

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Maelson Sousa Nunes

**Estudo da corrosão do aço 1010 protegido com polímero de LCC
obtido por eletropolimerização**

Teresina

2018

Maelson Sousa Nunes

**Estudo da corrosão do aço 1010 protegido com polímero de LCC
obtido por eletropolimerização**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior

Teresina

2018

FICHA CATALOGRÁFICA
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial do CCN

N972e Nunes, Maelson Sousa.
Estudo da corrosão do aço 1010 protegido com polímero
de LCC obtido por eletropolimerização / Maelson Sousa
Nunes. – Teresina, 2018.
60 f. il. color

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí,
Centro de Ciências da Natureza, Pós-Graduação em
Química, 2018.

Orientador: Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior.

1. Físico-Química. 2. Materiais Poliméricos 3.
Eletropolimerização. I. Título

CDD 541.37

Maelson Sousa Nunes

Estudo da corrosão do aço 1010 protegido com polímero de LCC obtido por eletropolimerização

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Físico-Química

Aprovada por:



Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior (Orientador) – UFPI



Prof. Dr. Francisco Cardoso Figueiredo – UFPI



Prof. Dr. Rafael Marinho Bandeira – USP

Teresina

2018

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação de mestrado a meu pai Félix, minha mãe Rosa Maria, meus irmãos e sobrinhos, a toda minha família, e a todas as pessoas que acreditam no meu potencial e no meu trabalho, professores, amigos e a todos aqueles que vem me ensinando a ser um profissional qualificado. Obrigado a todos!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todas as conquistas.

À Capes pelo suporte financeiro, sem isso teria sido muito mais difícil chegar ao final deste trabalho. A Universidade Federal do Piauí (UFPI), junto ao departamento de química e coordenação do programa de Pós-graduação em química, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Junior, pela orientação, dedicação, paciência, pelo aprendizado e apoio, durante todo o decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Francisco Cardoso Figueiredo, pelas infinitas contribuições, dedicação e apoio.

Ao Prof. Dr. Rafael Marinho Bandeira e à Prof^ª. Dra. Sâmya Danielle Lima pelas muitas contribuições que deram durante a avaliação deste trabalho.

À Prof^ª. Dra. Letícia Maria Vega, pela disponibilidade de realização de alguns experimentos.

Ao Instituto Federal do Piauí (IFPI) juntamente com técnico de laboratório André por conceder a realização de alguns experimentos em seus laboratórios.

A todos os professores do departamento de química da UFPI que de alguma forma contribuíram com o meu aprendizado e na conclusão deste trabalho.

Aos meus amigos e colegas: Mateus Soares, Francisco José, Talles André, Hugo Leandro, Alisson Russel, Arkellau Kenned, Marlo Rodrigues, Felipe Alves, Eliúde Sá, Jéssica Lemos, Hélon Ricardo, Ferdinando Borges, Tiago, Jardel, Bruna, Natália, Mikael, Jefferson, Jesus Duarte, Fernando, Girlene, Bernardo, Lucinaldo, Francisco Andrade e outros amigos que contribuíram compartilhando conhecimentos, pelas conversas, momentos difíceis e momentos de descontração e felicidade.

Aos meus pais, Rosa Maria Barbosa Nunes Sousa e Félix de Sousa Cavalcante, por todo apoio, carinho, educação, dedicação, compreensão, amor, por tudo que fazem por mim todos os dias. Ao meu avô João Rodrigues de Sousa Cavalcante (*in memoriam*) e minhas avós, Margarida Faustino de Sousa e Cipriana Barbosa Cardoso. Aos meus irmãos Moisés, Jaceane e Jardeane. A todos os meus sobrinhos. A minha tia Maria de Lourdes e meu tio Gilson José, por todo o apoio, carinho e compreensão durante todos esses anos. À Paula Janice, pelo apoio e amizade. À todos os meus tios, tias, meus primos e primas e toda minha família que sempre me deram força e apoio. À minha namorada Fran Lima, pelo carinho, compreensão, amizade e companheirismo. Obrigado a todos.

RESUMO

Neste trabalho foi feito o estudo da proteção do aço 1010 à corrosão, por um revestimento obtido a partir da polimerização eletroquímica do Líquido da Casca da castanha do Caju (LCC). A eletrossíntese do revestimento foi realizada em meio alcóolico. Utilizou-se uma proporção de 1 g/6 mL de LCC/metanol. Durante a eletrossíntese aplicou-se uma corrente elétrica de 0,03 A. Para aumentar a força iônica, utilizou-se como eletrólito o KCl. O desempenho do revestimento na proteção do aço à corrosão, foi avaliado ao longo de 74 dias de imersão a uma solução corrosiva de NaCl 3,5%. Através do monitoramento do potencial de circuito aberto (PCA) e análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). As propriedades anticorrosivas do revestimento também foram testadas por análises de polarização potenciodinâmica. Os valores de PCA para o eletrodo revestido foram deslocados para regiões mais positivas, quando comparado com o branco, e permaneceram relativamente estáveis durante o período de exposição ao meio corrosivo, indicando formação de filme passivo protetor de óxido de ferro. Os eletrodos de aço revestidos apresentaram elevados valores de impedância. No terceiro dia de exposição o eletrodo revestido apresentou uma resistência de polarização de $R_p=5,5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}^2$ e valores de capacitância de $C_c= 2,9 \times 10^{-12} \text{ F cm}^{-2}$, indicando que não houve grande difusão de água através do revestimento. Após 74 dias de exposição teve-se uma resistência de polarização de $R_p= 9,3 \times 10^9 \Omega \text{ cm}^2$ e de capacitância de $C_c= 5,5 \times 10^{-11} \text{ F.cm}^{-2}$, esses valores são considerados bons, mostrando que o revestimento resistiu a exposição ao ambiente corrosivo. As análises de polarização potenciodinâmica mostraram que o aço protegido com revestimento de LCC, teve o seu potencial de corrosão deslocado para valores mais positivos com relação ao do branco, e também uma diminuição na densidade de corrente de corrosão. As caracterizações eletroquímicas mostraram que o revestimento de LCC apresentou boas propriedades anticorrosivas. Essas características aliadas ao fato do revestimento ser produzido a partir de uma matéria-prima de fonte natural, renovável e de baixo custo, torna-o um produto promissor para ser utilizado na proteção do aço à corrosão.

Palavras-chave: corrosão, aço 1010, Líquido da Casca da castanha do Caju, polimerização eletroquímica, anticorrosivo.

ABSTRACT

In this work the protection of the 1010 steel to corrosion was studied by a coating obtained from the electrochemical polymerization of Cashew Nut Shell Liquid (CNSL). The coating electrosynthesis was performed in alcoholic medium. A 1 g/6 mL ratio of CNSL/methanol was used. During electrosynthesis an electric current of 0.03 A was applied. To increase the ionic strength, KCl was used as electrolyte. The performance of the coating on corrosion protection was evaluated over a period of 74 days of immersion in a corrosive 3.5% NaCl solution. Through the monitoring of the open circuit potential (OCP) and analysis of electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The anticorrosive properties of the coating were also tested by potentiodynamic polarization analyzes. The OCP values for the coated electrode were shifted to more positive regions as compared to the blank and remained relatively stable during the period of exposure to the corrosive medium, indicating formation of passive protective film of iron oxide. The coated steel electrodes showed high impedance values. On the third day of exposure, the coated electrode presented a polarization resistance of $R_p = 5.5 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}^{-2}$ and capacitance values of $C_c = 2.9 \times 10^{-12} \text{ F cm}^{-2}$, indicating that there was no great diffusion of water through the coating. After 74 days of exposure, a polarization resistance of $R_p = 9.3 \times 10^9 \Omega \text{ cm}^2$ and a capacitance of $C_c = 5.5 \times 10^{-11} \text{ F cm}^{-2}$ was obtained, which are considered good values, showing that the coating resisted well to the exposure corrosive environment. Potentiodynamic polarization analyzes showed that CNSL coated steel had its corrosion potential shifted to more positive values than the blank and also a decrease in corrosion current density. The electrochemical characterization showed that the CNSL coating presented good anticorrosive properties. These characteristics coupled with the fact that the coating is produced from a natural, renewable and low cost source, makes it a promising product to be used in the protection of corrosion steel.

Keywords: corrosion, 1010 steel, Cashew Nut Shell Liquid, electrochemical polymerization, anticorrosive.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais constituintes fenólicos do LCC.....	19
Figura 2. Reação de formação do cardanol a partir da descarboxilação térmica do ácido anacárdico.....	20
Figura 3. Esquema de reação de polimerização do fenol.....	26
Figura 4. Mecanismo de oxidação eletroquímica do fenol (a), e de fenóis para substituídos (b).....	27
Figura 5. Mecanismo de acoplamento carbono-oxigênio (C-O) e carbono-carbono (C-C)....	28
Figura 6. Estrutura do polímero formado a partir de monômeros de fenóis.....	29
Figura 7. Chapa de aço 1010 2x2 cm polida (a) e recoberta com polímero de LCC (b).....	30
Figura 8. Tensiômetro óptico <i>Theta Life</i> , TF 1000. Disponível no DF- CCN - UFPI.....	31
Figura 9. Imagem do Potenciostato/Galvanostato – AUTOLAB, modelo <i>PGSTAT302N</i> equipado com um analisador em frequência (módulo FRA2). Disponível no laboratório de bioeletroquímica- CCN-UFPI.....	32
Figura 10. Circuito equivalente usado para ajustar os dados experimentais.....	33
Figura 11. Microscópio de Força Atômica e Raman (NT-MDT-NTEGRA Spectra) com linhas em 473 e 785 nm, disponível no DF- CCN - UFPI.....	34
Figura 12. Espectro da região do infravermelho do LCC técnico (a) e do polímero de LCC obtido por polimerização eletroquímica (b).....	35
Figura 13. Esquema de formação dos dímeros do cardanol.....	36
Figura 14. Estruturas do polímero formadas através do acoplamento carbono-carbono (a) e carbono-oxigênio (b).....	37
Figura 15. Ângulo de contato do revestimento de LCC com gota de água de 5 μ L.....	38

Figura 16. Curvas do potencial de circuito aberto (PCA) do aço 1010 protegido com revestimento de LCC após 74 dias de exposição a uma solução de NaCl 3,5% (a) e aço 1010 sem revestimento (b).....	39
Figura 17. Diagramas de Nyquist do eletrodo de aço 1010 revestido com polímero de LCC, exposto a solução de NaCl 3,5 % durante um intervalo de 9 dias (a), 39 dias (b), 45 dias (c) e 74 dias (d).....	41
Figura 18. Dados obtidos do fitting das curvas de Nyquist pelo circuito equivalente ao longo de um período de exposição de 74 dias: (a) capacitância do revestimento (C_c), (b) resistência de polarização (R_p).....	43
Figura 19. Imagens da superfície do polímero de LCC que mostram que o revestimento apresenta poros (a) e a dimensão dos poros (b).....	45
Figura 20. Imagens da superfície do polímero de LCC que mostram efeito de enrugamento (a) e distribuição dos poros (b).....	46
Figura 21. Imagens por AFM da superfície do polímero de LCC obtido por polimerização eletroquímica.....	48
Figura 22. Curvas de polarização do eletrodo de aço 1010 sem revestimento (a) e do Eletrodo de aço Revestido com Polímero de LCC (ERP-LCC) exposto a solução de NaCl 3,5% por 7 dias (b).....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química dos LCC Natural e LCC Técnico.....	20
Tabela 2. Dados obtidos do <i>fitting</i> das curvas de Nyquist pelo circuito equivalente ao longo de um período de exposição de 74 dias do Eletrodo com Revestimento de LCC (ER-LCC): (A) capacitância do revestimento (C_c), resistência de polarização (R_p).....	44
Tabela 3. Dados obtidos das medidas de polarização pela extrapolação de Tafel, do eletrodo de aço 1010 e do eletrodo de aço com revestimento de LCC (ER-LCC) exposto a solução de NaCl 3,5% por 17 dias.....	50

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

LCC	Líquido da Casca da castanha do Caju
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
PCA	Potencial de Circuito Aberto
FT-IR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
AFM	Microscopia de Força Atômica
CNSL	Cashew Nut Shell Liquid
PIB	Produto Interno Bruto
EQCM	Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo
DC	Corrente contínua
ERP-LCC	Eletrodo Revestido com Polímero do Líquido da Casca da castanha do Caju
NaCl	Cloreto de Sódio
KCl	Cloreto de Potássio
CCN	Centro de Ciências da Natureza
DF	Departamento de Física
UFPI	Universidade Federal do Piauí
TC	Taxa de Corrosão
PIB	Produto Interno Bruno

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1. Objetivo geral.....	15
2.2. Objetivos específicos.....	15
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
3.1. Aço: propriedades, aplicações e corrosão.....	16
3.2. Líquido da casca da Castanha de Caju (LCC).....	18
3.3. Polimerização eletroquímica de fenóis.....	24
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	30
4.1. Pré-tratamento das chapas de aço 1010 e síntese do revestimento.....	30
4.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	31
4.3. Medidas de ângulo de contato.....	31
4.4. Análises eletroquímicas.....	31
4.5. Técnicas de microscopia.....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1. Espectros de infravermelho do LCC técnico e do polímero de LCC.....	35
5.2. Molhabilidade do revestimento.....	37
5.3. Potencial de circuito aberto dos eletrodos.....	38
5.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	40
5.5. Análises de microscopia eletrônica de varredura da superfície do polímero de LCC.....	45
5.6. Medidas de polarização.....	48

6. CONCLUSÃO.....	51
REFERÊNCIAS.....	52

1. INTRODUÇÃO

O aço é amplamente utilizado em diversas aplicações, e em diferentes setores industriais. Isso se deve ao seu baixo custo e, principalmente à suas excelentes propriedades mecânicas (DÜDÜKCÜ; AVCI, 2016). Possui uma enorme aplicabilidade na fabricação de utensílios, estando presente em pontes, elevadores, tubulações, eletrodomésticos, e é essencial na construção de moradias (HÜR et al., 2007). O aço também é usado na fabricação de transportes como: carros, caminhões, navios, trens, aviões, bicicletas e motocicletas (ENACHE; OLIVEIRA-BRETT, 2011; HÜR et al., 2007; MENGOLI; MUSIANI, 1994).

O grande problema em utilizar ligas de ferro é que esses materiais são susceptíveis à corrosão (DÜDÜKCÜ; AVCI, 2016; ENACHE; OLIVEIRA-BRETT, 2011; HÜR et al., 2007; MENGOLI; MUSIANI, 1994; SAMET; KRAIEM; ABDELHÉDI, 2010). A corrosão de ligas metálicas é um processo natural e espontâneo, em geral é um processo lento. No entanto, devido aos diversos ambientes agressivos (ambientes marinhos, ácidos, atmosfera poluída, etc.), em que essas estruturas estão expostas, este processo pode ser acelerado. O desgaste por corrosão de estruturas metálicas provoca enormes prejuízos mundialmente, tanto econômicos (gastos com reparo e reposição de materiais corroídos), como sociais (perda da vida de pessoas ocasionadas pelo desmoronamento de estruturas como por exemplo: prédios e pontes) (ABD EL-LATEEF et al., 2015; ABD EL-LATEEF; ABU-DIEF; MOHAMED, 2017; GENTIL, 1996; HÜR et al., 2007)

Portanto, é imprescindível a realização de estudos para o desenvolvimento de produtos e materiais capazes de proteger ou inibir a corrosão do aço. Devido aos problemas causados pela corrosão, nos últimos anos, muitas pesquisas vem sendo realizadas com a intenção de desenvolver revestimentos anticorrosivos mais eficientes e de baixo custo para combater a corrosão do aço. O principal objetivo ao proteger as estruturas de aço é reduzir os gastos com o reparo e reposição de materiais, principalmente daqueles que possuem uma elevada tendência a sofrer corrosão.

Várias são as formas de proteção do aço à corrosão já descobertas, e uma das formas bastante utilizada é eletrodeposição de metais nobres ou galvanoplastia. No entanto, esses processos apresentam alto custo, além de gerarem efluentes que oferecem risco ao meio ambiente. Outras alternativas vem sendo buscadas em substituição a estas formas de proteção. E dentre essas alternativas uma que merece destaque, é a proteção das superfícies metálicas por revestimentos orgânicos obtidos por reações de polimerização eletroquímica.

(ALIBAKHSHI et al., 2017; ENACHE; OLIVEIRA-BRETT, 2011; HÜR et al., 2007; SIĞIRCIK; YILDIRIM; TÜKEN, 2017).

A polimerização eletroquímica de compostos fenólicos, na superfície de um ânodo, forma resinas fenólicas em sua superfície (BAO; XIONG; WEI, 2010; MURALISANKAR et al., 2017; NADY; EL-RABIEI; SAMY, 2017). Essas resinas são compostos constituídos principalmente de polifenóis que possuem perfeita aderência ao ânodo, além de fornecerem ao metal proteção contra corrosão. O fenol e seus derivados substituídos podem ser eletropolimerizados em soluções aquosas e não aquosas, dando origem a filmes poliméricos de fenóis. Em geral, estes filmes apresentam baixa absorção de água (MURALISANKAR et al., 2017; RAHSEPAR; MOHEBBI; HAYATDAVOUDI, 2017).

Um dos produtos naturais mais rico em compostos fenólicos de cadeias longas e insaturadas é Líquido da Casca da castanha do Caju (LCC). Por possuir tais características, o LCC pode ser facilmente utilizado como matéria prima para a produção de revestimentos fenólicos, que podem ser aplicados como revestimentos anticorrosivos na proteção de metais à corrosão (MAIA et al., 2015b; MURALISANKAR et al., 2017; PHALAK; PATIL; MHASKE, 2017; RAHSEPAR; MOHEBBI; HAYATDAVOUDI, 2017; YULIANA; TRAN-THI; JU, 2012).

O LCC é classificado de acordo com o modo pelo qual é obtido, podendo ser o técnico ou o natural. O LCC técnico ou industrial é obtido pelo método de extração a quente, e é um subproduto da indústria da castanha do caju de baixo valor agregado. E o LCC natural é obtido pelo método de extração a frio (utilização de prensas ou solventes). O LCC técnico é constituído principalmente de cardanol (67,82 – 94,60%), já o LCC natural é constituído majoritariamente por ácido anacárdico (71,70 – 82,00%) (MAIA et al., 2012a; PHALAK; PATIL; MHASKE, 2017; YULIANA et al., 2014).

Neste trabalho investigou-se a proteção de chapas de aço 1010 à corrosão por um revestimento de LCC, obtido por polimerização eletroquímica. As propriedades anticorrosivas do revestimento foram investigadas através do monitoramento do potencial de circuito aberto (PCA), análises de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e análise de polarização potenciodinâmica. Foi utilizado uma solução de NaCl 3,5% como agente corrosivo. Os efeitos de proteção do revestimento de LCC foram discutidos com base nessas caracterizações. Além disso, a superfície do revestimento foi analisada por MEV e AFM e também foi feito o estudo da molhabilidade do revestimento.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Estudar a proteção à corrosão do aço 1010 revestido com polímero obtido a partir da polimerização eletroquímica do Líquido da Casca da castanha do Caju (LCC).

