



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

DANIELE RODRIGUES DE LIMA

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANTICORROSIVO DO REVESTIMENTO
DE POLIBENZOXAZINA SINTETIZADA A PARTIR DO LÍQUIDO DA
CASTANHA DE CAJU

FORTALEZA
2017

DANIELE RODRIGUES DE LIMA

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANTICORROSIVO DO REVESTIMENTO DE
POLIBENZOXAZINA SINTETIZADA A PARTIR DO LÍQUIDO DA CASTANHA
DE CAJU

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

Orientador: Prof^o. Dr. Pedro de Lima Neto

Coorientador: Prof^o. Dr. Walney Silva Araújo

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- L697a Lima, Daniele Rodrigues de.
Avaliação do desempenho anticorrosivo do revestimento de polibenzoxazina sintetizada a partir do líquido da castanha de caju / Daniele Rodrigues de Lima. – 2017.
44 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto .
Coorientação: Prof. Dr. Walney Silva Araujo.
1. Corrosão. 2. Revestimento. 3. Benzoxazinas. I. Título.

CDD 620.11

DANIELE RODRIGUES DE LIMA

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANTICORROSIVO DO REVESTIMENTO DE
POLIBENZOXAZINA SINTETIZADA A PARTIR DO LÍQUIDO DA CASTANHA DE
CAJU

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

Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais

Aprovado em: 21/07/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Pedro de Lima Neto (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Walney Silva Araujo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Glaydson Leandro Farias Mendonça
Universidade Estadual Vale do Acaraú (UVA)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pois sem sua compaixão e amor eu nada conseguiria fazer.

Aos professores Pedro e Walney pela orientação do trabalho, bem como pela paciência e atenção ao longo do desenvolvimento da pesquisa, além do positivismo de que tudo sempre iria dar certo nos meus momentos de pouca fé.

Ao professor Diego Lomonaco e aos alunos Wanderson e Ryan do Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos - LPT, pela parceria formada.

Ao professor Belmino, pelas considerações feitas à cerca do trabalho e por ser fonte de inspiração não apenas como profissional, mas principalmente como pessoa.

A Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) pelo apoio financeiro concedido.

A minha família, por sempre me apoiar e entender minha ausência física dos momentos familiares, em detrimento das tarefas acadêmicas, independente das minhas escolhas eles sempre estão ao meu lado e sem eles nada faria sentido.

As amigas Cris e Gleizi por partilharem além de conhecimento uma vida familiar, o caminho não tem sido fácil para nenhuma de nós, mas o apoio e amizade faz com que os grandes desafios sejam enfrentados com mais entusiasmo.

Aos amigos Leon, Aline, Gleizi e Cris, por partilharem dos meus sonhos e devaneios, formando comigo o quinteto.

Aos meus ex-alunos que sempre estão presentes em minha vida, torcendo por meu crescimento e em alguns dias sendo as companhias que me cercam.

Aos colegas do Laboratório de Corrosão (LPC) por fazerem com que o cansaço do trabalho por vezes ficasse de lado, dando lugar a sorrisos, bem como pela ajuda ao longo do trabalho, sem falar nas diversas dúvidas tiradas na análise dos resultados.

Aos amigos que mesmo distante se fazem presente com apoio e palavras de incentivo, em especial as amigas Rozilângela, Mirian, Jéssica e Glaubervânia.

Aos amigos e vizinhos Delmária e Rodrigo por todo o acolhimento, carinho e amizade.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que estiveram ao meu lado durante todo este período e que contribuíram direta ou indiretamente para o meu crescimento e aprendizagem.

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo avaliar o polímero benzoxazina, sintetizado a partir do cardanol proveniente do Líquido da Castanha de Caju (LCC), como revestimento para a proteção à corrosão do aço carbono AISI 1010. As propriedades físicas do polímero sintetizado foram caracterizadas usando as técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA) e grau de reticulação baseado na norma ASTM D2765. O filme polimérico foi preparado pelo pincelamento da resina de benzoxazina na superfície do aço, seguido de cura a 200 °C, sendo que sua aderência à superfície do aço foi avaliada pelo método do corte em grade segundo a norma ABNT NBR 11003. Os testes de corrosão consistiram de exposição à umidade saturada, à névoa salina e imersão em solução de NaCl 0,6 mol L⁻¹, sendo que o monitoramento da degradação do revestimento foi acompanhado por monitoramento do potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica. A partir da caracterização térmica e da análise do intumescimento do filme polimérico curado, verificou-se que o filme curado a 200°C por 2 h apresentou propriedades aplicáveis ao uso como revestimento, pois apresentou 98 % de reticulação com excelente estabilidade térmica e espessura em torno de 55 µm. Nos ensaios eletroquímicos a presença do plastificante na matriz polimérica das benzoxazinas influenciou a eficiência do revestimento. Quando comparadas as concentrações de 5 % e 10 % do plastificante nos ensaios eletroquímicos, a concentração de 10 % do plastificante mostrou-se mais protetora contra corrosão em comparação à 5 %. Estes resultados sugerem que benzoxazinas sintetizadas a partir do cardanol proveniente do Líquido da Castanha de Caju (LCC) podem ser utilizadas como um revestimento alternativo para proteção contra corrosão em superfícies de aço carbono AISI 1010.

Palavras chave: *Corrosão, Revestimento, Benzoxazinas.*

ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the benzoxazine polymer, synthesized from the Cashew Nut Liquid (LCC) cardanol, as a coating for corrosion protection of AISI 1010 carbon steel. The physical properties of the synthesized polymer were characterized using Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA) and degree of crosslinking based on ASTM D2765. Polymeric film was prepared by brushing the benzoxazine resin on the steel surface, followed by curing at 200 °C, and its adhesion to the steel surface was evaluated by the grid cutting method according to ABNT NBR 11003. Corrosion tests consisted of exposure to saturated moisture and saline fog, and immersion in 0.6 mol L⁻¹ NaCl solution, with the monitoring of the degradation of the coating accompanied by monitoring the open circuit potential and electrochemical impedance spectroscopy. From the thermal characterization and analysis of the swelling of the cured polymer film, it was observed that the film cured at 200 °C for 2 h had properties applicable to the use as coating since it presented 98% crosslinking with excellent thermal stability and approximately 55 µm of thickness. In the electrochemical tests the presence of the plasticizer in the benzoxazine polymer matrix influenced the coating efficiency. When compared to the concentrations of 5% and 10% of the plasticizer in the electrochemical tests, the concentration of 10% of the plasticizer was more protective against corrosion compared to 5%. These results suggest that benzoxazines synthesized from cardanol from Cashew Nut Liquid (LCC) can be used as an alternative coating for corrosion protection on AISI 1010 carbon steel surfaces.

Keywords: Corrosion, Coating, Benzoxazines.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-	Principais constituintes do LCC comercial.....	13
Figura 2 -	Esquema da síntese de resina benzoxazina.....	14
Figura 3 -	Esquema da reação de síntese da benzoxazina a partir do cardanol.....	15
Figura 4	Célula utilizada nos ensaios eletroquímicos.....	22
Figura 5 -	Termograma de DSC da polibenzoxazina.....	24
Figura 6 -	Análise termogravimétrica TGA da polibenzoxazina	26
Figura 7 -	Diagramas de Bode da amostra revestida com polibenzoxazina contendo plastificante nas concentrações de (a) 5 % (b) 10 % em diferentes tempos de exposição à névoa salina.....	28
Figura 8 -	Módulo da impedância ($ Z $) versus tempo em dias para as amostras expostas à névoa salina.....	29
Figura 9 -	Aspecto visual da amostra revestida com polibenzoxazina contendo plastificante nas concentrações de (a) 5 % (b) 10 % em após 8 e 23 dias de exposição à névoa salina.....	30
Figura 10-	Diagramas de Bode da amostra revestida com polibenzoxazina contendo plastificante nas concentrações de (a) 5 % (b) 10 % em diferentes tempos de exposição à câmara de umidade saturada.....	31
Figura 11-	Módulo da impedância ($ Z $) versus tempo em dias para as amostras expostas à umidade saturada.....	32
Figura 12-	Aspecto visual da amostra revestida com polibenzoxazina contendo plastificante nas concentrações de (a) 5 % (b) 10 % após 47 dias de exposição à umidade saturada.....	33
Figura 13-	Diagramas de Bode da amostra revestida com polibenzoxazina contendo plastificante nas concentrações de (a) 5 % (b) 10 % em diferentes	

	tempos de imersão em NaCl 3,5 %.....	34
Figura 14 -	Módulo da impedância ($ Z $) versus tempo em dias para as amostras do ensaio de imersão em NaCl 3,5 %.....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Espessura da camada de polibenzoxazina nos corpos de prova.....	19
Tabela 2 - Destacamento na área quadriculada segundo a norma ABNT NBR 11003 pelo Método B.....	23
Tabela 3 - Perdas de massa da polibenzoxazina.....	26
Tabela 4 - Área destacada e a classificação segundo a norma ABNT NBR 11003.....	37

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
CCD	Cromatografia de Camada Delgada
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
NaCl	Cloreto de Sódio
NBR	Norma Brasileira
PBZ	Polibenzoxazina

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
2	OBJETIVOS.....	12
2.1	Objetivo Geral.....	12
2.2	Objetivos Específicos.....	12
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1	Líquido da casca da castanha de caju (LCC)	13
3.2	Benzoxazina e Polibenzoxazina	14
3.3	Revestimentos como método para inibição da corrosão.....	16
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
4.1	Benzoxazina à partir do cardanol.....	18
4.2	Preparação do filme polimérico de polibenzoxazina.....	18
4.3	Espessura dos filmes.....	19
4.4	Métodos de Caracterização.....	19
4.4.1	<i>Determinação do tempo de cura e do grau de reticulação do filme polimérico polibenzoxazina.....</i>	19
4.4.2	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....</i>	20
4.4.3	<i>Análise Termogravimétrica (TGA).....</i>	20
4.5	Ensaio Acelerados.....	20
4.5.1	<i>Câmara Úmida - ASTM D2247.....</i>	21
4.5.2	<i>Névoa salina - ASTM B117.....</i>	21
4.6	Ensaio Acelerados.....	21
4.7	Avaliação da Aderência.....	22
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
5.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	24
5.2	Grau de reticulação.....	24
5.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	25
5.4	Câmara de Névoa Salina - ASTM B117.....	27
5.5	Câmara Úmida.....	30
5.6	Imersão em NaCl.....	33
5.7	Avaliação da Aderência.....	35

6	CONCLUSÕES.....	38
7	REFERÊNCIAS.....	39

1 INTRODUÇÃO

A corrosão está presente nos materiais metálicos em geral envolvidos nas diversas atividades industriais. A deterioração destes é causada pela interação físico-química entre o material e o meio corrosivo, onde causa grandes problemas nas mais variadas atividades. Um dos setores que mais se prejudica com a corrosão é o petrolífero, devido à influência de constituintes dos fluidos de perfuração e da água de produção. Para evitar as perdas dos materiais de elevado uso industrial, são utilizadas técnicas anticorrosivas que incluem os revestimentos, as técnicas de modificação do meio, a proteção catódica e anódica e os inibidores de corrosão (FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2014).

