busca crescente por fontes renováveis e biodegradáveis e considerando a grande quantidade de LCC produzido no Ceará, que gera um grande volume de cardanol resultante desse processo, é inegável a necessidade de utilizar, de maneira sustentável, o LCC e seus derivados, a fim de agregar valor a esse subproduto (SOARES., 2013).

Neste sentido, diante da necessidade de se obter revestimentos a partir de fontes renováveis e com baixo custo de produção e livre de solvente para aplicação industrial, a proposta deste trabalho será avaliar um revestimento orgânico com potencial anticorrosivo, sintetizado a partir do cardanol proveniente do líquido da casca da castanha-de-caju (LCC) para superfícies de aço carbono.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

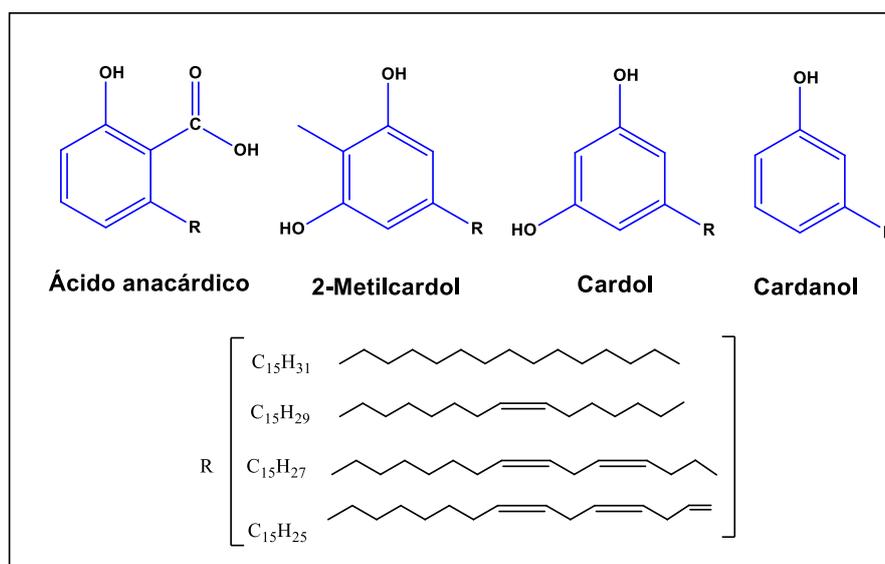
2.1. LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA DO CAJU

O líquido da casca da castanha-de-caju, LCC, encontrado no mesocarpo esponjoso que reveste as amêndoas, caracteriza-se como um óleo de coloração escura, viscoso e cáustico, que compõe cerca de 25% da massa da castanha, e é considerado um subproduto da indústria do caju, de baixo valor agregado (LOMONACO; MELE; MAZZETTO., 2017).

De acordo com os dados do IBGE referente à safra do ano de 2021, foram produzidas no Brasil uma média de 119.579 toneladas de castanha de caju, sendo o nordeste responsável por cerca de 99,32% desta produtividade (SIDRA, 2022). Representando 25% da massa da castanha, e em concordância com os dados apresentados pelo IBGE, é produzido em média 29.894 toneladas de LCC no Brasil ao ano, sendo esse considerado como resíduo agroindustrial.

Baseado no seu processo de obtenção, o LCC pode apresentar composições químicas diferentes, sendo classificado em dois tipos: natural e técnico. O LCC natural (Figura 1) é obtido através de processo de extração por solvente e apresenta ácido anacárdico como componente majoritário, além de cardol, 2-metilcardol e cardanol (PEREREIRA., 2019).

Figura 1- Composição química do LCC Natural.



Fonte: O próprio autor.

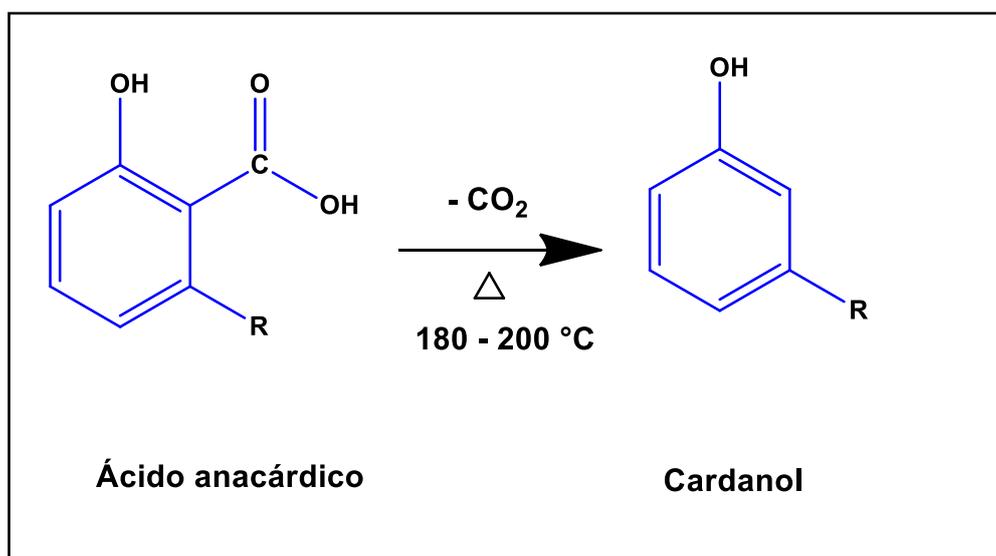
No entanto, grande parte das indústrias de beneficiamento da castanha no Brasil empregam um processo térmico-mecânico, no qual são utilizadas temperaturas em torno de 180 – 200 °C. Nestas condições, o ácido anacárdico presente no “LCC natural” sofre reação de descarboxilação (Figura 2) convertendo-se em cardanol, produzindo o denominado “LCC técnico”, que apresenta como principais constituintes cardanol (80 - 85 %), cardol (15 – 20%) (Figura 3) (MGAYA et al., 2019), constatando dessa forma uma grande diferença na composição de ambos (Tabela 1).

Tabela 1 - Composição química do LCC Natural e Técnico

Componentes Fenólicos	LCC Natural (%)	LCC Técnico (%)
Ácido Anacárdico	71,70 – 82,00	1,09 – 1,75
Cardanol	1,60 – 9,20	67,82 – 94,60
Cardol	13,80 – 20,10	3,80 – 18,86
2-Metilcardol	1,65 – 3,90	1,20 – 4,10
Componentes Minoritários	2,20	3,05 – 3,98
Material Polimérico	----	0,34 – 21,63

Fonte: Mazzetto (2009).

