

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS
DOUTORADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

LUCAS WEBER DIAS

**RESINA BENZOAZINAS E COMPÓSITOS PREPARADOS A PARTIR DE
FENÓIS PROVENIENTES DE FONTES RENOVÁVEIS**

Porto Alegre

2022

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



RESINA BENZOXAZINAS E COMPÓSITOS PREPARADOS A PARTIR DE FENÓIS PROVENIENTES DE FONTES RENOVÁVEIS

LUCAS WEBER DIAS

QUÍMICA INDUSTRIAL

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATEIRIAS

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Janeiro, 2022



RESINA BENZOAZINAS E COMPÓSITOS PREPARADOS A PARTIR DE FENÓIS PROVENIENTES DE FONTES RENOVÁVEIS

LUCAS WEBER DIAS

QUÍMICA INDUSTRIAL

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). NARA REGINA DE SOUZA BASSO

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Janeiro, 2022**

Ficha Catalográfica

D541r Dias, Lucas Weber

Resina benzoxazinas e compósitos preparados a partir de fenóis
provenientes de fontes renováveis / Lucas Weber Dias. – 2022.

80 p.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e
Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientadora: Profa. Dra. Nara Regina de Souza Basso.

1. Resina benzoxazina. 2. Cardanol. 3. Piceid. 4. Polianilina. I.
Basso, Nara Regina de Souza. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Loiva Duarte Novak CRB-10/2079



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

RESINA BENZOXAZINAS E COMPÓSITOS PREPARADOS A PARTIR DE FENÓIS PROVENIENTES DE FONTES RENOVÁVEIS

CANDIDATO: LUCAS WEBER DIAS

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DRA. NARA REGINA DE SOUZA BASSO - ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

**DRA. GRISELDA LIGIA BARRERA DE GALLAND - DO INSTITUTO DE QUÍMICA -
UFRGS**

**DR. JOSÉ ANTONIO MALMONGE - DO DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA -
UNESP**

DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - DO PGETEMA - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Itália, 6551 - Prédio 32 - Sala 507 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4050 - Fax: (51) 3320.9825
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/politecnica

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese às pessoas que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando e incentivando a seguir o meu caminho, à minha mãe Márcia Anete Moreira Weber, ao meu pai, Júlio Cesar de Souza Dias e a minha irmã, Mariana Weber Dias, vocês são o sentido do meu viver.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pela bolsa de doutorado concedida.

À minha orientadora, professora Dra. Nara Regina de Souza Basso, pela orientação e confiança.

Aos colegas do PGETEMA pela amizade e apoio.

Gostaria de agradecer em especial aos principais responsáveis pela minha trajetória: minha mãe Márcia, meu pai Júlio e minha irmã Mariana. Sem vocês nada disso seria possível, obrigado pelo apoio, incentivo e principalmente, obrigado pelo amor em cada momento da minha vida.

Aos meus amigos de longa data, vocês moram no meu coração.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	21
2.1. Objetivos Específicos.....	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1. Resinas Benzoxazina.....	22
3.1.1. Resinas benzoxazinas a partir de fenóis naturais.....	25
3.2. Polianilina.....	29
3.3. Compósitos	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1. Materiais utilizados.....	32
4.2. Obtenção do cardanol a partir do líquido da casca da castanha do caju.....	32
4.3. Preparo das resinas benzoxazinas	33
4.3.1. Síntese da resina benzoxazina com cardanol.....	33
4.3.1.1. Tratamento térmico – Cura da resina.....	34
4.3.2. Síntese da resina benzoxazina com Piceid.....	35
4.3.3. Síntese da resina benzoxazina com Piceid em solvente.	36
4.4. Preparo da carga de Polianilina dopada com cardanol.....	37
4.4.1 PANi.cardanol.....	37
4.5. Preparação de compósitos de resina benzoxazina com diferentes quantidades de Pani.cardanol.....	38
4.5.1. Tratamento térmico – Cura da resina.....	39
4.6 Caracterizações	41
4.6.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	41
4.6.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	41
4.6.3 Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE).....	41
4.6.4 Microscopia óptica.	42
4.6.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	43
4.6.6 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
5.1. Preparação de resina benzoxazina a partir de fenóis naturais.	44
5.1.1. Resina benzoxazina preparada a partir do cardanol.....	44

5.1.2. Análises térmicas	44
5.1.3. Espectroscopia Impedância Eletroquímica (EIE)	46
5.1.4. Conclusão parcial.....	49
5.1.5. Resina benzoxazina preparada a partir de piceid.	50
5.1.6. Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)....	50
5.1.7. Análises térmicas.	51
5.1.8. Conclusão parcial.....	52
5.2. Resina benzoxazina a base de piceid em solução.	53
5.2.1. Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	55
5.2.2. Análises térmicas	55
5.2.3. Conclusões parciais	57
5.3. Preparação de compósitos de resina benzoxazina com diferentes quantidades de Polianilina dopada com cardanol.	57
5.3.1. Análises térmicas	58
5.3.2. Impedância Eletroquímica.....	61
5.3.3. Morfologia óptica.....	63
5.3.4. Conclusão parcial.....	66
6. CONCLUSÕES	67
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	69
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Representação esquemática da síntese de uma resina benzoxazina a partir da reação de condensação entre fenol, anina e formaldeído. (Patil et al., 2017).22
- Figura 3.2. Mecanismo de polimerização catiônica de abertura do anel benzoxazina. (Adaptado de Wang e Ishida., 2000).24
- Figura 3.3. Estrutura da molécula de cardanol (adaptada de Gandhi., 2012).26
- Figura 3.4. Sítios reacionais da molécula do cardanol (adaptada de Mazzetto e Lomonaco., 2009).26
- Figura 3.5. Síntese de resina benzoxazina a partir de fenol natural, arbutin (Dumas et al., 2016a).28
- Figura 3.6. Proposta de mecanismo para a polimerização da benzoxazina baseada no arbutin (Dumas et al., 2016a).28
- Figura 3.7. Estrutura do piceid (Li et al., 2016).29
- Figura 3.8. Estrutura química da polianilina (adaptada de Baint et al., 2014).30
- Figura 4.1. (a) Extração do cardanol; (b) Sistema de rota-vapor.33
- Figura 4.2. (a) Sistema de síntese da resina benzoxazina a base de cardanol; (b) Resina benzoxazina a base de cardanol; (c) Processo de eliminação do excesso do solvente.34
- Figura 4.3 Resinas benzoxazinas após o tratamento térmico: (a) Com etilenodiamina em sua formulação; (b) Com furfurilamina em sua formulação e (c) Resina a base de cardanol antes do tratamento térmico.35
- Figura 4.4. (a) Processo inicial de reação; (b) Sistema para a síntese da resina benzoxazina a base de Piceid (Bz-P); (c) Sistema de refluxo; (d) Precipitação por resfriamento; (e) Produto final (Bz-P).36
- Figura 4.5. Síntese realizada em um sistema de refluxo. (a) Adição dos reagentes em um balão de fundo redondo; (b) sistema de refluxo; (c) Placas de cromatografia delgada; (d) Produto logo após etapa de refluxo; (e) Estufa a vácuo; (f) Produto final após etapa de estufa a vácuo e (g) Produto final após moagem.37
- Figura 4.6. Esquema da reação de polimerização da anilina. Etapas: (a) Homogeneização dos reagentes; (b) Adição da mistura dos agentes

oxidantes; (c) Etapa de polimerização; (d) Etapa de lavagem e (e) Produto final.	38
Figura 4.7. Síntese dos compósitos de resina benzoxazina. Etapas: (a) Adição dos reagentes ao sistema de reação; (b) Adição da carga a resina benzoxazina; (c) Etapa de evaporação do solvente; (d) processo de evaporação de resquícios do solvente.	39
Figura 4.8. Compósitos de resina benzoxazina com diferentes quantidades de PANi.cardanol após a cura. (a) Bz-C/PC-1%, (b) Bz-C/PC-3%, (c) Bz-C/PC-5%.	40
Figura 4.9. Sistema utilizado para as análises de Impedância Eletroquímica. (a) Célula de acrílico; (b) Software NOVA 2.1; (c) Gaiola de Faraday.....	42
Figura 4.10. Circuitos elétricos equivalentes usados para ajustar os dados de impedância.....	42
Figura 5.1. Termograma de DSC das benzoxazinas, antes da cura, preparadas com a amina furfurilamina (Bz-C/F) e etilenodiamina (Bz-C/E).....	45
Figura 5.2. Estrutura química das aminas etilenodiamina e furfurilamina.	45
Figura 5.3. Termograna de TGA das resinas benzoxazinas preparadas com a amina: (a) etilenodiamina (Bz-C/E) e (b) furfurilamina (Bz-C/F).....	46
Figura 5.4. Diagrama de Nyquist dos revestimentos preparados com cardanol, para-formaldeído e amina (etilenodiamina ou furfurilamina) nos tempos de imersão em solução de NaCl 3,5 % (a) 0h; (b) 168h e (c) 384h.....	47
Figura 5.5. Diagrama de Nyquist dos revestimentos preparados com cardanol, para-formaldeído e amina (etilenodiamina – Bz-C/E e furfurilamina Bz-C/F) nos tempos de imersão em solução NaCl 3,5%; (a) 768h; (b)1248h; (c)1584h.	48
Figura 5.6. Imagens de MO das superfícies dos revestimentos: (a) Bz-C/E, antes da imersão em solução de NaCl, (b) Bz-C/E, após 1584h de imersão em solução de NaCl (c) Bz-C/F, antes da imersão em solução de NaCl, (d) Bz-C/F, após 1584h de imersão em solução de NaCl.....	49
Figura 5.7. Características de Bz-P: (a) forma da resina, (b)solubilidade em água e (c) aplicação em substrato de aço carbono.....	50
Figura 5.8. Espectro de FTIR de Bz-P compreendendo a faixa de número de onda (a) 4000 a 400 cm^{-1} , e (b) 1800 a 400 cm^{-1}	51
Figura 5.9. Termogramas da resina benzoxazina (Bz-P): (a) DSC e (b) TGA.	52

Figura 5.10. (a) Reação após alguns minutos; (b) reação após 1h; (c) reação após 2h30min e (d) reação após 3h30min.....	54
Figura 5.11. (a) Produto após a etapa de refluxo (sólido amarelo intenso muito rígido); (b) e (c) Produto após a etapa de vácuo a 120°C. (Sólido amarelado “esfarelado”).	54
Figura 5.12. Espectro de FTIR das amostras Bz-PD1, Bz-PD2 e Bz-PD3.....	55
Figura 5.13. Termograma de DSC da resina benzoxazina a base de Piced nos três tempos de reação: Bz-PD1 corresponde a 1 hora de reação, Bz-PD2 corresponde a 2 horas e 30 minutos de reação e Bz-PD3 corresponde a 3 horas e 30 minutos.....	56
Figura 5.14. Compósitos de resina benzoxazina com diferentes quantidades de PANi.cardanol após a cura. (a) Bz-C/PC-1%, (b) Bz-C/PC-3%, (c) Bz-C/PC-5%.	57
Figura 5.15. Micrografias de TEM da amostra Bz-C/PC-3%: (a), (b) e (C) Amostra somente com a agitação; (d), (e) e (f) Amostra com a agitação e ultrassom de ponteira.....	58
Figura 5.16. Termograma de DSC dos compósitos de resina benzoxazina dopada com cardanol e polianilina dopada com cardanol.....	59
Figura 5.17. Termogramas de TGA e DTGA dos compósitos de resina benzoxazina dopada com cardanol e polianilina dopada com cardanol.....	60
Figura 5.18. Diagrama de Nyquist dos compósitos: (a) Bz-C/PC-1%, (b) Bz-C/PC-3% e (c) Bz-C/PC-5%.....	62
Figura 5.19. Diagrama de Nyquist dos revestimentos preparados com cardanol, para- formaldeído e furfurilamina com a adição de PANi.cardanol no tempo de imersão de 600h em NaCl 3,5%.....	63
Figura 5.20. Imagens de vista superior das análises de microscopia óptica antes e depois de 600h em imersão de NaCl 3,5% dos revestimentos: (a) Bz-C/PC-1% antes, (b) Bz-C/PC-1% depois, (c) Bz-C/PC-3% antes, (d) Bz-C/PC-3% depois, (e) Bz-C/PC-5% antes, (f) Bz-C/PC-5% depois.	64
Figura 5.21. Compósitos de resina benzoxazina com diferentes quantidades de PANi.cardanol após o ensaio de adesão: (a) Bz-C/PC-1%, (b) Bz-C/PC-3% e (c) Bz-C/PC-5%.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Lista de reagentes e solventes utilizados neste trabalho.	32
Tabela 4.2. Resina benzoxazina preparada com cardanol e diferentes aminas.:	34
Tabela 4.3. Formulação dos compósitos de resina benzoxazina preparada com cardanol e polianilina dopada com cardanol.	40
Tabela 4.4. Tabela geral com todas as formulações das resinas benzoxazinas a base de fenol natural preparadas.....	40
Tabela 5.1. Dados relacionados as propriedades dos compósitos, obtidos a partir das curvas de TGA.....	61
Tabela 5.2. Valores de força de adesão dos revestimentos preparados.....	65

LISTA DE SÍMBOLOS

APS	Persulfato de amônio
CCD	Cromatografia em camada delgada
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FeCl ₃	Cloreto férrico
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
LCC	Líquido da casca da castanha do caju
LOI	Limiting oxidation index
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
MO	Morfologia óptica
PAni	Polianilina
PAni.cardanol	Polianilina dopada com cardanol
RMN ¹ H	Ressonância magnética nuclear do próton
TGA	Análise Termogravimétrica
T _{máx}	Temperatura de taxa máxima de perda de massa
T _{onset}	Temperatura no início da perda de massa
T _g	Temperatura de transição vítrea
UV-vis	Espectroscopia de absorção no ultravioleta e no visível

RESUMO

WEBER DIAS, LUCAS. **Resina benzoxazina e compósitos preparados a partir de fenóis provenientes de fontes renováveis**. Porto Alegre. 2022. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

As resinas benzoxazinas pertencem a uma classe de resinas fenólicas que tem apresentado um crescente interesse na área dos termorrígidos para aplicação em materiais de elevado desempenho. Elas apresentam excelentes propriedades térmicas e mecânicas, facilidade de síntese e, principalmente flexibilidade no *design* molecular, o qual permite adaptar ou obter propriedades específicas. Muita atenção por parte da academia e indústria tem sido dada a síntese de benzoxazinas baseadas em compostos orgânicos provenientes de fontes renováveis. Assim, essa tese tem como objetivos a síntese de dois monômeros de benzoxazina baseados em fenóis de origem natural, o cardanol, derivado da indústria do caju e o piceid, proveniente de resíduos sólidos da indústria vinícola. Ainda, foi investigada a influência da adição da polianilina dopada com cardanol (PC) como carga nas propriedades das resinas benzoxazinas. Os materiais poliméricos foram caracterizados por FTIR, TEM, TGA, DSC, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Microscopia Óptica. A partir dos resultados, foi constatado que o cardanol e o piceid foram eficientes como componentes fenólicos para a preparação de resinas benzoxazinas, e que a resina benzoxazina preparada com a furfurilamina apresentou maior estabilidade térmica e menor taxa de corrosão quando comparada com a etilenodiamina. Os compósitos apresentam temperaturas características de cura térmica por abertura do anel oxazina e a adição de 3% m/m promoveu a redução da temperatura máxima de cura em relação ao compósito preparado com 1% de PC. Os compósitos apresentaram resultados anticorrosivos inferiores aos encontrados para resina pura. Quando os compósitos foram comparados entre si, o Bz-C/PC-1% é o que apresentou os melhores resultados anticorrosivos.

Palavras-Chaves: Resina benzoxaxina, cardanol, piceid, polianilina.

ABSTRACT

WEBER DIAS, LUCAS. **Benzoxazine resin and composites prepared from phenols from renewable sources.** Porto Alegre. 2022. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Benzoxazine resins belong to a class of phenolic resins that has shown growing interest in the field of thermosets for application in high-performance materials. They have excellent thermal and mechanical properties, ease of synthesis and, above all, flexibility in molecular design, which allows adapting or requiring specific properties. Much attention from academia and industry has been given to synthetic benzoxazines based on natural origin compounds, such as, cardanol, derived from the cashew industry, and piceid, from solid waste from the wine industry. Furthermore, the influence of the addition of PANi doped with cardanol (PC) as filler on the properties of benzoxazine resins was investigated. The polymeric materials were characterized by FTIR, TEM, TGA, DSC, electrochemical impedance spectroscopy and optical microscopy. From the results, it was found that cardanol and piceid were efficient as phenolic components for the preparation of benzoxazine resins, and that the benzoxazine resin prepared with furfurylamine presents greater thermal stability and lower corrosion rate when compared to ethylenediamine. The composites have temperatures typical of thermal curing by oxazine ring opening and the addition of 3% m/m promotes a reduction in the maximum curing temperature compared to the composite prepared with 1% PC. The composites result in corrosion are inferior to those found for pure resin. When the composites are compared with each other, the Bz-C/PC-1% is the one that presented the best anticorrosive results.

Keywords: Benzoxazin resin, cardanol, piceid and polyaniline.

1. INTRODUÇÃO

A sustentabilidade, principalmente ambiental, do desenvolvimento de monômeros, solventes e sínteses se tornou uma prioridade na área de inovações tecnológicas, engenharia de materiais e química. A produção desses materiais, que seguem os princípios da química verde, atinge beneficentemente os vários pilares da sustentabilidade (economia, sociedade e ambiente) (Espino et al., 2016). Existe um interesse crescente na substituição de substâncias à base de fósseis por matérias primas provenientes de fontes renováveis (Yan et al., 2016; Shukla et al., 2016). Frente a todos esses fatores, propõem-se nesse trabalho o uso de fenóis de origem natural nas sínteses de resinas benzoxazinas.

As benzoxazinas correspondem a uma classe de resinas termorrígidas promissoras para diversas aplicações, pois elas combinam as vantagens das resinas epóxi e fenólica tradicionais (Zhang et al., 2017a). Elas são constituídas quimicamente por anéis de oxazina (anel heterocíclico de seis membros com um átomo de oxigênio e um átomo de nitrogênio) ligados a anéis aromáticos benzênicos. Uma importante característica dessas resinas é a facilidade e versatilidade da síntese que ocorre por meio de uma reação de condensação de três compostos: fenol, amina e formaldeído, que originam um monômero de benzoxazina (Ghosh et al., 2007).

As vantagens apresentadas pelas resinas benzoxazinas em relação as resinas epóxi e fenólicas tradicionais são: processo de cura térmico sem a necessidade de um endurecedor ou catalisador, baixo (quase próximo a zero) grau de encolhimento após a cura, elevada temperatura de transição vítrea, baixa absorção de água, baixo coeficiente de expansão térmica e baixas propriedades dielétricas (Yue et al., 2017; Dumas et al., 2016b). Essas características e o baixo índice de inflamabilidade fazem da resina benzoxazina uma alternativa ao uso de resinas tradicionais, e encontram diversas aplicações, tais como isolantes em componentes microeletrônicos e estruturas internas aeroespaciais e navais (Caló 2007; Agag et al., 2013; Ambrozic, Sebenik, Krajnc, 2015).

As propriedades das resinas benzoxazinas ainda podem ser adaptadas para diferentes aplicações devido a sua característica de flexibilidade de *design* de molécula. Uma variedade de arranjos moleculares pode ser obtida pela simples substituição de diferentes grupos funcionais na amina primária ou no fenol (Dumas et al., 2016a; Sharma et al., 2016). Portanto, o número de novos monômeros sintetizados cresce constantemente.

Tem sido dada uma particular atenção ao desenvolvimento de resinas obtidas a partir de fontes naturais e renováveis, trocando aminas e fenóis comerciais por produtos naturais sem perder as propriedades dos materiais (Dumas et al., 2016a). Nesse sentido, têm sido sintetizadas várias resinas baseadas em compostos obtidos de fontes naturais, tais como ácido difenólico, cardanol, guaiacol, vanilina, eugenol, resucinol, furfurilamina e estearilamina (Lligadas et al., 2014).

Dentre as resinas benzoxazinas sintetizadas que têm sido relatadas na literatura, poucas são as que são solúveis em água (Dumas et al., 2016a). Este pode ser justificado, considerando que as resinas benzoxazinas são materiais hidrofóbicos e os pesquisadores buscam um material que apresente baixa absorção de água em condições úmidas para manter uma temperatura de transição vítrea (T_g) elevada (Dumas et al., 2016a). Os trabalhos encontrados na literatura relatam o uso de aminas secundárias (Sawaryn et al., 2010; Agag et al., 2010; Alhwaige et al., 2013) na estrutura da benzoxazina ou por meio de uma metilação de aminas terciárias (Sawaryn et al., 2011). Mais recentemente Dumas e colaboradores (2016a) reportaram a síntese de resina benzoxazina solúvel em água usando um fenol de origem natural altamente hidrofílico: o arbutin. A resina foi preparada a partir do arbutin por meio de uma síntese sem solvente, usando a furfurilamina e paraformaldeído. Os autores atribuem a solubilidade da resina benzoxazina a grande quantidade de grupos hidroxilas presentes na estrutura do arbutin. O processo de polimerização térmica da resina benzoxazina baseada no arbutin ocorreu por uma típica reação de abertura de anel. Além disso, ligações cruzadas adicionais ocorreram devido ao grupo furano, que também contribuiu para a formação da rede. A resina benzoxazina apresentou uma T_g próxima a 190°C que foi eficiente como revestimentos de substratos, como por exemplo, vidro e alumínio,

usando um meio aquoso. Após a cura, o revestimento com a polibenzoxazina torna-se insolúvel em água, tornando-se um excelente candidato para preparação de revestimentos anticorrosão, tintas e adesivos.