Estima-se que o custo da corrosão apenas nos Estados Unidos é de U\$ 276 bilhões por ano, o que representa 3,1 % do produto interno bruto (PIB) do país. Deste modo, pesquisas sobre proteção contra corrosão e mitigação são importantes investimentos de longo prazo, sendo importante desenvolver novas abordagens para diminuir os efeitos causados pela corrosão (LADAN *et al.*, 2017).

Estudo realizado por Cabral e Campos (2016) originou uma proposta de classificação da agressividade do ar atmosférico na cidade de Fortaleza – Ce, verificou-se que, na cidade, o comportamento da agressividade é diferente, primordialmente, em função da direção dos ventos. Os valores de deposição de cloretos da região da Praia do Futuro, por exemplo, foram os mais elevados quando comparados aos de outras cidades brasileiras e estrangeiras, confirmando, portanto, que a região é altamente agressiva, o que requer diretrizes construtivas especiais para manter a durabilidade das construções nesta área.

Entre os materiais metálicos, o aço é o que tem maior importância devido a sua alta utilização na construção de bens duráveis. A corrosão deste material tem um alto impacto econômico, devido ao seu uso amplo em muitas indústrias, sendo afetado desde a força, aparência e desempenho da superfície metálica, deste modo, revestimentos anticorrosivos são frequentemente utilizados a fim de proteger tais superfícies (ZOLIN, 2011; FAYYAD *et al.*, 2016).

Os revestimentos protetores são películas aplicadas sobre a superfície metálica, que dificultam o contato da superfície com o meio corrosivo, objetivando minimizar a degradação da mesma pela ação do meio. O principal mecanismo de proteção dos revestimentos é por barreira, mas, dependendo da sua natureza, tem-

se a possibilidade de proteção por inibição anódica ou por proteção catódica (NUNES e LOBO, 2014).

Resinas benzoxazinas representam uma nova geração de materiais de engenharia e tem chamado atenção por conta de suas propriedades. Estes materiais apresentam baixa contração volumétrica na cura, baixa absorção de umidade, resistência química excelente, retardante de chama, propriedades elétricas, estabilidade térmica e propriedades mecânicas. Estas características fazem da benzoxazina uma promissora candidata para várias aplicações industriais, incluindo os revestimentos (TASDELEN *et al.*, 2011).

Polibenzoxazina é uma classe de materiais que tem propriedades únicas, tais como baixa absorção de água, quase zero retração, e boas propriedades dielétricas, que fazem dessas substâncias um candidato superior em relação às resinas epóxis e fenólicas tradicionais na eletrônica, aeroespacial e outras indústrias, porém há poucos relatos com o uso de polibenzoxazinas associado com o revestimento de inibição da corrosão (ZHOU *et al.*, 2013a).

Algumas atividades agroindustriais geram grandes quantidades de resíduos que são potencialmente disponíveis como, por exemplo, a indústria do caju que produz grandes quantidades de resíduos não explorados que são as cascas das castanhas, bem como o líquido da castanha do caju (MELZER *et al.*, 2013).

Baseado na busca crescente por fontes renováveis e biodegradáveis, e a grande quantidade de líquido da Castanha de Caju produzida no Brasil gerando, portanto, um grande volume de cardanol resultante desse processo, é inegável a necessidade de utilizar, de maneira sustentável, o cardanol e seus derivados, a fim de agregar valor a esse subproduto (SOARES, 2013).

Diante da necessidade de se obter revestimentos a partir de fontes renováveis e com baixo custo de produção, bem como a ausência de trabalhos que relatem o uso de benzoxazinas a partir do cardanol, este trabalho tem como proposta caracterizar um revestimento fenólico com propriedade anticorrosiva à base de benzoxazinas sintetizadas, a partir do cardanol proveniente do Líquido da Castanha de Caju (LCC) para superfícies de aço carbono AISI 1010.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral:

Avaliar o filme polimérico de benzoxazina, produzido a partir do cardanol proveniente do Líquido da Castanha de Caju (LCC), como revestimento protetor do aço carbono AISI 1010 contra corrosão.

2.2 Objetivos Específicos:

- Avaliar o processo de polimerização e reticulação da benzoxazina, avaliando as variáveis do processo por meio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análises Termogravimétricas (TGA) e intumescimento;
- Avaliar a aderência da tinta ao substrato com o revestimento benzoxazínico pelo Método B – Corte em grade (ABNT NBR 11003).
- Analisar o desempenho anticorrosivo do revestimento na câmara de umidade saturada, seguindo a norma ASTM D2247 – 15;
- Analisar o desempenho anticorrosivo do revestimento na câmara de névoa salina, seguindo a norma ASTM B117;
- Analisar o desempenho anticorrosivo do revestimento no ensaio de imersão em NaCl 3,5 %, à temperatura ambiente, usando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

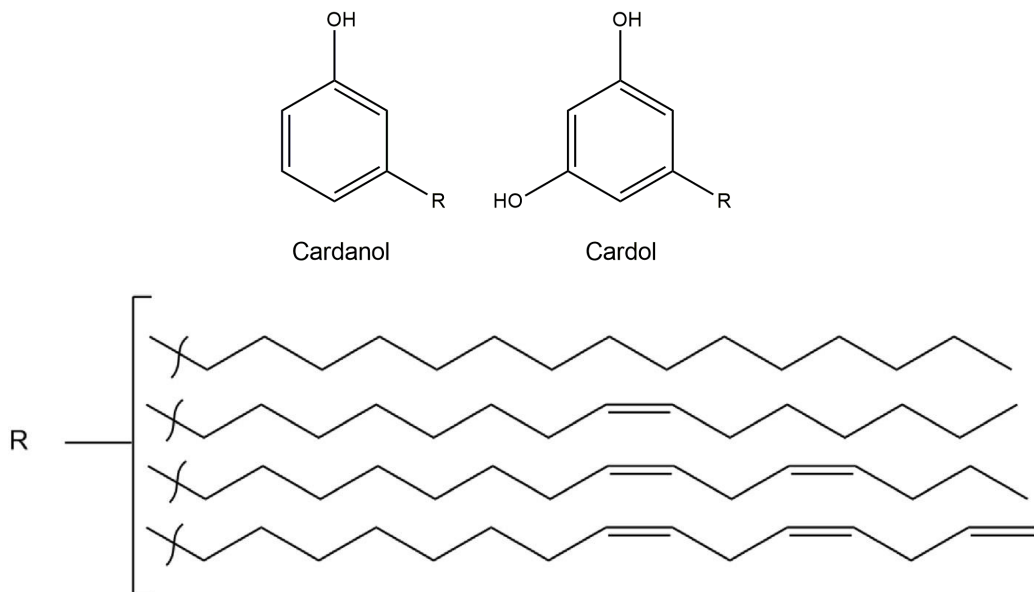
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Líquido da casca da castanha de caju (LCC)

O cajueiro é uma planta com origem brasileira e bem distribuído pelo norte da América do Sul. O seu fruto mais conhecido como castanha de caju, é um aquênio de características físicas variáveis, cheio de um líquido escuro quase preto, cáustico e inflamável, denominado de líquido da casca da castanha de caju (LCC) (NASCIMENTO e SANTOS, 2013).

O líquido da casca da castanha do caju (LCC), é o óleo derivado do mesocarpo esponjoso do Caju (*Anacardium occidentale* L), e é um subproduto gerado no processamento da castanha. Devido à termolabilidade do grupo carboxílico do ácido anacárdico, os dois principais constituintes do LCC comercial são o Cardanol e o Cardol (Figura 1) (SILVA, LOMONACO e MAZZETTO, 2013).

Figura 1- Principais constituintes do LCC comercial



FONTE: Própria autora.

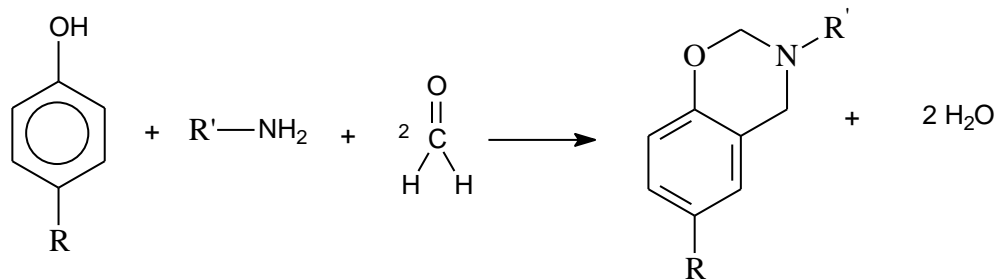
O Líquido da castanha de caju (LCC) contém cardol, metilcardol e principalmente cardanol (ácido anacárdico descarboxilado), sendo um alquilfenol não saturado em uma cadeia longa meta-substituído. Diversos derivados, do cardanol, como os clorados e sulfonados, são utilizados por apresentarem importantes propriedades em processos industriais. Derivados do cardanol

encontram aplicações na forma de plastificantes, resina de troca iônica entre outros (CARIOCA *et al.*, 2016).

3.2 Benzoxazina e Polibenzoxazina

A benzoxazina é uma molécula que um anel oxazina (um anel heterocíclico de seis membros com átomo de oxigênio e nitrogênio) está ligado a um anel benzeno. Pela existência de heteroátomo, podem existir várias estruturas de benzoxazina dependendo da posição destes elementos (Nitrogênio e Oxigênio). Como segue, (Figura 2) as resinas benzoxazinas podem ser facilmente sintetizadas pela combinação de um derivado fenólico, formaldeído e uma amina primaria (ISHIDA, 2011).

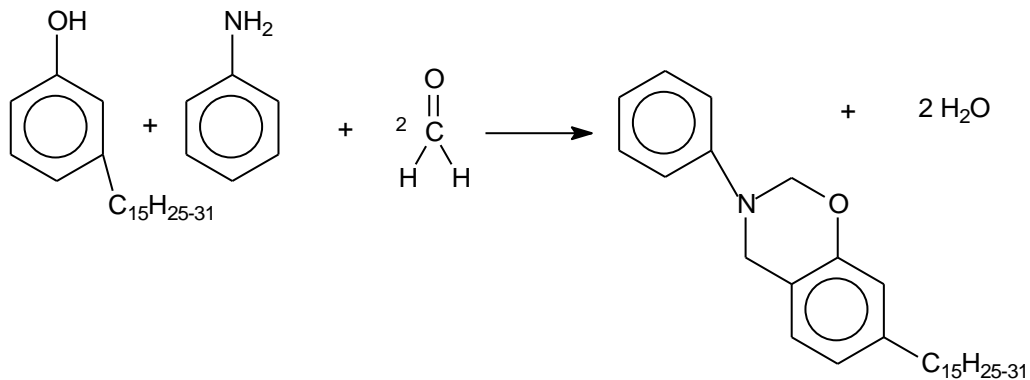
Figura 2 – Esquema da síntese de resina benzoxazina



FONTE: Própria autora.

