



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**KÁSSIA TEIXEIRA DA SILVA**

**DESENVOLVIMENTO DE RESINAS NOVOLAC A PARTIR DO LÍQUIDO DA  
CASCA DA CASTANHA DE CAJU COMO AGENTE DE CURA PARA RESINA  
EPÓXI**

**FORTALEZA**

**2021**

KÁSSIA TEIXEIRA DA SILVA

DESENVOLVIMENTO DE RESINAS NOVOLAC A PARTIR DO LÍQUIDO DA  
CASCA DA CASTANHA DE CAJU COMO AGENTE DE CURA PARA RESINA EPÓXI

Dissertação apresentada à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Diego Lomonaco.  
Co-orientadora: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto.

FORTALEZA

2021

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

---

S58d

Silva, Kássia Teixeira da.

Desenvolvimento de resinas novolac a partir do líquido da casca da castanha de caju como agente de cura para resina epóxi / Kássia Teixeira da Silva. – 2021.  
58 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2021.

Orientação: Prof. Dr. Diego Lomonaco.

Coorientação: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto.

1. Resina fenólica. 2. LCC. 3. DGEBA. 4. Adesivo para madeira. I. Título.

CDD 540

---

KÁSSIA TEIXEIRA DA SILVA

DESENVOLVIMENTO DE RESINAS NOVOLAC A PARTIR DO LÍQUIDO DA  
CASCA DA CASTANHA DE CAJU COMO AGENTE DE CURA PARA RESINA EPÓXI

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Química.

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

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto (Co-orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. Adriano Lincoln Albuquerque Mattos  
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa)

---

Profa. Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

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

Dedico este trabalho a minha família e a todos que acompanharam a minha trajetória e torcem pelo meu sucesso.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por me sustentar e renovar as minhas forças para perseverar e ir além nesta árdua jornada.

Ao meu esposo Lucas Renan, que em tudo me assistiu. Sou imensamente grata por sua parceria, companheirismo e incentivo.

À minha amada família, meus pais, Renato e Vilma, e irmãos, Kátia e Júnior, por todo amor, dedicação e investimento; por forjarem meu caráter, e me conduzirem a ser a pessoa que sou. Aos meus sobrinhos Káyronn, Emy e Murillo. À minha sogra, Iara, e cunhados, Hebreu, Tiago, Miqueias e Ana Carla.

Ao meu orientador Prof. Dr. Diego Lomonaco, por acreditar na minha capacidade como pesquisadora para o desenvolvimento deste e de outros trabalhos, sempre me inspirando com seu entusiasmo e dedicação.

À minha co-orientadora Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto, pela referência de esforço e excelência, e por me conceder a oportunidade de somar ao seu laboratório, desde a iniciação científica.

Aos colegas de bancada e amigos do Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT), em especial à Beatriz, iniciação científica, que acompanhou boa parte do desenvolvimento deste trabalho.

À Empraba Agroindústria Tropical, pela concessão do espaço e equipamentos para a realização de análises concernentes a este trabalho, em especial, ao Laboratório de Tecnologia da Biomassa (LTB), na pessoa de Adriano Mattos.

A todos os docentes da Universidade Federal do Ceará (UFC), pelos ensinamentos e aprendizados transmitidos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFC, pela oportunidade de aperfeiçoamento e capacitação profissional.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), pelo auxílio financeiro, onde, graças ao seu apoio, o presente trabalho pode ser realizado - Código de Financiamento 001.

E, finalmente, agradeço a todas as pessoas que, cada um à sua maneira, foram extremamente importantes por toda a minha caminhada na vida acadêmica. Muitas dessas pessoas não foram aqui citadas, mas de alguma forma estiveram presente durante toda essa jornada, me impulsionando a chegar onde estou hoje.