2.2. Objetivos específicos

- ✓ Realizar testes eletroquímicos (potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica) nas chapas de aço 1010 revestidas com o polímero de LCC, para estudar a proteção à corrosão das chapas.

- ✓ Obter o ângulo de contato entre água e a superfície do revestimento. Para analisar o grau de molhabilidade do revestimento e compreender como isso afeta as propriedades anticorrosivas do revestimento;

- ✓ Caracterizar o revestimento por MEV e AFM para analisar a morfologia da superfície do revestimento, e entender como a superfície se encontra após a síntese;

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Aço: propriedades, aplicações e corrosão

O aço é uma liga de ferro-carbono contendo até 2% de carbono, podendo conter outros elementos de liga tais como Cr, Mn, Si, Mo, V, Nb, W, Ti, Ni, e outros elementos (denominados como residuais provenientes do processo de fabricação). A concentração do carbono no aço exerce profundo efeito em suas propriedades mecânicas e transformações de fase, propiciando, em conjunto com outros elementos de liga, a produção de um grande número de produtos (KANNAN; KARTHIKEYAN; MURUGAN, 2016). O aço é a liga mais versátil e a mais importante das ligas metálicas conhecidas, e é produzida em milhares de diferentes especificações, cada qual atendendo eficazmente a uma ou mais aplicações (PANNONI, 2015; MURALISANKAR et al., 2017).

O aço é utilizado na confecção de peças (engrenagens, eixos, parafusos, porcas, rolamentos, etc.), ferramentas (pás, martelos, serras, alicates, facas, etc.) ou estruturas (pontes, edifícios, tanques, portes de iluminação). As principais razões da ampla gama de aplicações do aço se deve ao seu baixo custo de obtenção, associado à grande versatilidade de propriedades que se pode conseguir a partir de pequenas alterações em sua composição química, tratamentos térmicos e, principalmente da elevada ductilidade aliada a grande tenacidade e dureza (ABD EL-LATEEF; ABU-DIEF; MOHAMED, 2017; KANNAN; KARTHIKEYAN; MURUGAN, 2016; PANNONI, 2015).

A classificação dos aços não obedece a um único critério, existindo classificações quanto a composição química, processamento, microestrutura, propriedades ou mesmo a aplicações a que se destinam. Portanto, basta uma rápida verificação na literatura para encontrarmos trabalhos utilizando diferentes tipos de aço, como por exemplo: aços-carbono, para ferramentas, aços fundidos, aços inoxidáveis, etc. Nota-se que os critérios para classificação foram respectivamente, a composição (ao carbono), a aplicação (para ferramentas), o processamento (fundidos) ou a propriedade (inoxidável) (PANNONI, 2015).

Existe uma relação entre tais critérios uma vez que o processamento e a composição determinam a microestrutura do material obtido. Por outro lado, a microestrutura (junto com a geometria e algumas variáveis do ambiente) determinam as propriedades que predominam no campo de aplicação dos aços.

Os aços-carbono podem ser subdivididos em:

- Aços de baixo teor de carbono (teor de carbono < 0,3%). São aços que apresentam grande ductilidade, possuem boas propriedades mecânicas e de soldagem (utilizados

na construção de pontes, edifícios, navios, caldeiras e peças de grandes dimensões em geral). Estes aços não são temperáveis (GOMES, 2013).

- Aços de médio carbono (teor de carbono entre 0,3 e 0,7%). São aços utilizados em engrenagens, bielas, etc. Apresentam boas propriedades de resistência e tenacidade quando temperados e revenidos (GOMES, 2013).
- Aços de alto teor de carbono (teor de carbono > 0,7%). São aços que após o processo de têmpera possuem elevada dureza e resistência. Comumente utilizados na fabricação de molas, engrenagens, componentes agrícolas, pequenas ferramentas, etc (GOMES, 2013).

O aço-liga é o aço-carbono que possui outros elementos ou apresenta os elementos residuais em teores acima daqueles definidos como normais. Os aços-liga, da mesma forma que os aços-carbono, também podem ser subdivididos em: aços de baixo teor de ligas, (contendo elementos de liga em quantidades inferiores a 8%) e aços de alto teor de ligas (com elementos de liga acima de 8%) (GOMES, 2013; VIEIRA et al., 2010).

A maior parte do aço consumido no mundo pertence à classe dos aços-carbono. Isto se deve a seu baixo custo, em relação aos aços-liga e a ampla gama de propriedades que podem ser obtidas pela variação no teor de carbono.

Entretanto, o aço carbono sem adição de elementos de liga, possui baixa resistência à corrosão, levando à formação de filmes de óxidos/hidróxidos ou sais pouco aderentes e com a mínima capacidade de proteger a superfície contra o ataque dos meios corrosivos. Isso implica na necessidade de um processo ou de vários processos adicionais como a aplicação de um revestimento ou pintura capaz de garantir uma proteção contra a corrosão no meio de emprego do material, ou ainda pela adição de inibidores de corrosão (GENTIL, 1996; GOMES, 2005).

Devido à grande utilização do aço-carbono, os estudos relacionados à corrosão se tornaram muito relevantes no setor industrial e de construção civil, para garantir a proteção do mesmo. Embora o aço e suas ligas possuam boas características físicas e químicas, tais como, ductilidade, maleabilidade, condutividade térmica, condutividade elétrica e resistência aos diversos tipos de esforços mecânicos, quase todos os materiais metálicos são deteriorados ao reagir com o meio ambiente, devido ao fato de apresentarem uma condição termodinamicamente instável (MURALISANKAR et al., 2017; ZEYBEK; AKSUN, 2015). Por esse motivo, tendem espontaneamente passar para uma condição de maior estabilidade, através de formação de óxidos, hidróxidos e sais. Desta forma, o aço quando exposto ao meio

ambiente transforma-se em óxidos de ferro, que são mais estáveis que o próprio aço (DÜDÜKCÜ; AVCI, 2016; GENTIL, 1996; GOMES, 2005).

A corrosão é um problema que afeta as mais variadas atividades, tais como nas indústrias químicas, petrolíferas, naval, de construção civil, automobilística, nos mais diversos meios de transportes e até mesmo na área da medicina. A corrosão é responsável por diversas perdas econômicas que estão ligadas a custos com manutenções, inspeções de equipamentos, paralisações nos processos produtivos, processos de proteção das superfícies para a prevenção contra os efeitos da corrosão, etc (QIU et al., 2017; SAMBYAL et al., 2015; THIRUMOOLAN et al., 2015).

Para que aconteça o processo corrosivo os íons metálicos necessitam da presença de um meio oxidante, usualmente água, além da presença de oxigênio. Logo, o metal tem de estar pronto para liberar elétrons e começar o processo corrosivo e o produto de corrosão formado pode novamente reagir ou formar uma camada protetora na superfície do metal original, que é conhecida como camada de passivação (DÜDÜKCÜ; AVCI, 2016; GENTIL, 1996).

Um metal está passivado quando ele tem na sua superfície uma fina camada protetora de óxido ou hidróxido deste metal. O filme passivo isola o metal do eletrólito e a velocidade de corrosão ou de dissolução do metal (dissolução passiva) torna-se muito lenta. Quando os produtos de corrosão são compactos, uniformes e aderentes ao metal, garantem a passivação do metal. Porém, se forem solúveis no meio ou formarem produtos não-compactos e não aderentes ao metal, a velocidade das reações eletroquímicas podem aumentar causando danos como: perda das propriedades físicas, químicas ou até a perda total do material (ANTUNES, 2002).

A corrosão, como processo destrutivo, causa danos em quase todos os setores da atividade humana que vão desde o maior consumo de energia, redução do tempo da vida útil de estruturas e equipamentos, contaminação tanto dos produtos como até acidentes catastróficos envolvendo estruturas metálicas. Estima-se que os gastos econômicos dos países desenvolvidos com danos causados pela corrosão atingem um valor médio de 3,5% de seus PIBs – Produto Interno Bruto (MODESTO, 2008; QIU et al., 2017; SAMBYAL et al., 2015; THIRUMOOLAN et al., 2015).

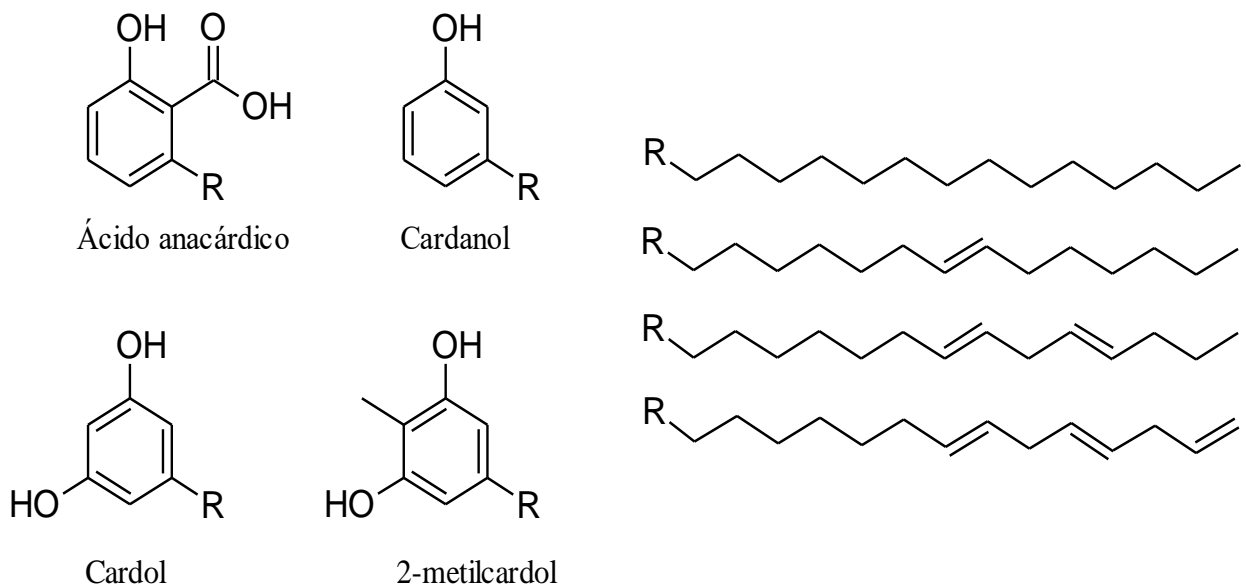
3.2. Líquido da casca da Castanha de Caju (LCC)

O cajueiro (*Anacardium occidentale*, L.) é uma árvore nativa do Brasil, encontrado com maior distribuição nas regiões Norte e Nordeste (TREVISAN et al., 2006). Seu pseudofruto possui coloração vermelha e/ou amarela, sendo muito suculento e bastante

consumido como alimento. O fruto do cajueiro é popularmente conhecido como castanha de caju. A castanha possui casca coriácea lisa, mesocarpo alveolado que é repleto de um líquido escuro, caústico e inflamável chamado de Líquido da Casca da castanha de Caju (LCC) ou Cashew Nut Shell Liquid (CNSL), como é conhecido internacionalmente. Na estrutura interna da castanha, localiza-se a amêndoa que apresenta dois cotilédones de aspectos oleosos e carnosos. A amêndoa é a parte comestível do fruto, coberta por uma película de cor avermelhada (RODRIGUES, 2006; SILVA, 2014).

O LCC é um dos produtos naturais mais rico em compostos fenólicos de cadeias longas e insaturadas. A estrutura desses compostos pode ser vista na **Figura 1**. O LCC compõe cerca 1/4 do peso total da castanha do caju e é considerado um subproduto do agronegócio do caju que possui baixo valor agregado (MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2009; PAPADOPOULOU; CHRISAFIS, 2011).

Figura 1. Principais constituintes fenólicos do LCC.



Fonte: Adaptado de MAZZETTO e LOMONACO, 2009.

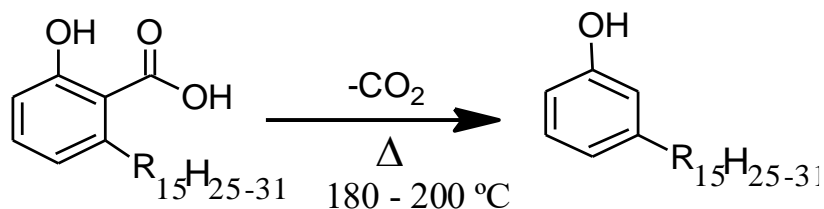
Diferentes processos são empregados para extração do LCC, os quais podem ser divididos em dois grupos: extração a frio, realizada através de prensas ou pela utilização de solventes, e o processo térmico-mecânico denominado de extração a quente. O LCC obtido por extração a frio é denominado LCC natural, e por extração a quente LCC técnico. A **Tabela 1** sumariza a composição dos principais componentes fenólicos do LCC natural e do LCC técnico (RODRIGUES, 2006; MAIA et al., 2012b, 2015; MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2009).

Tabela 1. Composição química dos LCC Natural e LCC Técnico.

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

Fonte: Adaptado de MAZZETO e LOMONACO, 2009.

No processo térmico-mecânico o próprio LCC ainda quente, é utilizado no aquecimento das castanhas *in natura* em uma temperatura de aproximadamente 190 °C. Essa temperatura faz com que haja rompimento da casca externa liberando os alquilfenóis presentes no mesocarpo. Em seguida, acontece a retirada da casca interna permitindo a recuperação das amêndoas. Em temperaturas elevadas (entre 180 °C e 200 °C), o ácido anacárdico (constituente majoritário do LCC natural) sofre uma descarboxilação (perda do grupo – COOH), liberando CO₂ e convertendo-se em cardanol (**Figura 2**). O processo de descarboxilação explica a grande diferença entre a composição química do LCC técnico e do LCC natural. O LCC natural apresenta um grande teor de ácido anacárdico não havendo material polimérico em sua constituição. Já o LCC técnico apresenta um elevado teor de cardanol e também de material polimérico, devido ao método pelo qual é obtido (RODRIGUES, 2006; MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2009).

Figura 2. Reação de formação do cardanol a partir da descarboxilação térmica do ácido anacárdico.

Fonte: Adaptado de MAZZETO e LOMONACO, 2009.

Produzido em grandes quantidades e de constituição química diversificada e versátil, o LCC possui compostos aromáticos contendo diversos grupos funcionais e cadeias alifáticas acíclicas com várias insaturações ligadas ao anel, portanto, seus constituintes possuem múltiplos sítios reativos, tornando-o um material que pode ser amplamente utilizado na química fina. Além disso, o LCC é uma matéria prima viável e de baixo custo. Todas essas características expandem seu campo de aplicação e de seus produtos isolados, como por exemplo, na fabricação de larvicidas, isolantes térmicos, medicamentos, protetor da pele contra raios solares, tensoativos, defensivos agrícolas, antioxidantes, polímeros, anticorrosivos, etc (PAPADOPOULOU; CHRISAFIS, 2011; SILVA, 2014).

Das diversas aplicações do LCC, a que mais se destaca é o seu uso na indústria de polímeros e resinas. Em comparação com os polímeros fenólicos comercialmente conhecidos, os polímeros de LCC apresentam maior flexibilidade, efeito esse proporcionado pela plastificação da longa cadeia lateral de seus constituintes aromáticos. A cadeia lateral também proporciona característica hidrofóbica aos compostos poliméricos de LCC. Além do mais, estes polímeros apresentam maior resistência a meios ácidos e alcalinos, ataque por insetos, grande resistência térmica e isolamento elétrico (ATTA et al., 2017; LV et al., 2017; WAZARKAR; KATHALEWAR; SABNIS, 2018a).

Recentemente vários estudos tem relatado o emprego do LCC como aditivo para combustíveis e lubrificantes, como matéria prima para produção de surfactantes, antioxidantes anfífilos e nanomateriais. Diante da capacidade produtiva do Brasil, do baixo valor agregado ao material e da diversidade estrutural em sua composição, não surpreende que este recurso renovável, seja foco de estudos com aplicações extremamente variadas, tanto na academia quanto na indústria.

O Cardanol é um monofenol encontrado tanto no LCC natural quanto no LCC técnico, o qual possui uma cadeia lateral com 15 átomos de carbono que contém um número baixo de duplas ligações. Em comparação aos derivados fenólicos similares, o cardanol apresenta peculiaridades em suas características químicas e físico-químicas, especialmente no que se refere à posição da dupla ligação, o que permite inúmeras funcionalizações, além das usuais do anel fenólico (BAI et al., 2012; HUO et al., 2014; WAZARKAR; KATHALEWAR; SABNIS, 2018b). O cardanol não possui odor desagradável, é pouco volátil, e apresenta ponto de ebulição mais elevado do que os compostos fenólicos derivados do petróleo, beneficiando assim a saúde de quem o manipula, além de não causar danos ao meio ambiente. Isso o torna uma molécula versátil, no aspecto químico, mostrando-se um composto que pode

ser utilizado para a síntese de vários produtos. É principalmente usado na manufatura de filmes, vernizes isolantes, óleos e resinas solúveis em álcool, além de resinas fenol-formaldeído e tintas. Derivados sulfonados do Cardanol produzem excelentes resinas e membranas para troca iônica, além de pigmentos, corantes e materiais coloridos. Possui ainda ampla aplicação na indústria de borracha e óleo, detergentes, inseticidas e material poroso (CARNEIRO, 2007;LV et al., 2017).

Inserido neste contexto, o cardanol torna-se um dos mais importantes e promissores componentes do LCC. Uma vez separado, pode ser empregado no setor da química fina, onde os preços dos produtos finais são elevados: aditivos, surfactantes, fármacos, pesticidas, dentre outros. Por ser um subproduto da indústria de castanha, qualquer melhoria (concentração e/ou separação) se caracteriza verdadeiramente como uma inovação tecnológica (PATIL; PHALAK; MHASKE, 2017).

ATTA et al., (2018) modificaram e caracterizam a estrutura química do cardanol obtido a partir de LCC, com aminas e glicóis para produzir surfactantes iônicos. Os surfactantes de cardanol foram usados para atuar como dispersantes de asfaltenos e para quebra de emulsão entre petróleo bruto e água e também foram utilizados como agentes de asfaltenos. ATTA et al, (2017) sintetizaram uma resina epóxi a base de cardanol derivado do LCC e também um agente de cura de cardanol e polianilina. Verificaram a eficiência do cardanol modificado como agente endurecedor do revestimento epóxi sintetizado e aplicaram o revestimento na proteção da corrosão do aço. O desempenho do revestimento, nas características de molhagem, resistência à adesão, dureza, resistência ao impacto e resistência à corrosão foram melhorados (ATTA et al., 2017; SHI et al., 2017).