O Rio Grande do Sul é o maior produtor de uva no Brasil. Os resíduos dos processos industriais de vinícolas representam em torno de 20,6% da produção. Nesses resíduos estão presentes compostos químicos ricos em fenóis, dentre os quais estão o resveratrol e o piceid (da Rosa, 2014; Surguladze e Bezhuashvili, 2017). Neste trabalho, foram preparadas resinas benzoxazinas solúveis em água usando como fenol, o piceid (resveratrol 3-beta-mono-D-glucoside). O piceid é um composto fenólico precursor do resveratrol, sendo encontrado em grandes quantidades no suco de uva e no vinho. Ele caracteriza-se estruturalmente por um carboidrato com diversos grupos hidroxilas. Uma série de estudos sugerem que o piceid apresenta bioatividade compatível a do resveratrol, apresentando efeitos anticancerígenos, anti-inflamatórios, atividade antioxidante, cardioprotetor e inibição de agregação de plaquetas (Huang et al., 2017; Surguladze e Bezhuashvili, 2017).

As resinas benzoxazinas possuem algumas desvantagens como elevada temperatura de cura (acima de 250°C) e baixa densidade de reticulação das cadeias poliméricas (Dumas et al., Zúñiga et al., 2014). A incorporação de grupos aminas da polianilina na matriz polimérica baseada em benzoxazina pode ser uma estratégia para resolver estas limitações da resina. Nosso grupo de pesquisa estudou a incorporação de polianilina dopada com cardanol (PAni.cardanol) e PAni dopada com HCl em benzoxazinas comerciais para aplicação como revestimentos (Gonçalves et al., 2021). A presença do grupo alifático e da hidroxila do cardanol, assim como os grupos amina da PAni, podem aumentar a barreira à corrosão de um revestimento de benzoxazina. Os revestimentos de benzoxazina preenchidos com PAni apresentaram melhor desempenho anticorrosão e resistência de adesão em substrato de aço carbono quando comparados com benzoxazina pura e PAni dopado com 3% em peso de cardanol apresenta os melhores desempenhos.

Neste trabalho sintetizamos a resina benzoxazina a partir de dois fenóis naturais provenientes de fonte renovável, o cardanol e piceid, para aplicação como

revestimentos. Com o intuito de melhorar as propriedades das resinas benzoxazinas a base de fenóis naturais, foram adicionados diferentes percentuais de carga, PAni dopada com cardanol (1, 3, 5% m/m). Este trabalho visa realizar a comparação das resinas benzoxazinas de base natural com adição de PAni dopada com cardanol, com o estudo citado anteriormente do trabalho realizado pelo grupo.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desse projeto reside no desenvolvimento de resinas benzoxazinas e compósitos destas baseados em fenóis naturais provenientes de fontes renováveis, visando o desenvolvimento de novos materiais para a aplicação em proteção de superfícies.

2.1. Objetivos Específicos

- Preparar resina benzoxazina proveniente de fenóis naturais, cardanol e piceid;
- Preparar resina benzoxazina solúvel em água a partir de um fenol natural proveniente de fonte renovável;
- Avaliar a eficiência da resina benzoxazina como revestimento anticorrosão antes e depois da cura térmica;
- Preparar compósitos de resina benzoxazina com diferentes quantidades de PANi dopada com cardanol;
- Caracterizar os compósitos preparados em relação às propriedades antichama, anticorrosivas, térmicas e mecânicas;
- Avaliar a eficiência anticorrosivas, térmicas e mecânicas dos compósitos antes e depois da cura térmica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Resinas Benzoxazina

As benzoxazinas correspondem a uma classe de resinas termorrígidas de recente interesse, pois combinam as vantagens das resinas epóxi e fenólicas tradicionais (Zhang et al., 2017). As resinas benzoxazinas são constituídas quimicamente por anéis de oxazina (anel heterocíclico de seis membros com um átomo de oxigênio e um átomo de nitrogênio) ligados a anéis aromáticos benzênicos. Uma importante característica dessas resinas é a facilidade e versatilidade da síntese que ocorre através de uma reação de condensação de Mannich, em uma única etapa, a partir da combinação de três compostos: fenol, amina e formaldeído (Xu et al., 2017), Figura 3.1.

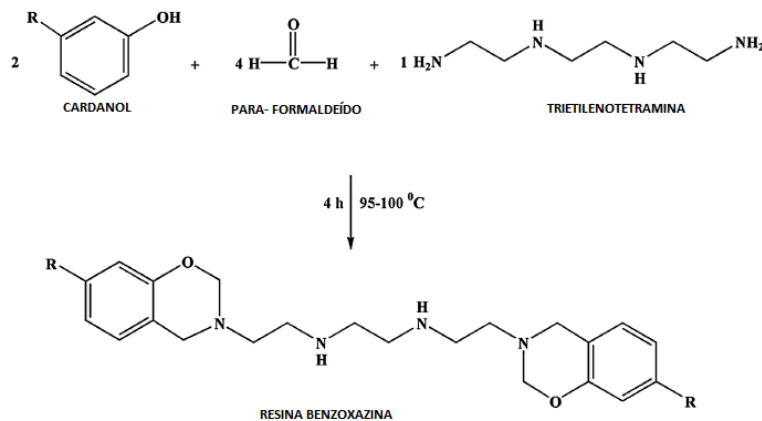


Figura 3.1. Representação esquemática da síntese de uma resina benzoxazina a partir da reação de condensação entre fenol, amina e formaldeído. (Patil et al., 2017).

As resinas benzoxazinas apresentam as seguintes vantagens em relação às resinas epóxi e fenólicas tradicionais: processo de cura térmico sem a necessidade de um endurecedor ou catalisador, baixo (quase próximo de zero) grau de encolhimento após a cura, elevada temperatura de transição vítrea (T_g), baixa absorção de água, baixo coeficiente de expansão térmica e baixas propriedades dielétricas (Yue et al., 2017; Dumas et al., 2016a). Essas características e o baixo índice de inflamabilidade fazem da resina benzoxazina uma alternativa ao uso de resinas tradicionais, e encontram diversas aplicações, tais como em isolantes

componentes microeletrônicos e estruturas internas aeroespacial e navais (Caló et al., 2007; Agag et al., 2013; Ambrozic Sebenik; Krajnc et al., 2015).

As propriedades das resinas benzoxazinas ainda podem ser adaptadas para diferentes aplicações devido a sua característica de flexibilidade de *design* de molécula. Uma variedade de arranjos moleculares pode ser obtida pela simples substituição de diferentes grupos funcionais na amina ou no fenol (Dumas et al., 2016a; Sharma et al., 2016). Portanto o número de novos monômeros sintetizados cresce constantemente.

As benzoxazinas polimerizam quando submetidas a altas temperaturas, através de uma reação catiônica de abertura do anel oxazina, formando as polibenzoxazinas, uma classe de polímeros que vem ganhando destaque, com a aplicação principalmente nos setores automotivos, aeroespacial e de eletrônicos, em virtude de suas excelentes propriedades químicas e mecânicas (Martos et al., 2018).

De acordo com o mecanismo de polimerização, proposto por Wang e Ishida (2000) podem ser formados dois tipos de estruturas de polibenzoxazinas (Figura 3. 2). A primeira, do tipo fenólica, é formada quando a adição dos monômeros ocorre na posição *orto* do anel aromático. Se a inserção ocorrer ao átomo de oxigênio do anel oxazínico, serão formadas unidades repetidas do tipo fenóxi. Esta última, no entanto, tende a rearranjar nas condições de altas temperaturas para formar uma estrutura fenólica que é termodinamicamente mais estável (Liu et al., 2011).

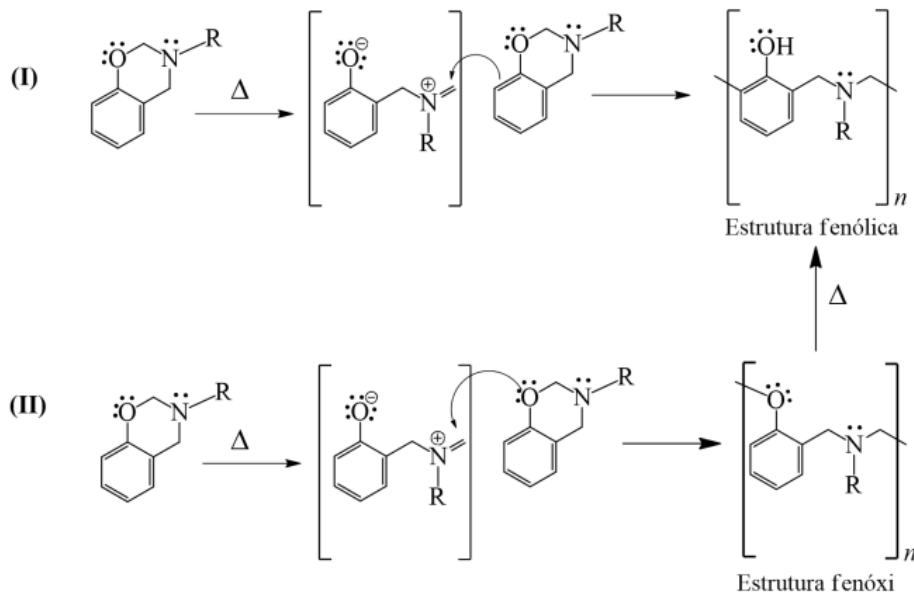


Figura 3.2. Mecanismo de polimerização catiônica de abertura do anel benzoxazina. (Adaptado de Wang e Ishida., 2000).

A estabilidade do anel oxazina exige que sejam utilizadas altas temperaturas (em torno de 200°C) para que sejam formadas as polibenzoxazinas. Como desvantagem, essas condições podem acarretar algum tipo de degradação do produto final. Nesse sentido, o uso de catalisadores para reduzir as temperaturas de polimerização tem sido cada vez mais frequente e desejável para aplicações industriais (Ozaltin et al., 2018).

Tem sido dada uma particular atenção ao desenvolvimento de resinas obtidas a partir de fontes naturais e renováveis, trocando aminas e fenóis comerciais por produtos naturais sem perder as propriedades dos materiais. Nesse sentido, têm sido sintetizadas várias resinas baseadas em compostos obtidos de fontes naturais, tais como: ácido difenólico, cardanol, guaiacol, vanilina, eugenol, resoucinol, furfurilamina e stearylamina (Lligadas et al., 2014).

3.1.1. Resinas benzoxazinas a partir de fenóis naturais

A diversidade de características estruturais e funções exclusivas tornam os materiais renováveis naturais candidatos potenciais para resinas benzoxazinas de alto desempenho. Abundância, baixo preço, resíduos de base biológica disponíveis com múltiplas abordagens são a força motriz de futuras aplicações (Lyu et al., 2019).

Benzoxazinas ecológicas podem ser sintetizadas a partir de alguns fenóis extraídos de folha, raiz ou semente de plantas. As substâncias fenólicas são amplamente distribuídas no reino vegetal (John et al., 2019). Arbutin (Pop et al., 2009; Dumas et al., 2016), chavicol (Dumas et al., 2016), pirogalo (Lin et al., 2018), timol (Celebioglu et al., 2018; Dogan et al., 2018), vanilina (Van et al., 2014; Sini et al., 2014), para citar alguns, que são extraídos de plantas, foram combinados com um grande conjunto de aminas e as propriedades de benzoxazinas derivadas foram avaliadas. A abundância e o isolamento de fenóis derivados de plantas têm sido considerados uma abordagem viável e potencialmente econômica para reduzir o impacto ambiental da benzoxazina (Lyu et al., 2019; Lligadas et al., 2014).

Entre os fenóis naturais que tem sido estudado podemos destacar o cardanol. O cardanol é obtido a partir do líquido da casca do caju (LCCC), um abundante subproduto da indústria do caju, matéria prima de baixo custo obtida a partir de fonte renovável.

O cardanol consiste em uma mistura de 3-n-pentadecilfenol que diferem entre si pela posição das ligações duplas, Figura 3.3. O cardanol apresenta estabilidade térmica em altas temperaturas, caráter anfifílico e lipídico, e permite a funcionalização da molécula, Figura 3.4., (Lochab et al., 2014; Voirin et al., 2014). A funcionalização da molécula do cardanol faz com que ele seja amplamente explorado pela academia e pela indústria. Ele apresenta uma série de propriedades atraentes, como boa processabilidade, elevada solubilidade em apolares e em solventes orgânicos, além de baixa volatilização e ponto de ebulição mais alto que os outros compostos fenólicos. Assim vem sendo aplicado como surfactante, plastificante, revestimentos antibactericida, adesivos, entre outros. Além disso, ele é habitualmente empregado nas sínteses de polímeros devido ao fato dele ser

considerado sustentável, biodegradável, ter baixo custo e ser um recurso natural amplamente disponível (Bloise et al., 2014; Balachandran et al., 2013; Gonçalves et al., 2016).

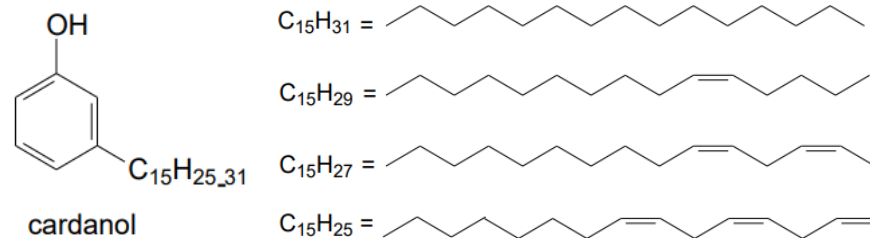


Figura 3.3. Estrutura da molécula de cardanol (adaptada de Gandhi., 2012).

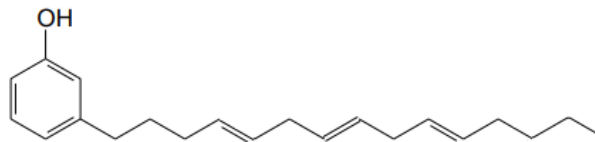


Figura 3.4. Sítios reacionais da molécula do cardanol (adaptada de Mazzetto e Lomonaco., 2009).

Rao e Palanisamy (2013) estudaram a conversão do monômero cardanol em resinas termofixas: epóxi e benzoxazinas. Cardanol foi epoxidado a partir da reação do cardanol com ácido acético glacial e peróxido de hidrogênio. Resina benzoxazina/cardanol foi obtida a partir da reação do cardanol com amina e formaldeído. As duas resinas foram misturadas em diversas concentrações, a fim de serem investigados os seus potenciais de agentes de cura. concluíram que resinas epóxi/cardanol apresentam função fenólica livre que atua como acelerador de cura para a reação de abertura de anel da benzoxazina.

Aggarwal et al., (2007) avaliaram as propriedades anticorrosivas de tintas epóxi à base de cardanol. A resina epóxi/cardanol foi apresentada a partir da reação epicloridrina, bisfenol A e cardanol. A tinta formulada com a resina em questão exibiu propriedades mecânicas e anticorrosivas superiores as tintas epóxi convencionais. Essas propriedades indicaram que tintas à base dessas resinas derivadas de cardanol seriam mais duráveis do que as comerciais.

O cardanol tem sido empregado na síntese de resinas benzoxazinas por apresentar grupo fenólico OH⁻ reativo, posições *orto* e *para* livres, e longa cadeia alifática na posição *meta* que promovem baixa viscosidade do produto final, Figura 3.3. O monômero de benzoxazina é obtido via reação de Mannich do cardanol, com amina e formaldeído. A baixa viscosidade do cardanol facilita a reação sem solvente e os monômeros benzoxazina foram sintetizados através de rota em que o subproduto da reação é água (Calò et al., 2007).

Na literatura encontramos inúmeros de resinas que utilizam o cardanol como componente fenólico, porém, até o momento, não encontramos trabalhos com o uso do cardanol não funcionalizado, tendo isso em vista, neste trabalho foi realizada uma síntese sem solvente utilizando o cardanol como fenol, furfurilamina e para-formaldeído.

Apesar dos inúmeros trabalhos encontrados na literatura sobre benzoxazinas ecológicas, poucos apresentam a preparação de resinas benzoxazinas solúveis em água (Dumas et al., 2016a). Este fato pode ser justificado, considerando que as resinas benzoxazinas são materiais hidrofóbicos e os pesquisadores buscam um material que apresente baixa absorção de água em condições úmidas para manter uma temperatura de transição vítrea (T_g) elevada (Dumas et al., 2016a). Os trabalhos encontrados na literatura relatam o uso de aminas secundárias (Sawaryn et al., 2010; Agag et al., 2010; Alhwaige et al., 2013) na estrutura da benzoxazina ou por meio da metilação de aminas terciárias (Sawaryn et al., 2011). Mais recentemente, Dumas e colaboradores (2016a) reportaram a síntese de resina benzoxazina solúvel em água usando um fenol de origem natural altamente hidrofílico, o arbutin. A resina foi preparada a partir do arbutin, por meio de uma síntese sem solvente, usando a furfurilamina e para-formaldeído. Figura 3.5. Os autores atribuem a solubilidade da resina benzoxazina a grande quantidade de grupos hidroxilas presentes na estrutura do arbutin.

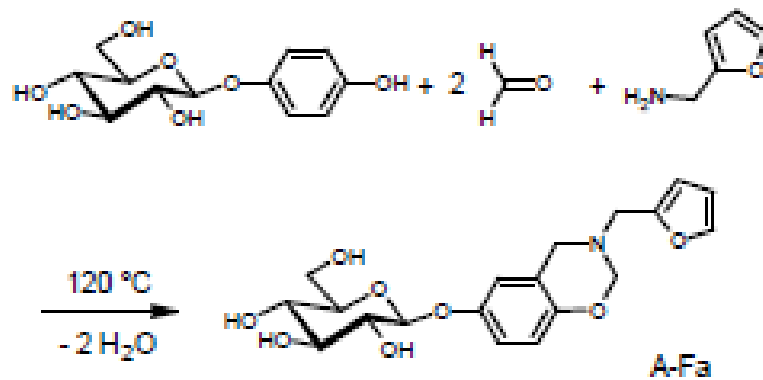


Figura 3.5. Síntese de resina benzoxazina a partir de fenol natural, arbutin (Dumas et al., 2016a).

O processo de polimerização térmica da resina benzoxazina baseado no arbutin ocorreu por uma típica relação de abertura do anel. Além disso, reticulações adicionais ocorreram devido ao grupo furano, que também contribuiu para a formação da rede. A Figura 3.6 apresenta um esquema desse provável mecanismo de polimerização térmica proposto pelos autores. A resina benzoxazina apresentou uma Tg próxima a 190°C que foi eficiente como revestimento de substrato, por exemplo, vidro e alumínio, usando um meio aquoso. Após a reticulação, o revestimento com a polibenzoxazina torna-se insolúvel em água, tornando-se um excelente candidato para preparação de revestimentos anticorrosão, tintas e adesivos.

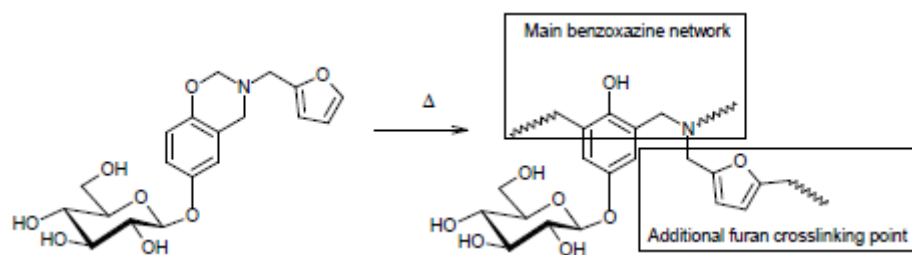


Figura 3.6. Proposta de mecanismo para a polimerização da benzoxazina baseada no arbutin (Dumas et al., 2016a).

No presente projeto pretende-se preparar resina benzoxazina solúvel em água usando um fenol de origem natural, o piceid (resveratrol 3-beta-mono-D-glucoside). O piceid é um composto fenólico precursor do resveratrol, sendo encontrado em grandes quantidades no suco de uva. Ele caracteriza-se estruturalmente por um carboidrato ligado a diversos grupos hidroxilas, Figura 3.7.

Uma série de estudos sugere que o piceid apresenta bioatividade comparável a do resveratrol, apresentando efeitos anticancerígenos, anti-inflamatórios, atividade antioxidante, cardioprotetor e inibição da agregação de plaquetas (Huang et al., 2017; Surguladze, Bezhuashvili et al., 2017).

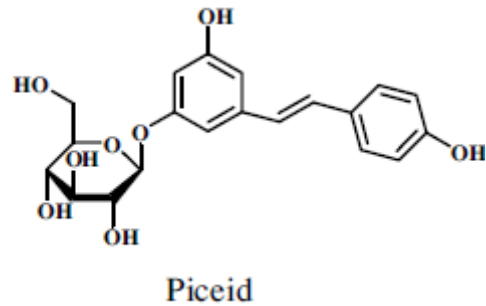


Figura 3.7. Estrutura do piceid (Li et al., 2016).