Para a síntese da benzoxazina à partir do cardanol segue-se o seguinte protocolo: em um balão de fundo redondo (500 mL) são adicionados o cardanol (65,68 mmol - 20 g) e anilina (77,3 mmol - 7,2 mL - 7,344 g), e, em seguida, acoplado a um condensador de refluxo. Este sistema é mantido 100 °C por 3 h e sob agitação magnética. Em seguida, é adicionado o paraformaldeído (160,6 mmol - 4,8 g) e a reação mantida sob refluxo por 3 horas. A evolução da reação química (Figura 3) é acompanhada por cromatografia de camada delgada (CCD). Ao fim da reação, são adicionados 200 mL de acetato de etila a essa mistura e são feitas 3 lavagens com 100 mL de NaOH (2 mol/L). Ao final do processo, o solvente é recuperado por evaporação rotativa (ATTANASI *et al.*, 2012).

Figura 3 – Esquema da reação química da síntese da benzoxazina a partir do cardanol



FONTE: Própria autora.

As resinas polibenzoxazinas são resinas fenólicas, termorrígidas, que surgiram nas últimas décadas, superando as propriedades das tradicionais resinas epóxi e fenólicas aplicadas na indústria aeroespacial, pois, associam as propriedades térmicas e de retardante de chama das resinas fenólicas e as propriedades mecânicas da resina epóxi. Desta forma, são consideradas polímeros de elevado desempenho, com alta resistência a temperatura, estabilidade dimensional, boas propriedades elétricas, elevada temperatura de transição vítrea, baixa absorção de umidade, além de não necessitarem de catalisadores e não gerarem subprodutos durante sua cura, podendo ser armazenadas em condições ambientes (PEREIRA, 2011; UNTEM, 2015; ZHOU *et al.*, 2013a).

Revestimentos com polibenzoxazinas já são relatados na literatura, como por ZHOU *et al.* (2013a) que descreve um novo revestimento de polibenzoxazina silano - funcional (PB-TMOS), com grupos silano que podem ligar-se ao substrato, foi preparado através de um revestimento por imersão e método de cura térmica. As propriedades do revestimento foram investigadas por espectroscopia no infravermelho, espectroscopia de ressonância magnética nuclear, medição do ângulo de contato, testes eletroquímicos e de corrosão acelerada. O desempenho da resistência à corrosão de espécimes revestidos por PB-TMOS foi consideravelmente reforçado pela alta hidrofobicidade e resistência à água, resultante da rede de dupla ligação cruzada de polibenzoxazina e Si-O-Si na matriz polibenzoxazina silano - funcional (PB-TMOS).

Um revestimento epóxi hidrofóbico de benzoxazina curada (EPB) foi preparado pelo método de imersão e cura térmica utilizando monômero benzoxazina (B-TMOS) como agente de cura. A hidrofobicidade dos revestimentos epoxídicos induzida pela incorporação de B-TMOS foi melhorada significativamente, e os ângulos de contato da água de revestimentos EPB resultantes foram maiores que 98°. A capacidade de proteção contra a corrosão de revestimentos epóxi foi investigada por potenciais de circuito aberto, curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) os resultados mostraram que a resistência de transferência de carga de revestimentos EPB foi aumentada em cerca de três ordens de grandeza em comparação com aço não revestido, e os valores de eficiência de proteção de todas as amostras EPB foram mais do que 98 %. Este aumento da propriedade proteção contra a corrosão pode ser atribuída ao elevado desempenho de revestimentos hidrofóbicos benzoxazina curada - EPB (ZHOU *et al.*, 2013b).

Um dos estudos mais recentes com benzoxazinas (bnz) apresenta a modificação da cadeia com adição de grupos silanos com o objetivo principal de melhorar as propriedades de resistência à corrosão do revestimento Bnz. Neste estudo a excelente resistência química e o desempenho anticorrosivo dos revestimentos modificados com silano confirmaram que o revestimento poderia ser adequadamente aplicado em substratos metálicos para aplicações de alto rendimento (PATIL, PHALAK e MHASKE, 2017b).

3.3 Revestimentos como método para inibição da corrosão

As técnicas ou métodos de proteção anticorrosiva, usadas em alguns materiais de extensivo uso industrial envolvem, de maneira geral, a passivação ou a polarização do material, incluem os revestimentos, os inibidores de corrosão, as técnicas de modificação do meio, a proteção catódica e anódica (FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2014).

Os revestimentos são métodos de controle da corrosão baseados na aplicação sobre a superfície a ser protegida de substâncias que formam películas protetoras. Quando aplicados sobre uma superfície metálica, constituem-se

fundamentalmente em uma barreira entre o metal e o meio corrosivo (NUNES e LOBO, 2014).

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

Outra forma de ampliar a vida útil de um revestimento é quando ele possui um mecanismo adicional de proteção, denominado proteção catódica. Neste caso, forma-se uma pilha galvânica entre o metal de base e o metal, ou pigmento metálico do revestimento. Este fato ocorre quando se utiliza revestimentos metálicos menos nobres que o metal a se proteger, ou tintas com pigmentos de zinco (ARAÚJO, 2005).

A maioria dos revestimentos por pintura são orgânicos e compostos por um esquema que envolve três camadas de tintas: tinta de fundo, tinta intermediária e tinta de acabamento. Esse esquema é desenvolvido em função das condições de exposição e de trabalho dos equipamentos e das estruturas. A utilização adequada dos revestimentos por tinta, além da questão da redução de custo como resultado da preservação da integridade dos equipamentos e instalações produz consequente aumento da confiabilidade operacional (CARDOSO, 2013).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Benzoxazina à partir do cardanol

O monômero benzoxazina, sintetizado à partir do cardanol, foi fornecido pelo Prof. Dr. Diego Lomonaco, do Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT) do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica (DQOI) da Universidade Federal do Ceará. A síntese foi realizada segundo Attanasi *et al.* (2012).

4.2 Preparação do filme polimérico de polibenzoxazina

Para as análises térmicas, cerca de 3 g do monômero de benzoxazina foi depositado sobre a superfície do material teflon, espalhado com o auxílio de um bastão de vidro e posteriormente levado para a estufa.

Para as análises eletroquímicas, foi adicionado o plastificante texanol ao monômero de benzoxazina, pelo fato da substância benzoxazina apresentar-se muito viscosa, a fim de melhorar as propriedades de flexibilidade e enrugamento. Foram comparadas amostras de benzoxazinas curadas contendo 5 % e 10 % em massa do plastificante texanol. Para preparar os polímeros de polibenzoxazina (pbz), 5 % e 10 % do plastificante foram misturados ao monômero benzoxazina em um becker, perfazendo uma mistura de 5 % e 10 % em massa do plastificante texanol.

Para os ensaios eletroquímicos, os corpos de prova utilizados foi o aço carbono AISI 1010, estes foram jateados com granalhas de aço para limpeza e remoção da camada de óxidos antes da aplicação da resina. Foram utilizados corpos de prova com dimensões de 5,0 x 10,0 x 0,3 cm. Nos ensaios, a aplicação das resinas foi feita em apenas um dos lados do corpo de prova. A aplicação das resinas nos corpos de prova foi feita com auxílio de um pincel em uma única demão.

4.3 Espessura dos filmes

As espessuras dos filmes foram determinadas utilizando-se um micrômetro digital resolução 0,001mm, MITUTOYO. A espessura foi fixada como sendo a média aritmética de dez medidas aleatórias sobre a área do filme (Tabela 1).

Tabela 1 - Espessura da camada de polibenzoxazina nos corpos de prova

Amostra	Espessura da camada
Pbz5%	56 ± 7µm
Pbz10%	55 ± 8µm

Pbz – polibenzoxazina

4.4 Métodos de Caracterização

Foram preparados filmes com a benzoxazina que foram colocados em estufa a 200 °C por 1h, 2h e 3h. Estes foram avaliados quanto à eficiência do processo de cura por meio das técnicas Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA) e intumescimento realizada em parceria com o Prof. Dr. Diego Lomonaco do Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT) do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica (DQOI) da Universidade Federal do Ceará.

4.4.1 Determinação do tempo de cura e do grau de reticulação do filme polimérico polibenzoxazina

O grau de reticulação da polibenzoxazina foi determinado baseado na norma ASTM D2765 (2011) com adaptações de modo a simplificar o processo, sem comprometer os resultados.

Primeiramente foi escolhido o clorofórmio como solvente mais adequado para promover o intumescimento do material, tendo em vista a solubilidade completa do material não reticulado nesse solvente.

Para os estudos de reticulação, as amostras das polibenzoxazinas que permaneceram 1h, 2h e 3h na estufa, foram seccionadas de modo que a proporção

de polímero: solvente foi de 500 mg de polibenzoxazinas para 100 mL de clorofórmio. O estudo foi realizado em triplicata. Essas amostras foram mantidas por 24 horas no solvente, em seguida as amostras foram secadas a temperatura ambiente e em estufa a 105 °C por 1 hora.

O grau de reticulação foi calculado utilizando a EQUAÇÃO 1.

$$GR = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

G_R = grau de reticulação e porcentagem;

m_f = massa da polibenzoxazina seco depois de intumescido;

m_i = massa da polibenzoxazina antes de ser adicionado no solvente.

4.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram obtidas em um equipamento METTLER-TOLEDO, DSC823e, sob atmosfera de N₂ (fluxo de 50 mL/min), taxa de aquecimento de 10 °C/min em uma faixa de temperatura entre 30 e 400 °C. Foi utilizado cadinho de platina contendo aproximadamente 5,0 mg de amostra.

4.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os termogramas de TGA foram obtidos em um equipamento METTLER-TOLEDO, modelo TGA/SDTA 851e, realizadas sob atmosfera de N₂ (fluxo de 50 mL/min), com taxa de aquecimento de 10 °C/min em uma faixa de temperatura de 30 a 900 °C. Foi utilizado cadinho de alumina com aproximadamente 5,0 mg de amostra.

4.5 Ensaios Acelerados

Todos os ensaios acelerados foram realizados com amostras em triplicata para uma maior confiabilidade dos resultados encontrados.

4.5.1 Câmara Úmida - ASTM D2247

O ensaio acelerado na câmara de umidade saturada foi realizado no equipamento UK S-01 da Bass Equipamentos, segundo a norma ASTM D2247 (2015). As condições no interior da câmara durante cada ciclo de 24 horas do ensaio foram de 98-100 % de umidade relativa do ar (atmosfera saturada) e a temperatura do ar saturado dentro da cabine foi de $38^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Foi realizado o acompanhamento por meio da técnica de impedância eletroquímica com ensaios a cada 5 dias de exposição.