PAPADOPOULOU e CHRISSAFIS, (2011) estudaram, uma resina de fenol-formaldeído resol termofixa modificada com LCC e compararam com uma resina convencional de fenol-formaldeído sintetizada totalmente a partir de matérias-primas petroquímicas, neste estudo os autores avaliaram as propriedades térmicas e desempenho de adesão na produção de madeira compensada. A força de adesão destas resinas foi investigada pela sua aplicação na produção de contraplacado. Os painéis de contraplacado foram testados quanto à sua resistência ao cisalhamento e ao desempenho da falha na madeira, enquanto suas emissões livres de formaldeído foram determinadas com o método do dessecador. Verificou-se que, apesar de as resinas modificadas com LCC apresentarem um tempo de cura mais longo e uma temperatura mais alta do que uma resina de fenol-formaldeído convencional, a madeira interagiu de forma mais significativa com a resina fenol-formaldeído modificada com LCC.

Esta é uma nova descoberta que manifesta a possibilidade de substituir uma resina fenol-formaldeído convencional por uma modificada com LCC na produção de madeira compensada, sem alterar nenhuma das suas condições de produção e com a melhoria das propriedades globais (PAPADOPOULOU; CHRISAFIS, 2011).

WAZARKAR et al, (2018) sintetizaram um novo composto dianídrido a partir de cardanol obtido do LCC e utilizaram como agente de cura para resina epóxi comercial. O efeito da concentração do agente de cura sobre as propriedades mecânicas, químicas, ópticas, térmicas, elétricas e anticorrosivas dos revestimentos foi investigado e comparado com os revestimentos curados com anidrido metil-tetrahidroftálico comercial. Neste estudo os autores constataram uma melhoria significativa nas propriedades mecânicas e químicas da resina epóxi usando o agente de cura obtido a partir do cardanol. Além disso, a estabilidade térmica dos revestimentos também melhorou com um aumento na concentração do agente de cura. Estudos de EIE e curvas Tafel revelaram que a resina proporcionou uma excelente barreira ao substrato, resultando em excelente resistência à corrosão. As propriedades elétricas sugeriram que os revestimentos curados, com agentes de cura a base de cardanol, apresentavam melhor resistividade superficial e força dielétrica do que os comerciais. Este estudo constatou que o agente de cura com base em cardanol obteve uma performance excelente em todos os aspectos quando comparado com o agente de cura comercial (WAZARKAR; KATHALEWAR; SABNIS, 2018a).

Algumas tintas e vernizes desenvolvidos a partir do LCC apresentam propriedades superiores às convencionais desenvolvidas a partir de óleos e resinas sintéticas. Entretanto, devido a sua cor escura, o LCC é usado exclusivamente para a fabricação de tintas escuras e esmaltes pretos, incluindo a preparação de esmaltes pretos e vernizes anticorrosivos para aplicação em materiais destinados a ambientes marinhos.

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura são voltados para o isolamento de algum dos constituintes do LCC técnico, principalmente do cardanol e seu posterior uso em diversas aplicações como descrito acima. Neste estudo propomos a utilização do LCC técnico da forma como é obtido da indústria, como matéria prima para produzir um revestimento anticorrosivo. O objetivo de utilizar o LCC técnico sem nenhum tipo de tratamento, é tentar reduzir ao máximo os custos do produto final.

3.3. Polimerização eletroquímica de fenóis

Reações de polimerização eletroquímica na superfície de um eletrodo são estudadas há muito tempo. Esse tipo de reação é um método de obtenção e deposição de finas camadas de polímeros sobre substratos metálicos. Ao longo dos anos muitas pesquisas vem estudando diferentes monômeros e substratos para síntese eletroquímica de polímeros condutores e não-condutores. Dentre os diversos monômeros usados para polimerização eletroquímica o pirrol, anilina, tiofeno e o fenol e seus derivados são os mais estudados e utilizados para variadas aplicações (BAO; XIONG; WEI, 2010; SAMET; KRAIEM; ABDELHÉDI, 2010).

Os materiais obtidos por síntese eletroquímica são utilizados como condutores elétricos, eletrodos modificados, catalisadores para a oxidação ou redução de outros materiais, dispositivos eletrônicos, usados em baterias, aplicado como membranas para biossensores, proteção contra corrosão, etc (BAO; XIONG; WEI, 2010; ENACHE; OLIVEIRA-BRETT, 2011).

O fenol e seus derivados tem sido bastante utilizados para produção de polímeros isolantes destinados a proteção de metais à corrosão. Os revestimentos formados, a partir da polimerização eletroquímica de compostos fenólicos na superfície de um ânodo, são constituídos principalmente de polifenóis, que possuem perfeita aderência ao ânodo, além de fornecerem ao metal proteção contra corrosão. O fenol e seus derivados substituídos podem ser eletropolimerizados em soluções aquosas e não aquosas (BAO; XIONG; WEI, 2010).

De maneira geral os polímeros fenólicos são produzidos por acoplamento de radicais fenóxi e suas formas mesoméricas. Os revestimentos obtidos por polimerização eletroquímica de fenóis geralmente são materiais não condutores, aderentes e apresentam baixa permeabilidade a diferentes espécies iônicas e moleculares. A eletropolimerização pode ser realizada usando voltametria cíclica ou por eletrólise de corrente ou potencial constante (BAO; XIONG; WEI, 2010; FERREIRA et al., 2006).

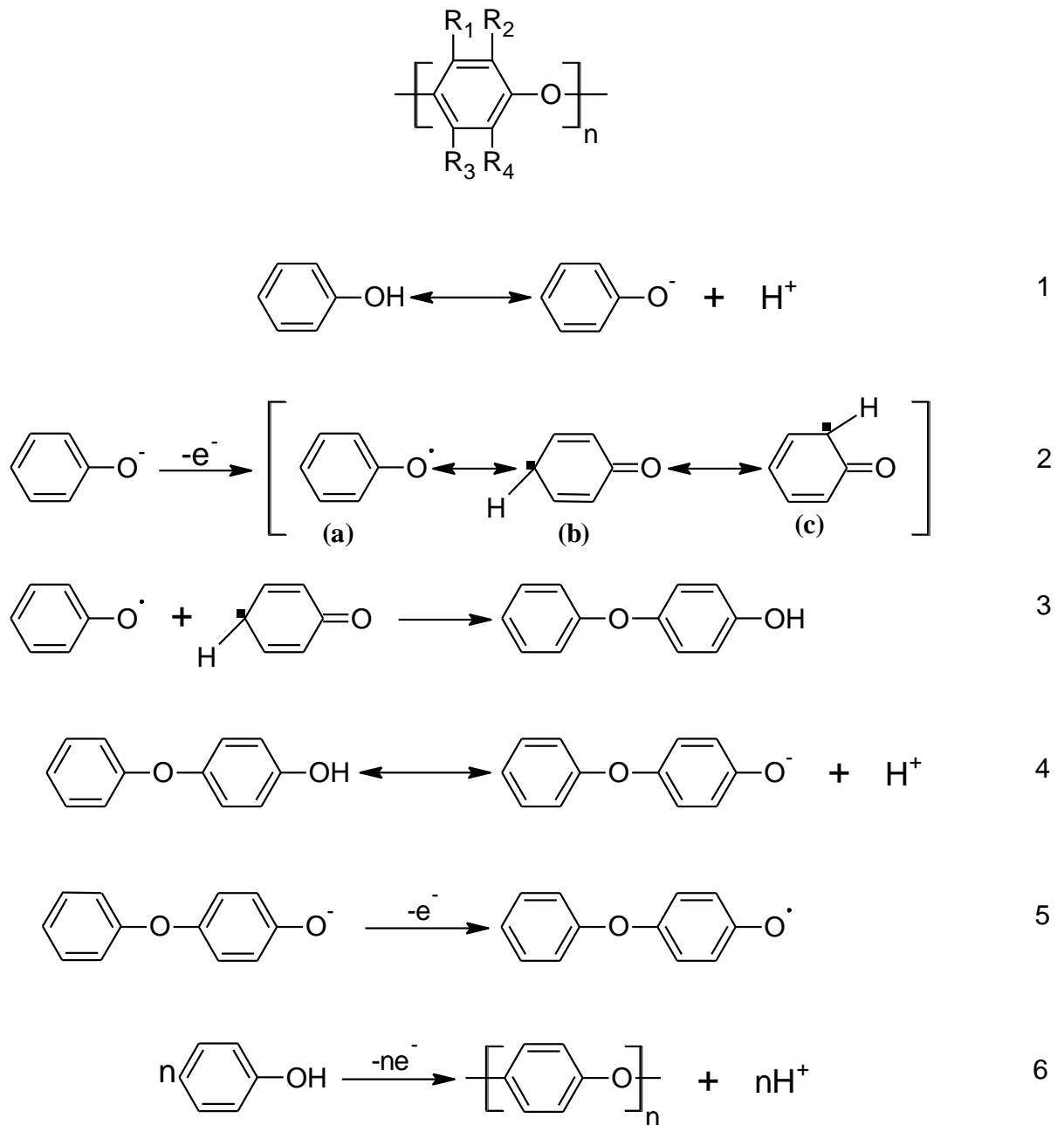
Diversos eletrodos já foram estudados e utilizados na produção de revestimentos poliméricos fenólicos, tais como o de carbono grafite, platina, ouro, aço, etc. A escolha das condições de reação é muito importante quando se deseja produzir um bom revestimento. Solventes orgânicos como álcoois, glicóis, dimetilformamida, nitrobenzeno, acetona, acetonitrila, diclorometano e água são geralmente utilizados, porque solubilizam melhor os monômeros fenólicos. O uso de água como solvente tem vantagens práticas claras, tais como ausência de toxicidade e risco de incêndio, além do baixo custo. No entanto, quando tem-se fenóis substituídos por radicais alifáticos, às vezes é mais conveniente usar uma solução de

água e metanol (ou álcoois superiores) para se conseguir uma boa solubilidade (ENACHE; OLIVEIRA-BRETT, 2011; MENGOLI; MUSIANI, 1994; SAMET; KRAIEM; ABDELHÉDI, 2010)

Muitos autores estudaram a polimerização eletroquímica de fenóis na superfície de um ânodo e propuseram mecanismos para essa reação. O mecanismo geral descrito na literatura propõe a oxidação do fenol na superfície de um ânodo, originando radicais fenólicos que acoplam-se, como mostrado na **Figura 3**. O fenol sofre uma oxidação no ânodo perdendo um elétron formando radicais fenóxi e íons H^+ , como mostrado nos esquemas 1 e 2. Os radicais fenóxi possuem três estruturas de ressonância, (a), (b) e (c), que coexistem na interface entre o eletrodo e o eletrólito. Estes radicais gerados no ânodo acoplam-se entre si e formam os dímeros. No esquema 3 (**Figura 3**) está representado o dímero que é formado pela combinação da estrutura (a) e (b). Os dímeros que mantêm as características de composto fenólico podem se oxidar no ânodo perdendo elétrons formando radicais fenoxifenóis e íons H^+ (4). Esse mecanismo prossegue até produzir polifenol na superfície do ânodo. O polímero de polifenol cresce continuamente até que o revestimento cubra totalmente o ânodo (BAO; XIONG; WEI, 2010; ENACHE; OLIVEIRA-BRETT, 2011; FERREIRA et al., 2006; MENGOLI; MUSIANI, 1994; SAMET; KRAIEM; ABDELHÉDI, 2010).

A medida em que o polímero cresce e recobre toda a superfície do ânodo sua espessura também aumenta, e desta forma há uma grande dificuldade na transferência de carga e consequentemente a reação de polimerização do fenol vai cessando gradativamente. A utilização de meios alcalinos ajuda a acelerar o processo de eletropolimerização, porque em pH elevado a ionização do fenol é facilitada, ou seja, a formação do ânion fenol acontece de forma mais rápida, contribuindo com o crescimento do polímero de polifenol (BAO; XIONG; WEI, 2010; GATTRELL; KIRK, 1992).

Figura 3. Esquema de reação de polimerização do fenol.

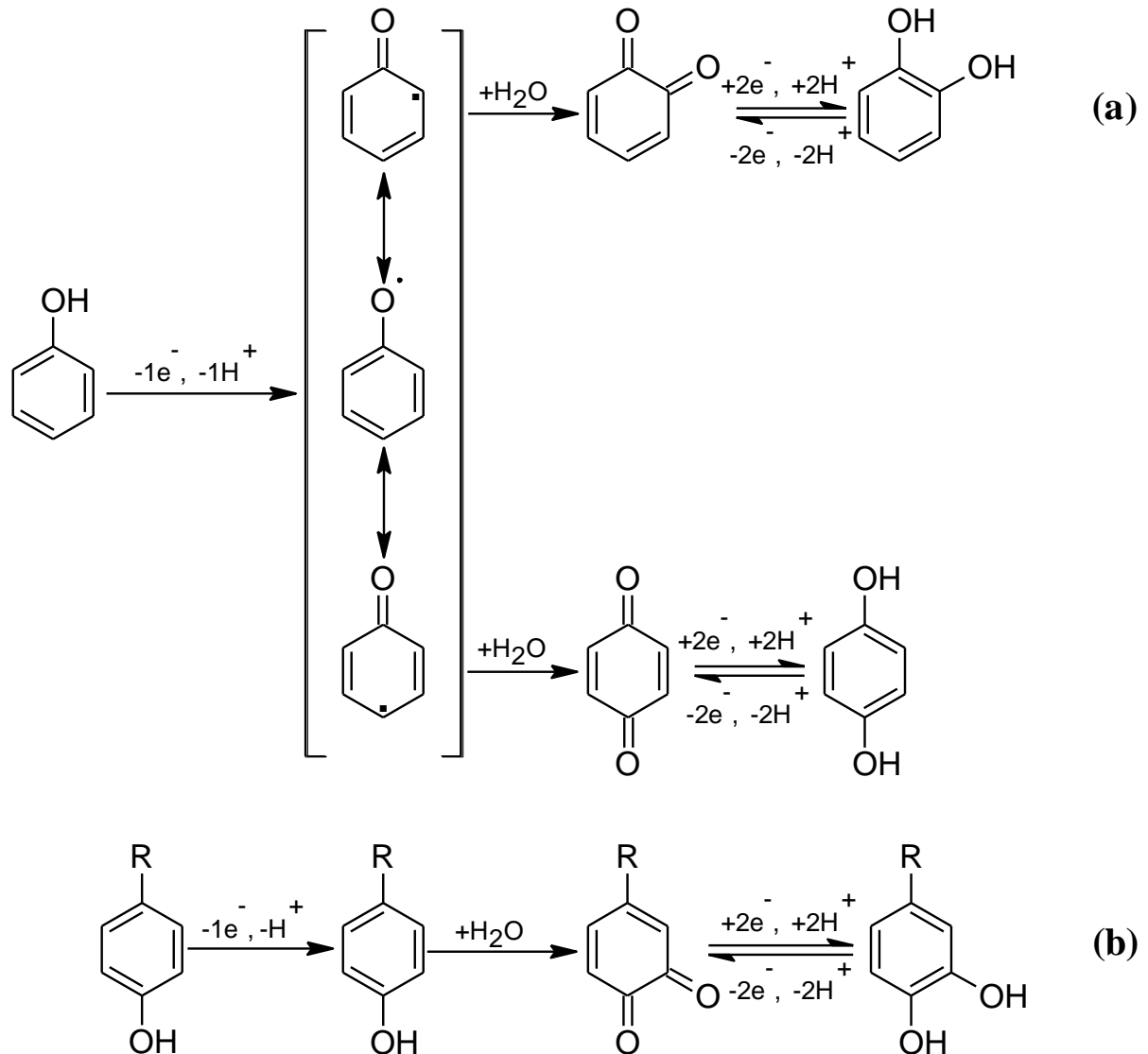


Fonte: Adaptado de BAO et al., 2010.

Enache e Oliveira-Brett (2011) estudaram o comportamento eletroquímico do fenol, catecol, hidroquinona, resorcinol, dopamina e compostos fenólicos para-substituídos, 4-etilfenol, tirosina e tiramina. Estes compostos foram estudados em uma ampla gama de pH usando um eletrodo de carbono vítreo. Os autores constataram que a oxidação do fenol é dependente do pH e é irreversível, ocorrendo em uma única etapa, e seguida por hidrólise nas posições orto e para, levando a dois produtos de oxidação, o catecol e a hidroquinona (**Figura**

4a). A oxidação dos produtos de oxidação do fenol, o orto-fenol e o para-fenol, é reversível e depende do pH. O potencial de oxidação dos fenóis para-substituídos varia ligeiramente devido ao seu grupo substituinte na posição C4, semelhante a oxidação do fenol (**Figura 4b**). Os produtos de oxidação deste grupo de fenóis para-substituídos são reversivelmente oxidados e se adsorvem na superfície do eletrodo.

Figura 4. Mecanismo de oxidação eletroquímica do fenol (a), e de fenóis para substituídos.

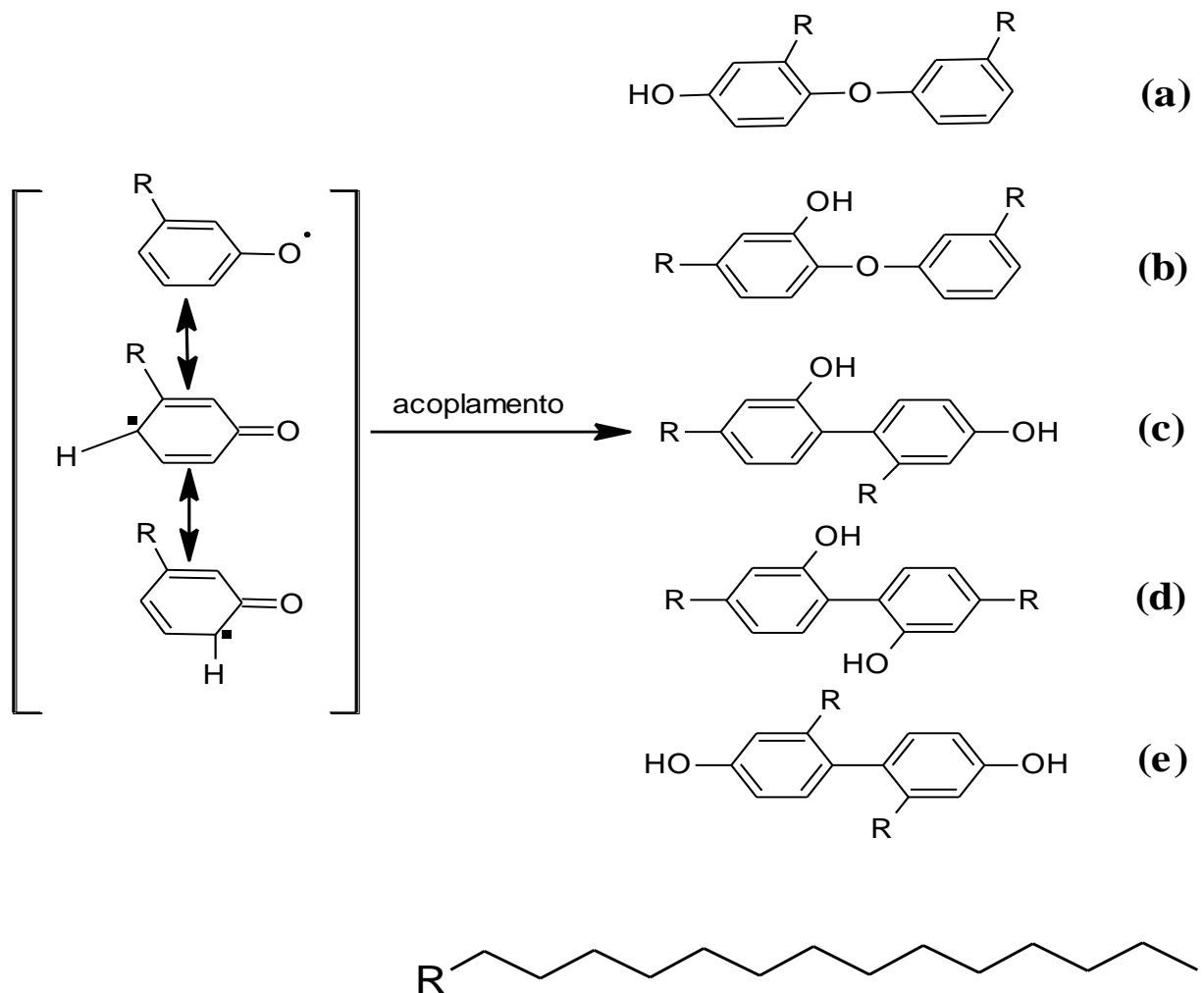


Fonte: Adaptado de ENACHE e OLIVEIRA-BRETT, 2011.