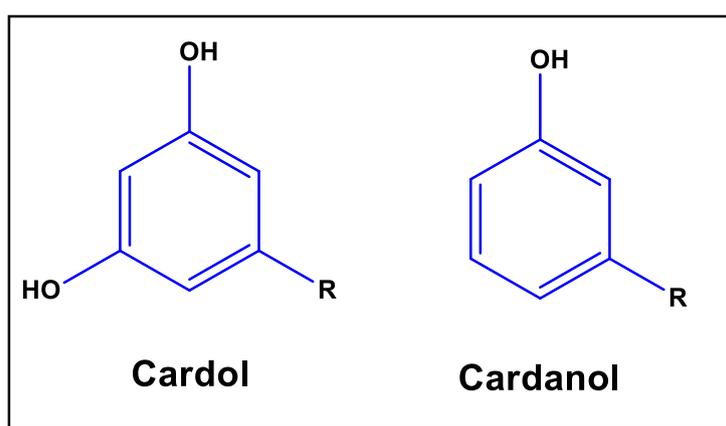
Figura 2 - Reação de descarboxilação de Ácido anacárdico.



Fonte: O próprio autor.

A origem renovável, a não toxicidade e versatilidade de aplicações, tornam o cardanol uma matéria-prima bastante atrativa na síntese de benzoxazinas. Pesquisas recentes têm utilizado esse fenol como substrato para obtenção de novos monômeros, uma vez que a longa cadeia alifática atua como um plastificante interno, conferindo flexibilidade aos polímeros resultantes (ISHIDA; FROIMOWICZ, 2017).

Figura 3. - Principais componentes do LCC técnico.



Fonte: O próprio autor.

Desta forma, o cardanol torna-se um dos mais importantes componentes do LCC, visto que uma vez separado pode ser empregado no setor de química fina,

onde os preços dos produtos finais são elevados: aditivos, surfactantes, fármacos, pesticidas, dentre outros (MAZZETO; LOMONACO; MELE 2009).

Diante da busca crescente por fontes renováveis e biodegradáveis, a grande quantidade de LCC técnico produzida no país, e o elevado percentual de cardanol resultante dos processos industriais, fazem deste produto uma matéria-prima bastante atrativa na síntese de benzoxazina. Além disso, agregar valor a esse subproduto, apresenta-se como uma dupla possibilidade, técnica e estratégica, possibilitando ao Brasil um desenvolvimento sustentável.

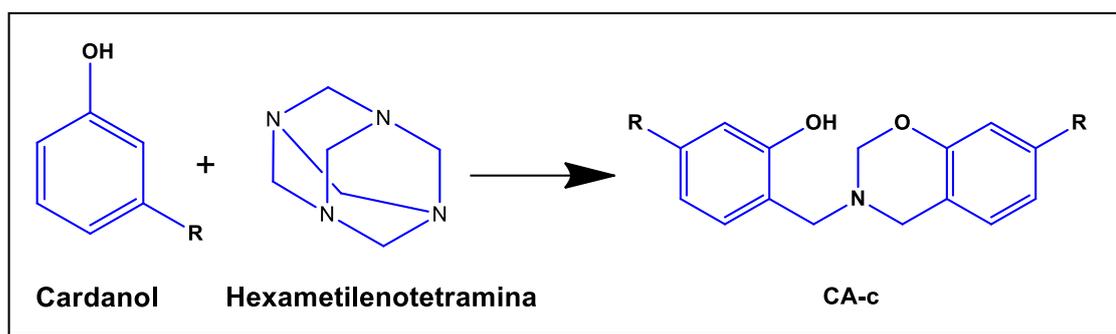
2.2. BENZOXAZINAS E POLIBENZOXAZINAS

Benzoxazinas são moléculas onde um anel oxazina (anel heterocíclico de seis membros com átomo de oxigênio e nitrogênio) está ligado a um anel benzeno. Pela existência de heteroátomo, podem existir várias estruturas de benzoxazinas dependendo da posição destes elementos (Nitrogênio e Oxigênio). Os monômeros de benzoxazinas podem ser facilmente sintetizados pela combinação de um derivado fenólico, formaldeído e uma amina primária (ISHIDA, 2011).

Uma abordagem utilizando cardanol, optou por empregar a amônia como fonte do átomo de nitrogênio para o anel oxazínico, ao invés de utilizar uma amina primária (CALO et al., 2007). Esse método criou uma ponte de metileno entre o átomo de nitrogênio e outra molécula de cardanol, gerando uma estrutura um tanto particular (OLIVEIRA, 2021).

Apesar da inovação, ter aumentado o conteúdo de base biológica do monômero de benzoxazina, a metodologia conta com a utilização de reagentes de manuseio dificultoso e reagentes tóxicos – amônia e formaldeído. Partindo desta problemática relacionada ao uso desses reagentes tóxicos, neste trabalho seguimos o método proposto por Oliveira, (Figura 4) utilizando hexametilenotetramina (HMTA), que é um medicamento oral para o controle de cálculos renais comercializado como urotropina, como fonte de ambas as pontes de metileno e o átomo de nitrogênio do anel oxazínico (OLIVEIRA, 2021).

Figura 4- Benzoxazina sintetizada a partir do cardanol e Hexametilenotetramina.



Fonte: O próprio autor.

As benzoxazinas polimerizam quando submetidas a altas temperaturas, através de uma reação catiônica de abertura do anel oxazínico, formando as polibenzoxazinas, uma classe de polímeros que vem ganhando destaque em virtude de suas excelentes propriedades (MARTOS *et al.*, 2018).

As resinas polibenzoxazinas são resinas fenólicas, termorrígidas, que surgiram nas últimas décadas e são consideradas polímeros de elevado desempenho, com alta resistência a temperatura, estabilidade dimensional, boas propriedades elétricas, elevada temperatura de transição vítrea, baixa absorção de umidade, além de não necessitarem de catalisadores e não gerarem subprodutos durante sua cura, podendo ser armazenadas em condições ambientes (PEREIRA, 2011; UNTEM, 2015; ZHOU *et al.*, 2013a).

A estabilidade do anel oxazínico exige que sejam utilizadas altas temperaturas (em torno de 220°C) para que sejam formadas as polibenzoxazinas. Entretanto, essas condições podem acarretar em algum tipo de degradação do produto final. Nesse sentido, o uso de agentes de cura para reduzir as temperaturas de polimerização tem sido cada vez mais frequente e desejável para aplicações industriais (OZALTIN, 2018; KISKAN; GHOSH; YAGGCI, 2010; TAKEICHI; AGAG, 2006).

As aminas são os agentes de cura comerciais mais utilizados na indústria para revestimento. 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). Diante do exposto, relatamos o uso diferentes formulações de benzoxazina utilizando algumas aminas (DETA, MDA e PFDA) como forma de superar essas barreiras.

2.3. REVESTIMENTOS COMO MÉTODOS DE INIBIÇÃO DA CORROSÃO

Os revestimentos podem ser definidos como o processo de cobrir a superfície de um objeto com uma camada fina ou espessa, que tem por finalidade de proteção ou apelo estético. Existem vários tipos de aplicações, dentre elas destacam-se as 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).

São métodos para o controle da corrosão a utilização de revestimentos baseados na aplicação sobre a superfície a ser protegida de substâncias que formam películas protetoras. Quando aplicados sobre uma superfície metálica, constituem-se fundamentalmente em uma barreira entre o metal e o meio corrosivo (NUNES e LOBO, 2014).