4.5.2 Névoa salina - ASTM B117

O ensaio de névoa salina foi realizado no equipamento SS600G1 – Câmara de Corrosão Acelerada Cíclica da Equilam Equipamentos. A temperatura dentro da cabine foi de 35°C , e foi realizado o acompanhamento da degradação do material por meio da técnica de impedância eletroquímica, com ensaios a cada 5 dias de exposição.

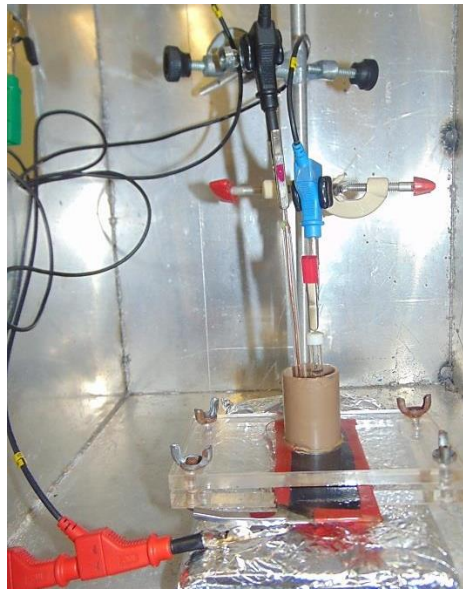
4.6 Ensaio Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram feitos utilizando uma célula eletroquímica de um compartimento, que pode ser observada na Figura 4, e em meio de NaCl a 3,5 %. A célula eletroquímica foi montada, onde o eletrodo de trabalho utilizado foi o aço carbono 1010 revestido com o filme de benzoxazina com uma área exposta de $9,34\text{ cm}^2$, o contra eletrodo uma rede de platina e o eletrodo de referência foi o eletrodo prata / cloreto de prata ($\text{Ag(s)} | \text{AgCl(s)} | \text{Cl}^-(\text{aq.})$) em solução de KCl 3 mol L^{-1} . Em todos os experimentos eletroquímicos foi utilizado o potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT302N (Autolab, Metrohm-Eco Chemie). Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (25°C). Para avaliação da evolução da corrosão, foi utilizada a técnica de espectroscopia impedância eletroquímica, variando a frequência de 10 kHz – 10 mHz, aplicando uma onda senoidal com amplitude de 10 mV sobre o potencial de circuito aberto. A amostra foi imersa na solução e esperou-se 1 hora para que o potencial fosse estabilizado. Uma vez estabilizado o potencial

de circuito aberto, iniciou-se o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.

As chapas de aço carbono com revestimento foram imersas em solução de NaCl 3,5 %, e foi realizada a técnica de impedância eletroquímica com intervalos de 24 horas de imersão para avaliar o comportamento do revestimento.

Figura 4 – Foto mostrando a célula utilizada nos ensaios eletroquímicos

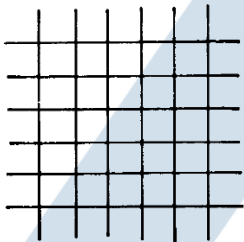
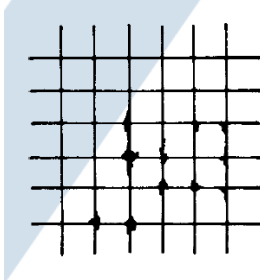
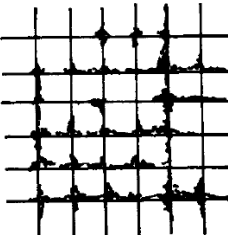
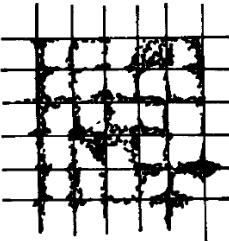
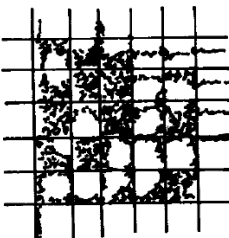


FONTE: Própria autora.

4.7 Avaliação da Aderência

O teste de aderência do revestimento sobre o substrato foi avaliado por meio da norma ABNT NBR 11003 (2009) pelo Método B – Corte em grade, onde foram executados cortes cruzados em ângulo reto, de modo a alcançar o substrato, formando-se grade de 25 quadrados, para o ensaio, foi removido de maneira uniforme e contínua 10 cm de fita e aplicado sobre a área quadriculada em um dos sentidos dos cortes. Foi examinada a área ensaiada quanto ao destacamento, logo após a remoção da fita adesiva apropriada para o ensaio. Classificou-se a aderência de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 – Destacamento na área quadriculada segundo a norma ABNT NBR 11003 pelo Método B

Código	Ilustração
<p>Gr₀ Nenhuma área da película destacada</p>	
<p>Gr₁ Área da película destacada, cerca de 5 % da área quadriculada</p>	
<p>Gr₂ Área da película destacada, cerca de 15 % da área quadriculada</p>	
<p>Gr₃ Área da película destacada, cerca de 35 % da área quadriculada</p>	
<p>Gr₄ Área da película destacada, cerca de 65 % da área quadriculada</p>	

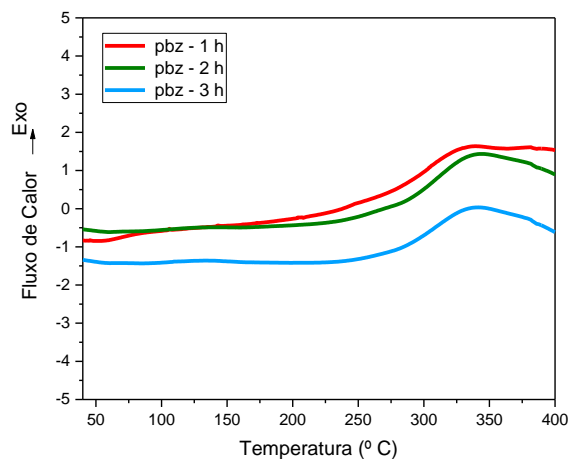
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de calorimetria exploratória diferencial foi utilizada com o intuito de avaliar o comportamento de polimerização e reticulação. De acordo com Rajasekar e Hari (2017), o início do processo de polimerização de benzoxazinas, pode ser observado a uma temperatura de 200 °C com um evento exotérmico que indica a temperatura em que ocorre a abertura do anel oxazínico. Na Figura 5 esse fenômeno a 200 °C não foi aparente nas polibenzoxazinas em estudo, indicando que todos os filmes poliméricos de 1h, 2h e 3h estão completamente polimerizados.

O pico exotérmico presente em torno de 341 °C, possivelmente é decorrente do processo de reticulação das duplas ligações da cadeia alifática e está de acordo com a literatura, pois Rajasekar e Hari (2017) encontraram o pico mais exotérmico para benzoxazinas à 344 °C.

Figura 5 - Termograma de DSC da polibenzoxazina



FONTE: Própria autora.

5.2 Grau de reticulação

A fim de determinar o grau de reticulação (*crosslinking*) foi realizado um estudo de intumescimento das amostras de polibenzoxazina (pbz) que foram polimerizadas a 1h, 2h e 3h. Para a pbz-1h obteve-se um grau de reticulação de 60

($\pm 2,6$) %, enquanto pbz-2h e pbz-3h foram respectivamente 97 ($\pm 1,8$) % e 98 ($\pm 1,6$) %. A parcela de material que não se dissolve no solvente corresponde ao material reticulado (G_R), pois quando o solvente entra em contato direto com o polímero reticulado este o absorve e intumescer aumentando de volume. Enquanto a parcela não reticulada se dissolve no solvente. Não se verificou uma diferença significativa entre os filmes pbz-2h e pbz-3h, sendo necessário fazer uma análise termogravimétrica para analisar se houve estabilidades térmicas diferentes entre eles.

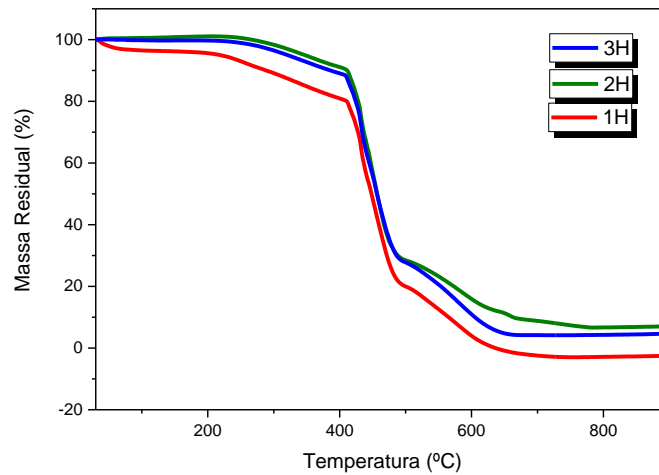
De acordo com Dumas *et al.*, (2016) ao aumentar a temperatura de cura aumenta-se a densidade de reticulação e a estabilidade termomecânica é significativamente melhorada.

5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A temperatura de degradação do revestimento tem relação com a estrutura química da cadeia, presença de grupos funcionais, por exemplo, bem como com o grau de reticulação apresentado após a cura (PATIL, PHALAK e MHASKE, 2017b).

A análise termogravimétrica permitiu acompanhar o processo de perda de massa com o aumento da temperatura, os termogramas (Figura 6) confirmaram o resultado obtido no intumescimento, pois não houve diferença significativa entre os filmes pbz -2h e pbz-3h.

Esta análise mostrou três eventos distintos de perda de massa, em concordância com estudos realizados por Kotzebue *et al.*, (2016) que ao sintetizar novas benzoxazinas à base de cardanol, utilizando diferentes aminas primárias e avaliar suas influências no processo de síntese e polimerização, encontrou em geral, três eventos definidos no TGA. O primeiro evento é considerado o mais importante. Este evento acontece em torno de 200° C, no qual começa a perda de massa. Estas perdas podem indicar a degradação de grupos alquila da cadeia.

Figura 6 - Análise termogravimétrica TGA da polibenzoxazina

FONTE: Própria autora.

A Tabela 3 mostra as temperaturas de decomposição dos filmes pbz a 50 % de perda de massa. Como visto, as amostras de pbz-2h e pbz-3h mostraram maior estabilidade térmica (resistindo a temperaturas mais elevadas), sendo considerado com maior estabilidade o filme polimérico pbz-2h, pois apresentou maior teor de cinzas ao final da análise.

Tabela 3 - Perdas de massa da polibenzoxazina

Amostra	Massa Residual (%)	T _{50%} (° C)	Teor de Cinzas (%)
1 h	50,3	447,7	0
2 h	50,4	456,4	7
3 h	50,2	456,3	5

T_{50%} - Temperatura à qual a perda de massa é de 50 %

Segundo Phalak, Patil e Mhaske (2017) um aumento na densidade de reticulação do polímero pode diminuir a mobilidade da cadeia do polímero, e consequentemente melhorar a estabilidade térmica, justificando o fato das amostras de pbz-2h e pbz-3h apresentarem maior estabilidade térmica já que também revelaram-se com maior grau de reticulação.