Ferreira et al., (2006) estudaram a formação de produtos poliméricos resultantes da eletrooxidação em soluções aquosas de compostos fenólicos na superfície de eletrodos Au e Pt, utilizando uma microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (EQCM). Os compostos

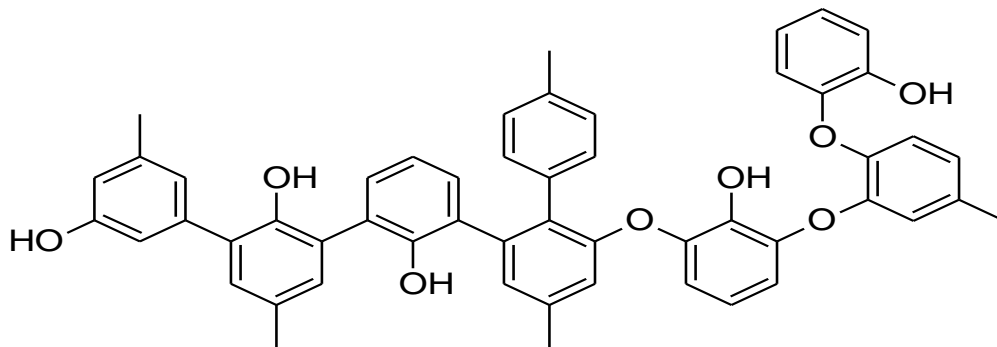
estudados foram o fenol, m-cresol, 2,5-dimetilfenol e 2,3,5-trimetilfenol. Neste estudo os autores investigaram a influência da substituição de um radical metil na estrutura fenólica no processo de polimerização. Foi mostrado que o polímero formado a partir de fenóis substituídos é mais passivador do que o fenol não substituído. Em qualquer caso, uma maior quantidade de massa foi depositada durante o primeiro ciclo voltamétrico e o eletrodo Pt foi mais ativo que o eletrodo Au para o processo de eletrooxidação dos fenóis estudados. A espectroscopia FT-IR mostrou que os filmes formados após eletrólise de fenol e m-cresol também foram oxidados. Além disso, os espectros de FT-IR dos filmes também indicaram que o polímero formado neste estudo não apresentou uma estrutura bem definida, provavelmente devido a diferentes acoplamentos entre os dímeros, tais como C-C e C-O (**Figura 5**).

Figura 5. Mecanismo de acoplamento carbono-oxigênio (C-O) e carbono-carbono (C-C).



Gattrell e Kirk, (1992) utilizaram a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier para analisar amostras de filmes de passivação produzidos a partir da eletrólise de fenóis em eletrodos de platina. Neste trabalho os autores estudaram filmes produzidos pela oxidação do p-cresol, o,o'-bifenol e fenol. Foi observado que a medida que os monômeros tornaram-se menos impedidos estericamente, o processo de polimerização ocorreu mais efetivamente através do acoplamento direto C-C dos anéis aromáticos, em vez do acoplamento C-O (**Figura 6**). Como os monômeros acoplados C-C retêm seus grupos OH e, portanto, permanecem reativos, existe uma tendência para formar estruturas substituídas 1,2,4,6 completamente reativas resultando em produtos altamente ramificados e reticulados. Os filmes também apresentaram propriedades fluorescentes indicando deslocalização significativa de elétrons na estrutura dos filmes.

Figura 6. Estrutura do polímero formado a partir de monômeros de fenóis.



Fonte: Adaptado de GATTRELL e KIRK, 1992.

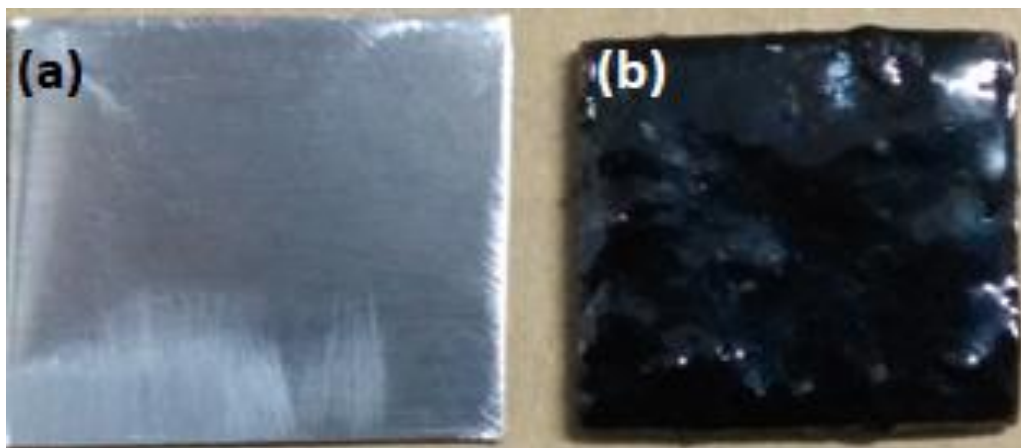
4.PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Pré-tratamento das chapas de aço 1010 e síntese do revestimento

Neste estudo utilizou-se chapas de aço 1010 (2x2 cm), antes da síntese e deposição do revestimento sobre as chapas de aço, todas elas foram lixadas com papéis de carbetto de silício de diferentes granulometrias (150, 600 e 1200 mesh) até a superfície apresentar um aspecto espelhado (**Figura 7a**). Posteriormente as chapas foram lavadas com água deionizada, álcool etílico e acetona respectivamente, para remover quaisquer impurezas presentes na superfície. O objetivo dessas etapas é retirar toda a camada de óxidos da superfície do aço favorecendo assim a deposição do revestimento.

O revestimento foi polimerizado eletroquimicamente sobre chapas de aço 1010, a partir da mistura de LCC técnico (obtido da empresa EUROALIMENTOS) e metanol (Dinâmica®) na proporção de 1 g/6 mL (LCC/metanol) e na presença de um eletrólito (KCl, Dinâmica®), para aumentar a força iônica do meio. Foram usadas chapas quadradas com espessura de 2,7 mm e 4 cm² de área em cada face. A Composição química da liga, em porcentagem em peso, é de 99,33% Fe, 0,45% Mn, 0,103% C, 0,065% Si, 0,03% S, 0,02% P. As chapas foram utilizadas como ânodo, eletrodo onde ocorre a formação do revestimento. A eletropolimerização do revestimento foi realizada durante 1,5 h. Durante a eletrossíntese aplicou-se uma corrente elétrica de 0,03 A, utilizando uma fonte de alimentação AC/DC (saída de 0 a 60 V e de 0 a 5 A). Todo o processo foi realizado sob agitação constante, utilizando um agitador magnético. Após o revestimento de LCC ser formado sobre as chapas esperou-se a secagem (**Figura 7b**).

Figura 7. Chapa de aço 1010 2x2 cm polida (a) e recoberta com polímero de LCC (b).



Fonte: Autoria própria.

4.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

O polímero de LCC foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), no modo transmissão, as análises foram realizadas em um equipamento Spectrum 100 da Perkin Elmer, com resolução de 4 cm^{-1} . Foram utilizadas 16 varreduras, sendo as amostras misturadas com KBr maceradas e analisadas na forma de pastilhas, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.3. Medidas de ângulo de contato

Os ângulos de contato foram medidos utilizando um tensiômetro *Theta Life*, TL 1000 (**Figura 8**), acoplado com câmera USB2 com telecêntrica óptica, 50 mm de distância focal e 40 mm extensão de tubo. Os ângulos de contato foram medidos no intervalo entre 0 a 180° , com precisão de $\pm 0,1^\circ$. Os ângulos de contato foram analisados sobre o revestimento utilizando um volume fixo de $5\ \mu\text{L}$ de água. As medidas foram obtidas em 3 diferentes pontos da superfície do revestimento.

Figura 8. Tensiômetro óptico *Theta Life*, TF 1000. Disponível no DF- CCN - UFPI.



Fonte: Autoria própria.

4.4. Análises eletroquímicas

As análises eletroquímicas foram realizadas utilizando o aparelho Potenciostato/Galvanostato – AUTOLAB, modelo *PGSTAT302N* (**Figura 9**) equipado com um analisador em frequência (módulo FRA2). Os parâmetros foram controlados utilizando o programa NOVA versão 2.1.2. A determinação do Potencial de Circuito Aberto (PCA),

ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e ensaios de polarização foram realizados para avaliar a eficiência de proteção à corrosão do aço proporcionada pelo revestimento de LCC. O comportamento do revestimento frente à solução corrosiva foi estudado através da imersão de uma área delimitada das chapas (1cm^2) em solução corrosiva de NaCl 3,5% (Dinâmica®), durante um período total de imersão de 74 dias à temperatura ambiente.

Figura 9. Imagem do Potenciostato/Galvanostato – AUTOLAB, modelo *PGSTAT302N* equipado com um analisador em frequência (módulo FRA2). Disponível no laboratório de bioeletroquímica- CCN-UFPI.



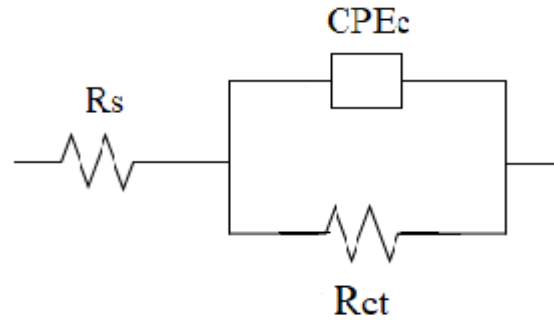
Fonte: Autoria própria.

Neste estudo foi utilizado um sistema convencional de três eletrodos e os experimentos foram realizados em uma célula de vidro. O eletrodo de referência foi o de Ag/AgCl em solução de KCl 3 mol L^{-1} , o contra eletrodo foi uma folha de ouro (2 cm^2) e o de trabalho foram as chapas de aço 1010 com e sem revestimento. A área do eletrodo de trabalho foi delimitada por um anel o-ring em 1 cm^2 da área total do eletrodo recoberta pelo revestimento de LCC.

Os testes de EIE foram realizados num intervalo de frequência de 10^5 Hz a $0,1\text{ Hz}$, e amplitude de $\pm 20\text{ mV}$, com aquisição de 10 frequências por década logarítmica. As medidas de EIE foram realizadas no período de 74 dias de exposição dos eletrodos na solução de NaCl 3,5%. Antes de cada medida de EIE foi medido o PCA, para verificar a estabilidade do potencial e assegurar que as medidas fossem realizadas em um potencial estável. Os dados obtidos por EIE foram analisados por um circuito equivalente (**Figura 10**), condizente com as características físicas do sistema. A partir desse circuito e utilizando o software Nova versão

2.1.2 da AUTOLAB foi possível calcular os valores de resistência de polarização (R_p) e capacitância do revestimento (C_c).

Figura 10. Circuito equivalente usado para ajustar os dados experimentais.



Fonte: Autoria própria.

R_s é a resistência da solução, R_{ct} é a resistência de transferência de carga e CPE_c é o elemento de fase constante correspondente à capacitância do revestimento (MANSFELD, 1981; KAMARAJ; SATHIYANARAYANAN; VENKATACHARI, 2009;). Para a descrição de uma frequência independente da mudança de fase entre um potencial aplicado AC e sua resposta como corrente, é utilizado um elemento de fase constante (CPE) que é definido em representação a uma impedância como mostrado na Equação 4.1.

$$Z(CPE_c) = Y_0^{-1} (j\omega)^{-n} \quad (4.1)$$

Y_0 é a constante CPE, ω é a frequência angular (em rad s^{-1}), $j^2 = -1$ é um número imaginário e n é o expoente CPE ($n > 0$, para capacitância ideal $Z(CPE) = C$, $n = 1$). A Equação 4.2 é usada para converter Y_0 em C_c .

$$C_c = Y_0 (\omega_m'')^{n-1} \quad (4.2)$$

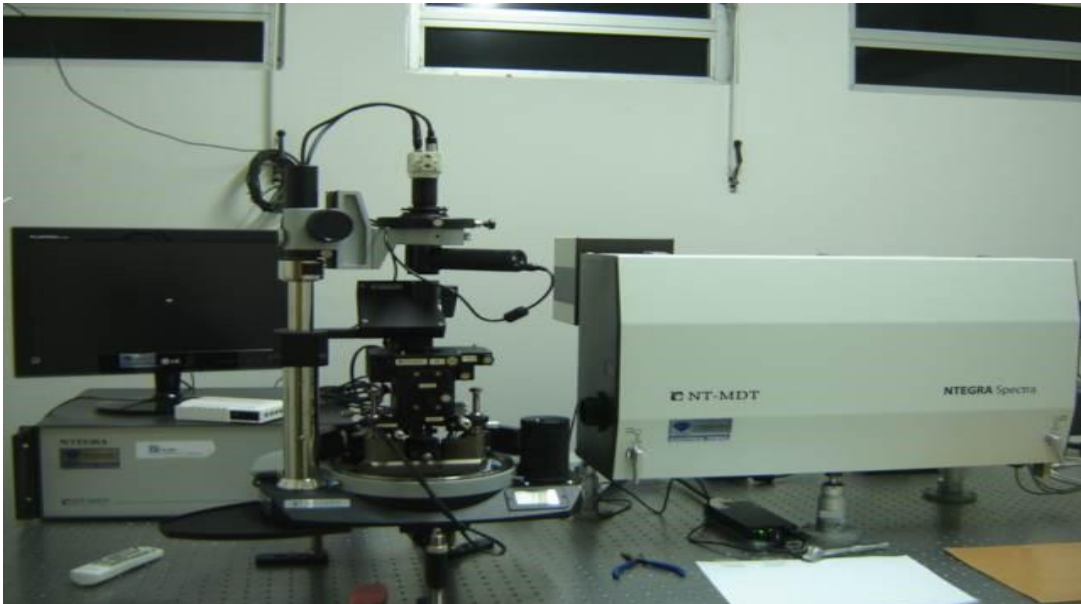
C_c é a capacitância do revestimento e ω_m é a frequência angular na qual Z'' é máximo (SATHIYANARAYANAN; SYED AZIM; VENKATACHARI, 2009; HSU; MANSFELD, 2001; KAMARAJ et al., 2010; MANSFELD; KENDIG; TSAI, 1982; SIĞIRCIK; YILDIRIM; TÜKEN, 2017).

As medidas de polarização potenciodinâmica foram realizadas após 7 dias de exposição dos eletrodos em solução de NaCl 3,5%, utilizando uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} . A instrumentação eletroquímica utilizada para aquisição das curvas de Tafel, foram as mesmas utilizadas nos testes de EIE, citadas anteriormente.

4.5. Técnicas de microscopia

Para obter as imagens de microscopia de força atômica (AFM) foi usado um equipamento AFM NTEGRA Spectra (**Figura 11**) no modo contato intermitente. Em cada amostra foram analisadas quatro regiões com uma área de $25 \mu\text{m}^2$, sendo scaneadas com uma frequência de varredura de 0,99 Hz. Cada imagem foi adquirida com uma resolução 512×512 pixels. Estas imagens possibilitaram investigar o efeito da rugosidade, fornecendo informações sobre o aspecto morfológico da superfície do revestimento de LCC.

Figura 11. Microscópio de Força Atômica e Raman (NT-MDT-NTEGRA Spectra) com linhas em 473 e 785 nm, disponível no DF- CCN - UFPI.



Fonte: Autoria própria.

O revestimento de LCC foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio Shimadzu modelo SUPERSCAN SSX-550, operando a 15 kV, que utilizava um detector UTW.