“Consagre ao Senhor  
tudo o que você faz,  
e os seus planos serão bem sucedidos.”  
(Pv 16:3)

## RESUMO

As resinas fenólicas constituem uma classe de polímeros termofixos mais usados no mundo hoje, abrangendo diferentes segmentos industriais, com grande destaque econômico na área de adesivos. No entanto, os compostos utilizados na produção convencional são considerados altamente tóxicos e cancerígenos. Com o intuito de promover um processo alternativo e sustentável para obtenção desses materiais, neste trabalho objetivou-se desenvolver resinas fenólicas a partir do LCC, um subproduto da agroindústria, fonte natural de fenóis e ideal para ser utilizado como material de partida na síntese de resinas fenólicas. A síntese procedeu utilizando paraformaldeído e tendo ácido oxálico como catalisador, em meio reacional ausente de solventes, sendo avaliada a mudança de viscosidade a cada 60 minutos, totalizando por 5 horas de tempo reacional. As condições empregadas resultaram em resinas de massa molar elevada, termicamente estáveis, com diferentes características estruturais e de viscosidade. A reação de cura da resina novolac foi proposta através da combinação com a resina epóxi comercial diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), em diferentes concentrações, utilizando 1-butimidazol como catalisador, dispensando o uso de endurecedores convencionais. A utilização do sistema epóxi-fenol mostrou-se eficiente e promissora na obtenção de novos polímeros altamente reticulados e com excelente desempenho térmico. A aplicabilidade do sistema epóxi-fenol como adesivo para madeira foi avaliada através do ensaio de resistência ao cisalhamento, onde observou-se que as propriedades físicas dos adesivos foram, de fato, influenciadas pelo aumento do grau de reticulação do material. Os valores obtidos apontaram o potencial uso da combinação de resinas novolac sintetizadas a partir do LCC com a resina epóxi comercial DGEBA na área de adesivos.

**Palavras-chave:** resina fenólica; LCC; DGEBA; adesivo para madeira.

## ABSTRACT

Phenolic resins are the most widely used thermoset polymers in the world today, used in different industrial segments, with great prominence in the field of adhesives. However, the compounds used in conventional production are considered highly toxic and carcinogenic. In order to promote an alternative and sustainable process for obtaining these materials, this work aimed to develop phenolic resins from CNSL, a by-product of agribusiness, a natural source of phenols and suitable to be used as raw material in the synthesis of phenolic resins. The synthesis was performed using paraformaldehyde and oxalic acid as a catalyst, without addition of solvent. Its viscosity was evaluated every 60 minutes, totaling 5 hours of reaction time. The reaction conditions resulted in resins of high molar mass, thermally stable, with different structural and viscosity features. The curing reaction of the novolac resin was proposed by combining with a commercial epoxy resin, bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA), in different concentrations, using 1-butylimidazole as a catalyst, eliminating the use of conventional hardeners. The use of epoxy-phenol system proved to be efficient and promising in obtaining new highly cross-linked polymers with excellent thermal properties. The application of the epoxy-phenol system as an adhesive for wood was evaluated through the shear strength test. It was observed that the physical properties of the adhesives were, in fact, influenced by the increase in the degree of crosslinking of the polymer. The results showed the potential use of the combination of novolac resins synthesized from the CNSL and DGEBA epoxy resin in the field of adhesives.