A partir desses resultados o tempo de cura escolhido para ser preparado os corpos de prova para os ensaios eletroquímicos foi o de 2h.

5.4 Câmara de Névoa Salina - ASTM B117

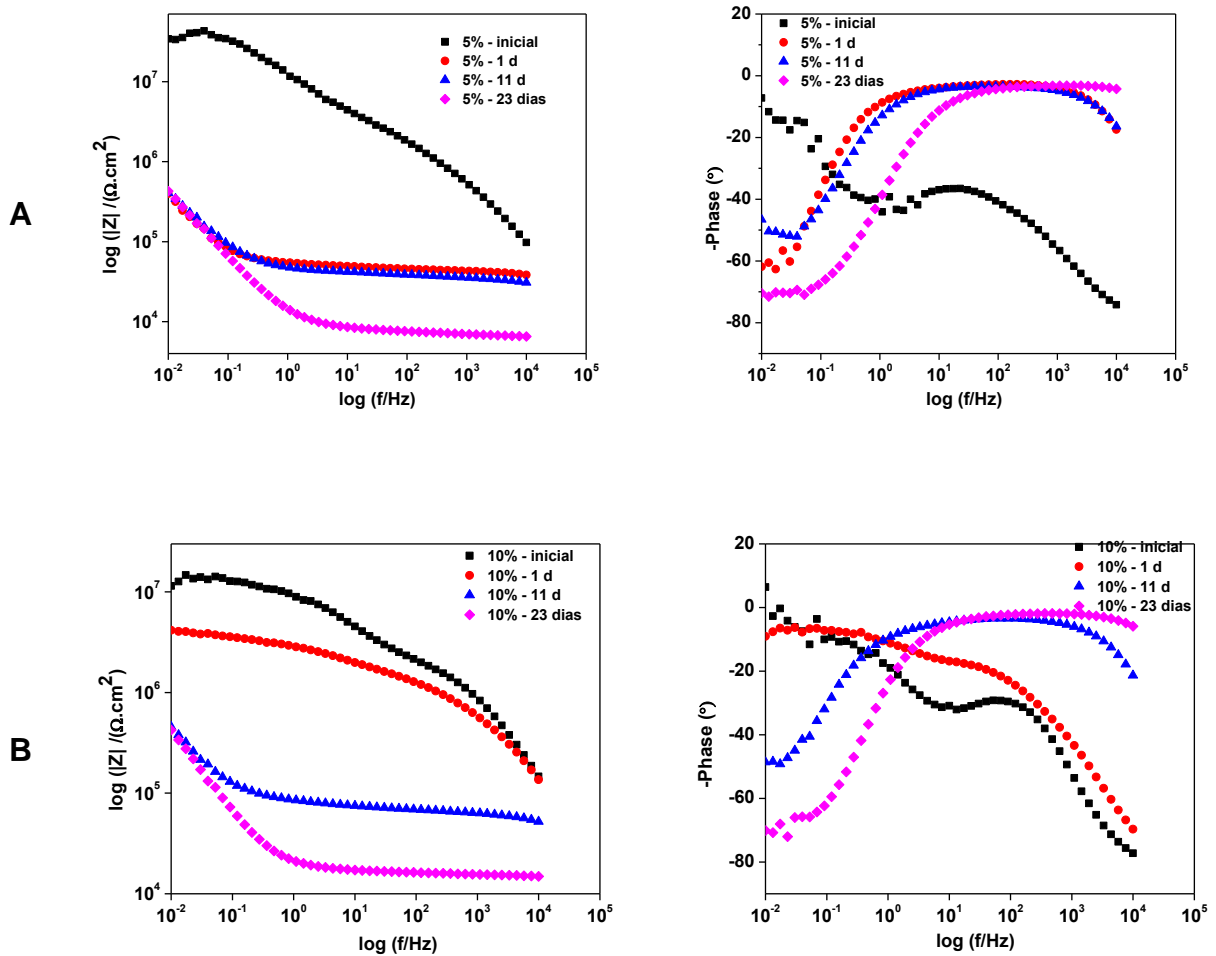
O ensaio acelerado de névoa salina é universalmente estabelecido para investigar a resistência à corrosão do revestimento em condições agressivas (PHALAK, PATIL e MHASKE, 2017).

A rede de ligações cruzadas dos revestimentos de polibenzoxazinas curados faz normalmente com que a permeação das moléculas de água seja diminuída e, conseqüentemente, que as propriedades de barreira aumentem nos ambientes de corrosão. Além disso, os grupos hidroxila livres presentes no revestimento termicamente curado aumentam a propriedade de adesão no substrato de metal (PHALAK, PATIL e MHASKE, 2017).

O ensaio em névoa salina, conforme a norma ASTM B117, foi realizado por um período de 23 dias nas amostras de aço carbono. Na Figura 7, temos os diagramas de Bode referente aos períodos estudados. Inicialmente, as amostras investigadas apresentaram valores do módulo da impedância ($|Z|$) de aproximadamente $3 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para amostras pbz5% e $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para amostras pbz10%.

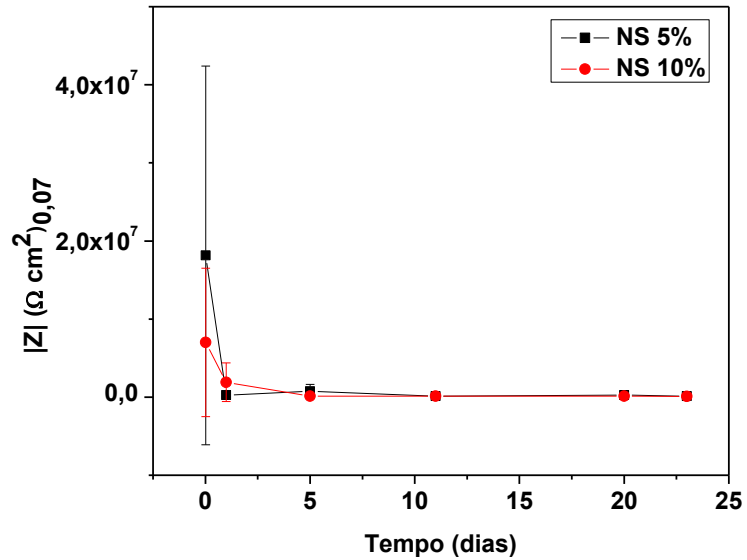
É possível observar nos diagramas de Bode para o tempo inicial, uma constante de tempo entre alta e média frequência, para as amostras de pbz5% e pbz10%, observa-se também o surgimento de uma constante de tempo em baixa frequência, ainda não bem definida, indicando que o eletrólito permeou o revestimento e que está em contato com a superfície do aço (SANTANA *et al.*, 2016). Após 24h de ensaio, fica evidente uma constante de tempo alargada em média frequência sugerindo a possibilidade da existência de mais processos ocorrendo com constantes de tempo próximas (VASQUES, 2016).

Figura 7 - Diagramas de Bode da amostra revestida com polibenzoxazina contendo plastificante nas concentrações de (a) 5 % (b) 10 % em diferentes tempos de exposição à névoa salina.



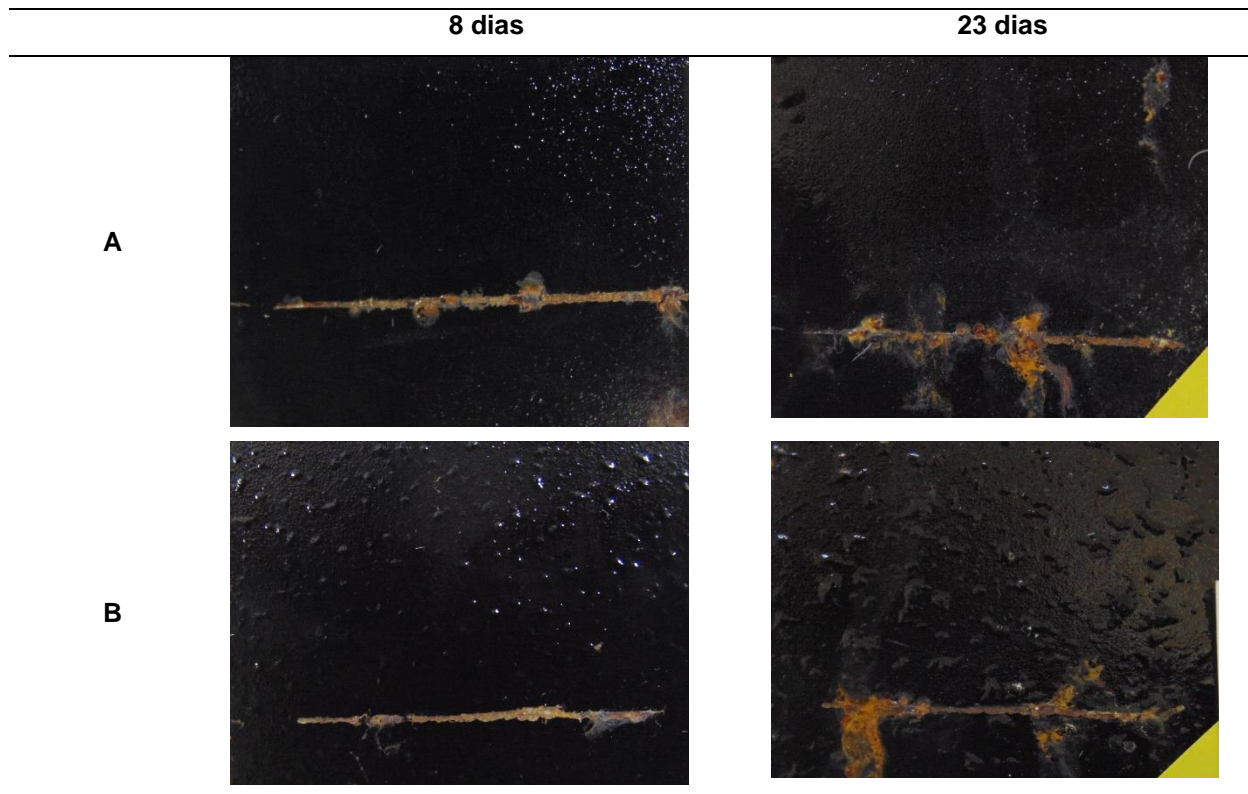
Na Figura 8, o gráfico do módulo da impedância (estimada a partir do valor 0,07 Hz) versus tempo, demonstra que os materiais apresentam semelhanças entre si por todo o tempo de exposição, onde inicialmente ocorre uma queda no valor do módulo, seguida por uma estabilização. Este fenômeno é justificado pela degradação do material que pode ser acompanhado por uma queda do módulo da impedância e uma posterior recuperação/estabilização induzida pelo acúmulo de produtos de corrosão que obstrui o defeito inicial (MACEDO *et al.*, 2009), baseado neste acontecimento a variação do valor do modulo demonstrada pela amostra pbz5% em comparação com a amostra pbz10% não foi considerada relevante.

Figura 8 - Módulo da impedância ($|Z|$) versus tempo em dias para as amostras expostas à névoa salina.