Apesar das diversas vantagens citadas, as resinas benzoxazinas puras apresentam algumas limitações tais como: elevada temperatura de cura e baixa densidade de reticulação. Esse fator de limitação justifica as investidas estratégicas para melhorar as propriedades do material a partir do desenvolvimento de compósitos utilizando a resina benzoxazina como matriz.

3.2. Polianilina

A polianilina é um dos polímeros condutores mais estudados por ser facilmente sintetizada e dopada. O seu monômero (anilina) é amplamente disponível e vendido por ter um baixo custo. Além disso, o polímero final tem grande estabilidade quando exposto a condições ambiente e excelentes propriedades elétricas (Lai et al., 2016).

Entretanto a PAni é conhecida por sua baixa processabilidade e por ser um polímero insolúvel como a maioria dos polímeros convencionais (Sinha et al., 2009).

A estrutura química da PAni representada na figura 3.8 é composta por dois tipos de unidades: benzenóide (unidade reduzida) e quinóide (unidade oxidada). A presença dessas unidades confere flexibilidade química à cadeia que leva a existência de diferentes estados de oxidação do polímero (Albuquerque et al., 2000).

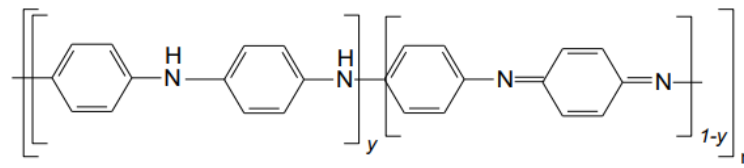


Figura 3.8. Estrutura química da polianilina (adaptada de Baint et al., 2014).

A polianilina pode apresentar três estruturas básicas, que dependem de seu estado de oxidação: Leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina. A leucoesmealdina é forma totalmente reduzida da PAni ($y=1$), composta apenas por nitrogênios amina (benzenides), ela possui coloração amarelada e é eletricamente isolante. A esmeraldina é a forma intermediária ($y=0,5$) desse polímero, possui coloração azul (desprotonada) ou verde (protonada). Quando dopada, apresenta maiores valores de condutividade elétrica, sendo assim a forma mais utilizada entre as três estruturas. O estado totalmente oxidado ($y=0$), isolante, com ligações imina (quinóides), de coloração violeta, representa a pernigranilina (Albuquerque et al., 2000; MacDiarmid et al., 1987; Gospodinova et al., 1998).

3.3. Compósitos

Os compósitos consistem em materiais multifásicos, cujas fases constituintes apresentem identidade química e formas diferentes que se conservam distintas após o processamento. Os polímeros são excelentes matrizes poliméricas para cargas, devido a sua facilidade no processamento e proteção da degradação física e química das mesmas (Hussain et al., 2006). A matriz polimérica confere a estrutura ao compósito, enquanto a carga atua transferindo suas propriedades para o material. Os compósitos poliméricos apresentam elevado nível de desempenho por causa da incorporação das propriedades dos componentes (Mohammad et al., 2009; Hussain et al., 2006).

Buri et al., (2016) desenvolveram um compósito de resina benzoxazina e óxido de grafeno com o objetivo de produzir um material com maior tenacidade e rigidez do que a resina pura. Esse material foi produzido a partir da polimerização dos monômeros da benzoxazina na superfície do óxido de grafeno. Outro grupo de

pesquisadores (Cui e Kuo, 2013) melhorou as propriedades térmicas e mecânicas das resinas benzoxazinas a partir da incorporação de argila montmorilonita como carga. Devido às suas excelentes propriedades mecânicas, as resinas são amplamente utilizadas como matrizes poliméricas para fibras condutivas, tais como, polianilina (Oyharçabal et al., 2012).

Neste trabalho, destacamos o uso de PANi dopado com um fenol natural (cardanol) em resina benzoxazina para aplicações de revestimento de barreira em aço carbono. Em um trabalho anterior do nosso grupo, o cardanol atuou de forma eficiente como dopante primário durante a síntese de PANi, levando o material a apresentar comportamento semicondutor e aumentando a solubilidade do polímero em água (Gonçalves et al., 2016).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

A tabela 4 apresenta a listagem dos reagentes utilizados neste trabalho.

Tabela 4.1. Lista de reagentes e solventes utilizados neste trabalho.

Produto	Procedência	Grau de Pureza (%)	Método de Purificação
LCCC	Vernisu	-	-
Clorofórmio	Synth	99,80	-
Etilenodiamina	Sigma-Aldrich	99,00	-
Furfurilamina	Sigma-Aldrich	99,00	-
Piceid	Sigma-Aldrich	95,00	-
Para-formaldeído	Sigma-Aldrich	95,00	-
Anilina	Sigma-Aldrich	99,50	Destilação sob vácuo.
Persulfato de amônio	Sigma-Aldrich	98,00	-
Cloreto férrico	Sigma-Aldrich	99,99	-

4.2. Obtenção do cardanol a partir do líquido da casca da castanha do caju

O cardanol foi obtido a partir do líquido da casca da castanha do caju (LCCC), por meio de cromatografia em coluna conforme metodologia desenvolvida pelo grupo (Gonçalves et al., 2016). O cardanol foi extraído utilizando, uma coluna cromatográfica com sílica gel 60 (70-230 mesh, Fluka) como fase estacionária, e uma mistura de clorofórmio e acetato de etila (95:5 v/v) como fase móvel. O solvente presente em cada fração foi recolhido com emprego de um rotavapor (Fisatom 802D) com o objetivo de ser reaproveitado nos demais ensaios, Figura 4.1.

As amostras obtidas foram analisadas por meio de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN¹H) em espectrômetro (Inova NMR spectrometer) com frequência de 300 MHz, em clorofórmio deuterado).

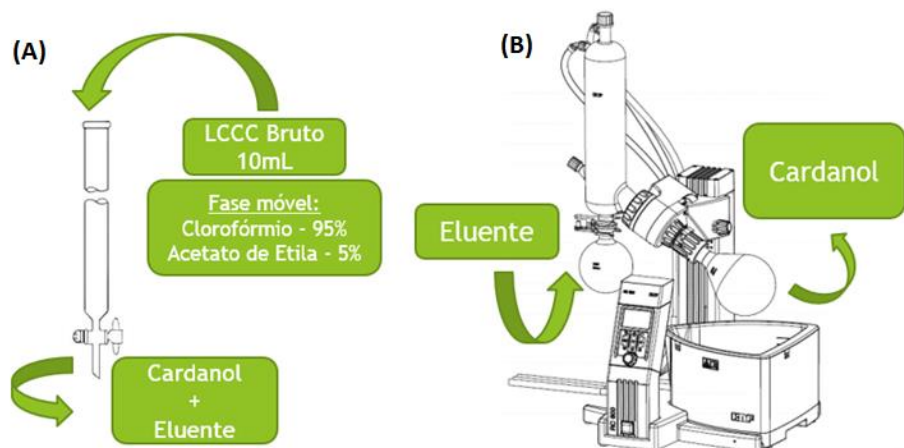


Figura 4.1. Esquema da (a) Extração do cardanol; (b) Sistema de rota-vapor.

4.3. Preparo das resinas benzoxazinas

4.3.1. Síntese da resina benzoxazina com cardanol

A resina benzoxazina a base de cardanol foi preparada a partir da metodologia adaptada de Rao e Palanisamy (2013). Em um béquer foi adicionado 0,1 mol do fenol, cardanol e em seguida colocado sob agitação mecânica (Figura 4.2 (a)). A temperatura da reação foi controlada com o auxílio de um termopar. Após a temperatura do fenol chegar a 120°C, foi adicionado para- formaldeído em excesso (0,2 mol), e o sistema foi fechado com papel alumínio por 5 min. A amina (etilenodiamina ou furfurilamina) foi adicionada gota a gota com o auxílio de uma pipeta Pasteur. A mistura foi mantida sobre agitação por 120 min. Com intuito de eliminar o excesso de solvente, o produto já filtrado foi levado a uma estufa a vácuo onde permaneceu por 15 min a 140°C (Figura 4.2 (b e c)). Transcorrido o tempo em questão, o produto foi submetido ao processo de cura. A Tabela 4.2 apresenta as abreviações usadas para designar cada uma das resinas preparadas.

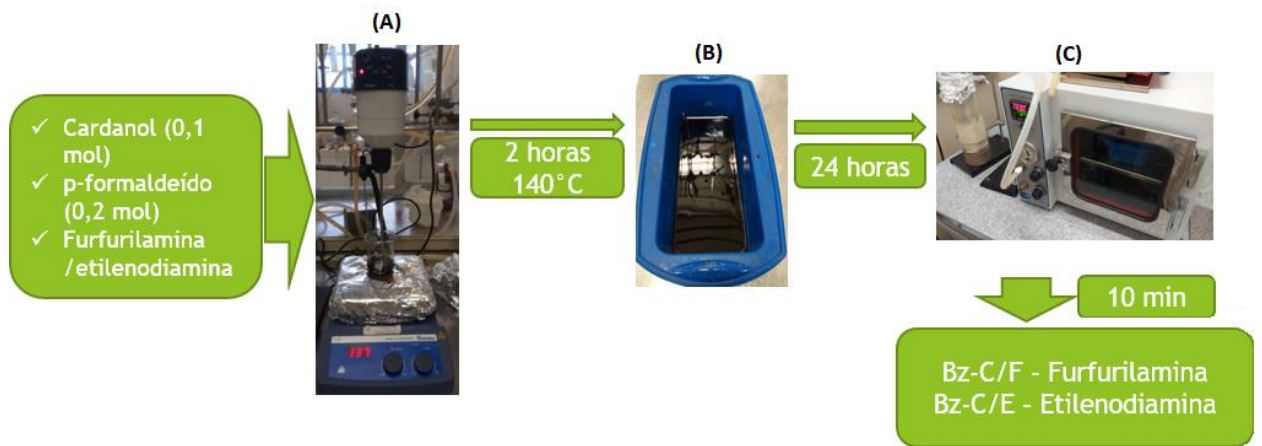


Figura 4.2. (a) Sistema de síntese da resina benzoxazina a base de cardanol; (b) Resina benzoxazina a base de cardanol; (c) Processo de eliminação do excesso do solvente.

Tabela 4.2. Resina benzoxazina preparada com cardanol e diferentes aminas.:

Amostra	Amina
Bz-C/F	Furfurilamina
Bz-C/E	Etilenodiamina

4.3.1.1. Tratamento térmico – Cura da resina.

A etapa de tratamento térmico, tem como objeto a cura da resina, ou seja, a polimerização dos monômeros que foram sintetizados. Esta etapa é importante para o desenvolvimento de outras análises, neste trabalho em questão as análises de espectroscopia de impedância eletroquímica, microscopia óptica e adesão.

A cura térmica da resina a base de cardanol foi realizada nas temperaturas de 150°C, 185°C e 200°C por 1h em cada uma das temperaturas (Rao et al., 2013). Na figura 4.3, podemos observar a resina após o tratamento térmico.

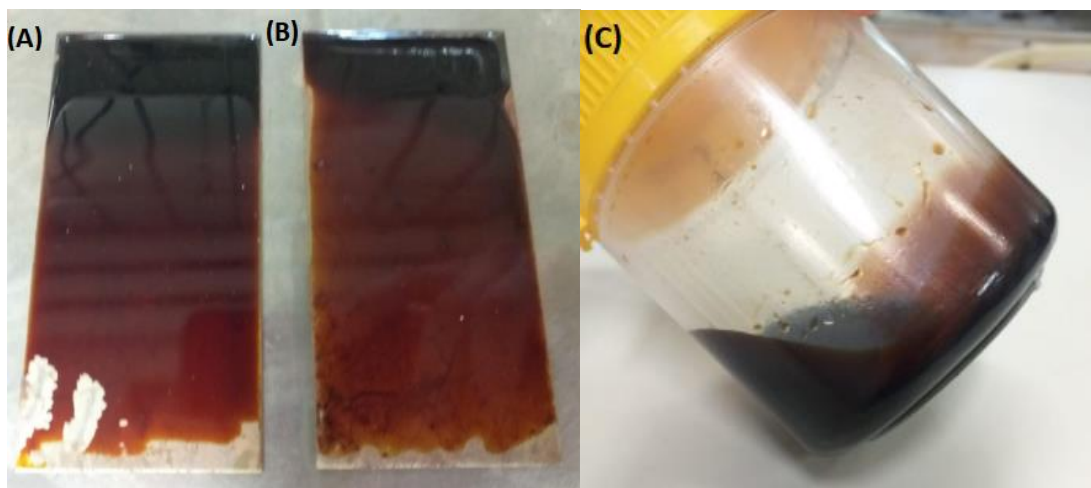


Figura 4.3 Resinas benzoxazinas antes e após o tratamento térmico: (a) Com etilenodiamina em sua formulação; (b) Com furfurilamina em sua formulação e (c) Resina a base de cardanol antes do tratamento térmico.

4.3.2. Síntese da resina benzoxazina com Piceid

A síntese de benzoxazina a base de piceid (Bz-P) foi adaptada de uma metodologia a relatada por Ishida (1996). O piceid (11,78 mmol) e para-formaldeído (51,61 mmol), foram adicionados em um béquer à temperatura ambiente e misturados com agitador mecânico. O béquer foi coberto com papel alumínio e imerso em um banho de óleo pré-aquecido a 120°C (Figura 4.4 (a)). Quando o piceid e o para-formaldeído formaram uma mistura homogênea, a furfurilamina (22,54 mmol), foi adicionada com o béquer parcialmente coberto. Após 10 min, a folha de alumínio foi removida para favorecer a evaporação da água formada. A mistura foi deixada reagir durante 25 min sob agitação contínua. O produto bruto da reação foi então dissolvido em etanol em refluxo (~75 mL), Figura 4.4 (b). Em seguida, a resina foi deixada precipitar após o resfriamento. O precipitado foi recolhido enquanto o filtrado foi parcialmente evaporado para permitir uma segunda precipitação da Bz-P solúvel residual. Ambos os precipitados foram recolhidos e lavados com etanol frio antes da secagem a 70°C.

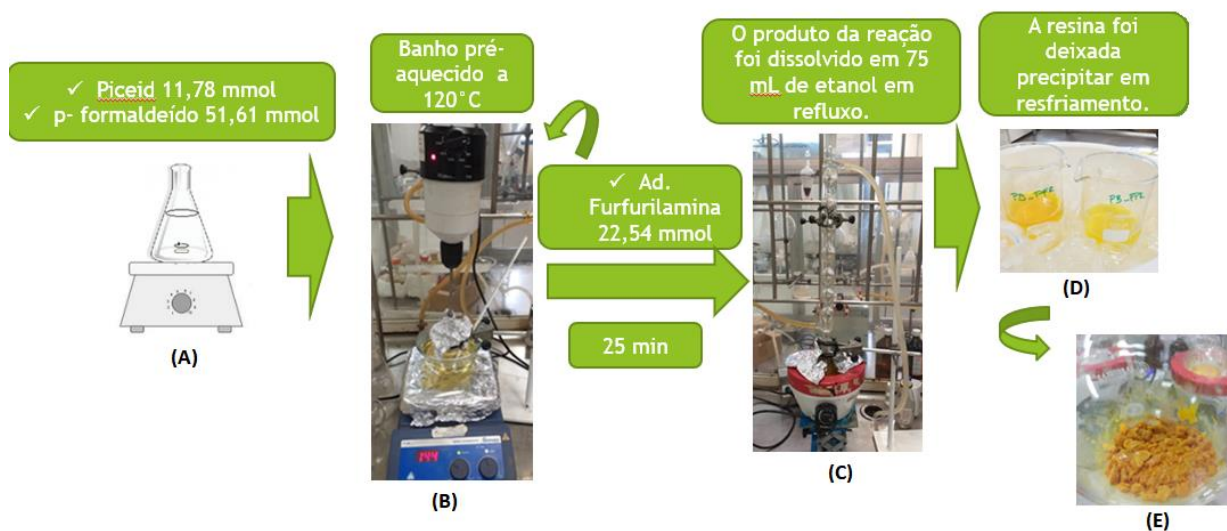


Figura 4.4. (a) Processo inicial de reação; (b) Sistema para a síntese da resina benzoxazina a base de Piceid (Bz-P); (c) Sistema de refluxo; (d) Precipitação por resfriamento; (e) Produto final (Bz-P).

4.3.3. Síntese da resina benzoxazina com Piceid em solvente.

A síntese do precursor da benzoxazina à base de piceid (Bz-PD) foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Bonnaud et al. (2019), ilustrado na Figura 4.5. Em um balão redondo de duas bocas, foram adicionados o piceid (13,55 mmol), furfurilamina (18,32 mmol) e para-formaldeído (83,25 mmol) e dissolvidos em 8 mL de 1,3- dioxano sobre refluxo a 120°C por três tempos de reação distintos: 1 hora, 2 horas 30 minutos e 3 horas 30 minutos. O processo da reação foi monitorado por cromatografia em camada delgada (sílica como fase estacionária e razão de 8:2 v/v de acetona/tolueno como eluente). Em seguida, o 1,3- dioxano e a água restante foram evaporados a vácuo a 120°C e um sólido amarelado foi caracterizado.

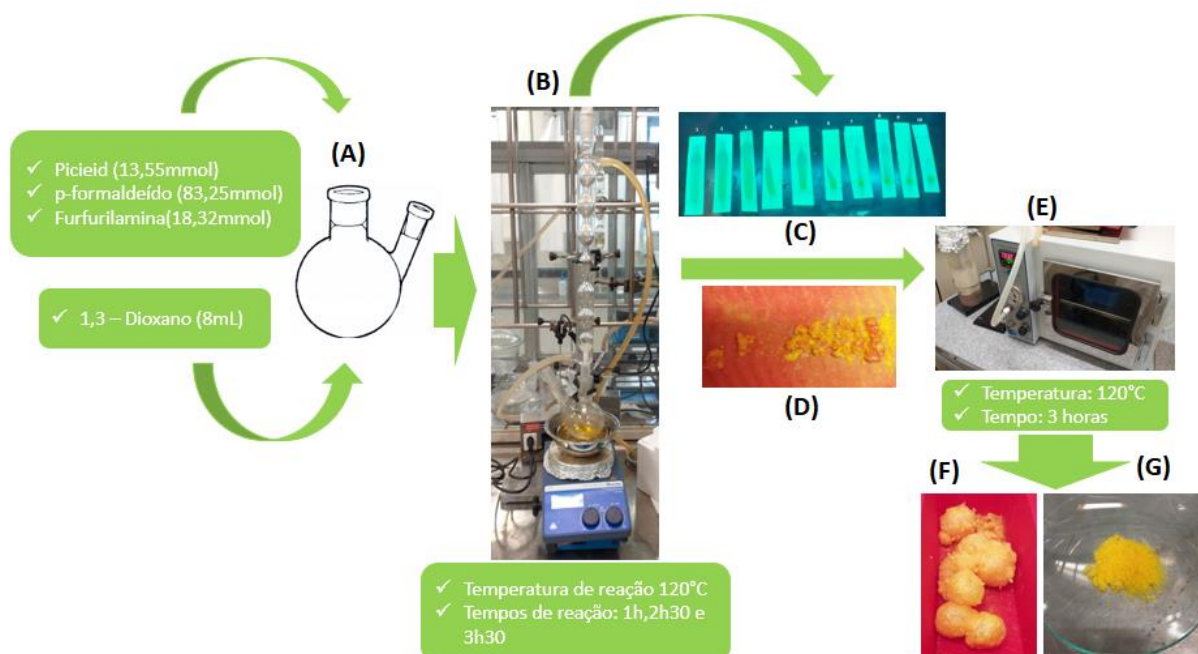


Figura 4.5. Síntese realizada em um sistema de refluxo. (a) Adição dos reagentes em um balão de fundo redondo; (b) sistema de refluxo; (c) Placas de cromatografia delgada; (d) Produto logo após etapa de refluxo; (e) Estufa a vácuo; (f) Produto final após etapa de secagem a vácuo e (g) Produto final após moagem.

4.4. Preparo da carga de Polianilina dopada com cardanol

4.4.1 PANi.cardanol

A PANi foi sintetizada a partir da polimerização por dispersão, de acordo com a metodologia desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa (Gonçalves et al., 2016). Num procedimento típico, o dopante, cardanol, (46,4 mmol) e a anilina (14,0 mmol), previamente destilada para retirar as impurezas do monômero, foram adicionados a 100 mL de água destilada. Então, a mistura de oxidantes persulfato de amônio (10,5 mmol) e cloreto férrico (6,9 mmol) foi adicionada à solução. A reação ocorreu à temperatura de 25°C com agitação magnética constante por 5 horas. O produto verde foi filtrado e lavado diversas vezes com água destilada, etanol e acetona para remover oligômeros e excesso de cardanol. Então, o produto (na forma de pó) foi seca a temperatura ambiente por 48 horas e estocado em dessecador. A razão

[dopante]:[anilina] foi fixada em 3,3. O cardanol, obtido por cromatografia em coluna (descrito no item 4.2) foi utilizado como dopante primário da PAni.