O método mais utilizado para proteção de materiais contra corrosão é por meio da aplicação de revestimentos orgânicos. Essa proteção consiste em materiais complexos que compreendem vários aditivos sólidos funcionais descontínuos, comumente conhecidos como pigmentos, que estão contidos em uma fase polimérica contínua conhecida como aglutinante (MORSCH; LYON; GIBBON, 2017).

Os revestimentos orgânicos são utilizados para fins de proteção de materiais contra os processos de corrosão (em mais de 80% das áreas), devido suas propriedades flexíveis, resistentes a impactos, possuem 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.) (MORSCH; LYON; GIBBON, 2017).

O tempo de atividade anticorrosiva de um revestimento pode ser ampliado quando ele possui pigmentos inibidores, como é o caso das tintas de fundo contendo zarcão, cromato de zinco, dentre outros, os quais conferem um mecanismo de inibição anódica, onde os inibidores reagem com o produto de corrosão formando um filme aderente e bastante insolúvel na área anódica. O filme formado é, quase sempre, um hidróxido do metal, a dosagem deve ser tal que toda a superfície seja passivada (ARAÚJO, 2005).

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho do filme polimérico de benzoxazina (CA-c), produzido a partir do cardanol proveniente do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC), como revestimento protetor de aço carbono AISI contra corrosão e comparar os diferentes tipos de filmes poliméricos combinados com diferentes agentes de cura: Dietilenotriamina (DETA), P-fenilenodiamina (PFDA), Metilenodianilina (MDA).

3.2. OBJETIVO ESPECIFICO

- Sintetizar a resina Benzoxazina CA-c sem uso de solventes através da aplicação da irradiação micro-ondas;
- Caracterizar a resina CA-c e suas diferentes formulações através das técnicas espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);
- Estudar o processo de polimerização da benzoxazina e das diferentes formulações por meio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- Avaliar as propriedades térmicas por TGA;
- Avaliar a aderência da tinta ao substrato com o revestimento benzoxazínico pelo Método B – Corte em Grade (ABNT NBR 11003);
- Analisar e comparar o desempenho anticorrosivo dos diferentes revestimentos no ensaio de imersão em NaCl 3,5%, à temperatura ambiente, usando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica;

4. MÉTODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS

O cardanol foi fornecido pela Satya Chemichals (Índia). Todos os reagentes foram utilizados como recebidos: acetona (Synth), acetato de etila (Synth), para-fenilenodiamina (Sigma), dietilenotriamina (Sigma), metilenodiamina (MDA) (Sigma), hexametilenotetramina (Êxodo), sulfato de sódio anidro (Sigma).

4.2. SÍNTESE DA RESINA

A síntese do revestimento foi realizada seguindo o procedimento geral descrito por Oliveira *et al* (2021) com pequenas modificações.

A síntese orgânica assistida por micro-ondas (MAOS) foi executada em um reator de micro-ondas (modelo Milestone StartSYNTH), operando a 2,45 GHz sob pressão atmosférica. A temperatura foi controlada por sensor infravermelho, enquanto a potência foi limitada a 800 W. Uma mistura de cardanol (CA) (10 g, 0,033 mol) e hexametilenotetramina (HMTA) (1,85 g, 0,013 mol) foi adicionado em um balão de 50 mL, colocado no reator de micro-ondas e ligado a uma coluna de Vigreux. A mistura reacional foi irradiada por 20 min, sob o seguinte programa de temperatura: 160 °C em um período de 5 min e mantida nesta temperatura por mais 15 min. Ao final deste processo, acetato de etila (250 mL) foi adicionado ao frasco e a solução orgânica foi lavada com água destilada (5x 100mL). A fase orgânica foi coletada, seca sob sulfato de sódio anidro e concentrada sob pressão reduzida, resultando em um óleo laranja escuro.

4.3. PREPARO DE SUPERFÍCIE

Como substrato metálico foram utilizadas chapas de aço carbono SAE 1010 com dimensões de 15 cm x 10 cm x 0,3 cm.

As chapas de aço passaram pelo processo de limpeza por jateamento abrasivo com granalha de aço para eliminação de resíduos de óxido. Em seguida, as

amostras foram submetidas a um banho de acetona, em temperatura ambiente, para desengorduramento.

4.4. APLICAÇÃO DO REVESTIMENTO

A aplicação do revestimento foi feita com uso de um Extensor Espiral. A cura do revestimento (sem agente de cura) foi realizada nas seguintes condições: 150°C por 1h, 180°C por 1h, 190°C por 2h. Para revestimentos (com agentes de cura): 150 °C por 1 h, 180 °C por 3 h. Após o processo de cura, as espessuras dos revestimentos foram medidas com o auxílio do medidor de espessura de revestimento PosiTector®6000. Dez medições foram feitas em cada amostra e o valor médio foi considerado como a espessura final. As espessuras medidas são mostradas na tabela 2. O teor de gel da polibenzoxazina e das formulações curadas foram determinados baseado na norma ASTM D2765 (2011) com adaptações de modo a simplificar o processo, sem comprometer os resultados.

Tabela 2 - Espessura média do revestimento e teor de gel.

Revestimento	CDN-HMTA	DETA	MDA	PFDA
Média (µm)	55,2	59,3	64,7	64,1
Desvio Padrão (µm)	4,94	3,65	4,49	5,02
Teor de Gel (%)	93,20	95,23	89,87	98,4

Fonte: O próprio autor.

4.5. CARACTERIZAÇÃO E MÉTODOS DE TESTE

4.5.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

As análises de Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas em um espectrômetro Perkin Elmer (modelo FT-IR/NIR FRONTIER), utilizando acessório ATR (ZnSe) e média aritmética de 32 varreduras.

4.5.2. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento da marca MettlerToledo modelo TGA/SDTA851e. Amostras (5mg) sob fluxo de N₂ (50 mL/min) foram aquecidos a uma taxa de 10°C/min em uma faixa de temperatura de 30 a 800°C.

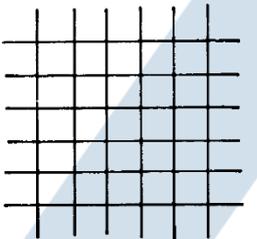
4.5.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA

As análises de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) foram realizadas em um equipamento da marca MettlerToledo modelo DSC/823e. Amostras (5mg) foram aquecidas a uma taxa de 10 °C/min em uma faixa de temperatura de 30 a 400°C sob fuso de 50 ml/min.

4.5.4. ADERÊNCIA

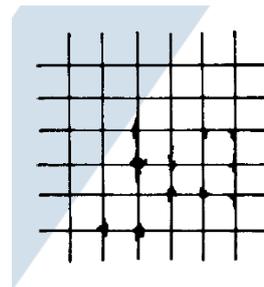
O teste de aderência do revestimento sobre o substrato foi avaliado por meio da norma ABNT NBR 11003 (2009) pelo Método B – Corte em grade, onde foram executados cortes cruzados em ângulo reto, de modo a alcançar o substrato, formando-se grade de 25 quadrados. Para o ensaio, foi removido de maneira uniforme e contínua 10 cm de fita e aplicado sobre a área quadriculada em um dos sentidos dos cortes. Foi examinada a área ensaiada quanto ao destacamento, logo após a remoção da fita adesiva apropriada para o ensaio. Classificou-se a aderência de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3- Destacamento na área quadriculada segundo a norma ABNT NBR 11003 pelo Método B.