**Keywords:** phenolic resin; CNSL; DGEBA; wood adhesive.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição do mercado global de resinas fenólicas por produto (%) .....	17
Figura 2 – Esquema reacional de obtenção da resina fenólica .....	17
Figura 3 – Síntese da hexametenotetramina .....	18
Figura 4 – Mecanismo de cura de resina novolac com resina epóxi .....	20
Figura 5 – Reação de descarboxilação do ácido anacárdico.....	22
Figura 6 – Principais constituintes do LCC .....	23
Figura 7 – Propriedades dos componentes do LCC .....	23
Figura 8 – Esquema reacional da síntese da resina novolac a partir do LCC (LCC-N) .....	26
Figura 9 – Preparação da amostra para o teste de resistência ao cisalhamento .....	31
Figura 10 – Proposta de mecanismo 1: adição eletrofílica aromática à posição orto .....	32
Figura 11 – Proposta de mecanismo 2: adição eletrofílica aromática à posição para .....	33
Figura 12 – Possíveis estruturas formadas na condensação das unidades fenólicas do LCC .	33
Figura 13 – Espectros de FTIR do LCC e das resinas sintetizadas .....	34
Figura 14 – Espectros de FTIR na região de fingerprint do LCC e LCC-N .....	35
Figura 15 – Curva de distribuição de massa molecular das amostras de LCC-N obtida por GPC .....	37
Figura 16 – Reação de halogenação da LCC-N na determinação do índice de iodo .....	39
Figura 17 – Medidas de viscosidade das resinas novolac sintetizadas a partir do LCC técnico	40
Figura 18 – Espectros de RMN de <sup>1</sup> H do LCC e da LCC-N (0,75) .....	36
Figura 19 – Integração dos sinais atribuídos aos prótons aromáticos e do grupo metilênico	37
Figura 20 – Análise de desempenho térmico da LCC-N sob atmosfera inerte .....	43
Figura 21 – Mecanismo da reação de cura catalisada por 1-butilimidazol .....	44
Figura 22 – Representação de estrutura possível do polímero curado .....	45
Figura 23 – Avaliação da influência da concentração de catalisador na polimerização .....	46
Figura 24 – Estudo da reação de polimerização das formulações das resinas LCC-N e	46

DGEBA .....	
Figura 25 – Ângulo de contato dos polímeros curados .....	48
Figura 26 – Perfil de degradação térmica dos polímeros em atmosfera inerte (N <sub>2</sub> ) .....	50
Figura 27 – Perfil de degradação térmica dos polímeros em atmosfera oxidante (ar sintético) .....	50
Figura 28 – Gráfico de resistência ao cisalhamento do adesivos .....	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição percentual do sistema epóxi-fenol .....	27
Tabela 2 – Atribuições dos principais sinais observados por FTIR .....	36
Tabela 3 – Valores de massa molecular média e polidispersividade das amostras de LCC-N.....	38
Tabela 4 – Valores de índice de iodo na determinação do grau de insaturação das resinas .....	39
Tabela 5 – Valores de temperatura de polimerização obtidos por DSC .....	45
Tabela 6 – Teor de gel dos polímeros .....	47
Tabela 7 – Valores de temperatura de degradação dos polímeros sob atmosfera inerte (N <sub>2</sub> ) e oxidante (ar sintético) .....	49
Tabela 8 – Resistência ao cisalhamento dos adesivos .....	51

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Ângulo de contato
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CAGR	Taxa de crescimento anual composta
CMR	Carcinogênico, mutagênico e reprotóxico
DGEBAs	Digicidil éter de bisfenol A
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
ECHA	Agência europeia de produtos químicos
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de permeação em gel
HMTA	Hexametilenotetramina
LCC	Líquido da casca da castanha de caju
LCC-N	Resina novolac obtida a partir de LCC e formaldeído
pf	Paraformaldeído
RMN	Ressonância magnética nuclear
TGA	Análise termogravimétrica
VOCs	Compostos orgânicos voláteis

