



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

**OTÍLIO BRAULIO FREIRE DIÓGENES**

**UTILIZAÇÃO DE LIGNINA ACETILADA NO DESENVOLVIMENTO DE**  
**REVESTIMENTO EPÓXI ANTICORROSIVO**

**FORTALEZA**

**2023**

OTÍLIO BRAULIO FREIRE DIÓGENES

UTILIZAÇÃO DE LIGNINA ACETILADA NO DESENVOLVIMENTO DE  
REVESTIMENTO EPÓXI ANTICORROSIVO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará (UFC), como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de Concentração: Processos de transformação e degradação dos materiais

Orientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

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

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)

---

- D622u Diógenes, Otilio Braulio Freire.  
Utilização de Lignina Acetilada no Desenvolvimento de revestimento Epóxi Anticorrosivo / Otilio Braulio Freire Diógenes. – 2023.  
127 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2023.  
Orientação: Prof. Dr. Walney Silva Araujo.  
Coorientação: Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira.
1. Lignina. 2. Acetilação. 3. Revestimento Epóxi. 4. Alcatrão de Hulha. 5. Impedância Eletroquímica. I. Título.

CDD 620.11

---

OTÍLIO BRAULIO FREIRE DIÓGENES

UTILIZAÇÃO DE LIGNINA ACETILADA NO DESENVOLVIMENTO DE  
REVESTIMENTO EPÓXI ANTICORROSIVO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará (UFC), como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de Concentração: Processos de transformação e degradação dos materiais

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

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Walney Silva Araújo (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Ricardo Emílio F. Quevedo Nogueira  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Mauro Andres Cerra Florez  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Fernando Cotting  
Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

---

Prof. Dr. Francisco de Assis Avelino de Figueredo Sobrinho  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Dedicado à minha família, minha amada esposa e a todos os professores que contribuíram com o meu aprendizado. Não teria chegado aqui sem vocês.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo cuidado, proteção e por ser a razão pela qual eu acredito que podemos ser melhores a cada dia.

Aos meus pais, pelo amor, cuidado e apoio dado desde sempre e ainda mais pelo incentivo à educação.

À minha esposa Raphaella, pelo amor, incentivo, companheirismo e inspiração.

Ao meu orientador Walney Araújo, pelo acolhimento, confiança e orientação ao longo dos últimos sete anos.

Ao meu coorientador Diego Lomonaco, por toda contribuição científica e motivacional ao longo do desenvolvimento deste projeto.

Aos meus colegas Davi Oliveira, Lucas Silva, Ítalo Gomes, Bruno Linhares, Juan Christopher, João Pedro, Maycon e Kássia pela contribuição direta na realização deste trabalho.

Aos meus tios Leila, Alzenir e Uilson, por todo o apoio.

Aos amigos do LPC, pela convivência harmoniosa e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Fernando Cotting, Francisco Avelino, Mauro Florez e Ricardo Emílio, participantes da banca examinadora, pelo tempo e importantes contribuições.

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão da Universidade Federal do Ceará, minha casa acadêmica, pela excelente estrutura que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos da Universidade Federal do Ceará, em nome dos professores Diego Lomonaco e Selma Mazzetto, pela disponibilidade de espaço e recursos para o desenvolvimento dos revestimentos.

Ao Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa, pela realização dos ensaios de ângulo de contato e de tração.

À Companhia Siderúrgica do Pecém, em nome de Natália Lopes, pelo suporte e disponibilidade durante a realização do ensaio de corrosão atmosférica.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Ceará pela excelência em sua equipe de professores e infraestrutura.

Às agencias fomentadoras Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Funcap) pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio e pelo investimento em pesquisas.

“Educação não transforma o mundo. Educação muda as pessoas. Pessoas transformam o mundo.” (Paulo Freire)



## RESUMO

Os revestimentos epóxi de alcatrão de hulha (*do inglês Coal Tar Epoxy coating - CTE*) promovem a proteção eficaz de estruturas de aço sob condições críticas de atmosfera e imersão. No entanto, de acordo com a diretriz internacional, o alcatrão de hulha foi relatado como um composto mutagênico e cancerígeno e seu uso foi proibido em países como os EUA e o Japão, sendo necessária a sua substituição. Este trabalho propõe a utilização de lignina Kraft, um biopolifenol obtido como resíduo da indústria de papel e celulose, para o desenvolvimento de revestimentos epóxi livre de alcatrão de hulha (*coal tar free*). A fim de promover melhor compatibilização com o éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA), a lignina foi submetida ao processo de acetilação realizado em forno micro-ondas. As resinas epóxi-lignina foram obtidas pela incorporação de lignina acetilada na resina DGEBA. Foram preparados três tipos de resina epóxi-lignina: DGEBA/7,5%AKL, DGEBA/15%AKL e DGEBA/30%AKL. A estrutura química das resinas foi avaliada por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Para a preparação dos revestimentos, as resinas foram curadas usando isoforona diamina (IPDA). Os termofixos resultantes foram analisados quanto às suas propriedades químicas, térmicas, mecânicas, anticorrosivas e de bloqueio de radiação ultravioleta usando os revestimentos DGEBA e CTE como referências. As propriedades anticorrosivas dos revestimentos foram avaliadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A aderência dos revestimentos aos substratos metálicos foi avaliada pelo método *pull-off* (ASTM D4541). Para avaliar o desempenho de proteção contra corrosão quando expostos em ambientes corrosivos, os revestimentos foram submetidos aos ensaios acelerados de corrosão e de corrosão atmosférica em ambientes urbano e marinho/industrial. Uma completa absorção da luz ultravioleta nas regiões UV-A e UV-B foi observada nos revestimentos com adição de lignina acetilada. Os resultados do EIE para todos os ensaios realizados mostraram que os revestimentos DGEBA-AKL com 7,5 e 15% de lignina acetilada apresentaram capacidade de proteção contra corrosão comparáveis aos revestimentos comerciais, indicando que a adição da lignina acetilada até 15% não prejudica a propriedade de proteção contra corrosão do revestimento DGEBA comercial.

**Palavras-chave:** lignina; acetilação; revestimentos epóxi; alcatrão de hulha; impedância eletroquímica.

## ABSTRACT

Coal tar epoxy coatings (CTE) provide effective protection of steel structures under critical atmosphere and immersion conditions. However, according to the international guideline, coal tar has been reported as a mutagenic and carcinogenic compound and its use has been prohibited in countries such as the USA and Japan. Aiming to replace the use of CTE coatings, this work proposes the use of Kraft lignin, a bio-polyphenol obtained as waste from the pulp and paper industry, to develop a coal tar free epoxy coating. In order to promote better compatibility with bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA), the lignin was subjected to the acetylation process carried out in a microwave oven. The epoxy-lignin resin was obtained by incorporating acetylated lignin into DGEBA resin. Three types of epoxy-lignin resins were prepared: DGEBA/7.5%AKL, DGEBA/15%AKL, and DGEBA/30%AKL. The chemical structure of the resins was evaluated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). For the preparation of the coatings, the resins were cured using isophorone diamine (IPDA). The resultant thermosets were analyzed regarding their chemical, thermal, mechanical, anticorrosive and UV-blocking properties using the DGEBA/IPDA and CTE coatings as references. The anticorrosive properties of the coatings were evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The adhesion of the coatings to the metallic substrates was evaluated by the pull-off test (ASTM D4541). To evaluate the corrosion protection performance when exposed to corrosive environments, the coatings were subjected to accelerated corrosion and atmospheric corrosion tests in urban and marine/industrial environments. A complete absorption of ultraviolet light in the UV-A and UV-B regions was observed in the coatings with acetylated lignin. The EIS results for all the tests carried out showed that the DGEBA-AKL coatings with 7.5 and 15% of acetylated lignin presented a corrosion protection capacity comparable to commercial coatings, indicating that the addition of lignin up to 15% does not impair the corrosion protection property of commercial DGEBA coating.

**Keywords:** lignin; acetylation; epoxy coatings; coal tar; electrochemical impedance.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Ciclo de produção e degradação do aço carbono.....	22
Figura 02 - Reação de formação da resina epóxi.....	27
Figura 03 - Mecanismo de proteção contra corrosão por barreira.....	28
Figura 04 - Estrutura das unidades formadoras da macromolécula de lignina.....	30
Figura 05 - Representação estrutural da lignina. ....	31
Figura 06 - Substituição dos grupos hidroxila pelos grupos acetil da lignina pelo processo de acetilação. ....	32
Figura 07 - Resultados TGA de 3 revestimentos curados a 204 °C. ....	36
Figura 08 - Diagrama de Bode para o aço carbono revestido com tinta epóxi poliamida contendo fosfato de zinco após sete dias de imersão em solução 3,5% m/v NaCl. ....	39
Figura 09 - Diagrama de Bode para um revestimento acrílico-silicone após 1 dia de imersão em solução 3,5% m/v NaCl. ....	40
Figura 10 - Preparação da superfície e pintura dos substratos metálicos. ....	46
Figura 11 - Célula eletroquímica com três eletrodos.....	48
Figura 12 - Célula de permeação de íons. ....	50
Figura 13 - Ensaios de a) Névoa salina, b) Umidade saturada, c) Intemperismo ultravioleta e d) imersão salina. ....	54
Figura 14 - Amostras revestidas expostas nas Estações de Corrosão Atmosférica.....	54
Figura 15 - Espectros de FTIR de lignina Kraft não modificada (KL) e lignina Kraft acetilada (AKL). ....	56
Figura 16 - Curvas TGA e DTGA da lignina Kraft não modificada (KL) e da lignina Kraft acetilada (AKL). ....	58
Figura 17 - Espectro FTIR do DGEBA, DGEBA/7,5%AKL, DGEBA/15%AKL e DGEBA/30%AKL no modo transmitância. ....	59
Figura 18 - Curvas TGA e DTG para o DGEBA, DGEBA/7,5%AKL, DGEBA/15AKL, DGEBA/30%AKL e CTE.....	60
Figura 19 - Análise DSC para revestimentos DGEBA, DGEBA/7,5%AKL, DGEBA/15%AKL e DGEBA/30%AKL. ....	62
Figura 20 - Espectro de absorção de UV da AKL.....	63
Figura 21 - Espectros UV-Vis de revestimentos DGEBA, DGEBA /7,5%AKL, DGEBA/15%AKL e DGEBA/30%AKL.....	64

Figura 22 - Diagramas de Bode dos revestimentos após 70 dias de imersão em solução 3,5% m/v de NaCl à temperatura ambiente. ....	65
Figura 23 - Resistência à tração pelo ensaio de pull-off dos revestimentos estudados. ....	67
Figura 24 - Tipos de falha após teste de pull-off na amostras antes e após realização do ensaio de imersão em solução 3,5% m/v de NaCl. ....	68
Figura 25 - Espectro FTIR do DGEBA, DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL no modo absorbância. ....	70
Figura 26 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos em ampliações de 200 $\mu\text{m}$ . ....	71
Figura 27 - Possível esquema de polimerização dos revestimentos DGEBA/AKL.....	72
Figura 28 – Imagens de AFM da superfície dos revestimentos DGEBA, DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL.....	72
Figura 29 - Ângulo de contato dos corpos de prova: a) DGEBA; b) DGEBA/7,5%AKL e c) DGEBA/15%AKL.....	73
Figura 30 - Condutividade da água deionizada durante 50 dias de teste de permeação de íons $\text{Na}^+$ e $\text{Cl}^-$ .....	76
Figura 31 - Variação do pH da água deionizada ao longo de 28 dias de teste de permeação de íons $\text{H}^+$ . ....	77
Figura 32 - Micrografias ópticas com aumento de 500x dos revestimentos: a) DGEBA, b) DGEBA/7,5%AKL e c) DGEBA/15%AKL.....	78
Figura 33 - Aspecto visual dos revestimentos após 72 horas de ensaio de resistência a ácidos e bases.....	79
Figura 34 - Curvas de tensão x deformação dos revestimentos estudados.....	80
Figura 35 - Valores médios de $ Z _{f=0,006\text{Hz}}$ ao longo do tempo de ensaio de névoa salina.....	82
Figura 36 - Aspecto visual das amostras revestidas após 42 dias de ensaio de névoa salina...	83
Figura 37 - Tipos de falha após teste de pull-off na amostras após realização do ensaio de névoa salina. ....	83
Figura 38 - Diagrama de Bode dos revestimentos após 42 dias de ensaio de névoa salina. ....	84
Figura 39 - Diagrama de Bode dos revestimentos após 42 dias de ensaio de umidade saturada. ....	85
Figura 40 - Valores médios de $ Z _{f=0,006\text{Hz}}$ ao longo do tempo de ensaio de umidade saturada.	87
Figura 41 - Aspecto visual das amostras revestidas após 42 dias de ensaio de umidade saturada. ....	87

Figura 42 - Tipos de falha após teste de pull-off na amostras após realização do ensaio de umidade saturada. ....	88
Figura 43 - Valores médios de $ Z _{f=0,006\text{Hz}}$ ao longo do tempo de ensaio de intemperismo ultravioleta. ....	88
Figura 44 - Aspecto visual das amostras revestidas após 42 dias de ensaio de intemperismo ultravioleta. ....	90
Figura 45 - Variação do brilho com o tempo de ensaio para as amostras submetidas ao ensaio de intemperismo ultravioleta. ....	90
Figura 46 - Tipos de falha após teste de pull-off na amostras após realização do ensaio de intemperismo ultravioleta. ....	91
Figura 47 - Diagrama de Bode dos revestimentos após 42 dias de ensaio de intemperismo ultravioleta. ....	91
Figura 48 - Modelo de circuito elétrico equivalente usado para simular os dados EIS dos revestimentos. ....	92
Figura 49 - Aspecto visual das amostras revestidas após 24 meses de ensaio de corrosão atmosférica Campus do Pici. ....	95
Figura 50 - Tipos de falha após teste de pull-off na amostras após realização do ensaio de corrosão atmosférica em ambiente urbano. ....	95
Figura 51 - Variação do brilho com o tempo de ensaio para as amostras submetidas ao ensaio de corrosão atmosférica no Campus do Pici. ....	96
Figura 52 - Valores médios de $ Z _{f=0,006\text{Hz}}$ ao longo do tempo de ensaio de corrosão atmosférica Campus do Pici. ....	97
Figura 53 - Diagramas de Bode dos revestimentos após 24 meses de ensaio de corrosão atmosférica Campus do Pici. ....	98
Figura 54 - Diagramas de Bode dos revestimentos após 24 meses de ensaio de corrosão atmosférica (marinha-industrial). ....	99
Figura 55 - Valores médios de $ Z _{f=0,006\text{Hz}}$ ao longo do tempo de ensaio de corrosão atmosférica (marinha-industrial). ....	101
Figura 56 - Aspecto visual das amostras revestidas após 24 meses de ensaio de corrosão atmosférica (marinha-industrial). ....	101
Figura 57 - Tipos de falha após teste de pull-off na amostras após realização do ensaio de corrosão atmosférica em ambiente marinho-industrial. ....	102
Figura 58 - Variação do brilho com o tempo de ensaio para as amostras submetidas ao ensaio de corrosão atmosférica marinho-industrial. ....	102

Figura 59 - Modelo de circuito elétrico equivalente usado para simular os dados EIS dos revestimentos. ....	103
Figura 60 - Mecanismo de proteção contra corrosão dos revestimentos (a) DGEBA e (b) DGEBA-AKL. ....	105

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Descrição da natureza da falha do revestimento segundo a norma ASTM D4541.	37
Tabela 02 - Composição química do aço carbono SAE 1020.	42
Tabela 03 - Reagentes usados na preparação dos revestimentos.	44
Tabela 04 - Espessura média dos filmes livres de revestimento	45
Tabela 05 - Espessura média dos revestimentos	46
Tabela 06 - Dados de TGA para KL e AKL.	58
Tabela 07 - Dados de decomposição térmica dos revestimentos estudados.	61
Tabela 08 - Valores médios de $ Z $ em baixa frequência (0,006 Hz) inicial e após 70 dias de imersão.	66
Tabela 09 - Ângulo de contato, tensão superficial e trabalho de adesão dos revestimentos.	74
Tabela 10- Teor de gel dos revestimentos.	75
Tabela 11 - Permeação de vapor de água dos revestimentos estudados.	75
Tabela 12 – Resultados dos ensaios de tração e dureza.	80
Tabela 13 - Valores médios de $ Z $ em baixa frequência (0,006 Hz) após 42 dias de ensaio de névoa salina.	82
Tabela 14 - Valores médios de $ Z $ em baixa frequência (0,006 Hz) após 42 dias de ensaio de umidade saturada.	86
Tabela 15 - Valores médios de $ Z $ em baixa frequência (0,006 Hz) após 42 dias de ensaio de intemperismo ultravioleta.	89
Tabela 16 - Parâmetros eletroquímicos extraídos do modelo de circuito elétrico equivalente para os ensaios acelerados de corrosão.	93
Tabela 17 - Valores médios de $ Z $ em baixa frequência (0,006 Hz) após 24 meses de exposição à atmosfera Campus do Pici.	98
Tabela 18 - Valores médios de $ Z $ em baixa frequência (0,006 Hz) após 24 meses de exposição à atmosfera marinha industrial.	99
Tabela 19 - Parâmetros eletroquímicos extraídos do modelo de circuito elétrico equivalente para os ensaios acelerados de corrosão.	104

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
AKL	Lignina Kraft Acetilada
ASTM	American Society for Testing and Materials
BPA	Bisfenol A
CPE <sub>1</sub> / CPE <sub>c</sub>	Elemento constante de fase do revestimento
CPE <sub>2</sub>	Elemento constante de fase da dupla camada elétrica na interface entre o revestimento e o substrato metálico
CTE	Coal Tar Epoxy Coating
CY	Teor de cinzas
DBEGA/15%AKL	Revestimento DGEBA com 15% em massa de lignina acetilada
DBEGA/30%AKL	Revestimento DGEBA com 30% em massa de lignina acetilada
DBEGA/7,5%AKL	Revestimento DGEBA com 7,5% em massa de lignina acetilada
DGEBA	Resina éter diglicídico de bisfenol A
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
GC	Teor de gel
IARC	Agência Internacional de Pesquisa do Câncer
IPDA	Isoforona diamina
ISO	International Organization for Standardization
KL	Lignina Kraft
LPC	Laboratório de Pesquisa em Corrosão
LPT	Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos



MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mn	Molecular médio numérico
Mw	Peso molecular médio
PAH	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
R <sub>1</sub> / R <sub>c</sub>	Resistência do revestimento
R <sub>2</sub>	Resistência de transferência de carga
R <sub>s</sub>	Resistência da solução/eletrólito
T <sub>d30%</sub>	Temperatura correspondente a 30% da perda de massa
T <sub>d5%</sub>	Temperatura correspondente a 5% da perda de massa
Tg	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Ácido tetrahidrofurano
Tmax	Temperatura de degradação máxima
Tonset	Temperatura de início de degradação
Ts	Índice estatístico de resistência ao calor
UV-VIS	Espectroscopia de absorção no ultravioleta e no visível
UFC	Universidade Federal do Ceará
W	Impedância de Warburg
WA	Trabalho de adesão
WCA	Ângulo de contato da água
WVT	Transmissão de vapor de água

## LISTA DE SÍMBOLOS

O <sub>2</sub>	Gás oxigênio
°C/min	Graus Célcus por minuto
Cl <sup>-</sup>	Íon cloreto
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
e <sup>-</sup>	elétron
FeOH	Hidróxido de ferro
GU	Unidade de Brilho
H <sup>+</sup>	Íon hidrogênio
H <sub>2</sub> S	sulfeto de hidrogênio
HCl	Ácido clorídrico
Hz	Hertz
kN	Quilo-Newtons
m/v	massa por volume
Me	Metal
mJ	mili-joules
mL/min	mililitros por minuto
MPa	Mega-Pascal
mV	mili-volts
N	Newton
Na <sup>+</sup>	Íon de sódio
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
SO <sub>2</sub>	Dióxido de enxofre
SO <sub>3</sub>	Trióxido de enxofre Dióxido
UV	Ultravioleta
Ω.cm <sup>2</sup>	Ohm por centímetro quadrado

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	20
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	22
2.1.	Corrosão.....	22
2.1.1.	<i>Corrosão do Aço Carbono</i> .....	23
2.2.	Revestimentos Orgânicos .....	25
2.2.1.	<i>Revestimentos Epóxi</i> .....	26
2.2.2.	<i>Revestimento Epóxi com Alcatrão de Hulha</i> .....	29
2.3.	Lignina.....	30
2.4.	Técnicas de Caracterização .....	34
2.4.1.	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier .....	34
2.4.2.	Análise termogravimétrica e Calorimetria exploratória diferencial .....	35
2.4.3.	Testes de permeabilidade .....	36
2.4.4.	Teste de aderência .....	37
2.4.5.	<i>Testes acelerados de corrosão e de corrosão atmosférica</i> .....	37
2.4.6.	<i>Espectroscopia de impedância eletroquímica</i> .....	38
3.	OBJETIVOS .....	41
3.1.	Objetivo Geral .....	41
3.2.	Objetivos Específicos.....	41
4.	MATERIAIS .....	42
4.1.	Revestimentos .....	42
4.2.	Substrato Metálico.....	42
5.	METODOLOGIA.....	43
5.1.	Acetilação da Lignina.....	43
5.2.	Preparação dos Revestimentos .....	44
5.3.	Preparação dos filmes de revestimento livres.....	44
5.4.	Preparação dos substratos metálicos .....	45
5.5.	Aplicação do revestimento ao substrato metálico.....	45
5.6.	Técnicas de Caracterização.....	46
5.6.1.	<i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR</i> .....	46
5.6.2.	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i> .....	46

5.6.3.	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i> .....	47
5.6.4.	<i>Espectroscopia de absorção no ultravioleta e no visível (UV-Vis)</i> .....	47
5.6.5.	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)</i> .....	47
5.6.6.	<i>Ângulo de Contato</i> .....	48
5.6.7.	<i>Teor de Gel</i> .....	49
5.6.8.	<i>Permeabilidade ao vapor de água</i> .....	49
5.6.9.	<i>Permeação de íons</i> .....	50
5.6.10.	<i>Resistência a ácidos e bases</i> .....	51
5.6.11.	<i>Ensaio de Aderência</i> .....	51
5.6.12.	<i>Ensaio de dureza</i> .....	52
5.6.13.	<i>Ensaio de Tração</i> .....	52
5.6.14.	<i>Brilho</i> .....	52
5.6.15.	<i>Ensaio Acelerados de Corrosão</i> .....	52
5.6.16.	<i>Ensaio de Corrosão Atmosférica</i> .....	54
6.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	56
6.1.	<b>Caracterização estrutural por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da Lignina Kraft e Lignina Kraft Acetilada</b> .....	56
6.2.	<b>Caracterização térmica por análise termogravimétrica (TGA) da Lignina Kraft e Lignina Kraft Acetilada</b> .....	57
6.3.	<b>Caracterização estrutural dos revestimentos por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	59
6.4.	<b>Análise Termogravimétrica (TGA)</b> .....	60
6.5.	<b>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</b> .....	62
6.6.	<b>Espectroscopia de absorção no ultravioleta e no visível (UV-Vis)</b> .....	63
6.7.	<b>Imersão em solução salina 3,5% m/v de NaCl acompanhada por EIE</b> .....	65
6.8.	<b>Teste de Aderência</b> .....	67
6.9.	<b>Caracterização estrutural</b> .....	70

6.10.	Ângulo de contato .....	73
6.11.	Teor de gel .....	74
6.12.	Permeação de Vapor de água.....	75
6.13.	Permeação de íons.....	76
6.14.	Resistência a ácidos e bases.....	79
6.15.	Ensaio Mecânicos de Tração e Dureza .....	80
6.16.	Ensaio acelerados de corrosão.....	81
6.16.1.	<i>Névoa salina</i> .....	81
6.16.2.	<i>Umidade Saturada</i> .....	85
6.16.3.	<i>Câmara de intemperismo ultravioleta</i> .....	88
6.16.4.	<i>Circuito elétrico equivalente</i> .....	92
6.17.	Ensaio de corrosão atmosférica .....	94
6.17.1.	<i>Estação de corrosão atmosférica Campus do Pici</i> .....	94
6.17.2.	<i>Estação de corrosão atmosférica marinha industrial</i> .....	99
6.17.3.	<i>Circuito elétrico equivalente</i> .....	102
6.18.	Mecanismo de Proteção contra Corrosão.....	105
7.	CONCLUSÕES.....	107
	REFERÊNCIAS .....	109

## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais metálicos estão sujeitos ao processo de degradação quando expostos a condições atmosféricas. A velocidade do processo corrosivo dos metais depende, dentre outros fatores, da natureza química de cada um deles, das características do óxido formado na superfície metálica, da temperatura e pH do meio corrosivo, entre outros. Dentre os materiais metálicos, o aço carbono, material amplamente utilizado na fabricação de equipamentos industriais, apresenta baixa resistência contra corrosão quando exposto a diferentes atmosferas sem mecanismo de proteção contra corrosão. Muitas estratégias têm sido adotadas com o objetivo de proteger este material contra processos corrosivos desencadeados por fatores ambientais agressivos como umidade, O<sub>2</sub>, íons Cl<sup>-</sup> e outros. Dentre elas, o uso de revestimentos orgânicos se destaca pelo seu efeito de barreira que atua isolando o metal de espécies corrosivas, estendendo sua vida útil (WU *et al.*, 2019).

Nesse contexto, as resinas epóxi atraem atenção especial no desenvolvimento de revestimentos orgânicos anticorrosivos em comparação com outras resinas sintéticas, devido ao seu baixo custo relativo, boa estabilidade dimensional e altas propriedades mecânicas, químicas e adesivas (Aggarwal; Thapliyal; Karade, 2007; Wu *et al.*, 2019). No entanto, dependendo do ambiente, a capacidade anticorrosiva dos revestimentos epóxi enfraquece durante longos períodos de exposição devido à radiação solar, ciclo úmido-seco e alta salinidade (Feng *et al.*, 2020). Portanto, é importante desenvolver estratégias a fim de melhorar a vida útil dos revestimentos epóxi.

O uso de revestimentos epóxi à base de alcatrão de hulha (do inglês *Coal Tar Epoxy coating - CTE*) para proteção contra a corrosão de tubos subterrâneos e estruturas de aço tem sido usado por mais de um século. Essa proteção é possível porque as resinas epóxi com alcatrão de hulha apresentam baixa permeabilidade, alta resistência eletrolítica e boa adesão, mesmo em superfícies que não foram bem preparadas, possibilitando seu uso em ambientes extremamente severos, como o marinho, principalmente em áreas submersas (Jagtap *et al.*, 2014; Yin; Yang; Frank Cheng, 2018). No entanto, a mistura de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos presentes na composição do alcatrão de hulha é bioacumulativa, tóxica ao meio ambiente e possui atividade carcinogênica, o que levou a Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC) a categorizar como Grupo 1 as formulações carcinogêneas contendo mais do que 5% de alcatrão de hulha em estado

bruto (Chiovatto *et al.*, 2021). Esses fatos apontam para uma possível proibição de produtos de pintura à base de alcatrão de hulha.

Diante disso, é necessário encontrar materiais que substituam o alcatrão de hulha para a síntese de revestimentos orgânicos que sejam mais seguros para o meio ambiente e para a saúde humana. Abordagens alternativas, como o uso de betume e resinas de hidrocarbonetos funcionalizados, têm sido propostas (Jagtap *et al.*, 2014). Mas ainda há carência na literatura sobre produtos naturais que possam substituir o alcatrão de hulha. Neste contexto, a lignina se destaca como um composto aromático amplamente disponível que representa uma alternativa potencialmente interessante.

A lignina é um polifenol natural e a maior fonte natural e renovável de compostos aromáticos da Terra (Sadeghifar; Ragauskas, 2022). Sua estrutura fenilpropanóide e o alto teor de diversos grupos funcionais permitem o uso da lignina como neutralizador ou inibidor nos processos de oxidação, por meio das reações estabilizadoras induzidas por radicais de oxigênio e suas respectivas espécies (Cesari; Mutelet; Canabady-Rochelle, 2019).

A lignina, todavia, apresenta um grande número de grupos hidroxilas em sua estrutura. Sendo estes grupos centros de alta polaridade, quando combinados com polímeros apolares, a interação entre a lignina e estes polímeros pode ser dificultada (De Oliveira *et al.*, 2020). Para solucionar esta limitação, os grupos hidroxilas presentes na lignina Kraft utilizada neste trabalho passaram por uma modificação química de acetilação.

Tendo em vista os efeitos indesejáveis do alcatrão de hulha na saúde humana e no meio ambiente, e as características atrativas da lignina como alternativa sustentável aos produtos petroquímicos, este trabalho teve como objetivo desenvolver resinas epóxi pigmentadas com lignina acetilada que apresentem propriedades de bloqueio de radiação ultravioleta e características de proteção contra corrosão comparáveis ou superior às resinas epóxi com alcatrão de hulha.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Corrosão

A degradação de estruturas metálicas pelo processo corrosivo é um problema que atinge diversos setores da sociedade e vem sendo estudada há muito tempo. Aproximadamente 10% da produção anual de metal utilizado em diferentes áreas da indústria e serviço é consumida pelo processo corrosivo (Lazorenko; Kasprzhitskii; Nazdracheva, 2021). Estima-se que cerca de 2,5 trilhões de dólares são gastos anualmente em despesas diretas relacionadas à corrosão e que 30% desse valor poderia ser economizado se medidas de prevenção e controle de corrosão fossem tomadas (Bowman *et al.*, 2016; Hou *et al.*, 2018; Shokri; Sanavi Fard, 2022).

A corrosão pode ser definida como a transformação de um material por meio da sua interação química ou eletroquímica que ocorre geralmente na interface entre o material e o meio corrosivo. Tratando-se de materiais metálicos, normalmente, o processo de corrosão ocorre eletroquimicamente, sendo caracterizado pela ocorrência de uma reação eletroquímica, geralmente em meio aquoso, em que ocorre a transferência de elétrons de uma espécie química para outra. Os processos de corrosão ocorrem de forma espontânea, contínua e com liberação de energia, transformando o material metálico em sua forma termodinâmica mais estável, podendo esta ser um óxido, hidróxido, sulfeto etc. (Panossian, 1993; Deyab, 2020). Logo, a corrosão é uma das etapas do ciclo de transformação dos materiais, como mostra a Figura 01.

Figura 01 - Ciclo de produção e degradação do aço carbono.



Fonte: Próprio autor (2023).

O mecanismo eletroquímico da corrosão apresenta três etapas fundamentais: (i) migração de íons para o eletrólito – processo anódico, (ii) transferência de elétrons da

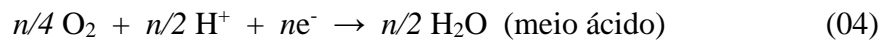
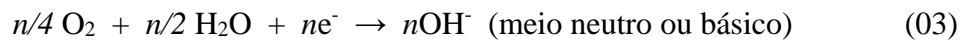
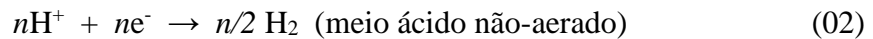


área anódica para a área catódica através de um contato metálico / difusão de cátions e ânions na solução e (iii) recebimento dos elétrons pelos íons ou moléculas na região catódica – processo catódico. As reações anódicas e catódicas mais comuns podem ser representadas pela Equações 01, 02, 03 e 04 (Gentil; Carvalho, 2022; Wolyneq, 2003).

- Reação anódica:



- Reação catódica:



Onde: Me é a espécie metálica e n o número de elétrons envolvidos na semi-reação eletroquímica.

### **2.1.1. Corrosão do Aço Carbono**

O aço carbono, material amplamente utilizado na fabricação de equipamentos industriais, sofre o processo corrosivo quando exposto a diferentes atmosferas sem um mecanismo de proteção contra corrosão. A intensidade do processo corrosivo varia de acordo com a atmosfera em que o material está exposto devido a múltiplos fatores ambientais, como: umidade relativa, temperatura, partículas de sal no ar e tempo de molhamento da superfície metálica (Liu *et al.*, 2019).

Do ponto de vista da engenharia, dois problemas de corrosão eletroquímica ocasionam a deterioração de estruturas de aço carbono: a corrosão atmosférica e a corrosão por imersão em água do mar (Wang, Huajie *et al.*, 2022).

A corrosão atmosférica é um fenômeno de alta complexidade, pois está associada com diversos fatores ambientais que, combinados, atuam como agentes corrosivos dos materiais metálicos (Seechurn; Wharton; Surnam, 2022). Por isso, há cinco tipos de atmosferas corrosivas, que apresentam agressividades diferentes para os materiais metálicos:

- **Rural:** caracterizada pela ausência de contaminantes químicos fortes, podendo apresentar poeira orgânica e inorgânica. Os principais constituintes desta atmosfera são elementos gasosos, como o O<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub>, e a umidade.
- **Urbana:** esta atmosfera é caracterizada pela presença de fumos e sulfatos provenientes da combustão. Quando na presença de alta umidade relativa e condensação, pode estabelecer elevada taxa de corrosão, pois promove uma interação mais intensa dos contaminantes nas estruturas metálicas.
- **Marinha:** carregada com partículas de NaCl trazidas pelos ventos e que, na presença de umidade, se dissociam em íons Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup>, afetando a condutividade do filme de eletrólito sobre o metal, aumentando a solubilidade dos produtos de corrosão e causando a destruição de filmes passivos (Lazorenko; Kasprzhitskii; Nazdracheva, 2021).
- **Industrial:** caracterizado pela elevada deposição de SO<sub>2</sub> resultante da queima de combustível fóssil. Na presença de umidade, o SO<sub>2</sub> reage com a água formando ácido sulfúrico. Este ácido em contato com a superfície metálica, intensifica o processo corrosivo do mesmo (Gentil; Carvalho, 2022).
- **Marinho-industrial:** a presença de íons cloretos e compostos de enxofre (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S e outros) na atmosfera é intensa. Este ambiente é caracterizado pela presença de indústrias em regiões litorâneas.

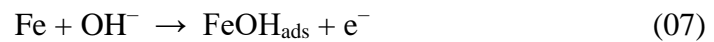
O processo de corrosão atmosférica é principalmente de natureza eletroquímica, sendo o eletrólito a camada de umidade que eventualmente reveste a superfície do metal, podendo esta camada variar de uma espessura monomolecular a um filme de água claramente visível e definido (Casta *et al.*, 2022). A degradação do aço carbono quando exposto à atmosfera é influenciada principalmente pelo tempo em que a camada de umidade permanece na superfície do aço, que depende de variáveis climáticas, como: umidade relativa, variação de temperatura e presença de íons cloreto e de SO<sub>2</sub>.

As reações anódica e catódica predominantes na corrosão atmosférica do aço carbono é a dissolução do ferro e a redução do oxigênio, respectivamente, como apresentadas nas Equações 05 e 06.

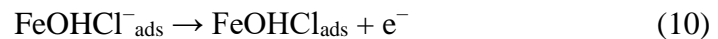
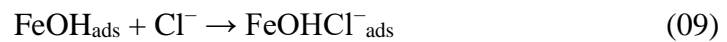




Uma vez que as reações anódica e catódica representadas pelas Equações 05 e 06 ocorrem, haverá a formação e adsorção de espécies FeOH e (FeOH<sub>ads</sub>) na superfície do metal (Eq.07). Em seguida, o FeOH<sub>ads</sub> é transformado em FeOH<sup>+</sup> (Eq.08), sendo a reação limitante da velocidade de reação.



A presença de íons OH<sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup> tornam a atmosfera ainda mais agressiva para o aço carbono, uma vez que ao atingir a película úmida na superfície metálica, as partículas de sal se dissolvem e o hidróxido de ferro adsorvido se transforma no complexo FeOHCl<sub>ads</sub><sup>-</sup> (Eq.09), impulsionando a ocorrência da reação anódica de dissolução do ferro (Eq. 10 e 11).



Por essa razão, regiões marinhas são um dos ambientes mais agressivos para a corrosão do aço carbono. Em estudo sobre a corrosão atmosférica do aço carbono na Colômbia, Castaño et al. (2010), observaram que a região que apresentou maior agressividade ao aço carbono foi a que apresentava íons cloreto como espécie corrosiva predominante. Em estudo mais recente, Seechurn, Wharton e Surnam (2022) concluíram que o baixo nível de íons cloreto e SO<sub>2</sub> na atmosfera de Port Louis nas Ilhas Maurício, combinados com a baixa produção de aerossóis marinhos devido a quietude das águas, apresentaram uma atmosfera menos agressiva para o aço carbono nesta região.

Algumas alternativas para a proteção deste material contra a corrosão já são bem difundidas, sendo uma delas a utilização de revestimentos orgânicos, pois atuam como barreira entre o material metálico e o ambiente corrosivo, promovendo o isolamento deste componente, prevenindo/retardando o processo corrosivo (Kiosidou *et al.*, 2018; Wu *et al.*, 2019).

## 2.2. Revestimentos Orgânicos

A utilização de revestimentos orgânicos é o método mais utilizado para proteção de materiais contra os processos de corrosão. Eles promovem a proteção contra corrosão tanto pela ação de barreira, impedindo o contato direto entre o material metálico e o meio corrosivo, como também podem atuar pela ação de inibidor de corrosão devido a presença de pigmentos no revestimento (Thomas, 2019).