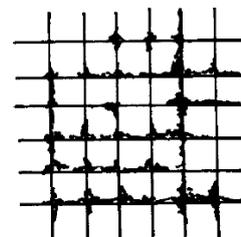
Código	Ilustração
G₀ Nenhuma área da película destacada	

Gr₁

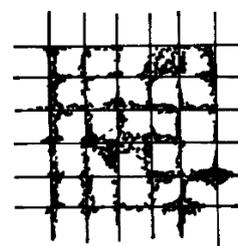
Área da película destacada, cerca de 5 % da área quadriculada

**Gr₂**

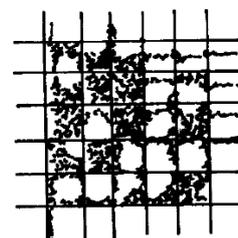
Área da película destacada, cerca de 15 % da área quadriculada

**Gr₃**

Área da película destacada, cerca de 35 % da área quadriculada

**Gr₄**

Área da película destacada, cerca de 65 % da área quadriculada



 FONTE: ABNT NBR 11003 (2009)

4.5.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Os ensaios eletroquímicos foram feitos utilizando uma célula eletroquímica de um compartimento, que pode ser observada na Figura 4, e em meio de NaCl a 3,5%. A célula eletroquímica foi montada utilizando o sistema convencional de três eletrodos, no qual o eletrodo de Ag/AgCl (Prata/Cloreto de prata), o eletrodo de platina e as placas revestidas foram utilizadas como eletrodo de referência, contra eletrodo e eletrodo de trabalho, respectivamente.

Para avaliação da evolução da corrosão, foi utilizada a técnica de espectroscopia impedância eletroquímica, A faixa de frequência utilizada foi de 1×10^5 - 6×10^{-3} Hz com amplitude de 25 mV. A amostra foi imersa na solução e esperou-se

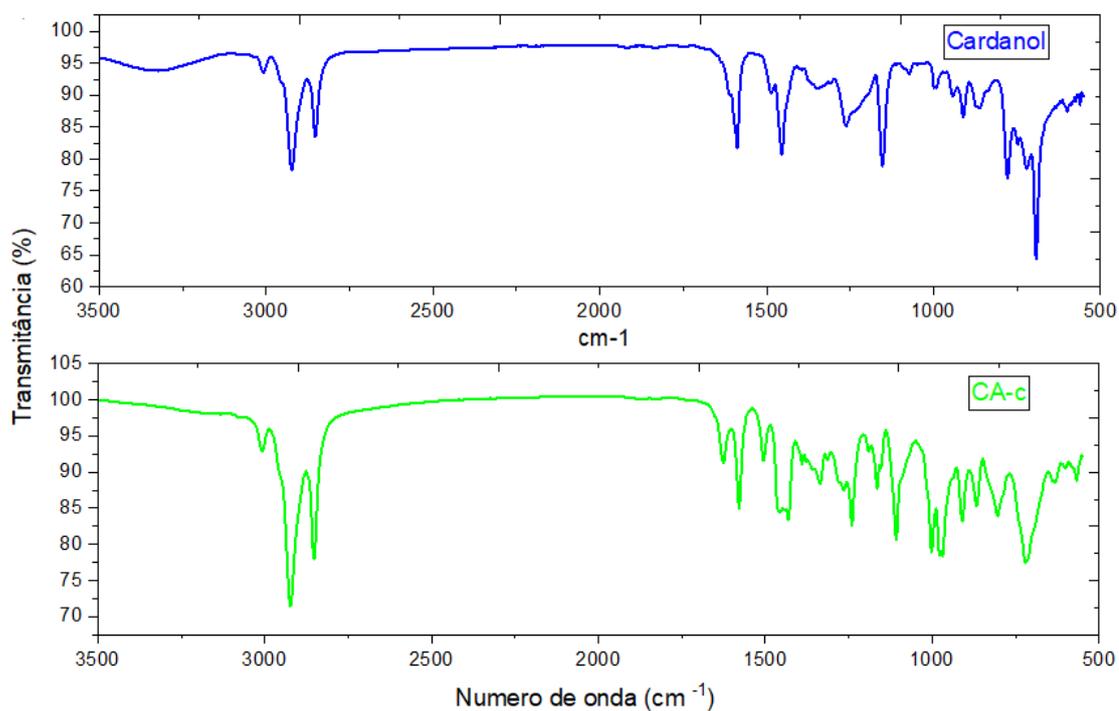
30 minutos para que o potencial fosse estabilizado. Uma vez estabilizado o potencial de circuito aberto, iniciou-se o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica. As medições foram feitas nos seguintes tempos de imersão: 0,5, 24, 168, 336, 720 horas.

5. RESULTADOS

5.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A estrutura química do monômero de benzoxazina à base de cardanol (CA-c) foi confirmada usando FT-IR, conforme ilustrado na figura 5.

Figura 5. Espectro FTIR de cardanol (superior) e monômero CA-c (inferior).



Fonte: O próprio autor.

Na Figura 5 são apresentados os espectros de FT-IR de CA-c, como também do material de partida, cardanol (CA), a fim de avaliar corretamente a modificação das principais ligações químicas e grupos funcionais.

A diferença mais clara observada entre os espectros de CA e CA-c é a drástica redução e alargamento da banda em torno de 3338 cm⁻¹, que está relacionada à presença do grupo fenólico -OH da molécula de cardanol em ponte de metileno.

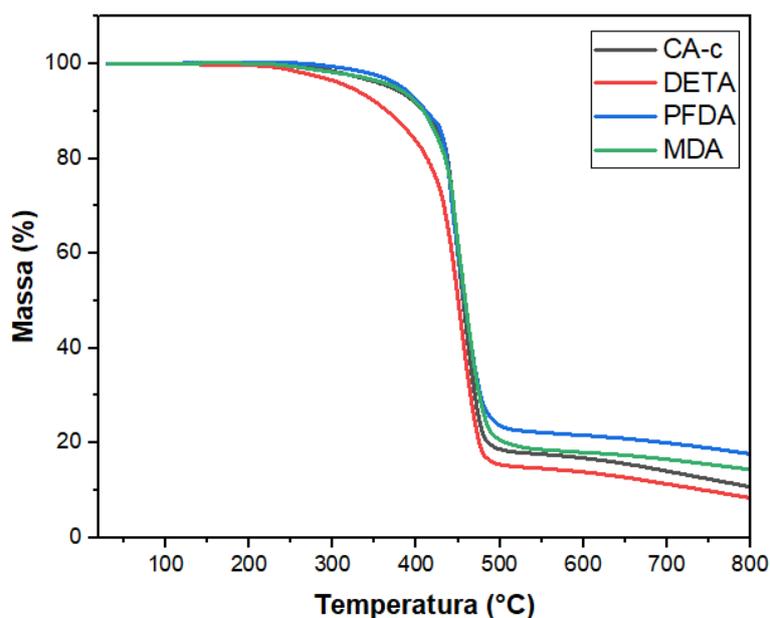
Na região entre 1630 cm⁻¹ a 1440 cm⁻¹, são encontradas as bandas relacionadas ao anel aromático. Mais especificamente, a banda em 1625 cm⁻¹ são modos característicos de um anel benzênico trissubstituído. A banda característica que confirma a presença da porção N-CH₂-O benzoxazina é encontrada em torno de 970 cm⁻¹ (HAN *et al.*, 2017).