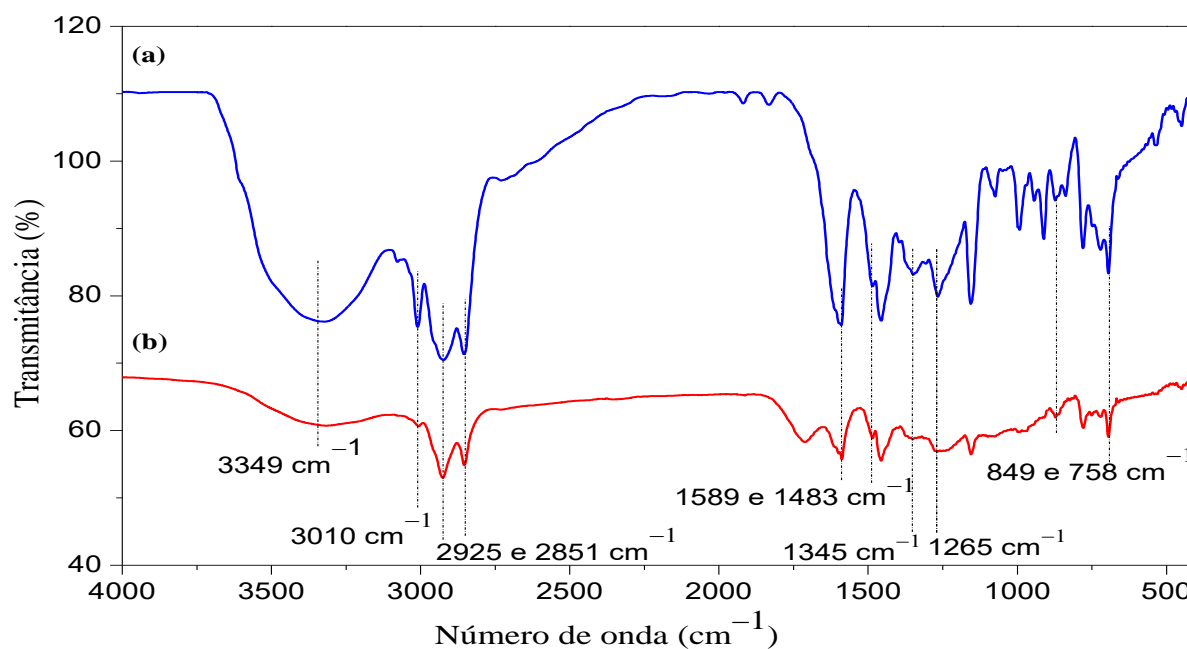
As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro e deixadas em dessecador a vácuo. O filme de ouro foi depositado via vaporização a vácuo. As imagens foram obtidas por detector de elétrons secundário.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Espectros de infravermelho do LCC técnico e do polímero de LCC

Na **Figura 12** estão ilustrados os espectros de FT-IR do LCC técnico e do polímero de LCC. Em ambos os espectros é possível visualizar a presença de uma banda larga em 3349 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H de fenol. Contudo, no espectro do polímero de LCC (**Figura 12b**) observa-se uma considerável diminuição na intensidade dessa banda, quando comparado com o espectro do LCC técnico (**Figura 12a**). Segundo Ferreira et al. (2006) e Gattrell, Kirk (1992) esta diminuição é referente a formação do polímero. Em 3010 cm^{-1} pode-se observar o pico relativo a vibração da ligação =C-H de aromático (ambos). Picos em 2925 cm^{-1} e 2851 cm^{-1} são referentes ao estiramento das ligações C-H dos grupos CH_2 e CH_3 presentes na cadeia alifática do cardanol (ANDIÓN et al., 2002; FERREIRA et al., 2006; GARCES et al., 2000; GATTRELL; KIRK, 1992).

Figura 12. Espectro da região do infravermelho do LCC técnico (a) e do polímero de LCC obtido por polimerização eletroquímica (b).



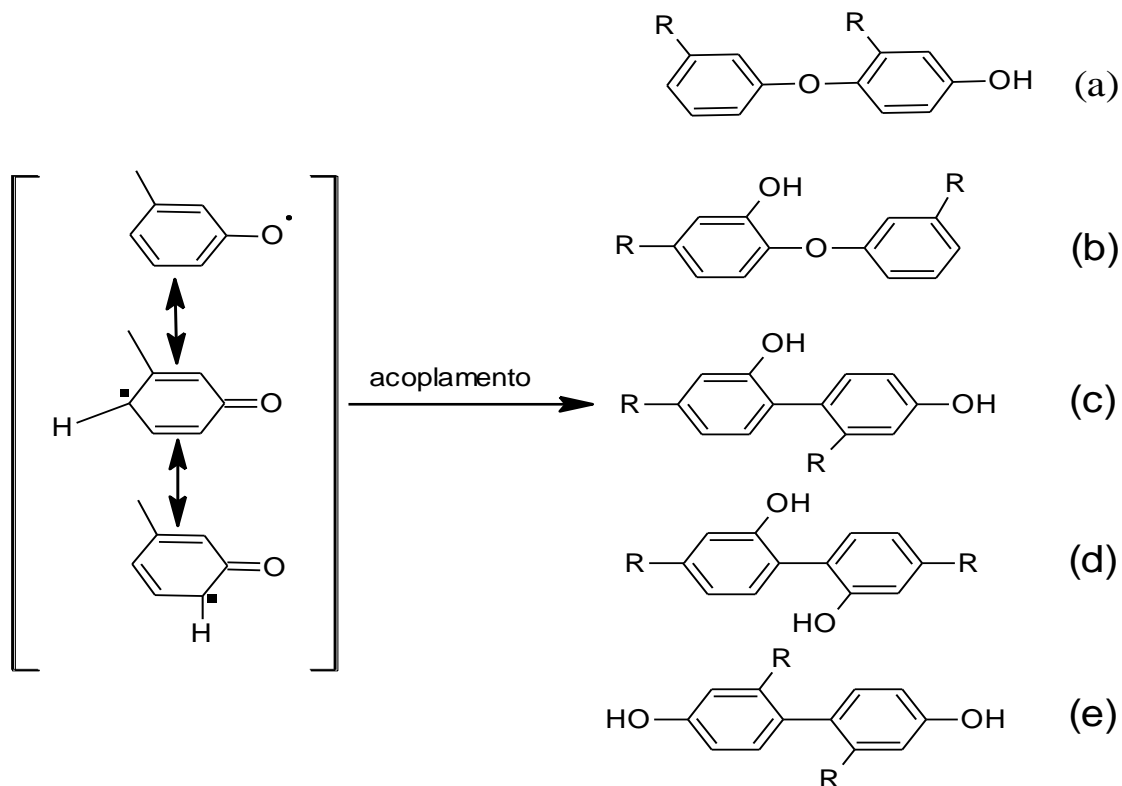
Fonte: Autoria própria.

Os picos em 1589 e 1483 cm^{-1} observados em ambos os espectros estão relacionados com a ligação C=C de anel aromático. Em 1345 cm^{-1} é observada o pico atribuído a vibração angular da ligação C-O-H referente aos compostos fenólicos contidos no LCC. O pico atribuído ao estiramento axial da ligação C-O do fenol pode ser observado em 1265 cm^{-1} . Os

picos em 849 cm^{-1} e 758 cm^{-1} são atribuídos as ligações de deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel aromático 1,3-dissubstituído, neste caso referente ao cardanol (presente no LCC técnico numa porcentagem de aproximadamente 67,8 – 94,6%) que possui uma cadeia lateral alifática na posição meta (BAO; XIONG; WEI, 2010; DOS SANTOS et al., 2015; IKEDA et al., 2000; PATIL; PHALAK; MHASKE, 2017; VIEIRA, 2010).

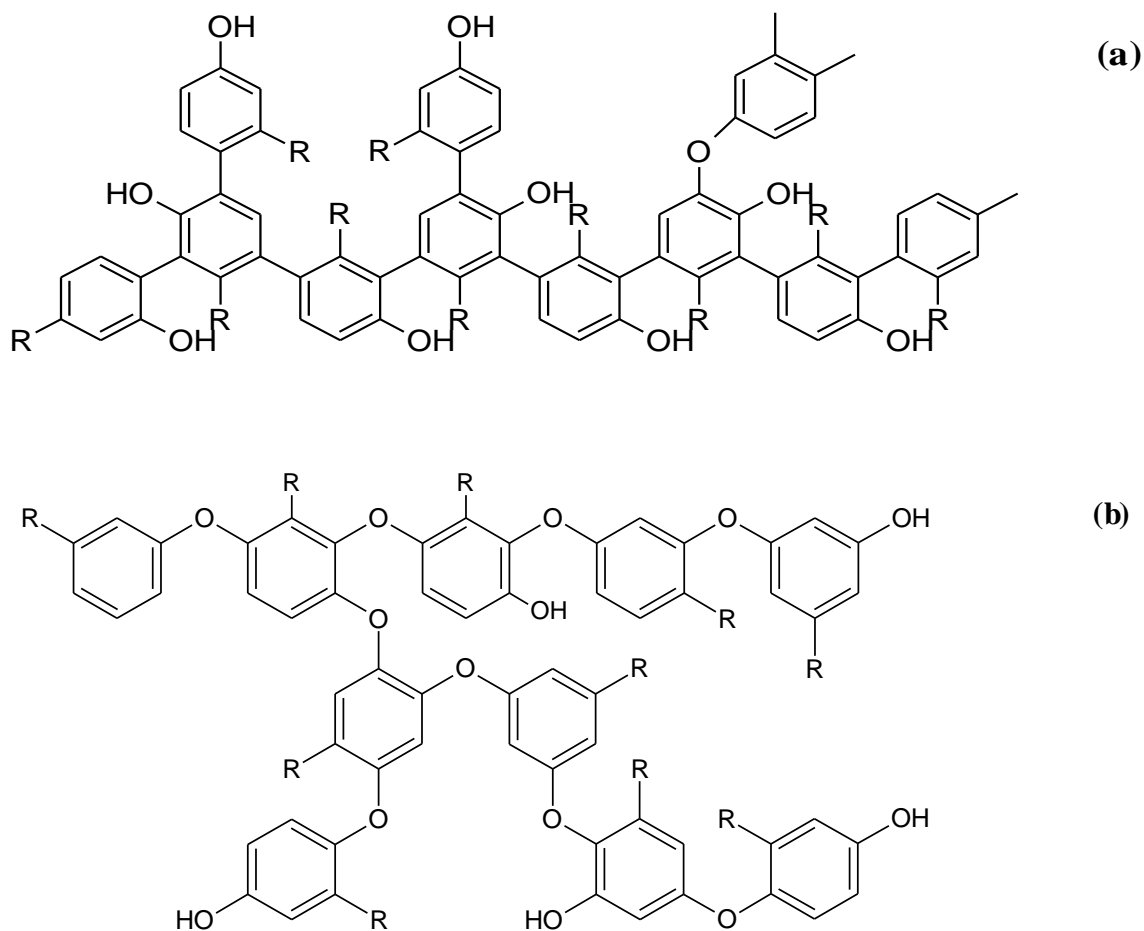
Segundo a literatura quando se obtém polímeros de fenóis através de uma síntese eletroquímica existe duas formas dos monômeros acoplarem-se para formar o polímero fenólico. Através do acoplamento carbono-oxigênio (C-O) ou carbono-carbono (C-C) como mostrado na **Figura 13**. As estruturas dos polímeros formados através destes tipos de acoplamento é semelhante às mostradas na **Figura 14**. O polímero formado através do acoplamento carbono-oxigênio forma um éter e deve apresentar no espectro de FT-IR um pico forte em aproximadamente 1210 cm^{-1} . No espectro do polímero de LCC não foi observado este pico. Portanto, somente através do espectro de FT-IR não foi possível definir a estrutura do polímero obtido neste estudo (BAO; XIONG; WEI, 2010; FERREIRA et al., 2006; GATTRELL; KIRK, 1992).

Figura 13. Esquema de formação dos dímeros do cardanol.



Fonte: Adaptado de BAO et al., 2010.

Figura 14. Estruturas do polímero formadas através do acoplamento carbono-carbono (a) e carbono-oxigênio (b).



Fonte: Adaptado de BAO et al, 2010; GATTRELL e KIRK, 1992.

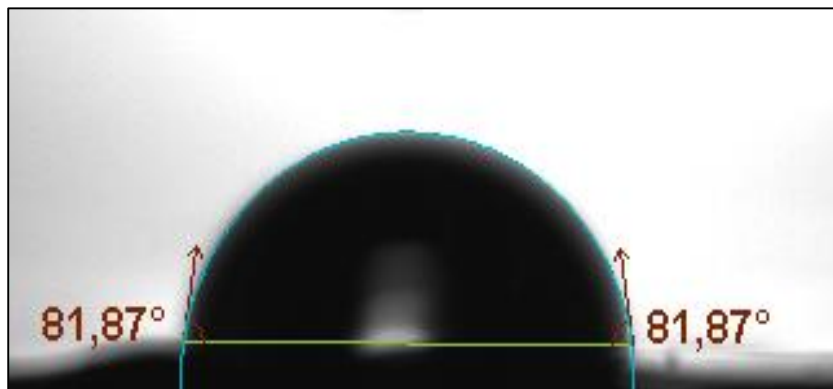
5.2. Molhabilidade do revestimento

A **Figura 15** apresenta as imagens da superfície do revestimento de LCC com gotas de 5 μL de água e o ângulo de contato medido entre as gotas e a superfície do revestimento. Os valores foram obtidos a partir da média aritmética de 3 medidas reproduzidas sobre cada eletrodo. A incerteza experimental das medidas foi estimada como de $\pm 0,1^\circ$, para cada valor de ângulo medido.

Superfícies com altos valores de ângulos de contato indicam hidrofobicidade, esta propriedade tem impacto nas propriedades de proteção da corrosão de revestimentos anticorrosivos. Superfícies hidrofóbicas se caracterizam por apresentarem ângulos de contato superiores a 90° . Revestimentos com características hidrofóbicas apresentam menor difusão do eletrólito através do revestimento e dos poros ou rachaduras. Os valores de ângulo de contato apresentados pelo revestimento de LCC obtido por polimerização eletroquímica foram em média de $82,2 \pm 0,1^\circ$. Este resultado mostra que o revestimento é um pouco

hidrofílico, isso pode ser explicado pela presença de hidroxilas na estrutura do polímero, que pode ser confirmada pela banda de OH mostrada no espectro de infravermelho do polímero (**Figura 12**), discutido anteriormente. A presença dessas hidroxilas na estrutura do polímero são em função do material precursor (LCC) que é rico em compostos fenólicos. A presença dessas hidroxilas fornecem ao polímero um certo caráter hidrofílico. No entanto, contribuem para uma maior interação do polímero ao substrato metálico, o que colabora para uma maior aderência entre o polímero e metal.

Figura 15. Ângulo de contato do revestimento de LCC com gota de água de 5 μ L.



Fonte: Autoria própria.

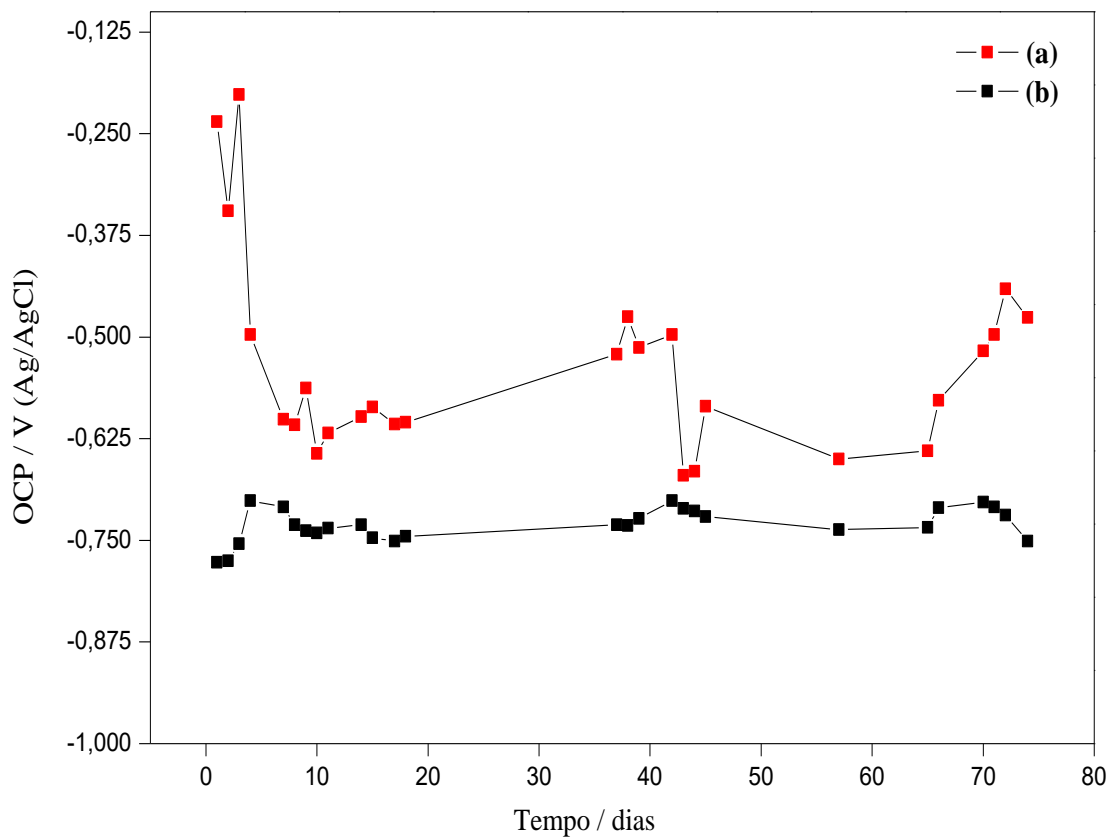
5.3. Potencial de circuito aberto dos eletrodos

O potencial de circuito aberto (PCA) dos eletrodos de aço 1010 com e sem revestimento de LCC foram monitorados durante 74 dias de exposição em solução de NaCl 3,5%. A **Figura 16** mostra o gráfico do PCA em função do tempo para os eletrodos recobertos com o revestimento de LCC e imersos em solução de NaCl 3,5%. O monitoramento do potencial de corrosão é uma ferramenta bastante utilizada para acompanhar e avaliar o comportamento da corrosão do aço. Esta ferramenta traz informações qualitativas sobre o processo de corrosão, informando sobre o estado da superfície (estado passivo ou ativo). Um deslocamento do potencial para regiões positivas indica a formação de um filme passivo composto por óxidos de ferro, um deslocamento do potencial para valores mais negativos indica a ruptura e decomposição do filme passivo, e um potencial estável traz informações de que o filme permanece intacto protegendo o aço contra espécies agressivas (EL JAOUHARI et al., 2017).

Para o eletrodo revestido e exposto à solução salina o potencial no primeiro dia de exposição foi de $-0,230$ V como pode ser observado na **Figura 16a**. Em comparação com o valor de PCA do branco podemos observar que houve um deslocamento considerável do

potencial para regiões mais positivas. Ao longo dos 5 primeiros dias os valores de potenciais foram se deslocando para regiões ativas e após o quinto dia os valores dos potenciais de corrosão permaneceram estáveis até os 42 dias de exposição. Essa faixa de tempo em que o PCA permaneceu constante mostra que o revestimento funciona como uma barreira física que impede a difusão de espécies agressivas, e também que houve a formação de um filme passivo de óxido protetor, que juntamente com o revestimento protege a superfície do aço contra o ataque de espécies químicas agressivas. Após os 42 dias de exposição há uma diminuição brusca no valor do potencial de corrosão indicando que o revestimento pode ter absorvido certa quantidade de solução. A ocorrência deste fato pode favorecer a permeação de espécies agressivas à superfície do aço, acelerando assim o seu processo de corrosão. Posteriormente o potencial volta a se deslocar para valores mais positivos e passivos indicando que os produtos de corrosão repassivaram a superfície do aço e tamparam os poros, impedindo que espécies agressivas cheguem até a superfície do aço e causem sua corrosão.

Figura 16. Curvas do potencial de circuito aberto (PCA) do aço 1010 protegido com revestimento de LCC após 74 dias de exposição a uma solução de NaCl 3,5% (a) e aço 1010 sem revestimento (b).