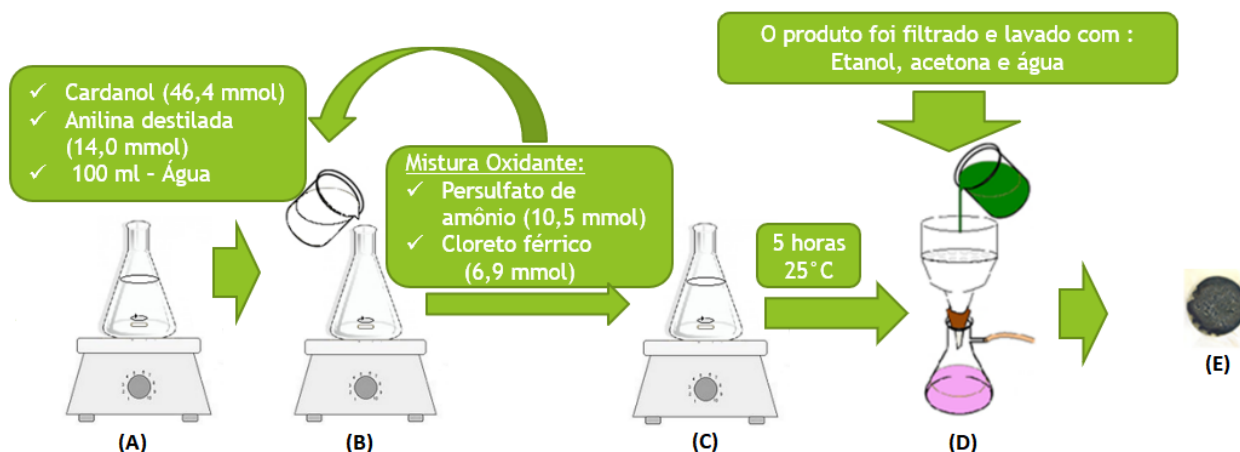


Figura 4.6. Esquema da reação de polimerização da anilina. Etapas: (a) Homogeneização dos reagentes; (b) Adição da mistura dos agentes oxidantes; (c) Etapa de polimerização; (d) Etapa de lavagem e (e) Produto final.

4.5. Preparação de compósitos de resina benzoxazina com diferentes quantidades de Pani.cardanol

Compósitos com diferentes percentuais de polianilina dopada com cardanol foram preparados a partir da reação entre o cardanol, o para-formaldeído e furfúrilamina, como descrito no item 4.3.1. A polianilina dopada com cardanol (PC) foi previamente dispersa em clorofórmio, com auxílio de ultrassom de ponteira, e então adicionada a síntese da resina benzoxazina depois da etapa de filtração da reação. Após a adição da polianilina dopada com cardanol a resina benzoxazina permaneceu em agitação por 30 minutos. Transcorrido o tempo em questão a resina benzoxazina com a adição de diferentes quantidades de PAni.cardanol (foi levada a estufa a vácuo por 15 min à 140°C para a retirada do excesso de solvente. Conforme descrito na Tabela 4.3., foram preparados três compósitos com percentual distintos de polianilina dopada com cardanol (1, 3 e 5% m/m). Esses percentuais foram escolhidos com o intuito de comparar as resinas benzoxazinas preparadas

neste trabalho a partir de um fenol natural, o cardanol, com a adição de PAni.cardanol) à um trabalho realizado anteriormente pelo grupo. No trabalho anterior, foram preparados compósitos de resina benzoxazina comercial com adição de PAni.cardanol, onde foram avaliadas as propriedades anticorrosivas, das resinas benzoxazinas para a aplicação como revestimentos. (Gonçalves et al., 2021).

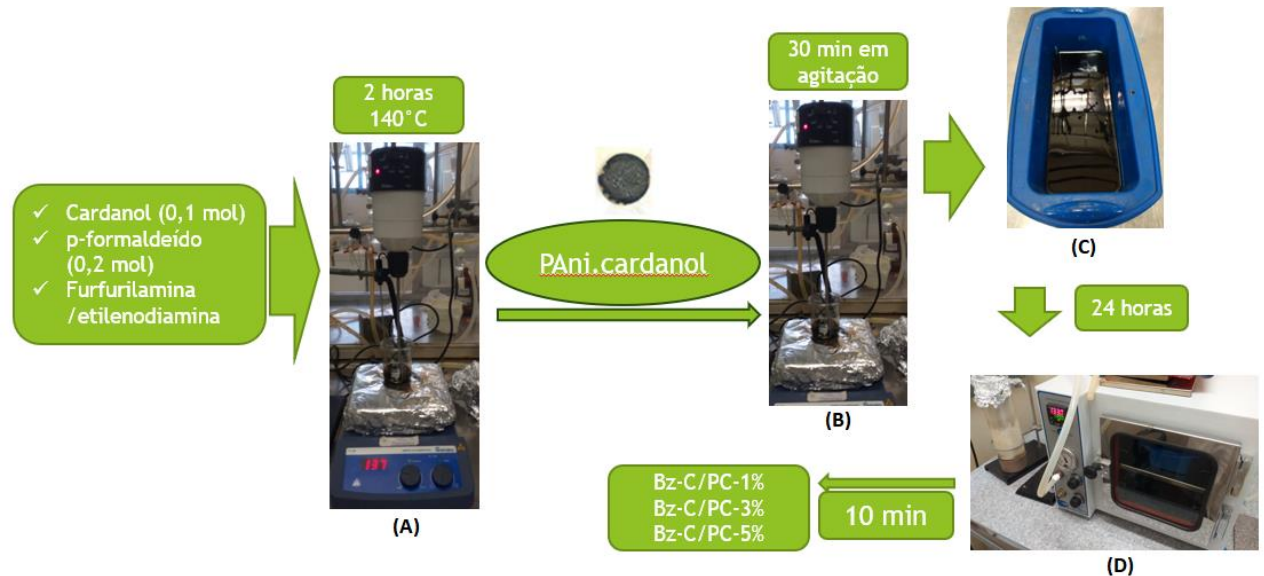


Figura 4.7. Síntese dos compósitos de resina benzoxazina. Etapas: (a) Adição dos reagentes ao sistema de reação; (b) Adição da carga a resina benzoxazina; (c) Etapa de evaporação do solvente; (d) processo de evaporação de resquícios do solvente.

4.5.1. Tratamento térmico – Cura da resina.

Como descrito no item 4.3.1.1. os compósitos foram curados nas temperaturas de 150°C, 185°C e 200°C por 1h em cada uma das temperaturas. Na figura 4.8, podemos observar a resina após o tratamento térmico.

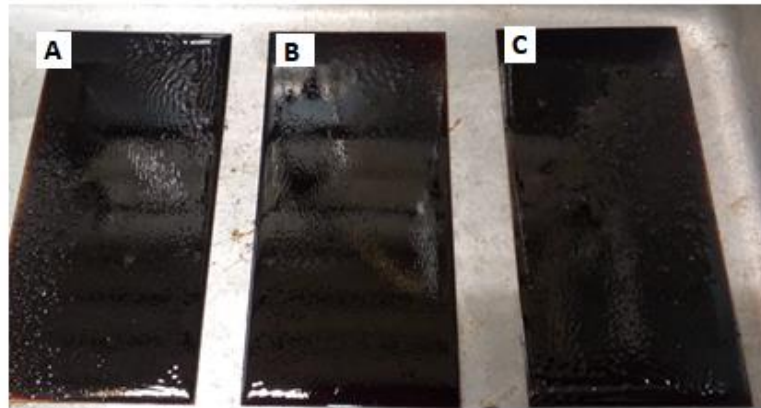


Figura 4.8. Compósitos de resina benzoxazina com diferentes quantidades de PAni.cardanol após a cura. (a) Bz-C/PC-1%, (b) Bz-C/PC-3%, (c) Bz-C/PC-5%.

Tabela 4.3. Formulação dos compósitos de resina benzoxazina preparada com cardanol e polianilina dopada com cardanol.

Amostra	Percentual de polianilina dopada com cardanol (%m/m)
Bz-C/PC-1%	1
Bz-C/PC-3%	3
Bz-C/PC-5%	5

Na tabela 4.3 estão descritas todas as resinas preparadas neste trabalho. Para melhor entendimento da nomenclatura das amostras conforme a apresentação e comparação dos resultados.

Tabela 4.4. Tabela geral com todas as formulações das resinas benzoxazinas a base de fenol natural preparadas.

Amostra	Fenol	Amina	Percentual de polianilina dopada com cardanol (m/m)
Bz-C/F	Cardanol	Furfurilamina	-
Bz-C/E	Cardanol	Etilenodiamina	-
Bz-C/PC-1%	Cardanol	Furfurilamina	1
Bz-C/PC-3%	Cardanol	Furfurilamina	3

Bz-C/PC-5%	Cardanol	Furfurilamina	5
Bz-P	Piceid	Furfurilamina	-

4.6 Caracterizações

4.6.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As resinas preparadas foram caracterizadas antes da cura por calorimetria exploratória diferencial (DSC) com o objetivo de acompanhar o processo térmico de cura. Os processos de cura dos revestimentos preparados foram investigados por DSC. O equipamento utilizado foi fabricado pela TA Instruments, modelo DSC Q20. As medidas foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10° C/min.

4.6.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As propriedades térmicas das resinas preparadas também foram avaliadas por análises termogravimétricas (TGA). A estabilidade térmica dos revestimentos foi avaliada, em equipamento Q50 (TA instruments). As análises foram realizados em atmosfera inerte de nitrogênio, em faixa de temperatura de 40 a 900°C a uma taxa de aquecimento de 20°C/min.

4.6.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Após a cura térmica, as propriedades anticorrosivas dos revestimentos de resinas benzoxazinas aplicados em substrato de aço carbono foram avaliados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os ensaios de EIE foram realizados a temperatura ambiente em uma célula de acrílico na forma de cubo e com abertura circular (em uma das faces) de 2,7 cm de diâmetro, figura 4.9 (a). O eletrólito utilizado foi imerso em uma solução de NaCl 3,5% (m/v). As medidas de EIE foram realizadas utilizando um potenciostato (AUTOLAB PGSTAT 30, Echo

4.6.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises foram realizadas no microscópio Tecnai GM2100F, na voltagem de aceleração de 80 kV, localizado no LabCEMM/PUCRS.

4.6.6 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de Bz-P foram preparadas em KBr e caracterizadas estruturalmente por FTIR (*Fourier transform infrared spectroscopy*, FTIR). Os espectros de absorção da região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro marca Perkin Elmer – Spectrum One, na região de 4000- 400 cm^{-1} .

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Preparação de resina benzoxazina a partir de fenóis naturais.

5.1.1. Resina benzoxazina preparada a partir do cardanol.

Foram preparadas resinas benzoxazinas a partir de cardanol, fenol natural proveniente de resíduos da indústria do caju, formaldeído e duas diferentes aminas, etilenodiamina e furfurilamina (Bz-C/E; Bz-C/F), com o intuito de avaliar a eficiência destas resinas como revestimentos em substratos de aço carbono. Testes de estabilidade térmica e cura (TGA e DSC) foram avaliados. Visando verificar a capacidade de proteção contra a corrosão das resinas, foi realizado a análise de Espectroscopia de Impedância eletroquímica das resinas e microscopia óptica como análise complementar.

5.1.2. Análises térmicas

O processo de cura térmica das benzoxazinas Bz-C/E e Bz-C/F foi investigado por DSC. A Figura 5.1, apresenta os termogramas de DSC das benzoxazinas preparadas com cardanol, para-formaldeído e duas diferentes aminas (etilenodiamina e furfurilamina). O pico máximo de cura para a benzoxazina preparada com furfurilamina se encontra em torno de 238°C e em torno de 228°C para a preparada com etilenodiamina, temperaturas características de cura térmica de abertura do anel de oxazina (Wang et al, 2014), demonstrando a eficiência do cardanol como componente fenólico para a preparação de resinas benzoxazinas. Em relação à entalpia da reação exotérmica, a benzoxazina preparada com furfurilamina (Bz-C/F) apresenta maior valor de entalpia (202 J.g⁻¹) do que aquela preparada com etilenodiamina (Bz-C/E) (36 J.g⁻¹). Os resultados indicam que a resina benzoxazina preparada com a furfurilamina apresenta maior grau de conversão do processo de cura e, conseqüentemente, maior número de ligações cruzadas, na cadeia polimérica do que a resina Bz-C/E. A diferença do valor da energia liberada por cada resina pode estar relacionada com a estrutura química das aminas. Enquanto, a etilenodiamina apresenta uma pequena cadeia alifática com grupos aminas terminais, a furfurilamina contém em sua estrutura química um

heterocíclo aromático contendo um átomo de oxigênio (furano) e um grupo amina, figura 5.2. A presença do anel furano pode promover maior densidade de reticulação, devido a polaridade mais forte que o anel furano proporciona na cadeia polimérica da resina benzoxazina, conseqüentemente um maior valor de entalpia de reação exotérmica (Shen et al., 2017).

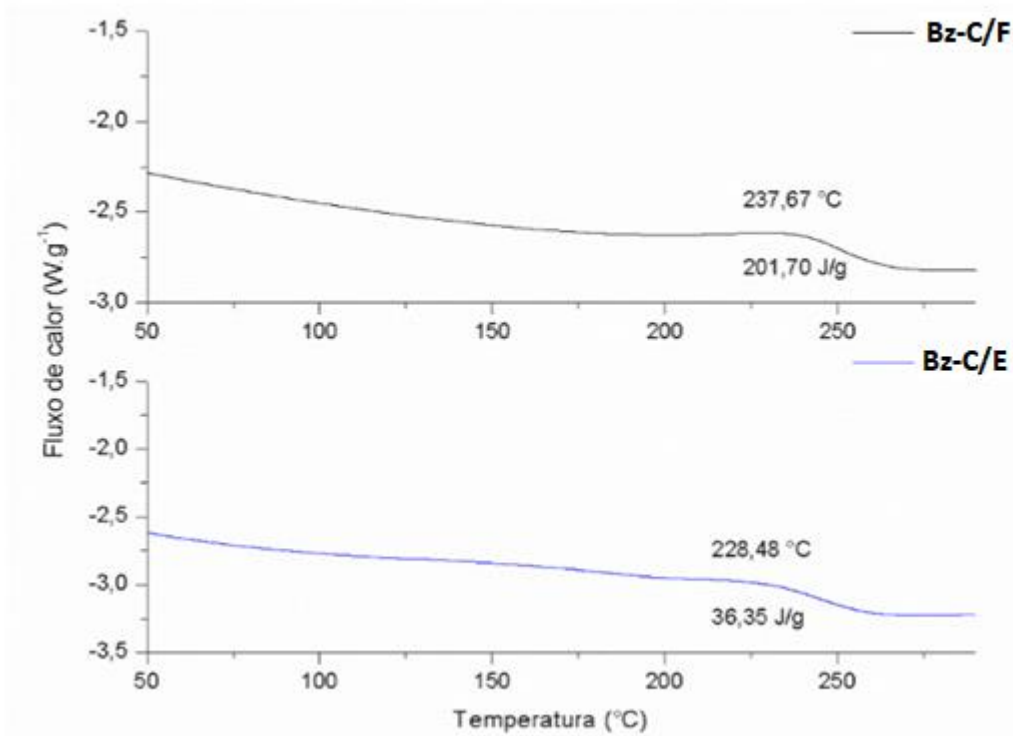


Figura 5.1. Curvas de DSC das benzoxazinas preparadas com a amina furilamina (Bz-C/F) e etilendiamina (Bz-C/E).

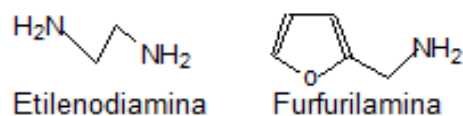


Figura 5.2. Estrutura química das aminas etilendiamina e furfurilamina.

A estabilidade térmica das resinas benzoxazinas preparadas com cardanol e as duas aminas distintas foi avaliada por TGA. Os termogramas de TGA apresentam a decomposição térmica dessas resinas, em atmosfera de nitrogênio, Figura 5.3. As

duas resinas benzoxazinas preparadas apresentam comportamento térmico similares e três eventos de degradação térmica. O primeiro evento térmico, próximo a 100°C, pode estar relacionado a perda de moléculas de água, enquanto o segundo evento corresponde a degradação térmica de reagentes que não reagiram, inclusive de cardanol (Rao e Palanisamy, 2013; Kotzebue et al., 2016). O principal evento de degradação térmica relaciona-se a degradação da resina propriamente dita, e apresenta máxima perda de massa a 439°C (62% de perda de massa) para a Bz-C/E e 445°C (66% de perda de massa) para Bz-C/F (Shen et al., 2017). Esse resultado demonstra que a resina benzoxazina preparada com furfúrilamina é termicamente mais estável do que a preparada com etilenodiamina. Esse resultado pode ser justificado pela promoção de maior grau de reticulação da cadeia polimérica da resina Bz-C/F, como foi demonstrado pelos resultados de DSC.

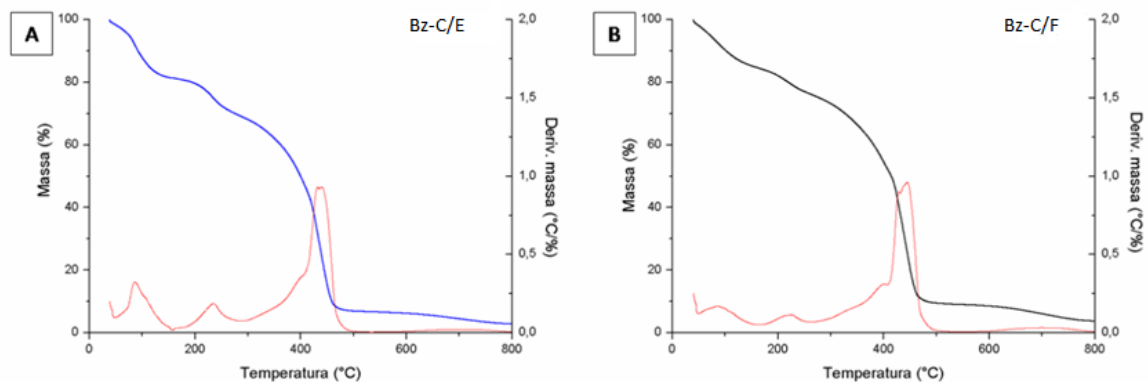


Figura 5.3. Termogramas das resinas benzoxazinas preparadas com a amina: (a) etilenodiamina (Bz-C/E) e (b) furfúrilamina (Bz-C/F).

5.1.3. Espectroscopia Impedância Eletroquímica (EIE)

As propriedades anticorrosivas dos revestimentos preparados com resina benzoxazina a base de cardanol e duas aminas distintas (Bz-C/E; Bz-C/F) foram avaliadas utilizando a técnica de EIE. Os circuitos elétricos equivalentes mostrados na figura 4.4. foram usados para ajuste e simulação dos diagramas de Nyquist. As Figura 5.4 apresentam os resultados dos revestimentos preparados durante o período de imersão inicial (0h), 168h e 384h dos revestimentos na solução de NaCl 3,5%. Observa-se que nenhum diagrama apresentou tendência a formação de um

semicírculo capacitivo no tempo de imersão de 384h, ou seja, não há taxa de corrosão nos sistemas avaliados.

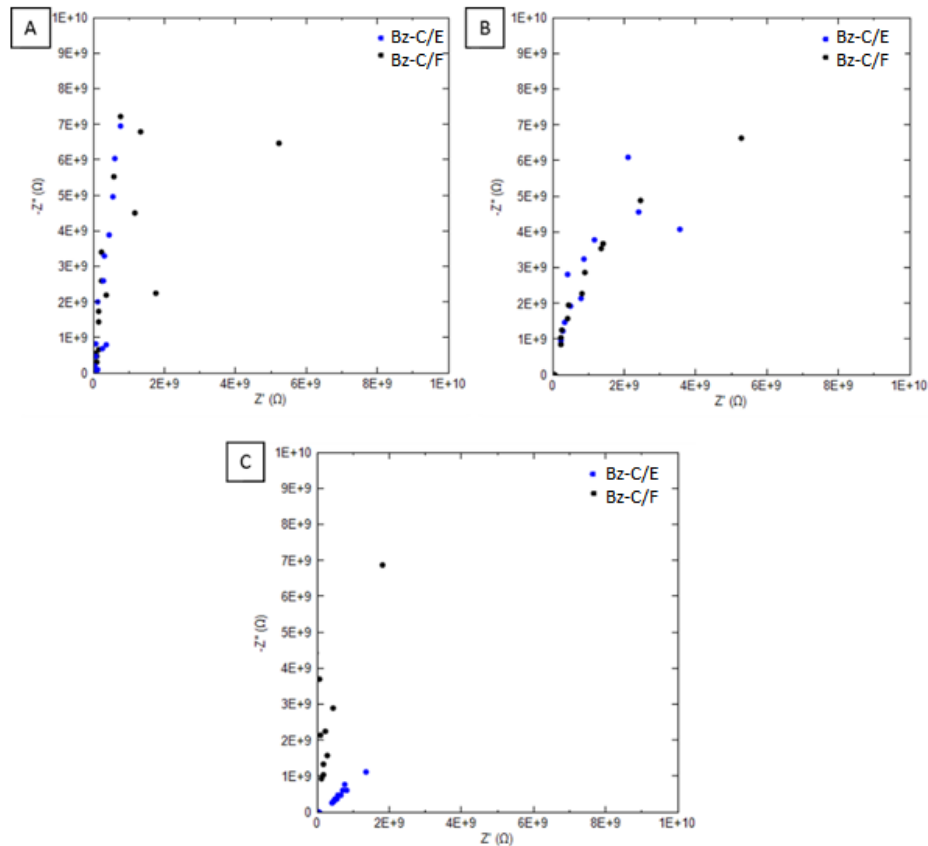


Figura 5.4. Diagrama de Nyquist dos revestimentos preparados com cardanol, para- formaldeído e amina (etilenodiamina ou furfurilamina) nos tempos de imersão em solução de NaCl 3,5 % (a) 0h; (b) 168h e (c) 384h.