Registros fotográficos das peças nos intervalos dos ensaios podem ser observados na Figura 9, onde após 8 dias de ensaio as amostras começaram a apresentar aspecto visual craquelado, apresentaram também pequenas bolhas, sugerindo penetração do eletrólito na interface metal/revestimento, este fato está coerente com diagramas de Bode apresentados anteriormente, caracterizado pela queda do valor $|Z|$ com o tempo.

Figura 9 – Aspecto visual da amostra revestida com polibenzoxazina contendo plastificante nas concentrações de (a) 5 % (b) 10 % após 8 e 23 dias de exposição à névoa salina.



5.5 Câmara Úmida

A presença de agentes ambientais como: água, oxigênio e contaminantes corrosivos pode acelerar a degradação de revestimentos chegando à superfície do substrato. Estes agentes tornam o metal eletroquimicamente ativo e danificam a adesão do revestimento e a natureza protetora do filme (LI *et al.*, 2014).

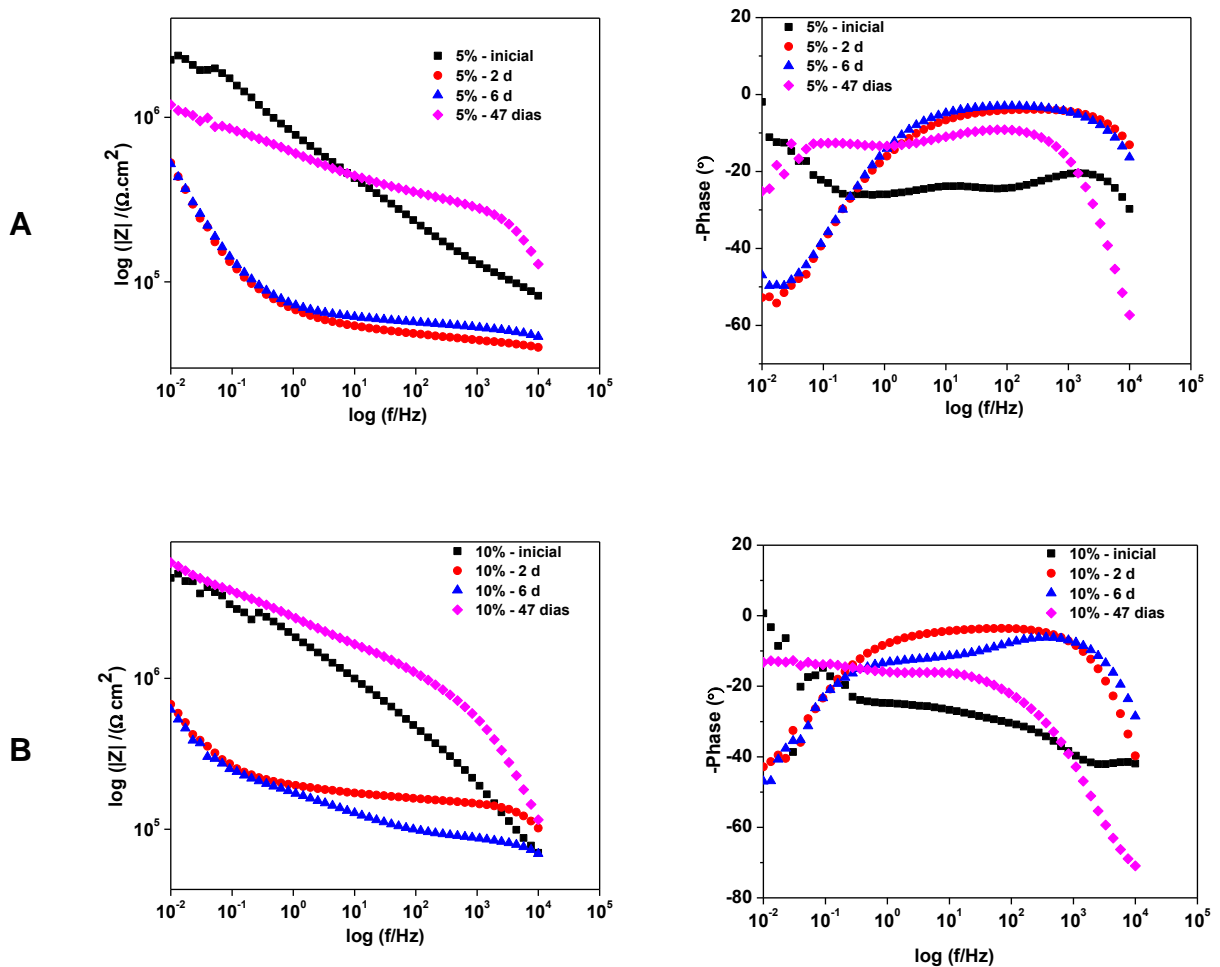
Na Figura 10 estão apresentados os resultados do monitoramento do ensaio de exposição em câmara de umidade saturada por um período de 47 dias, feito pela técnica de impedância eletroquímica. Pode-se observar que o $\log |Z|$ dos revestimentos preparados com 5 % e 10 % do plastificante diminui com o tempo de exposição com valores semelhantes. Essa redução no valor de $\log |Z|$ pode ser devido à penetração do eletrólito na amostra revestida (LADAN *et al.*, 2017).

As medidas iniciais das amostras de pbz5% exibem propriedades de barreira, apresentando valores de módulo da impedância ($|Z|$) inicial com ordem de grandeza de $2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (VERGÉS, 2005). Este comportamento não é mantido, pois observamos uma diminuição significativa após 2 dias de ensaio, onde a curva do

diagrama tornou-se mais alargada, indicando a possibilidade da existência de mais processos ocorrendo com constantes de tempo próximas, às quais podem corresponder à degradação do aço carbono.

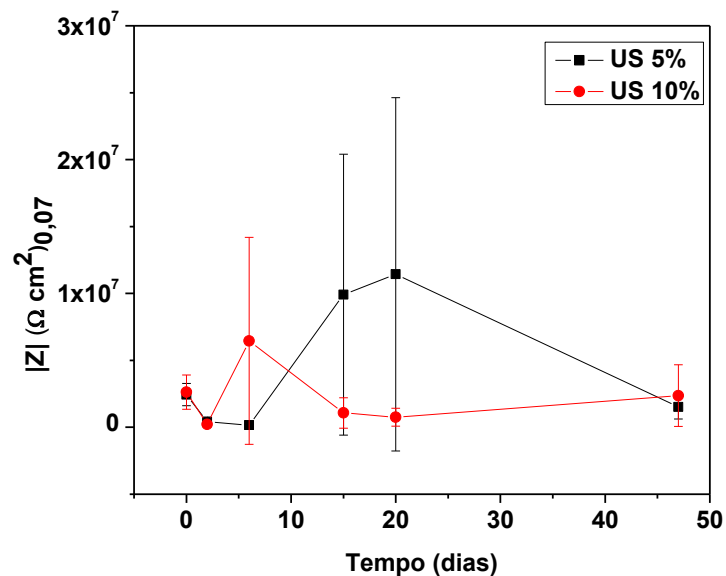
Os revestimentos de pbz10% também exibem boas propriedades de barreira. Apresentam módulo da impedância inicial de uma ordem de grandeza de $4 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Assim como na amostra de pbz5% observamos uma diminuição significativa após 2 dias de ensaio, onde a curva do diagrama tornou-se mais alargada, indicando a possibilidade da existência de mais processos ocorrendo com constantes de tempo próximas, sendo possível visualizar aos 6 dias de ensaio duas constantes de tempo as quais podem ser atribuídas ao processo de corrosão na interface metal revestimento.

Figura 10 - Diagramas de Bode da amostra revestida com polibenzoxazina contendo plastificante nas concentrações de (a) 5 % (b) 10 % em diferentes tempos de exposição à câmara de umidade saturada.



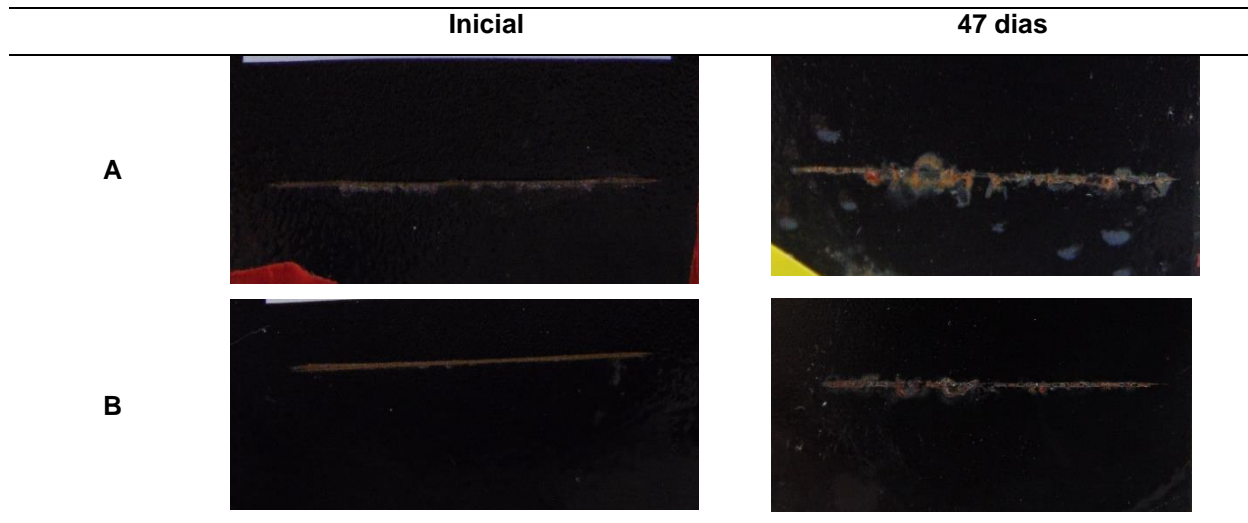
O gráfico de módulo da impedância ($|Z|$) versus tempo, Figura 11, evidencia a queda do módulo da impedância com o avanço do tempo de exposição para as amostras de pbz5% até o quinto dia de ensaio, enquanto que para as amostras de pbz10% houve uma queda do módulo da impedância ($|Z|$) até o segundo dia. Depois houve oscilações com aumento do $|Z|$ indicando que possivelmente teve formação de produto de corrosão e estes formaram uma barreira física. Esta diferença pode ser explicada por alguns defeitos do revestimento que poderiam ter ocorrido durante a cura, pois tensões geradas durante a cura, atribuídas ao desajuste de expansão entre o revestimento e o substrato geram uma interface com imperfeições (POORTEMAN *et al.*, 2016).

Figura 11 - Módulo da impedância ($|Z|$) versus tempo em dias para as amostras expostas à umidade saturada



A Figura 12 apresenta os registros fotográficos das amostras em exposição na câmara de umidade. Diferentemente das amostras expostas à névoa salina, nenhum defeito aparente foi observado nas amostras. Somente na região do risco o aparecimento de empolamento foi observado somente nas amostras de pbz 5.