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>16</b>
<b>2.1</b>	<b>Mercado global das resinas fenólicas</b> .....	<b>16</b>
<b>2.2</b>	<b>A química das resinas fenólicas</b> .....	<b>17</b>
<b>2.3</b>	<b>Agentes de cura</b> .....	<b>19</b>
<b>2.4</b>	<b>Metodologias alternativas</b> .....	<b>21</b>
<b>2.4.1</b>	<i>Líquido da casca da castanha de caju</i> .....	<b>21</b>
<b>2.4.2</b>	<i>LCC: uma matéria-prima alternativa sustentável</i> .....	<b>24</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>25</b>
<b>3.1</b>	<b>Gerais</b> .....	<b>25</b>
<b>3.2</b>	<b>Específicos</b> .....	<b>25</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>26</b>
<b>4.1</b>	<b>Materiais</b> .....	<b>26</b>
<b>4.2</b>	<b>Síntese das resinas</b> .....	<b>26</b>
<b>4.3</b>	<b>Elaboração do sistema epóxi-fenol</b> .....	<b>27</b>
<b>4.4</b>	<b>Preparação dos corpos de prova</b> .....	<b>27</b>
<b>4.5</b>	<b>Métodos analíticos</b> .....	<b>28</b>
<b>4.5.1</b>	<i>Métodos espectroscópicos</i> .....	<b>28</b>
<b>4.5.2</b>	<i>Teor de componentes não voláteis</i> .....	<b>28</b>
<b>4.5.3</b>	<i>Determinação do índice de iodo</i> .....	<b>28</b>
<b>4.5.4</b>	<i>Cromatografia de permeação em gel</i> .....	<b>29</b>
<b>4.5.5</b>	<i>Análise reológica</i> .....	<b>29</b>
<b>4.5.6</b>	<i>Análise térmica</i> .....	<b>30</b>
<b>4.5.7</b>	<i>Determinação do teor de gel</i> .....	<b>30</b>
<b>4.5.8</b>	<i>Ângulo de contato</i> .....	<b>30</b>
<b>4.5.9</b>	<i>Ensaio mecânico</i> .....	<b>31</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>32</b>
<b>5.1</b>	<b>Síntese da resina novolac (LCC-N)</b> .....	<b>32</b>
<b>5.2</b>	<b>Caracterização da resina novolac (LCC-N)</b> .....	<b>34</b>
<b>5.2.1</b>	<i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)</i> .....	<b>34</b>
<b>5.2.2</b>	<i>Teor de componentes não voláteis</i> .....	<b>36</b>

5.2.3	<i>Cromatografia de permeação em gel</i> .....	36
5.2.4	<i>Determinação do índice de iodo</i> .....	38
5.2.5	<i>Estudo reológico</i> .....	39
5.2.6	<i>Ressonância magnética nuclear (RMN de <sup>1</sup>H)</i> .....	40
5.2.7	<i>Análise termogravimétrica</i> .....	42
5.3	<b>Estudo da reação de cura</b> .....	43
5.3.1	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i> .....	45
5.4	<b>Caracterização dos polímeros</b> .....	47
5.4.1	<i>Teor de gel</i> .....	47
5.4.2	<i>Ângulo de contato</i> .....	48
5.4.3	<i>Análise termogravimétrica</i> .....	49
5.5	<b>Ensaio de resistência ao cisalhamento dos adesivos</b> .....	50
6	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	53
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	55

## 1 INTRODUÇÃO

A necessidade de reduzir o uso de derivados petroquímicos e solventes orgânicos, tem motivado a busca de recursos naturais e o reaproveitamento de subprodutos industriais inutilizados ou de baixo valor agregado, que podem atuar como matéria-prima alternativa e sustentável na produção de polímeros. Nesse contexto, o líquido da casca da castanha de caju (LCC), um subproduto de uma das maiores agroindústrias do nordeste brasileiro, tem se destacado como precursor no desenvolvimento de diversos materiais com propriedades equiparáveis ou até superiores aos sistemas convencionais, além de ser um recurso natural não alimentício abundante, renovável, não tóxico e biodegradável (SHARMA et al., 2020).

O LCC é composto por uma mistura de lipídeos fenólicos (ácido anacárdico, cardanol, cardol e metilcardol) o que o torna uma excelente alternativa aos fenóis derivados do petróleo. Esses componentes apresentam uma estrutura química peculiar que confere propriedades atraentes, como alto isolamento elétrico, boa estabilidade térmica e hidrofobicidade, além da vasta possibilidade de modificações químicas para obtenção de novos materiais (DA SILVA et al., 2020). Um exemplo disso são as resinas fenólicas que podem ser obtidas a partir do cardanol (ANILKUMAR, 2017).

As resinas fenólicas consistem no produto da reação de condensação entre fenol e formaldeído. São consideradas os primeiros materiais poliméricos totalmente sintéticos e continuam sendo as mais usadas no mundo até hoje. O mercado global dessa classe de polímeros chegou a ser avaliado em US\$ 12,7 bilhões para o ano de 2020, e deve expandir a uma CAGR (taxa de crescimento anual composta) estimada de 5,3% entre os anos de 2019 e 2025 (GRAND VIEW RESEARCH, 2019).