Decorrido o tempo de imersão de 786h dos revestimentos na solução de NaCl 3,5% observa-se a formação de um semicírculo capacitivo para o revestimento Bz-C/E. A formação do semicírculo capacitivo para o revestimento de resina Bz-C/F pode ser observado em 1584h de imersão do revestimento na solução de NaCl 3,5%, Figura 5.5. O semicírculo capacitivo que representa um circuito elétrico equivalente, o qual descreve interfaces (eletrodo/eletrólito) em termo de circuitos elétrico. No caso dos dois revestimentos preparados, o semicírculo apresenta graficamente um círculo que possui um resistor paralelo com um capacitor. O diâmetro do semicírculo formado correspondente a resistência de polarização do sistema (Yuan et al., 2010). Comparando os diagramas de Nyquist dos dois revestimentos no tempo de imersão de 1584h, Figura 5.5., nota-se que o Bz-C/F apresenta um maior diâmetro do semicírculo, ou seja, menor taxa de corrosão do

revestimento (He et al., 2017). Logo a resina Bz-C/F apresenta melhor desempenho em relação a resina Bz-C/E, uma vez que, apresentou resistência de polarização em torno de $5 \times 10^8 \Omega$, enquanto a resina Bz-C/E apresentou menor resistência de transferência de carga (resistência de polarização) de aproximadamente $1,5 \times 10^6 \Omega$. Quando comparamos esses resultados com os resultados presentes na literatura, observamos que a resina Bz-C/F encontra-se com capacidade anticorrosiva semelhante a resinas benzoxazinas comerciais, acima de $10^8 \Omega$ (Gonçalves et al., 2021).

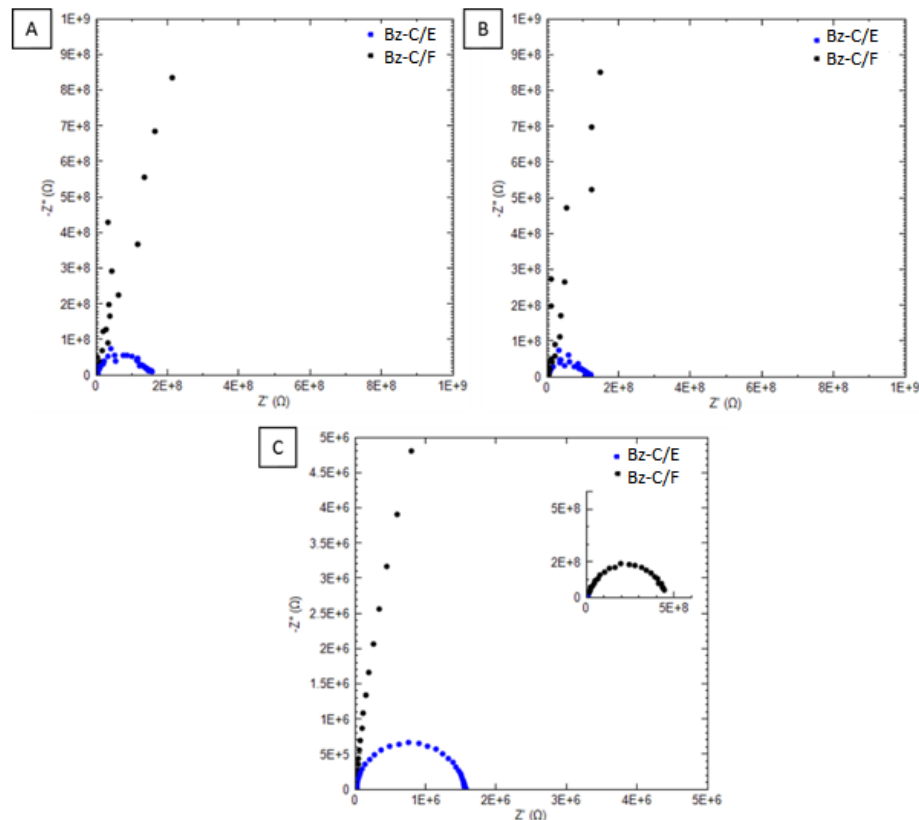


Figura 5.5. Diagrama de Nyquist dos revestimentos preparados com cardanol, para- formaldeído e amina (etilenodiamina – Bz-C/E e furfuralamina Bz-C/F) nos tempos de imersão em solução NaCl 3,5%; (a) 768h; (b) 1248h; (c) 1584h.

A figura 5.6 mostra as imagens de microscopia óptica da vista superior dos revestimentos das resinas Bz-C/E e Bz-C/F, após o período de imersão de 1584h. As imagens mostram que após o contato com a solução de NaCl, as superfícies das amostras apresentam poros com diferentes diâmetros. A amostra que apresentou melhor desempenho eletroquímico, Bz-C/F, foi a que apresentou menor formação de poros, e menor diâmetro deles, após teste de corrosão. O

revestimento Bz-C/E apresentou maior diâmetro de poros indicando a degradação da superfície e facilitando a penetração dos eletrólitos no substrato de aço carbono.

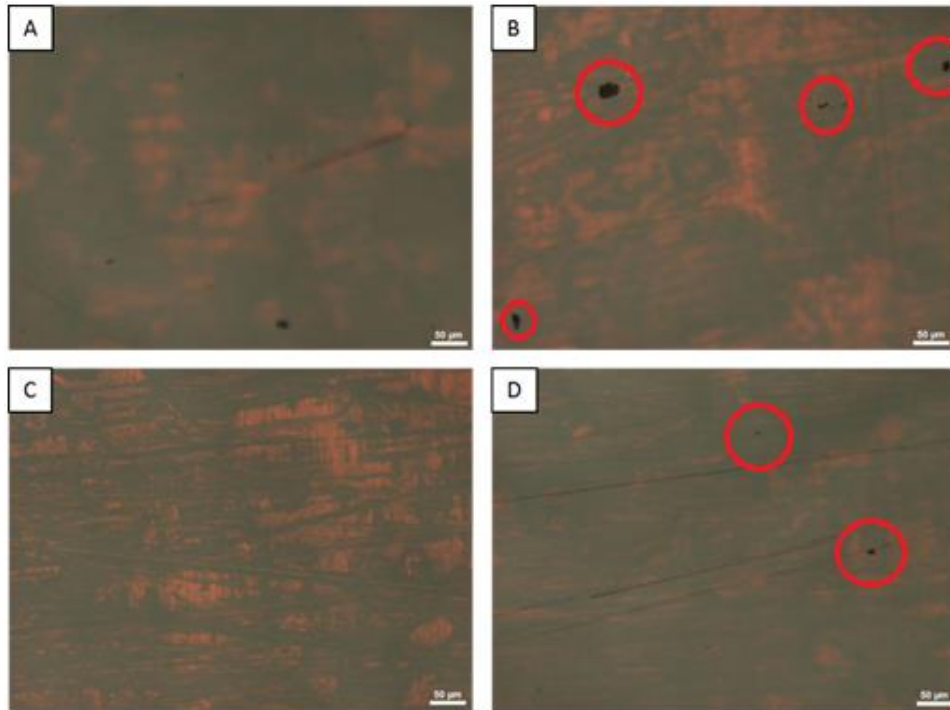


Figura 5.6. Imagens de MO das superfícies dos revestimentos: (a) Bz-C/E, antes da imersão em solução de NaCl, (b) Bz-C/E, após 1584h de imersão em solução de NaCl (c) Bz-C/F, antes da imersão em solução de NaCl, (d) Bz-C/F, após 1584h de imersão em solução de NaCl.

5.1.4. Conclusão parcial

O cardanol demonstrou-se eficiente como componente fenólico para a preparação de resinas benzoxazinas. Os resultados indicam que a resina benzoxazina preparada com a furfurilamina (Bz-C/F) apresenta maior estabilidade térmica e menor taxa de corrosão quando comparada com a resina a base de etilenodiamina (Bz-C/E). Estes resultados são justificados, pelo maior grau de reticulação da cadeia polimérica da resina Bz-C/F como demonstrado nos resultados de DSC e pelos diagramas de Nyquist, quando comparamos as duas resinas no tempo de imersão de 1584h. A resina Bz-C/F apresentou resultados de capacidade anticorrosiva semelhante a resinas benzoxazinas comerciais presentes em trabalhos da literatura.

5.1.5. Resina benzoxazina preparada a partir de piceid

Nesta etapa do trabalho foi avaliado o uso do piceid, com a finalidade de avaliar a sua eficiência como componente fenólico para a preparação de resinas benzoxazinas. Considerando que é um fenol natural proveniente de resíduo da indústria vinícola presente na casca da uva e altamente renovável. Foi preparada uma resina benzoxazina a partir do piceid, para-formaldeído e furfurilamina. A partir dos estudos realizados na preparação de resina benzoxazina utilizando o cardanol como o fenol da reação, foi constatado que a amina furfurilamina auxiliou na formação de um revestimento com melhores propriedades anticorrosiva e melhor grau de cura do que a amina etilenodiamina. Com base nesses resultados, furfurilamina foi empregada como a amina da síntese da resina benzoxazina preparada com *piceid* (Bz-P). Para avaliar a estrutura química da resina a base de piceid (Bz-P), foi realizada a análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). As propriedades térmicas foram avaliadas por análise termogravimétrica (TGA) e Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).

Após a síntese de Bz-P, a resina preparada foi obtida na forma de pó de cor amarelada, apresentou-se parcialmente solúvel em água e pôde ser aplicada em superfícies de aço carbono, conforme Figura 5.7.



Figura 5.7. Características de Bz-P: (a) forma da resina, (b) solubilidade em água e (c) aplicação em substrato de aço carbono.

5.1.6. Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A estrutura química da resina benzoxazina a base de piced (Bz-P) foi investigada por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Figura 5.8. A formação do anel oxazina foi confirmado pela banda de

absorção referente a vibração dos estiramentos simétricos e assimétrico do grupo C-O-C(aromático) em torno de 1030 e 1231 cm^{-1} , respectivamente (Zhang et al., 2019). Os espectros mostraram sinal típico de anel aromático tri-substituído em 965 cm^{-1} (Sun et al., 2020; Zhang et al., 2019; Shukla et al., 2016). A banda de absorção em 920 cm^{-1} também correspondeu ao anel oxazina (Zhang et al., 2019). Outras vibrações relacionadas aos estiramentos de aromáticos foram atribuídas a 1605 cm^{-1} (Ambrozic et al., 2015). Ainda, foram observadas bandas de absorção em 1170 cm^{-1} relacionadas ao estiramento assimétrico C-N-C (Dumas et al., 2016). A região de 3400 e 2926 cm^{-1} corresponderam ao estiramento de ligações O-H e as vibrações das ligações CH dos anéis aromáticos, respectivamente (Dumas et al., 2016).

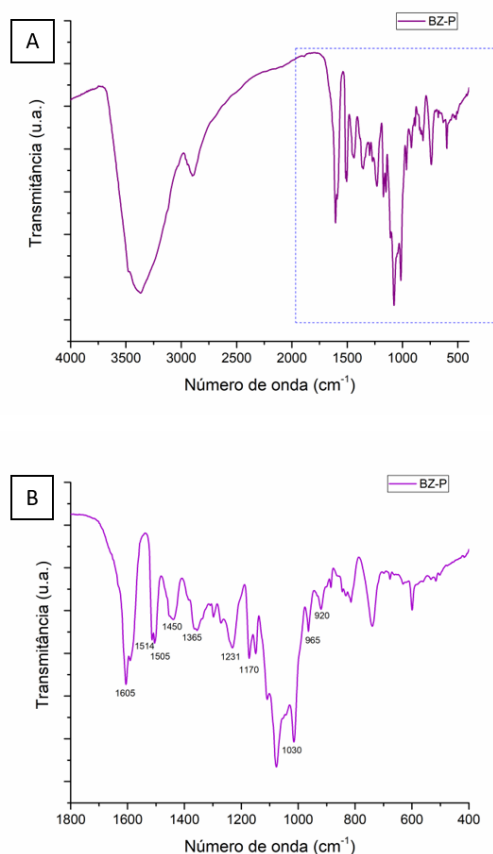


Figura 5.8. Espectro de FTIR de Bz-P compreendendo a faixa de número de onda (a) 4000 a 400 cm^{-1} , e (b) 1800 a 400 cm^{-1} .

5.1.7. Análises térmicas

As propriedades térmicas de Bz-P foram avaliadas por DSC e TGA. O termograma de DSC (Figura 5.9) mostrou um pico exotérmico relacionado a temperatura máxima do pico de cura de Bz-P em 190 $^{\circ}\text{C}$. Ao comparar esses

resultados com os obtidos para a resina benzoxazina preparada com o cardanol e furfurilamina (Bz-C/F), observou-se a redução da temperatura do pico exotérmico de Bz-P, sugerindo que os grupos aromáticos do piceid atuam como aceleradores de cura da resina (Zhang et al., 2019). Porém, a entalpia de reação exotérmica foi de $32,78 \text{ J.g}^{-1}$, indicando menor grau de cura (Fang et al., 2007). Ainda, observou-se a presença de um pico endotérmico acentuado em 93°C , o qual pode ser relacionado ao excesso de para-formaldeído não reagido presente na amostra.

Em relação a estabilidade térmica de Bz-P, o termograma de TGA, apresentou uma grande perda de massa em torno de 24% na temperatura de 103°C , indicando que a presença de para-formaldeído não reagido. Ainda, Bz-P apresentou menor estabilidade térmica do que Bz-C/F, uma vez que, a temperatura máxima de degradação de Bz-P ocorreu a 315°C e a de Bz-C/F a 445°C . A presença de um percentual de até 24% de para-formaldeído não reagido pode justificar a diminuição do valor de entalpia da reação exotérmica e da estabilidade térmica, uma vez que, possivelmente, a reação entre o piceid, o para-formaldeído e amina não foi completa.

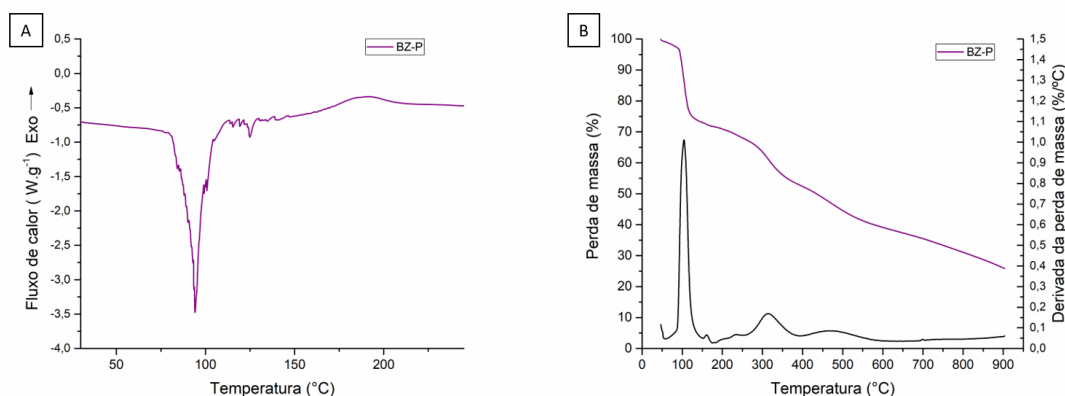


Figura 5.9. Termogramas da resina benzoxazina (Bz-P): (a) DSC e (b) TGA.

5.1.8. Conclusão parcial

O espectro de FTIR de Bz-P apresentou as bandas características das resinas benzoxazinas. Através das análises térmicas, podemos observar uma redução no pico exotérmico quando comparamos a resina Bz-P quando comparado com a Bz-C/F, o que sugere que os grupos aromáticos do piceid atuam como

aceleradores de cura. A resina Bz-P apresentou menor estabilidade térmica do que Bz-C/F. Porém, um percentual de 24% de para-formaldeído não reagido indica que a reação entre os constituintes da reação não foi completa, este fato pode justificar a diminuição do valor de entalpia da reação exotérmica e a da estabilidade térmica.

A preparação da resina Bz-P usando a metodologia sem solvente foi repetida três vezes, modificando a ordem de adição dos reagentes a fim de promover a completa reação entre o *piceid*, o para-formaldeído e a amina. Porém, os resultados não foram diferentes daqueles apresentados, indicando a dificuldade experimental da síntese sem solvente. Assim, buscou-se investigar uma nova metodologia usando solvente, relatado na literatura na síntese de resinas benzoxazinas “bio-based” (Bonnaud, 2019). Com a intenção de promover uma melhor interação entre os reagentes.

5.2. Resina benzoxazina a base de piceid em solução

Foram realizadas três sínteses de resina benzoxazina a base de piceid variando o tempo de reação em cada uma delas: 1 hora (Bz-PD1), 2 horas e 30 minutos (Bz-PD2) e 3 horas e 30 minutos (Bz-PD3), com a finalidade de otimizar a síntese.

Na figura 5.10, pode-se observar o avanço da reação ao longo do tempo de síntese. Inicialmente, a reação apresentou-se incolor, após alguns minutos, apresentou-se com uma coloração amarelada e, após 1h de reação, um amarelo intenso, próximo da coloração laranja e uma maior viscosidade. Transcorrido 2 horas e 30 minutos de reação, a coloração intensa permaneceu, porém, foi observado que o produto final apresenta um aspecto gelatinoso logo após o final da reação (3 horas e 30 minutos).



Figura 5.10. (a) Reação após alguns minutos; (b) reação após 1h; (c) reação após 2h30min e (d) reação após 3h30min.

Após o final da reação, com a finalidade de remover o excesso de 1,3 – dioxano e água presentes na amostra, o produto reacional foi levado para uma estufa a vácuo por 3 horas. Na figura 5.11 (a), observa-se a amostra antes da etapa de vácuo e após o vácuo. O inchamento da amostra observado na figura 5.11 (b), é devido a viscosidade da amostra e conseqüentemente a dificuldade na evaporação do solvente. Após a etapa de vácuo a amostra apresentou-se quebradiça e facilmente transformada em pó, facilitando assim o seu manuseio e a sua dispersão em água.

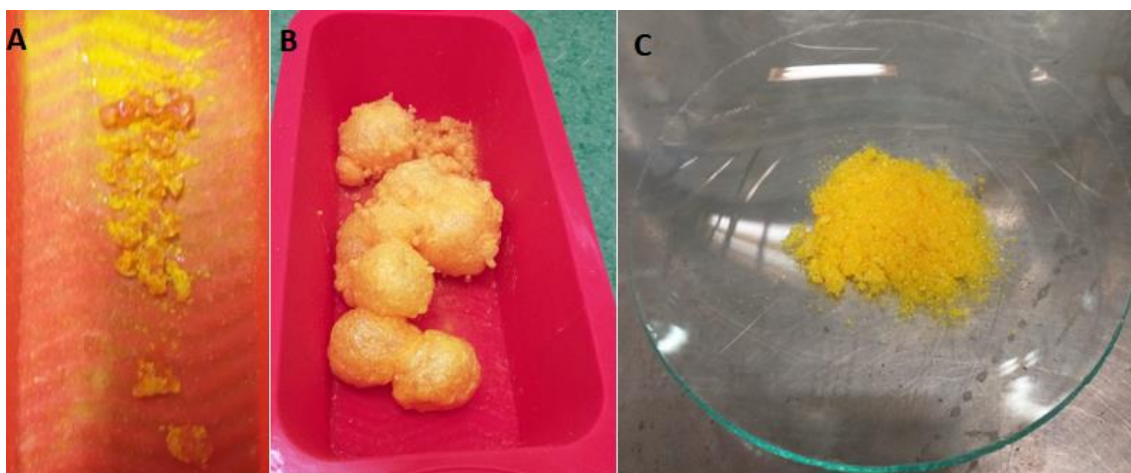


Figura 5.11. (a) Produto após a etapa de refluxo (sólido amarelo intenso muito rígido); (b) e (c) Produto após a etapa de vácuo a 120°C. (Sólido amarelado “esfarelado”).

5.2.1. Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A estrutura química das resinas benzoxazinas a base de Piceid nos diferentes tempos de reação, foi investigada por Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Figura 5.13. A formação do anel oxazina foi confirmado pela banda de absorção referente a vibração dos estiramentos simétricos do grupo C-O-C (aromático) em torno de 1015 e 1232 cm^{-1} , respectivamente (Zhang et al., 2019). Os espectros mostram sinal típico de anel aromático tri-substituído em 964 cm^{-1} (Sun et al., 2020; Zhang et al., 2019; Shukla et al., 2016). A banda de absorção em 918 cm^{-1} também corresponde ao anel oxazina (Zhang et al., 2019). Outras vibrações relacionadas aos aromáticos foram atribuídas a 1603 cm^{-1} (Ambrozic et al., 2015). Ainda, foram observadas bandas de absorção em 1170 cm^{-1} relacionadas ao estiramento assimétrico C-N-C (Dumas et al., 2016). A região de 3400 e 2889 cm^{-1} corresponde ao estiramento de ligações O-H e as vibrações CH dos aromáticos, respectivamente (Dumas et al., 2016).