Os revestimentos orgânicos são produtos complexos que consistem em vários componentes sólidos funcionais descontínuos, comumente conhecidos como pigmentos, que estão contidos em uma fase polimérica contínua conhecida como aglutinante (Morsch *et al.*, 2016).

O aglutinante, também chamado de veículo fixo ou não-volátil, tem a função de ligante ou aglomerante das partículas de pigmento, sendo também o responsável direto pela continuidade e formação da película de tinta (Grosso, 2016). Os principais tipos de aglutinantes são compostos pelas resinas pertencentes aos grupos epóxis, fenólicos, vinílicos, acrílicos, poliésteres e organossóis. Dentre as resinas citadas, as resinas epóxi são amplamente utilizadas no desenvolvimento de revestimentos orgânicos anticorrosivos, uma vez que apresentam custo relativamente baixo, boa estabilidade dimensional e elevadas propriedades mecânicas, químicas e adesivas (Aggarwal; Thapliyal; Karade, 2007; Wu *et al.*, 2019).

Os pigmentos são utilizados para conferir características específicas aos revestimentos, como: proteção anticorrosiva, impermeabilidade, opacidade, cor e melhoria das características físicas da película (Grosso, 2016).

Além do aglutinante e dos pigmentos, os solventes e os aditivos são constituintes dos revestimentos orgânicos. O solventes são responsáveis por promover a solubilidade da resina e controlar a sua viscosidade, enquanto os aditivos são compostos utilizados, em pequenas concentrações, para atuar como composto dispersante, antifungo, antinata etc. (Grosso, 2016).

### **2.2.1. Revestimentos Epóxi**

As resinas epóxídicas são caracterizadas como um grupo de materiais oligoméricos que contém um ou mais grupos epóxi por molécula. A maioria dos materiais epóxi são derivados da reação da epícloridrina com outros grupos que contém hidrogênio ativo, como amina, hidroxilas fenólicas, hidroxilas alifáticas e ácido carboxílico, sendo o



Figura 03 - Mecanismo de proteção contra corrosão por barreira.



Fonte: Próprio autor (2023).

A variação de condições ambientais sofrida pelos revestimentos epóxi, como a exposição à radiação ultravioleta, presença de um ciclo úmido-seco na superfície da estrutura revestida e também a alta salinidade, faz com que a capacidade anticorrosiva desses revestimentos diminua com o passar do tempo, devido os mesmos serem permeáveis a substâncias corrosivas (Chopra *et al.*, 2022; Feng *et al.*, 2020). Em vista disso, os estudiosos da área de corrosão buscaram desenvolver revestimentos resistentes a essas dificuldades apresentadas:

- Dagdag *et al.* (2020) desenvolveram um material compósito por meio da união de resina epóxi e dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) para serem usados como revestimentos de proteção contra corrosão de aços carbono. Foi constatado que a eficiência de inibição da corrosão da resina epóxi aumentou com a adição do pigmento TiO<sub>2</sub>, devido o dióxido de titânio promover o bloqueio de microporos superficiais, dificultando assim a difusão ou penetração de espécies corrosivas.
- Yan *et al.* (2021) utilizaram fibra de sabão de lítio composta (CLSF) como aditivo para resinas epóxi e observaram que a resistência à radiação ultravioleta e à corrosão foram maiores nas resinas de continham 1% em massa de CLSF do que para a resina epóxi sem aditivo.
- A utilização de nanopontos de carbono dopados (CNDs) para preenchimento de resinas epóxi foi estudada por Li *et al.* (2021). Foi observado, por meio dos testes de absorção de água e pelos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica utilizando uma solução de NaCl (3,5% m/v) como eletrólito para diferentes tempos de teste (24h,

120h, 240h e 480h), que a adição de CNDs melhorou significativamente o desempenho anticorrosivo do revestimento, visto que a adição de 0,15% em massa de CNDs proporcionou uma menor saturação de absorção de água e um módulo de impedância em baixa frequência mais elevado para o revestimento.

Um material que foi largamente utilizado para modificar resinas poliméricas, como a epóxi, melhorando suas propriedades de barreira contra corrosão foi o alcatrão de hulha. Este composto oferece à resina características de elevada resistência eletrolítica, baixíssima permeabilidade e boa adesão ao substrato metálico, características cruciais para que o revestimento consiga oferecer uma boa proteção contra corrosão (Jagtap *et al.*, 2014).

### **2.2.2. Revestimento Epóxi com Alcatrão de Hulha**

O alcatrão de hulha é um subproduto do processo de coqueificação do carvão mineral e é composto por uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs, do inglês *polycyclic aromatic hydrocarbons*), que são um grupo de produtos químicos orgânicos que apresentam em sua estrutura dois ou mais anéis benzênicos condensados, como o naftaleno e óleo de antraceno (Mahler *et al.*, 2012; Jagtap *et al.*, 2014).

Alguns estudos apontam que a exposição humana aos PAHs está relacionada com o desenvolvimento de problemas de saúde como danos renais e hepáticos, câncer gastrointestinal, pulmonar e de pele (Boffetta, Jourenkova, and Gustavsson, 1997; Yang, Wei *et al.*, 2015). Por apresentar atividade carcinogênica, a Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC) categorizou as formulações contendo mais do que 5% de alcatrão de hulha em estado bruto como carcinogênicas para humanos (Grupo 01), justificando haver evidências suficientes para concluir que estes compostos podem causar câncer em humanos (Ramaswami; Luthy, 1997; Chiovatto *et al.*, 2021).

Outra característica indesejada dos revestimentos epóxi com alcatrão de hulha é que quando a mesma é reticulada com aminas e poliaminas, pode ocorrer a presença de microporos e microfissuras (Zhang, Xiuzhi; Wang; Du, 2005), diminuindo a resistência eletrolítica do revestimento, impedindo que o mesmo possua uma boa resistência à corrosão.

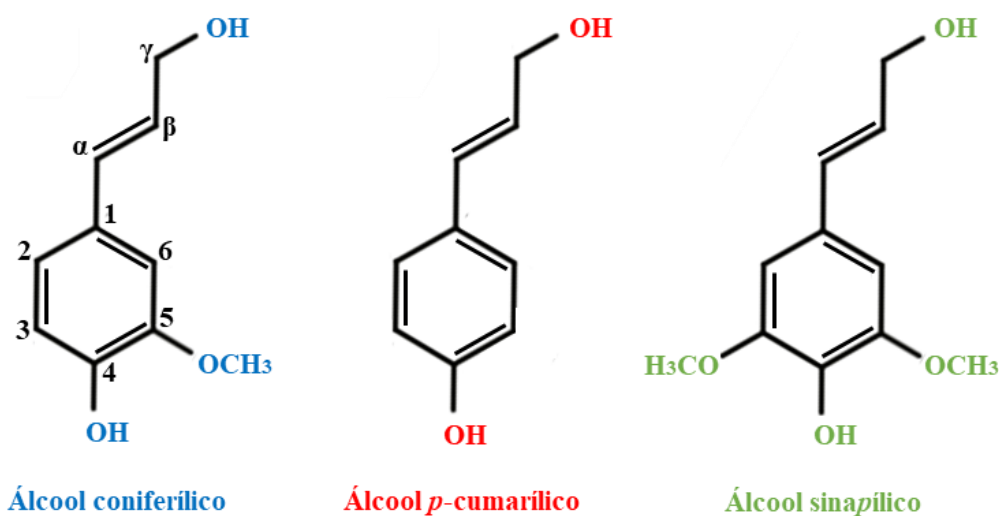
Em vista do exposto, é necessário encontrar alternativas às resinas epóxi com alcatrão de hulha que sejam seguras à saúde e ao meio ambiente. Uma alternativa que vem ganhando notoriedade é a utilização de lignina como pigmento para resinas epóxi.

### 2.3. Lignina

A lignina é um polifenol natural e um dos três principais constituintes da chamada biomassa lignocelulósica, junto com a celulose e a hemicelulose. É o segundo material mais abundante no reino vegetal (depois da celulose) e a maior fonte natural e renovável de compostos aromáticos da Terra (Thielemans *et al.*, 2002).

A lignina é formada por unidades fenilpropanóides dos monolignóis como os álcoois coniferílico, *p*-cumarílico e sinapílico (Figura 04). As ligações entre essas unidades formadoras resultam em uma macromolécula polimérica tridimensional e amorfa, como pode ser observado na Figura 05.

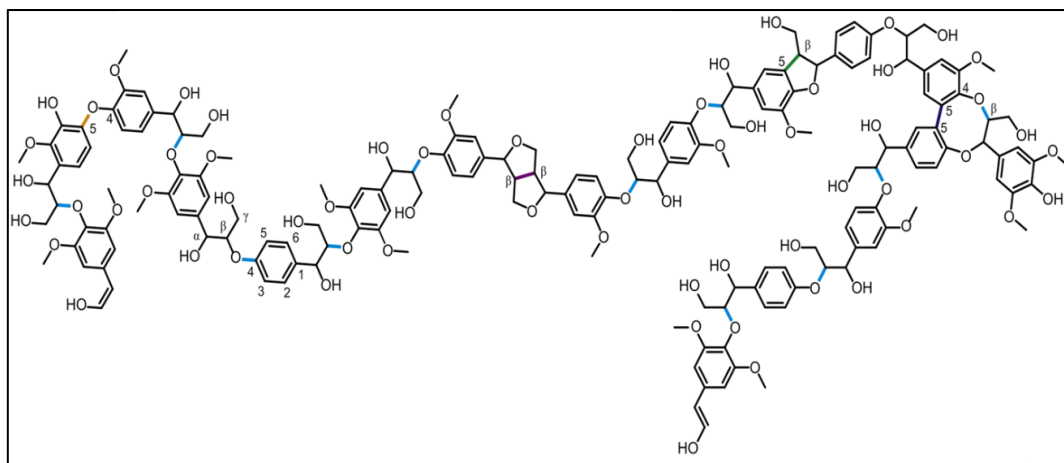
Figura 04 - Estrutura das unidades formadoras da macromolécula de lignina.



Fonte: Próprio autor (2023).



Figura 05 - Representação estrutural da lignina.



Fonte: Bertella e Luterbacher (2020).

A lignina é obtida principalmente como subproduto da conversão da biomassa lignocelulósica em celulose pela indústria de papel e celulose, principalmente, por meio do processo Kraft (Smink, Kersten e Schuur 2020). Este processo, também conhecido como processo sulfato, extrai a lignina da madeira por meio da hidrólise alcalina de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S). Ao final da hidrólise, de maneira simplificada, são obtidos a celulose e um licor negro, que contém a lignina. Este licor negro é então queimado, sendo obtida a lignina Kraft (Lobato-Peralta *et al.*, 2021).

Aproximadamente 70 milhões de toneladas de lignina Kraft são produzidas por ano como subproduto da indústria de papel e celulose, sendo normalmente queimadas em fornos industriais e caldeiras para produção de energia, o que representa uma desvalorização desse material, uma vez que apenas 5% desse rejeito é utilizado para o desenvolvimento de derivados de alto valor agregado (Bajwa *et al.*, 2019) (Akiba; Omori; Gaubeur, 2022).

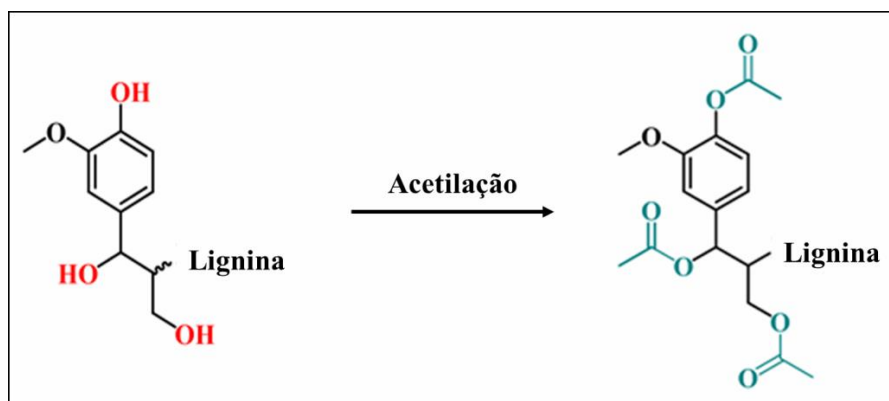
Devido a presença de anéis aromáticos em sua estrutura polimérica, espera-se que a lignina seja uma boa alternativa aos produtos químicos à base de petróleo (Yan, Ru; Liu; *et al.*, 2018). Sua estrutura fenilpropanóide e o alto teor de diversos grupos funcionais (carbonilas, carboxilas, hidroxilas fenólicas e alifáticas) permitem o uso da lignina como neutralizador ou inibidor nos processos de oxidação, por meio das reações estabilizadoras induzidas por radicais de oxigênio e suas respectivas espécies (Hussin *et al.*, 2015).

A lignina também possui notável capacidade de atuar como bloqueador da radiação ultravioleta devido ao grande número de grupos hidroxila fenólicos combinados

com sistemas  $\pi$  conjugados dos anéis aromáticos presentes em sua estrutura, que são capazes de absorver a radiação UV (Marciano *et al.*, 2020) (Avelino; De Oliveira; *et al.*, 2019) (Gordobil *et al.*, 2018) (Yang, Weijun *et al.*, 2018). Esta propriedade pode se tornar especialmente interessante para o uso da lignina como potencial aditivo para resinas epóxi, uma vez que se sabe que as resinas epóxi são suscetíveis à degradação quando expostas à radiação ultravioleta e têm sua durabilidade substancialmente reduzida quando utilizadas em ambientes externos (Nikafshar *et al.*, 2017).

No entanto, devido ao grande número de grupos hidroxila presentes na estrutura da lignina, que são centros de alta polaridade e podem dificultar sua interação com polímeros apolares, a incorporação direta de lignina em matrizes poliméricas pode ser difícil. Nesse sentido, modificações químicas de grupos hidroxilas da lignina têm sido empregadas como estratégias para contornar esse problema, como a esterificação, alquilação e sililação. Dentre as muitas modificações propostas na literatura, a esterificação dos grupos hidroxila, em particular pela reação de acetilação vem sendo realizada há décadas e é uma das modificações químicas mais utilizadas para melhorar a solubilidade deste biopolímero em solventes orgânicos e aumentar a compatibilidade entre a lignina e a matriz polimérica (De Oliveira *et al.*, 2020) (Monteil-Rivera; Paquet, 2015a). O processo de acetilação da lignina consiste na inserção de um grupo funcional acetila ( $\text{COCH}_3$ ), presente no anidrido acético, em substituição aos grupos hidroxila, como demonstrado na Figura 06.

Figura 06 - Substituição dos grupos hidroxila pelos grupos acetil da lignina pelo processo de acetilação.



Fonte: Próprio autor (2023).

Em estudo anterior (Oliveira *et al.*, 2017), nosso grupo de pesquisa demonstrou que filmes de polimetilmetacrilato (PMMA) incorporados com lignina acetilada apresentaram valores de temperatura de degradação inicial ( $T_{\text{onset}}$ ) superiores aos filmes de PMMA incorporados com lignina não modificada, sugerindo que a acetilação contribuiu para um aumento da estabilidade térmica. Além disso, espera-se que a lignina acetilada seja capaz de manter sua capacidade de atuar como bloqueador de radiação ultravioleta, uma vez que os grupos acetil também possuem elétrons  $\pi$  capazes de absorver esta radiação.

A lignina, sob diferentes condições de obtenção e tratamento, vem sendo utilizada por muitos pesquisadores como aditivo de resinas protetoras, objetivando diferentes resultados:

- Harb et al. (2015) incorporaram lignina ao revestimento siloxano-PMMA para promover um aumento na resistência mecânica, estabilidade térmica e hidrofobicidade ao revestimento, mantendo sua elevada proteção contra corrosão. Os resultados do monitoramento da impedância eletroquímica com o tempo mostraram que a adição de 0,10% m/m de lignina ao revestimento promoveu uma barreira de difusão eficiente, com valor de resistência à corrosão na ordem de  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  após exposição prolongada em solução aquosa de NaCl 3,5%.
- Dastpak et al. (2020) utilizaram lignina Kraft para preparar revestimentos anticorrosivos para proteção de aços. Foi estudado o efeito combinado entre o revestimento com lignina e diferentes processos de anodização do aço quanto à adesão entre o revestimento e o substrato e quanto à densidade de corrente de corrosão. Os resultados mostraram que houve aumento da adesão e da capacidade de proteção contra corrosão do aço quando realizada a anodização e o revestimento com lignina.
- Nikafshar et al. (2021) fizeram uso de nanotubos de haloisita (HNT) carregados com lignina como aditivo de resina epóxi para verificar a eficiência na proteção contra radiação ultravioleta. Os resultados obtidos mostraram que a proteção UV máxima dos revestimentos epóxi foi alcançada quando 2% em massa de HNT encapsulado com UVA/HALS (estabilizadores de luz de amina impedida) ou 1% em massa de HNT encapsulado com lignina foram adicionados aos sistemas epóxi.

- Goliszek *et al.* (2023) utilizaram lignina modificada e não modificada como bioaditivo de resinas epóxi para desenvolver revestimentos bloqueadores de radiação ultravioleta. A adição de lignina modificada melhorou as propriedades térmicas, levou a uma topografia superficial mais homogênea dos revestimentos e bloqueou efetivamente a radiação ultravioleta em todo o espectro ultravioleta.

Neste trabalho, lignina acetilada foi utilizada como pigmento de resina epóxi para a produção de três revestimentos com diferentes concentrações de lignina (7,5%, 15% e 30% em massa), definidas de maneira experimental. Os revestimentos foram testados quanto às suas propriedades estruturais, químicas, físicas e mecânicas. Para verificar a resistência à corrosão dos revestimentos desenvolvidos, os mesmos foram testados em diferentes meios corrosivos, de maneira individual, por meio dos ensaios acelerados de corrosão, e também foram testados em condições naturais de corrosão por meio do ensaio de corrosão atmosférica em ambiente urbano e marinho-industrial, sendo este último um ambiente extremamente agressivo.

#### **2.4. Técnicas de Caracterização**

O bom desempenho de um revestimento anticorrosivo está diretamente ligado às suas características químicas, térmicas, mecânicas e eletroquímicas. Para isso algumas técnicas e testes são essenciais na caracterização dos revestimentos orgânicos, como:

- Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier;
- Análise termogravimétrica e Calorimetria exploratória diferencial;
- Testes de permeabilidade;
- Teste de adesão;
- Testes acelerados de corrosão;
- Testes de corrosão atmosférica;
- Espectroscopia de impedância eletroquímica.

##### ***2.4.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier***

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier é uma técnica não destrutível que fornece evidências da presença de grupos funcionais presentes na estrutura de substâncias (Benavente *et al.* 2016).

Para realizar as medidas, a radiação no infravermelho passa através da amostra e é comparada com aquela transmitida na ausência de amostra. O espectrofotômetro registra o resultado na forma de bandas de absorção. As bandas apresentadas nos espectros correspondem a um determinado módulo vibracional de ligação, permitindo a identificação de um grupo funcional na amostra. A região do espectro eletromagnético de maior interesse para essa técnica se encontra entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  (Barbeş, Rădulescu e Stih, 2014).

Neste trabalho a técnica de FTIR foi útil para analisar a eficiência do processo de acetilação da lignina Kraft e para analisar a cura dos revestimentos desenvolvidos.

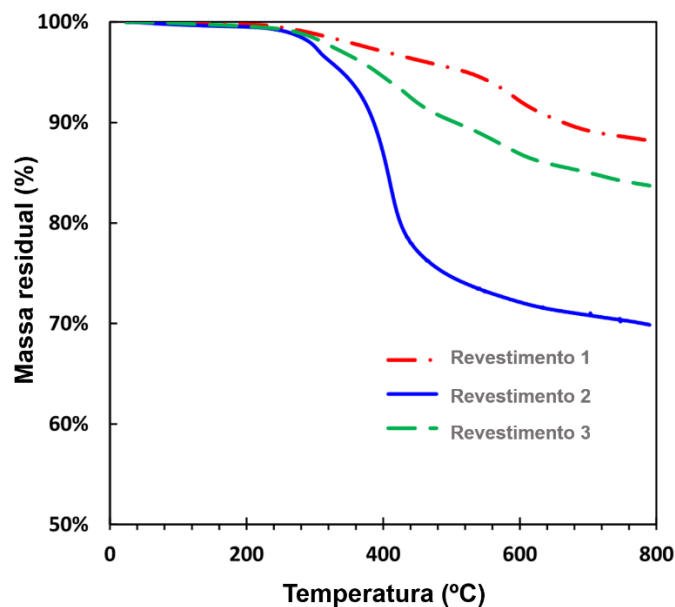
#### ***2.4.2. Análise termogravimétrica e Calorimetria exploratória diferencial***

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica útil para o estudo da cinética de degradação térmica dos revestimentos. Consiste em um processo contínuo que se utiliza da variação da temperatura para observar a variação de massa de uma amostra (Kristanto, Azis e Purwono, 2021).

A partir da curva de TGA é possível identificar a temperatura inicial e final de degradação do material, assim como o número de estágios de degradação que ele sofreu. Em seus estudos sobre o desempenho de proteção contra corrosão em altas temperaturas de revestimentos orgânicos submetidos a tratamentos térmicos, Wiering, Qi e Battocchi (2021) observaram, como mostra a Figura 07, que os três revestimentos estudados apresentaram massa residual elevada ( $R_{800}$ ), sendo este resultado de TGA um indicativo de boa resistência à variação de temperatura dos revestimentos.

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC, *do inglês Differential Scanning Calorimetry*) é uma técnica que avalia a variação do fluxo de calor do material com a mudança de temperatura. Através da análise de DCS é possível determinar informações como cristalização e temperatura de transição vítrea de um revestimento ( $T_g$ ), que é a temperatura na qual a cadeia polimérica passa do estado vítreo para o estado viscoso. Não é desejável que revestimentos orgânicos anticorrosivos operem em temperaturas acima da  $T_g$  porque nessa condição eles se tornam mais susceptíveis à permeação de agentes corrosivos (Wiering, Qi e Battocchi, 2021).

Figura 07 - Resultados TGA de 3 revestimentos curados a 204 °C.



Fonte: Traduzido de Wiering, Qi e Battocchi (2021)

### 2.4.3. Testes de permeabilidade

Uma vez que o revestimento atua como barreira entre o metal e o meio corrosivo, ele deve possuir boas propriedades de contenção à permeação de espécies agressivas ao substrato metálico, como por exemplo os íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{H}^+$  e também a permeação de água (Mills e Jamali, 2017). Todavia, todos os revestimentos orgânicos possuem alguns níveis de permeabilidade e solubilidade aos componentes do meio corrosivo, que podem ser descritos como condutividade iônica, logo não há um isolamento completo entre o substrato metálico e o meio corrosivo (Kandeloos e Attar, 2019).

O transporte iônico através do revestimento se dá pelo processo de difusão e está diretamente relacionado com a resistência à corrosão do revestimento orgânico. Este transporte tem início com a rápida permeação de água no revestimento, seguido da hidrólise e da dissolução de algumas partes do filme polimérico, abrindo caminho para o transporte de íons através do revestimento (Kandeloos e Attar, 2019). Logo, os transportes de água e de íons são processos responsáveis por causarem mudanças nas propriedades mecânicas e elétricas dos revestimentos, influenciando no processo de deterioração do substrato metálico (Margarit-Mattos, 2020).

#### 2.4.4. Teste de aderência

A força de adesão entre o revestimento e o substrato metálico está diretamente relacionada com o desempenho de proteção contra corrosão do revestimento, uma vez que a adesão do revestimento ao substrato metálico inibe a ocorrência das reações eletroquímicas entre as regiões anódicas e catódicas devido a formação de vias de alta resistência entre essas regiões (Dastpak *et al.*, 2020; Kendig; Mills, 2017).

Segundo a norma técnica ISO 4624, as falhas em um teste de aderência pelo método *pull-off* podem ser classificadas como adesivas ou coesivas. As falhas adesivas ocorrem em duas situações: (i) quando o filme é totalmente destacado do substrato metálico ou de uma camada anterior do esquema de pintura e (ii) quando a tinta é parcialmente removida. A falha coesiva ocorre quando a tinta não se desprende do substrato, com uma quebra na própria camada de tinta. Em complemento, a norma ASTM D 4541 classifica as falhas de acordo com a Tabela 01.

Tabela 01 - Descrição da natureza da falha do revestimento segundo a norma ASTM D4541.

Natureza da Falha	Descrição
A	Falha coesiva do substrato
A/B	Falha adesiva entre o substrato e a primeira camada de revestimento (conversão ou orgânico)
B	Falha coesiva do revestimento de conversão
B/C	Falha adesiva entre a camada de tinta e o revestimento de conversão
-/Y	Falha adesiva entre a camada final e o adesivo
Y	Falha coesiva do adesivo/cola
Y/Z	Falha adesiva entre o adesivo e o pino

Fonte: Próprio autor (2023).

#### 2.4.5. Testes acelerados de corrosão e de corrosão atmosférica

Os ensaios acelerados de corrosão são uma forma de caracterização dos materiais por meio da sua exposição a ambientes que simulam atmosferas agressivas, como a industrial e a marinha. Estes ensaios são realizados em câmaras de ensaios acelerados de corrosão de névoa salina, umidade saturada, de SO<sub>2</sub>, de intemperismo ultravioleta, dentre outras. De forma geral, o material que apresentar melhor desempenho durante os ensaios acelerados em comparação a outro material, também terá uma durabilidade real superior. Estes ensaios são vantajosos pois possibilitam uma redução de

tempo e custo em relação ao ensaio de corrosão atmosférica, todavia, os ensaios acelerados de corrosão não reproduzem os efeitos da atmosfera real, visto a presença de inúmeros fatores na mesma. Por isso, a maneira mais confiável de avaliar o desempenho dos revestimentos orgânicos contra a corrosão é o ensaio de corrosão atmosférica (De Azevedo Alvarenga; De Freitas Cunha Lins, 2016; Girão, 2019).

O teste de corrosão atmosférica consiste em expor o material estudado a atmosfera terrestre, sendo essencial para análise do desempenho de revestimentos anticorrosivos na proteção contra corrosão de materiais metálicos em diferentes atmosferas. O teste requer longo tempo de exposição e investimento considerável, pois é necessário uma estrutura específica para a expor os materiais (Mills e Jamali, 2017).

Em seu estudo sobre o desempenho de revestimentos anticorrosivos epóxi-fosfato de zinco com adição de argilas montmorilonitas para proteção de aço-carbono, Girão (2019) observou pelos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica que os ensaios acelerados de corrosão ocasionaram maior degradação aos revestimentos desenvolvidos que o ensaio de corrosão atmosférica. Este fato acontece devido os materiais estarem em exposição contínua ao agente agressivo nas câmaras de ensaio acelerado, diferente do ensaio de corrosão atmosférica.

#### **2.4.6. Espectroscopia de impedância eletroquímica**

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) permite o estudo do comportamento eletroquímico e do processo de degradação de revestimentos orgânicos de maneira não destrutiva, sendo possível avaliar informações como resistência e capacitância do revestimento, resistência a transferência de carga e capacitância da dupla camada elétrica, que são elementos eletroquímicos relacionados ao processo de corrosão do material (Mahdavian; Attar, 2006; Xing *et al.*, 2021).

O método de EIE utiliza um potencial DC fixo acompanhado de uma corrente alternada em baixa perturbação (menor ou igual a 10 mV, podendo ser maior para estudo de revestimentos espessos) sob diferentes frequências (Akbarinezhad, Rezaei E Neshati, 2008).

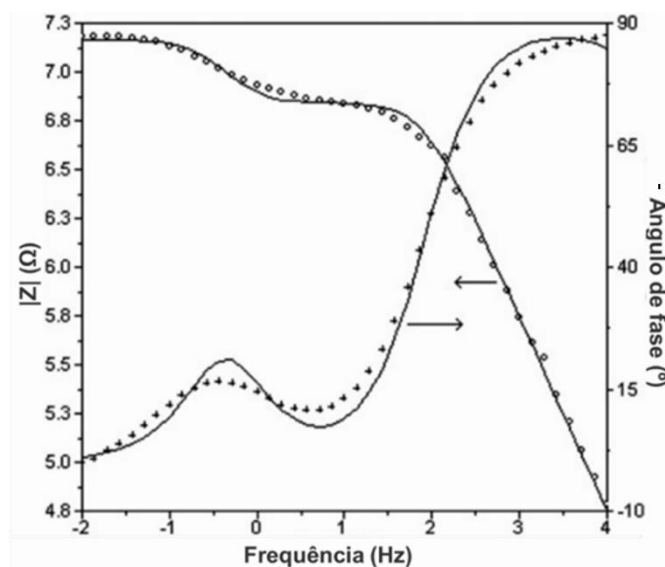
Para a realização deste ensaio, são necessários os seguintes componentes: potenciostato, célula eletroquímica (constituída pelos eletrodos de trabalho, de referência e contra-eletrodo) e um computador. A corrente alternada é aplicada ao eletrodo de trabalho pelo potenciostato e a resposta do eletrodo é captada pelo detector de resposta em frequência que, rapidamente, encaminha os dados para a máquina de processamento,



o computador. Os dados obtidos por EIE são, geralmente, avaliados pela análise dos gráficos de Bode e Nyquist (Akbarinezhad, Rezaei E Neshati, 2008). Neste trabalho, os diagramas de Bode foram utilizados para fazer a avaliação e classificação dos revestimentos sob investigação.

Os gráficos de Bode apresentam o logaritmo do módulo de impedância, medido em Ohms ( $\Omega$ ), e o ângulo de fase, medido em graus ( $^\circ$ ), como funções do logaritmo da frequência, medida em Hertz (Hz). A Figura 08 apresenta um diagrama de Bode de um aço carbono revestido com tinta epóxi poliamida contendo fosfato de zinco.

Figura 08 - Diagrama de Bode para o aço carbono revestido com tinta epóxi poliamida contendo fosfato de zinco após sete dias de imersão em solução 3,5% m/v NaCl.



Fonte: Adaptado de Mahdavian e Attar (2006)

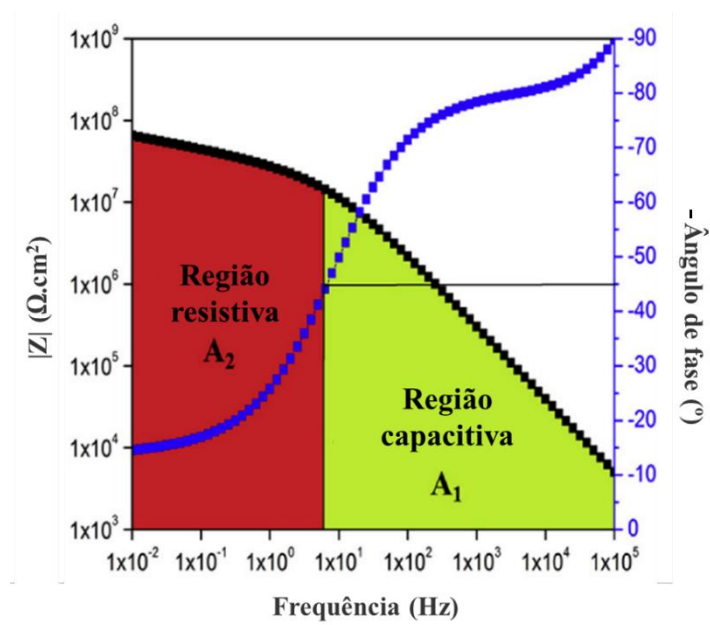
A partir do diagrama de Bode módulo é possível identificar o valor do módulo de impedância na frequência mais baixa, um resultado que pode ser usado como um indicador semiquantitativo do desempenho de barreira do revestimento (Wang, Shan *et al.*, 2019). Valores de módulo de impedância superiores a  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  indicam que o revestimento possui excelente desempenho de resistência à corrosão, quando possui valores de  $|Z|$  entre  $10^6$  e  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , o revestimento é considerado como bom e revestimentos que possuem  $|Z|$  menor do  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  apresentam propriedade de barreira de proteção contra corrosão ruim (Yong *et al.*, 2018).

O diagrama de Bode fase possibilita avaliar o desempenho de proteção de um revestimento por meio da capacitância. Ângulos de fase próximos a  $-90^\circ$  indicam que o revestimento possui um comportamento capacitivo, pois possui altos valores de

resistência, fazendo com que a corrente flua principalmente através do capacitor, enquanto valores de ângulo de fase próximos de 0 indicam o comportamento resistivo do revestimento, fazendo com que a corrente passe pelo resistor, o substrato metálico (Mahdavian; Attar, 2006).

De acordo com Kasaeian et al. (2018), a utilização da frequência do ponto de quebra, quando o ângulo de fase é igual a  $-45^\circ$ , possibilita identificar a transição entre comportamento capacitivo e resistivo de um revestimento, sendo uma maneira mais compreensível de entender as mudanças que ocorrem nos revestimentos quando expostos a diferentes períodos de imersão. Pela análise da Figura 09, é possível identificar essa caracterização.

Figura 09 - Diagrama de Bode para um revestimento acrílico-silicone após 1 dia de imersão em solução 3,5% m/v NaCl.



Fonte: Traduzido de Ammar et al. (2020).

Pela área abaixo da curva do gráfico de Bode (impedância e ângulo de fase em função da frequência), é possível identificar a integridade do revestimento e classificá-lo em:

- Intacto: quando toda a área abaixo da curva é capacitiva;
- Ocorrência de corrosão: a área sob o gráfico de Bode é uma combinação de regiões capacitivas e resistivas;
- Falha de revestimento: apenas regiões resistivas abaixo do gráfico de Bode.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo desenvolver resinas epóxi pigmentadas com lignina acetilada e avaliar suas propriedades de bloqueio à radiação ultravioleta e características de proteção contra corrosão em ambientes severos.

#### 3.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar os filmes de revestimentos livres por meio dos ensaios de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia de absorção no ultravioleta e no visível (UV-Vis);
- Avaliar a eficiência de barreira dos filmes livres contra passagem de íons  $H^+$ ,  $Na^+$  e  $Cl^-$  por meio do ensaio de permeação de íons;
- Avaliar a molhabilidade dos revestimentos por meio do teste de ângulo de contato;
- Avaliar a aderência dos revestimentos ao substrato metálico de aço carbono pelo método *pull-off* de acordo com a norma ASTM D4541;
- Estudar, com o auxílio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, as características de propriedades contra corrosão dos revestimentos quando submetidos aos ensaios acelerados de corrosão - imersão salina, névoa salina, umidade saturada e radiação UV;
- Avaliar o comportamento eletroquímico dos revestimentos após exposição em atmosferas urbana e marinho-industrial.

## 4. MATERIAIS

### 4.1. Revestimentos

- A lignina Kraft (KL) - massa molecular média ponderada  $[M_w] = 1093$  g/mol, massa molecular média numérica  $[M_n] = 656$  g/mol e índice de polidispersividade  $[IP = M_w/ M_n] = 1,67$  - foi fornecida pela Suzano Papel e Celulose;
- Anidrido acético (98%), usado como recebidos do LabSynth (Brasil);
- Acetato de etila, usado como recebidos do LabSynth (Brasil);
- Resina éter diglicídico de bisfenol A (DGEBA), adquirida na Fortcolor Tintas (Brasil);
- Isoforona diamina (IPDA), adquirida na Fortcolor Tintas (Brasil);
- Revestimento epóxi de alcatrão de hulha, adquirido na Fortaleza Fintas (Brasil).

### 4.2. Substrato Metálico

Amostras de aço carbono SAE 1020 com dimensões de 15 cm x 10 cm x 0,3 cm foram utilizadas como substrato metálico. A composição química do aço carbono foi quantificada utilizando um espectrômetro de emissão óptica modelo PDA 7000 do Laboratório de Caracterização de Materias da Universidade Federal do Ceará. O resultado é apresentado na Tabela 02.

Tabela 02 - Composição química do aço carbono SAE 1020.

% Fe	% C	% Mn	% P	% S	% Si
99,291	0,203	0,459	0,014	0,019	0,014

Fonte: Próprio autor (2023).

## 5. METODOLOGIA

A realização do trabalho foi dividida em duas partes:

- **Parte 01:** foram desenvolvidos os revestimentos com adição de lignina acetilada e os mesmos, juntamente com os revestimentos epóxi DGEBA e epóxi de alcatrão de hulha, foram analisados por meio das técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia de absorção no ultravioleta e no visível (UV-Vis), imersão salina associada com a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e adesão pelo método *Pull-off*. Ao final dessas caracterizações foram escolhidos os revestimentos que apresentaram melhores desempenhos para serem analisados por outros ensaios na parte dois.
- **Parte 02:** os revestimentos foram submetidos aos ensaios acelerados de corrosão e de corrosão atmosférica, sendo periodicamente caracterizados pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para analisar o desempenho de proteção contra corrosão dos revestimentos. Foram realizados os ensaios de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia de força atômica, microscopia eletrônica de varredura, ângulo de contato, resistência a vapor de água, resistência à permeação de íons, resistência química, ensaio de dureza e de tração.

A seguir são descritos a preparação dos revestimentos, a técnica de pintura e as técnicas de caracterização dos filmes livres e dos substratos metálicos revestidos.