Atualmente, o maior consumo dessas resinas ocorre na indústria de derivados de madeira, onde é utilizada como adesivo na produção de painéis aglomerados, compensados, painéis de fibras, painéis de MDF e outros produtos, tendo como principal impulsionador o crescimento do setor de construção civil (GONÇALVES et al., 2021; SARIKA et al., 2020).

Dependendo das condições reacionais empregadas, dois tipos de resina fenólica podem ser obtidos, são eles: novolac e resol. As novolacs são produzidas em meio ácido e em duas etapas, onde na primeira ocorre a síntese do pré-polímero, e, posteriormente, a etapa de reticulação com um agente de cura. Já as do tipo resol são sintetizadas em meio alcalino em uma única etapa, sem a necessidade do uso de um endurecedor para sua reticulação completa.

A versatilidade desse material permite que seu campo de atuação seja bastante diversificado, podendo ser usado na produção de plásticos, adesivos, materiais isolantes,

revestimentos, abrasivos e materiais compósitos, dentre outros, sendo mais expressiva economicamente a aplicação em adesivos para madeira. Esses materiais exibem excelentes propriedades químicas e físicas, tais como: resistência ao calor, isolamento elétrico, alta resistência à tração e baixo custo de produção (ASIM et al., 2018).

Usualmente, a matéria-prima utilizada pela indústria na produção desses polímeros são, principalmente, o fenol e o formaldeído, que embora gerem materiais com propriedades avançadas e bem consolidados no mercado, são considerados de elevada toxicidade e classificados como CMR (carcinogênicos, mutagênicos e reprotóxicos) pela ECHA (Agência europeia de produtos químicos). Além disso, o agente de cura mais utilizado atualmente é a hexametilenotetramina, que leva à liberação de formaldeído durante a reação de polimerização (BRIOU et al., 2018), suscitando a necessidade de substituí-los por compostos oriundos de fontes naturais ou que, preferencialmente, não apresentem ou minimizem os riscos ao ser humano e também ao ambiente (HUSSIN et al., 2019).

Estudos reportados na literatura apontaram o cardanol como uma alternativa promissora ao fenol na síntese de resinas fenólicas, sobretudo de resinas do tipo novolac, devido a sua alta reatividade nas posições *orto* e *para* do anel aromático (BRIOU et al., 2018; JADHAV; SASTRY; PINJARI, 2018). Dentre as aplicações possíveis, seu uso como adesivo foi avaliado em associação com outros tipos de resina, como poliuretano (SHISHLOV et al., 2017) e epóxi (HUO et al., 2018), seja por funcionalização na resina novolac ou do uso combinado, e resultaram em materiais com boas propriedades químicas e mecânicas, com boa processabilidade e baixo custo de produção.

No entanto, para esses trabalhos foi utilizado apenas o cardanol de forma isolada. Não há estudos recentes que abranjam o aproveitamento total do LCC enquanto resíduo (SATHIYALEKSHMI, 1993). Em vista disso, neste trabalho buscou-se realizar o estudo da síntese de resinas fenólicas do tipo novolac a partir do LCC, isento de tratamento prévio ou separação dos seus componentes, a fim de agregar valor ao resíduo, utilizando-o na forma como é descartado na indústria. As reações foram conduzidas de forma a se ter uma melhor processabilidade e relação estrutura-propriedade para seu potencial uso como adesivo para madeira utilizando um sistema epóxi-fenol descartando o uso de agentes de cura convencionais.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Mercado global das resinas fenólicas

As resinas fenólicas foram os primeiros polímeros sintéticos comercializados. Seu desenvolvimento teve início em 1872, a partir de estudos reportados por von Bayer. Foram introduzidas no mercado, sendo, inicialmente, conhecidas como Lacaína, e se consolidou comercialmente sendo empregado, principalmente, em revestimentos à prova d'água e na fabricação de bolas de bilhar, entre outras aplicações.