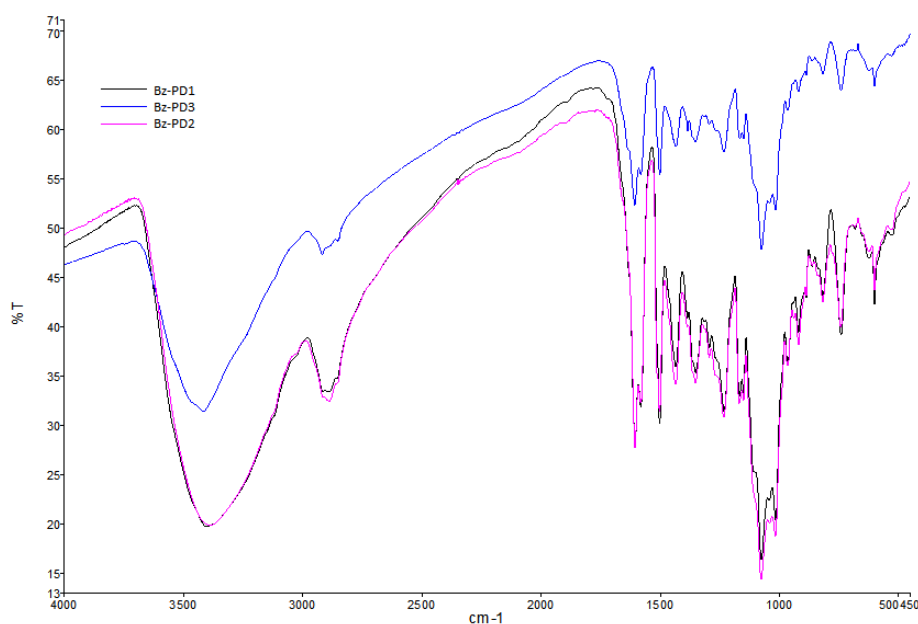


Figura 5.12. Espectro de FTIR das amostras Bz-PD1, Bz-PD2 e Bz-PD3.

5.2.2. Análises térmicas

As propriedades térmicas da resina benzoxazina a base de Piceid em solução foram avaliadas por DSC (Figura 5.14). As resinas sintetizadas em solução de 1,3-dioxano, apresentam três eventos térmicos: o primeiro consiste em um evento

endotérmico na faixa de 80 à 85°C que corresponde a fusão da resina, que é característico de resinas benzoxazinas onde o produto após a síntese é sólido. O segundo evento térmico (exotérmico) está relacionado ao tipo de mecanismo pelo qual ocorre a polimerização desta resina. Como foi citado anteriormente, de acordo com o mecanismo de polimerização proposto por Wang e Ishida (2000) podem ser formados dois tipos de estruturas de polibenzoxazinas (Figura 3.2). O segundo evento térmico está relacionado a formação da estrutura fenóxi que é formada antes de ocorrer o rearranjo e formação da estrutura fenólica, que é termodinamicamente mais estável (Liu et al., 2011). O terceiro e último evento térmico (exotérmico), apresenta os picos característicos relacionados a temperatura máxima do pico de cura, em 195°C para Bz-PD1, 195°C para Bz-PD2 e 199°C para BZ-PD3. Estes valores são semelhantes ao encontrado para a resina benzoxazina que não foi sintetizada em solução (190°C, Bz-PD). Reforçando assim, o que foi observado anteriormente, que grupos aromáticos do piceid atuam como aceleradores de cura (Zhang et al., 2019).

A resina com tempo de reação de 1h apresentou um quarto evento térmico, que pode estar relacionado com a presença de uma espécie intermediária não reagida durante o tempo de reação.

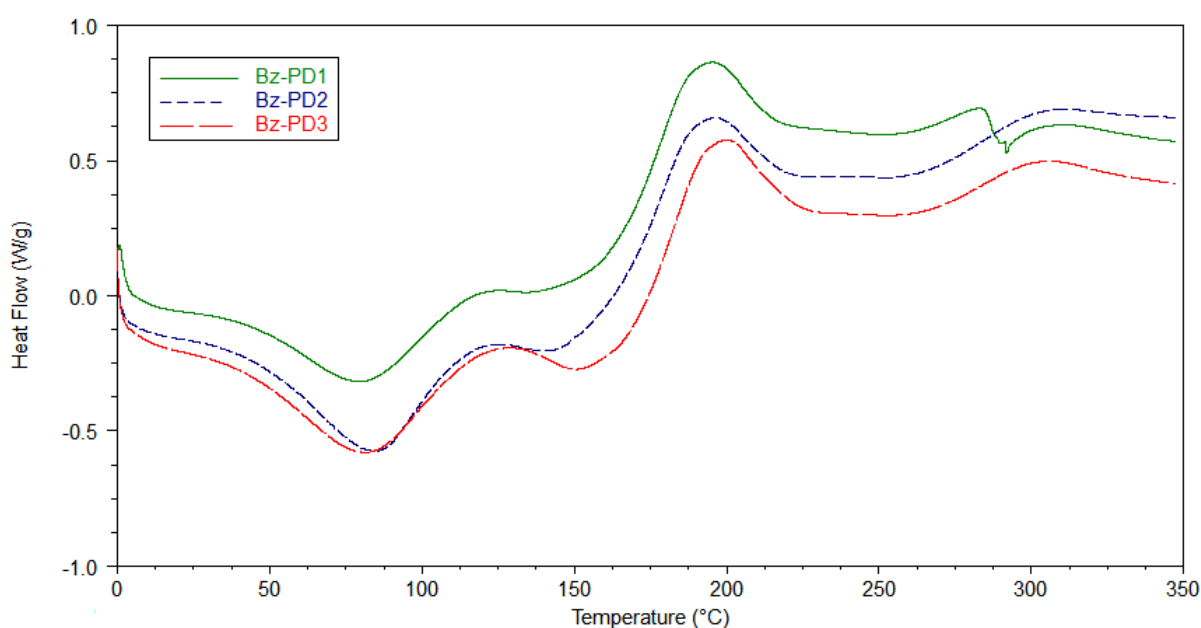


Figura 5.13. Termogramas de DSC da resina benzoxazina a base de Piced nos três tempos de reação: Bz-PD1 corresponde a 1 hora de reação, Bz-PD2 corresponde a 2 horas e 30 minutos de reação e Bz-PD3 corresponde a 3 horas e 30 minutos.

5.2.3. Conclusões parciais

Os espectros de FTIR de resinas benzoxazinas a base de Piceid apresentaram as bandas características da resina benzoxazina nos três tempos de reação avaliados. Através da análise de DSC, pode-se observar que assim como a resina benzoxazina a base de piceid sem solução (Bz-P), ocorreu uma redução no pico exotérmico quando comparamos com a Bz-C/F, o que sugere que os grupos aromáticos do piceid atuam como aceleradores de cura. Um estudo mais detalhado é necessário para que se tenha uma melhor compreensão do mecanismo envolvido.

5.3. Preparação de compósitos de resina benzoxazina com diferentes quantidades de Polianilina dopada com cardanol

A resina benzoxazina preparada com furfurilamina (Bz-C/F) apresentou melhor estabilidade térmica e de proteção contra a corrosão quando comparada com a resina benzoxazina preparada com etilenodiamina (Bz-C/E). Tendo isso em vista e com o objetivo de melhorar essas propriedades, diferentes quantidades de polianilina dopada com cardanol (1, 3 e 5% m/m) foram adicionadas à resina Bz-C/F.

Na Figura 5.15 é apresentada a aparência das resinas benzoxazinas preparadas com a adição de diferentes percentuais de PAni.cardanol (PC). Visualmente as três resinas benzoxazinas são semelhantes, coloração marrom escuro, próximo ao preto, por conta do cardanol que possui essa coloração.

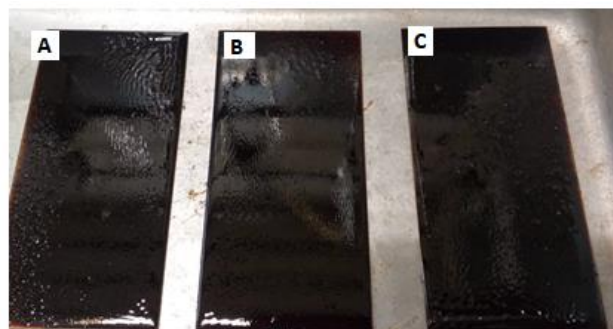


Figura 5.14. Compósitos de resina benzoxazina com diferentes quantidades de PAni.cardanol após a cura. (a) Bz-C/PC-1%, (b) Bz-C/PC-3%, (c) Bz-C/PC-5%.

A dispersão da carga de PAni.cardanol na matriz de benzoxaxina foi muito difícil, independentemente da quantidade de carga empregada. As micrografias obtidas por TEM do compósito preparado com 3% de carga são apresentadas na Figura 5.11, sendo possível observar regiões de aglomeração. Inicialmente foi testada a dispersão somente com a agitação de 30 min após a adição de PAni.cardanol a resina, Figuras 5.16 (a), (b) e (c). Posteriormente foi avaliada a influência de 1 minuto de ultrassom de ponteira após a agitação de 30 minutos na dispersão da PAni.cardanol, porém os resultados foram semelhantes ao da dispersão somente com agitação, Figuras 5.16 (c), (d) e (e).

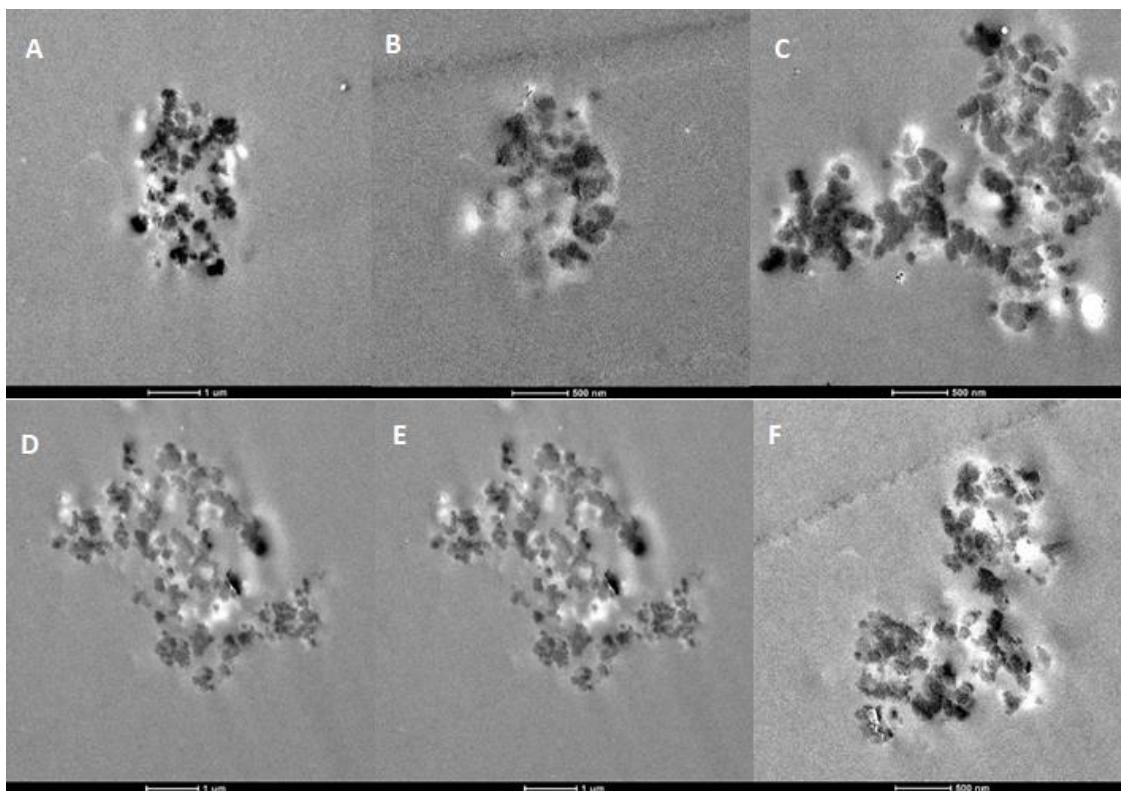


Figura 5.15. Micrografias de TEM da amostra Bz-C/PC-3%: (a), (b) e (C) Amostra somente com a agitação; (d), (e) e (f) Amostra com a agitação e ultrassom de ponteira.

5.3.1. Análises térmicas

Assim como para as resinas benzoxazinas preparadas com diferentes aminas, o processo de cura térmica para os compósitos foi investigado por DSC. A figura 5.16 apresenta os termogramas de DSC dos compósitos preparados com diferentes quantidades de pani dopada com cardanol (PC). Os picos máximos para os revestimentos Bz-C/PC-1%, Bz-C/PC-3%, Bz-C/PC-5% são respectivamente

253°C, 243°C, 243°C, temperaturas características de cura térmica de abertura do anel oxazina (Wang et al., 2004), demonstrando que a adição de PAni com cardanol acima de 3% m/m, promove a redução da temperatura máxima de cura, em comparação ao compósito preparado com 1% de PC (Bz-C/PC-1%), Figura 5.16. O cardanol pode promover a aceleração do processo de cura a partir da incorporação de seus grupos fenólicos -OH e de suas ligações duplas insaturadas na cadeia polimérica da benzoxazina (Davo et al., 2018; Ambrozic et al., 2015; Kasemsiri et al., 2011).

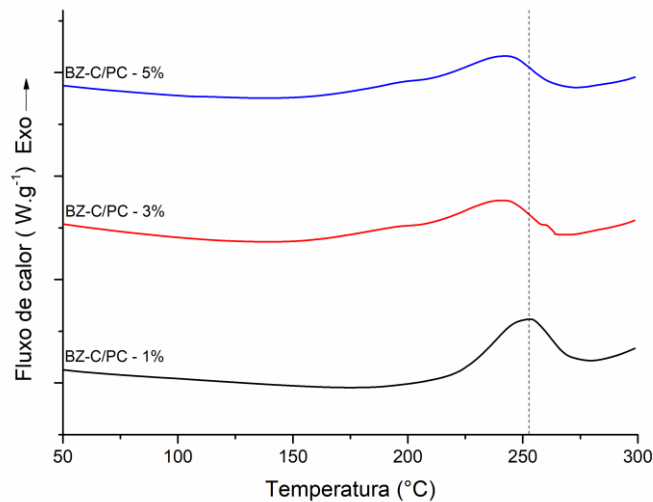


Figura 5.16. Termogramas de DSC dos compósitos de resina benzoxazina com carga de polianilina dopada com cardanol.

A estabilidade térmica dos compósitos preparados foi avaliada por TGA. Os termogramas de TGA apresentam a decomposição térmica desses compósitos, em atmosfera de nitrogênio, Figura 5.18 Os termogramas de TGA mostram que os compósitos Bz-C/PC-1%, 3% e 5% apresentam três eventos de degradação térmica. O primeiro evento observado na temperatura entre 50 e 150°C, estar relacionado a perda da umidade e solvente residual, enquanto o segundo evento (~250°C) pode ser atribuído à degradação do dopante não ligados de PC (cardanol) e a cadeia alifática de cardanol (Gonçalves et al., 2018; Kotzebue et al., 2018; Caldona et al., 2017; Rao e Palanisany et al., 2013). O principal evento de degradação térmica

(terceiro evento) com pico de temperatura máxima entre 350 e 550 °C corresponde a degradação da cadeia principal da benzoxazina (Beraldo et al., 2019; Zhang et al., 2017 Hemvichian and Ishida et al., 2002).

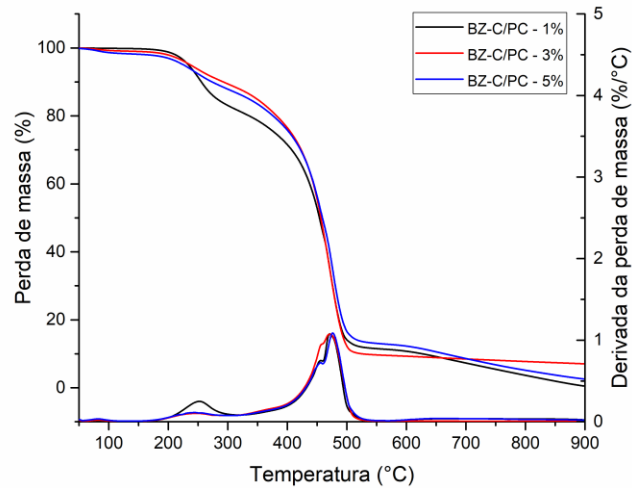


Figura 5.17. Termogramas de TGA e DTGA dos compósitos de resina benzoxazina dopada com cardanol e polianilina dopada com cardanol.

A Tabela 5.1. apresenta os dados de estabilidade térmica obtidos a partir dos termogramas de TGA. A incorporação de PANi na resina benzoxazina aumentou o valor da temperatura do pico com máxima perda de massa (T_{max}), em relação a resina benzoxazina pura (BzC-F, T_{max} , igual a 445°C). A melhora dessa propriedade térmica pode indicar mais ligações químicas entre os grupos amina da PANi e a matriz polimérica, fazendo da PANi um potencial agente de cura da resina benzoxazina (Jang et al., 2005).

Os materiais que apresentam maiores teores de resíduos podem contribuir para a proteção de superfícies contra o fogo, uma vez que, apresentam formação de uma camada carbonosa (Zhang et al., 2013). Utilizando os resultados de teores de resíduos é possível avaliar a propriedade de retardante de chama dos materiais preparados a partir do índice limite de oxigênio (*limiting oxidation index*, LOI). Esse índice estima a quantidade mínima de oxigênio necessária para iniciar a ignição de um material polimérico (Kotzebue et al., 2018). O LOI dos materiais híbridos e de PC

foi determinado a partir da equação de van Krevelen (equação 1), usando os valores de resíduos (CY), obtidos a partir das análises por TGA:

$$\text{LOI} = 17.5 + 0.4 (\text{CY}) \quad (\text{equação 1})$$

Os materiais podem ser classificados a partir dos valores do LOI como inflamável (LOI < 26), de combustão lenta (LOI entre 26 e 28) e autoextinguível (LOI > 28) (Shan et al., 2018; Kotzebue et al., 2018).

Tabela 5.1. Dados relacionados as propriedades dos compósitos, obtidos a partir das curvas de TGA.

Amostra	T_{max} (°C)	Resíduo (%)^a	LOI^b
Bz-C/PC-1%	472	0,40	17,56
Bz-C/PC-3%	473	7,02	20,30
Bz-C/PC-5%	477	2,56	18,52

Teor de resíduo a 900°C.

LOI obtido a partir da equação de van Krevelen (equação 1)

Os percentuais de PANi adicionados a resina benzoxazina não foram suficientes para gerar um teor de resíduos significativos para a proteção antichamas, uma vez, que o LOI dos compósitos ficou abaixo de 26, sendo os compósitos classificados como inflamáveis, Tabela 5.

5.3.2. Impedância Eletroquímica

As propriedades anticorrosivas dos revestimentos foram avaliadas utilizando a técnica de EIE.

As propriedades anticorrosivas dos compósitos foram avaliadas a partir de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os compósitos preparados foram imersos em solução salina de NaCl 3,5% por 600h, Figura 5.19. Os diagramas de Nyquist mostraram que após 600h de imersão em solução salina, os compósitos Bz-C/PC-1%, Bz-C/PC-3% e Bz-C/PC-5% apresentaram a formação de semicírculo capacitivo com resistência de polarização de $8,5 \times 10^7$, $7,5 \times 10^7$ e $5,8 \times 10^7 \Omega$,

respectivamente. Esses resultados foram inferiores ao encontrados para a resina benzoxazina pura (Bz-C/F, resistência de polarização de $5,0 \times 10^8 \Omega$, após 1584h de imersão em solução de NaCl 3,5%). A diminuição dessa propriedade pode estar relacionada a formação de aglomerados de carga na matriz de benzoxazina levando a formação de defeitos e, conseqüentemente, porosidade no filme. Assim, a aglomeração de PANi neutraliza o efeito de barreira, levando a um processo acelerado de migração de eletrólitos para através da PANi para a interface do metal. Esse comportamento permite ataques localizados na superfície do metal, fazendo com que o revestimento não seja eficaz (Bandeira et al., 2017).

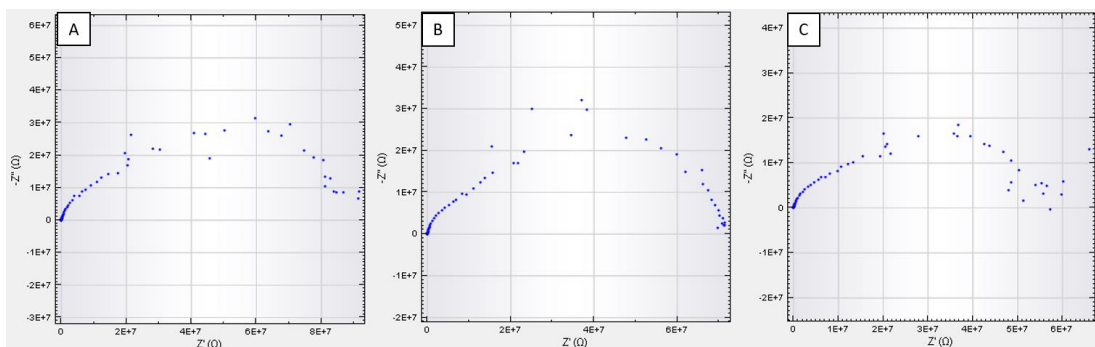


Figura 5.18. Diagrama de Nyquist dos compósitos: (a) Bz-C/PC-1%, (b) Bz-C/PC-3% e (c) Bz-C/PC-5%.