Figura 12 – Aspecto visual da amostra revestida com polibenzoxazina contendo plastificante nas concentrações de (a) 5 % (b) 10 % após 47 dias de exposição à umidade saturada.



5.6 Imersão em NaCl

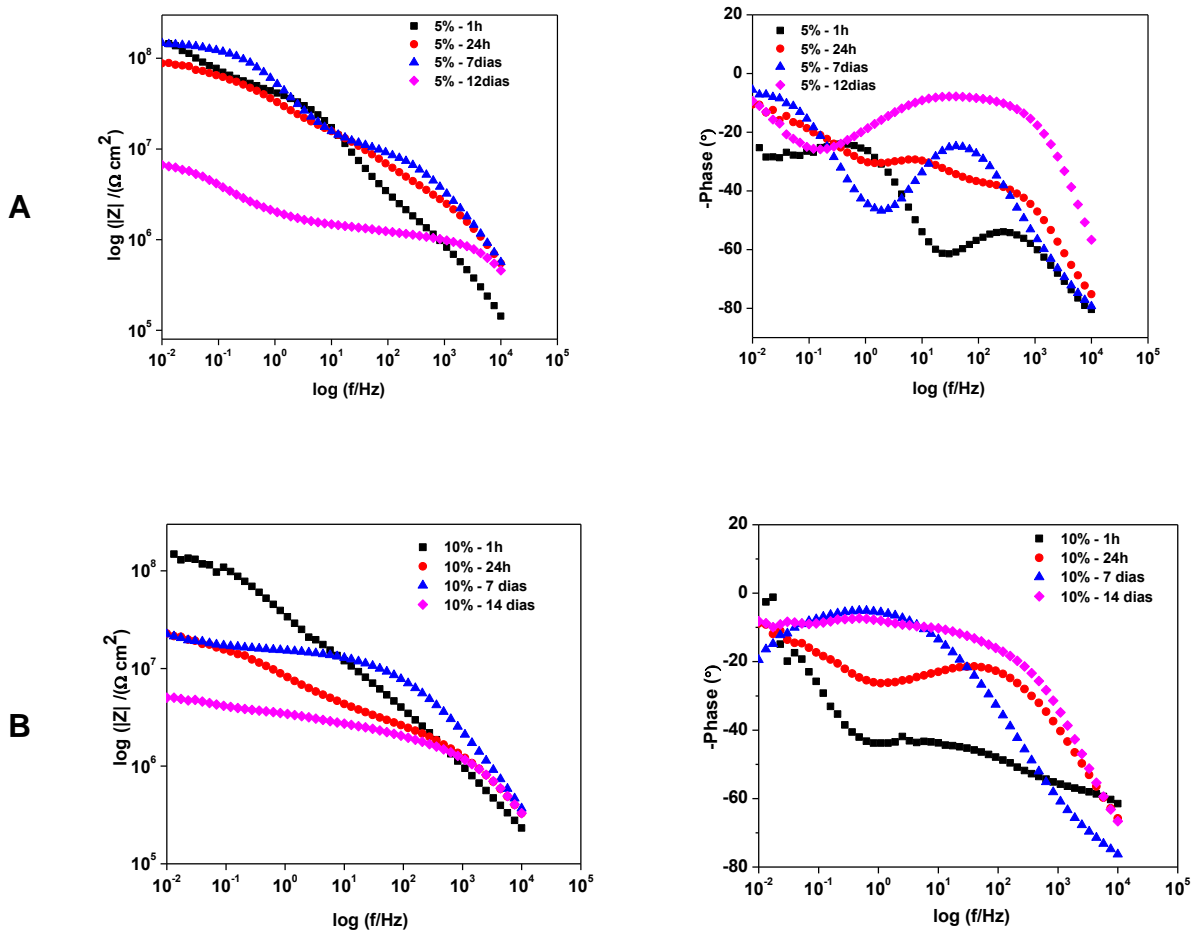
Na Figura 13 estão apresentados os resultados para o ensaio de imersão em solução salina 3,5 % por um período de 14 dias nas amostras de aço carbono revestido com polibenzoxazina a 10 % de plastificante e 12 dias para as amostras 5 %.

No início da imersão na solução de NaCl, os revestimentos de pbz5% exibem boas propriedades de barreira. Apresentam módulo da impedância ($|Z|$) inicial de uma ordem de grandeza de $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Este comportamento é mantido até 7 dias de imersão. Podemos observar no diagrama de Bode que inicialmente é possível visualizar duas constantes de tempo uma em baixa frequência e uma em média frequência. Após 24 horas é observado o alargamento da constante de tempo em baixa frequência sugerindo um terceiro processo. Esta suposição não é confirmada no tempo de 7 dias, pois observou-se a formação de uma constante de tempo deslocada para baixas frequências, sugerindo que houve a formação de produto de corrosão.

Os revestimentos de pbz10% também exibem boas propriedades de barreira, com comportamento inicial semelhante a pbz5% com módulo da impedância inicial de uma ordem de grandeza de $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Diferentemente dos revestimentos de pbz 5% os revestimentos de pbz10% apresenta uma queda no valor do módulo logo nas primeiras 24 h de ensaio e após 7 dias fica evidente uma constante de tempo

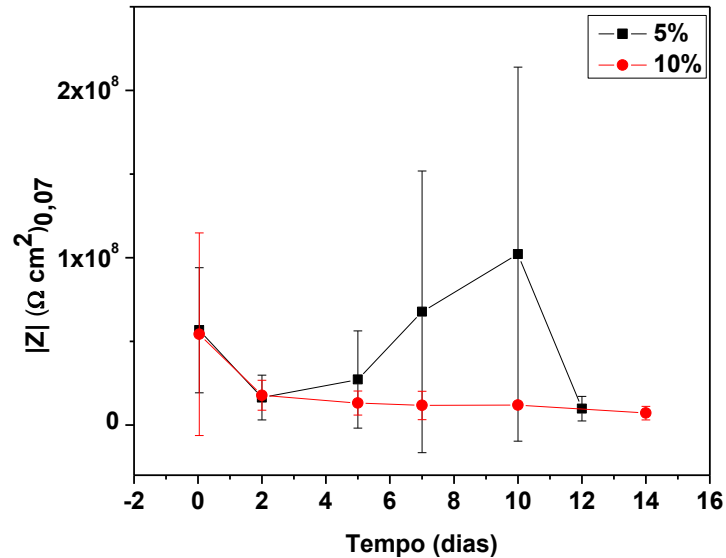
alargada entre baixa e média frequência, esse comportamento sugere a propagação do eletrólito através dos produtos de corrosão (POORTEMAN *et al.*, 2016).

Figura 13 - Diagramas de Bode da amostra revestida com polibenzoxazina contendo plastificante nas concentrações de (a) 5 % (b) 10 % em diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5%



O gráfico de módulo da impedância (estimada a partir do valor 0,07 Hz) versus tempo, Figura 14, evidencia a queda do módulo da impedância com o avanço do tempo de imersão para as amostras de pbz10%, enquanto que para as amostras de pbz5% houve uma queda do $|Z|$ e depois de 2 dias um aumento, indicando que possivelmente teve formação de produto de corrosão e estes formaram uma barreira física, conseqüentemente houve um aumento do $|Z|$. Para o tempo inicial, todas as amostras investigadas apresentaram valor do módulo da impedância de aproximadamente $5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Figura 14 - Módulo da impedância ($|Z|$) versus tempo em dias para as amostras do ensaio de imersão em NaCl 3,5 %.



A partir dos resultados do tempo de imersão, podemos destacar dois comportamentos na diminuição do $|Z|$ do revestimento. No primeiro período, até 48 h de imersão, a resistência diminui para ambos os revestimentos. Esta diminuição é atribuída principalmente à penetração progressiva do eletrólito através da porosidade do revestimento. Entretanto, em um segundo período de tempo, de 7-14 dias para pbz10% esta diminuição pode ser a consequência da aparição de rachaduras no revestimento e / ou a delaminação na interface metal / revestimento.

5.7 Avaliação da Aderência

Na tabela 4, estão expostas as fotos da área destacada e a classificação segundo a norma ABNT NBR 11003-09, para amostras com e sem exposição em câmaras de ensaio acelerado.

As amostras não ensaiadas apresentaram uma área de película destacada em cerca de 5 % da área quadriculada para a amostra de pbz 5 %, sendo considerada GR₁ e não apresentou área destacada em pbz10% sendo considerada GR₀ segundo a norma.

Nas amostras que foram submetidas ao ensaio de névoa salina (NS) tiveram uma área de película destacada de cerca de 35 % para amostra de pbz5% sendo

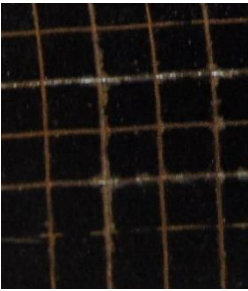
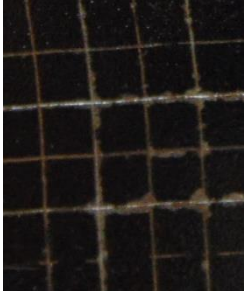
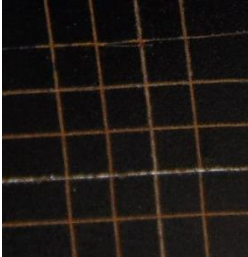
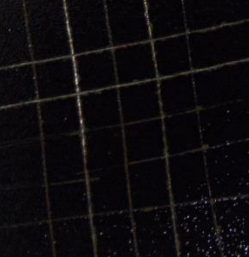




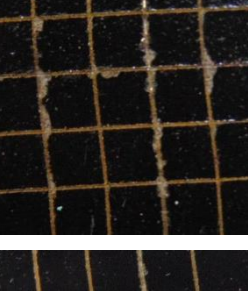
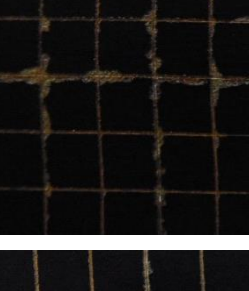
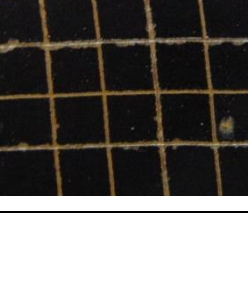
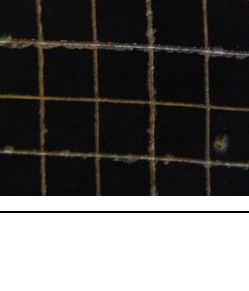
consideradas GR₃ e de cerca de 15 % para amostra de pbz10% sendo considerada GR₂ conforme a norma.

As amostras expostas na câmara de umidade saturada (US) apresentaram área de película destacada de cerca de 15 % para amostra de pbz 10 % sendo considerada GR₂ de cerca de 5 % pbz10% sendo consideradas GR₁ segundo a norma.