### 5.1. Acetilação da Lignina

A acetilação da lignina foi realizada no Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos da Universidade Federal do Ceará seguindo o procedimento geral descrito por de Oliveira et al. (2020) com pequenas modificações. Para isso, a lignina Kraft foi dissolvida em anidrido acético em um erlenmeyer equipado com uma barra de agitação. Após a dissolução, a mistura foi colocada no reator de micro-ondas (StartSYNTH) operando a uma potência de 850 W por 25 minutos, dos quais 5 minutos foram para atingir a temperatura de 120 °C e, ao atingir esta temperatura, a mistura permaneceu no reator por 20 minutos. Após aquecimento no micro-ondas, a mistura foi vertida em água (100 mL), agitada durante 1 hora e reservada por aproximadamente 12 horas para a precipitação da lignina. Após este tempo, a mistura foi filtrada e lavada com água destilada até que a água de lavagem atingisse um pH neutro. Em

seguida, a lignina foi levada à estufa na temperatura de 105 °C durante 1 hora para remoção de água residual. Para analisar a eficiência do processo de acetilação, a análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR) foi realizada. Ao final do processo, foi obtida uma lignina solúvel em acetato de etila para ser utilizada na preparação dos revestimentos.

## 5.2. Preparação dos Revestimentos

A Tabela 03 mostra a quantidade de reagentes utilizados para a preparação de 100 gramas de cada um dos revestimentos epóxi. Inicialmente, usando o agitador magnético, a lignina foi dissolvida em acetato de etila. Em seguida, a mistura foi adicionada à resina epóxi DGEBA e concentrada sob pressão reduzida para eliminar parte do solvente.

Tabela 03 - Reagentes usados na preparação dos revestimentos.

Revestimento	Massa de lignina (g)	Massa de DGEBA (g)	Volume de acetato de etila (mL)	Massa de IPDA (g)
DGEBA	0	100	0	20
DGEBA/7,5% AKL	7,5	92,5	37,5	18,5
DGEBA/15% AKL	15	85	75	17
DGEBA/30% AKL	30	70	150	14

Fonte: Próprio autor (2023).

A massa de agente de cura utilizada, a isoforona diamina (IPDA), foi proporcional à massa de resina DGEBA presente no revestimento, em uma proporção de 5:1 (massa de DGEBA : massa de IPDA), conforme especificação do fabricante. Logo, para a cura de 100 gramas de cada um dos revestimentos, a massa de IPDA utilizada foi a apresentada na Tabela 03.

## 5.3. Preparação dos filmes de revestimento livres

A preparação dos filmes livres foi realizada no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da Universidade Federal do Ceará. Para produzir uma unidade de filme livre, cinco gramas de revestimento (resina + catalisador) foram colocados em uma folha fina de polipropileno e, em seguida, o extensor de barra quadrada de 500 µm de espessura foi usado para puxar o revestimento ao longo da folha de polipropileno. Para cada revestimento foram produzidos três filmes livres. Após 168 horas de cura, os filmes foram destacados da lâmina de polipropileno e ficaram prontos para os testes de teor de gel, transmissão de vapor d'água e permeação iônica. As espessuras médias dos filmes livres de revestimento, medidas com o medidor de espessura de revestimento PosiTector®6000, são apresentadas na Tabela 04.

Tabela 04 - Espessura média dos filmes livres de revestimento

<b>Coating</b>	<b>Thickness (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>DGEBA</b>	236,38 $\pm$ 7,85
<b>DGEBA/7,5 % AKL</b>	224,88 $\pm$ 5,54
<b>DGEBA/15 % AKL</b>	227,38 $\pm$ 6,09

Fonte: Próprio autor (2023).

#### **5.4. Preparação dos substratos metálicos**

As chapas de aço carbono SAE 1020 passaram pelo processo de limpeza por jateamento abrasivo com granalha de aço para eliminação de resíduos de óxido até atingir um grau de limpeza SA 2 ½ (Figura 10). Em seguida, as amostras foram submetidas a um banho de acetona para desengraxe.

Após a limpeza das chapas, o perfil de rugosidade das amostras foi medido usando o medidor de rugosidade digital de superfície PosiTector SPG. O valor médio da rugosidade das amostras foi de 22,96  $\mu\text{m} \pm 5,35 \mu\text{m}$ .

O processo de preparação dos substratos metálicos foi realizado no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da Universidade Federal do Ceará.

#### **5.5. Aplicação do revestimento ao substrato metálico**

Para cada ensaio realizado, os revestimentos foram aplicados individualmente em três corpos de prova. A aplicação dos revestimentos foi feita com pincel de 2". Para atingir a espessura desejada de 350  $\mu\text{m}$ , duas aplicações foram necessárias. A cura dos revestimentos foi realizada em temperatura ambiente por 168 horas (7 dias), conforme especificação do fabricante (Figura 10).

Após o processo de cura, a espessura dos revestimentos foi medida com o auxílio do medidor de espessura de revestimento PosiTector®6000. Oito medições foram feitas em cada amostra e o valor médio foi considerado como a espessura final. As espessuras medidas são mostradas na Tabela 05.

Figura 10 - Preparação da superfície e pintura dos substratos metálicos.



Fonte: Próprio autor (2023).

Tabela 05 - Espessura média dos revestimentos

Revestimento	Espessura (µm)	Desvio padrão (µm)	Coefficiente de Variação (%)
DGEBA	335,00	47,13	14,07
DGEBA/7,5% AKL	344,75	34,36	9,97
DGEBA/15% AKL	339,50	48,91	14,41
DGEBA/30% AKL	339,72	41,89	12,33
CTE	312,53	35,42	11,33

Fonte: Próprio autor (2023).

## 5.6. Técnicas de Caracterização

### 5.6.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

A caracterização dos revestimentos pela presença de grupos funcionais foi realizada no Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos da Universidade Federal do Ceará a partir do espectro de FTIR, obtido em espectrofotômetro Perkin Elmer modelo FT-IR/NIR FRONTIER, utilizando um acessório de refletância total atenuada (ATR) com cristal de seleneto de zinco (ZnSe) em modo de transmitância. A faixa dos espectros foi construída usando 32 varreduras entre 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.6.2. Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico dos revestimentos curados foi estudado por Análise Termogravimétrica (TGA, Mettler-Toledo TGA / SDTA851e). Para análise, 5 mg de cada



revestimento foram adicionadas a um cadinho de alumina. As amostras foram submetidas a um programa de aquecimento, no qual a temperatura variou de 30 a 800 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de N<sub>2</sub> com purga de 50 mL/min. O ensaio foi realizado no Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos da Universidade Federal do Ceará.

### **5.6.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

A temperatura de transição vítrea dos revestimentos foi avaliada por meio de análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os termogramas de DSC foram obtidos em um equipamento Mettler-Toledo, modelo DSC 823e. As análises foram conduzidas sob atmosfera de N<sub>2</sub> (fluxo de 50 mL/min), utilizando aproximadamente 5 mg das amostras, as quais foram inicialmente aquecidas a 25 a 60 °C, em seguida resfriadas a 60 a -20 °C e então aquecidas novamente a partir de -20 a 150 °C. A temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) foi definida como o ponto médio da mudança na capacidade calorífica no último ciclo de aquecimento. Todas as análises foram realizadas usando cadinho de platina. O ensaio foi realizado no Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos da Universidade Federal do Ceará.

### **5.6.4. Espectroscopia de absorção no ultravioleta e no visível (UV-Vis)**

As propriedades ópticas dos revestimentos foram investigadas utilizando o espectrofotômetro Cary 60 (Agilent Technologies) na faixa de 200 a 700 nm com resolução espectral de 0,5 nm. A avaliação da capacidade de proteção UV dos revestimentos epóxi-lignina foi determinada utilizando sua transmitância nas faixas de 280 a 320 nm (UV-B) e de 320 a 380 nm (UV-A). O Espectro de absorção UV foi obtido usando uma solução de lignina (5 mg mL<sup>-1</sup> em DMSO) analisada em uma faixa de comprimento de onda de 400 a 250 nm com resolução espectral de 0,1 nm. O ensaio foi realizado no Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos da Universidade Federal do Ceará.

### **5.6.5. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)**

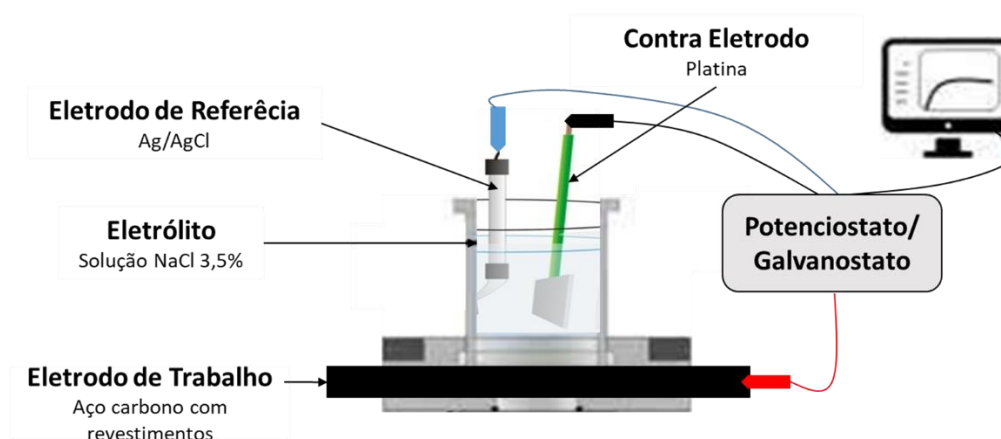
A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi utilizada para avaliar o desempenho da proteção contra corrosão dos eletrodos de trabalho após submetidos aos seguintes ensaios: imersão em solução de NaCl a 3,5% (m/v) à temperatura ambiente monitorada com o tempo, névoa salina, umidade saturada, câmara de intemperismo ultravioleta e ensaio de corrosão atmosférica. Os testes foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da Universidade Federal do Ceará em um potenciostato/galvanostato da marca

Autolab modelo PGSTAT302N e a leitura dos testes no software NOVA 2.1. Substratos metálicos revestidos com verniz comercial (DGEBA) e com revestimento de alcatrão de hulha (CTE) foram usados como amostras de controle para fins comparativos. As medições de EIE foram realizadas em três amostras de cada revestimento com base no potencial de circuito aberto após 0,5h de imersão em solução de NaCl 3,5% m/v.

Uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos foi usada nas medições (Figura 11):

- I. Eletrodo de trabalho: substrato metálico de aço carbono revestido com os revestimentos DGEBA, DGEBA/7,5%AKL, DGEBA/15%AKL, DGEBA/30%AKL e CTE;
- II. Eletrodo de referência: Ag(s)/AgCl (s)/Cl<sup>-</sup> (saturado);
- III. Contra-eletrodo: rede de platina.

Figura 11 - Célula eletroquímica com três eletrodos



Fonte: próprio autor (2023).

O eletrólito utilizado foi a solução de NaCl 3,5% m/v à temperatura ambiente. A área dos eletrodos de trabalho em contato com o eletrólito foi delimitada pela área da célula de acrílico que compõe a célula eletroquímica, que é de 21,2 cm<sup>2</sup>. Uma perturbação de potencial senoidal de 15 mV foi aplicada na faixa de frequência de 10<sup>5</sup> Hz - 6x10<sup>-3</sup> Hz.

### 5.6.6. Ângulo de Contato

O ângulo de contato com a água (WCA) dos revestimentos foi determinado usando um instrumento de WCA (GBX Instrumentation Scientification). Todas as medições foram feitas em triplicata para cada revestimento. As imagens foram gravadas com uma câmera

(Nikon PixeLINK) acoplada ao equipamento WCA por curtos períodos. O ensaio foi realizado no Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa.

### 5.6.7. Teor de Gel

O teor de gel (GC, do inglês *gel content*) dos revestimentos curados foi determinado por análise gravimétrica segundo a norma ASTM D2765 com algumas modificações. O ensaio foi realizado no Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos da Universidade Federal do Ceará. Para as análises, três amostras de cada revestimento foram testadas e o teor de gel foi calculado de acordo com a Equação 12:

$$GC(\%) = \frac{W_f}{W_i} \times 100 \quad (12)$$

Onde  $W_i$  é a massa dos filmes curados antes da realização do ensaio e  $W_f$  é a massa dos filmes curados após o ensaio. O ensaio consistiu em imergir os filmes livres de revestimento, com massa inicial  $W_i$ , em 3 mL do solvente tetrahidrofurano (THF) durante 24 horas para extrair os componentes solúveis dos revestimentos. Após o tempo de imersão os filmes foram levados à estufa na temperatura de 100 °C durante 1 hora para eliminar o solvente residual. Após a secagem, os filmes foram pesados para se obter o valor de  $W_f$ . O procedimento de secagem e pesagem foi repetido até que os filmes apresentassem massa estável.

### 5.6.8. Permeabilidade ao vapor de água

O ensaio de permeabilidade ao vapor de água foi realizado no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da Universidade Federal do Ceará seguindo a norma técnica ASTM E 96. Para a realização deste ensaio foram utilizadas três amostras de cada revestimento. As células de permeabilidade foram preenchidas com 50 mL de água deionizada e foram tampadas com filmes de cada revestimento e colocadas em dessecadores contendo sílica-gel. A cada 24 horas, durante 30 dias, as células foram pesadas em balança analítica. O cálculo da transmissão de vapor de água (do inglês *water vapor transmission* – *WVT*) pelo revestimento foi realizado segundo a Equação 13:

$$WVT = \frac{G}{tA} \quad (13)$$

Onde  $G$  é a variação de massa expressa em gramas,  $t$  o tempo de ensaio em horas e  $A$  a área de teste expressa em  $m^2$ .

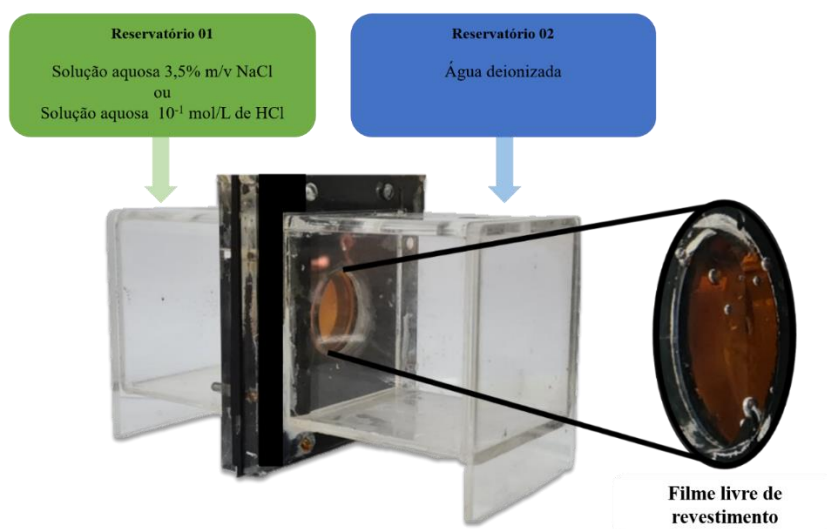
### 5.6.9. Permeação de íons

Os ensaios de permeação de íons foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Corrosão da Universidade Federal do Ceará.

- Íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$

Este teste consiste em observar, através da medição da condutividade, a capacidade do revestimento em evitar a permeação de íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  através dele. Para isso, é utilizada uma célula com dois compartimentos, que são interligados por um orifício de 3 cm de diâmetro (Figura 12).

Figura 12 - Célula de permeação de íons.



Fonte: Próprio autor (2023).

O filme sem revestimento é posicionado nesta conexão entre os dois compartimentos da célula. Uma solução aquosa de NaCl 3,5% m/v é adicionada a um dos reservatórios e água deionizada é adicionada ao outro. Com o auxílio do medidor de condutividade (modelo 914 pH/Conductometer, Metrohm-Switzerland) foram feitas medições diárias da condutividade do compartimento contendo a água destilada durante 28 dias.

Assumindo que a condutividade de uma solução aquosa de NaCl 3,5% m/v é maior que a da água deionizada, se houver migração de íons do reservatório que contém a solução salina para o reservatório que contém a água deionizada, haverá um aumento na condutividade da água deionizada. É então possível, através deste teste, comparar a eficiência na barreira contra a permeação de íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  dos revestimentos estudados. Neste trabalho foram testadas 3 amostras de cada um dos revestimentos.

- *Íons H<sup>+</sup>*

Este teste consiste em observar, através da medição do pH, a capacidade do revestimento em impedir a permeação de íons H<sup>+</sup> através dele. Para isso, utiliza-se a mesma célula com dois compartimentos utilizada no ensaio de permeação dos íons Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> (Figura 12).

Ao contrário do teste anterior, uma solução aquosa de HCl 10<sup>-1</sup> mol/L será adicionada a um dos reservatórios e água deionizada será adicionada ao outro. Com o auxílio do medidor de pH (modelo 914 pH/Conductometer, Metrohm-Switzerland) foram realizadas medições diárias do valor de pH do compartimento contendo a água deionizada durante 28 dias. Essa medida é necessária para verificar se houve a passagem de íons H<sup>+</sup> do compartimento que contém a solução aquosa de HCl 10<sup>-1</sup> mol/L, pois a passagem desses íons resulta em um aumento na concentração de H<sup>+</sup> no compartimento que contém a água deionizada, levando a uma diminuição do pH, tornando a solução mais ácida.

#### **5.6.10. Resistência a ácidos e bases**

Os ensaios de resistência a ácidos e bases foram realizados de acordo com a norma ASTM D 1308, utilizando o teste pontual coberto. A solução ácida utilizada para a realização do teste foi a solução aquosa de HCl 5% v/v, e a solução alcalina foi NaOH 5% v/v. Três gotas de cada solução foram depositadas na superfície da amostra pintada com os revestimentos estudados e, nos tempos de 1h, 2h, 4h, 24h, 48h e 72h a aparência dos revestimentos foi analisada.

#### **5.6.11. Ensaio de Aderência**

O teste de aderência da tinta no substrato foi avaliado pelo método *pull-off* (ASTM D4541). O equipamento para a realização do teste foi o Testador de Adesão Automática PosiTest AT-A (DeFelsko - modelo Tipo V). A norma ISO 4624 foi utilizada para classificar as falhas do teste de *pull-off* como adesivas ou coesivas.

Para o teste, foram utilizadas três amostras de cada revestimento. No final do teste, os valores de resistência à tração e tipo de falha foram as médias dessas três amostras. Neste trabalho, o percentual dos tipos de falhas resultantes do teste de aderência foi estimado por meio do software livre ImageJ para o cálculo das áreas relacionadas a cada tipo de falha.

#### **5.6.12. Ensaio de dureza**

O ensaio de dureza nos revestimentos foi realizado segundo a norma ASTM D 3363, pelo teste de dureza tipo lápis, com diferentes graus de dureza de 6B a 6H. Para a realização do ensaio, foram realizadas três medidas em cada um dos filmes de revestimentos.

#### **5.6.13. Ensaio de Tração**

O ensaio de tração foi realizado na máquina universal para ensaios mecânicos de tração, compressão e flexão modelo EMIC 23-10 da marca INSTRON/EMIC pertencente ao Laboratório de Ensaios Mecânicos da EMBRAPA. A leitura dos ensaios foi realizada com a utilização do software Tesc versão 3.04. A velocidade do ensaio foi de 1 mm por minuto, a ação de carga foi de 5 kN e o espaçamento entre as garras foi de 25 mm. A deformação foi calculada pelo deslocamento do próprio travessão da máquina.

Para a realização do ensaio, oito amostras de cada um dos filmes de revestimentos livres, com espessuras indicadas na Tabela 04, foram confeccionadas nas dimensões 60 mm x 5 mm x 0,25 mm. Após confeccionadas, as amostras foram acondicionadas em um dessecador com umidade relativa de 50 +/- 5 % e temperatura de 23 °C pelo período de 48 horas, seguindo a norma ASTM D882.

#### **5.6.14. Brilho**

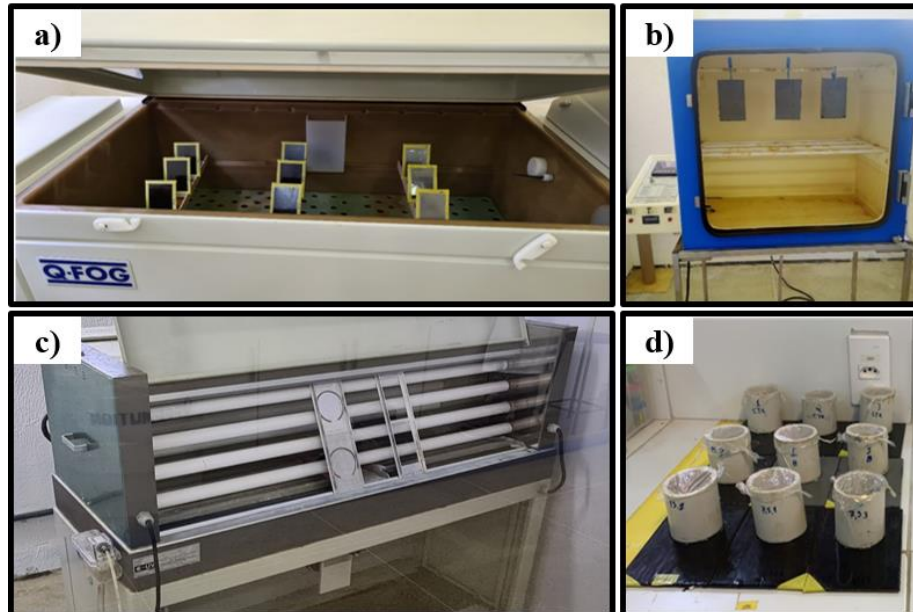
Os valores de brilho dos corpos de prova foram avaliados por um medidor de brilho triangular T&M268 (GLOSS METER) com medições em ângulos de 20°, 60° e 85°. Este teste foi realizado em amostras que foram submetidas a testes de corrosão atmosférica e ensaio de radiação ultravioleta. A faixa de medição no ângulo de 20°/60° é de 0-1000 GU e no ângulo de 85° é de 0-160 GU.

#### **5.6.15. Ensaios Acelerados de Corrosão**

Os ensaios acelerados de corrosão simulam atmosferas agressivas que induzem o processo corrosivo de materiais metálicos. Para a realização dos ensaios foram preparadas três amostras pintadas de cada um dos revestimentos, sendo eles: DGEBA, DGEBA/7,5% AKL e DGEBA/15% AKL. Os revestimentos DGEBA/30% AKL e CTE ficaram de fora dos estudos devido os resultados preliminares apontarem que eles apresentavam pior desempenho em relação aos primeiros. Os seguintes ensaios acelerados foram realizados:

- **Névoa salina** – O ensaio de névoa salina foi realizado de acordo com a norma ASTM B117. O teste foi realizado em uma câmara de névoa modelo Q-FOG/CCT1100. Neste teste o material revestido é mantido em uma câmara fechada que simula, por um determinado tempo, um ambiente com concentração salina relevante, onde ocorre a pulverização frequente e uniforme de solução salina na superfície da amostra. A solução salina utilizada foi NaCl 5% m/v em água destilada. O teste teve duração de seis semanas (1008 horas) e a cada sete dias de exposição as amostras foram analisadas pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os corpos de prova, colocados nos suportes de corpo de prova para testes, são mostrados na Figura 13 a.
- **Umidade Saturada** - O teste de umidade saturada foi realizado em câmara de umidade saturada modelo BASS-UK-01/2012 (Figura 13b), conforme norma ASTM D2247. A temperatura operacional foi mantida em  $40^{\circ} \text{C} \pm 2^{\circ} \text{C}$ . As amostras foram retiradas da câmara nos momentos de análise EIE, a cada sete dias, para monitorar a propriedade de proteção contra corrosão. O teste teve duração total de seis semanas (1008 horas).
- **Intemperismo Ultravioleta** – O ensaio foi realizado em uma câmara de exposição à radiação ultravioleta modelo UV-COND (Comexim) (Figura 13 c) de acordo com a norma ISO 11507. O teste teve duração de seis semanas (1008 horas) e a cada sete dias de exposição as amostras foram analisadas pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).
- **Imersão salina** - O teste de imersão salina consiste em manter o material revestido imerso em solução salina, por tempo longo e determinado, para analisar as propriedades de barreira do revestimento na proteção contra corrosão, acompanhando o processo de penetração dos íons da solução na interface metal/revestimento, que pode formar áreas propícias à corrosão do substrato (Hu, Zhang e Cao 2003). O teste de imersão salina foi preparado como mostrado na Figura 13d. Um tubo de PVC cilíndrico de 5 cm de diâmetro foi fixado a cada amostra revestida com cola de cura rápida. Este compartimento foi preenchido com solução de NaCl 3,5% m/v e mantido, sem renovação da solução, por um período de 70 dias. As amostras foram submetidas ao teste EIE a cada sete dias para monitorar a propriedade de proteção contra corrosão dos revestimentos.

Figura 13 - Ensaio de a) Névoa salina, b) Umidade saturada, c) Intemperismo ultravioleta e d) imersão salina.



Fonte: Próprio autor (2023).

#### 5.6.16. Ensaio de Corrosão Atmosférica

O ensaio de corrosão atmosférica foi realizado em dois ambientes distintos: urbano (Campus do Pici) e marinho-industrial (Usina Siderúrgica localizada no Pecém). A Figura 14 apresenta a disposição dos revestimentos nas mesas de corrosão atmosférica nos dois ambientes estudados.

Figura 14 - Amostras revestidas expostas nas Estações de Corrosão Atmosférica.



Fonte: Próprio autor (2023).

Assim como nos ensaios acelerados de corrosão, foram preparadas três amostras pintadas de cada um dos revestimentos (DGEBA, DGEBA/7,5% AKL e DGEBA/15% AKL).



O ensaio teve duração de 24 meses e no intervalo de três meses de exposição as amostras foram recolhidas e analisadas por espectroscopia de impedância eletroquímica.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, os resultados serão apresentados e discutidos de acordo com as etapas de realização apresentadas na seção 5.

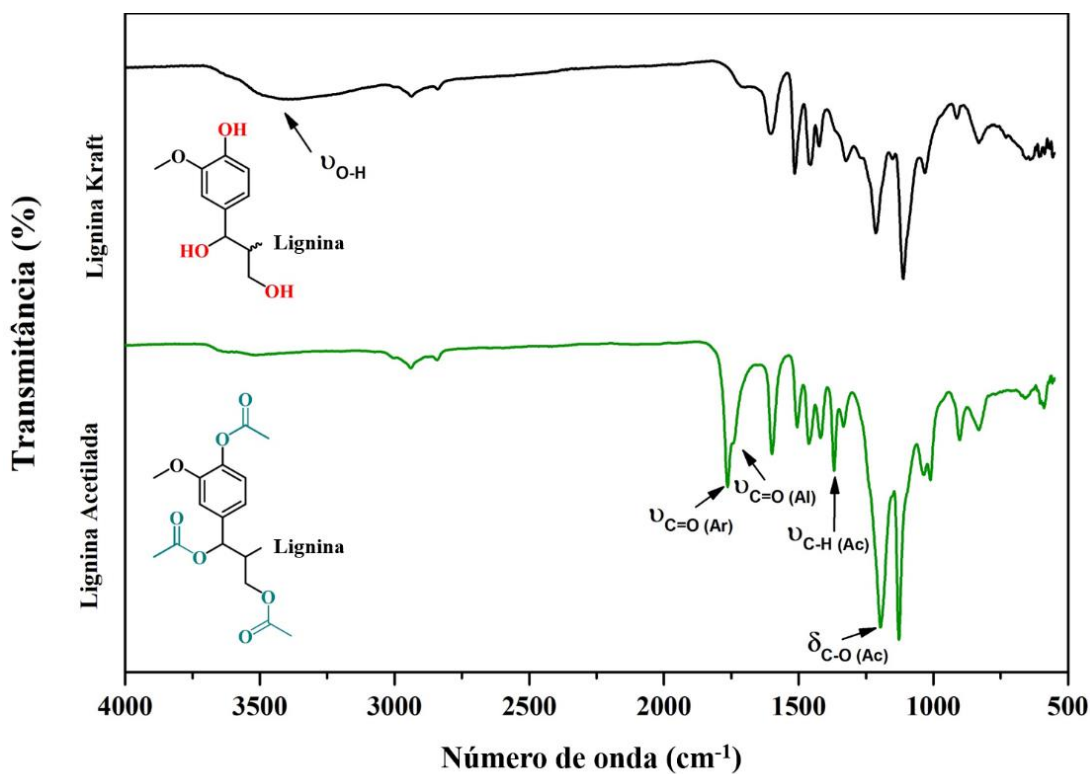
### • PARTE 01

Os subtópicos 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6, 6.7 e 6.8 apresentam os resultados relativos à parte 01 do trabalho, trazendo as informações obtidas pelas caracterizações de FTIR, TGA, DSC, UV-vis, imersão-EIE e adesão dos revestimentos.

#### 6.1. Caracterização estrutural por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da Lignina Kraft e Lignina Kraft Acetilada

Conforme apresentado anteriormente, a presença de grupos hidroxila na estrutura da lignina dificulta as interações dela com polímeros não polares (Monteil-Rivera; Paquet, 2015a), logo, o processo de acetilação foi utilizado para melhorar a compatibilidade entre a resina DGEBA e a lignina. Na Figura 15 os espectros de FTIR da lignina Kraft não modificada (KL) e da lignina Kraft acetilada (AKL) são comparados para verificar a eficiência do processo de acetilação.

Figura 15 - Espectros de FTIR de lignina Kraft não modificada (KL) e lignina Kraft acetilada (AKL).



Fonte: Próprio autor (2023).

No espectro FTIR da KL, uma banda larga centrada em aproximadamente  $3440\text{ cm}^{-1}$  pode ser observada, que é atribuída ao estiramento das ligações O-H dos grupos hidroxila presentes na lignina. Também é possível observar as faixas atribuídas ao estiramento das ligações =C-H e C-H ( $2937$  e  $2841\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente), bem como bandas características do estiramento de ligações C=C aromáticas ( $1596$ ,  $1511$ ,  $1460$  e  $1426\text{ cm}^{-1}$ ) (Faix, 1991; Monteil-Rivera; Paquet, 2015b).

No espectro FTIR da AKL, duas evidências principais sugerem a acetilação dos grupos hidroxila: (1) a grande diminuição na intensidade da banda larga atribuída ao estiramento das ligações OH em  $3440\text{ cm}^{-1}$ , quase desaparecendo, e (2) o aparecimento de duas novas bandas em  $1764$  e  $1741\text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídas ao estiramento das ligações C=O em ésteres aromáticos e alifáticos, respectivamente ( $\nu_{\text{C=O (Ar)}}$  e  $\nu_{\text{C=O (Al)}}$ ) na Figura 15 (Oliveira *et al.*, 2017; Ye *et al.*, 2018).

Assim, o aparecimento das bandas em  $1764$  e  $1741\text{ cm}^{-1}$  acompanhado pela expressiva diminuição da banda em  $3440\text{ cm}^{-1}$  é indicativo da acetilação dos grupos hidroxila aromáticos e alifáticos presentes na lignina.

## **6.2. Caracterização térmica por análise termogravimétrica (TGA) da Lignina Kraft e Lignina Kraft Acetilada**

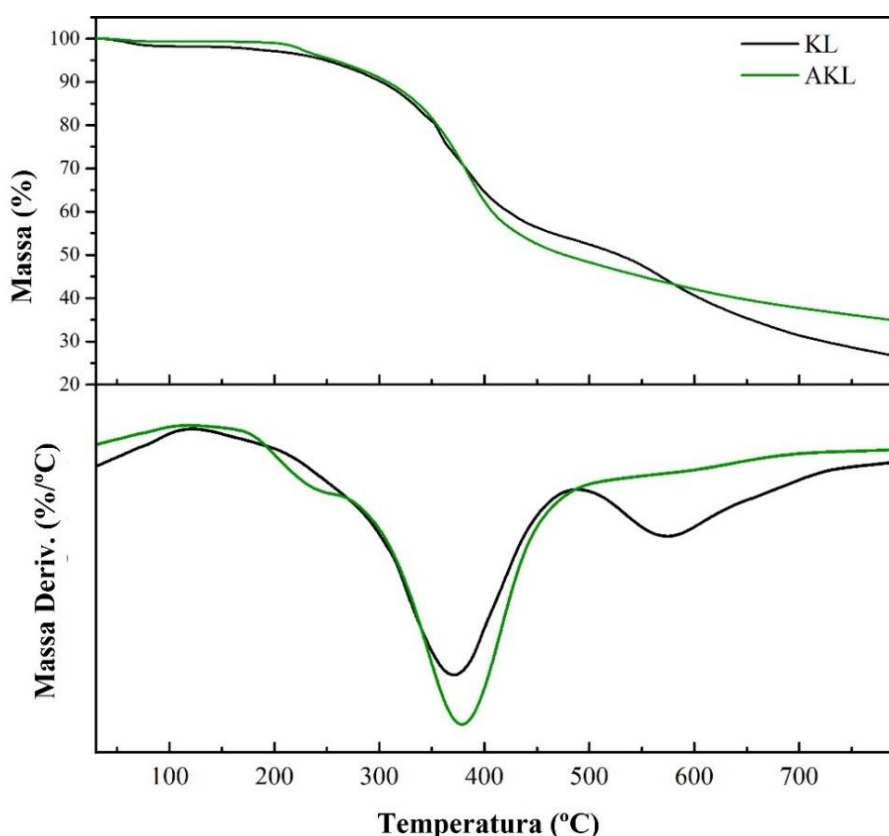
Para avaliar o comportamento térmico da lignina Kraft acetilada quando comparada à lignina não modificada, foi realizada a análise termogravimétrica (TGA). Na Figura 16, as curvas TGA e DTGA de KL e AKL são apresentadas. As temperaturas iniciais de degradação ( $T_{\text{onset}}$ ) e degradação máxima ( $T_{\text{max}}$ ), bem como o teor de cinzas (CY) de cada amostra estão resumidos na Tabela 06.

Como pode ser visto nos termogramas de TGA (Figura 16), ambas as amostras apresentaram perfis de degradação, com uma pequena mudança na hidrofiliabilidade da AKL, conforme mostrado pela menor perda de massa abaixo de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Este comportamento pode ser atribuído à substituição de grupos hidroxila na KL por grupos acetila em AKL, reduzindo a interação da lignina com a umidade atmosférica, tornando a AKL mais hidrofóbica.

A Tabela 06 mostra que a acetilação também promoveu um ligeiro aumento na  $T_{\text{onset}}$  (aumentando de  $283\text{ }^{\circ}\text{C}$  na KL para  $287\text{ }^{\circ}\text{C}$  na AKL) e  $T_{\text{Max}}$  (aumentando de  $370\text{ }^{\circ}\text{C}$  na KL para  $379\text{ }^{\circ}\text{C}$  na AKL). O principal evento de degradação observado para ambas as amostras, entre  $200$  e  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , está associado com a fragmentação de ligações entre unidades,

como por exemplo ligações de éter entre unidades aromáticas. A Tabela 06 também mostra que a acetilação promoveu um aumento considerável no CY (aumentando de 26,2% na KL para 34,6% na AKL), que é uma característica desejável para um possível aditivo de polímero, uma vez que altos teores de cinzas contribuem com a resistência à chama de um polímero (Kotzebue *et al.*, 2018; Van Krevelen, 1975).

Figura 16 - Curvas TGA e DTGA da lignina Kraft não modificada (KL) e da lignina Kraft acetilada (AKL).



Fonte: Próprio autor (2023).

Tabela 06 - Dados de TGA para KL e AKL.

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>onset</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>Max</sub> (°C)</b>	<b>CY (%)</b>
<b>KL</b>	283	370	26,2
<b>AKL</b>	287	379	34,6

Fonte: Próprio autor (2023).

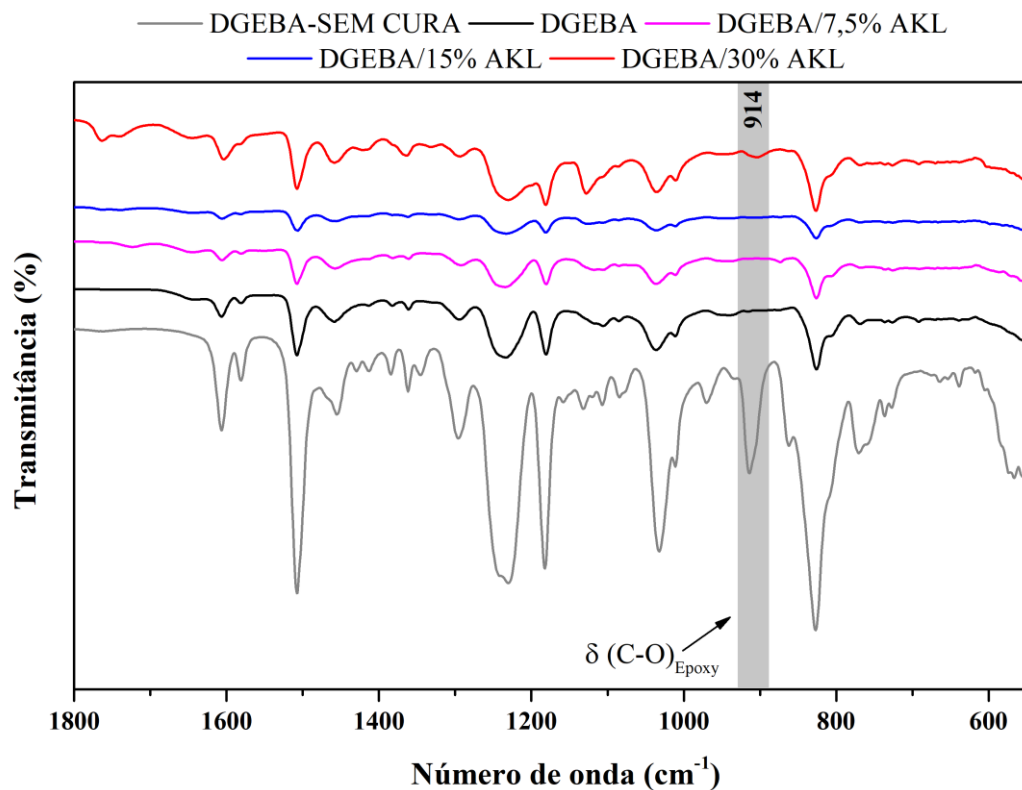
Assim, de um modo geral, os resultados apresentados pela análise de TGA mostram que a acetilação da KL promoveu uma ligeira melhora na estabilidade térmica deste polímero natural e aumentou seu teor de cinzas, o que pode ser atraente para aumentar a resistência à

chama de um material, tornando a AKL atraente para ser usada como um potencial bioaditivo para polímeros.