Fonte: Autoria própria

5.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

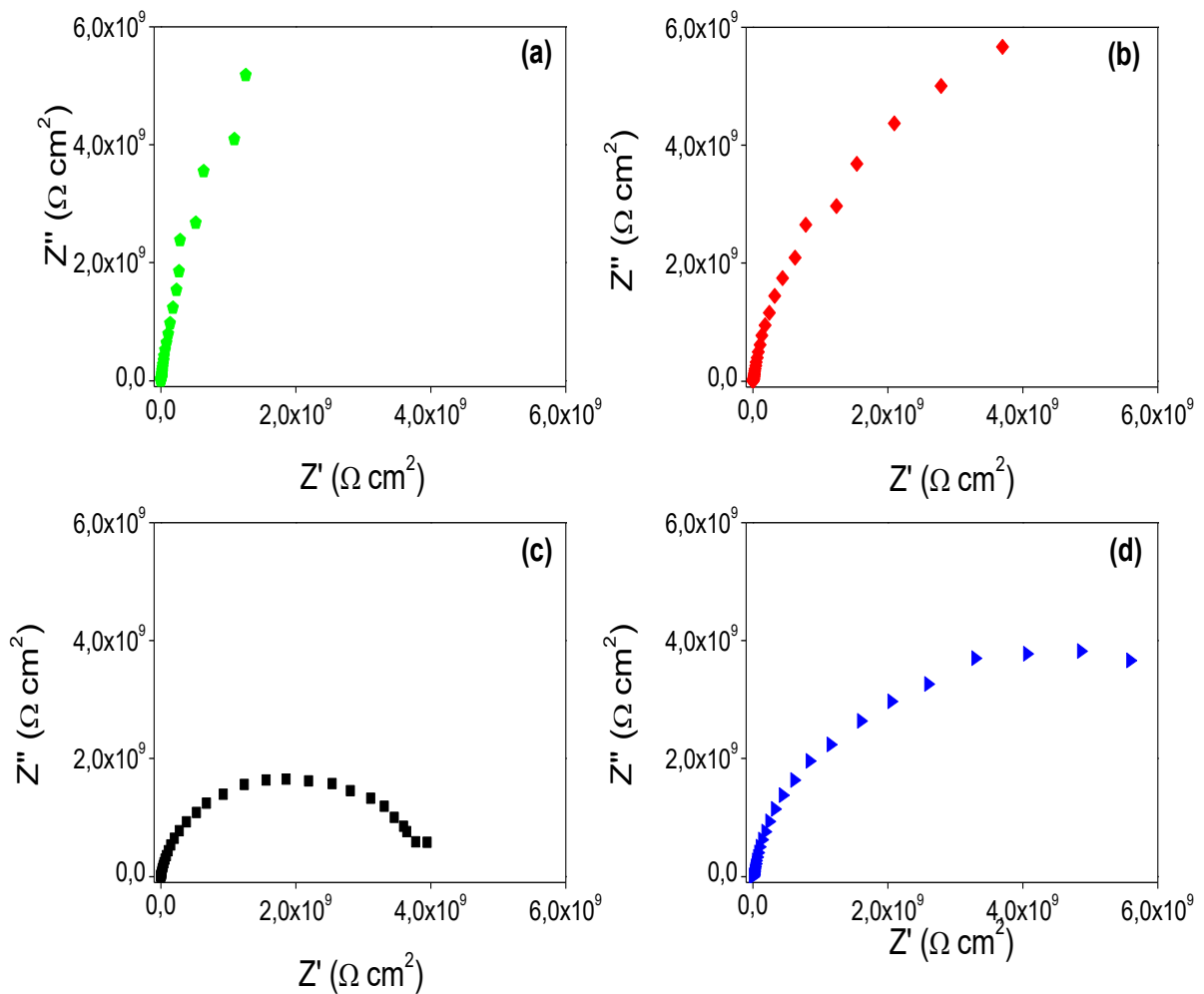
A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica bastante utilizada para investigar a proteção de metais contra a corrosão por revestimentos orgânicos. A EIE pode ser utilizada para avaliar o desempenho de revestimentos orgânicos ao longo do tempo de exposição a meios corrosivos. Os diagramas mais utilizados para interpretação dos dados de EIE são os de Nyquist e os de Bode. Através desta técnica é possível verificar a resistência elétrica do aço revestido com um revestimento anticorrosivo.

A impedância eletromagnética associada a um substrato metálico recoberto com um revestimento anticorrosivo fornece informações a respeito do desempenho deste revestimento na proteção da corrosão. De acordo com a literatura valores de impedância maiores que $|Z| > 10^7 \Omega \text{ cm}^2$ indicam que o revestimento apresenta boas propriedades anticorrosivas (DEL AMO; ROMAGNOLI; VETERE, 1999; CARBONINI et al., 1996; MCINTYRE; PHAM, 1996). Se um sistema (filme orgânico/substrato metálico) é submetido a meios corrosivos durante um determinado tempo de exposição, quanto mais tempo os valores de impedância permaneceram elevados mais eficiente é a proteção do revestimento contra os processos corrosivos.

A EIE foi utilizada para investigar a proteção da corrosão do aço 1010 revestido com revestimento de LCC, ao longo de 74 dias de exposição em solução agressiva de NaCl 3,5%. A **Figura 17** apresenta os diagramas de Nyquist para os substratos de aço 1010. Os dados da EIE obtidos após 74 dias de exposição foram usados para uma avaliação quantitativa (dos valores de resistência e capacitância) dos revestimentos sobre o substrato de aço 1010. A partir da **Figura 17a** é possível verificar que os gráficos de Nyquist para os primeiros dias de exposição apresentaram perfil capacitivo, mostrando-se como uma reta quase paralela ao eixo imaginário (Z''), indicando que o filme polimérico comporta-se como um dielétrico perfeito (como pode ser confirmado pelos valores de CPE_n muito próximos de 1, (**Tabela 2**) (AMIRUDIN; THIERRY, 1995). Além disso, também pode ser observado a alta impedância do filme. No entanto, podemos verificar que a medida que o tempo de exposição do substrato recoberto na solução agressiva aumenta, o sistema passa a apresentar propriedades resistivas, que são caracterizadas pela formação dos semicírculos. É possível observar também uma redução da resistência de polarização, que é evidenciada pela diminuição no diâmetro dos semicírculos. Isso pode estar relacionado com a permeação da solução através do filme polimérico, este efeito provoca modificações nas propriedades elétricas do revestimento, diminuindo assim sua capacidade de proteção à corrosão.

A absorção de água e a porosidade de revestimentos poliméricos sobre substratos metálicos pode ser estudada e avaliada a partir de variações nos valores de capacitância do revestimento. Se uma pequena quantidade de água é absorvida pelo revestimento não haverá um aumento significativo nos valores de capacitância ao longo do tempo de exposição em soluções agressivas (SOLMAZ, 2011a, 2011b).

Figura 17. Diagramas de Nyquist do eletrodo de aço 1010 revestido com polímero de LCC, exposto a solução de NaCl 3,5 % durante um intervalo de 9 dias (a), 39 dias (b), 45 dias (c) e 74 dias (d).



Fonte: Autoria própria

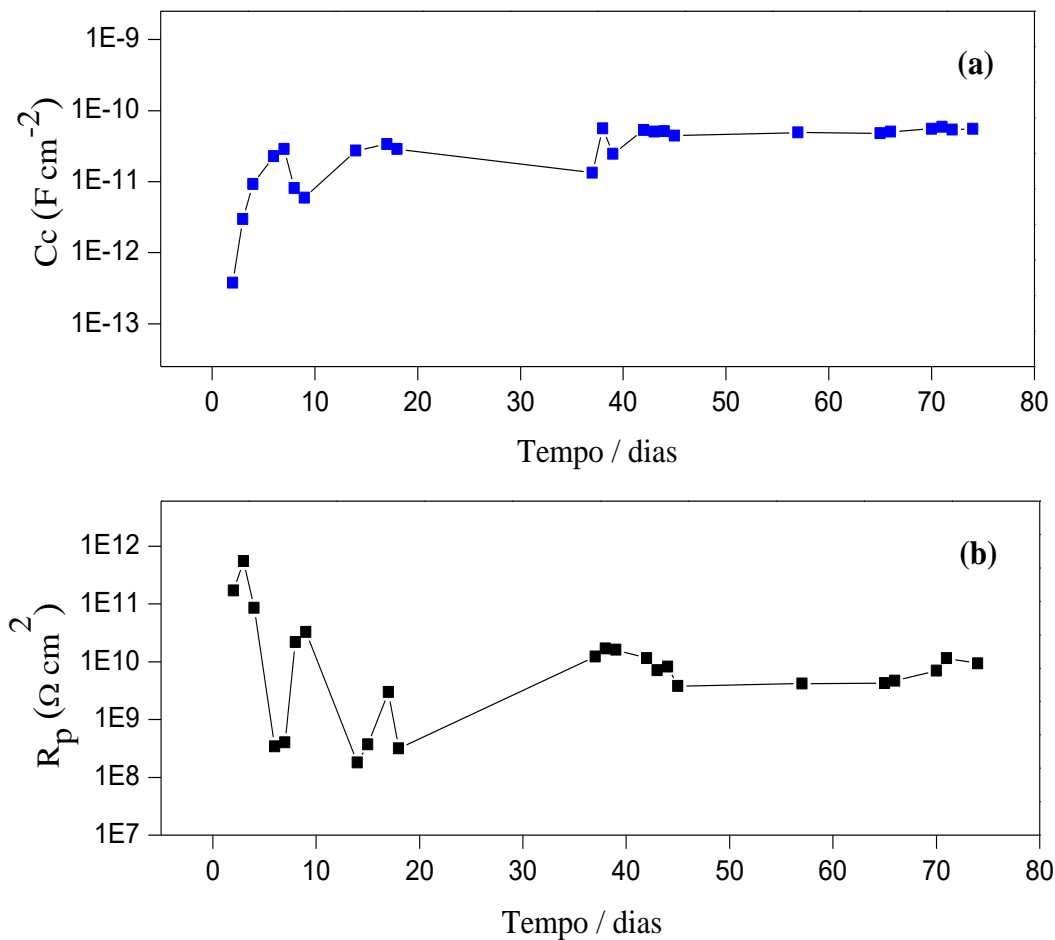
Na **Figura 18a** é mostrada a variação dos valores da capacitância com o tempo de exposição. Pode-se notar que nos 10 primeiros dias houve um aumento dos valores de capacitância, sugerindo maior absorção da solução pelo revestimento. No entanto, a partir do décimo dia os valores de capacitância permaneceram estáveis em valores da ordem de 10^{-11} F

cm^{-2} . Segundo um estudo realizado por Montanari et al. (1998), valores de capacitância maiores que $10^{-8} \text{ F cm}^{-2}$ sugerem a formação de produtos de corrosão (MONTANARI et al., 1996). Observa-se na **Figura 18a** que os valores de capacitância estão muito abaixo de $10^{-8} \text{ F cm}^{-2}$ indicando que não houve absorção significativa de água pelo revestimento. Entretanto, podemos observar através do gráfico de Nyquist que a impedância do eletrodo após 74 dias de imersão foi maior do que para os 45 dias, mostrando que algum poro pode ter se formado aos 45 dias e a solução pode ter atingido o eletrodo. O fato de a impedância ter sido maior nos 74 dias de exposição, pode ser explicado pela formação de produtos de corrosão insolúveis que são produzidos quando o revestimento induz a formação de óxido protetor. Os produtos de corrosão formados tampam os poros do revestimento e impedem que os eletrólitos possam chegar novamente à superfície do eletrodo, dificultando a continuidade das reações de oxidação do eletrodo. Quando isso acontece há um aumento na resistência de polarização. Este fato também pode ser confirmado pela observação do potencial dos eletrodos (**Figura 16**), onde observa-se que entre os dias 42-45 o PCA se desloca para regiões mais negativas indicado que a solução pode ter atingido a interface metal/revestimento e que, portanto, pode estar havendo reações de corrosão. Já entre 60-74 dias o PCA se desloca para regiões mais nobres sugerindo haver repassivação do eletrodo e que os poros podem ter sido tampados pelos produtos de corrosão.

A permeabilidade da água em revestimentos orgânicos é maior para aqueles que possuem poros, trincas ou qualquer outro defeito superficial. Quanto mais compacto for o revestimento maior será a dificuldade encontrada pela solução agressiva e conseqüentemente pelos eletrólitos, em difundir-se e chegar até o substrato metálico (BANDEIRA et al., 2017).

De acordo com trabalho realizado por Morsch et al. (2011) se houver uma absorção localizada de água pelo revestimento, isto pode ocasionar o surgimento e aumento no tamanho dos poros, e como consequência íons podem ser carregados através dos mesmos. Na **Figura 18a** observamos que os valores de C_c permaneceram relativamente estáveis ao longo do período de exposição, indicando que a quantidade e o tamanho dos poros não aumentaram durante este período. Sugerindo que houve uma baixa absorção de água pelo revestimento (SOLMAZ, 2011a, 2011b). Segundo a literatura valores de capacitância na ordem de grandeza como os apresentados pelo revestimento estudado neste trabalho ($10^{-11} \text{ F cm}^{-2}$), são valores de capacitância de revestimentos que apresentam boas propriedades anticorrosivas (DEFLORIAN et al., 1999; BONORA; DEFLORIAN; FEDRIZZI, 1996)

Figura 18. Dados obtidos do *fitting* das curvas de Nyquist pelo circuito equivalente ao longo de um período de exposição de 74 dias: (a) capacitância do revestimento (C_c), (b) resistência de polarização (R_p).



Fonte: Autoria própria

Como discutido anteriormente as alterações nas características dos diagramas de Nyquist (mudança de propriedades capacitivas para resistivas) podem estar relacionadas com o aparecimento e aumento na quantidade de poros na estrutura dos revestimentos (AMIRUDIN; THIERRY, 1995). Estas mudanças nos diagramas revelam que houve modificações nas propriedades do revestimento, que podem ter sido provocadas pela absorção da solução agressiva e, conseqüentemente por reações eletroquímicas do eletrólito na interface revestimento/metal. Contudo, podemos observar que o revestimento apresentou boas propriedades anticorrosivas tendo em vista que para os primeiros dias de exposição os valores de impedância foram da ordem de $10^{11}\ \Omega\ cm^2$ estando na faixa dos valores considerados bons reportados na literatura (MCINTYRE, 1995; CARBONINI et al., 1996; MCINTYRE; PHAM, 1996). Além do mais, mesmo depois dos 74 dias de exposição à solução agressiva, os valores de impedância ainda permaneceram na ordem de $10^9\ \Omega\ cm^2$ (**Figura 18b**) sendo valores de

revestimentos que apresentam excelentes propriedades anticorrosivas, como reportado por Bellucce et al. (1996) (CARBONINI et al., 1996).

Na **Tabela 2** tem-se os dados obtidos dos diagramas de Nyquist a partir de *fits* simulados para o aço imerso na solução agressiva. Podemos observar que os valores de resistência de polarização do aço revestido são bem mais elevados do que do aço não revestido, e que estes valores mantiveram-se elevados mesmo após longo período de exposição à solução agressiva. Esses elevados valores de resistência de polarização mostram que o revestimento de LCC é um material que funciona tanto como uma barreira física que impede a difusão de íons agressivos até a superfície metálica, quanto como um material altamente isolante que impõe uma grande dificuldade à transferência de elétrons entre o metal e a solução eletrolítica. Estes fatos mostram que o revestimento de LCC é um material que apresenta excelentes propriedades anticorrosivas. O aço revestido com LCC eletropolimerizado e imerso em solução de NaCl 3,5%, apresentou após 74 dias de exposição o valor de resistência de $R_p = 9,3 \times 10^9 \Omega \text{ cm}^2$ e de capacitância do revestimento $C_c = 5,5 \times 10^{-11} \text{ F cm}^{-2}$. Pode-se inferir também com base nos dados de EIE e do PCA que a proteção do revestimento de LCC se dá por mecanismos de barreira e passivação.

Tabela 2. Dados obtidos do *fitting* das curvas de Nyquist pelo circuito equivalente ao longo de um período de exposição de 74 dias do Eletrodo com Revestimento de LCC (ER-LCC): capacitância do revestimento (C_c), resistência de polarização (R_p).

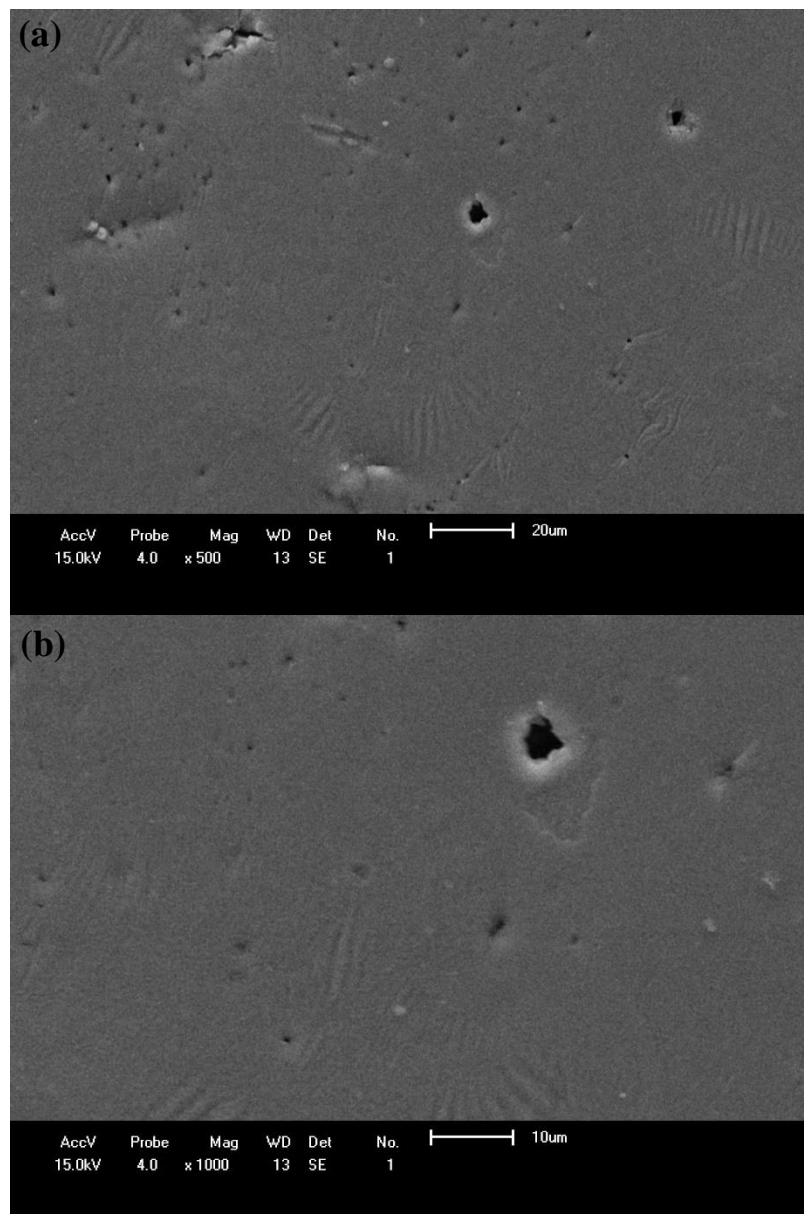
Eletrodos	Tempo de exposição (dias)	$R_p (\Omega \text{ cm}^2)$	$C_c (\text{F cm}^{-2})$	CPE_n
ER-LCC	3	$4,5 \times 10^{11}$	$3,5 \times 10^{-12}$	0,9999
	9	$3,2 \times 10^{10}$	$5,9 \times 10^{-12}$	0,9991
	39	$1,6 \times 10^{10}$	$2,5 \times 10^{-11}$	0,9983
	45	$3,9 \times 10^9$	$1,4 \times 10^{-11}$	0,9978
	74	$9,3 \times 10^9$	$5,5 \times 10^{-11}$	0,9977
Aço 1010	-	16,4	$1,9 \times 10^{-5}$	0,9969

Fonte: Autoria própria

5.5. Análises de microscopia eletrônica de varredura da superfície do polímero de LCC

A superfície do polímero de LCC técnico obtido por polimerização eletroquímica foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), as imagens estão representadas na **Figura 19**. Estas imagens foram obtidas para tornar possível compreender a morfologia e estrutura da superfície do polímero de LCC, além de verificar a rugosidade ou a presença de rachaduras.