Também é importante ressaltar a ausência de bandas atribuídas a grupos carbonila de aldeídos, especificamente grupos formil, que se esperava encontrar como uma banda intensa e nítida em torno de 1670 cm^{-1} , indicando que o protocolo não seguiu a rota tradicional de formilação da reação de Duff (PEREIRA *et al.*, 2019).

5.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise TGA foi realizada para os polímeros curados a fim de investigar a estabilidade térmica dos materiais sob condições atmosféricas inertes (Figura 7). Os resultados da análise são mostrados na Tabela 4.

Figura 6. Curva TGA de revestimentos CA-c (preto), CA-c/10% DETA, CA-c/10% (vermelho), PFDA (azul), CA-c/10% MDA (verde).



Fonte: O próprio autor.

Considerando que as benzoxazinas são utilizadas principalmente para aplicações de alto desempenho, o estudo da estabilidade térmica das polibenzoxazinas é de grande importância para avaliar corretamente o seu potencial.

Os revestimentos avaliados apresentaram curvas com perfis semelhantes compostos por dois estágios de degradação (Figura 7). A primeira etapa da degradação possivelmente ocorre com a decomposição de grupos hidroxila

secundários (gerados durante a cura) com a eliminação de água (desidratação), enquanto a segunda etapa vem da quebra da cadeia alifática (DWORAKOWSKA *et al.*, 2015).

A temperatura inicial de degradação (T_0) e a temperatura de degradação ($T_{50\%}$) para as curvas TG do poli(CA-c) também foram calculadas e são apresentadas na Tabela 4. Quando comparadas com outras polibenzoxazinas clássicas à base de cardanol, poli(CA - a), obtido da anilina, poli (CA-c) apresentou T_0 e $T_{50\%}$ semelhantes, 290 °C e 456 °C, respectivamente.

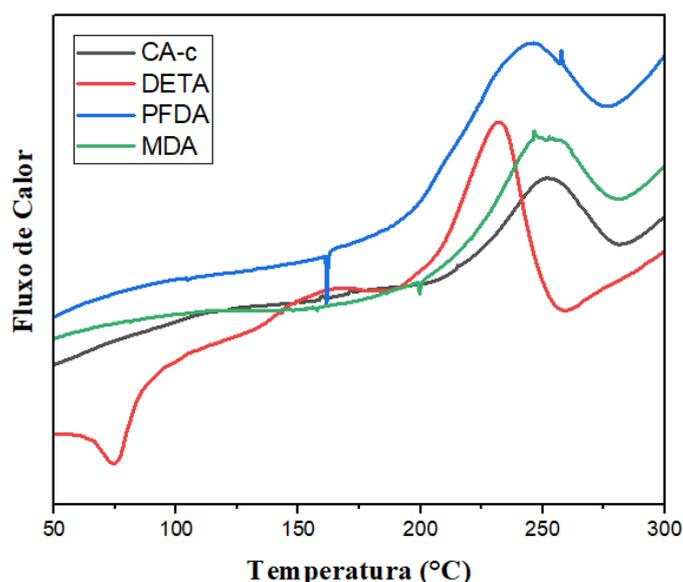
Tabela 4 - Propriedades térmicas de revestimentos obtidas a partir da análise TGA.

Amostra	T_0 (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	Resíduo (%)
Poli-CA-c	290,8	456,0	10,8
Poli-Deta	277,7	449,6	8,4
Poli-Pfda	333,7	457,6	17,6
Poli-Mda	280,2	458,2	14,4

Fonte: O próprio autor.

5.3. ANÁLISE DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA

A fim de avaliar o comportamento térmico e as propriedades de polimerização de CA-c e formulações, DSC foi realizado e o termograma resultante é representado na figura 8. Os dados obtidos de sua avaliação estão resumidos na Tabela 5.

Figura 7 - Análise DSC dos revestimentos

Fonte: O próprio autor.

Tabela 5 - Propriedades Térmicas do monômero CA-c obtido da análise DSC.

Revestimento	Ca-c	DETA	MDA	PFDA
T _o (°C)	221,96	202,09	205,98	188,47
T _{pico} (°C)	253,30	231,01	245,66	245,73

Fonte: O próprio autor.

Nas formulações CA-c/DETA e CA-c/PFDA, dois eventos são observados, enquanto o CA-c/MDA exibe apenas um. O primeiro evento endotérmico foi provavelmente causado pela evaporação do solvente/água presente nas diaminas utilizadas.

Neste termograma, observa-se um evento exotérmico para todas as formulações, com temperatura (T_{pico}) entre 231 e 253 °C. Este evento está relacionado com a abertura do anel de oxazina iniciando a polimerização, através de um mecanismo de polimerização de abertura de anel, com temperatura inicial de polimerização (T_o) de 188 °C para formulações com 10% de parafenilendiamina e 221 °C para monômero de benzoxazina.

Comparado a outros monômeros de benzoxazina à base de cardanol, a temperatura de polimerização do CA-c é muito menor e ao usar agentes de cura foi possível reduzi-la ainda mais, como no caso das formulações de dietilenotriamina e

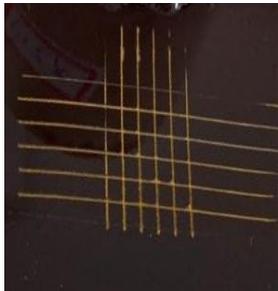
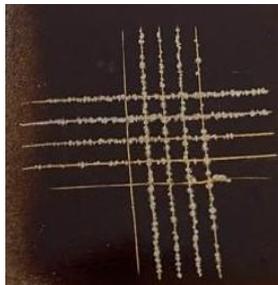
parafenilenodiamina. O clássico monômero derivado da anilina CA-a apresenta um T_o em torno de 230–240 °C e T_p em torno de 260–270 °C (LOCHAB *et al.*,2010; B.S. Rao., 2011). As aminas diminuíram a temperatura de cura do monômero.