### 6.3. Caracterização estrutural dos revestimentos por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 17, são comparados os espectros de FTIR no modo transmitância do revestimento comercial (sem cura e com cura) e com os revestimentos com adição de lignina, após cura em temperatura ambiente por sete dias, na região de 1800 a 550  $\text{cm}^{-1}$ .

Figura 17 - Espectro FTIR do DGEBA, DGEBA/7,5% AKL, DGEBA/15% AKL e DGEBA/30% AKL no modo transmitância.



Fonte: Próprio autor (2023).

Pelo espectro do revestimento DGEBA sem cura, é possível observar uma banda acentuada no número de onda de 914  $\text{cm}^{-1}$ , que é atribuída ao estiramento das ligações C-O do anel epóxi. O desaparecimento desta banda no espectro de FTIR dos revestimentos epóxi indicam que o processo de cura foi completo (Abdollahi *et al.*, 2019).

Observando os espectros dos revestimentos DGEBA, DGEBA/7,5% AKL e DGEBA/15% AKL é possível identificar que eles se apresentaram de forma semelhante, indicando que a adição de lignina nas concentrações de 7,5% e 15% não prejudicou o processo

de cura dos revestimentos, uma vez que a banda atribuída à ligação C-O do anel epóxi não foi observada. O espectro do revestimento DGEBA/30%AKL, no entanto, mostrou a banda em  $914\text{ cm}^{-1}$ , sendo um indicativo de que houve uma limitação na cinética na reação de cura do revestimento, sendo este processo ineficiente em relação ao tempo de cura de sete dias do revestimento DGEBA, conforme indicado pelo fabricante.

#### 6.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

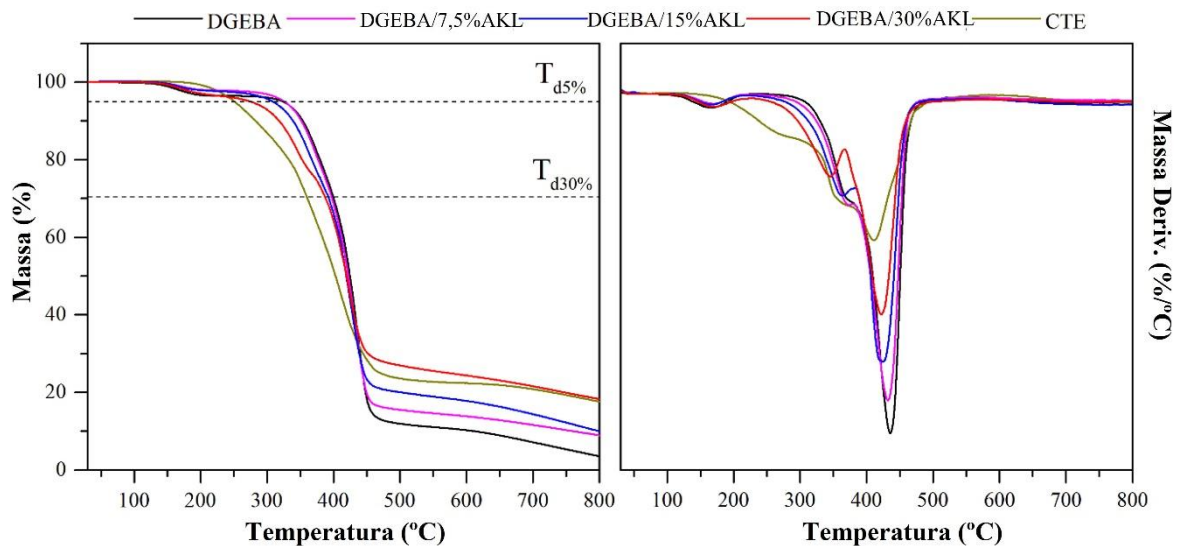
A estabilidade térmica dos revestimentos curados foi determinada a partir do índice estatístico de resistência ao calor ( $T_s$ ). Esse índice foi calculado de acordo com a Eq. 14 (Over *et al.*, 2017b).

$$T_s = 0.49[T_{d5\%} + 0.6(T_{d30\%} - T_{d5\%})] \quad (14)$$

Onde  $T_{d5\%}$  é o valor da temperatura correspondente a 5% da perda de massa e  $T_{d30\%}$  é o valor da temperatura correspondente a 30% da perda de massa dos revestimentos. Ambos os valores foram determinados a partir das temperaturas medidas no ensaio de TGA.

Os resultados de TGA e curvas DTG para os revestimentos estudados são mostrados na Figura 18 e na Tabela 07.

Figura 18 - Curvas TGA e DTG para o DGEBA, DGEBA/7,5%AKL, DGEBA/15AKL, DGEBA/30%AKL e CTE.



Fonte: Próprio autor (2023).

Tabela 07 - Dados de decomposição térmica dos revestimentos estudados.

Revestimento	R <sub>800</sub> * (%)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>P</sub> (°C)	T <sub>d5%</sub> (°C)	T <sub>d30%</sub> (°C)	T <sub>s</sub> (°C)
DGEBA	3,5	341	436	323	400	182
CTE	17,6	222	411	250	360	154
DGEBA/7,5%LIG	8,9	336	432	325	397	180
DGEBA/15%LIG	10	323	422	307	392	175
DGEBA/30%LIG	18,3	308	422	274	387	167

Fonte: Próprio autor (2023).

\*R<sub>800</sub>: massa residual a 800 °C.

Um aumento na massa residual (R<sub>800</sub>, Tabela 07) foi observado com o aumento da concentração de lignina nos revestimentos (Tabela 07). Esse comportamento já era esperado, uma vez que a lignina favorece a formação de uma estrutura carbonácea através da condensação de anéis aromáticos sob altas temperaturas (Avelino; Silva; *et al.*, 2019). Além disso, a adição de 30% de lignina ao revestimento epóxi foi suficiente para corresponder ao valor de massa residual do revestimento CTE, o que torna a adição de lignina AKL atraente para ser usada como bio-pigmento.

Por meio da curva DTG, observou-se que todos os revestimentos contendo lignina e o DGEBA puro apresentaram perfis de degradação em dois estágios. O primeiro estágio está na faixa de temperatura de 120-207 °C, que pode ser atribuído à volatilização de resíduos de solvente presentes no revestimento, enquanto o segundo, na faixa de 245-500 °C, pode estar relacionado à fragmentação de macromoléculas (Ferdosian *et al.*, 2016; Yan, Ru; Yang; *et al.*, 2018).

A decomposição térmica do DGEBA puro ocorreu em uma única etapa na faixa de temperatura de 300-475 °C com a maior taxa de decomposição (T<sub>P</sub>) em torno de 436 °C. Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos na literatura (Ferdosian *et al.*, 2016).

Em geral, as resinas epóxi com lignina apresentaram melhor desempenho térmico do que o revestimento CTE, sendo que este apresentou valor de temperatura de início de degradação (Tonset) 27,92% inferior ao revestimento DGEBA/30%AKL, o revestimento que apresentou o menor valor de Tonset dentre os revestimentos aditivados com lignina acetilada. No entanto, comparando as temperaturas de início de degradação dos revestimentos com lignina com o revestimento DGEBA puro houve uma redução de 1,4% que foi observada para o

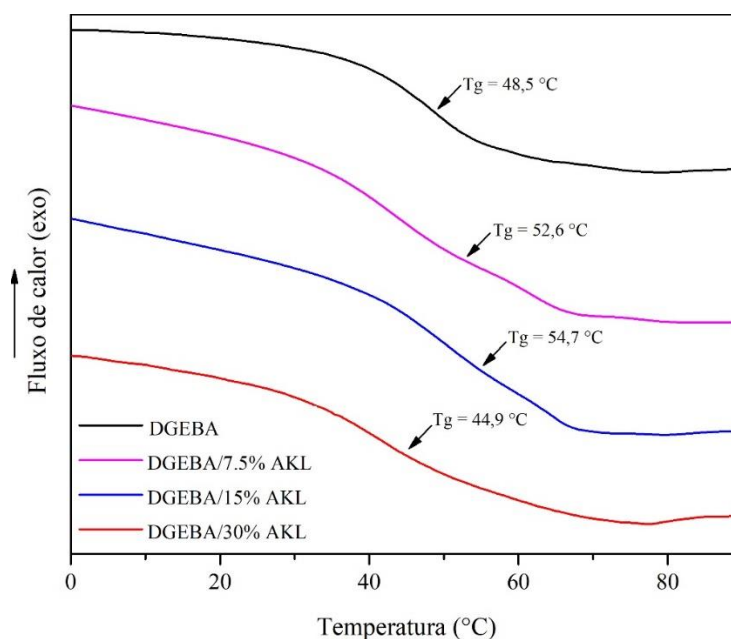
revestimento DGEBA/7,5% lignina, 5,2% para o revestimento DGEBA/15% de lignina e 9,6% para o revestimento DGEBA/30% de lignina (Tabela 07).

O mesmo comportamento é verificado através do cálculo do índice estatístico de resistência ao calor ( $T_s$ ), uma pequena variação foi observada entre os valores calculados para revestimentos com lignina e para o revestimento DGEBA (Tabela 06). Essa diminuição pode estar relacionada à presença de moléculas de lignina mais degradáveis termicamente e ligações de éter prontamente cliváveis, que antecipam o Tonset dos revestimentos com lignina (Ma *et al.*, 2014; Over *et al.*, 2017a).

### 6.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos revestimentos foi avaliada usando calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os termogramas DSC não isotérmicos de revestimentos contendo diferentes concentrações de lignina são mostrados na Figura 19.

Figura 19 - Análise DSC para revestimentos DGEBA, DGEBA/7,5% AKL, DGEBA/15% AKL e DGEBA/30% AKL.



Fonte: Próprio autor (2023).

Por meio dos termogramas DSC observa-se que, com o aumento da concentração de lignina nos revestimentos de 0% a 15%, houve um aumento nos valores de  $T_g$ , indo de 48,5 °C a 54,7 °C. Uma maior concentração de lignina (30%), no entanto, causou uma diminuição no valor  $T_g$  do revestimento para 44,9 °C.

Valores de  $T_g$  mais altos podem indicar uma densidade de reticulação mais alta do material polimérico. Por se tratar de um material sólido e devido a sua estrutura não homogênea,



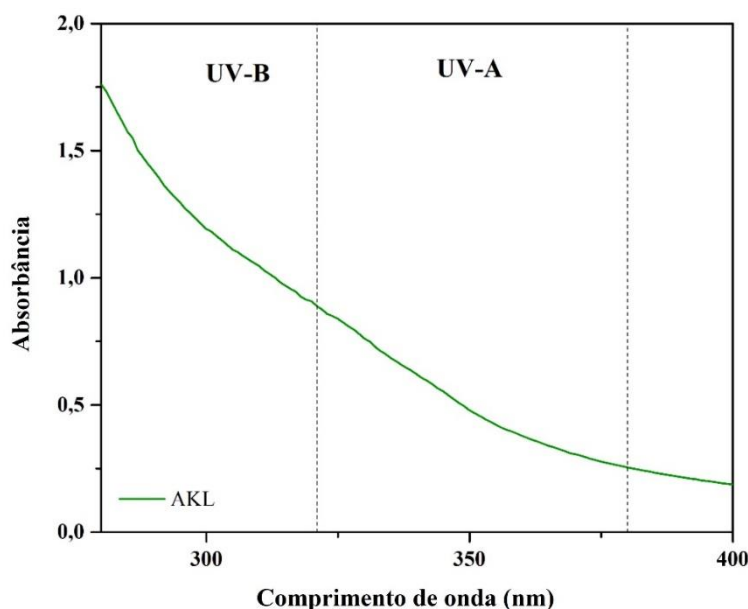
já era esperado que a adição de lignina levasse à formação de uma estrutura mais rígida, consequentemente aumentando os valores de Tg. Também é razoável supor que a lignina acetilada tem alguns grupos hidroxila residuais livres que podem reagir com os grupos epóxi DGEBA, levando a um aumento na densidade de reticulação (Over *et al.*, 2017b).

A diminuição do valor de Tg no revestimento contendo 30% de lignina é o resultado de uma reação ineficiente de abertura dos anéis epóxi, conforme observado através dos espectros de FTIR dos revestimentos (Figura 17), onde foi possível perceber que a banda atribuída à ligação C=O do anel epóxi ( $914\text{ cm}^{-1}$ ) ainda permanece visível e também devido a essa concentração elevada de lignina acetilada promover sua atuação como plastificante, diminuindo o Tg do polímero curado. A alta concentração de lignina pode levar à sua aglomeração parcial no revestimento, resultando em uma reticulação ineficiente em comparação com revestimentos com menor teor de lignina (Over *et al.*, 2017b).

## 6.6. Espectroscopia de absorção no ultravioleta e no visível (UV-Vis)

A Figura 20 mostra o espectro de absorção de radiação ultravioleta da lignina acetilada (AKL).

Figura 20 - Espectro de absorção de UV da AKL.



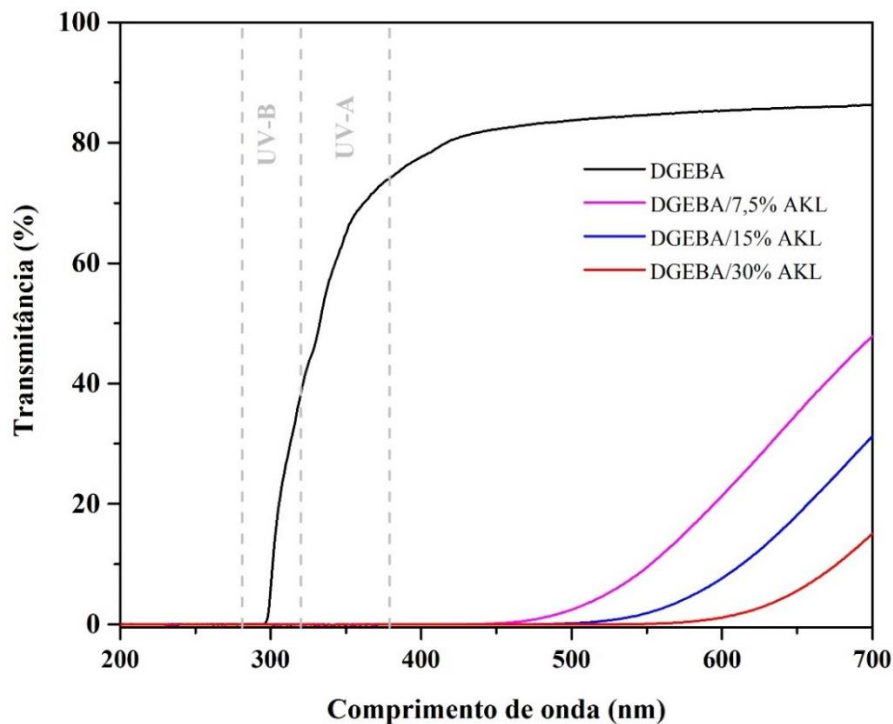
Fonte: Próprio autor (2023).

Como pode ser observado, a lignina acetilada tem capacidade de absorção em toda a faixa de radiação ultravioleta. A acetilação dos grupos hidroxila fenólicos não comprometeu

a capacidade de absorção de radiação UV da AKL, uma vez que os grupos acetila também possuem elétrons  $\pi$  capazes de formar sistemas  $\pi$  conjugados com anéis aromáticos presentes na estrutura da lignina, absorvendo a radiação UV.

A Figura 21 mostra os espectros de UV-Vis do revestimento DGEBA puro e dos revestimentos DGEBA-AKL com as principais regiões UV destacadas.

Figura 21 - Espectros UV-Vis de revestimentos DGEBA, DGEBA /7,5% AKL, DGEBA/15% AKL e DGEBA/30% AKL.



Fonte: Próprio autor (2023).

A análise da Figura 21 torna evidente a capacidade de absorção de radiação UV proporcionada pela adição de lignina acetilada aos revestimentos. O revestimento DGEBA tem pouca capacidade de absorver a luz UV-A e UV-B, transmitindo radiação nessas duas regiões. A incorporação de AKL proporcionou proteção UV total aos revestimentos, uma vez que todos os revestimentos DGEBA-AKL foram capazes de absorver toda a luz UV tanto na região UV-A quanto na região UV-B dos espectros.

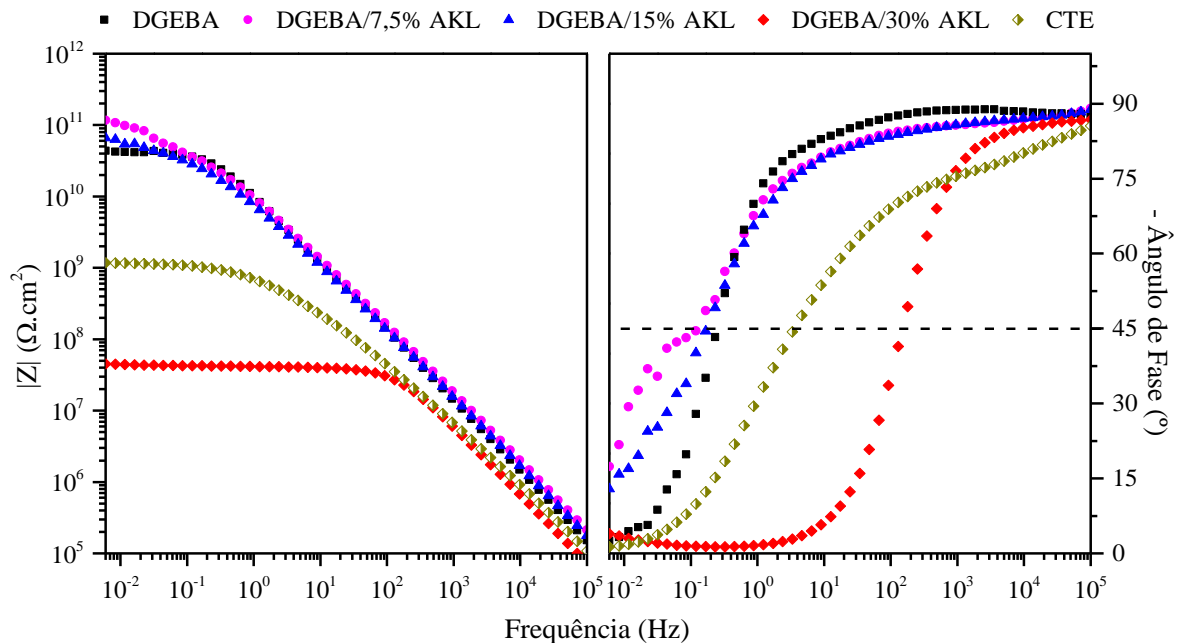
Vale ressaltar que mesmo a menor concentração de AKL (DGEBA/7,5% AKL) já atingiu a absorção total da luz ultravioleta. Em trabalhos anteriores foi observado um efeito sinérgico entre a lignina e outros componentes químicos presentes nas loções de proteção solar, o que levou a um aumento expressivo na capacidade de absorção de radiação ultravioleta (Qian,

Yong; Qiu; Zhu, 2015, 2016). Este efeito é provavelmente induzido pelas interações de empilhamento  $\pi - \pi$  entre os anéis aromáticos da lignina e os compostos ativos presentes nas loções. Assim, é razoável supor que o mesmo tipo de interação de empilhamento  $\pi - \pi$  pode ocorrer entre os anéis aromáticos de lignina e os anéis aromáticos de DGEBA, formando sistemas que podem absorver fótons na região UV para realizar transições  $\pi - \pi^*$ . Portanto, o uso de lignina acetilada como pigmento para revestimentos epóxi se mostrou uma estratégia interessante para conferir propriedades de proteção UV a esses materiais, tornando-os mais resistentes à fotodegradação, aumentando sua durabilidade e tornando-os mais adequados para aplicações que requerem exposição à radiação UV.

### 6.7. Imersão em solução salina 3,5% m/v de NaCl acompanhada por EIE

As medidas de impedância obtidas após 70 dias de imersão em solução 3,5% m/v de NaCl à temperatura ambiente são apresentadas na Figura 22. Os valores do módulo de impedância obtidos a partir do diagrama de Bode na frequência mais baixa ( $|Z|_{f=0,006}$ ) para o início e final do ensaio são apresentados na Tabela 08.

Figura 22 - Diagramas de Bode dos revestimentos após 70 dias de imersão em solução 3,5% m/v de NaCl à temperatura ambiente.



Fonte: Próprio autor (2023).

Tabela 08 - Valores médios de  $|Z|$  em baixa frequência (0,006 Hz) inicial e após 70 dias de imersão.

Revestimento	$ Z _{f=0,006} (\Omega.cm^2)$	$ Z _{f=0,006} (\Omega.cm^2)$
	inicial	70 dias
DGEBA	$(4,42 \pm 0,60) \times 10^{11}$	$(3,40 \pm 1,87) \times 10^{10}$
DGEBA/7,5%AKL	$(3,44 \pm 0,32) \times 10^{11}$	$(1,29 \pm 0,46) \times 10^{11}$
DGEBA/15%AKL	$(1,84 \pm 0,19) \times 10^{11}$	$(7,25 \pm 2,64) \times 10^{10}$
DGEBA/30%AKL	$(2,10 \pm 0,19) \times 10^{10}$	$(2,27 \pm 0,23) \times 10^7$
CTE	$(2,98 \pm 0,43) \times 10^9$	$(1,23 \pm 0,11) \times 10^9$

Fonte: Próprio autor (2023).

A Figura 22 mostra que os revestimentos DGEBA, DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL apresentaram valores de  $|Z|$  superior a  $10^{10} \Omega.cm^2$ , enquanto os revestimentos DGEBA/30%AKL e CTE apresentaram  $|Z|$  uma e três ordens de magnitude mais baixos, respectivamente. Estes altos valores de  $|Z|_{f=0,006Hz}$  apresentados pelos revestimentos DGEBA, DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL são característicos de revestimentos com excelente proteção contra corrosão (Akbarinezhad *et al.*, 2009). Este resultado permite observar que os revestimentos DGEBA/30%AKL e CTE apresentaram pior desempenho eletroquímico em relação aos demais. A grande diminuição na resposta capacitiva do revestimento DGEBA/30%AKL está atrelada à cura incompleta do revestimento, levando a aglomeração irregular da lignina na matriz polimérica, conforme observado no ensaio de DSC.

Também foi possível observar que as adições de 7,5% e 15% em massa de lignina acetilada, apesar de terem apresentado uma leve diminuição no  $|Z|$  na frequência mais baixa no início do ensaio, resultaram nos revestimentos com melhores desempenhos ao final dos setenta dias de ensaio de imersão salina (Tabela 08).

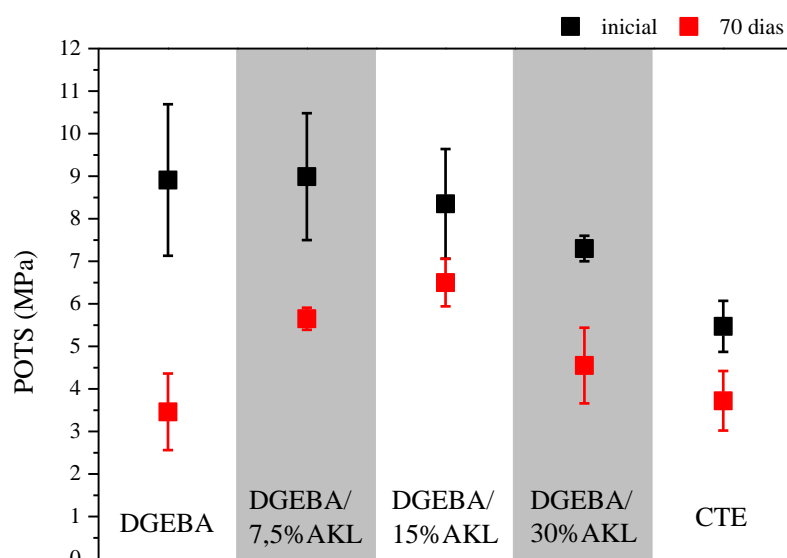
No diagrama Bode Fase, os revestimentos DGEBA, DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL apresentaram respostas capacitivas em toda a faixa de frequência maior que 0,1 Hz, com ângulos de fase muito próximos de  $-90^\circ$ . Para frequências menores que 0,1 Hz, o ângulo de fase do revestimento DGEBA reduziu para aproximadamente  $0^\circ$  e os revestimentos DGEBA/7,5% AKL e DGEBA/15% AKL reduziram seus ângulos de fase para valores próximos a  $-15^\circ$ . Observa-se então que os revestimentos apresentaram comportamento capacitivo em uma grande faixa de frequência e resistivo em uma pequena faixa. Esse comportamento indica que os revestimentos têm alta eficiência contra a corrosão (Akbarinezhad *et al.*, 2009; Mahdavian; Attar, 2006). Também é possível observar que existe

apenas uma constante de tempo para os espectros dos três revestimentos, indicando que está ocorrendo apenas um processo, que é resultado da difusão do eletrólito no revestimento, sem interação entre o eletrólito e o substrato metálico (Amirudin; Thierry, 1995; Da Silva *et al.*, 2022). Os revestimentos DGEBA/30%AKL e CTE apresentaram um comportamento capacitivo em uma faixa de frequência menor do que os outros revestimentos ( $10^2$  a  $10^5$  Hz e  $4$  a  $10^5$  Hz, respectivamente) e um comportamento RC nas faixas de  $6 \times 10^{-3}$  a  $10^2$  e  $6 \times 10^{-3}$  a  $4$  Hz, respectivamente. Este modelo de gráfico de Bode está associado a um revestimento de qualidade intermediária (Akbarinezhad *et al.*, 2009).

### 6.8. Teste de Aderência

Os resultados para a resistência à tração de *pull-off* (POTS, *do inglês*) antes e após a realização do ensaio de imersão em solução 3,5% m/v de NaCl dos revestimentos estudados são apresentados na Figura 23.

Figura 23 - Resistência à tração pelo ensaio de *pull-off* dos revestimentos estudados.



Fonte: Próprio autor (2023).

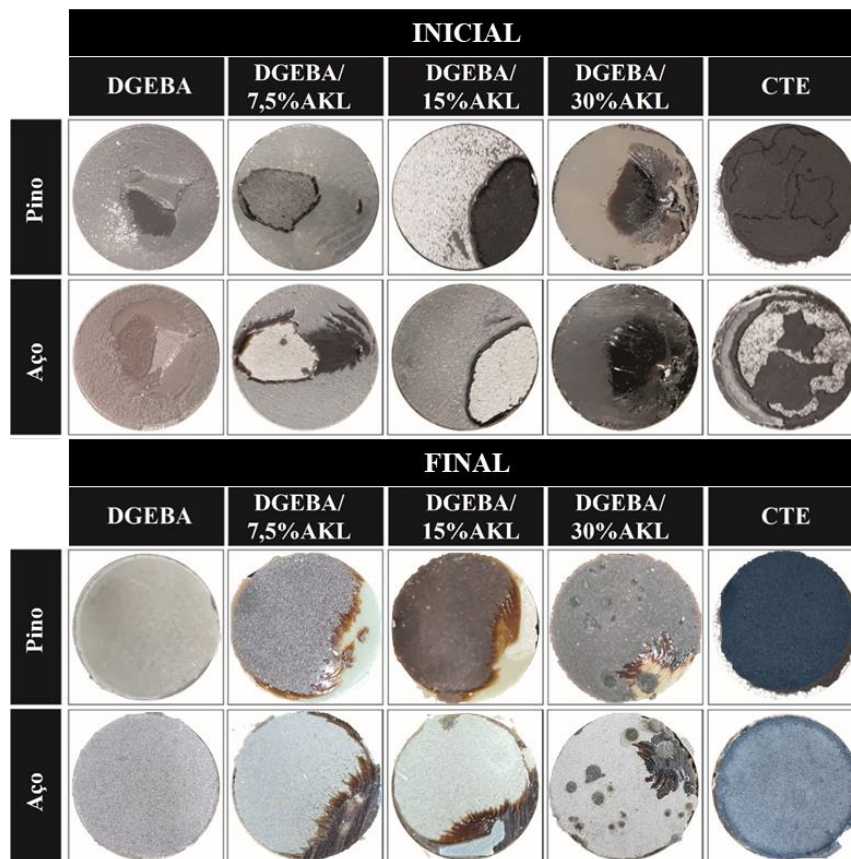
Considerando o desvio padrão das medidas iniciais de POTS, exceto para o revestimento CTE, todos os revestimentos apresentaram valores semelhantes de resistência à tração, indicando que a adição de lignina acetilada não influenciou negativamente neste aspecto. O revestimento CTE apresentou o pior desempenho neste teste, com uma resistência à tração média de 5,5 MPa, 33% inferior ao segundo pior valor de resistência à tração (revestimento DGEBA/30%AKL). Estes resultados indicam que o revestimento DGEBA e todos os

revestimentos DGEBA-AKL são capazes de suportar tensões maiores do que o revestimento CTE sem se destacar do substrato metálico.

Após os 70 dias de ensaio de imersão em solução 3,5% m/v de NaCl, todos os revestimentos apresentaram redução no valor de resistência à tração, sendo o revestimento DGEBA o que apresentou maior redução (5,45 MPa). Este comportamento de redução do valor de resistência à tração está relacionado com a absorção de água nos revestimentos, logo é possível observar que os revestimentos que apresentam algum componente sólido, no caso a lignina acetilada e o alcatrão de hulha, oferecem melhor eficiência à permeação de eletrólito que o revestimento DGEBA, pois a lignina acetilada e o alcatrão de hulha atuam como bloqueadores de micro canais na rede polimérica, impedindo/retardando a difusão do eletrólito no revestimentos (Stojanovi *et al.*, 2021).

A Figura 24 apresenta o aspecto visual dos pinos e do substrato metálico após o ensaio de *pull-off* nas duas condições estudadas.

Figura 24 - Tipos de falha após teste de *pull-off* nas amostras antes e após realização do ensaio de imersão em solução 3,5% m/v de NaCl.



Fonte: Próprio autor (2023).

Quanto à natureza da falha, antes da exposição à solução salina, a falha adesiva foi predominante em todos os revestimentos, quando há separação entre duas camadas (A/B - revestimento/substrato metálico, B/Y - revestimento/cola adesiva, Y/Z - cola adesiva/pino). A falha adesiva A/B é indesejável, pois indica que não houve boa adesão entre o revestimento e o substrato metálico. Porém, com exceção do revestimento DGEBA/30%AKL, os revestimentos apresentaram este tipo de falha com valores muito semelhantes, indicando semelhança entre esses revestimentos. Também foi possível observar que a falha coesiva do tipo B permaneceu praticamente a mesma nos revestimentos DGEBA, DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL e houve um aumento deste tipo de falha no revestimento DGEBA/30%AKL. Este tipo de falha está relacionado a uma boa adesão entre o revestimento e o substrato, sendo o tipo mais comum para tintas epóxi, porém é preciso considerar que foi necessária uma tensão menor para provocar a falha neste revestimento. As falhas B/Y e Y/Z indicam que a tensão aplicada durante o ensaio não foi suficiente para promover a ruptura entre o revestimento e o substrato metálico, portanto, o metal permanece protegido pelo revestimento nas áreas relacionadas a esses tipos de falhas. Após a realização do ensaio de imersão em solução 3,5% de NaCl, todos os revestimentos apresentaram predominantemente falha adesiva do tipo A/B, indicando quão agressivo é este eletrólito para os cinco revestimentos. Confirmando o pior desempenho no ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica, é possível distinguir pontos de produto de corrosão na superfície do aço carbono revestido com revestimento DGEBA/30%AKL, enquanto nos demais substratos metálicos protegidos com os demais revestimentos não é possível identificar a ocorrência de produtos de corrosão.

Portanto, é possível concluir que os revestimentos DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL apresentaram desempenho satisfatório em relação à resistência à tração do ensaio de adesão, apresentando valores superiores ao revestimento CTE e semelhantes ao revestimento DGEBA. Este resultado é muito importante, pois indica que os revestimentos DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL minimizam o avanço da corrosão sob o filme de forma mais eficiente do que o revestimento CTE. Indicando também que a lignina pode ser utilizada como potencial bio-pigmento em resinas epóxi sem comprometer suas propriedades adesivas.

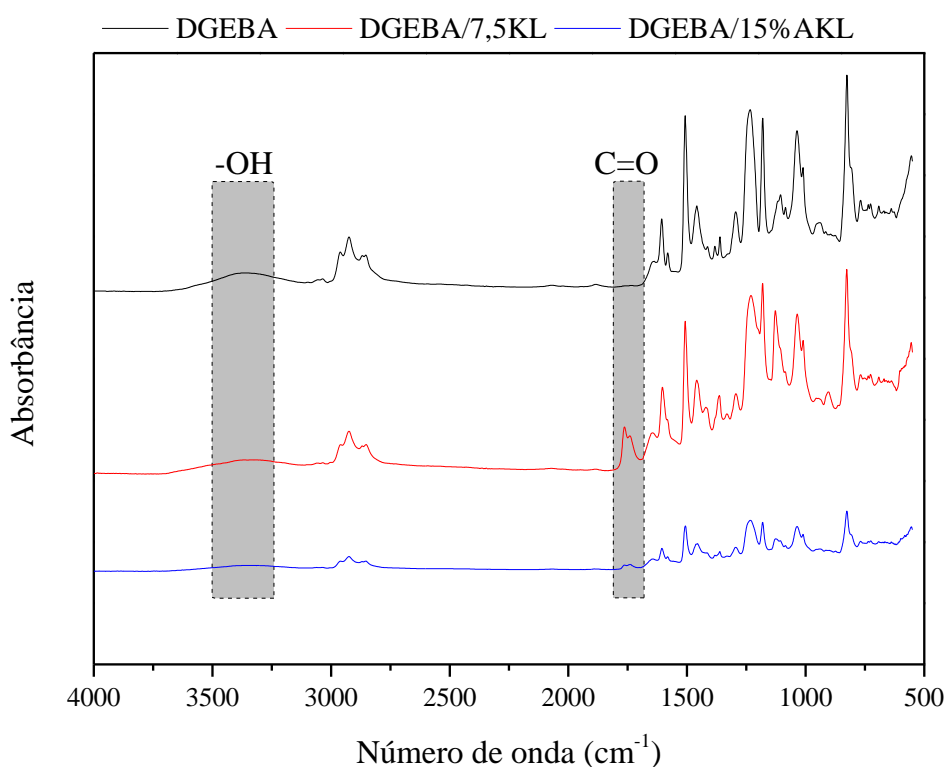
## • PARTE 02

Esta parte do trabalho apresenta informações sobre as características físico-químicas, mecânicas e eletroquímicas dos revestimentos. O principal foco de estudo foi o desempenho de proteção contra corrosão dos revestimentos DGEBA, DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL quando submetidos aos ensaios acelerados de corrosão e corrosão atmosférica.

### 6.9. Caracterização estrutural

Os espectros de FTIR dos revestimentos DGEBA, DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL para a análise de grupos funcionais são mostrados em na Figura 25.

Figura 25 - Espectro FTIR do DGEBA, DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL no modo absorbância.



Fonte: Próprio autor (2023).