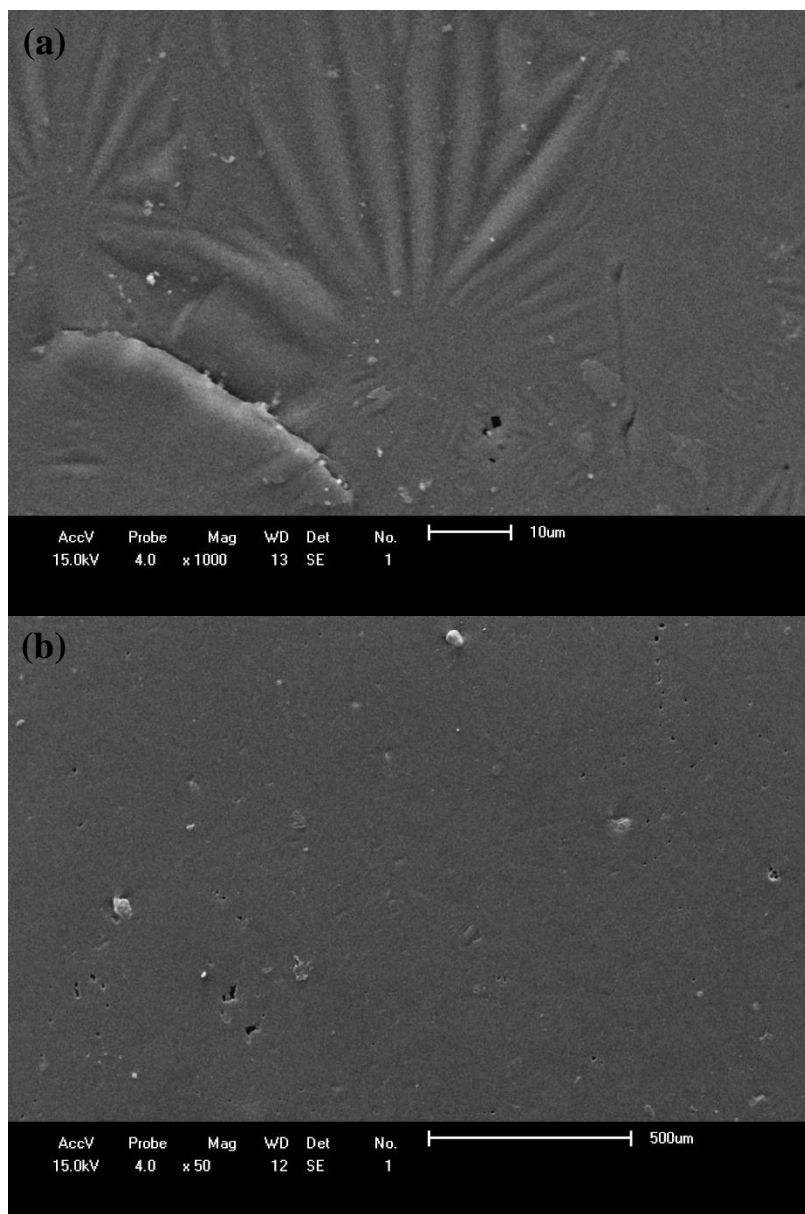
Figura 19. Imagens da superfície do polímero de LCC que mostram que o revestimento apresenta poros (a) e a dimensão dos poros (b).



Fonte: Autoria própria

Na **Figura 19b** é mostrado com mais detalhes a dimensão dos poros no revestimento. Esta imagem do revestimento de LCC revela que embora existam poros, a maioria deles são pequenos. Uma imagem mais próxima (**Figura 20a**) mostra que em algumas regiões do revestimento há um efeito de enrugamento, que provavelmente é devido a etapa de secagem. A **Figura 20b** mostra que apesar de haver poros no revestimento eles não estão densamente distribuídos por toda superfície. Além disso, observa-se pelas imagens que o revestimento mesmo possuindo poros apresenta um aspecto bem compacto.

Figura 20. Imagens da superfície do polímero de LCC que mostram efeito de enrugamento (a) e distribuição dos poros (b).



Fonte: Autoria própria

A superfície do revestimento também foi caracterizada por AFM para se obter uma melhor definição de sua morfologia. Através das imagens mostradas na **Figura 21** é possível confirmar juntamente com as imagens de MEV a presença de poros, que devem ter sido formados durante o processo de cura do revestimento.

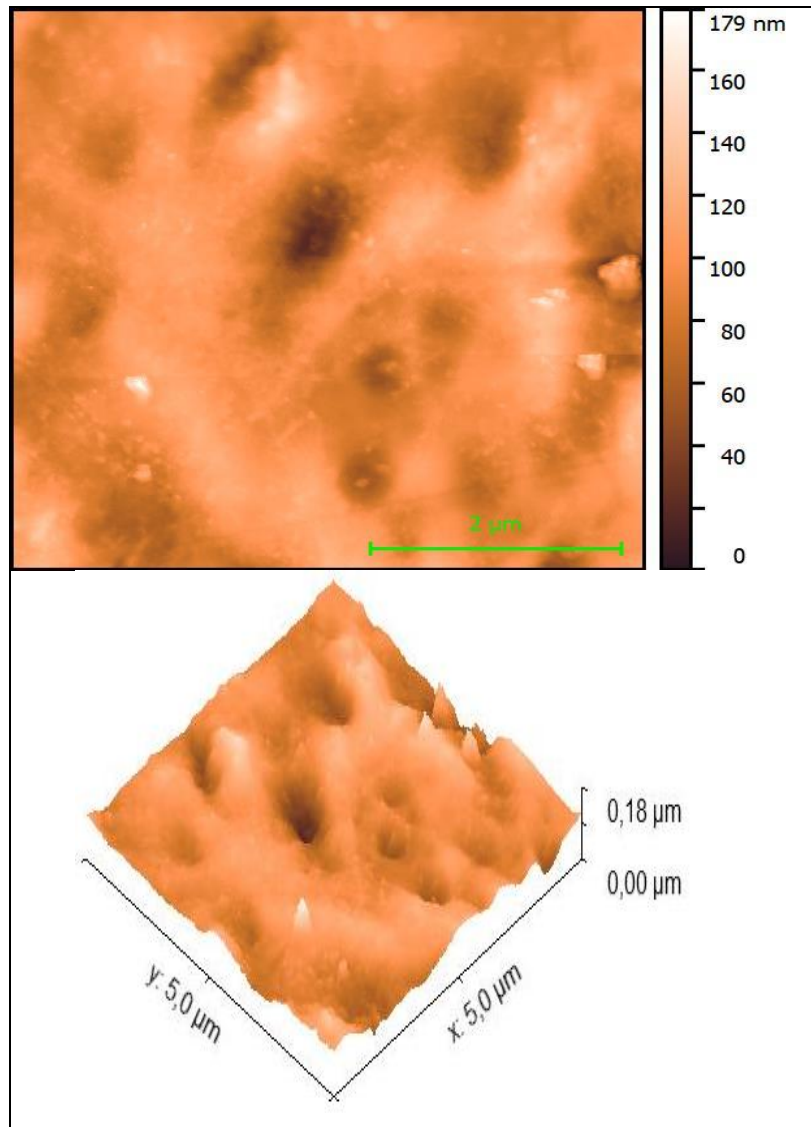
Na **Figura 21** pode ser visto a disposição dos poros no revestimento. Este aspecto topográfico do revestimento de LCC constitui-se como uma característica indesejável, tendo em vista que contribui para um empobrecimento de suas propriedades anticorrosivas devido a rugosidade superficial. Uma alternativa para diminuir e/ou reparar esse efeito seria preencher esses poros, ou tentar otimizar o processo de secagem através de um controle maior da temperatura, e dessa maneira diminuir o tamanho e quantidade de poros, contribuindo para uma melhor proteção da corrosão.

Além dos poros, também podemos observar o aspecto rugoso da superfície. A rugosidade é uma característica que afeta as propriedades anticorrosivas do revestimento, interfere também na interação da superfície com a água (hidrofobicidade), adesão do revestimento ao substrato metálico e em seu aspecto visual. Vários fatores podem influenciar a morfologia (rugosidade ou porosidade) de um revestimento polimérico. Dentre eles estão a temperatura, rugosidade do próprio substrato, natureza do solvente, grau de dopagem e até mesmo presença de contra íons (JADHAV; VETTER; GELLING, 2013; ZHENG; LI, 2010; GOLRU; ATTAR; RAMEZADEH, 2015).

A análise da rugosidade da superfície pode ser realizada considerando uma variedade de diferentes parâmetros que medem os modos em que uma superfície real difere de um plano (2D) ou plano ideal (3D). Neste trabalho, o parâmetro analisado foi a rugosidade média quadrática (R_q) da altura da superfície, que mede o desvio padrão das alturas da superfície e fornece uma estimativa da frequência das irregularidades de uma superfície, analisando o perfil contínuo do plano (GADEKMAWLA et al., 2002).

Para se obter o valor de R_q foram analisadas quatro regiões da amostra e para cada região analisou-se uma área de $25 \mu\text{m}^2$. O valor médio da rugosidade média quadrática (R_q) foi de 20,3 nm este valor de rugosidade não é tão significativo quando comparado a outros diferentes revestimentos encontrados na literatura.

Figura 21. Imagens por AFM da superfície do polímero de LCC obtido por polimerização eletroquímica.



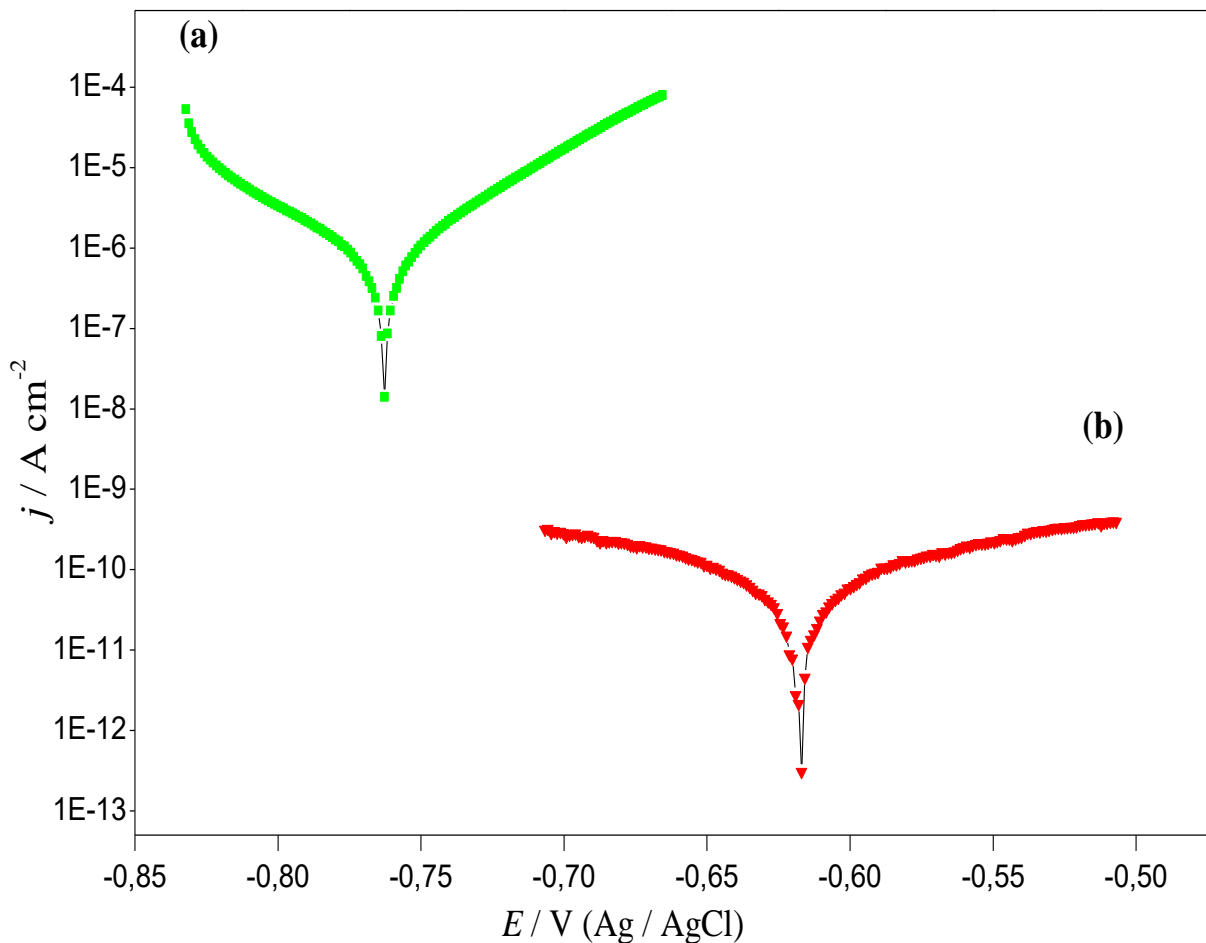
Fonte: Autoria própria

5.6. Medidas de polarização

Os testes de polarização foram realizados para se obter informações a respeito da resistência à corrosão dos eletrodos recobertos com o revestimento de LCC. As medidas foram obtidas após o eletrodo revestido ficar exposto em uma solução de NaCl 3,5% por 7 dias.

Pode ser verificado nas curvas de polarização que as reações catódica e anódica foram reduzidas na presença do revestimento de LCC, sugerindo que as reações de dissolução anódica e evolução catódica de hidrogênio foram inibidas quando comparado com a chapa sem nenhum revestimento, como pode ser observado na **Figura 22**.

Figura 22. Curvas de polarização do eletrodo de aço 1010 sem revestimento (a) e do Eletrodo de aço Revestido com Polímero de LCC (ERP-LCC) exposto a solução de NaCl 3,5% por 7 dias (b).



Fonte: Autoria própria

As medidas de polarização mostraram que para o eletrodo recoberto com revestimento de LCC apresentou valores de potenciais de corrosão (E_{corr}) deslocados para valores mais positivos em relação ao aço não protegido. Também pode ser observado que houve uma grande diminuição dos valores de densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) quando comparado com o aço não recoberto.

A **Tabela 3** resume alguns parâmetros cinéticos e termodinâmicos, para o processo de corrosão dos eletrodos sem e com revestimento de LCC temos então: potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (j_{corr}), beta anódico (β_a), beta catódico (β_c) e taxa de corrosão (TC). Estes parâmetros foram obtidos pela extrapolação das curvas de Tafel, onde os valores de resistência de polarização (R_p) foram calculados pela equação de Stern-Geary (Equações 5.1 e 5.2) (SIĞIRCIKA; YILDIRIMB; TÜKEN, 2017).

$$i_{corr} = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2,303(\beta_a + |\beta_c|)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (5.1)$$

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (5.2)$$

Podemos observar na **Tabela 3** que o valor de j_{corr} decresceu significativamente de $5,7 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ (aço 1010) para $6,6 \times 10^{-12} \text{ A cm}^{-2}$ aço com revestimento, mesmo após um tempo de exposição de 7 dias na solução agressiva. O valor de E_{corr} do eletrodo com revestimento foi deslocado para valores mais positivos como já mencionado, deslocando-se de $-0,763 \text{ V}$ (aço 1010 desnudo) para $-0,617 \text{ V}$ (aço com revestimento). Pode ser visto também que o valor da resistência de polarização ($R_p = 4,2 \times 10^8 \Omega \text{ cm}^2$) do eletrodo revestido foi cerca de $2,6 \times 10^4$ vezes maior do que do aço sem revestimento. Além disso, este elevado valor obtido pela técnica de polarização está em uma ordem de grandeza muito próxima dos valores obtidos pela técnica de impedância ($10^9 \Omega \text{ cm}^2$). Os dados das medidas de polarização juntamente com os dados de EIE e valores de OCP, confirmam que o revestimento estudado neste trabalho mostrou-se como um revestimento anticorrosivo promissor.

Tabela 3. Dados obtidos das medidas de polarização pela extrapolação de Tafel, do eletrodo de aço 1010 e do eletrodo de aço revestido com polímero de LCC (ERP-LCC) exposto a solução de NaCl 3,5% por 7 dias.

Tempo de exposição (dias)	Eletrodos	β_a (V dec ⁻¹)	β_c (V dec ⁻¹)	j_{corr} (A cm ⁻²)	E_{corr} (V)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	TC (mm/ano)
–	Aço 1010	0,0398	0,0472	$5,7 \times 10^{-7}$	-0,763	$1,6 \times 10^4$	$7,0 \times 10^{-3}$
7	ERP-LCC	0,0133	0,0122	$6,6 \times 10^{-12}$	-0,617	$4,2 \times 10^8$	$7,7 \times 10^{-8}$

Fonte: Autoria própria

6. CONCLUSÕES

O revestimento de LCC apresentou boas propriedades anticorrosivas. As chapas revestidas com polímero de LCC submetidas à solução de NaCl 3,5% por 74 dias apresentaram valores de potencial de corrosão relativamente estáveis, indicando formação de óxido protetor. A partir das medidas de impedância foi possível observar que o revestimento de LCC ofereceu proteção ao aço à corrosão. As medidas de EIE para o aço recoberto com revestimento de LCC e exposto a solução de NaCl, mostraram que os valores de resistência de polarização permaneceram elevados e estáveis ao longo do tempo de exposição. Os resultados obtidos pela técnica de polarização mostraram que o aço protegido com revestimento de LCC, teve o seu potencial de corrosão deslocado para valores mais positivos com relação ao do branco, e também uma diminuição na densidade de corrente de corrosão. O revestimento de LCC oferece ao aço proteção contra a corrosão, atuando como uma barreira física impedindo permeação de eletrólitos e favorecendo a formação de um filme de óxido protetor. Os mecanismos de proteção contra corrosão se dão através de uma combinação de efeitos de passivação e barreira. As caracterizações eletroquímicas mostraram que o revestimento de LCC apresentou boas propriedades anticorrosivas. Essas características aliadas ao fato do revestimento de LCC ser derivado de uma matéria-prima de fonte natural, renovável e de baixo custo, torna-o um produto promissor para ser utilizado na proteção do aço à corrosão.