A diminuição nesta propriedade nos compósitos quando comparada com a resina pura (Bz-C/F) pode estar relacionada a formação de aglomerados de PANi na matriz da resina levando a formação de defeitos e, conseqüentemente, porosidade no revestimento (Renauld et al., ; He et al., 2017). Como consequência, é gerado um processo acelerado de migração de eletrólitos através do revestimento benzoxazina/PAni para a interface de aço carbono. Esse comportamento permite ataques localizados na superfície do metal fazendo com que o revestimento não seja eficiente quando comparado ao mesmo revestimento sem a adição de carga (Bandeira et al., 2017). A diminuição do semicírculo quando comparado com o revestimento puro (Bz-C/F), crescimento de componente difuncional pode estar associado a um aumento na porosidade dos revestimentos, fato a qual permite que a solução penetre nos canais e alcance a superfície metálica (Bandeira et al., 2017).

Na Figura 5.20 (gráfico com todas as amostras juntas), nota-se que o revestimento Bz-C/PC-1% apresenta um maior diâmetro do semicírculo, quando

comparado com os demais compósitos, ou seja, menor, taxa corrosão do revestimento (He et al., 2017). Logo, o revestimento Bz-C/PC-1% apresenta melhor desempenho em relação aos compósitos reparados (Bz-C/PC-3% e Bz-C/PC-5%), uma vez que apresentou resistência de polarização em torno de $8,5 \times 10^7 \Omega$, enquanto os revestimentos Bz-C/PC-3% e Bz-C/PC-5% apresentaram menor resistência de transferência de carga $7,5 \times 10^7 \Omega$ e $5,8 \times 10^7 \Omega$ respectivamente.

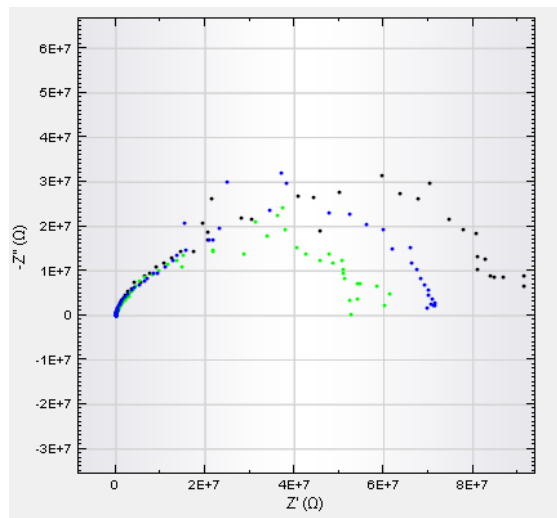


Figura 5.19. Diagrama de Nyquist dos revestimentos preparados com cardanol, para- formaldeído e furfurilamina com a adição de PANi. cardanol no tempo de imersão de 600h em NaCl 3,5%.

Quando o revestimento Bz-C/PC-1% é comparado com o trabalho anterior do grupo, onde foram avaliados compósitos de resina benzoxazina comercial, com as mesmas concentrações de PC utilizadas neste trabalho, o revestimento Bz-C/PC - 1% apresenta-se com menor eficiência de bloqueio a corrosão. Os revestimentos anteriormente preparados, apresentam taxa de corrosão na ordem de $10^8 \Omega$, destacando- se o compósito com 3% de PANi. cardanol, que apresentou taxa a corrosão na ordem de 3%.

5.3.3. Microscopia óptica

A figura 5.21, mostra as imagens de microscopia óptica da vista superior dos revestimentos Bz-C/PC-1%, Bz-C/PC-3% e Bz-C/PC5%, antes da imersão a após o

período de imersão de 600h. As imagens mostram que após o contato com a solução de NaCl, as superfícies das amostras apresentam poros com diferentes diâmetros. A amostra que apresentou melhor desempenho eletroquímico Bz-C/PC-1% entre os compostos preparados, foi a que apresentou menor formação de poros, e menor diâmetro dos mesmos após testes de corrosão. O revestimento Bz-C/PC-3% e Bz-C/PC-5%, apresentam maior diâmetro de poros, indicando a degradação da superfície e facilitando a penetração dos eletrólitos no substrato de aço carbono.

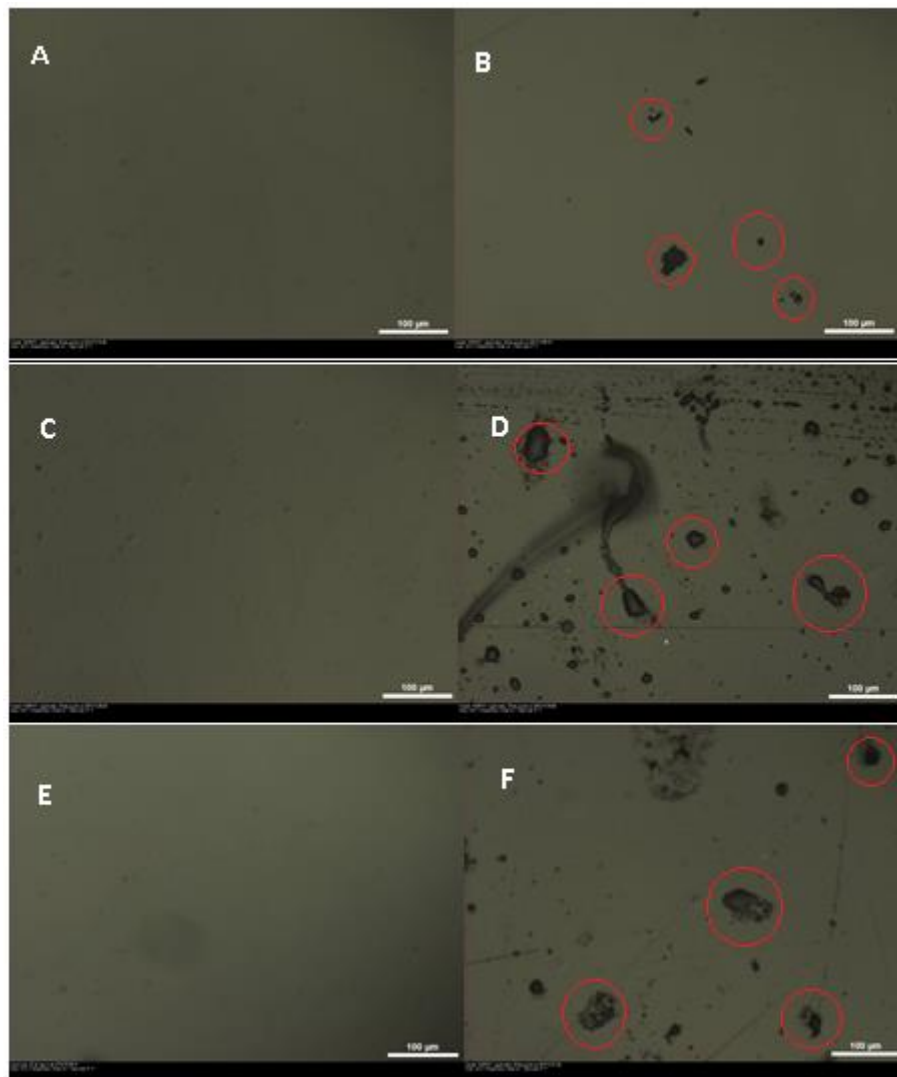


Figura 5.20. Imagens de vista superior das análises de microscopia óptica antes e depois de 600h em imersão de NaCl 3,5% dos revestimentos: (a) Bz-C/PC-1% antes, (b) Bz-C/PC-1% depois, (c) Bz-C/PC-3% antes, (d) Bz-C/PC-3% depois, (e) Bz-C/PC-5% antes, (f) Bz-C/PC-5% depois.

5.3.4. Teste de força de adesão

A tabela 5.2. apresenta os resultados de resistência a adesão dos revestimentos preparados. Os resultados mostraram que a adição de PAni.cardanol aumentou os valores de resistência de adesão dos revestimentos de benzoxazina em comparação com a benzoxazina pura. A presença dos sistemas π – conjugados e dos grupos nitrogenados da PAni fornecem mais elétrons ao revestimento, o que resulta em maior adesão desses materiais ao metal (Quan et al., 2016) O aumento da adesão dos revestimentos formados por benzoxazina e PAni.cardanol pode estar relacionado à presença do grupo hidroxila do cardanol que também torna os revestimentos de benzoxazina mais aderidos à superfície metálica (Cai et al., 2018).

Podemos observar na Figura 5.21.C, que a resistência do revestimento Bz-C/PC-5% com o metal foi maior do que a resistência da cola utilizada na análise com a *dolly* devido a isto, não foi possível estabelecer a força de adesão. Porém, entende-se que seja maior do que a dos demais revestimentos avaliados.

Tabela 5.2. Valores de força de adesão dos revestimentos preparados.

Revestimento	Força de Adesão (MPa)
Bz-C/E	1,13
Bz-C/F	2,84
Bz-C/PC-1%	3,45
Bz-C/PC-3%	7,03
Bz-C/PC-5%	Valor não determinado.

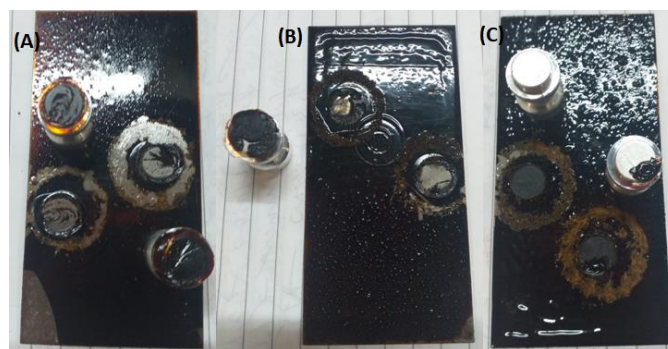


Figura 5.21. Compósitos de resinas benzoxazina com diferentes quantidades de PAni.cardanol após o ensaio de adesão: (a) Bz-C/PC-1%, (c) Bz-C/PC-3% e (c) Bz-C/PC-5%.

5.3.5. Conclusão parcial

Os compósitos apresentaram temperaturas características de cura térmica de abertura do anel oxazina. A adição de 3% m/m promoveu a redução da temperatura máxima de cura em relação ao compósito preparado com 1% de PC. A incorporação de PANi na resina benzoxazina aumentou o valor da temperatura de pico com máxima perda de massa, em relação a benzoxazina pura. A melhora dessa propriedade térmica pode indicar mais ligações químicas entre os grupos amina da PANi e a matriz polimérica, fazendo da PANi um potencial agente de cura da resina benzoxazina. Os compósitos apresentam resultados anticorrosivos inferiores aos encontrados para a resina benzoxazina pura. Quando os compósitos são comparados entre si, o Bz-C/PC-1% é o que apresenta os melhores resultados. Porém, quando comparado com os compósitos com benzoxazina comercial preparados anteriormente pelo grupo, apresentou resultados inferiores de resistência a corrosão. Esses resultados podem estar associados a formação de aglomerados de Pani dopada com cardanol na matriz de benzoxazina, levando a formação de defeitos e, conseqüentemente, porosidade no revestimento.

6. CONCLUSÕES

O cardanol mostrou-se eficiente como componente fenólico para a preparação de resinas benzoxazinas. Os resultados indicam que a resina benzoxazina preparada com a furfurilamina (Bz-C/F) apresenta maior estabilidade térmica e menor taxa de corrosão quando comparada com a resina a base de etilenodiamina (Bz-C/E). Estes resultados são justificados, pelo maior grau de reticulação da cadeia polimérica da resina Bz-C/F como demonstrado nos resultados de DSC e pelos diagramas de Nyquist, quando comparamos as duas resinas no tempo de imersão de 1584h. A resina Bz-C/F apresentou resultados de capacidade anticorrosiva semelhante a resinas benzoxazinas comerciais presentes em trabalhos da literatura.

O espectro de FTIR de resina benzoxazina a base de Piceid (Bz-P) apresentou as bandas características das resinas benzoxazinas, indicando a eficiência do fenol. Através das análises térmicas, podemos observar uma redução no pico exotérmico quando comparamos a resina Bz-P quando comparado com a Bz-C/F, o que sugere que os grupos aromáticos do piceid atuam como aceleradores de cura. A resina Bz-P apresentou menor estabilidade térmica do que Bz-C/F. Porém, um percentual de 24% de para-formaldeído não reagido indica que a reação entre os constituintes da reação não foi completa, este fato pode justificar a diminuição do valor de entalpia da reação exotérmica e a da estabilidade térmica.

Os compósitos apresentaram temperaturas características de cura térmica de abertura do anel oxazina. A adição de 3% m/m promoveu a redução da temperatura máxima de cura em relação ao compósito preparado com 1% de PC. A incorporação de PANi na resina benzoxazina aumentou o valor da temperatura de pico com máxima perda de massa, em relação a benzoxazina pura. A melhora dessa propriedade térmica pode indicar melhores ligações químicas entre os grupos amina da PANi e a matriz polimérica, fazendo da PANi um potencial agente de cura da resina benzoxazina. Os compósitos apresentam resultados anticorrosivos inferiores aos encontrados para a resina benzoxazina pura. Quando os compósitos são comparados entre si, o Bz-C/PC-1% é o que apresenta os melhores resultados, Porém, quando comparado com os compósitos preparados anteriormente pelo

grupo, apresentou resultados inferiores de resistência a corrosão. Esses resultados podem estar associados a formação de aglomerados de Pani dopada com cardanol na matriz de benzoxazina, levando a formação de defeitos e, conseqüentemente, porosidade no revestimento.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudar o processo de cura das resinas a base de piceid através do estudo cinético por DSC;
2. Avaliar as propriedades mecânicas, resistência a corrosão e chama das resinas a base de piceid;
3. Avaliar a resistência a chama dos revestimentos preparados;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGAG, T.; An, S. Y.; Ishida, H. 1,3-Bis(benzoxazine) from cashew nut shell oil and diaminodiphenyl methane and its composites with wood flour. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 4, p. 2710-2714, 2013.

AGAG, T.; Geiger, S.; Alhassan, S. M.; Qutubuddin, S.; Ishida, H. Low-viscosity polyether-based main-chain benzoxazine polymers: precursors for flexible thermosetting polymers. **Macromolecules**, v. 43, p. 7122-7127, 2010.

AHIRE, M. B.; Bhagwat, S. S. Novel ester-linked Anionic Gemini Surfactant: Synthesis, Surface-Active Properties and Antimicrobial Study. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 20, n. 4, p. 789-797, 2017.

ALDANA, C.; Velandia, F.; Hurtado-Morales, M. Synthesis of graphene and MoS₂ and their characterization using microscopy and spectroscopy techniques. **Materials Today: Proceedings**, v. 14, n. 1, p. 130-133, 2019.

ALHWAIGE, A. A.; Agag, T.; Ishida, H.; Qutubuddin, S. Biobased chitosan/polybenzoxazine cross-linked films: preparation in aqueous media and synergistic improvements in thermal and mechanical properties. **Biomacromolecules**, v. 14, p. 1806-1815, 2013.

AMBROZIC, R.; Šebenik, U.; Krajnc, M. Synthesis, curing kinetics, thermal and mechanical behavior of novel cardanol-based benzoxazines. **Polymer**, v. 76, p. 203-212, 2015.

AMBROZIC, R.; Šebenik, U.; Krajnc, M. Synthesis, curing kinetics, thermal and mechanical behavior of novel cardanol-based benzoxazines. **Polymer**, v. 76, p. 203-212, 2015.

BADHULIKA, S.; Terse-Thakoor, T.; Villarreal, C.; Mulchandani, A. Graphene hybrids: synthesis strategies and applications in sensors and sensitized solar cells. **Frontiers in Chemistry**, v. 3, n. 38, p. 38, 2015.

BALACHANDRAN, V.S.; Jadhav, S.R.; Vemula, P.K.; John, G. Recent advances in cardanol chemistry in a nutshell: from nut to nanomaterials. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 427-438, 2013.

BANDEIRA, R. M.; Drunen, J. V.; Garcia, A. C.; Tremiliosi-Filho, G. Influence of the thickness and roughness of polyaniline coatings on corrosion protection of AA7075 aluminum alloy. **Electrochimica Acta**, v. 240, p. 215-224, 2017.

BASSO, N. R. S.; Oliveira, F.; Graebin, A. P.; Moura, C. S.; Fim, F. C.; Galland, G. B.; Bonnaud, L.; Murariu, O.; Dubois, P. Polyaniline nanofibers for in situ MAO-catalyzed polymerization of ethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131 (23), p. 41197, 2014.

BERALDO, C.H.; Silveira, M.R.; Baldissera, A.F.; Ferreira, C.A. A new benzoxazine-based intumescent coating for passive protection against fire. **Progress in Organic Coatings**, v. 137, p. 105321, 2019.

BILAL, S.; Fahim, M.; Firdous, I.; Ali Shah, A. Insight into capacitive performance of polyaniline/graphene oxide composites with ecofriendly binder. **Applied Surface Science**, v. 435, p. 91-101, 2018.

BIRU, I.; Damian, C.M.; Gârea, S.A.; Iovu, H. Benzoxazine-functionalized graphene oxide for synthesis of new nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 83, p. 244-255, 2016.

BLOISE, E.; Becerra-Herrera, M.; Mele, G.; Sayago, A.; Carbone, L.; D'Accolti, L.; Mazzeto, S.; Vasapollo, G. Sustainable Preparation of Cardanol-Based Nanocarriers with Embedded Natural Phenolic Compounds. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 5, p. 1299-1304, 2014.

CALDONA, E. B.; Leon, A. C. C.; Pajarito, B. B.; Advincula, R. C. Novel anti-corrosion coatings from rubber-modified polybenzoxazine-based polyaniline composites. **Applied Surface Science**, 422, 162-171, 2017.

CALÒ, E.; Maffezooli, A.; Mele, G.; Martina, F.; Mazzetto, S.E.; Tarzia, A.; Stifani, C. Synthesis of a novel cardanol-based benzoxazine monomer and environmentally sustainable production of polymers and bio-composites. **Green Chemistry**, v. 9, p. 754-759, 2007.

CELEBIOGLU, A.; Yildiz, I.; Uyar, T.; Thymol/cyclodextrin inclusion complex nanofibrous webs: Enhanced water solubility, high thermal stability and antioxidant property of thymol. **Food Research International**, v. 106, p. 280-290, 2018.

CHANG, T.; Lin, L.; Peng, P.; Zhang, Y. X.; Huang, Y. Enhanced electrocapacitive performance for the supercapacitor with tube-like polyaniline and graphene oxide composites. **Electrochimica Acta**, v.259, p. 348-354, 2018.

CHEN, L.; Lei, J.; Wang, F.; Wang, G.; Feng, H. Facile synthesis of graphene sheets from fluorinated graphite. **RSC Advances**, v. 5, n. 50, p. 40148-40153, 2015.

COSTA, P. K.; Viveiros, B. M.; Schmidt Junior, M. A. S.; Suarez, P. A. Z.; Rezende, M. J. C. Chemical transformations in technical cashew nut shell liquid and isolated mixture of cardanol, evaluation of the antioxidant activity and thermal stability of the products for use in pure biodiesel. **Fuel**, v. 235, p. 1010-1018, 2019.

DOGAN, Y. Satilmis, B. Uyar, T. Synthesis and characterization of bio-based benzoxazines derived from thymol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, p. 1-10, 2018.

DREYER, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 228-240, 2010.

DUMAS, L.; Bonnaud, L.; Olivier, M.; Poorteman, M.; Dubois P. Facile preparation of a novel high performance benzoxazine–CNT based nano-hybrid network exhibiting outstanding thermo-mechanical properties. **Chemical Communications**, v. 49, p. 9543-9545, 2013.

DUMAS, L.; Bonnaud, L.; Olivier, M.; Poorteman, M.; Dubois P. High performance benzoxazine/CNT nanohybrid network – An easy and scalable way to combine attractive properties. **European Polymer Journal**, v. 58, p. 218–225, 2014.

DUMAS, L.; Bonnaud, L.; Olivier, M.; Poorteman, M.; Dubois, P. Arbutin-based benzoxazine: en route to an intrinsic water soluble biobased resin. **Green Chemistry**, v. 18, p. 4954-4960, 2016.

DUMAS, L.; Bonnaud, L.; Olivier, M.; Poorteman, M.; Dubois, P. Arbutin-based benzoxazine: en route to an intrinsic water soluble biobased resin. **Green Chemistry**, v. 18, p. 4954-4960, 2016a.

DUMAS, L.; Bonnaud, L.; Olivier, M.; Poorteman, M.; Dubois, P. Chavicol benzoxazine: Ultrahigh Tg biobased thermoset with tunable extended network.