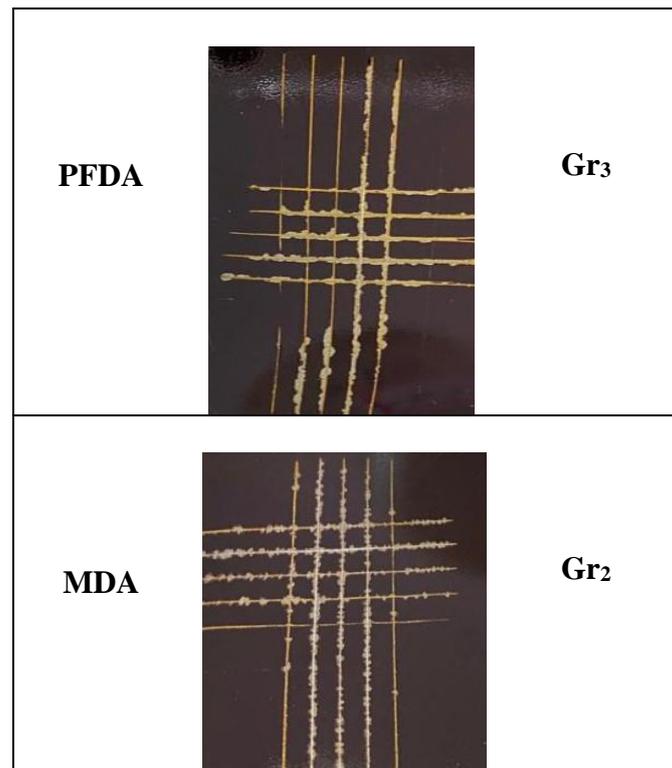
5.4. TESTE DE ADESÃO

A Tabela 6 mostra as fotos da área destacada e a classificação conforme ABNT NBR 11003-09.

As amostras contendo DETA e PFDA apresentaram área de filme destacada em cerca de 35% da área, sendo considerada Gr3. Para as amostras contendo MDA, elas apresentaram uma área de filme destacada de cerca de 15%, sendo considerada Gr2. Para as amostras de poli(CA-c) não houve área destacada, sendo considerada Gr0 pela norma.

Tabela 6 - Área destacada e classificação conforme norma ABNT NBR 11003.

Amostras	Antes do ensaio	Classificação
CDN-HMTA		Gr0
DETA		Gr3

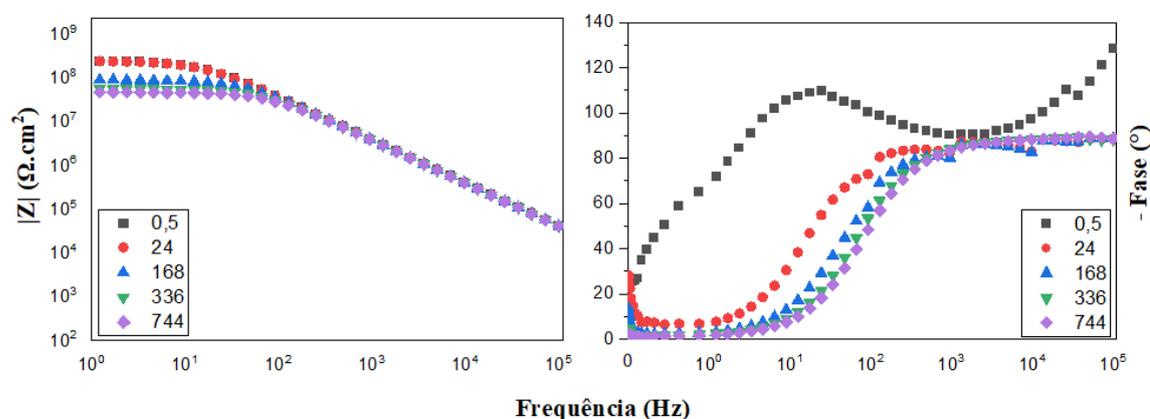


Fonte: O próprio autor.

5.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A Figura 9 mostra os resultados do teste de imersão em solução salina 3,5% por um período de 744 horas em amostras de aço carbono revestidas com polímero CA-c. O revestimento sem agente de cura apresentou módulo de $2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e esse comportamento muda após 24 horas de imersão onde é possível observar o aumento da constante de tempo em baixa frequência, indicando que o eletrólito permeou o revestimento e está em contato com a superfície de aço (SANTANA *et al.*, 2016).

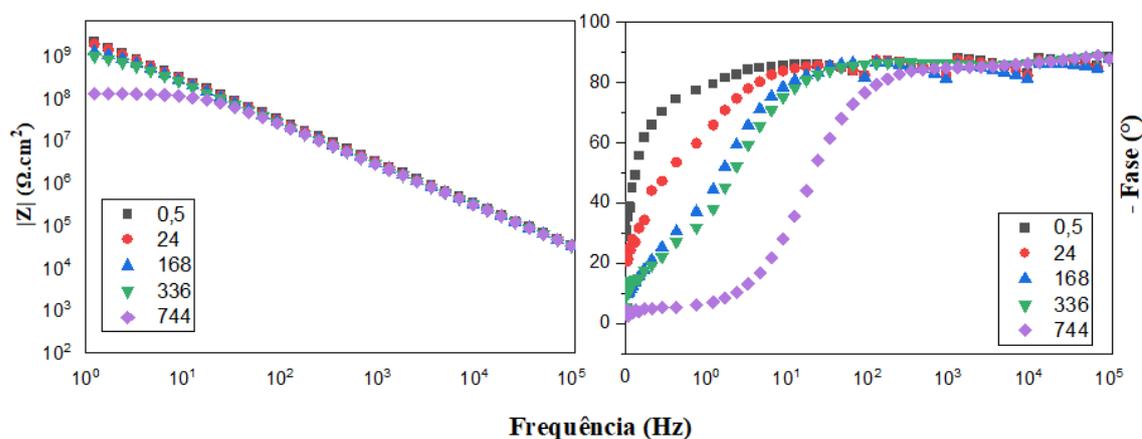
Figura 8 - Gráficos de Bode do revestimento poli(CA-c) em diferentes tempos de imersão em solução aquosa de NaCl a 3,5%.



Fonte: O próprio autor.

A Figura 10 mostra os resultados do teste de imersão em solução salina 3,5% por um período de 744 horas em amostras de aço carbono revestidas com polímero CA-c/10%DETA. O revestimento apresentou módulo inicial de $8 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e este comportamento se mantém até 336 horas de imersão. Após este período, o revestimento apresenta uma queda no valor do módulo e isso pode ser confirmado pelo aparecimento de uma constante de tempo tendendo para baixas frequências, indicando que o eletrólito permeou o revestimento e está em contato com a superfície metálica (SANTANA *et al.*, 2016).

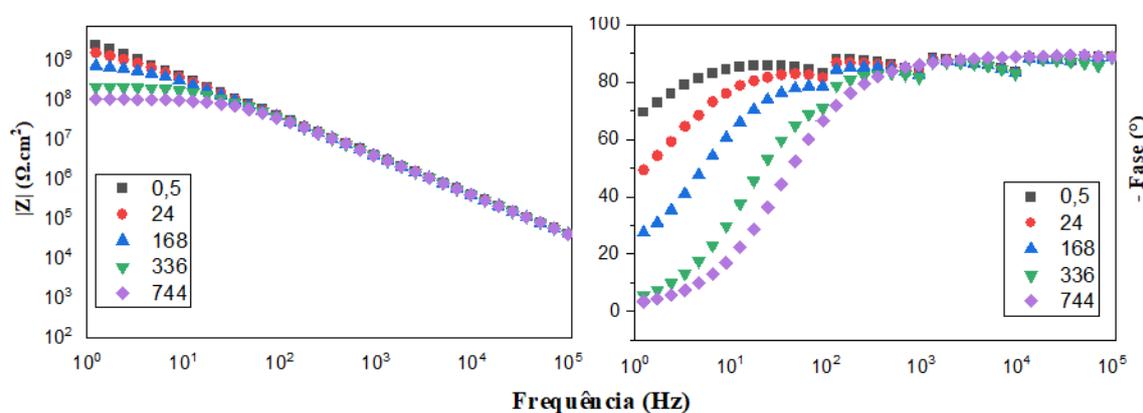
Figura 9 - Gráficos de Bode do revestimento poli(CA-c)/10%DETA em diferentes tempos de imersão em solução aquosa de NaCl a 3,5% .