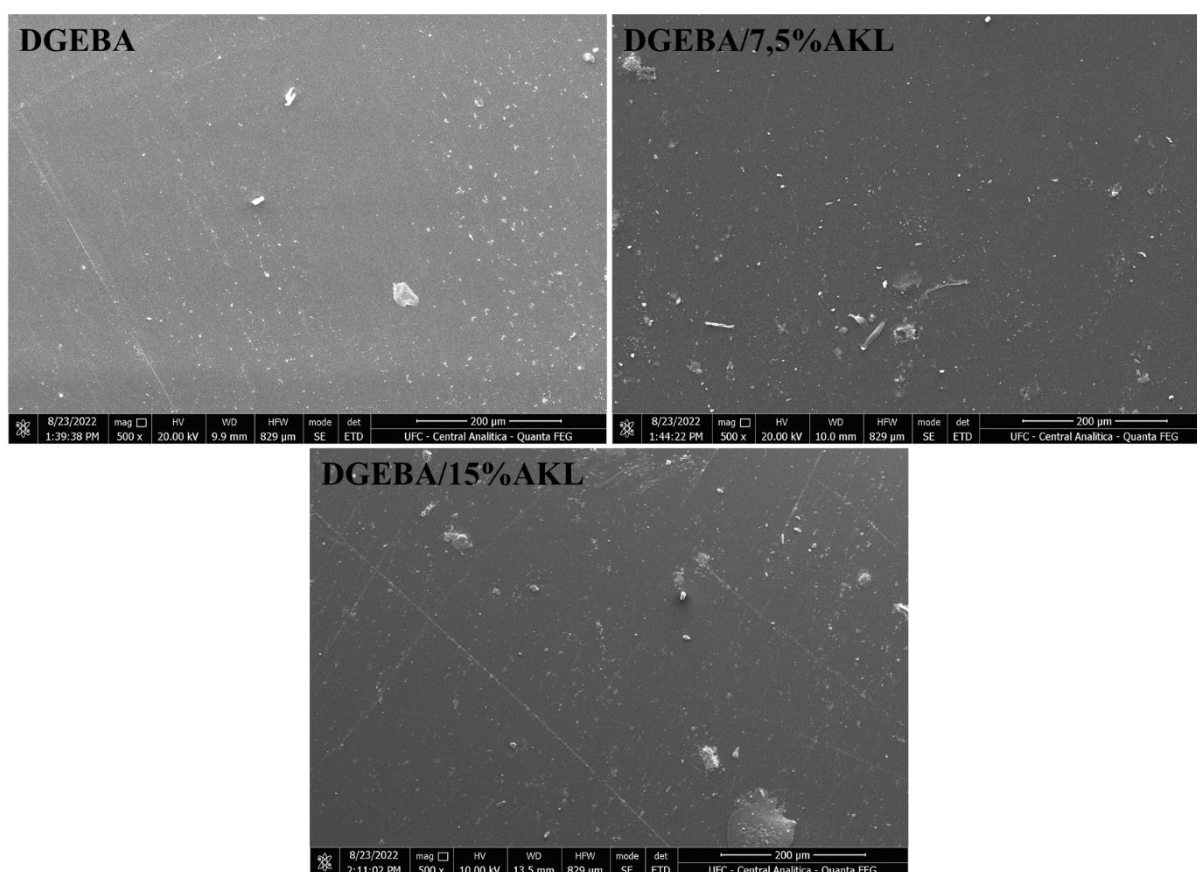
É possível observar que o espectro do revestimento DGEBA apresentou uma banda de absorção na faixa de  $3400\text{ cm}^{-1}$  relacionada à vibração de estiramento do -OH (REN *et al.*, 2019), a mesma banda aparece com menor intensidade no espectro do revestimento DGEBA/7,5%AKL e não é observada no espectro do revestimento DGEBA/15%AKL. Também foi possível observar que a incorporação de lignina acetilada na rede polimérica foi bem-sucedida, pois é possível observar uma banda de absorção em  $1750\text{ cm}^{-1}$  nos espectros dos



revestimentos DBEGA/7,5%AKL e DBEGA/15%AKL que é uma banda atribuída ao estiramento dos grupos carbonila presentes na lignina (Goliszek *et al.*, 2023). Este resultado já era esperado, uma vez que a lignina acetilada utilizada no estudo é completamente solúvel em anidrido acético, que também dissolve a matriz polimérica, indicando que a lignina acetilada e a matriz polimérica são miscíveis a nível molecular, sendo uma evidência da sua incorporação na matriz polimérica

Além da análise FTIR, os revestimentos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados são mostrados na Figura 26.

Figura 26 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos em ampliações de 200  $\mu\text{m}$ .

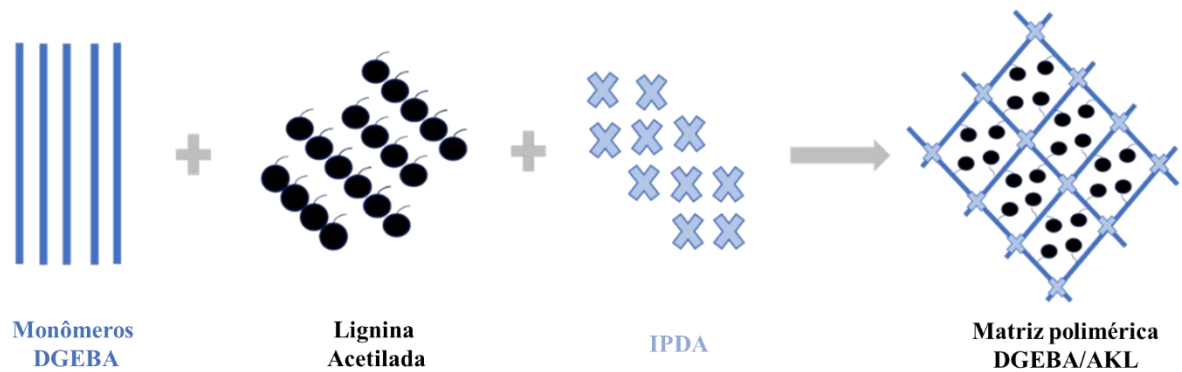


Fonte: Próprio autor (2023).

As micrografias indicam homogeneidade na distribuição da lignina na rede polimérica, pois não foi possível observar áreas de aglomeração de lignina acetilada nos revestimentos DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL.

A partir dos resultados de FTIR e MEV, o possível esquema de polimerização dos revestimentos DGEBA/AKL é proposto na Figura 27.

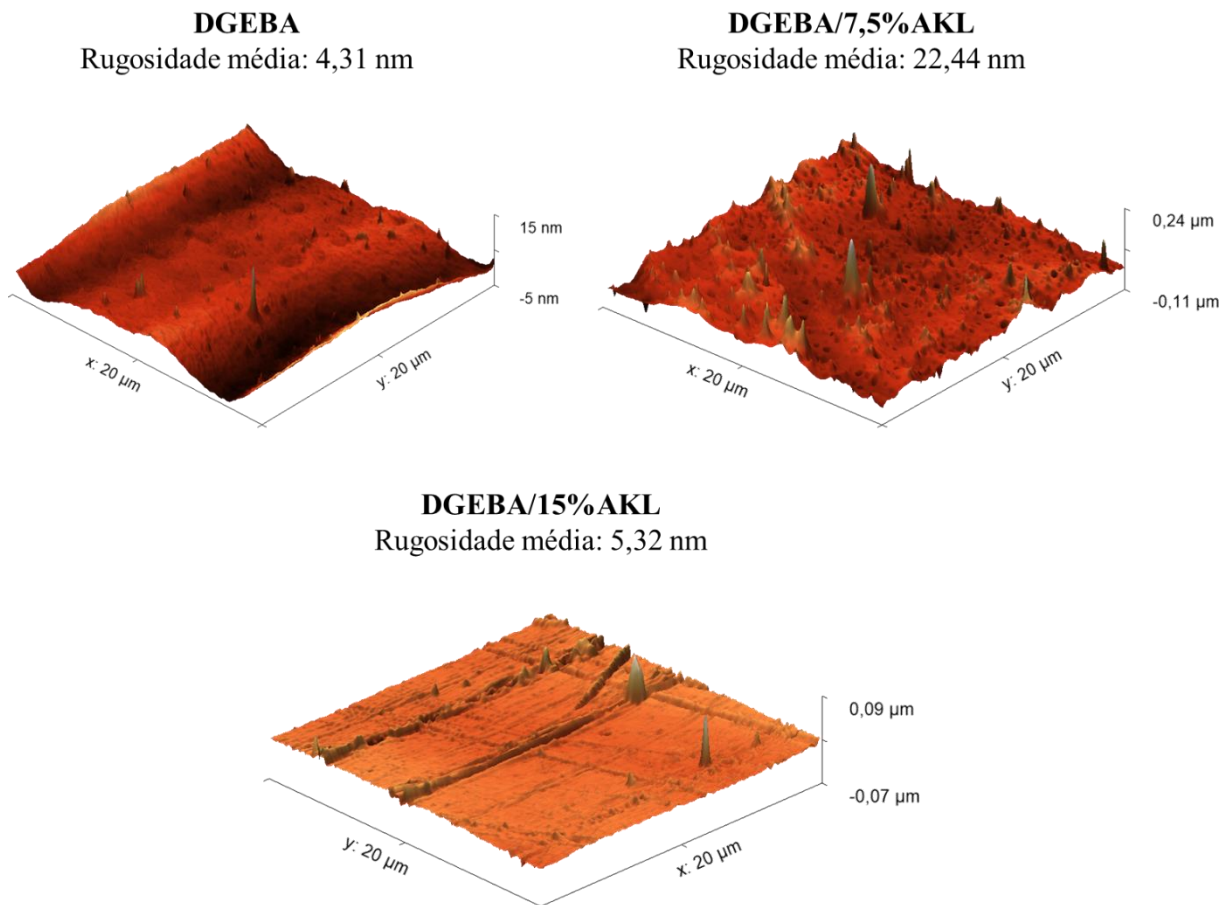
Figura 27 - Possível esquema de polimerização dos revestimentos DGEBA/AKL.



Fonte: Próprio autor (2023).

Através da análise de microscopia de força atômica (AFM), foi possível identificar o perfil de rugosidade dos revestimentos quando aplicados ao substrato metálico. As imagens obtidas são apresentadas na Figura 28.

Figura 28 – Imagens de AFM da superfície dos revestimentos DGEBA, DGEBA/7,5% AKL e DGEBA/15% AKL.



Fonte: Próprio autor (2023).

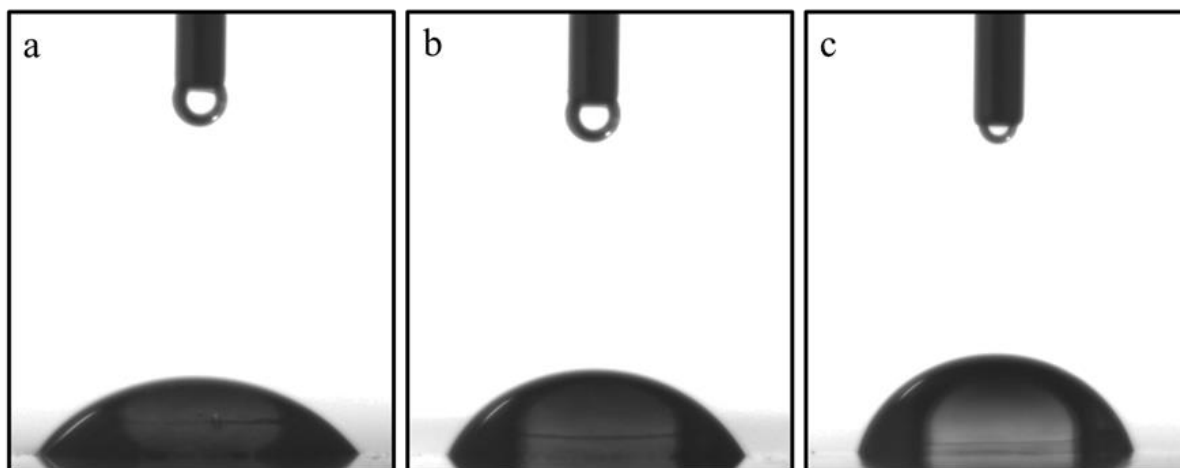
Todos os revestimentos apresentaram baixos valores de rugosidade, em escala nanométrica, com o revestimento DGEBA/7,5%AKL apresentando o maior valor de rugosidade (22,44 nm), enquanto DGEBA e DGEBA/15%AKL apresentaram valores semelhantes, 4,31 e 5,32 nm, respectivamente. Este aumento parece plausível, uma vez que a adição de partículas sólidas (rrr

A rugosidade superficial do revestimento afeta diretamente o ângulo de contato: quanto maior a rugosidade superficial, maior o ângulo de contato com energia superficial reduzida (Madadi *et al.*, 2020; Shanthi; Aishwarya; Swathi, 2020). Para verificar se esse valor de rugosidade foi significativo e influenciou negativamente o ângulo de contato do revestimento DGEBA/7,5%AKL, o ensaio do ângulo de contato foi realizado nos três revestimentos.

### 6.10. Ângulo de contato

Pela análise do ângulo de contato é possível verificar a molhabilidade de um revestimento, propriedade muito importante que influencia diretamente no desempenho do revestimento anticorrosivo (Momber *et al.*, 2017). A Figura 29 mostra o ensaio realizado com água nos revestimentos DGEBA, DGEBA/7,5% AKL e DGEBA/15% AKL.

Figura 29 - Ângulo de contato dos corpos de prova: a) DGEBA; b) DGEBA/7,5%AKL e c) DGEBA/15%AKL.



Fonte: Próprio autor (2023).

Os ângulos de contato, tensões superficiais e trabalho de adesão dos revestimentos são apresentados na Tabela 09.

Tabela 09 - Ângulo de contato, tensão superficial e trabalho de adesão dos revestimentos.

<b>Revestimento</b>	<b>Ângulo de contato (°)</b>	<b>Tensão Superficial - <math>\gamma</math> (mJ/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Trabalho de Adesão (mJ)</b>
<b>DGEBA</b>	54,35 ± 0,74	- 30,35 ± 0,74	115,26 ± 0,74
<b>DGEBA/7,5% AKL</b>	63,34 ± 1,04	- 40,09 ± 1,18	105,51 ± 1,18
<b>DGEBA/15% AKL</b>	71,62 ± 0,99	- 49,82 ± 0,74	95,78 ± 0,74

Fonte: Próprio autor (2023).

De acordo com os resultados experimentais indicados na literatura (Su, Tian, e Jiang 2016; Vogler, 1998), apenas o revestimento DGEBA/15%AKL apresentou comportamento hidrofóbico, pois apresentou WCA superior a 65°. Mas vale ressaltar que o revestimento DGEBA/7,5%AKL obteve um valor de WCA muito próximo de 65°, enquanto o revestimento DGEBA apresentou valor inferior, sendo classificado como hidrofílico. Portanto, a adição de lignina acetilada ao revestimento de DGEBA promoveu um aumento no WCA proporcional à quantidade de lignina adicionada e, conseqüentemente, uma redução nos valores de energia superficial e trabalho de adesão.

Esse comportamento de aumento do WCA, indicando aumento da hidrofobicidade e redução da molhabilidade, dos revestimentos DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL está relacionado com: (i) a maior rugosidade superficial que leva a um maior valor de ângulo de contato do revestimento (Shanthi; Aishwarya; Swathi, 2020)(Madadi *et al.*, 2020), e (ii) a presença de grupos hidroxila aumentar a hidrofiliabilidade do revestimento (Widati *et al.*, 2022). Essas duas abordagens justificam o fato do revestimento DGEBA apresentar o menor valor de ângulo de contato, pois possui o menor valor de rugosidade superficial e a maior presença de grupos hidroxila, observados pelo ensaio FTIR. Como o revestimento DGEBA/7,5%AKL apresentou maior valor de rugosidade, seu ângulo de contato foi maior que o revestimento DGEBA. Porém, devido à presença de grupos hidroxila na estrutura do revestimento DGEBA/7,5%AKL(Figura 25) ser superior à do revestimento DGEBA/15%AKL, que não apresentou banda de absorção em relação ao grupo hidroxila no espectro FTIR, o ângulo de contato do revestimento DGEBA/15%AKL foi maior que o ângulo de contato do revestimento DGEBA/7,5%AKL (Nair *et al.*, 2017).

### 6.11. Teor de gel

Os valores do teor de gel para os três revestimentos estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Teor de gel dos revestimentos.

<b>Revestimento</b>	<b>Teor de gel (%)</b>
<b>DGEBA</b>	95,69 ± 3,14
<b>DGEBA/7,5% AKL</b>	95,58 ± 0,21
<b>DGEBA/15% AKL</b>	95,77 ± 2,43

Fonte: Próprio autor (2023).

Os três revestimentos apresentaram valores de teor de gel similares e elevados, indicando que a reticulação dos revestimentos foi quase completa e que a adição de lignina acetilada na resina epóxi não influenciou no grau de reticulação e no processo de cura da resina, em conformidade com os resultados de FTIR apresentados na seção 6.3. Os valores de teor de gel um pouco abaixo de 100% indica a presença de cadeias não reticuladas, e, como a adição de lignina acetilada não promoveu variação significativa nestes valores, essas cadeias não reticuladas podem ser grupos epóxi abertos durante a reação de epoxidação (Da Silva *et al.*, 2022).

## 6.12. Permeação de Vapor de água

Os resultados de permeação de vapor de água (*WVT*) ao longo de 30 dias de ensaio são apresentados na Tabela 10.

Tabela 11 - Permeação de vapor de água dos revestimentos estudados.

<b>Revestimento</b>	<b>WVT*100 (g/h·m<sup>2</sup>)</b>
<b>DGEBA</b>	1,46 ± 0,58
<b>DGEBA/7,5% AKL</b>	1,18 ± 0,02
<b>DGEBA/15% AKL</b>	1,56 ± 0,37

Fonte: Próprio autor (2023).

Considerando o desvio padrão, não houve uma grande influência da incorporação de lignina na permeação de vapor de água do revestimento DGEBA, estando todos os revestimentos na mesma ordem de grandeza, indicando que a adição de lignina não influencia negativamente na propriedade de barreira do filme de revestimento. Este é um resultado positivo, uma vez que na literatura há relatos de que a adição de lignina pode aumentar a permeação de vapor de água de revestimentos quando adicionados valores significativos de lignina. Xiao Zhang *et al.* (2020) observaram que a adição de 5% em massa de lignina diminuiu a permeação de vapor de água de filmes compósitos de poli álcool vinílico (PVA) e lignina, enquanto a adição de 10% em massa de lignina promoveu aumento no valor de *WVT*.

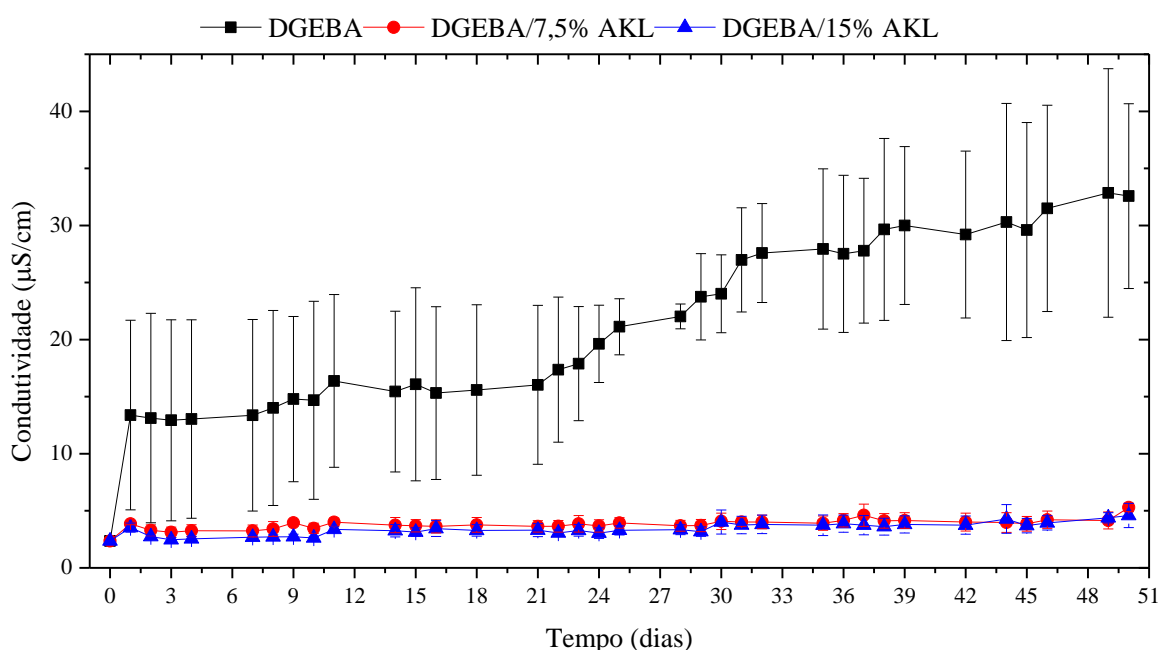
Este comportamento foi atribuído à aglomeração irregular de lignina ao longo do filme com 10% em massa de lignina, levando a uma separação de fase macroscópica que afetou a propriedade de barreira do compósito. Como as análises de FTIR e MEV, apresentadas na seção 6.9, indicaram uma incorporação bem-sucedida da lignina acetilada na matriz polimérica e a ausência de aglomeração irregular desse composto, o comportamento positivo no ensaio de WVT é justificado.

### 6.13. Permeação de íons

- Íons  $Na^+$  e  $Cl^-$

A Figura 30 mostra os resultados das medidas de condutividade dos compartimentos que continham água deionizada ao longo de 50 dias de ensaio.

Figura 30 - Condutividade da água deionizada durante 50 dias de teste de permeação de íons  $Na^+$  e  $Cl^-$ .



Fonte: Próprio autor (2023).

Partindo do princípio de que a condutividade da solução aquosa de 3,5% m/v de NaCl é mais elevada que a da água deionizada, se houver a passagem de íons do reservatório que contém a solução salina para o reservatório que contém a água deionizada, haverá um aumento na condutividade da água deionizada (Gryta, 2016; Kandeloo; Attar, 2019). Pode-se então, por meio deste ensaio, comparar a eficiência na barreira contra a permeação de íons  $Na^+$  e  $Cl^-$  dos revestimentos estudados.

Foi possível observar que ao longo dos 50 dias de teste os revestimentos

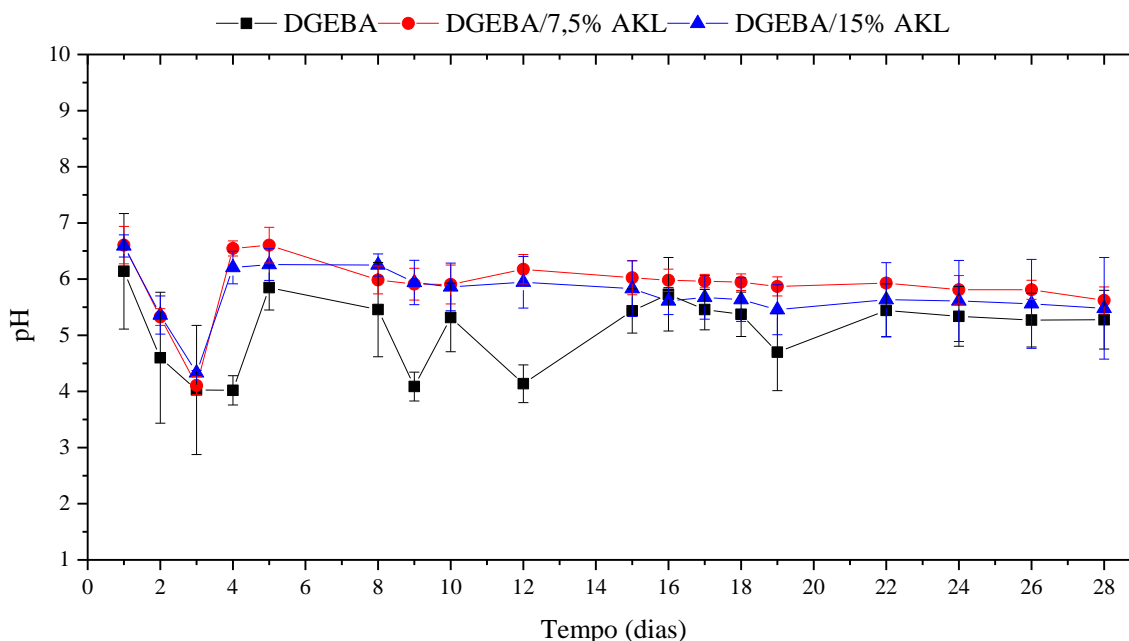
DGEBA/7,5% AKL e DGEBA/15% AKL apresentaram melhor desempenho do que o revestimento DGEBA, que, nos primeiros 21 dias de teste, apresentou valores médios de condutividade três vezes maiores que os outros dois revestimentos e cerca de seis vezes maiores ao final do ensaio. Isso indica que a capacidade de barreira contra os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  é mais eficiente em revestimentos que contêm lignina do que em revestimentos DGEBA.

Comparando os valores de condutividade dos revestimentos DGEBA/7,5% AKL e DGEBA/15% AKL, é possível observar que eles ficaram muito próximos ao longo do teste, com o revestimento DGEBA/7,5%AKL apresentando os menores valores ao final do ensaio. Este resultado é um indicativo de que os revestimentos com de lignina, quando aplicados sobre uma superfície metálica, podem apresentar menor passagem destes íons para a superfície metálica, retardando assim o processo corrosivo do aço carbono, uma vez que este material corrói quando em contato com soluções contendo íons cloreto (Zeng *et al.*, 2022).

- Íons  $\text{H}^+$

A Figura 31 mostra os resultados das medidas de pH do compartimento que contém água deionizada ao longo dos 28 dias de ensaio.

Figura 31 - Variação do pH da água deionizada ao longo de 28 dias de teste de permeação de íons  $\text{H}^+$ .



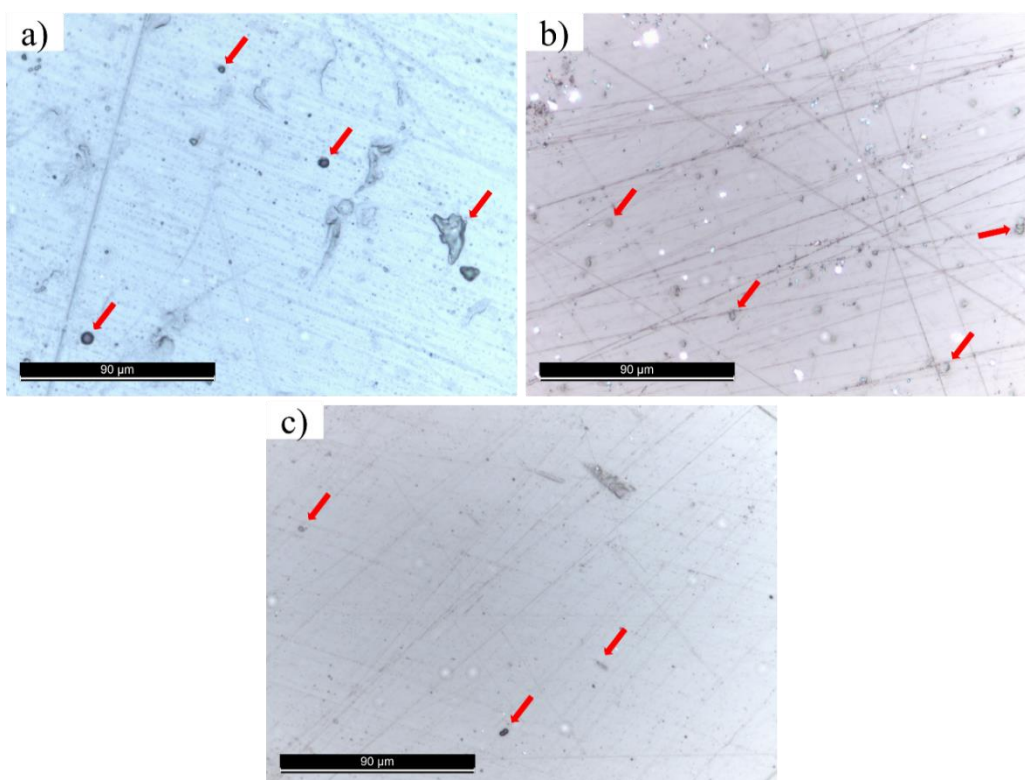
Fonte: Próprio autor (2023).

Considerando o desvio padrão, todos os revestimentos apresentaram um comportamento semelhante, mas pela média dos resultados é possível observar que o revestimento DGEBA apresentou o menor valor de pH ao longo de todo período de medições, indicando que a passagem de íons  $\text{H}^+$  foi maior neste revestimento.

Como conclusão geral dos ensaios de permeação de íons, é possível observar que os ensaios indicam uma maior eficiência dos revestimentos com lignina acetilada em conter a passagem de íons em comparação com o revestimento DGEBA, principalmente nos ensaios com íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , pois estes íons apresentam tamanhos maiores que os íons  $\text{H}^+$ . Esses resultados podem estar relacionados à presença de defeitos interfaciais com diâmetros menores em revestimentos com adição de lignina, o que é uma vantagem para maior eficiência de um revestimento anticorrosivo, e indicam que a presença de lignina nos revestimentos, um polímero rico em compostos aromáticos, pode atuar como uma barreira para os íons, retardando a passagem de água e outras espécies para o substrato metálico (Lyon; Bingham; Mills, 2017).

A presença de defeitos interfaciais nos revestimentos foi confirmada pela realização de teste de microscopia óptica (microscópio óptico, modelo LEICA DFC295) nos filmes livres de revestimento, como mostra a Figura 32.

Figura 32 - Micrografias ópticas com aumento de 500x dos revestimentos: a) DGEBA, b) DGEBA/7,5%AKL e c) DGEBA/15%AKL.



Fonte: Próprio autor (2023).

Usando a ferramenta de linha de distância do software Leica Application Suite (LAS, v. 4.9.0), vinte medições dos diâmetros dos defeitos interfaciais foram realizadas em cada um dos três revestimentos. O revestimento DGEBA teve o maior tamanho médio de defeito interfacial ( $5,82 \mu\text{m} \pm 3,81 \mu\text{m}$ ), seguido pelos revestimentos DGEBA/15%AKL ( $3,45$

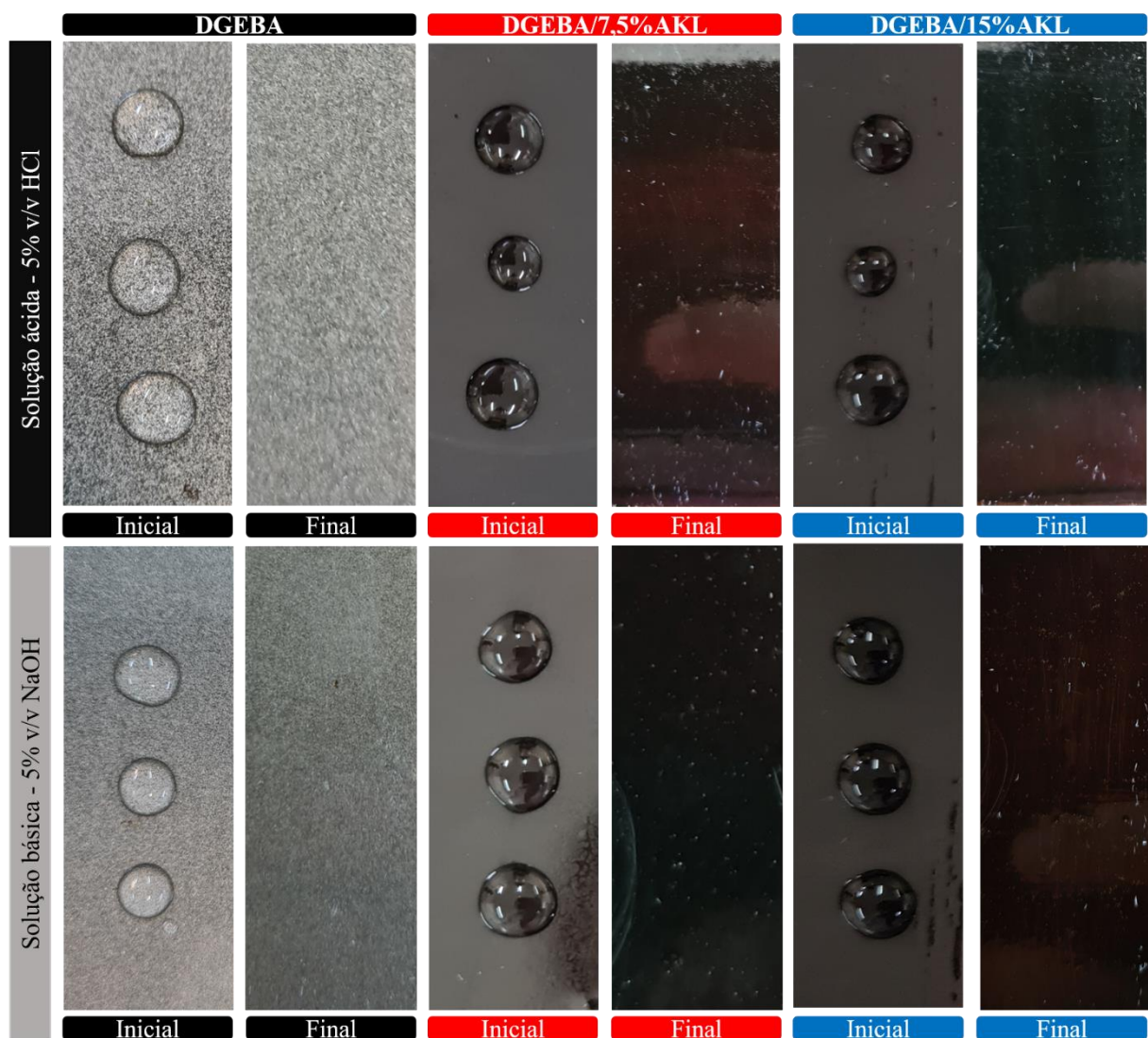


$\mu\text{m} \pm 1,16$ ) e DGEBA/7,5%AKL ( $3,25 \mu\text{m} \pm 0,57$ ). Este resultado está de acordo com os resultados obtidos no teste de permeação de íons, pois defeitos interfaciais com diâmetros maiores permitem a passagem de maior número de íons de um reservatório para outro.

#### 6.14. Resistência a ácidos e bases

O aspecto visual das amostras após o ensaio de resistência química a ácidos e bases está apresentado na Figura 33.

Figura 33 - Aspecto visual dos revestimentos após 72 horas de ensaio de resistência a ácidos e bases.



Fonte: Próprio autor (2023).

Após 72 horas de ensaio não foi observada nenhuma mudança superficial dos três revestimentos estudados, pois a coloração e o brilho permaneceram iguais e não foi observado

empolamento nos revestimentos. Com este resultado qualitativo, os três revestimentos apresentaram resistência química a ácidos e bases satisfatória.

### 6.15. Ensaio Mecânicos de Tração e Dureza

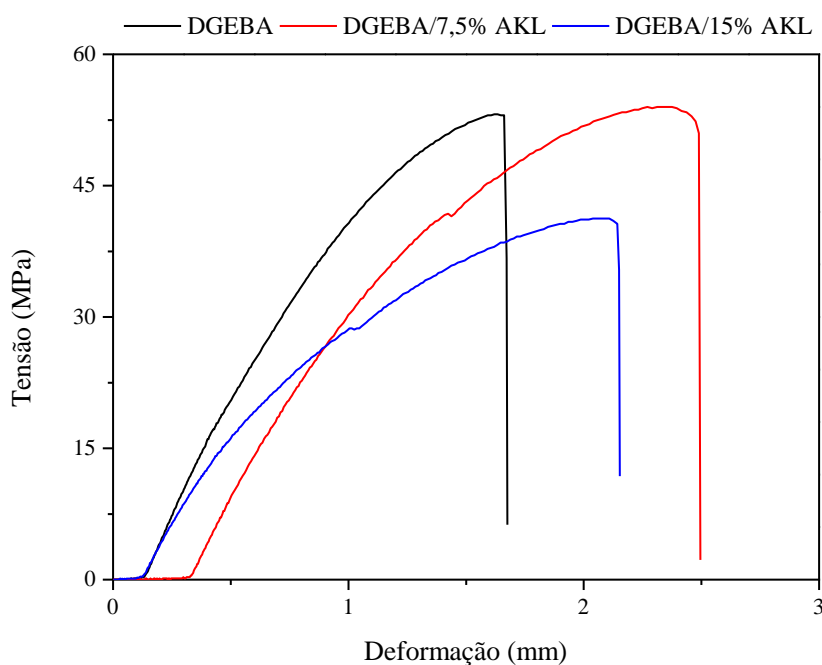
Os resultados obtidos nos ensaios de tração e dureza estão apresentados na Tabela 12. Curvas de tensão *versus* deformação representativas do ensaio de tração estão apresentadas na Figura 34.

Tabela 12 – Resultados dos ensaios de tração e dureza.

Revestimento	Tensão máxima (MPa)	Deformação de ruptura (%)	Módulo de elasticidade (MPa)	Dureza
DGEBA	52,81 ± 1,69	5,53 ± 0,84	1275,82 ± 378,93	2H
DGEBA/ 7,5% AKL	55,22 ± 3,42	7,89 ± 1,33	1044,74 ± 317,45	2H
DGEBA/ 15% AKL	46,24 ± 6,14	7,27 ± 2,03	764,15 ± 175,02	2H

Fonte: Próprio autor (2023).

Figura 34 - Curvas de tensão x deformação dos revestimentos estudados.



Fonte: Próprio autor (2023).

Por possuir uma estrutura rígida e altamente ramificada, é esperado que a incorporação de lignina em uma resina epóxi influencie no desempenho mecânico desta resina.

Pela Tabela 12 e Figura 34, é possível observar que o revestimento DGEBA/7,5%AKL apresentou tensão máxima e deformação de ruptura médias superiores aos revestimentos DGEBA e DGEBA/15%AKL, enquanto o módulo e elasticidade da resina epóxi reduziu com o aumento de lignina acetilada incorporada. Em relação à dureza dos três revestimentos estudados, não foi observado nenhuma mudança pela realização do teste de dureza tipo lápis, onde todos os revestimentos apresentaram valor de dureza 2H.