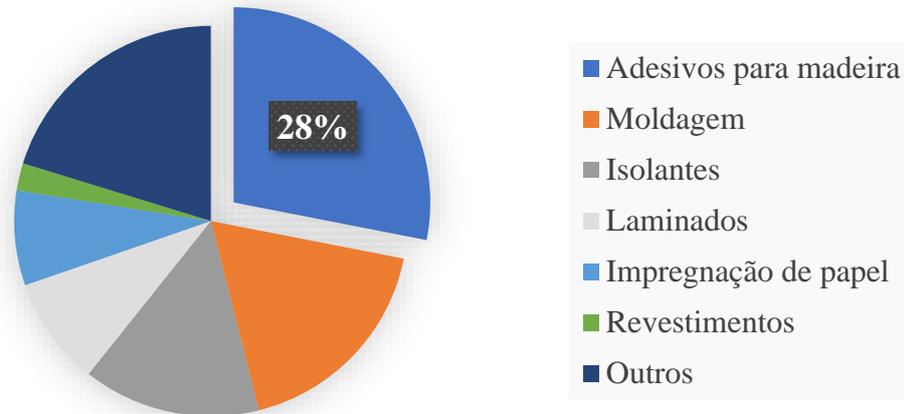
Outros pesquisadores prosseguiram com os estudos e aperfeiçoaram a síntese da resina. Dentre os tais, o químico belga Leo H. Baekeland que, ainda no início do século 20, desenvolveu o processo de polimerização de resinas fenólicas sob pressão e calor, obtendo, portanto, um polímero de alta performance nomeado como Baquelite, que tomou proporção mundial, sendo principalmente usado como adesivos para madeira, devido às suas vantagens de propriedades mecânicas, alto retardo de chama, baixo custo, etc. (XU et al., 2019).

Com a evolução da indústria, as resinas fenólicas passaram a atuar de forma significativa na economia global. Estima-se que o mercado internacional dessas resinas atinja US\$ 16,04 bilhões em 2025, de acordo com o novo relatório da Grand View Research, Inc. Atualmente, a região da Ásia-Pacífico concentra os maiores índices de produção, porém economias emergentes como Índia, China e, inclusive, o Brasil, oferecem oportunidades lucrativas ao comércio de resinas fenólicas (GRAND VIEW RESEARCH, 2019).

Na fabricação de adesivos para madeira, as resinas de fenol-formaldeído são uma das mais utilizadas, devido à sua alta resistência e resistência à umidade (YOUNESI-KORDKHEILI, 2022). Esse segmento é parte importante da indústria moveleira. A taxa de crescimento anual de adesivos atingirá 5,0% de 2017 a 2022, e o mercado global de adesivos é estimado em US\$ 53,5 bilhões até 2022 (ZHOU et al., 2022).

Esse protagonismo se dá por, além de suas excelentes propriedades associadas à sua estrutura, seu design molecular flexível lhe concede uma vasta possibilidade de aplicações tecnológicas. O mercado de resinas fenólicas é dividido em adesivos para madeira, principalmente na produção de compensados, componentes de moldagem, isolamento, impregnação de papel, laminados, bem como em outros segmentos, conforme ilustra o gráfico da Figura 1, podendo ser empregadas desde aplicações domésticas, em utensílios de cozinha, brinquedos, até componentes mecânicos e estruturais para a indústria aeroespacial, automobilística, civil e naval (ASIM et al., 2018).

Figura 1. Distribuição do mercado global de resinas fenólicas por produto (%)