Fonte: O próprio autor.

A Figura 11 mostra os resultados do teste de imersão em solução salina 3,5% por um período de 744 horas em amostras de aço carbono revestidas com Polímero CA-c/10%PFDA. O revestimento apresentou módulo inicial de $8 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e este comportamento se mantém até 336 horas de imersão. Após este período, observa-se o prolongamento da constante de tempo em baixa frequência onde o revestimento apresenta uma queda no valor do módulo indicando um terceiro processo.

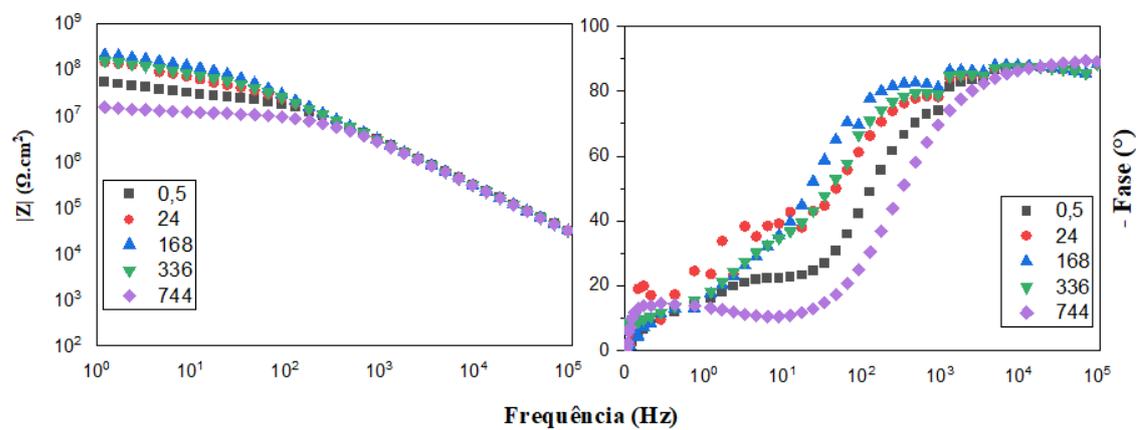
Figura 10 - Gráficos de Bode do revestimento poli(CA-c)/10%PFDA em diferentes tempos de imersão em solução aquosa de NaCl a 3,5%.



Fonte: O próprio autor.

A Figura 12 mostra os resultados do teste de imersão em solução salina 3,5% por um período de 744 horas em amostras de aço carbono revestidas com polímero CA-c/10%MDA com boas propriedades de barreira. Apresentam um módulo de impedância inicial ($|Z|$) da ordem de grandeza de $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, que aumenta após 24 horas de imersão e permanece estável por até 336 horas, seguido de queda nos valores. É possível observar no diagrama de Bode que inicialmente existem duas constantes de tempo, oscilando em baixa frequência e em média frequência, sugerindo a possibilidade da existência de mais processos ocorrendo com constantes de tempo próximas. Este comportamento sugere a propagação do eletrólito através dos produtos de corrosão (POORTEMAN *et al.*, 2016).

Figura 11 - Gráfico de Bode do revestimento poli(CA-c)/10% MDA em diferentes tempos de imersão em solução aquosa de NaCl a 3,5%.



Fonte: O próprio autor.

6. CONCLUSÃO

A utilização de recursos renováveis, como o cardanol é um passo para o desenvolvimento de materiais mais verdes e sustentáveis, além de agregar valor a este subproduto.

Os filmes CA-c/DETA e CA-c/PFDA se destacaram com características aplicáveis ao uso como revestimento, pois, além de apresentarem elevado teor de gel (95% e 98%), também apresentaram boa estabilidade térmica e espessura adequada.

Ao analisar os valores do módulo de impedância, observou-se que as amostras apresentam comportamentos diferentes, enquanto a amostra CA-c/DETA diminui o valor somente após 744 horas, para as amostras CA-c/PFDA apresentam uma diminuição no valor com 336 horas e esperas. Amostras de CA-c/MDA apresentam aumento do módulo após 24 horas e permanecem estáveis até 168 horas, onde segue uma queda no valor, demonstrando que o comportamento inicial pode ser superado pela presença de produtos de corrosão. Nas amostras de CA-c, o revestimento apresenta queda progressiva de valores, demonstrando-se coerente.

Esses resultados sugerem que as aminas além de promoverem uma economia energética diminuindo o tempo de polimerização, foram capazes de estabelecerem valores de resistência à corrosão mais altos se comparados com o material sem agente de cura. Conclui-se, portanto, que estes revestimentos sintetizados a partir do cardanol tem potencial para serem aplicados como revestimento de proteção contra corrosão para superfícies de aço carbono AISI 1010.

7. 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.

ABRACO – Associação Brasileira de Corrosão. **Corrosão e Proteção**, No. 66, jan. 2019.

ARAÚJO, G. M. Segurança na armazenagem, manuseio e transporte de produtos perigosos: gerenciamento de emergência química. **Gerenciamento Verde** Editora, Vol 1. 2005.

B. Lochab, I.K. Varma, J. Bijwe, Thermal behaviour of cardanol-based benzoxazines: Monomers and polymers, **J. Therm. Anal. Calorim.** 102 (2) (2010) 769–774.

B.S. Rao, A. Palanisamy, Monofunctional benzoxazine from cardanol for biocomposite applications, **React. Funct. Polym.** 71 (2) (2011) 148–154.

BUONO, P.; DUVAL, A.; AVÉROUS, LUC.; HABIBI, Y. Clicking Biobased Polyphenols: A Sustainable Platform for Aromatic Polymeric Materials. **ChemSusChem**, [S.l.], v. 11, n. 15, p. 2472-2491, 2018.

CALO E., MAFFEZZOLI A., MELE G., MARTINA F., MAZZETTO S. E., TARZI A., STIFANI C. Synthesis of a novel cardanol-based benzoxazine monomer and environmentally sustainable production of polymers and biocomposites. **Green Chemistry**, London, v. 9, p. 754 – 759, 2007.

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.

DUMAS L., BONNAUD L., OLIVIER M., POORTEMANB M., DUBOISA P. Arbutin-based benzoxazine: en route to an intrinsic water soluble biobased resin. **Green Chemistry**, London, v. 18, P. 4954–4960, 2016.

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.,2

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.

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A. Corrosão e os Agentes Anticorrosivos, **Revista Virtual de Química**, v.6, n. 2, p. 293-309, março-abril 2014.