O maior valor de tensão máxima no revestimento DGEBA/7,5%AKL pode ser atribuído à incorporação de segmentos rígidos de lignina na matriz epóxi. Mas, como a lignina é um polímero natural e apresenta uma grande variedade de estruturas moleculares, a incorporação de teores mais altos de lignina à resina epóxi pode provocar uma redução na sua resistência à tração (Zhang, Yongjian *et al.*, 2021), como ocorreu com o revestimento DGEBA/15%AKL. Resultados semelhantes foram obtidos por Zhang et al. (2021) em seu trabalho sobre a preparação de resinas epóxi à base de lignina carboxilada com excelentes propriedades mecânicas, onde foi observado que a incorporação de lignina em teores superiores a 15% em massa à resina epóxi proporcionou uma diminuição na resistência à tração da resina.

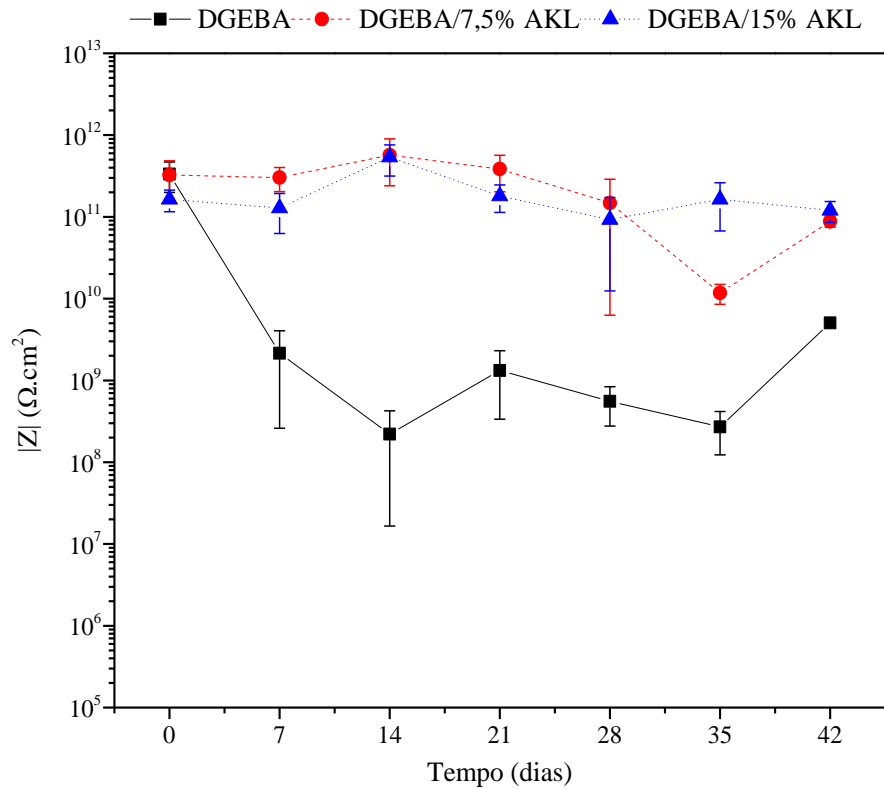
## **6.16. Ensaio acelerados de corrosão**

### **6.16.1. Névoa salina**

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica da variação de  $|Z|_{f=0,006\text{Hz}}$  com o tempo de ensaio dos revestimentos submetidos ao ensaio acelerado de névoa salina estão representadas na Figura 35, enquanto os valores finais estão apresentados na Tabela 13.

Na medição inicial, é possível observar que o comportamento eletroquímico dos três revestimentos é semelhante, com valores de  $|Z|_{f=0,006\text{Hz}}$  maiores que  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ , valor característico de revestimentos que apresentam alto desempenho de proteção contra corrosão (Akbarinezhad *et al.*, 2009). Ao longo de todas as medidas de EIE, observou-se uma diminuição desse valor em relação à medida inicial. Ao final dos 42 dias de testes, é possível observar que houve redução nos valores de  $|Z|_{f=0,006\text{Hz}}$  para todos os revestimentos (Tabela 12), menos acentuada para os revestimentos DGEBA-AKL - onde o módulo de impedância na frequência de 6 mHz permaneceu na mesma ordem de grandeza para o DGEBA/15%AKL ( $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) e reduzido em uma ordem de grandeza para o DGEBA/7,5%AKL ( $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) - e mais acentuadamente para o revestimento DGEBA, onde foi observada uma redução de duas ordens de grandeza no módulo de impedância na frequência de 6 mHz.

Figura 35 - Valores médios de  $|Z|_{f=0,006\text{Hz}}$  ao longo do tempo de ensaio de névoa salina.



Fonte: Próprio autor (2023).

Tabela 13 - Valores médios de  $|Z|$  em baixa frequência (0,006 Hz) após 42 dias de ensaio de névoa salina.

Revestimento	$ Z _{f=0,006} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
DGEBA	$(5,05 \pm 0,46) \times 10^9$
DGEBA/7,5% AKL	$(8,81 \pm 1,33) \times 10^{10}$
DGEBA/15% AKL	$(1,20 \pm 0,35) \times 10^{11}$

Fonte: Próprio autor (2023).

A diminuição dos valores de  $|Z|_{f=0,006\text{Hz}}$  já era esperada, uma vez que os íons cloreto possuem ação corrosiva e, devido ao longo tempo de exposição, a permeação destes íons no revestimento pode ter ocorrido levando à formação de um produto de corrosão no substrato metálico (Gad *et al.*, 2023). Este fato pode ser observado pela inspeção visual das amostras (Figura 36) onde, especificamente na região do corte nos revestimentos, é possível observar a presença de produto de corrosão em todos eles, mais visível no revestimento DGEBA por ser transparente, enquanto nos revestimentos DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL a presença de empolamento na região próxima ao corte indica a ocorrência da corrosão. A restrição da

presença de produtos de corrosão na região do corte dos revestimentos é um indício de que as forças de adesão entre os revestimentos e o substrato metálico foram capazes de conter o prolongamento das reações ao longo de substrato metálico, evitando a corrosão generalizada no material.

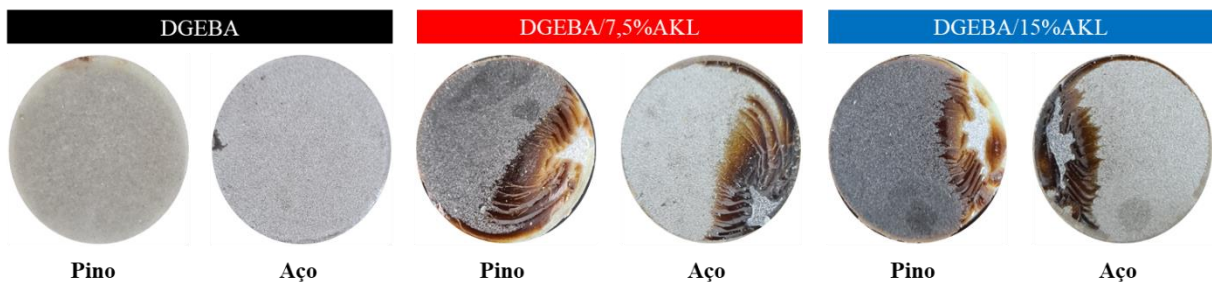
Figura 36 - Aspecto visual das amostras revestidas após 42 dias de ensaio de névoa salina.



Fonte: Próprio autor (2023).

O ensaio de adesão, apresentado na Figura 37, corroborou os resultados de EIE confirmando a superioridade dos revestimentos DGEBA-AKL em comparação com o revestimento DGEBA: o revestimento DGEBA apresentou o menor valor de resistência à tensão de arrancamento (5,98 MPa) e apresentou falha totalmente adesiva entre o revestimento e o substrato metálico (A/B), enquanto os revestimentos DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL apresentaram falha coesiva no revestimento (B) e adesiva do tipo A/B com tensões de arrancamento de 8,66 e 6,92 MPa, respectivamente.

Figura 37 - Tipos de falha após teste de *pull-off* na amostras após realização do ensaio de névoa salina.

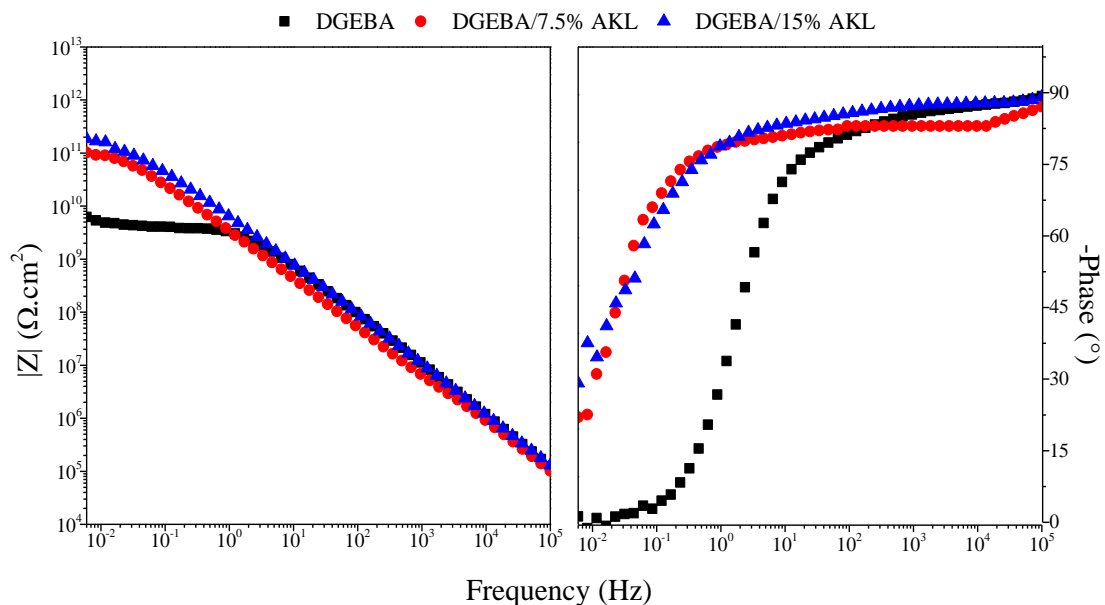


Fonte: Próprio autor (2023).

O fato do revestimento DGEBA apresentar uma queda mais acentuada nos valores de  $|Z|_{f=0,006\text{Hz}}$  do que os revestimentos DGEBA-AKL, indica que a adição de lignina acetilada proporcionou maior eficiência contra corrosão à resina epóxi quando exposta a uma atmosfera com a presença dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ . Este resultado pode estar associado à diminuição do tamanho dos defeitos interfaciais em revestimentos epóxi com a incorporação de lignina, de acordo com os resultados obtidos no teste de permeação de íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  apresentado anteriormente, e também à alta propriedade de barreira da lignina (Diógenes *et al.*, 2021; Wang, Shan *et al.*, 2019).

Além dos valores de  $|Z|_{f=0,006\text{Hz}}$ , o desempenho anticorrosivo dos revestimentos pode ser analisado através do valor do ângulo de fase em alta frequência ou da área sob a curva do ângulo de fase (Stojanovi *et al.*, 2021; Touzain, 2010; Yeganeh, Omid e Rabizadeh, 2019). A Figura 38 mostra o diagrama de Bode para os revestimentos submetidos a 42 dias de exposição ao ensaio de névoa salina.

Figura 38 - Diagrama de Bode dos revestimentos após 42 dias de ensaio de névoa salina.



Fonte: Próprio autor (2023).

Ao final do experimento, os revestimentos adicionados com lignina apresentaram comportamentos semelhantes, com respostas predominantemente capacitivas na faixa de frequência de 1 a  $10^5$  Hz, com ângulo de fase muito próximo à  $-90^\circ$ . Esse resultado indica que esses revestimentos apresentam comportamento capacitivo, apresentando altos valores de resistência, características associadas a revestimentos com bom desempenho de proteção contra corrosão (Akbarinezhad *et al.*, 2009)(Mahdavian; Attar, 2006). O revestimento DGEBA

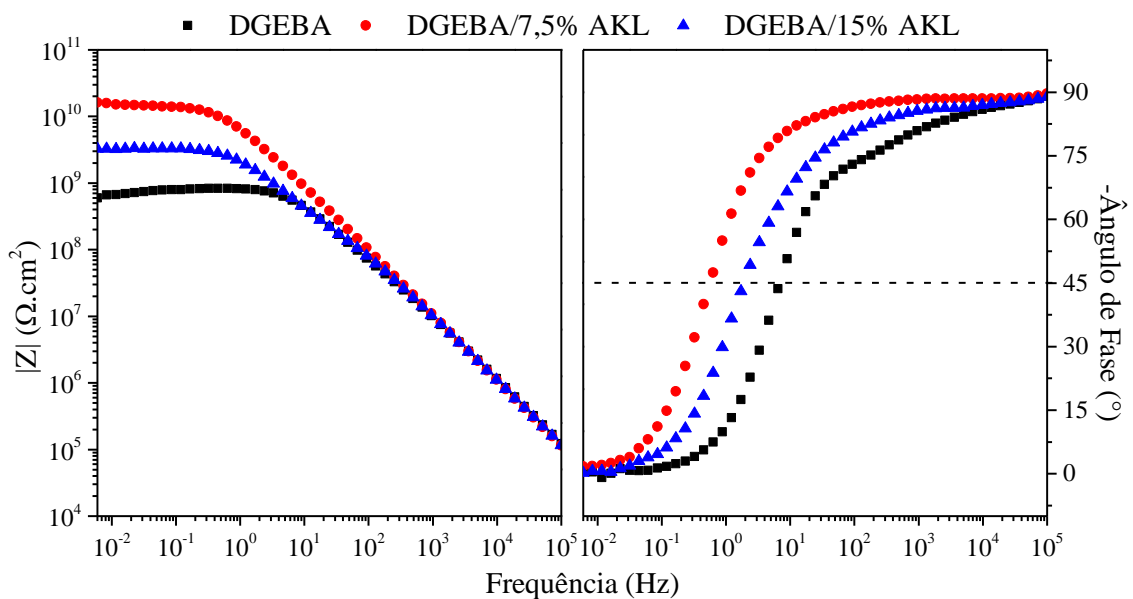
respondeu capacitivamente, quase constante em  $-90^\circ$ , em frequências acima de  $10^2$  Hz e o ângulo de fase diminuiu proporcionalmente com a diminuição da frequência, chegando a um ângulo próximo a  $0^\circ$  na frequência mais baixa. Este é um comportamento associado a revestimentos de qualidade intermediária (Akbarinezhad *et al.*, 2009). O aumento da resposta resistiva dos revestimentos está associado à absorção de água e íons pelo revestimento (Trentin *et al.*, 2022), portanto este resultado mostra que os revestimentos DGEBA-AKL são capazes de conter a passagem de água e íons de forma mais eficiente que o revestimento DGEBA.

Em relação à área sob a curva do ângulo de fase, em concordância com as interpretações feitas pelo  $|Z|_{f=0,006\text{Hz}}$  e pelo ângulo de fase, é possível observar que a área sob a curva do revestimento DGEBA ( $8,33 \times 10^6$  unidade de área (u.a.)) é significativamente menor que a área sob as curvas dos revestimentos DGEBA/7,5% AKL ( $8,57 \times 10^6$  u.a.) e DGEBA/15% AKL ( $8,86 \times 10^6$  u.a.), indicando melhor desempenho dos revestimentos com adição de lignina acetilada.

### 6.16.2. Umidade Saturada

As medidas finais de espectroscopia de impedância eletroquímica dos revestimentos submetidos ao ensaio acelerado de umidade saturada estão representadas na Figura 39 e na Tabela 14.

Figura 39 - Diagrama de Bode dos revestimentos após 42 dias de ensaio de umidade saturada.



Fonte: Próprio autor (2023).



Tabela 14 - Valores médios de  $|Z|$  em baixa frequência (0,006 Hz) após 42 dias de ensaio de umidade saturada.

<b>Revestimento</b>	<b><math> Z _{f=0,006}</math> (<math>\Omega \cdot \text{cm}^2</math>)</b>
<b>DGEBA</b>	$(6,52 \pm 0,76) \times 10^8$
<b>DGEBA/7,5% AKL</b>	$(9,11 \pm 1,35) \times 10^{10}$
<b>DGEBA/15% AKL</b>	$(5,42 \pm 0,41) \times 10^9$

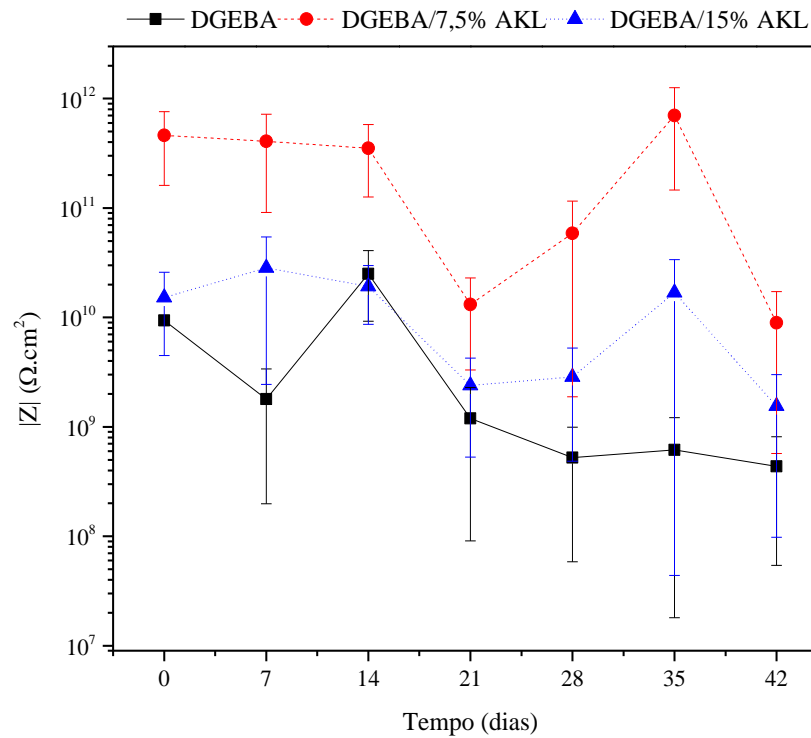
. Fonte: Próprio autor (2023).

Pelos valores de  $|Z|_{f=0,006}$  após 42 dias de exposição à umidade saturada, observou-se que o revestimento DGEBA/7,5%AKL apresentou o maior valor de  $|Z|_{f=0,006\text{Hz}}$ , sendo uma ordem de grandeza maior que o revestimento DGEBA/15%AKL e duas ordens de grandeza maior que o revestimento DGEBA. De acordo com Akbarinezhad et al. (2009), devido aos altos valores de  $|Z|_{f=0,006\text{Hz}}$ , os revestimentos DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL podem ser classificados como revestimentos de alta qualidade, enquanto o revestimento DGEBA como de qualidade intermediária. Essa conclusão também pode ser feita analisando a área abaixo da curva realizada pela técnica de integração do software Origin, onde os valores obtidos foram:  $A_{\text{DGEBA}} = 8,75 \times 10^6$  u.a.,  $A_{\text{DGEBA/7,5\% AKL}} = 8,89 \times 10^6$  u.a. e  $A_{\text{DGEBA/15\% AKL}} = 8,79 \times 10^6$  u.a.

A incorporação de água no revestimento orgânico pode ocorrer (i) em sua forma estrutural, causando a quebra ou formação de ligações de hidrogênio entre os grupos polares do polímero e (ii) formando aglomerados em vazios da estrutura polimérica na interface metal/revestimento (Margarit-Mattos, 2020; N. L. Thomas, 1991). Essa permeação de água no revestimento orgânico resulta em uma diminuição da impedância do revestimento (Margarit-Mattos, 2020). De fato, é possível observar que ao final do ensaio de umidade saturada, todos os revestimentos apresentaram valores de  $|Z|_{f=0,006\text{Hz}}$  menores do que no início do ensaio, conforme observado na Figura 40, na qual também é possível observar um aumento no módulo de impedância após alguns períodos de teste para os revestimentos: o DGEBA apresentou um aumento nos valores relativos ao tempo de 14 dias, seguido de uma diminuição contínua, enquanto os revestimentos DGEBA-AKL apresentaram um aumento no valor da impedância a partir de 21 dias de teste. Este comportamento é atribuído à formação de uma camada de óxido na superfície metálica (Da Silva *et al.*, 2022; Xing *et al.*, 2021).



Figura 40 - Valores médios de  $|Z|_{f=0,006\text{Hz}}$  ao longo do tempo de ensaio de umidade saturada.



Fonte: Próprio autor (2023).

A análise visual dos revestimentos possibilitou identificar a presença deste produto de corrosão na região dos cortes nos três revestimentos (Figura 41), todavia o prolongamento da corrosão ao longo dos cortes foi mais sutil que no ensaio de névoa salina.

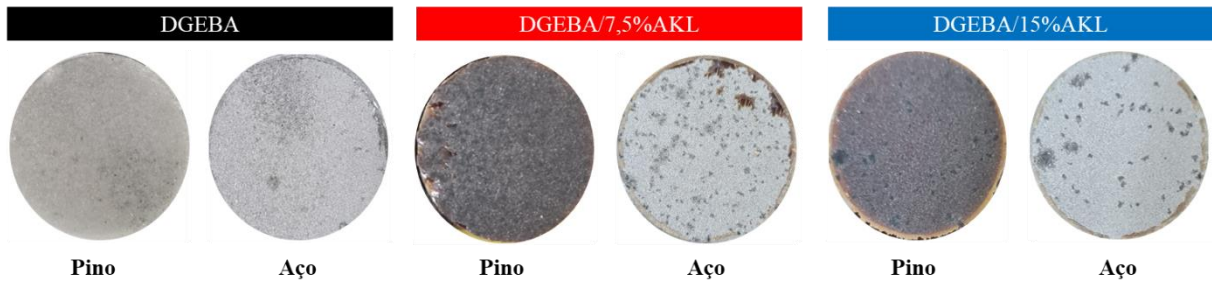
Figura 41 - Aspecto visual das amostras revestidas após 42 dias de ensaio de umidade saturada.



Fonte: Próprio autor (2023).

No ensaio de aderência o revestimento DGEBA/7,5%AKL apresentou a maior tensão de arrancamento (7,33 MPa), seguido do revestimento DGEBA/15%AKL (5,42 MPa) e do revestimento DGEBA (4,19 MPa) e todos os revestimentos apresentaram falha 100% adesiva do tipo A/B, conforme observado na Figura 42, indicando que o ensaio de umidade saturada foi mais agressivo aos revestimentos do que o ensaio de névoa salina.

Figura 42 - Tipos de falha após teste de pull-off nas amostras após realização do ensaio de umidade saturada.

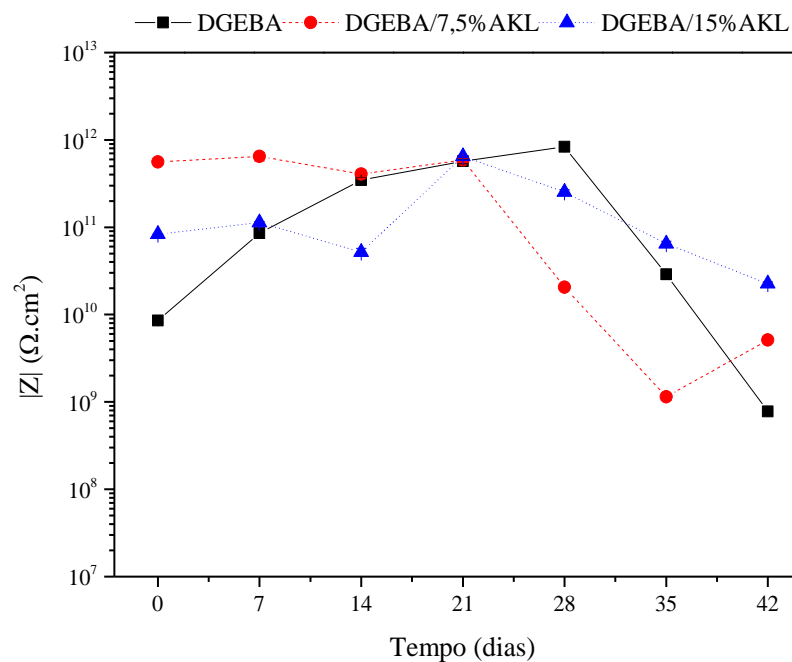


Fonte: Próprio autor (2023).

### 6.16.3. Câmara de intemperismo ultravioleta

A Figura 43 apresenta a variação do módulo de impedância na menor frequência ao longo de 42 dias de ensaio em câmara de intemperismo ultravioleta para os revestimentos estudados. Os valores finais são mostrados na Tabela 15.

Figura 43 - Valores médios de  $|Z|_{f=0,006\text{Hz}}$  ao longo do tempo de ensaio de intemperismo ultravioleta.



Fonte: Próprio autor (2023).

Tabela 15 - Valores médios de  $|Z|$  em baixa frequência (0,006 Hz) após 42 dias de ensaio de intemperismo ultravioleta.

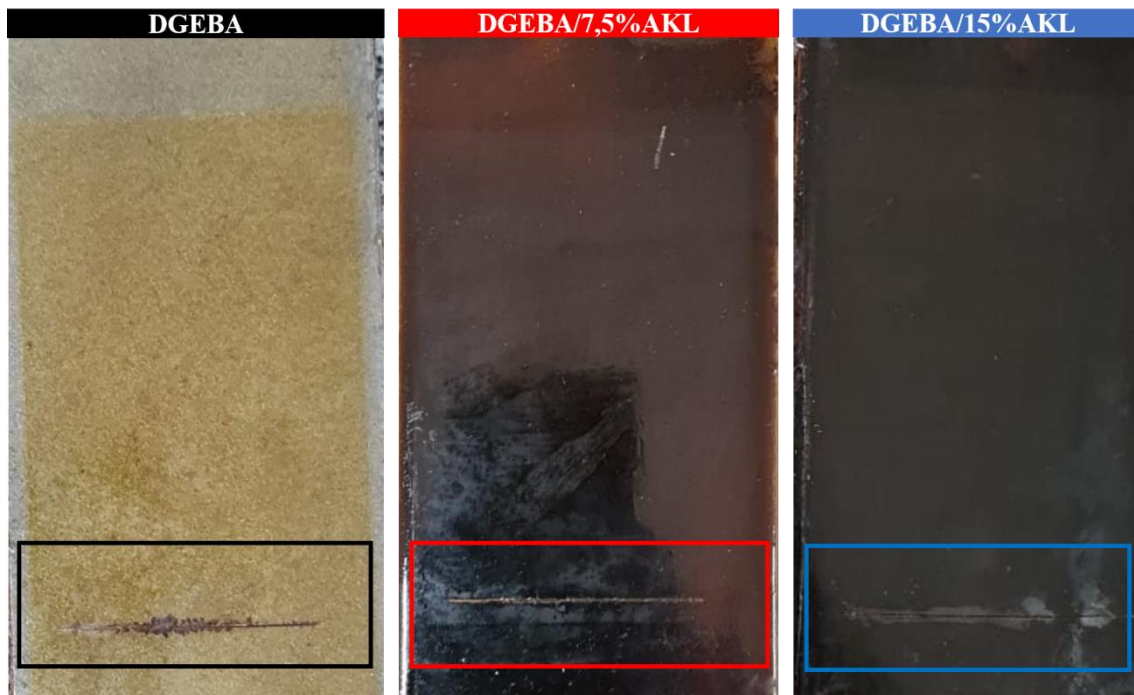
Revestimento	$ Z _{f=0,006} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
DGEBA	$(7,79 \pm 0,47) \times 10^8$
DGEBA/7,5% AKL	$(5,11 \pm 1,28) \times 10^9$
DGEBA/15% AKL	$(2,25 \pm 1,16) \times 10^{10}$

Fonte: Próprio autor (2023).

Inicialmente os revestimentos com lignina apresentaram valores de módulo de impedância na menor frequência superiores ao revestimento DGEBA, devido, provavelmente, à maior capacidade dos revestimentos DGEBA-AKL em conter a passagem de íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ . Ao final do ensaio, o revestimento DGEBA/15%AKL apresentou o melhor desempenho de proteção contra corrosão, seguido dos revestimentos DGEBA/7,5%AKL e DGEBA. Este resultado está associado ao comportamento do revestimento epóxi quando exposto à radiação ultravioleta de ocasionar a formação de microporos no revestimento, possibilitando a passagem de espécies corrosivas pelo revestimento até atingir o substrato metálico (Chopra *et al.*, 2022). Uma vez que a incorporação de lignina acetilada nos valores de 7,5% e 15% em massa proporcionaram ao revestimento a capacidade de completa absorção de radiação ultravioleta, como apresentado na seção 6.6, a formação de microporos no revestimento foi retardada nos revestimentos DGEBA-AKL, resultando em melhores desempenhos de proteção contra corrosão dos revestimentos DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL.

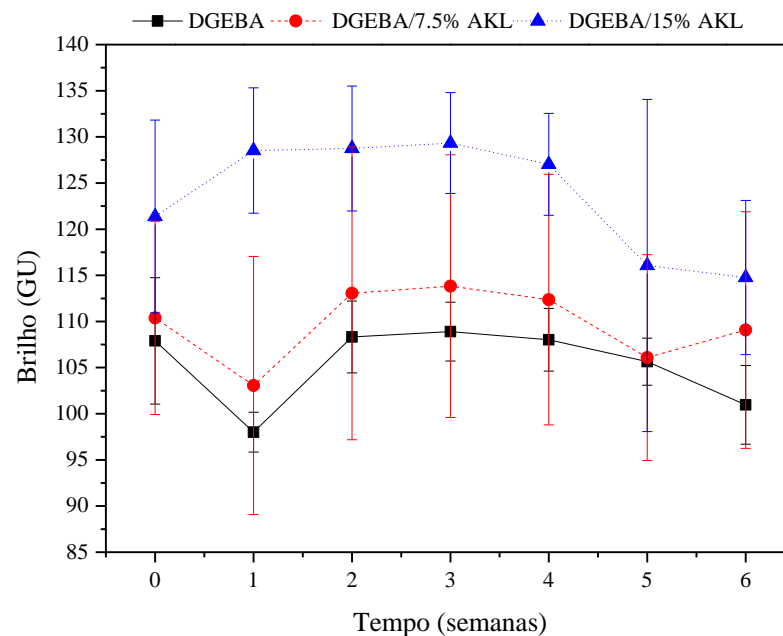
A análise visual dos corpos de prova (Figura 44) mostra que o revestimento DGEBA mudou da cor transparente para amarelada ao final do ensaio, enquanto os revestimentos DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL não apresentaram mudança aparente de coloração. A mudança de cor do revestimento DGEBA é devida à interação entre os fótons da radiação ultravioleta e as moléculas epóxi do revestimento, causando reações foto-oxidativas. A não mudança de cor dos revestimentos DGEBA-AKL está relacionada como a diminuição da transparência da resina DGEBA com a incorporação da lignina acetilada, de coloração escura, que promove o bloqueio da radiação ultravioleta, impedindo-a de penetrar nos revestimentos com lignina acetilada na sua composição (Khotbehsara *et al.*, 2020). Em relação ao brilho dos revestimentos (Figura 45), ao longo de todo o tempo de ensaio, não houve variações bruscas nos valores de brilho dos revestimentos.

Figura 44 - Aspecto visual das amostras revestidas após 42 dias de ensaio de intemperismo ultravioleta.



Fonte: Próprio autor (2023).

Figura 45 - Variação do brilho com o tempo de ensaio para as amostras submetidas ao ensaio de intemperismo ultravioleta.

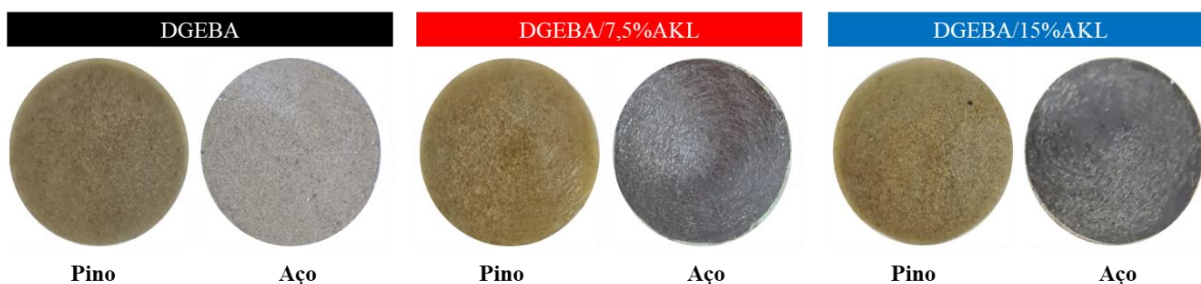


Fonte: Próprio autor (2023).

No ensaio de aderência pelo método *pull-off* todos os revestimentos apresentaram falha 100% adesiva do tipo B/Y, conforme observado na Figura 46, indicando que as tensões aplicadas pelo aparelho não foram suficientes para remover os revestimentos dos substratos

metálicos, devido as forças adesivas entre o substrato metálico e os revestimentos serem superiores às forças adesivas entre os revestimentos e a cola adesiva. As tensões de arrancamento foram: 6,58 MPa para o revestimento DGEBA/7,5%AKL, 6,23 MPa para o revestimento DGEBA/15%AKL e 4,74 MPa para o revestimento DGEBA.

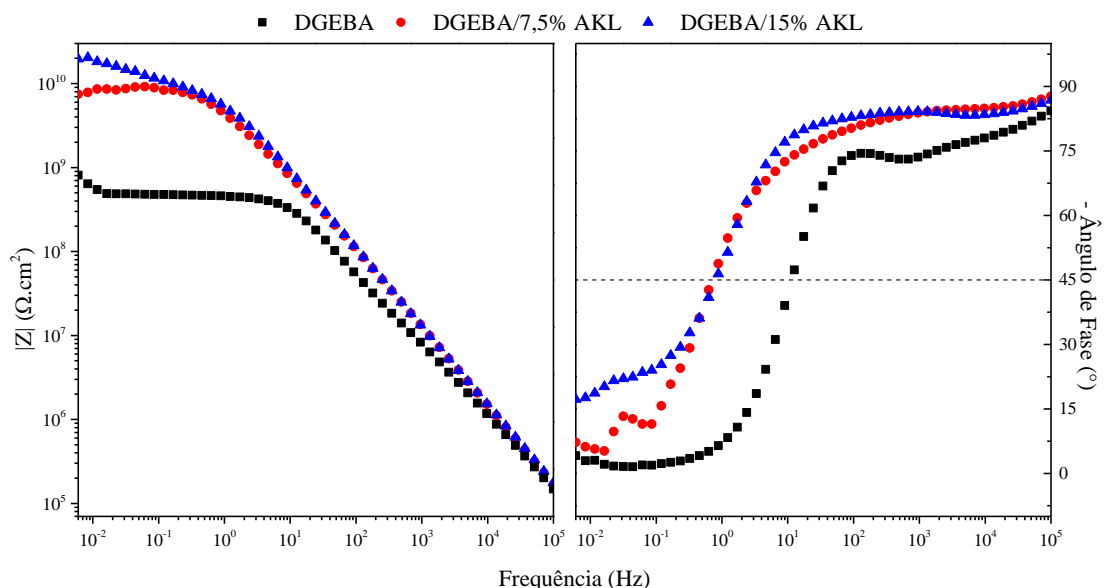
Figura 46 - Tipos de falha após teste de *pull-off* na amostras após realização do ensaio de intemperismo ultravioleta.



Fonte: Próprio autor (2023).

A análise do comportamento eletroquímico dos revestimentos ao final do ensaio foi feita por meio da análise do Gráfico de Bode, apresentado na Figura 47.

Figura 47 - Diagrama de Bode dos revestimentos após 42 dias de ensaio de intemperismo ultravioleta.



Fonte: Próprio autor (2023).

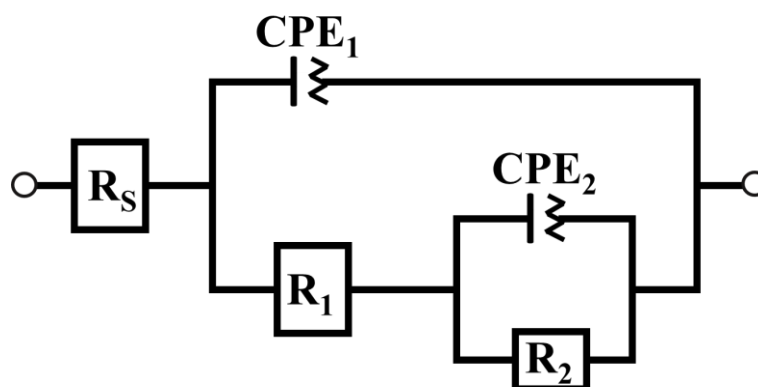
As frequências do ponto de quebra para os revestimentos DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL foram similares, aproximadamente 0,4 Hz, enquanto para o revestimento DGEBA a frequência do ponto de quebra foi de 10 Hz, logo, este revestimento reage capacitivamente em uma faixa de frequência menor do que os revestimentos DGEBA-AKL,

indicando que o processo de corrosão tem maior facilidade de ocorrência nas amostras revestidas com o DGEBA do que nas amostras revestidas com os revestimentos DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL.