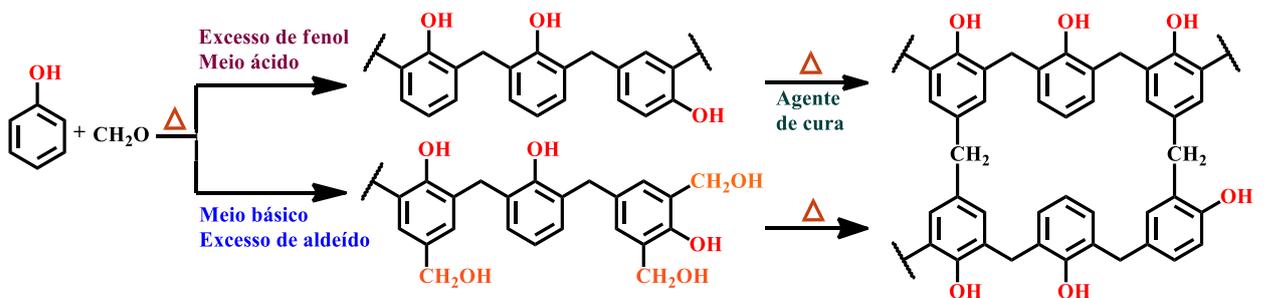
Fonte: GRAND VIEW RESEARCH, 2019; GONÇALVES et al., 2021.

## 2.2 A química das resinas fenólicas

As resinas fenólicas consistem no produto da reação de policondensação, onde comumente utiliza-se fenol e formaldeído como precursores. Os átomos de hidrogênio das posições *para* e *orto* do anel aromático do fenol, podem reagir com o aldeído através de uma adição eletrofílica, resultando em três possíveis tipos de ligações entre anéis aromáticos, sendo elas: *orto-orto*, *orto-para* e *para-para*.

Dependendo das condições aplicadas no processo de síntese, o pré-polímero pode ser classificado como resol ou novolac. Existem três principais maneiras de se obter um polímero termofixo – sólido e infusível: através do uso de agentes de cura, para o caso de novolacs, usando hexametilenotetramina (HMTA) ou através da combinação com resinas epóxi; ou do tipo resol que podem ser curadas termicamente (Figura 2).

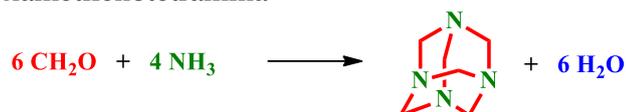
Figura 2. Esquema reacional de obtenção da resina fenólica



Fonte: O autor.

Resinas do tipo resol são sintetizadas partindo de uma maior proporção de aldeído em relação ao fenol (geralmente de 1:1 a 3:1), e o grau de condensação é ajustado conforme a aplicação desejada. São utilizados catalisadores alcalinos, como NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, RNH<sub>2</sub> e R<sub>2</sub>NH. Em solução aquosa, HMTA também pode ser usado como catalisador, devido aos seus produtos de hidrólise em formaldeído e amônia (Figura 3).

Figura 3. Síntese da hexametilenotetramina



Fonte: O autor.

Estas resinas compreendem uma mistura de monômeros, dímeros, trímeros e pequenas quantidades de oligômeros de maior peso molecular. Seus grupos funcionais característicos, hidroximetil e a ponte de éter dimetílico, são grupos reativos e podem participar do processo de oligomerização, que pode ser induzido por aquecimento, sem a necessidade da adição de catalisadores ou agentes de cura, ou seja, são auto-reticulantes.

A formação das resinas resol envolve a substituição de formaldeído (ou derivados de formaldeído) nas posições fenólicas *orto* e *para* seguida de reações de condensação de metilol que formam dímeros e oligômeros. Sob condições básicas, os fenolatos são as espécies reativas para reações de substituição eletrofílica aromática.

As resinas classificadas como novolac, são obtidas com uma menor proporção de aldeído em relação ao fenol e em condições ácidas, sendo o ácido oxálico o catalisador de uso mais comum na literatura, devido à sua decomposição em CO<sub>2</sub>, CO e água, em altas temperaturas (acima de 180 °C), o que facilita a remoção deste catalisador termicamente, onde, normalmente, é utilizado 1 a 6%, em massa, de catalisador (BRIOU et al., 2018). A literatura também reporta a utilização de outros ácidos, como o ácido succínico (SRIVASTAVA; SRIVASTAVA, 2015), ácido cítrico (JADHAV; SASTRY; PINJARI, 2018), diácidos como ácido adípico e azelaico (İYİM, 2007), e ácidos inorgânicos, tais como, ácido clorídrico, ácido fosfórico e ácido sulfâmico (LIN-GIBSON et al., 2002).