European Polymer Journal, v. 81, p. 337-346, 2016.

DUMAS, L.; Bonnaud, L.; Olivier, M.; Poorteman, M.; Dubois, P. High performance bio-based benzoxazine networks from resorcinol and hydroquinone. **European Polymer Journal**, v. 75, p. 486-494, 2016b.

ERIS, S.; Dasdelen, Z.; Yildiz, Y.; Sen, F. Nanostructured polyaniline-rGO decorated platinum catalyst with enhanced activity and durability for methanol oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43 (4), p. 1337- 1343, 2018.

FANG, Z., Wang, J., Gu, A., Tong, L. Curing behavior and kinetic analysis of epoxy resin multi-walled carbon nanotubes composites. **Frontiers of Materials Science**, v.1, n.4, p.415-422, 2007.

FONTANA, A.; Guernelli, S.; Zaccheroni, N.; Zappacosta, R.; Genovese, D.; Crescentini, L.; Riela, S. Micellization properties of cardanol as a renewable co-surfactant. **Organic and Biomolecular Chemistry**, v. 13, n. 35, p. 9214-9222, 2015.

GAO, H.; Zhu, K.; Hu, G.; Xue, C. Large-scale graphene production by ultrasound-assisted exfoliation of natural graphite in supercritical CO₂/H₂O medium. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 872-879, 2017.

GARCÍA-DALÍ, S.; Paredes, J.I.; Munuera, J.M.; Villar-Rodil, S.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J.M.D. An aqueous cathodic delamination route towards high quality grapheme flakes for oil sorption and electrochemical charge storage applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, p. 1226-1239, 2019. Ghambari et al., 2019;

GHANBARI, H.; Shafikhani, M.A.; Daryalaal, M. Graphene nanosheets production using liquid-phase exfoliation of pre-milled graphite in dimethylformamide and structural defects evaluation. **Ceramics International**, v. 45, p. 20051-20057, 2019.

GHANBARI, H.; Shafikhani, M.A.; Daryalaal, M. Graphene nanosheets production using liquid-phase exfoliation of pre-milled graphite in dimethylformamide and structural defects evaluation. **Ceramics International**, v. 45, p. 20051-20057, 2019.

GODOY, A.P.; Ecorchard, P.; Beneš, H.; Tolasz, J.; Smržová, D.; Seixas, L.; Pedrotti, J.J.; Souza, E.A.T.; El Seoud, O.A.; Donato, R.K. Ultrasound exfoliation of

graphite in biphasic liquid systems containing ionic liquids: A study on the conditions for obtaining large few-layers graphene. **Ultrasonics-Sonochemistry**, v. 55, p. 279-288, 2019.

GONÇALVES ,R; Linposki, I; Dias, L;Baldissera, A;Silveira, M; Ferreira, C; Bonnaud, L; Basso, N. Corrosion protection of benzoxazine and cardanol- doped polyaniline coating. **Journal of Coating Technology and Research**, p.1-12, 2021.

GONÇALVES, R. V.; Zanini, M. L.; Malmonge, J. A.; Bonnaud, L.; Basso, N. R. S. Pristine cardanol as biobased dopant for polyaniline. **Materials Letters**, v. 185, p. 327-330, 2016.

GUARDIA, L.; Fernández-Merino, M. J.; Paredes, J. I.; Solís-Fernández, P.; Villar-Rodil, S.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants. **Carbon**, v. 49, n. 5, p. 1653-1662, 2011.

GUO, F.; Liu, Q; Mi, H. Flexible and cross-linked polyaniline nets as promising supercapacitor electrodes. **Materials Letters**, v. 163, p. 115-117, 2016.

HADI, A.; Zahirifar, J.; Karimi-Sabet, J.; Dastbaz, A. Graphene nanosheets preparation using magnetic nanoparticle assisted liquid phase exfoliation of graphite: The coupled effect of ultrasound and wedging nanoparticles. **Ultrasonics-Sonochemistry**, v. 44, p. 204-214, 2018.

HADI, A.; Zahirifar, J.; Karimi-Sabet, J.; Dastbaz, A. Graphene nanosheets preparation using magnetic nanoparticle assisted liquid phase exfoliation of graphite: The coupled effect of ultrasound and wedging nanoparticles. **Ultrasonics-Sonochemistry**, v. 44, p. 204-214, 2018.

HASHIMOTO, H.; Muramatsu, Y.; Nishina, Y.; Asoh, H. Bipolar anodic electrochemical exfoliation of graphite powders. **Electrochemistry Communications**, v. 104, p. 106475, 2019.

HE, P.; Wang, J.; Lu, F.; Ma, Q.; Wang, Z. Synergistic effect of polyaniline grafted basalt plates for enhanced corrosion protective performance of epoxy coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 110, p. 1-9, 2017.

HEMVICHIAN, K.; Ishida, H. Thermal decomposition processes in aromatic amine-based polybenzoxazine investigated by TGA and GC-MS. **Polymer**, v. 43, p. 4391-4402, 2002.

HO, K.; Hsiao, M.; Chou, T.; Ma, C.; Xie, X.; Chiang, J.; Yang, S.; Chang, L. Preparation and characterization of covalently functionalized graphene using vinyl-terminated benzoxazine monomer and associated nanocomposites with low coefficient of thermal expansion. **Polymer International**, v. 62, p. 966-973, 2013.

HUANG, S.; Kuo, C.; Chen, C.; Liu, Y.; Shieh, C. RSM and ANN modeling-based optimization approach for the development of ultrasound-assisted liposome encapsulation of piceid. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 36, p. 112-122, 2017.

HUANG, S.; Kuo, C.; Chen, C.; Liu, Y.; Shieh, C. RSM and ANN modeling-based optimization approach for the development of ultrasound-assisted liposome encapsulation of piceid. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 36, p. 112-122, 2017.

JANG, J.; Bae, J.; Lee, K. Synthesis and Characterization of Polyaniline Nanorods as Curing Agent and Nanofiller for Epoxy Matrix Composite. **Polymer**, v. 46, p. 3677 – 3684, 2005.

JIN, M.; Jeong, H.; Kim, T.; So, K. P.; Cui, Y.; Yu, W. J.; Ra, E. J.; Lee, Y. H. Synthesis and systematic characterization of functionalized graphene sheets generated by thermal exfoliation at low temperature. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 27, p. 275402, 2010.

JOHN, G.; Nagarajan, S.; Vemula, P.; Silverman, J.; Pillai, C. Natural monomers: A mine for functional and sustainable materials – Occurrence, chemical modification and polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 92, p. 158-209, 2019.

KOTZEBUE, L. R. V.; Ribeiro, F. W. M.; Sombra, V. G.; Feitosa, J. P. A.; Mele, G.; Mazzeto, S. E.; Lomonaco, D. Spectral and thermal studies on the synthesis and catalyzed oligomerization of novel cardanol-based benzoxazine. **Polymer**, v. 92, p. 189-200, 2016.

LENTZ, A. M.; Gheno, G.; Maraschin, T.; Malmonge, J. A.; Basso, N. R. S.; Balzaretti, N. M.; Milani, M. A.; Galland, G. B. Nanocomposites of

polyethylene/polyaniline/graphite with special morphology. **Polymer Composites**, v. 38, p.1, 2017.

LI, Y.; Liu, F.; Luo, H.; Zhu, Y.; Liang, X.; Liu, H.; Zhong, J. Hydrolytic kinetics of piceid and its importance for the production of resveratrol. **Process Biochemistry**, v. 51, p. 1699-1705, 2016.

LI, Y.; Liu, F.; Luo, H.; Zhu, Y.; Liang, X.; Liu, H.; Zhong, J. Hydrolytic kinetics of piceid and its importance for the production of resveratrol. **Process Biochemistry**, v. 51, p. 1699-1705, 2016.

LIN, R.; Zhu, Y.; Zhang, Y.; Wang, L.; Yu, S. Pyrogallol-based benzoxazines with latent catalytic characteristics: The temperature-dependent effect of hydrogen bonds on ring-opening polymerization. **European Polymer Journal**, v. 102, p. 141-150, 2018.

LIU, C.; Shen, D.; Sebastián, R. M.; Marquet, J.; Schonfeld, R.; Mechanistic Studies on Ring-Opening Polymerization of Benzoxazines: A Mechanistically Nased Catalyst Design. **Macromolecules**, v. 44, p. 4616-4622, 2011.

LIU, W.; Zhou, R.; Zhou, D.; Ding, G.; Soah, J. M.; Chee, Y. Y.; Lu, X. Lignin-assisted direct exfoliation of graphite to graphene in aqueous media and its application in polymer composites. **Carbon**, v. 83, p. 188-197, 2015.

LIU, W.; Zhou, R.; Zhou, D.; Ding, G.; Soah, J. M.; Chee, Y. Y.; Lu, X. Lignin-assisted direct exfoliation of graphite to graphene in aqueous media and its application in polymer composites. **Carbon**, v. 83, p. 188-197, 2015.

LIU, W.; Zhou, R.; Zhou, D.; Ding, G.; Soah, J. M.; Chee, Y. Y.; Lu, X. Lignin-assisted direct exfoliation of graphite to graphene in aqueous media and its application in polymer composites. **Carbon**, v. 83, p. 188-197, 2015.

LLIGADAS, G.; Tüzün, A.; Ronda, J. C.; Galia M.; Cádiz, V. Polybenzoxazines: new players in the bio-based Polymer arena. **Polymer Chemistry**, v. 5, p. 6636-6644, 2014.

LOCHAB, B.; Shukla, S.; Varma, I.K. Naturally occurring phenolic sources: monomers and polymers. **RSC Advances**, v. 4, p. 21712-21762, 2014.

LYU, Y.; Ishida, H. Natural-sourced benzoxazina resins, homopolymers, blends and composites: A review of their synthesis, manufacturing and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 99, p. 1–56, 2019.

MA, H.; Ben, S.; Shen, Z.; Zhang, X.; Wu, C.; Liao, S.; An, F. Investigating the exfoliation behavior of MoS₂ and graphite in water: A comparative study. **Applied Surface Science**, v. 512, p. 145588, 2020.

MARTOS, A.; Sebastián, R. M.; Marquet, J. Studies on the ring-opening polymerization of benzoxazines: Understanding the effect of the substituents. **European Polymer Journal**, v. 108, p. 20-27, 2018.

MAZZETO, S.E.; Lomonaco, D. 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.

MIRAFTAB, R.; Karimi, B.; Bahlakeh, G.; Ramezanzadeh, B. Complementary experimental and quantum mechanics approaches for exploring the mechanical characteristics of epoxy composites loaded with graphene oxide-polyaniline nanofibers. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 53, p. 348-359, 2017.

MOUSAVI, M. F.; Hashemi, M.; Rahmanifar, M. S.; Noori, A. Synergistic effect between redox additive electrolyte and PANI-rGO nanocomposite electrode for high energy and high power supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 228, p. 290-298, 2017.

NASIRU, T.; Avila, L.; Levine, M. Determination of critical micelle concentrations using UV-visible spectroscopy. **Journal of High School Research**, v. 2, p. 1-5, 2011.

OZALTIN, T. F.; Catak, S.; Kiskan, B.; Kiskan, B.; Yagci, Y. Aviyente, V.; Rationalizing the regioselectivity of cationic ring-opening polymerization of benzoxazine. **European Polymer Journal**, v. 105, p. 61-67, 2018.

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.

PÉREZ, L.A.; Bajales, N.; Lacconi, G.I. Raman spectroscopy coupled with AFM scan head: A versatile combination for tailoring graphene oxide / reduced graphene oxide hybrid materials. **Applied Surface Science**, v. 495, p. 143539, 2019.

PETROV, S.; Rafailov, P.M.; Marinova, V.; Lin, S.; Lai, Y.; Yu, P.; Chi, G.; Dimitrov, D.Z.; Karashanova, D.; Gospodinov, M. Chemical vapor deposition growth of bilayer graphene via altering gas flux geometry. **Thin Solid Films**, v. 690, p. 137251, 2019.

PEUNGJITTON, P.; Sangvanich, P.; Pornpakakul, S.; Petsom, A.; Roengsumran, S. Sodium Cardanol sulfonate surfactant from cashew nut shell liquid. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 12, n. 2, p. 85-89, 2009.

PIAO, C.; Jang, H.; Lim, T.; Kim, H.; Choi, H.R.; Hao, Y.; Suk, J.W. Enhanced dynamic performance of twisted and coiled soft actuators using graphene coating. **Composites Part B**, v. 178, p. 107499, 2019.

POP, C.; Vlase, L.; Tamas, M. Natural resources containing arbutin. Determination of arbutin in the leaves of *Bergenia crassifolia* (L.) Fritsch. acclimated in Romania. **Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca**, v. 37, p. 129-132, 2009.

PRASAD, A.; Chaichi, A.; Mahigir, A.; Sahu, S.P.; Ganta, D.; Veronis, G.; Gartia, M.R. Ripple mediated surface enhanced Raman spectroscopy on graphene. **Carbon**, v. 157, p. 525-536, 2020.

RAO, B.S.; Palanisamy, A. Synthesis of bio based low temperature curable liquid epoxy, benzoxazine monomer, system from cardanol: Thermal and viscoelastic properties. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 2365-2376, 2013.

RENAULD, A.; Bonnaud, L.; Dumas, L.; Zhang, T.; Paint, Y.; Fasano, F.; Kulyk, O.; Pospisilova, E.; Nysten, B.; Delcorte, A.; Bonifazi, D.; Dubois, P.; Olivier, M.; Poorteman, M. A benzoxazine/substituted borazine composite coating: A new resin for improving the corrosion resistance of the pristine benzoxazine coating applied on aluminum. **European Polymer Journal**, v. 109, p. 460-472, 2018.

SADEGHI, M. M.; Rad, A. S.; Ardjmand, M.; Mirabi, A. Preparation of magnetic nanocomposite based on polyaniline/Fe₃O₄ towards removal of lead (II) ions from real samples. **Synthetic Metals**, v. 245, p. 1-9, 2018.

SAWARYN, C.; Landfester, K.; e Taden, A. Benzoxazine miniemulsions stabilized with polymerizable nonionic benzoxazine surfactants. **Macromolecules**, v. 43, p. 8933-8941, 2010.

SAWARYN, C.; Landfester, K.; Taden, A. Cationic polybenzoxazines. A novel polyelectrolyte class with adjustable solubility and unique hydrogen-bonding capabilities. **Macromolecules**, v. 44, p. 7668-7674, 2011.

SAWARYN, C.; Landfester, K.; Taden, A. Cationic polybenzoxazines. A novel polyelectrolyte class with adjustable solubility and unique hydrogen-bonding capabilities. **Macromolecules**, v. 44, p. 7668-7674, 2011.

SHARMA, P.; Lochab, B.; Kumar, D.; Roy, P.K. Sustainable Bis-benzoxazines from cardanol and PET-derived terephthalamides. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, p. 1085-1093, 2016.

SHEN, X.; Dai, J.;Liu, Y.; Liu, X.; Zhu, J. Synthesis of high performance polybenzoxazine networks from bio-based furfurylamine: Furan vs benzene ring. **Polymer**, v. 122, p. 258-269, 2017.

SHUKLA, S.; Mahata, A.; Pathak, B.; Lochab, B. Cardanol benzoxazines – interplay of oxazine functionality (mono to tetra) and properties. **RSC Advances**, v. 5, p. 78071-78080, 2015.

SINI, N.; Bijwe, J. Varma, I. Renewable benzoxazine monomer from Vanillin: synthesis, characterization, and studies on curing behavior. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 52, p. 7-11,2014.

SUN, M.; Ma, Z.; Li, A.; Zhu, G.; Zhang, Y. Anticorrosive performance of polyaniline/waterborne epoxy/poly(methylhydrosiloxane) composite coatings. *Progress in Organic Coating*, v. 139, p. 105462, 2020.

VAN, A.; Chiou, K.; Ishida, H. Use of renewable resource vanillin for the preparation of benzoxazine resin and reactive monomeric surfactant containing oxazine ring.

Polymer, v. 55, p. 1443-1451, 2014.

VOIRIN, C.; Caillol, S.; Sadavarte, N.V.; Tawade, B.V.; Boutevin, B.; Wadgaonkar, P.P. Functionalization of cardanol: towards biobased polymers and additives. **Polymer Chemistry**, v. 5, p. 3142-3162, 2014.

WANG, J.; Fan, L.; Wang, X.; Xiao, T.; Peng, L.; Wang, X.; Yu, J.; Cao, L.; Xiong, Z.; Fu, Y.; Wang, C.; Shen, Q.; Wu, W. Pulsed laser deposition of monolayer and bilayer graphene. **Applied Surface Science**, v. 494, p. 651-658, 2019.

WANG, Y.; Chen, K.; Li, T.; Li, H.; Zeng, R.; Zhang, R.; Gu, Y.; Ding, J.; Liu, H. Soluble polyaniline nanofibers prepared via surfactant-free emulsion polymerization. **Synthetic Metals**, v. 198, p. 293-299, 2014.

WEI, Y.; Sun, Z. Liquid-phase exfoliation of graphite for mass production of pristine few-layer graphene. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 20, n. 5, p. 311-321, 2015.

WEI, Y.; Sun, Z. Liquid-phase exfoliation of graphite for mass production of pristine few-layer graphene. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 20, n. 5, p. 311-321, 2015.

WONG, C. H.; Sofer, Z.; Kubesová, M.; Kucera, J.; Matejková, S.; Pumera, M. Synthetic routes contaminate graphene materials with a whole spectrum of unanticipated metallic elements. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 111, n. 38, p. 13774-13779, 2014.

WU, Z.; Ren, W.; Gao, L.; Liu, B.; Jiang, C.; Cheng, H. Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. **Carbon**, v. 47, n. 2, p. 493-499, 2009.

XU, Y.; Cao, H.; Xue, Y.; Li, B.; Cai, W. Liquid-Phase Exfoliation of Graphene: An Overview on Exfoliation Media, Techniques, and Challenges. **Nanomaterials**, v. 8, p. 942, 2018.

YAMUNA, A.; Sundaresan, P.; Chen, S.M. Ethylcellulose assisted exfoliation of graphite by the ultrasound emulsification: An application in electrochemical acebutolol sensor. **Ultrasonics-Sonochemistry**, v. 59, p. 104720, 2019.

YANG, J.; Yang, X.; Li, Y. Molecular simulation perspective of liquid-phase exfoliation, dispersion, and stabilization for graphene. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 20, n. 5, p. 339-345, 2015.

YANG, J.; Yang, X.; Li, Y. Molecular simulation perspective of liquid-phase exfoliation, dispersion, and stabilization for graphene. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 20, n. 5, p. 339-345, 2015.

YEON, C.; Yun, S. J.; Lee, K.; Lim, J. W. High-yield graphene exfoliation using sodium dodecyl sulfate accompanied by alcohols as surface-tension-reducing agents in aqueous solution. **Carbon**, v. 83, p. 136-143, 2015.

YEON, C.; Yun, S. J.; Lee, K.; Lim, J. W. High-yield graphene exfoliation using sodium dodecyl sulfate accompanied by alcohols as surface-tension-reducing agents in aqueous solution. **Carbon**, v. 83, p. 136-143, 2015.

YUAN, X.; Song, C.; Wang, H.; Zhang, J. **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells: Fundamentals and Applications**. 1 ed. Londres: Springer, 2010.

YUAN, X.; Song, C.; Wang, H.; Zhang, J. **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells: Fundamentals and Applications**. 1 ed. Londres: Springer, 2010.

YUE, J.; Zhao, C.; Daí, Y.; Li, H.; Li, Y. Catalytic effect of exfoliated zirconium phosphate on the curing behavior of benzoxazine. **Thermochimica Acta**, v. 650, p. 18-25, 2017.

ZENG, M.; Wang, J.; Li, R.; Liu, J.; Chen, W.; Xu, Q.; Gu, Y. The curing behavior and thermal property of graphene oxide/benzoxazine nanocomposites. **Polymer**, v. 54, p. 3107-3116, 2013.

ZHANG, K.; Han, M.; Han, L.; Ishida, H. Resveratrol-based tri-functional benzoxazines: Synthesis, characterization, polymerization, and thermal and flame retardant properties. **European Polymer Journal**, v. 116, p. 526-533, 2019.

ZHANG, L.; Yang, Y.; Chen. Y.; Lu, H. Cardanol-capped main-chain benzoxazine oligomers for resin transfer molding.European. **Polymer Journal**, v. 93, p. 284-293, 2017.

ZHANG, L.; Yang, Y.; Chen. Y.; Lu, H. Cardanol-capped main-chain benzoxazine oligomers for resin transfer molding.European. **Polymer Journal**, v. 93, p. 284-293, 2017.

ZHANG, Y.; Shao, Y.; Liu, X.; Shi, C.; Wang, Y.; Meng, G.; Zeng, X.; Yang, Y. A study on corrosion protection of different polyaniline coatings for mild steel.**Progress in Organic Coatings**, v. 111, p. 240-247, 2017.

ZÚÑIGA, C.; Bonnaud, L.; Lligadas, G.; Ronda, J.C.; Galià, M.; Cádiz, V.; Dubois, P. Convenient and solventless preparation of pure carbon nanotube/polybenzoxazine nanocomposites with low percolation threshold and improved thermal and fire properties. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 6814-6822, 2014.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br