#### 6.16.4. Circuito elétrico equivalente

Os dados experimentais finais de EIE foram analisados com a ferramenta de ajuste do software NOVA 2.1, onde um modelo de circuito elétrico equivalente foi utilizado para simular os dados. A Figura 48 mostra o modelo de circuito elétrico equivalente usado para simular os dados de EIE.

Figura 48 - Modelo de circuito elétrico equivalente usado para simular os dados EIS dos revestimentos.



Fonte: Próprio autor (2023).

Onde,  $R_s$  representa a resistência da solução/eletrólito,  $CPE_1$  é o elemento constante de fase do revestimento,  $R_1$  é a resistência do revestimento,  $CPE_2$  é o elemento constante de fase da dupla camada elétrica na interface entre o revestimento e o substrato metálico e  $R_2$  é a resistência de transferência de carga (Qian, Hongchang *et al.*, 2017). A Tabela 16 apresenta os valores das variáveis obtidas com o ajuste para os ensaios acelerados de corrosão. Este modelo é utilizado porque é capaz de descrever as propriedades dielétricas dos revestimentos e levar em consideração os efeitos da polarização interfacial, a presença de impurezas iônicas e a porosidade do revestimento (Kendig; Mills, 2017; Martinez; Šoić; Špada, 2021).

Tabela 16 - Parâmetros eletroquímicos extraídos do modelo de circuito elétrico equivalente para os ensaios acelerados de corrosão.

Teste	Revestimento	$R_1$	$CPE_1$ (nMho·s <sup>N</sup> ·cm <sup>-2</sup> )	N	$R_2$	$CPE_2$	N
		( $\Omega$ ·cm <sup>2</sup> )			( $\Omega$ ·cm <sup>2</sup> )	(nMho·s <sup>N</sup> ·cm <sup>-2</sup> )	
Salt Spray	DGEBA	(2,55 +/-0,23) x10 <sup>7</sup>	(2,09 +/-0,60) x10 <sup>-11</sup>	0,948 +/-0,012	(3,05 +/-0,41) x10 <sup>9</sup>	(1,36 +/-0,76) x10 <sup>-11</sup>	0,765 +/-0,005
	DGEBA/ 7,5%AKL	(5,01 +/-0,39) x10 <sup>7</sup>	(1,69 +/-0,02) x10 <sup>-11</sup>	0,986 +/-0,007	(9,51 +/-0,89) x10 <sup>11</sup>	(1,90 +/-0,81) x10 <sup>-11</sup>	0,794 +/-0,055
	DGEBA/ 15%AKL	(4,96 +/-0,71) x10 <sup>7</sup>	(1,22 +/-0,09) x10 <sup>-11</sup>	0,990 +/-0,015	(3,12 +/-0,75) x10 <sup>11</sup>	(1,03 +/-0,64) x10 <sup>-11</sup>	0,643 +/-0,062
Umidade Saturada	DGEBA	(1,30 +/- 0,16) x10 <sup>8</sup>	(2,23 +/- 0,18) x10 <sup>-11</sup>	0,955 +/- 0,001	(6,28 +/-0,08) x10 <sup>8</sup>	(2,11 +/-0,68) x10 <sup>-11</sup>	0,926 +/- 0,054
	DGEBA/ 7,5%AKL	(1,28 +/- 0,57) x10 <sup>10</sup>	(2,90 +/- 0,57) x10 <sup>-11</sup>	0,964 +/-0,010	(6,54 +/-0,76) x10 <sup>8</sup>	(8,14 +/-3,25) x10 <sup>-11</sup>	0,967 +/- 0,042
	DGEBA/ 15%AKL	(1,27 +/- 0,93) x10 <sup>9</sup>	(2,17 +/- 0,19) x10 <sup>-11</sup>	0,959 +/-0,002	(5,02 +/-0,33) x10 <sup>9</sup>	(3,17 +/-1,09) x10 <sup>-11</sup>	0,880 +/-0,040
Intemperismo	DGEBA	(6,45 +/- 0,63) x10 <sup>9</sup>	(1,18 +/- 0,09) x10 <sup>-11</sup>	0,990 +/-0,008	(6,84 +/- 0,76) x10 <sup>10</sup>	(1,80 +/- 1,20) x10 <sup>-11</sup>	0,774 +/-0,092
	DGEB/ 7,5%AKL	(1,94 +/- 0,27) x10 <sup>11</sup>	(2,68 +/- 0,68) x10 <sup>-11</sup>	0,922 +/-0,019	(1,20 +/- 0,16) x10 <sup>11</sup>	(2,05 +/- 0,26) x10 <sup>-10</sup>	0,935 +/-0,023
Ultravioleta	DGEBA/ 15%AKL	(1,74 +/- 0,24) x10 <sup>10</sup>	(1,54 +/- 0,13) x10 <sup>-11</sup>	0,953 +/-0,003	(4,86 +/- 0,69) x10 <sup>11</sup>	(1,07 +/- 0,05) x10 <sup>-11</sup>	0,846 +/-0,217

Fonte: Próprio autor (2023).

Ao analisar os valores obtidos com o ajuste do circuito elétrico equivalente, pode-se obter informações sobre a integridade do revestimento e seu desempenho em relação à proteção contra corrosão. Por exemplo, um aumento na resistência do revestimento pode indicar uma melhoria na barreira protetora do revestimento, enquanto um aumento na capacitância pode indicar a presença de polarização interfacial ou impurezas iônicas. Além disso, a resistência relacionada à porosidade do revestimento ( $R_1$  e  $R_2$ ) pode fornecer informações sobre a qualidade do revestimento e sua capacidade de impedir a penetração de água/eletrólito. Valores mais altos de  $R_1$  e  $R_2$  indicam menor porosidade e melhor resistência à penetração de água/eletrólito (Martinez; Šoić; Špada, 2021). De fato, os valores de  $R_1$  e  $R_2$  dos revestimentos DGEBA-AKL foram superiores aos valores do revestimento DGEBA em todos os testes realizados, indicando que a lignina acetilada contribuiu para o aumento do desempenho de proteção contra corrosão do revestimento epóxi.

### **6.17. Ensaio de corrosão atmosférica**

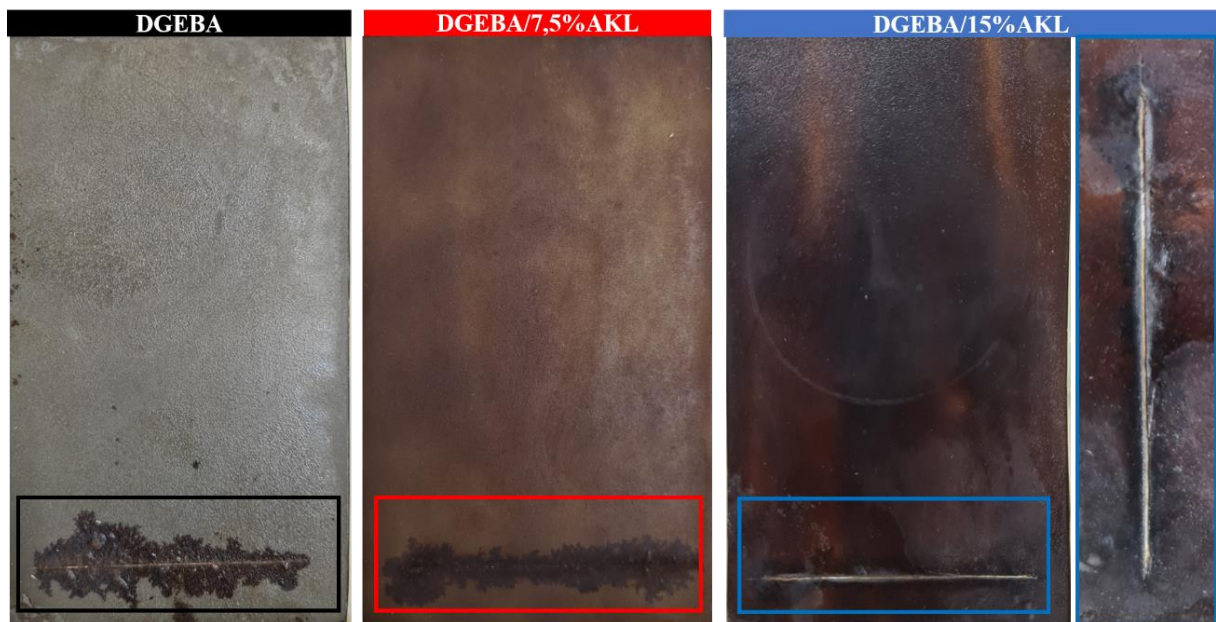
Apesar da presença de inúmeros fatores agressivos que dificultam o isolamento e a identificação de um efeito específico que venha provocar a falha de um revestimento, o ensaio de corrosão atmosférica é a maneira mais confiável de avaliar um revestimento orgânico pois o revestimento é exposto simultaneamente a todos os fatores agressivos: radiação solar, chuva, variação de temperatura e umidade e presença de poluentes atmosféricos ( $Cl^-$  e  $SO_2$ ). Por ser um ensaio em atmosfera real, o desempenho dos revestimentos costuma ser maior no ensaio de corrosão atmosférica do que nos ensaios acelerados de corrosão, visto que nestes últimos os materiais são expostos ao agente agressivo ininterruptamente. Serão apresentados agora os resultados referentes aos ensaios de corrosão atmosférica de dois ambientes distintos: Campus do Pici (ambiente urbano) e Usina Siderúrgica localizada no Pecém (ambiente marinho-industrial).

#### ***6.17.1. Estação de corrosão atmosférica Campus do Pici***

O aspecto visual das amostras expostas a 24 meses de exposição a atmosfera urbana é mostrado na Figura 49.



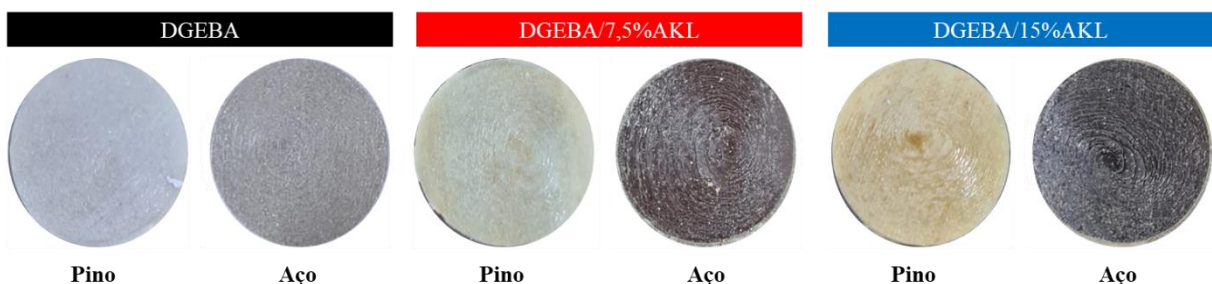
Figura 49 - Aspecto visual das amostras revestidas após 24 meses de ensaio de corrosão atmosférica Campus do Pici.



Fonte: Próprio autor (2023).

Após 24 meses de exposição atmosférica na estação do Campus do Pici, as amostras apresentaram produtos de corrosão restritos na região do risco dos revestimentos, sendo observado uma maior propagação da corrosão no revestimento DGEBA do que nos revestimentos DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL, indicando uma menor força de aderência entre o revestimento DGEBA e o substrato metálico. O ensaio de aderência pelo método *pull-off*, assim como no ensaio de intemperismo ultravioleta, não trouxe informações sobre a aderência entre os revestimentos e os substratos metálicos, pois todas as falhas foram adesivas entre a cola adesiva e os revestimentos, conforme observado na Figura 50.

Figura 50 - Tipos de falha após teste de pull-off na amostras após realização do ensaio de corrosão atmosférica em ambiente urbano.

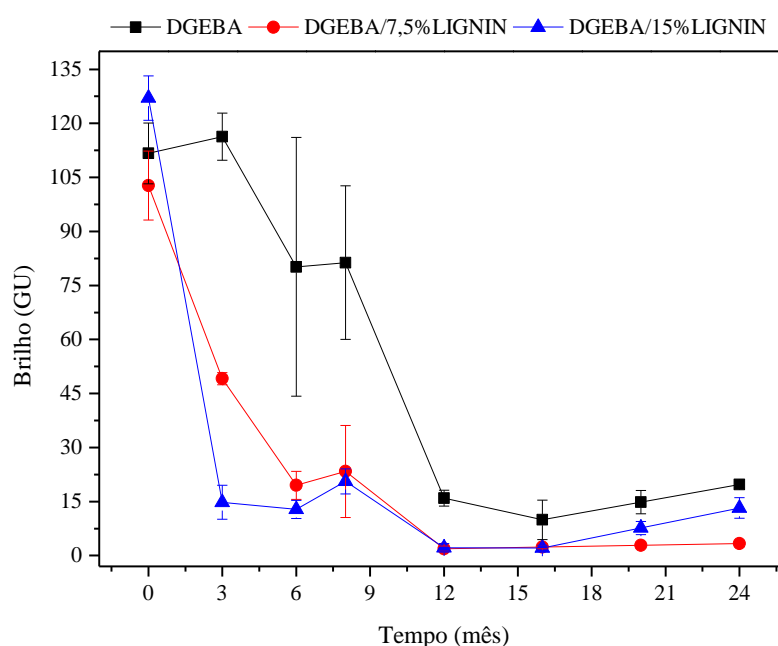


Fonte: Próprio autor (2023).

Foi observado também uma perda de brilho acentuada para todos os revestimentos ao final dos 24 meses de ensaio (Figura 51), diferente do observado no ensaio de intemperismo

ultravioleta, onde todos os revestimentos apresentaram valores de brilho acima de 100 GU ao final do ensaio (Figura 45). Este resultado confirma que a exposição à radiação ultravioleta não é a única variável que influencia na habilidade de reflexão da luz dos revestimentos, e sim uma combinação das variáveis atmosféricas do ambiente em que as amostras foram submetidas, como radiação ultravioleta, variação de temperatura, presença de particulados e íons depositados na superfície dos revestimentos (Yu *et al.*, 2021).

Figura 51 - Variação do brilho com o tempo de ensaio para as amostras submetidas ao ensaio de corrosão atmosférica no Campus do Pici.



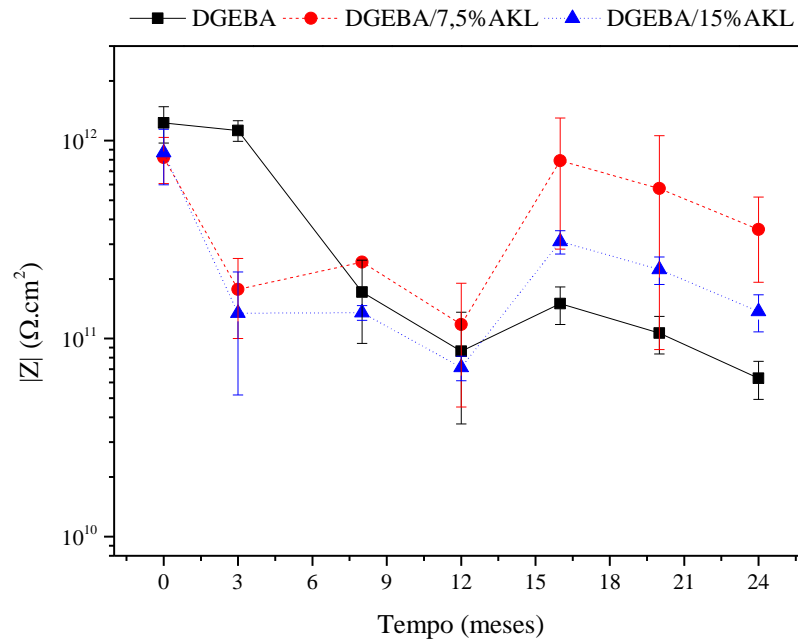
Fonte: Próprio autor (2023).

Ao longo do ensaio, a perda de brilho do revestimento DGEBA foi menor do que os revestimentos DGEBA/7,5% AKL e DGEBA/15% AKL. A perda de brilho está geralmente associada ao aumento da rugosidade superficial (Adema *et al.*, 2016), neste caso, a incorporação de lignina antecipou o aumento da rugosidade dos revestimentos DGEBA/7,5% AKL e DGEBA/15% AKL em relação ao revestimento DGEBA.

Todavia, pela análise da variação de  $|Z|$  na frequência de 6 mHz com o tempo, apresentada na Figura 52, é observado que o aumento da rugosidade superficial teve impacto negativo na resposta da impedância dos revestimentos DGEBA/7,5% AKL e DGEBA/15% AKL apenas na medida de três meses de ensaio, sendo que na medida seguinte o  $|Z|$  do revestimento DGEBA também diminuiu para valores próximos aos revestimentos com lignina acetilada. É válido observar que todos os revestimentos apresentaram valores elevados de  $|Z|$

ao longo dos 24 meses de ensaio, mostrando o grande potencial de proteção contra corrosão destes três revestimentos.

Figura 52 - Valores médios de  $|Z|_{f=0,006\text{Hz}}$  ao longo do tempo de ensaio de corrosão atmosférica Campus do Pici.

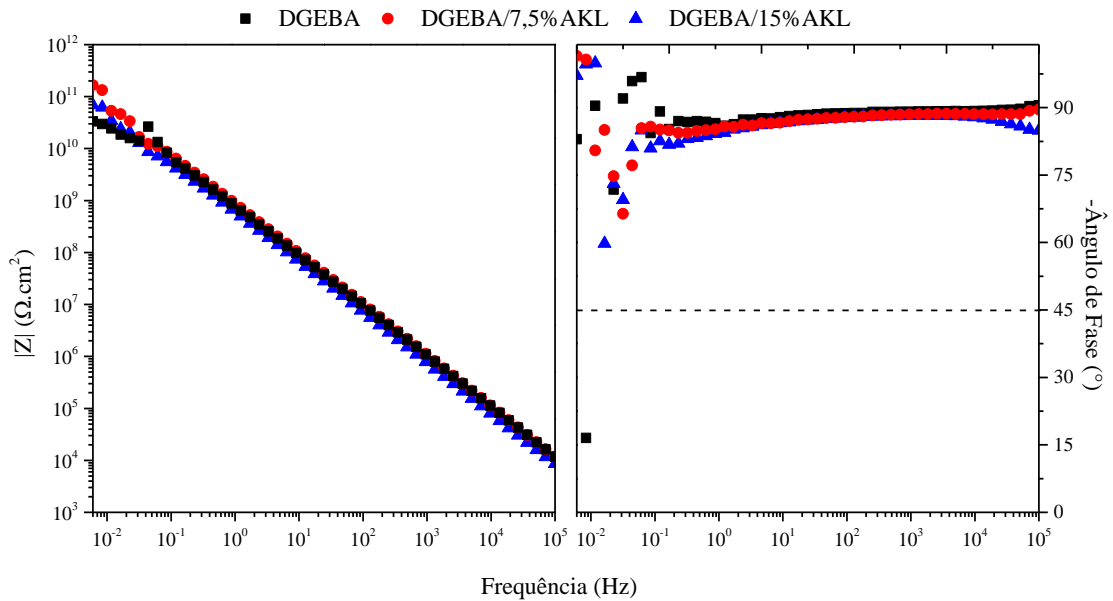


Fonte: Próprio autor (2023).

As medidas finais de espectroscopia de impedância eletroquímica dos revestimentos submetidos ao ensaio de corrosão atmosférica em ambiente urbano estão representadas na Figura 53 e na Tabela 16.

Os três revestimentos apresentaram altos valores de  $|Z|_{f=0,006\text{Hz}}$  após 24 meses de exposição atmosférica. Os revestimentos DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL apresentaram valores de  $|Z|_{f=0,006\text{Hz}}$  semelhantes e na mesma ordem de grandeza ( $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), enquanto o revestimento DGEBA apresentou valor uma ordem de grandeza inferior. Todos os três revestimentos apresentaram então excelente desempenho de proteção contra corrosão (Yong *et al.*, 2018).

Figura 53 - Diagramas de Bode dos revestimentos após 24 meses de ensaio de corrosão atmosférica Campus do Pici.



Fonte: Próprio autor (2023).

Tabela 17 - Valores médios de  $|Z|$  em baixa frequência (0,006 Hz) após 24 meses de exposição à atmosfera Campus do Pici.

Revestimento	$ Z _{f=0,006} (\Omega.cm^2)$
DGEBA	$(6,30 \pm 1,37) \times 10^{10}$
DGEBA/7,5% AKL	$(3,55 \pm 0,46) \times 10^{11}$
DGEBA/15% AKL	$(1,37 \pm 0,29) \times 10^{11}$

Fonte: Próprio autor (2023).

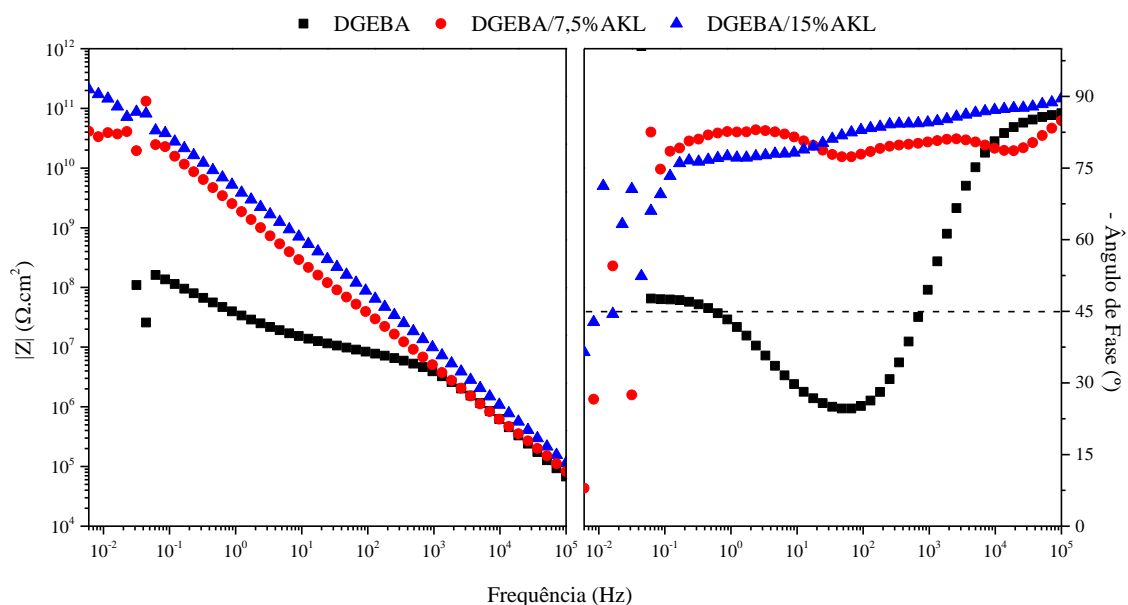
No diagrama Bode Fase, os revestimentos DGEBA/7,5% AKL e DGEBA/15% AKL apresentaram comportamento totalmente capacitivos, uma vez que as curvas do gráfico encontram-se totalmente acima de  $-45^\circ$  (AMMAR *et al.*, 2020), enquanto o revestimento DGEBA apresentou uma pequena região resistiva. Observou-se ainda a existência de apenas uma constante de tempo para os espectros dos três revestimentos, indicando a ocorrência da difusão do eletrólito no revestimento, sem interação entre o eletrólito e o substrato metálico (Amirudin e Thierry 1995; Da Silva et al. 2022)

Esses resultados indicam que os três revestimentos têm alta eficiência contra a corrosão (Akbarinezhad *et al.*, 2009; Mahdavian; Attar, 2006) e também que a atmosfera do Campus do Pici se mostrou menos agressiva aos revestimentos do que os ensaios acelerados de corrosão.

### 6.17.2. Estação de corrosão atmosférica marinha-industrial

A Figura 54 apresenta o Diagrama de Bode dos revestimentos após 24 meses de exposição atmosférica em ambiente marinho-industrial. Os valores finais médios do módulo de impedância na frequência de 6 mHz são apresentados na Tabela 18.

Figura 54 - Diagramas de Bode dos revestimentos após 24 meses de ensaio de corrosão atmosférica (marinha-industrial).



Fonte: Próprio autor (2023).

Tabela 18 - Valores médios de  $|Z|$  em baixa frequência (0,006 Hz) após 24 meses de exposição à atmosfera marinha industrial.

Revestimento	$ Z _{f=0,006}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
DGEBA	$(6,09 \pm 0,69) \times 10^7$
DGEBA/7,5% AKL	$(2,07 \pm 0,29) \times 10^{10}$
DGEBA/15% AKL	$(1,60 \pm 0,67) \times 10^{11}$

Fonte: Próprio autor (2023).

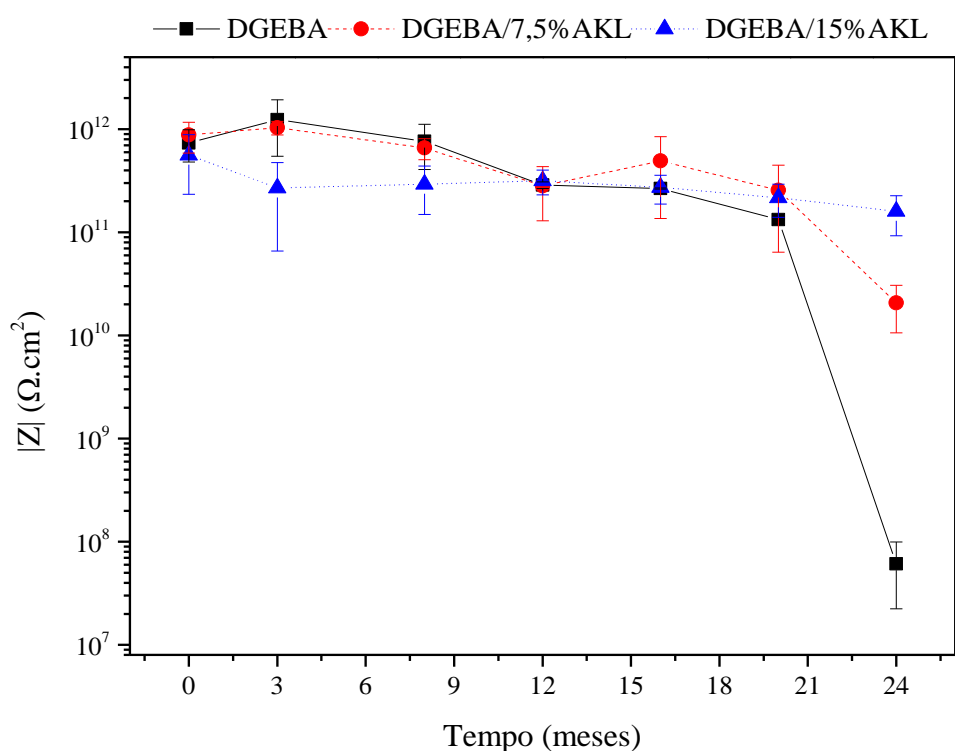
Os revestimentos DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL apresentaram comportamento capacitivo acima da frequência de 30 mHz, aproximadamente, e comportamento resistivo abaixo desta frequência. Ambos os revestimentos apresentaram valores de módulo de impedância na frequência de 6 mHz elevados, na ordem de  $10^{10}$  e  $10^{11}$   $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , respectivamente, mostrando que a capacidade de proteção contra corrosão continua elevada após os 24 meses de exposição em atmosfera marinha-industrial (YONG *et al.*, 2018). Assim como no resultado de corrosão atmosférica no Campus do Pici, esses dois revestimentos

apresentaram apenas uma constante de tempo durante a realização do ensaio de EIE, indicando que o substrato metálico não foi atingido pelo eletrólito devido a não completa permeação deste através dos revestimentos com lignina acetilada (Da Silva et al. 2022).

O revestimento DGEBA apresentou comportamento eletroquímico diferente dos demais: (i) mostrou resposta capacitiva em uma pequena faixa de frequência (1 a 100 kHz), sendo possível observar pelo diagrama Bode fase a presença de duas constantes de tempo, indicando o início do processo de corrosão abaixo do revestimento (Qian, Hongchang *et al.*, 2017); e (ii) valor médio de  $|Z|$  na menor frequência na ordem de  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , passando a ser classificado como revestimento possuidor de bom desempenho de proteção contra corrosão (Yong *et al.*, 2018). Esse comportamento de diminuição brusca do  $|Z|_{f=0,006\text{Hz}}$  do revestimento DGEBA foi notado apenas na medida de 24 meses de ensaio (Figura 55), indicando que os revestimentos DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL apresentam um tempo de proteção contra a corrosão maior do que o revestimento comercial quando exposto na atmosfera marinha-industrial. Uma vez que o processo de degradação do revestimento está diretamente relacionado com o efeito combinado da radiação ultravioleta e permeação de água e íons este resultado de melhor proteção contra corrosão dos revestimentos DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL é devido a capacidade da lignina em bloquear a radiação ultravioleta e promover uma menor permeação de íons ao revestimento DGEBA, conforme discutido nas seções 6.6 e 6.12, respectivamente.

A análise visual das amostras após 24 meses de exposição (Figura 56) indica a presença de corrosão na região do risco no revestimento, que se apresenta mais intensa do que as amostras submetidas à atmosfera do Campus do Pici (Figura 49). Este resultado é devido a atmosfera marinha-industrial apresentar maior quantidade de agentes agressivos ao material metálico do que a atmosfera do Campus do Pici, como íons cloreto e sulfato, fazendo com que o metal exposto na região do risco das amostras sofra um processo mais intenso de corrosão.

Figura 55 - Valores médios de  $|Z|_{f=0,006\text{Hz}}$  ao longo do tempo de ensaio de corrosão atmosférica (marinha-industrial).



Fonte: Próprio autor (2023).

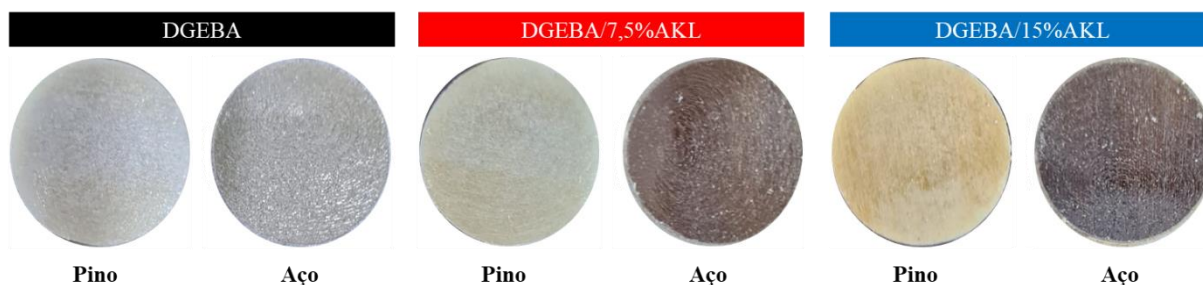
Figura 56 - Aspecto visual das amostras revestidas após 24 meses de ensaio de corrosão atmosférica (marinha-industrial).



Fonte: Próprio autor (2023).

No ensaio de aderência, foram obtidas falhas totalmente adesivas entre a cola e o revestimento, conforme observado na Figura 57, indicando que os revestimentos continuam protegendo o substrato metálico.

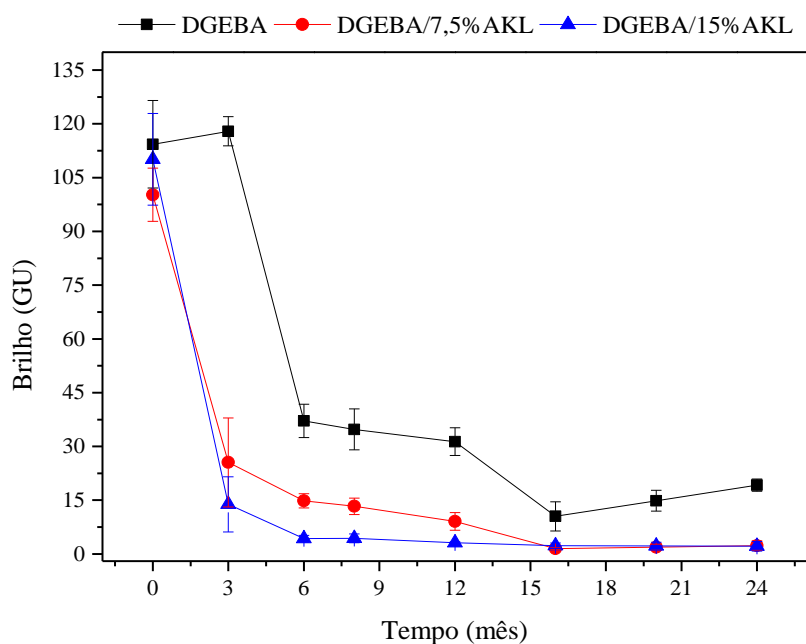
Figura 57 - Tipos de falha após teste de *pull-off* na amostras após realização do ensaio de corrosão atmosférica em ambiente marinho-industrial.



Fonte: Próprio autor (2023).

Assim como o resultado das amostras expostas na atmosfera do Campus do Pici, a perda de brilho do revestimento DGEBA foi menor do que os revestimentos DGEBA/7,5% AKL e DGEBA/15% AKL, como observado na Figura 58 indicando que a lignina acetilada, quando incorporada na resina DGEBA, antecipou o aumento da rugosidade dos revestimentos DGEBA/7,5% AKL e DGEBA/15% AKL em relação ao revestimento DGEBA. Porém, com esse efeito, não foi observada nenhuma influência negativa no desempenho eletroquímico dos revestimentos DGEBA-AKL.

Figura 58 - Variação do brilho com o tempo de ensaio para as amostras submetidas ao ensaio de corrosão atmosférica marinho-industrial.



Fonte: Próprio autor (2023).

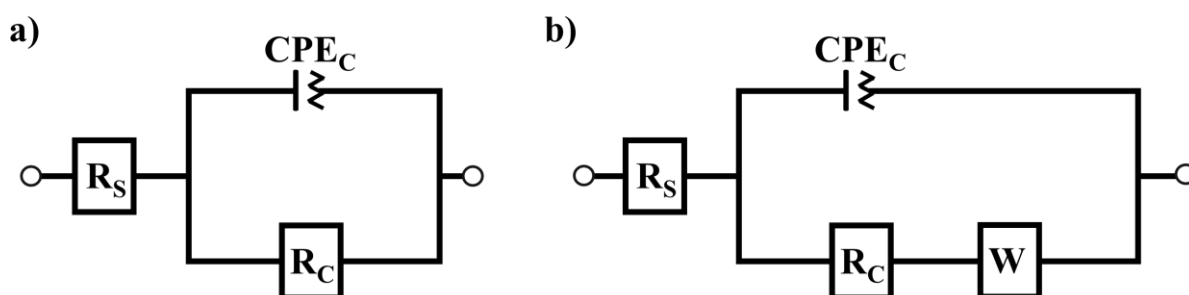


Apresentados os resultados de ensaios acelerados de corrosão e de corrosão atmosférica, foi possível observar que houve uma concordância entre eles, onde os revestimentos DGEBA-AKL apresentaram melhores respostas de desempenho contra a corrosão que o revestimento DGEBA.

### 6.17.3. Circuito elétrico equivalente

Assim como nos ensaios acelerados de corrosão, os dados experimentais finais de EIE do ensaio de corrosão atmosférica foram analisados com a ferramenta de ajuste do software NOVA 2.1, onde um modelo de circuito elétrico equivalente foi utilizado para simular os dados. A Figura 59 mostra os modelos de circuitos elétricos equivalentes usados para ajustar os dados de EIE.

Figura 59 - Modelo de circuito elétrico equivalente usado para simular os dados EIS dos revestimentos.



Fonte: Próprio autor (2023).

Onde  $R_s$  representa a resistência da solução/eletrólito,  $CPE_C$  é o elemento constante de fase do revestimento,  $R_c$  é a resistência do revestimento e  $W$  é a impedância de Warburg. A Tabela 19 apresenta os valores das variáveis obtidas com o ajuste. O modelo apresentado na Figura 59a foi usado para todos os revestimentos expostos na estação de corrosão do campus do Pici e os revestimentos DGEBA-AKL expostos na estação de corrosão do Pecém, pois não foi observada uma segunda constante de tempo nestes revestimentos. O elemento constante de fase (CPE) foi usado em preferência ao elemento capacitância, pois considera-se o estado não ideal dos revestimentos orgânicos e a existência de microporos (Chen et al., 2022). O modelo da Figura 59b foi usado para ajustar os dados do revestimento DGEBA exposto à estação de corrosão do Pecém. O elemento  $W$  representa o processo de difusão na camada do revestimento, representado pela segunda constante de fase encontrada no gráfico de Bode do revestimento DGEBA (Girão, 2019).

Tabela 19 - Parâmetros eletroquímicos extraídos do modelo de circuito elétrico equivalente para os ensaios acelerados de corrosão.