REFERÊNCIAS

- [1] LATEEF, H. M. A. E; DIEF, A. M. A.; RAHMAN, M. L. H. A; SAÑUDO, E. C.; ALCALDE, N. A. Electrochemical and theoretical quantum approaches on the inhibition of C1018 carbon steel corrosion in acidic medium containing chloride using some newly synthesized phenolic Schiff bases compounds. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 743, p. 120–133, 2015.
- [2] LATEEF, H. M. A. E; DIEF, A. M. A.; MOHAMED, M. A. A. Corrosion inhibition of carbon steel pipelines by some novel Schiff base compounds during acidizing treatment of oil wells studied by electrochemical and quantum chemical methods. **Journal of Molecular Structure**, v. 1130, p. 522–542, 2017.
- [3] ALIBAKHSHI, E.; GHASEMI, E.; MAHDAVIAN, M.; RAMEZANZADEH, B. A comparative study on corrosion inhibitive effect of nitrate and phosphate intercalated Zn-Al-layered double hydroxides (LDHs) nanocontainers incorporated into a hybrid silane layer and their effect on cathodic delamination of epoxy topcoat. **Corrosion Science**, v. 115, p. 159–174, 2017.
- [4] AMIRUDIN, A.; THIERRY, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. **Progress in Organic Coatings**, v. 26, pp. 1-28, 1995.
- [5] ANDIÓN, L. G.; GARCÉS, P.; LAPUENTE, R.; VÁZQUEZ, J. L.; CASES, F. Corrosion behaviour at the interface of steel bars embedded in cement slurries effect of phenol polymer coatings. **Corrosion Science**, v. 44, n. 12, p. 2805–2816, 2002.
- [6] ANTUNES, R. A. Correlação entre ensaios acelerados e ensaios de campo em corpos-de-provas de aço carbono de campo em corpos-de-provas de aço carbono e aço patinável , sem e com revestimento. **Dissertação** (Mestrado em ciências) - Instituto de pesquisas e energéticas e nucleares, universidade de São paulo, p. 240, 2002.
- [7] ATTA, A. M.; AL-HODAN, H. A.; HAMEED, R. S. A.; EZZAT, A. O. Preparation of green cardanol-based epoxy and hardener as primer coatings for petroleum and gas steel in marine environment. **Progress in Organic Coatings**, v. 111, p. 283 – 293, 2017.

- [8] ATTA, A. M.; ABDULLAH, M. M. S.; AL-LOHEDAN, H. A.; EZZAT, A. O. Demulsification of heavy crude oil using new nonionic cardanol surfactants. **Journal of Molecular Liquids**, v. 252, p. 311–320, 2018.
- [9] BAI, W.; XIAO, X.; CHEN, Q.; XU, Y.; ZHENG, S.; LIN, J. Synthesis and characterization of cross-linked polymer from cardanol by solvent-free grinding polymerization. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, n. 3, p. 184–189, 2012.
- [10] BAO, L.; XIONG, R.; WEI, G. Electrochemical polymerization of phenol on 304 stainless steel anodes and subsequent coating structure analysis. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 12, p. 4030–4038, 2010.
- [11] BANDEIRA, R. M.; DRUNEN, J. V.; TREMILIOSI-FILHO, G.; SANTOS JÚNIOR, J. R.; MATOS, J. M. E. Polyaniline/polyvinyl chloride blended coatings for the corrosion protection of carbon steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 106, p. 50–59, 2017.
- [12] BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 95, p. 1073-1082, 1996.
- [13] CARBONINI, P.; MONETTA, T.; NICODEMO, L.; MASTRONARDI, P.; SCATTEIA, B.; BELLUCCI, F. Electrochemical characterisation of multilayer organic coatings. **Progress in Organic Coating**, v. 29, p. 13-20, 1996.
- [14] DEL AMO, B.; ROMAGNOLI, R.; VETERE, V. F. Performance of zinc molybdenum phosphate in anticorrosive paints by accelerated and electrochemical tests. **Journal of applied electrochemical**, vol. 29, p. 1401- 1407, 1999.
- [15] DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L.; ROSSI, S.; BONORA, P. L. Organic coating capacitance measurement by EIS: ideal and actual trends. **Electrochimica Acta**, v.44, p.4243-4249, 1999.
- [16] DÜDÜKCÜ, M.; AVCI, G. Electrochemical synthesis and corrosion inhibition performance of poly-5-aminoindole on stainless steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 97, p. 110–114, 2016.

- [17] EL JAOUHARI, A.; EL ASBAHANI, A.; BOUABDALLAOUI, M.; AOUZAL, Z.; FILOTÁS, D.; BAZZAOU, A.; NAGY, L.; NAGY, G.; BAZZAOU, M.; ALBOURINE, A.; HARTMANN, D. Corrosion resistance and antibacterial activity of electrosynthesized polypyrrole. **Synthetic Metals**, v. 226, p. 15–24, 2017.
- [18] ENACHE, T. A.; OLIVEIRA-BRETT, A. M. Phenol and para-substituted phenols electrochemical oxidation pathways. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 655, n. 1, p. 9–16, 2011.
- [19] FERREIRA, M.; VARELA, H.; TORRESI, R. M.; TREMILIOSI FILHO, G. Electrode passivation caused by polymerization of different phenolic compounds. **Electrochimica acta**, v. 52, p. 434–442, 2006.
- [20] RODRIGUES, F. H. A. Ação antioxidante de derivados do Líquido da Castanha de Caju (LCC) sobre a termooxidação do poli (1,4-cis-isopreno). **Tese** (Doutorado em química inorgânica), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, p. 160, 2006.
- [21] GADELMAWLA, E. S.; KOURA, M. M.; MAKSOUD, T. M. A.; ELEWA, I. M.; SOLIMAN, H. H. Roughness parameters. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 123, p. 133-145, 2002.
- [22] GARCÉS, P.; LAPUENTE, R.; ANDIÓN, L. G.; CASES, F.; MORALLÓN, E.; VÁZQUEZ, J. L. Electropolymerization of phenol on carbon steel and stainless steel electrodes in carbonate aqueous medium. **Polymer Journal**, v. 32, p. 623–628, 2000.
- [23] GATTRELL, M.; KIRK, D. W. A Fourier Transform Infrared Spectroscopy study of the passive film produced during aqueous acidic phenol electro-oxidation. **Journal of the Electrochemical Society.**, v. 139, n. 10, p. 2736–2744, 1992.
- [24] GENTIL, V. Corrosão. Livros Técnicos e Científicos S. A, 3 ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1996.
- [25] GOMES, A. C. T. Análise da corrosão e da erosão-corrosão do aço carbono em meio com NaHCO_3 e CO_2 . **Dissertação** (Mestrado em engenharia de materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- [26] GOMES, E. A. Análise comparativa da resistência à corrosão de aços carbono em ensaios de campo e testes eletroquímicos. **Dissertação** (Mestrado em engenharia química) - escola de engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

- [27] GOLRU, S. S.; ATTAR, M. M.; RAMEZANZADEH, B. Effects of different surface cleaning produces on the superficial morphology and the adhesive strength of epoxy coating on aluminium alloy 1050. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, p. 52-60, 2015.
- [28] HSU, C. H.; MANSFELD, F. Concernng the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance. **Corrosion**, v. 57, n. 9, p. 747–748, 2001.
- [29] HUO, S. P.; WU, G. M.; CHEN, J.; LIU, G. F.; KONG, Z. W. Curing kinetics of lignin and cardanol based novolac epoxy resin with methyl tetrahydrophthalic anhydride. **Thermochimica Acta**, v. 587, p. 18–23, 2014.
- [30] HÜR, E.; BERKET, G.; DURAN, B.; ÖZDEMİR, D.; SAHIN, Y. Electropolymerization of m-aminophenol on mild steel and its corrosion protection effect. **Progress in Organic Coatings**, v. 60, p. 153–160, 2007.
- [31] JADHAV, N.; VETTER, C. A.; GELLING, V. J. The effect of polymer morphology on the performance of a corrosion inhibiting polypyrrole/aluminum flake composite pigment. **Electrochimica Acta**, v. 102, p. 28-43, 2013.
- [32] KAMARAJ, K.; KARPAKAM, V.; SATHIYANARAYANAN, S.; VENKATACHARI, G. Electrosynthesis of polyaniline film on AA 7075 alloy and its corrosion protection ability. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 3, p. 102-109, 2010.
- [33] KAMARAJ, K.; SATHIYANARAYANAN, S.; VENKATACHARI, G. Electropolymerised polyaniline films on AA 7075 alloy and its corrosion protection performance. **Progress in Organic Coatings**, v.64, p.67–73, 2009.
- [34] KANNAN, P.; KARTHIKEYAN, J.; MURUGAN, P. Corrosion inhibition effect of novel methyl benzimidazolium ionic liquid for carbon steel in HCl medium. **Journal of Molecular Liquids**, v. 221, p. 368–380, 2016.
- [35] LV, J.; LIU, Z.; ZHANG, J.; HUO, J.; YU, Y. Bio-based episulfide composed of cardanol/cardol for anti-corrosion coating applications. **Polymer**, v. 121, p. 286-296, 2017.
- [36] MAIA, F. J. N.; RIBEIRO, V. G. P.; LOMONACO, D.; LUNA, F. M. T.; MAZZETTO, S. E.. Synthesis of a new thiophosphorylated compound derived from cashew nut shell liquid and study of its antioxidant activity. **Industrial Crops and Products**, v. 36, n. 1, p. 271–275, 2012a.

- [37] MAIA, F. J. N.; CLEMENTE, C. S.; OLIVEIRA, T. M. B. F.; LOMONACO, D.; OLIVEIRA, T. I. S.; ALMEIDA, M. O.; LIMA-NETO, P.; CORREIA, A. N.; MAZZETO, S. E. Electrochemical and computational studies of phenolic antioxidants from cashew nut shell liquid. **Electrochimica Acta**, v. 79, p. 67–73, 2012b.
- [38] MAIA, F. J. N.; RIBEIRO, F. W. P.; RANGEL, J. H. G.; LOMONACO, D.; LUNA, F. M. T.; LIMA NETO, P.; CORREIA, A. N.; MAZZETO, S. E. Evaluation of antioxidant action by electrochemical and accelerated oxidation experiments of phenolic compounds derived from cashew nut shell liquid. **Industrial Crops and Products**, v. 67 p. 281–286, 2015.
- [39] MANSFELD, F.; KENDIG, M. W.; TSAI, S. Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies II . Experimental approach and results. **Corrosion**, v. 35, n. 1979, p. 570–580, 1982.
- [40] MANSFELD, F. Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies. **National Association of Corrosion Engineers**, v.37, p.301-307, 1981.
- [41] MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 732–741, 2009.
- [42] MCINTYRE, J. M.; PHAM, H. Q. Electrochemical impedance spectroscopy ; coatings optimizations a tool for organic. **Progress in Organic Coatings**, v. 27, n. 1996, p. 201–207, 1996.
- [43] MCINTYRE, J. Electrochemical impedance spectroscopy: a tool for organic coating optimizations. **Progress in organic coatings**, p.201-207, 1995.
- [44] MENGOLI, G.; MUSIANI, M. M. Phenol electropolymerization: a straight route from monomers to polymer coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 24, n. 1, p. 237–251, 1994.
- [45] MODESTO, M. G. Avaliação do molibdato de sódio, tungstato de sódio e um copolímero a base de silano como inibidores de corrosão para o aço-carbono abnt 1005 em meio de NaCl 3,5%. **Dissertação** (Mestrado em engenharia) - Escola politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

- [46] MONTANARI, A.; PEZZANI, A.; CASSARÀ, A.; QUARANTA, A.; LUPI, R. Quality of organic coatings for food cans : evaluation techniques and prospects of improvement. **Progress in organic coatings**, 1996.
- [47] MURALISANKAR, M.; SREEDHARAN, R.; SUJITH, S.; BHUVANESH, N. S. P.; SREEKANTH, A. N(1)-pentylisatin-N(4)-methyl-N(4)-phenyl thiosemicarbazone (PITSc) as a corrosion inhibitor on mild steel in HCl. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695 p. 171-182, 2017.
- [48] NADY, H.; EL-RABIEI, M. M.; SAMY, M. Corrosion behavior and electrochemical properties of carbon steel, commercial pure titanium, copper and copper–aluminum–nickel alloy in 3.5% sodium chloride containing sulfide ions. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 26, n. 1, p. 79–94, 2017.
- [49] PANNONI, F. D. Formas comuns de corrosão em aços estruturais. **Perfis Gerdau Açominas**, 2015.
- [50] PANNONI, F. D. Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio. **Perfis Gerdau Açominas**, v. 2, p. 1-100, 2015.
- [51] PAPADOPOULOU, E.; CHRISAFIS, K. Thermal study of phenol-formaldehyde resin modified with cashew nut shell liquid. **Thermochimica Acta**, v. 512, n. 1–2, p. 105–109, 2011.
- [52] PATIL, D. M.; PHALAK, G. A.; MHASKE, S. T. Enhancement of anti-corrosive performances of cardanol based amine functional benzoxazine resin by copolymerizing with epoxy resins. **Progress in Organic Coatings**, v. 105, p. 18–28, 2017.
- [53] 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.
- [54] QIU, C.; LIU, D.; JIN, K.; FANG, L.; XIE, G.; ROBERTSON, J. Electrochemical functionalization of 316 stainless steel with polyaniline-graphene oxide: corrosion resistance study. **Materials Chemistry and Physics**, v. 198, p. 90–98, 2017.
- [55] RAHSEPAR, M.; MOHEBBI, F.; HAYATDAVOUDI, H. Synthesis and characterization of inhibitor-loaded silica nanospheres for active corrosion protection of carbon steel substrate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 709, p. 519–530, 2017.

- [56] SAMBYAL, P.; RUHI, G.; BHANDARI, H.; DHAWAN, S. K. Advanced anti corrosive properties of poly(aniline-co-o-toluidine)/flyash composite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 272, p. 129–140, 2015.
- [57] SAMET, Y.; KRAIEM, D.; ABDELHÉDI, R. Electropolymerization of phenol, o-nitrophenol and o-methoxyphenol on gold and carbon steel materials and their corrosion protection effects. **Progress in Organic Coatings**, v. 69, p. 335–343, 2010.
- [58] SANTOS, R. C.; AMORIM, A. G. N.; THOMASI, S. S.; FIGUEIREDO, F. C.; CARNEIRO, C. S.; SILVA, P. R. P.; VASCONCELOS NETO, W. R.; FERREIRA, A. G.; SANTOS JUNIOR, J. R.; LEITE, J. R. S. A. Development of an electrolytic method to obtain antioxidant for biodiesel from cashew nut shell liquid. **Fuel**, v.144, p. 415–422, 2015.
- [59] SATHIYANARAYANAN, S.; SYED AZIM, S.; VENKATACHARI, G. Corrosion protection of galvanized iron by polyaniline containing wash primer coating. **Progress in Organic Coatings**, v.65, p.152–157, 2009.
- [60] SHI, J.; MING, J. SUN, W.; ZHANG, Y. Corrosion performance of reinforcing steel in concrete under simultaneous flexural load and chlorides attack. **Construction and Building Materials**, v. 149, p. 315–326, 2017.
- [61] SIĞIRCIK, G.; YILDIRIM, D.; TÜKEN, T. Synthesis and inhibitory effect of N,N'-bis(1-phenylethanol)ethylenediamine against steel corrosion in HCl Media. **Corrosion Science**, v. 120, p. 184–193, 2017.
- [62] SILVA, F. C. Análise do cardanol como substituto renovável do nonilfenol utilizando prospecção tecnológica. **Dissertação** (Mestrado em Ciências e Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
- [63] SOLMAZ, R. Electrochemical synthesis of poly-2-aminothiazole on mild steel and its corrosion inhibition performance. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, n. 2–3, p. 122–126, 2011a.
- [64] SOLMAZ, R. Electrochemical synthesis of poly-2-aminothiazole on mild steel and its corrosion inhibition performance. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, n. 2–3, p. 122–126, 2011b.

- [65] THIRUMOOLAN, D.; SIVA, T.; VETRIVEL, K.; SATHIYANARAYANAN, S.; BASHA, K. A. Corrosion resistant performance of hydrophobic poly (N-vinyl imidazole-co-ethyl methacrylate) coating on mild steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 89, p. 181–191, 2015.
- [66] TREVISAN, M. T. S.; PFUNDSTEIN, B.; HAUBNER, R.; WÜRTELE, G.; SPIEGELHALDER, B.; BARTSCH, H.; OWEN, R.W. Characterization of alkyl phenols in cashew (*Anacardium occidentale*) products and assay of their antioxidant capacity. **Food and Chemical Toxicology**, v. 44, p. 188–197, 2006.
- [67] VIEIRA, D. V.; PELISSER, F.; PAULA, M. M. S.; MOHAMAD, G.; NÓBREGA, A. C. V. Estudo de inibidores de corrosão em concreto armado. **Revista Matéria**, v. 15, n. 3, p. 431–444, 2010.
- [68] VIEIRA, C. R. Revestimento anticorrosivo a partir de fonte renovável para dutos de petróleo. **Dissertação** (Mestrado em ciências) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- [69] WAZARKAR, K.; KATHALEWAR, M.; SABNIS, A. Anticorrosive and insulating properties of cardanol based anhydride curing agent for epoxy coatings. **Reactive and Functional Polymers**, v. 122, p. 148–157, 2018a.
- [70] WAZARKAR, K.; KATHALEWAR, M.; SABNIS, A. Anticorrosive and insulating properties of cardanol based anhydride curing agent for epoxy coatings. **Reactive and Functional Polymers**, v. 122, p. 148–157, 2018b.
- [71] YULIANA, M.; THI, B. T. N.; FAIKA, S.; HUYNH, L. H.; SOETAREDJO, F. E.; JU, Y. H. Separation and purification of cardol, cardanol and anacardic acid from cashew (*Anacardium occidentale* L.) nut-shell liquid using a simple two-step column chromatography. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 2187–2193, 2014.
- [72] YULIANA, M.; TRAN-THI, N. Y.; JU, Y. H. Effect of extraction methods on characteristic and composition of Indonesian cashew nut shell liquid. **Industrial Crops and Products**, v. 35, n. 1, p. 230–236, 2012.
- [73] ZHENG, S. X.; LI, J. H. Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 54, n. 2, p. 174-187, 2010.

[74] ZEYBEK, B.; AKSUN, E. Electrodeposition of poly (N -methylpyrrole) on stainless steel in the presence of sodium dodecylsulfate and its corrosion performance. **Progress in Organic Coatings**,v. 81, p. 1–10, 2015.