Como esperado nota-se que a exposição nas câmaras de ensaios acelerados causou um maior deslocamento do filme de revestimento comparado ao ensaio de imersão. Isso se deve ao fato dos ensaios acelerados diminuírem as forças de adesão entre o substrato e o filme. Com destaque para o ensaio de névoa salina que possui maior agressividade e coerentemente maior deslocamento entre todos os ensaios.

Foi possível verificar que em todos os ensaios as amostras de pbz5% revelou maior grau de deslocamento em comparação à pbz10%, sugerindo que a concentração de plastificante influencia na adesão do revestimento ao substrato.

Tabela 4 - Área destacada e a classificação segundo a norma ABNT NBR 11003

Amostras	Antes do ensaio	Depois do ensaio	Classificação
5 % Inicial			GR₁
10 % Inicial			GR₀
5 % NS			GR₃
10 % NS			GR₂
5 % US			GR₂
10 % US			GR₁

6 CONCLUSÕES

O filme pbz-2h se destacou apresentando características aplicáveis ao uso como revestimento, pois, além de apresentar 98 % de reticulação, também mostrou excelente estabilidade térmica e espessura adequada.

Nos ensaios acelerados de exposição à umidade saturada e a névoa salina, notou-se que as amostras nas condições estudadas se comportaram de forma semelhante, inicialmente apresentando uma queda no valor do módulo seguida pelo alargamento das constantes de tempo, sugerindo sobreposição de processos os quais podem corresponder à degradação do aço carbono.

Quando analisados os valores do módulo da impedância com o tempo, observou-se que no ensaio de névoa salina a amostra pbz5% apresentou oscilações, enquanto que a amostra pbz10% obteve valores constantes a partir do 5º dia. Para o ensaio de umidade saturada, ambas as amostras foram instáveis com o avanço do tempo.

No ensaio de imersão na solução de NaCl, os revestimentos de pbz5% e pbz10% apresentaram comportamentos distintos após 24 h, onde o pbz5% manteve valor do módulo da impedância constante, enquanto pbz10% exibiu queda progressiva. Os resultados do módulo da impedância versus tempo, mostraram que pbz5% apresentou oscilações a partir de 24h, demonstrando que o comportamento inicial pode ser justificado pela presença de produtos de corrosão. Já as amostras de pbz10% mostraram-se coerentes.

A presença do plastificante na matriz polimérica das benzoxazinas influenciou de forma significativa a eficiência do revestimento quando comparadas as concentrações de 5 % e 10 % do plastificante no ensaio de aderência, pois as amostras de pbz5% tiveram maior grau de deslocamento em comparação à pbz10%.

Estes resultados sugerem que benzoxazinas sintetizadas a partir do cardanol proveniente do Líquido da Castanha de Caju (LCC) tem potencial para serem aplicados como *primer* para proteção contra corrosão para superfícies de aço carbono AISI 1010.

REFERÊNCIAS

ABNT NBR 11003 - **Tintas — Determinação da aderência**, 2009.

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

ASTM D2247 – **Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings in 100 % Relative Humidity**, 2015.

ASTM D2765 – **Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics**, 2011

ATTANASI, O. A.; BEHALO, M. S.; FAVA, G.; LOMONACO, D.; MAZZETTO, S. E.; MELE, G.; PIO, I.; VASAPOLLO, G. Solvent Free Synthesis of Novel Mono- and Bis-Benzoxazines from Cashew Nut Shell Liquid Components, **Current Organic Chemistry**, v.16, n.21, p. 2613-2621, 2012.

BERTOLINI, L.; **Materiais de construção**. São Paulo, Editora Oficina de Textos, 2016.

CAMPBELL-PLATT, G. **Ciência e tecnologia de alimentos**. 1. ed. Editora Manole, 2015.

CABRAL, A. E. B.; CAMPOS, A. M. R. Estudo da Agressividade do Ar em Fortaleza/CE. **Inovacon, Coopercon-Ce, Sinduscon-Ce, Cimento Apodi, Pec/Ufc**, 2016.

CAMBIER, S. M.; FRANKEL, G. S. Coating and Interface Degradation of Coated steel, Part 2: Accelerated Laboratory Tests. **Electrochimica Acta**, v. 136, p. 442–449, 2014.

CARDOSO, R. Dossiê Técnico: Pintura para metais como proteção anticorrosiva. **Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas – SBRT**, 2013.

CARIOCA, J. O. B.; DE VASCONCELOS, G. F. C.; DE ARAÚJO ABREU, R. F.; MONTEIRO, C. T. F. **Processo de Purificação do Líquido da Castanha do Caju (LCC) para Isolamento do cardanol.** Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0670_05.pdf>. Acesso em 03/10/2016.

DUMAS, L.; BONNAUD, L.; OLIVIER, M.; POORTEMAN, M.; DUBOIS, P. Chavicol benzoxazine: Ultrahigh Tg biobased thermoset with tunable extended network. **European Polymer Journal**, v. 81, p. 337–346, 2016.

FAYYAD, E. M.; SADASIVUNI, K. K.; PONNAMMA, D.; AL-MAADEED, M. A. A. Oleic acid-grafted chitosan/graphene oxide composite coating for corrosion protection of carbon steel. **Carbohydrate Polymers**, v.151, p. 871–878, 2016.

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

GALVINFONOTE 3.4; Ensaio de Névoa Salina. In **GalvInfo Center - A Program of the International Zinc Association**, Ver. 1.1, Jan 2011.

ISHIDA, H. Overview and Historical Background of Polybenzoxazine Research. In: Ishida,H.; Agag, T. (editores). **Handbook of Benzoxazine Resins**. Elsevier, p. 11-81, 2011.

KOTZEBUE, L. R. V.; RIBEIRO, F. W. M.; SOMBRA, V. G.; FEITOSA, J. P. A.; MELE, G.; MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D. Spectral and thermal studies on the synthesis and catalyzed oligomerization of novel cardanol-based benzoxazines, **Polymer**, p. 92, p.189-200, 2016.

LADAN, M.; BASIRUN, W. J.; KAZI, S. N.; RAHMAN, F. A. Corrosion protection of AISI 1018 steel using Co-doped TiO₂/ polypyrrole nanocomposites in 3.5 % NaCl solution. **Materials Chemistry and Physics**, v.192, p. 361-373, 2017.

LI, X. M.; FABER, B.; MINCH, B.; CASTANEDA, H. Analysis of Soft Coating Corrosion Performance on Carbon Steel Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Corrosion Science**, v. 70, n. 6, p. 615-626, 2014.

MACEDO, M. C. S. S.; MARGARIT-MATTOS, I. C. P.; FRAGATA, F. L.; JORCIN, J-B.; PÈBÈRE, N.; MATTOS, O. R. Contribution to a better understanding of different behaviour patterns observed with organic coatings evaluated by electrochemical impedance spectroscopy. **Corrosion Science**, v. 51, p. 1322-1327, 2009.

MELZER, M; BLIN, J; BENSACKHRIA A.; VALETTE, J.; BROUST, F. Pyrolysis of extractive rich agroindustrial residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** v. 104, p. 448–460, 2013.

NASCIMENTO, L. M. S.; DOS SANTOS, J. A. V. Estudos da proteção contra a corrosão do ferro recoberto por resina de LCC. In: XXII SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, IV SEMINÁRIO EM DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO E INOVAÇÃO. **Anais...** Piauí: Universidade Federal do Piauí – UFPI, 2013.

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

PATIL, D. M.; PHALAK, G. A.; MHASKE, S. T. Enhancement of anti-corrosive performances of cardanol based aminefunctional benzoxazine resin by copolymerizing with epoxy resins. **Progress in Organic Coatings**, v. 105, n. 18–28, 2017a.

PATIL, D. M.; PHALAK, G. A.; MHASKE, S. T. Synthesis and characterization of bio-based benzoxazine oligomer from cardanol for corrosion resistance application. **Journal of Coatings Technology and Research**, v.14, n.3, p. 517–530, 2017b.

PAZ, A. Na linha de frente contra a corrosão. **Revista Corrosão & Proteção**, Ano 11, Nº 50, Jan/Fev 2014.

PEREIRA, A. C. **Estudo da cinética de cura e das propriedades térmicas da resina benzoxazina e de seus compósitos nanoestruturados**. 2011. 125 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011.

PHALAK, G. A.; PATIL, D. M.; MHASKE, S. T. Synthesis and characterization of thermally curable Guaiacol based poly (benzoxazine –urethane) coating for corrosion protection on mild steel. **European Polymer Journal**, v. 88, p. 93-108, 2017.

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

RAJASEKAR, S.; HARI, N. Synthesis and polymerization of benzoxazine molecules with electron-withdrawing group substitution and ring-opening polymerization. **High Performance Polymers**, v. 29, n. 3, p. 349–361, 2017.

RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, São Paulo, v. 8, n. 4, p. 529-546, 2015.

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

SILVA, F. L.; LOMONACO, D.; MAZZETTO, S. E. Síntese Ecologicamente Correta de Novas Benzoxazinas Derivadas do Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC). *In: XXXII ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA. Anais...* Fortaleza: Universidade Federal do Ceará - UFC, 2013.

SOARES, R. O. **Reações de substituição eletrofílica no cardanol e derivados hidrogenados. Efeito de impurezas na reatividade de matérias-primas renováveis brasileiras.** 2013. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SOUZA, A. R.; MOTA, D. P.; DE PAULA, S. R.; AGOSTINHO, S. M.L.; SILVA, M. M. P. Medidas de potencial de circuito aberto: um experimento para o ensino de Eletroquímica. *In: 32ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA*, 2009, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: Sociedade Brasileira de Química, 2009.

TASDELEN, M. A.; KISKAN, B.; GACAL, B.; KASAPOGLU, F.; CIANGA, L.; YAGCI, Y. Light-Induced Reactions of Benzoxazines and Derivatives. *In: Ishida, H.; Agag, T. (editores). Handbook of Benzoxazine Resins.* Elsevier, p. 183-191, 2011.

TORK - Controle Tecnológico de Materiais Ltda.; Umidade. Disponível em: <http://laboratorios-tork.com.br/servicos/intemperismo-e-corrosao/umidade/>. Acesso em 05/06/2017.

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

VASQUES, R. B. **Avaliação da resistência à corrosão do aço carbono com revestimento nanocerâmico à base de zircônio.** 59 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2016.

VERGÉS, G. R. **Estudo do desempenho de sistemas de pintura para materiais das redes de distribuição de energia elétrica situadas em Regiões litorâneas.** 194 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Pós-Graduação em Engenharia em Engenharia e Ciências dos Materiais, Curitiba, 2005.

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

ZHOU, C.; LU, X.; XIN, Z.; LIU, J.; ZHANG, Y. Hydrophobic benzoxazine-cured epoxy coatings for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 1178– 1183, 2013b.

ZOLIN, I. **Materiais de construção mecânica**. 3. ed. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria: Colégio Técnico Industrial de Santa Maria, 2011.