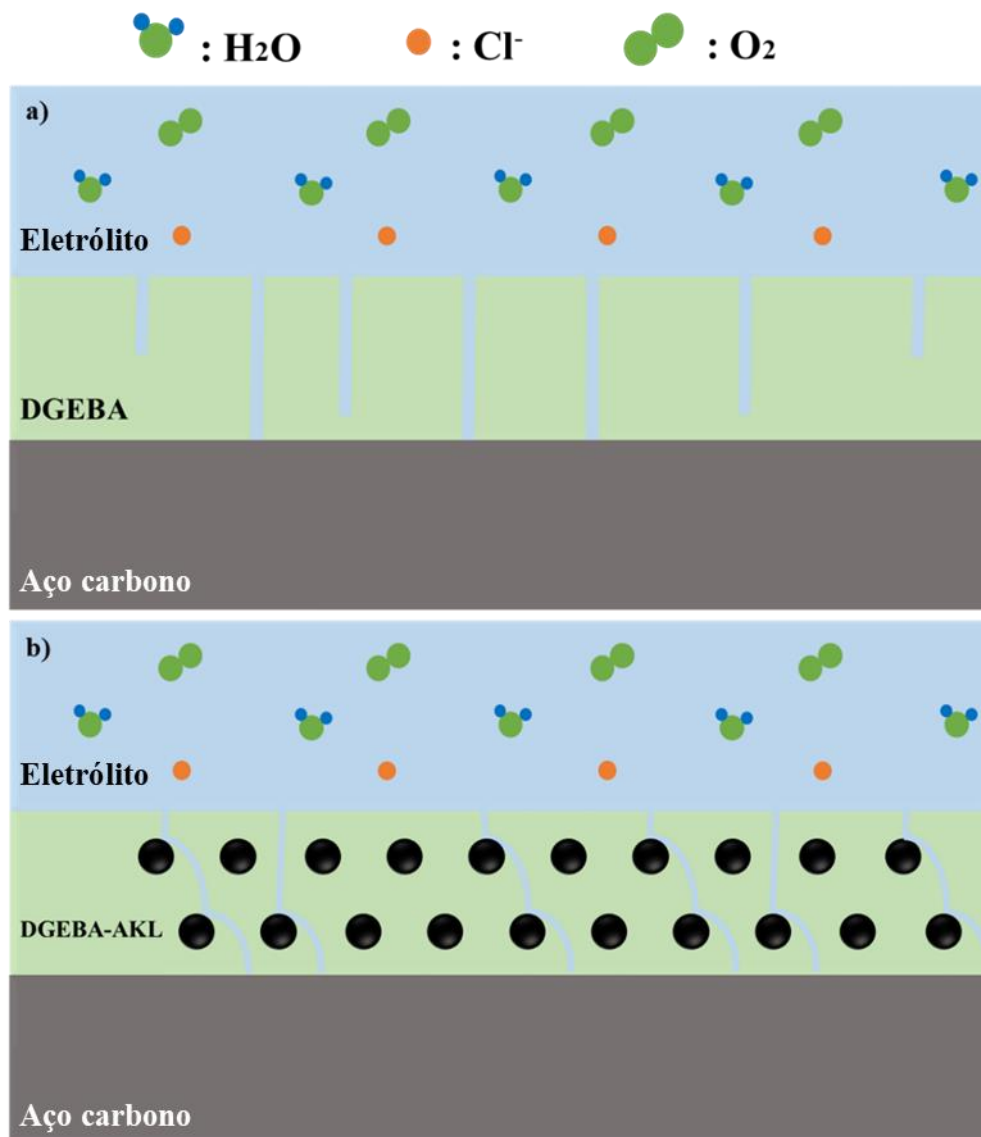
<b>Teste</b>	<b>Revestimento</b>	<b>R<sub>c</sub></b>	<b>CPE<sub>c</sub> (nMho·s<sup>N</sup>·cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>N</b>	<b>W</b> (nMho·s <sup>1/2</sup> ·cm <sup>-2</sup> )
<b>Campus do Pici</b>	DGEBA	(6,49 +/- 0,62) x10 <sup>10</sup>	(1,84 +/-0,46) x10 <sup>-11</sup>	0,976 +/-0,002	-
	DGEBA/ 7,5%AKL	(1,17 +/-0,67) x10 <sup>11</sup>	(5,20 +/- 0,21) x10 <sup>-11</sup>	0,904 +/-0,051	-
	DGEBA/ 15%AKL	(1,56 +/-0,56) x10 <sup>11</sup>	(4,12 +/- 0,68) x10 <sup>-11</sup>	0,963 +/-0,031	-
<b>Pecém</b>	DGEBA	(7,37 +/- 0,83) x10 <sup>6</sup>	(8,41 +/- 0,36) x10 <sup>-11</sup>	0,926 +/- 0,048	(2,30 +/- 0,12) x10 <sup>-7</sup>
	DGEBA/ 7,5%AKL	(4,05 +/- 0,56) x10 <sup>10</sup>	(9,46 +/- 0,87) x10 <sup>-11</sup>	0,881 +/-0,005	-
	DGEBA/ 15%AKL	(2,36 +/- 0,49) x10 <sup>11</sup>	(4,41 +/- 0,25) x10 <sup>-11</sup>	0,898 +/-0,004	-

Fonte: Próprio autor (2023).

### 6.18. Mecanismo de Proteção contra Corrosão

Com base nos resultados experimentais, na Figura 60 são propostos os mecanismos de proteção para os revestimentos estudados.

Figura 60 -Mecanismo de proteção contra corrosão dos revestimentos (a) DGEBA e (b) DGEBA-AKL.



Fonte: Próprio autor (2023).

O revestimento DGEBA atua como uma barreira física entre o substrato metálico e o meio corrosivo; no entanto, agentes agressivos podem se difundir através da matriz polimérica através dos microporos do revestimento epóxi, levando à exposição do aço carbono ao ambiente corrosivo e causando sua degradação (Martinez; Šoić; Špada, 2021). Este mecanismo é ilustrado na Figura 60a. O alto número de grupos hidroxila e o baixo valor do ângulo de contato do revestimento DGEBA, observados nos ensaios FTIR (Figura 25) e ângulo de contato (Figura

29), respectivamente, contribuem para a presença de canais de penetração de eletrólitos mais largos neste revestimento. Como resultado, há uma maior penetração de espécies corrosivas e uma redução na resistência à corrosão (Zhang, Junbo *et al.*, 2021).

Os revestimentos DGEBA-AKL exibiram maior resistência à corrosão devido ao efeito combinado de diminuição da permeação e absorção de água e a presença de lignina acetilada bem dispersa na matriz epóxi, que estendeu o caminho para a permeação do meio corrosivo (Figura 60b). Como resultado, a corrosão na superfície do substrato metálico foi retardada.

Por fim, com todos os resultados apresentados, utilizando a evidência do valor do módulo de impedância em baixa frequência estar associado à propriedade de barreira dos revestimentos (Roggero *et al.*, 2019; Wang, Shan *et al.*, 2019), é possível concluir que os revestimentos com adição de lignina acetilada apresentaram melhores desempenhos de proteção anticorrosiva em todos os ensaios acelerados de corrosão e de corrosão atmosférica em comparação com o revestimento DGEBA. Este resultado é uma indicação de que a lignina acetilada é um pigmento que melhora o desempenho de proteção contra corrosão da resina DGEBA quando exposta a ambientes com alta salinidade, umidade, radiação UV e na atmosfera marinha-industrial. Além de melhorar o desempenho anticorrosivo do revestimento epóxi, é importante ressaltar a importância ambiental da valorização da lignina neste trabalho, pois sua utilização promove o aproveitamento de resíduos industriais e a redução da quantidade de resina DGEBA e catalisador utilizados na preparação do revestimento.

## 7. CONCLUSÕES

O desenvolvimento de revestimentos epóxi com incorporação de lignina acetilada foi bem-sucedido e foi possível concluir, por meios das análises realizadas que:

- A incorporação de lignina acetilada em concentrações de 7,5 e 15% em massa à resina epóxi não influenciou no processo de cura dos revestimentos e melhorou o desempenho térmico da resina, uma vez que a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) aumentou com a adição de lignina. A incorporação de 30% em massa de lignina acetilada resultou na ineficiência do processo de cura da resina, influenciando negativamente nos resultados térmicos e de desempenho anticorrosivo desta resina.
- A lignina acetilada proporcionou total absorção da radiação ultravioleta aos revestimentos, o que evita a fotodegradação desses materiais, tornando-os mais adequados para aplicações que requerem exposição à radiação UV.
- Os resultados do EIS indicaram que a incorporação de lignina à resina epóxi, nas concentrações de 7,5 e 15% em massa, não alterou significativamente o valor do módulo de impedância dos revestimentos, que são superiores ao valor do revestimento CTE, garantindo a proteção desempenho contra corrosão do substrato metálico.
- A incorporação de lignina acetilada nas concentrações de 7,5 e 15% em massa aumentou a característica hidrofóbica da resina epóxi e não influenciou na reticulação dos revestimentos.
- Os revestimentos DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL apresentaram maior eficiência na contenção de íons Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> em relação ao revestimento DGEBA, aumentando a eficiência do mecanismo de barreira dos revestimentos.
- A incorporação de lignina não apresentou influência negativa no desempenho de resistência à ácidos e bases e nas respostas mecânicas dos revestimentos.
- Os ensaios de névoa salina, umidade saturada e intemperismo ultravioleta indicaram o melhor desempenho de proteção contra corrosão dos revestimentos DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL.
- Os ensaios de corrosão atmosférica apontaram que os revestimentos com lignina acetilada apresentaram desempenhos superiores ao revestimento DGEBA, especialmente quando expostos em atmosfera marinha-industrial.

Estes resultados indicam que os revestimentos DGEBA/7,5%AKL e DGEBA/15%AKL são potenciais substitutos aos revestimentos CTE e materiais promissores

para serem utilizados como revestimentos orgânicos, uma vez que apresentam excelentes propriedades bloqueadoras de UV e proteção contra corrosão de substratos de aço carbono quando testados em condições simuladas nos ensaios acelerados de corrosão e nos ensaios de campo.

## REFERÊNCIAS

- ABDOLLAHI, H.; SALIMI, A.; BARIKANI, M.; SAMADI, A.; HOSSEINI RAD, S.; ZANJANIJAM, A. R. Systematic investigation of mechanical properties and fracture toughness of epoxy networks: Role of the polyetheramine structural parameters. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 9, p. 1–11, 2019.
- ADEMA, K.N.S.; MAKKI, H.; PETERS, E.A.J.F.; LAVEN, J.; VAN DER VEN, L.G.J.; VAN BENTHEM, R.A.T.M.; DE WITH, G. The influence of the exposure conditions on the chemical and physical changes of polyester-urethane coatings during photodegradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 123, p. 13–25, 2016.
- AGGARWAL, L. K.; THAPLIYAL, P. C.; KARADE, S. R. Anticorrosive properties of the epoxy-cardanol resin based paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, n. 1, p. 76–80, 2007.
- AKBARINEZHAD, E.; REZAEI, F.; NESHATI, J. Evaluation of a high resistance paint coating with EIS measurements: Effect of high AC perturbations. **Progress in Organic Coatings**, v. 61, n. 1, p. 45–52, 2008.
- AKBARINEZHAD, E; BAHREMANDI, M; FARIDI, H R; REZAEI, F. Another approach for ranking and evaluating organic paint coatings via electrochemical impedance spectroscopy. **Corrosion Science**, v. 51, n. 2, p. 356–363, 2009.
- AKIBA, N.; OMORI, A. T.; GAUBEUR, I. Kraft lignin and its derivatives – A study on the adsorption of mono and multielement metals, potential use for noble metal recycling and an alternative material for solid base catalyst. **Chemosphere**, v. 308, n. P3, p. 136538, 2022.
- AMIRUDIN, A; THIERRY, D. IN ORGANIC Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. **Progress in Organic Coatings**, v. 9440, n. 95, 1995.
- AMMAR, S.; ILING, A. W.M.; RAMESH, K.; RAMESH, S. Development of fully organic coating system modified with epoxidized soybean oil with superior corrosion protection performance. **Progress in Organic Coatings**, v. 140, p. 105523, 2020.
- AMROLLAHI, S.; YARI, H.; ROSTAMI, M. Investigating the weathering performance of epoxy silicone nanocomposite coatings containing various loadings of Glycidoxypopyltrimethoxysilane-modified Zinc oxide nanoparticles. **Progress in Organic Coatings**, v. 172, p. 107094, 2022.
- AVELINO, F.; DE OLIVEIRA, D. R.; MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D. Poly(methyl methacrylate) films reinforced with coconut shell lignin fractions to enhance their UV-blocking, antioxidant and thermo-mechanical properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 125, p. 171–180, 2019.

AVELINO, F.; SILVA, K.T.; MAZZETTO, S.E.; LOMONACO, D. Tailor-made organosolv lignins from coconut wastes: Effects of green solvents in microwave-assisted processes upon their structure and antioxidant activities. **Bioresource Technology Reports**, v. 7, p. 100219, 2019.

BAJWA, D. S.; POURHASHEM, G.; ULLAH, A. H.; BAJWA, S. G. A concise review of current lignin production, applications, products and their environment impact. **Industrial Crops and Products**, v. 139, n. February, p. 111526, 2019.

BARBEȘ, L.; RĂDULESCU, C.; STIHI, C. ATR-FTIR spectrometry characterisation of polymeric materials. **Romanian Reports in Physics**, v. 66, n. 3, p. 765–777, 2014.

BERTELLA, S.; LUTERBACHER, J. S. Lignin Functionalization for the Production of Novel Materials. **Trends in Chemistry**, v. 2, n. 5, p. 440–453, 2020.

BOFFETTA, P; JOURENKOVA, N; GUSTAVSSON, **Per. Cancer Causes & Control**. v. 8, n. 3, p. 444–472, 1997.

BOWMAN, E; KOCH, G; VARNEY, J; THOMPSON, N; MOGHISSI, O; GOULD, M; PAYER, J. International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study. **NACE International**, p. 1–216, 2016.

CASTA, J. G.; SANTA, A.C.; TAMAYO, A.; CORREA, C. D.; MARYORY, A. G.; BAENA, L. M. Atmospheric corrosion maps as a tool for designing and maintaining building materials : A review. **Heliyon** v. 8, 2022.

CASTAÑO, J. G.; BOTERO, C. A.; RESTREPO, A. H.; AGUDELO, E. A.; CORREA, E.; ECHEVERRÍA, F. Atmospheric corrosion of carbon steel in Colombia. **Corrosion Science**, v. 52, n. 1, p. 216–223, 2010.

CESARI, L.; MUTELET, F.; CANABADY-ROCHELLE, L. Antioxidant properties of phenolic surrogates of lignin depolymerisation. **Industrial Crops and Products**, v. 129, p. 480–487, 2019.

CHEN, J.; SONG, J.; HU, W.; ZHU, T.; GAO, J.; XIAO, K. Corrosion Behaviour of Polyurethane Coating Containing Fluorocarbon on Carbon Steel in Tropical Marine Atmospheric Environment. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 17, n. 11, p. 221160, 2022.

CHIOVATTO, A. C. L.; DE GODOI, A. V. O.; ZANARDI-LAMARDO, E.; DUARTE, F. A.; DELVALLS, T. A; PEREIRA, C. D. S.; CASTRO, I. B.. Effects of substances released from a coal tar-based coating used to protect harbor structures on oysters. **Marine Pollution Bulletin**, v. 166, p. 112221, maio de 2021.

CHOPRA, I.; OLA, S. K; PRIYANKA; DHAYAL, V.; SHEKHAWAT, D. S. Recent advances in epoxy coatings for corrosion protection of steel: Experimental and modelling approach-A review. **Materials Today: Proceedings**, n. xxxx, 2022.



- DA SILVA, L.R.R.; CARVALHO, B.A.; PEREIRA, R.C.S.; DIOGENES, O.B.F.; PEREIRA, U.C.; DA SILVA, K.T.; ARAUJO, W.S.; MAZZETTO, S.E.; LOMONACO, D. Bio-based one-component epoxy resin: Novel high-performance anticorrosive coating from agro-industrial byproduct. **Progress in Organic Coatings**, v. 167, p. 106861, 2022.
- DAGDAG, O.; GUO, L.; SAFI, Z.; VERMA, C.; EBENSO, E. E.; WAZZAN, N.; MASROOR, S.; HALDHAR, R.; JODEH, S.; EL GOURI, M. Epoxy resin and TiO<sub>2</sub> composite as anticorrosive material for carbon steel in 3% NaCl medium: Experimental and computational studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 317, 2020.
- DASTPAK, A.; HANNULA, P. M.; LUNDSTRÖM, M.; WILSON, B. P. A sustainable two-layer lignin-anodized composite coating for the corrosion protection of high-strength low-alloy steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 148, p. 105866, 2020.
- ALVARENGA, E. A.; LINS, V. F. C. Atmospheric corrosion evaluation of electrogalvanized, hot-dip galvanized and galvanized interstitial free steels using accelerated field and cyclic tests. **Surface and Coatings Technology**, v. 306, p. 428–438, 2016.
- DE OLIVEIRA, D. R.; AVELINO, F.; MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D. Microwave-assisted selective acetylation of Kraft lignin: Acetic acid as a sustainable reactant for lignin valorization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 164, p. 1536–1544, 2020.
- DEYAB, M. A. **Carbon-Based Material for Environmental Protection and Remediation**. [S. l.: s. n.], 2020.
- DIÓGENES, O. B. F.; DE OLIVEIRA, D. R.; DA SILVA, L.R.R.; PEREIRA, I. G.; MAZZETTO, S. E.; ARAUJO, W. S.; LOMONACO, D. Development of coal tar-free coatings: Acetylated lignin as a bio-additive for anticorrosive and UV-blocking epoxy resins. **Progress in Organic Coatings**, v. 161, p. 1–9, 2021.
- FAIX, O. Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy. **Holzforschung**, v. 45, n. s1, p. 21–28, jan. 1991.
- FENG, Z.; SONG, G. L.; WANG, Z. M.; XU, Y.; ZHENG, D.; WU, P.; CHEN, X. Salt crystallization-assisted degradation of epoxy resin surface in simulated marine environments. **Progress in Organic Coatings**, v. 149, p. 105932, 2020.
- FERDOSIAN, F.; YUAN, Z.; ANDERSON, M.; CHARLES, C. Thermal performance and thermal decomposition kinetics of lignin-based epoxy resins. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 119, p. 124–132, 2016.
- GAD, S. M.; ZHOU, X.; LYON, S. B.; EMAD, S. Inhibition mechanism of anticorrosion pigments leached from organic coatings: Comparison between salt spray and immersion testing. **Progress in Organic Coatings**, v. 174, p. 107266, 2023.
- GENTIL, Vicente; CARVALHO, Ladimir José de. **CORROSAO**. 7<sup>a</sup> edição. [S. l.]: LTC Gen, 2022.

GIRÃO, Daniel de Castro. **ESTUDO DE REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS EPÓXI-FOSFATO DE ZINCO COM ADIÇÃO DE ARGILAS MONTMORILONITAS: APLICAÇÃO EM USINA TERMELÉTRICA**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

GOLISZEK, M.; PODKOŚCIELNA, B.; SMYK, N.; SEVASTYANOVA, O. Towards lignin valorization: lignin as a UV-protective bio-additive for polymer coatings. **Pure and Applied Chemistry**, v. 0, n. 0, 2023.

GORDOBIL, O.; HERRERA, R.; YAHYAOU, M.; ILK, S.; KAYA, M.; LABIDI, J. Potential use of Kraft and organosolv lignins as a natural additive for healthcare products. **RSC Advances**, v. 8, n. 43, p. 24525–24533, 2018.

GROSSO, Marcella. **Deteção De Defeitos Em Aços Com Revestimentos Anticorrosivos Através Da Técnica De Termografia Aliada Ao Emprego De Simulação Computacional**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro, 2016.

GRYTA, M. Study of NaCl permeability through a non-porous polypropylene film. **Journal of Membrane Science**, v. 504, p. 66–74, 2016.

HARB, S. V.; CERRUTTI, B. M.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P. Siloxane-PMMA hybrid anti-corrosion coatings reinforced by lignin. **Surface and Coatings Technology**, v. 275, p. 9–16, 2015.

HONARVAR NAZARI, M.; ZHANG, Y.; MAHMOODI, A.; XU, G.; YU, J.; WU, J.; SHI, X. Nanocomposite organic coatings for corrosion protection of metals: A review of recent advances. **Progress in Organic Coatings**, v. 162, p. 106573, 2022.

HOU, X.; GAO, L.; CUI, Z.; YIN, J.. Corrosion and Protection of Metal in the Seawater Desalination. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 108, n. 2, 2018.

HU, J. M.; ZHANG, J. Q.; CAO, C. N. Determination of water uptake and diffusion of Cl<sup>-</sup> ion in epoxy primer on aluminum alloys in NaCl solution by electrochemical impedance spectroscopy. **Progress in Organic Coatings**, v. 46, n. 4, p. 273–279, 2003.

HUSSIN, M. H.; RAHIM, A. A.; MOHAMAD IBRAHIM, M. N.; BROSSE, N. Improved corrosion inhibition of mild steel by chemically modified lignin polymers from *Elaeis guineensis* agricultural waste. **Materials Chemistry and Physics**, v. 163, p. 201–212, 2015.

JAGTAP, S. D.; TAMBE, S. P.; CHOUDHARI, R. N.; MALLIK, B. P. Mechanical and anticorrosive properties of non toxic coal-tar epoxy alternative coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 2, p. 395–402, 2014.

JOSEPH KOLESKE. **Paint and Coating Testing Manual**. [S. l.: s. n.], 1916.

- KANDELOOS, A. J.; ATTAR, M. M. The diffusion and adhesion relationship between free films and epoxy coated mild steel. **Progress in Organic Coatings**, p. 105405, 2019.
- KASAEIAN, M.; GHASEMI, E.; RAMEZANZADEH, B.; MAHDAVIAN, M.; BAHLAKEH, G. Construction of a highly effective self-repair corrosion-resistant epoxy composite through impregnation of 1H-Benzimidazole corrosion inhibitor modified graphene oxide nanosheets (GO-BIM). **Corrosion Science**, v. 145, p. 119–134, 2018.
- KENDIG, M.; MILLS, D. J. An historical perspective on the corrosion protection by paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 102, p. 53–59, 2017.
- KHOTBEHSARA, M. M.; MANALO, A.; ARAVINTHAN, T.; TURNER, J.; FERDOUS, W.; HOTA, G.. Effects of ultraviolet solar radiation on the properties of particulate-filled epoxy based polymer coating. **Polymer Degradation and Stability**, v. 181, p. 109352, 2020.
- KIOSIDOU, E. D.; KARANTONIS, A.; SAKALIS, G. N.; PANTELIS, D. I. Electrochemical impedance spectroscopy of scribed coated steel after salt spray testing. **Corrosion Science**, v. 137, p. 127–150, 2018.
- KOTZEBUE, L. R.V.; DE OLIVEIRA, J. R.; DA SILVA, J. B.; MAZZETTO, S. E.; ISHIDA, H.; LOMONACO, D. Development of Fully Biobased High-Performance Bis-Benzoxazine under Environmentally Friendly Conditions. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5485–5494, 2018.
- KRISTANTO, J.; AZIS, M. M.; PURWONO, S. Multi-distribution activation energy model on slow pyrolysis of cellulose and lignin in TGA/DSC. **Heliyon**, v. 7, n. 7, p. e07669, 2021.
- LAZORENKO, G.; KASPRZHITSKII, A.; NAZDRACHEVA, T. Anti-corrosion coatings for protection of steel railway structures exposed to atmospheric environments: A review. **Construction and Building Materials**, v. 288, p. 123115, 2021.
- LI, S.; DU, F.; LIN, Y.; GUAN, Y.; QU, W.; CHENG, J.; WANG, D. Excellent anti-corrosion performance of epoxy composite coatings filled with novel N-doped carbon nanodots. **European Polymer Journal**, v. 163, p. 110957, 2021.
- LIU, Y.; ZHANG, J.; WEI, Y.; WANG, Z. Effect of different UV intensity on corrosion behavior of carbon steel exposed to simulated Nansha atmospheric environment. **Materials Chemistry and Physics**, v. 237, p. 121855, 2019.
- LOBATO-PERALTA, D. R.; DUQUE-BRITO, E.; VILLAFÁN-VIDALES, H. I.; LONGORIA, A.; SEBASTIAN, P. J.; CUENTAS-GALLEGOS, A. K.; ARANCIBIA-BULNES, C. A.; OKOYE, P. U. A review on trends in lignin extraction and valorization of lignocellulosic biomass for energy applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 293, 2021.
- 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**, v. 102, p. 2–7, 2017.

MA, S.; LIU, X.; FAN, L.; JIANG, Y.; CAO, L.; TANG, Z.; ZHU, J. Synthesis and Properties of a Bio-Based Epoxy Resin with High Epoxy Value and Low Viscosity. **ChemSusChem**, v. 7, n. 2, p. 555–562, fevereiro de 2014.

MADADI, F.; REZAEIAN, A.; EDRIS, H.; ZHIANI, M. Influence of surface roughness and hydrophobicity of bipolar plates on PEM performance. **Surface and Coatings Technology**, v. 389, p. 125676, 2020.

MAHDAVIAN, M.; ATTAR, M. M. Another approach in analysis of paint coatings with EIS measurement : Phase angle at high frequencies. **Corrosion Science**, v. 48, p. 4152–4157, 2006.

MAHLER, B. J.; VAN METRE, P. C.; CRANE, J. L.; WATTS, A. W.; SCOGGINS, M.; WILLIAMS, E. S. Coal-tar-based pavement sealcoat and PAHs: Implications for the environment, human health, and stormwater management. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 6, p. 3039–3045, 2012.

MARCIANO, S. J.; AVELINO, F.; DA SILVA, L. R. R.; MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D. Microwave-assisted phosphorylation of organosolv lignin: new bio-additives for improvement of epoxy resins performance. **Biomass Conversion and Biorefinery**, outubro de 2020.

MARGARIT-MATTOS, I. C.P. EIS and organic coatings performance: Revisiting some key points. **Electrochimica Acta**, v. 354, p. 136725, 2020.

MARTINEZ, S.; ŠOIC, I.; ŠPADA, V. Unified equivalent circuit of dielectric permittivity and porous coating formalisms for EIS probing of thick industrial grade coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 153, 2021.

MILLS, D. J.; JAMALI, S. S. The best tests for anti-corrosive paints and why : A personal viewpoint. **Progress in Organic Coatings**, v. 102, p. 8–17, 2017.

MOMBER, A. W.; AG, M.; IRMER, M.; GLÜCK, N. A note on the distribution of stationary contact angles on organic coatings. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 72, p. 1–5, 2017.

MONTEIL-RIVERA, F.; PAQUET, L. Solvent-free catalyst-free microwave-assisted acylation of lignin. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 446–453, 2015.

MORSCH, S.; LIU, Y.; LYON, S. B.; GIBBON, S. R. Insights into Epoxy Network Nanostructural Heterogeneity Using AFM-IR. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 1, p. 959–966, 2016.

NAIR, S. S.; KUO, P. Y.; CHEN, H.; YAN, N. Investigating the effect of lignin on the mechanical, thermal, and barrier properties of cellulose nanofibril reinforced epoxy composite. **Industrial Crops and Products**, v. 100, p. 208–217, 2017.

NIKAFSHAR, S.; MCCRACKEN, J.; DUNNE, K.; NEJAD, M. Erratum: Improving UV-stability of epoxy coating using encapsulated halloysite nanotubes with organic UV-stabilizers and lignin. **Progress in Organic Coatings**, v. 158, p. 106338, 2021.

NIKAFSHAR, S.; ZABIHI, O.; AHMADI, M.; MIRMOHSENI, A.; TASEIDIFAR, M.; NAEBE, M. The effects of UV light on the chemical and mechanical properties of a transparent epoxy-diamine system in the presence of an organic UV absorber. **Materials**, v. 10, n. 2, p. 1–18, 2017.

OLIVEIRA, D. R.; NOGUEIRA, I. M.; MAIA, F. J. N.; ROSA, M. F.; MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D. Ecofriendly modification of acetosolv lignin from oil palm biomass for improvement of PMMA thermo-oxidative properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 45498, p. 1–8, 2017.

OVER, L. C.; GRAU, E.; GRELIER, S.; MEIER, M. A. R.; CRAMAIL, H. Synthesis and Characterization of Epoxy Thermosetting Polymers from Glycidylated Organosolv Lignin and Bisphenol A. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 218, n. 4, p. 1600411, fevereiro de 2017.

QIAN, H.; ZHANG, D.; DENG, L.; HUANG, L.; XU, D.; DU, C.; LI, X. The role of surface morphology in the barrier properties of epoxy coatings in different corrosion environments. **Progress in Organic Coatings**, v. 104, p. 199–209, 2017.

QIAN, Y.; QIU, X.; ZHU, S. Lignin: A nature-inspired sun blocker for broadspectrum Sunscreens. **Green Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 320–324, 2015.

QIAN, Y.; QIU, X.; ZHU, S. Sunscreen performance of lignin from different technical resources and their general synergistic effect with synthetic sunscreens. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 7, p. 4029–4035, 2016.

RAMASWAMI, A.; LUTHY, R. G. Mass transfer and bioavailability of PAH compounds in coal tar NAPL-slurry systems. 1. Model development. **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 8, p. 2260–2267, 1997.

REN, T.; TANG, G.; YUAN, B.; YAN, Z.; MA, L.; HUANG, X. One-step fabrication of robust superhydrophobic coatings with corrosion resistance by a self-curing epoxy-resin-based adhesive. **Surface and Coatings Technology**, v. 380, p. 125086, 2019.

ROGGERO, A.; CAUSSÉ, N.; DANTRAS, E.; VILLAREAL, L.; SANTOS, A.; PÉBÈRE, N. Thermal activation of impedance measurements on an epoxy coating for the corrosion protection: 2. electrochemical impedance spectroscopy study. **Electrochimica Acta**, v. 305, p. 116–124, 2019.

SADEGHIFAR, H.; RAGAUSKAS, A. Lignin as a bioactive polymer and heavy metal absorber- an overview. **Chemosphere**, v. 309, n. P1, p. 136564, 2022.

SEECHURN, Y.; WHARTON, J. A.; SURNAM, B. Y. R. Mechanistic modelling of atmospheric corrosion of carbon steel in Port-Louis by electrochemical characterisation of rust layers. **Materials Chemistry and Physics**, v. 291, p. 126694, 2022.

SHANTHI, J.; AISHWARYA, S.; SWATHI, R. Fabrication of roughness enhanced hydrophobic coatings. **Journal of Nano- and Electronic Physics**, v. 12, n. 2, 2020.

SHOKRI, A.; SANAVI FARD, M. Corrosion in seawater desalination industry: A critical analysis of impacts and mitigation strategies. **Chemosphere**, v. 307, n. P1, p. 135640, 2022.

SMINK, D.; KERSTEN, S. R. A.; SCHUUR, B. Recovery of lignin from deep eutectic solvents by liquid-liquid extraction. **Separation and Purification Technology**, v. 235, p. 116127, 2020.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. [S. l.]: EDUSP, 2003.

STOJANOVI, I.; ZIDOV, B.; TRAVKOVA, O.; GRIGORIEV, D. Enhanced protective performance of waterborne , microcontainers-doped coatings in harsh environments. **Progress in Organic Coatings**, v. 157, março de 2021.

SU, B.; TIAN, Y.; JIANG, L. Bioinspired Interfaces with Superwettability: From Materials to Chemistry. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 6, p. 1727–1748, 2016.

THIELEMANS, W.; CAN, E.; MORYE, S. S.; WOOL, R. P. Novel applications of lignin in composite materials. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 83, n. 2, p. 323–331, janeiro de 2002.

THOMAS, E. H. **Painting and Coating**. [S. l.: s. n.], 2019.

THOMAS, N. L. The barrier properties of paint coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 19, n. 2, p. 101–121, 1991.

TRENTIN, A.; PAKSERESHT, A.; DURAN, A.; CASTRO, Y.; GALUSEK, D. Electrochemical Characterization of Polymeric Coatings for Corrosion Protection: A Review of Advances and Perspectives. **Polymers**, v. 14, n. 12, p. 1–28, 2022.

VAN KREVELEN, D. W. Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials. **Polymer**, v. 16, n. 8, p. 615–620, 1975.

VOGLER, E. A. Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 74, n. 1–3, p. 69–117, 1998.

WANG, H.; QIU, F.; QIAN, H.; HU, H.; GAO, Y.; CHEN, S.; FAN, F. Integrated analysis method of 3D corrosion evolution and mechanics of steel based on electrochemical corrosion mechanism. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 165, p. 295–306, 2022.

WANG, S.; HU, Z.; SHI, J.; CHEN, G.; ZHANG, Q.; WENG, Z.; WU, K.; LU, M. Green synthesis of graphene with the assistance of modified lignin and its application in

anticorrosive waterborne epoxy coatings. **Applied Surface Science**, v. 484, p. 759–770, 2019.

WIDATI, A. A.; FAHMI, M. Z.; SAKTI, S. C. W.; BUDIASTANTI, T. A.; PURBANINGTIAS, T. E. Hydrophobic Material: Effect of Alkyl Chain Length on the Surface Roughness. **Journal of Manufacturing and Materials Processing**, v. 6, n. 5, 2022.

WIERING, L.; QI, X.; BATTOCCHI, D. Progress in Organic Coatings Corrosion performance of high-temperature organic coatings subjected to heat treatments. **Progress in Organic Coatings**, v. 159, p. 106418, 2021.

WU, Y.; YU, J.; ZHAO, W.; WANG, C.; WU, B.; LU, G. Investigating the anti-corrosion behaviors of the waterborne epoxy composite coatings with barrier and inhibition roles on mild steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 133, p. 8–18, agosto de 2019.

XING, C.; WANG, W.; QU, S.; TANG, Y.; ZHAO, X.; ZUO, Y. Degradation of zinc-rich epoxy coating in 3.5% NaCl solution and evolution of its EIS parameters. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 18, n. 3, p. 843–860, 2021.

YAN, H.; CAI, M.; SONG, S.; HUANG, Y.; FAN, X.; ZHU, M. Expounding the interaction of ultraviolet irradiation and tribocorrosion on soap fiber enhanced epoxy coating. **Progress in Organic Coatings**, p. 106604, 2021.

YAN, R.; LIU, Y.; LIU, B.; ZHANG, Y.; ZHAO, Q.; SUN, Z.; HU, W.; ZHANG, N. Improved performance of dual-cured organosolv lignin-based epoxy acrylate coatings. **Composites Communications**, v. 10, p. 52–56, dez. 2018.

YAN, R.; YANG, D.; ZHANG, N.; ZHAO, Q.; LIU, B.; XIANG, W.; SUN, Z.; XU, Rui; ZHANG, M.; HU, W. Performance of UV curable lignin based epoxy acrylate coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 116, p. 83–89, mar. 2018.

YANG, W.; LANG, Y. H.; BAI, J.; LI, Z. Y. Quantitative evaluation of carcinogenic and non-carcinogenic potential for PAHs in coastal wetland soils of China. **Ecological Engineering**, v. 74, p. 117–124, 2015.

YANG, W.; RALLINI, M.; WANG, Y.; GAO, D.; DOMINICI, F.; TORRE, L.; KENNY, J.M.; PUGLIA, D. Role of lignin nanoparticles in UV resistance, thermal and mechanical performance of PMMA nanocomposites prepared by a combined free-radical graft polymerization/masterbatch procedure. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 107, p. 61–69, 2018.

YE, D.; KONG, J.; GU, S.; ZHOU, Y.; HUANG, C.; XU, W.; ZHANG, X. Selective aminolysis of acetylated lignin: Toward simultaneously improving thermal-oxidative stability and maintaining mechanical properties of polypropylene. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 108, p. 775–781, 2018.

YIN, K.; YANG, Y.; FRANK CHENG, Y. Permeability of coal tar enamel coating to cathodic protection current on pipelines. **Construction and Building Materials**, v. 192, p. 20–27, 2018.

YONG, X.; HU, X.; JIANG, L.; MA, Q.; CHEN, R. Damage assessment of the corrosion-resistant performances for organic coating systems after accelerated tests using analytic hierarchy process. **Engineering Failure Analysis**, v. 93, n. 15, p. 1–12, 2018.

YU, M.; FAN, C.; GE, F.; LU, Q.; WANG, X.; CUI, Z. Anticorrosion behavior of organic offshore coating systems in UV, salt spray and low temperature alternation simulated Arctic offshore environment. **Materials Today Communications**, v. 28, n. June, p. 102545, 2021.

ZENG, Y.; KANG, L.; WU, Y.; WAN, S.; LIAO, B.; LI, N.; GUO, X. Melamine modified carbon dots as high effective corrosion inhibitor for Q235 carbon steel in neutral 3.5 wt% NaCl solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 349, p. 118108, 2022.

ZHANG, J.; HUANG, Y.; WU, H.; GENG, S.; WANG, F.. Corrosion protection properties of an environmentally friendly polyvinyl alcohol coating reinforced by a heating treatment and lignin nanocellulose. **Progress in Organic Coatings**, v. 155, n. March, p. 106224, 2021.

ZHANG, X.; LIU, W.; LIU, W.; QIU, X. International Journal of Biological Macromolecules High performance PVA / lignin nanocomposite films with excellent water vapor barrier and UV-shielding properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 142, p. 551–558, 2020.

ZHANG, X.; WANG, F.; DU, Y. Protective performance of epoxy resin modified with coal tar coating studied by electrochemical impedance spectroscopy. **Progress in Organic Coatings**, v. 53, n. 4, p. 302–305, 2005.

ZHANG, Y.; WANG, H.; EBERHARDT, T. L.; GU, Q.; PAN, H. Preparation of carboxylated lignin-based epoxy resin with excellent mechanical properties. **European Polymer Journal**, v. 150, n. March, p. 110389, 2021.