FROIMOWICZ P., ARZA C. R., HAN L., ISHIDA H. Smart, Sustainable, and Ecofriendly Chemical Design of Fully Bio-Based Thermally Stable Thermosets Based on Benzoxazine Chemistry. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 9, p. 1921 – 1928, 2016.

GENTIL, V.; Corrosão. LTC – **Livros Técnicos e Científicos** Editora: Rio de Janeiro, 2007.

HAYS, G.; **Now is the time** – World Corrosion Organization. Disponível em: <https://corrosion.org/> Acesso em: 08 Mar. 2022.

HOU, B., Li, X., Ma, X. et al. The cost of corrosion in China. **npj Mater Degrad** 1, 4 (2017).

ICZ. Como a galvanização reduz custos e aumenta a durabilidade das estruturas de painéis fotovoltaicos. ICZ – **Instituto de Metais Não Ferrosos**. 2017.

ISHIDA H., AGAG T. **Handbook of benzoxazines Resins**, Elsevier, Amsterdam, 2011.

ISHIDA, H., FROIMOWICZ, P. **Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology**, 2017.

KISKAN, B.; GHOSH, N, G.; YAGCI, Y. Polybenzoxazine-based composite as high-performance materials. **Polym Int**. Society of Chemical Industry, v.60, p 167-177, 2010.

KOCH, G.H. et al. Cost of Corrosion Study Unveiled. **A Supplement to Materials Performance**, Houston, p.2–11, jul. 2002.

L. Han, D. Iguchi, P. Gil, T.R. Heyl, V.M. Sedwick, C.R. Arza, S. Ohashi, D.J. Lacks, H. Ishida, Oxazine Ring-Related Vibrational Modes of Benzoxazine Monomers Using Fully Aromatically Substituted, Deuterated, ¹⁵N Isotope Exchanged, and Oxazine-Ring-Substituted Compounds and Theoretical Calculations, **J. Phys. Chem. A** 121 (33) (2017) 6269–6282.

LI, S.; YANG, C.; LI, C. YAN, S. Synthesis, characterization of new bisphenol-based benzoxazines and the thermal properties of their polymers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S.l.], v. 128, n. 3, p. 1711-1717, 2017.

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**, A. Springer International Publishing, p.19-38, 2017.

MARTOS, A.; SEBASTIÁN, R. M.; MARQUET, J. Studies on the ring-opening polymerization of benzoxazines: Understanding the effect of the substituents. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 108, [s.n.], p. 20-27, 2018.

MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. Oléo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. **Química Nova**, Vol. 32, No. 3, p. 732-741, 2009.

MGAYA, J.; SHOMBE, G. B.; MASIKANE, S. C.; MLOWE, S.; MUBOFU, E. B.; REVAPRASADU, N.; Cashew nut shell: a potential bio-resource for the production of bio-sourced chemicals, materials and fuels. **Green Chemistry**, v. 21, No. 6, p.1186-1201, jan 2019.

MORSCH, S.; LYON, S.; GIBBON, S. R. The degradation mechanism of an epoxy-phenolic can coating. **Progress In Organic Coatings**, v. 102, p.37-43, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.03.019>.

Bennett, L H, Kruger, J, Parker, R L, Passaglia, E, Reimann, C, Ruff, A W, Yakowitz, H, and Berman, E B. **Economic effects of metallic corrosion in the United States**. Part 1. United States: N. p., 1978. Web.

NUNES, L. P.; LOBO, A. C. O. **Pintura industrial na proteção anticorrosiva**. 5. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda, 2014.

OLIVEIRA, J. R.; **Síntese assistida por micro-ondas e caracterização estrutural de novas resinas termorrígidas**. 2018. 67 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Ceará, Ceará.

OLIVEIRA, J. R.; KOTZEBUE, L. R. V.; RIBEIRO, F. W. M.; MOTA, B. C.; ZAMPIERI, D.; MAZZETTO, S. E.; ISHIDA, H.; LOMONACO, D. Microwave-Assisted Solvent-Free Synthesis of Novel Benzoxazines: A Faster and Environmentally Friendly Route to the Development of Bio-Based Thermosetting Resins. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, [S.l.], v. 55, n. 21, p. 3534-3544, 2017.

OLIVEIRA, J.R; FREITAS, D.B; RIBEIRO, J.F; MELE, G; MAZZETTO, S.E; LOMONACO, D. New opportunity for sustainable benzoxazine synthesis: A straight

and convenient one-pot protocol for formaldehyde-free bio-based polymers, **European Polymer Journal**, Volume 156, 2021.

OZALTIN, T. F.; CATAK, S.; KISKAN, B. YAGCI, Y.; AVIYENTE, V. Rationalizing the regioselectivity of cationic ring-opening polymerization of benzoxazines. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 105, [s.n.], p. 61-67, 2018.

PEREIRA, R.S; **Síntese, caracterização e cinética de polimerização de novas benzoxazinas a partir do cardanol**. 64 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós Graduação em Química. Fortaleza, 2019.

POORTEMAN, M.; RENAUD, A.; ESCOBAR, J.; DUMAS, L.; BONNAUD, L.; DUBOIS, P.; OLIVIER, M. G. Thermal curing of para-phenylenediamine benzoxazine for barriercoating applications on 1050 aluminum alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 97, p. 99–109, 2016.

SANTANA, I.; PEPE, A.; SCHREINER, W.; PELLICE, S.; CERÉ, S. Hybrid sol-gel coatings containing clay nanoparticles for corrosion protection of mild steel. **Electrochimica Acta**, v. 203, p. 396–403, 2016.

SIDRA - Sistema IBGE de Recuperação Automática. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/Tabela/6588#resultado> Acesso em: 05 Març. 2022.

SINI, N. K.; BIJWE J.; VARMA, I. K. Renewable Benzoxazine Monomer from Vanillin: Synthesis, Characterization, and Studies on Curing Behavior. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, [S.l.], v. 52, n.1, p. 7–11, 2014.

SHAHID-UL-ISLAM. **Integrating green chemistry and sustainable engineering**. Beverly, MA Hoboken, NJ: Scrivener Publishing Wiley, 2019.

SOARES, R. O. **Reações de substituição eletrofílica no cardanol e derivados hidrogenados. Efeito de impurezas na reatividade de matérias-primas**

renováveis brasileiras. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

TAKEICHI, T.; AGAG, T. High performance polybenzoxazines as novel thermosets. **High Performance Polymers**, v.18, p. 777-797, 2006.

UNTEM, F. O. **Estudo da cinética de degradação da resina benzoxazina e seus compósitos nanoestruturados.** 2015. 86 f. Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais), Faculdade de Engenharia (FEG), Universidade Estadual Paulista (UNESP). Guaratinguetá – SP.

VÉRGES, G. R.; **Estudo do desempenho de sistema de pintura para materiais das redes de distribuição de energia elétrica situadas em regiões litorâneas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Paraná, 2005

ZHOU, C.; LU, X.; XIN, Z.; LIU, J. Corrosion resistance of novel silane-functional polybenzoxazine coating on steel. **Corrosion Science**, v. 70, p.145–151, 2013.a.