A reação entre fenol e formaldeído é exotérmica. Portanto, a temperatura deve ser controlada para evitar o acúmulo de calor, principalmente durante os estágios iniciais da reação. A relação estequiométrica de formaldeído para fenol em sínteses de novolac, geralmente, variam entre 0,7 a 0,85 para manter oligômeros com massas moleculares suficientemente baixas e viscosidades razoáveis.

A estrutura química dessas resinas consiste em fenóis ligados por pontes metilênicas, sem outros grupos funcionais, além de suas hidroxilas fenólicas, e por isso, para sua total reticulação é necessária a adição de agentes de cura (XU et al., 2019). Mesmo sendo produzida em dois estágios, a resina novolac tem benefícios em relação à resol, como maior vida útil e transporte mais seguro (DASHTIZADEH; ABDAN; JAWAID, 2020).

A relação estequiométrica entre o aldeído e o fenol empregada na sua síntese, influencia diretamente na formação novolacs de tamanhos variados, possibilitando a formação de uma plataforma com produtos de diferentes propriedades químicas e físico-químicas, capazes de serem destinados a aplicações em diversos seguimentos industriais, ou seja, as propriedades da resina fenólica podem ser modificadas para se adequar à aplicação desejada, ajustando alguns parâmetros durante a fabricação.

Além disso, sua estrutura rica em anéis aromáticos funcionalizados, faz com que estas resinas apresentem um excelente desempenho, como por exemplo, moldabilidade, rigidez, alta resistência ao calor, resistência mecânica, compatibilidade com outros polímeros, baixo custo de produção, e ainda alta estabilidade química, que promove um tempo de vida elevado quando mantidas em condições adequadas de armazenamento (ASIM et al., 2018).

Apesar disso, alguns fatores têm limitado seu uso, como a geração de compostos orgânicos voláteis (VOCs) nas aplicações, resultando em potenciais danos ao homem e ao meio ambiente, levantando a necessidade de substituí-los por compostos de fontes naturais, que não apresentem danos potenciais aos seres humanos e ao meio ambiente (DING et al., 2022; HUSSIN et al., 2019).

Além dos fatores ambientais, a produção de resinas fenol-formaldeído pode ser volátil devido à flutuação do preço da matéria-prima do fenol derivado do petróleo, havendo, portanto, incentivos econômicos e ambientais para o desenvolvimento de um recursos de compostos fenólicos renováveis (SARIKA et al., 2020).

### **2.3 Agentes de cura**

A principal etapa do mecanismo de polimerização de um material termofixo envolve a forma que os monômeros ou pré-polímeros rearranjam-se para formar uma cadeia polimérica complexa e reticulada, denominado processo de cura, que pode ser induzido pelos grupos funcionais da própria molécula, por calor ou agentes de cura, conhecidos também como endurecedores ou agentes reticulantes.

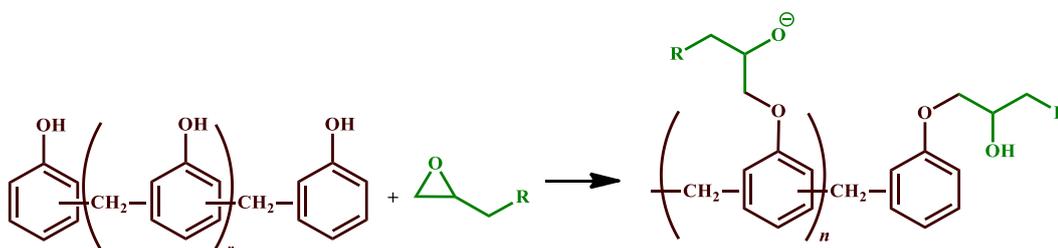
No caso das resinas do tipo novolac, convencionalmente, a hexametilenotetramina

(HMTA) é o composto mais empregado na cura desses materiais, onde, geralmente, utiliza-se de 5 a 15% em massa de HMTA. Para promover a reticulação, novas pontes metilênicas entre os fenóis são formadas nas posição *orto* ou *para* ainda livres, a partir do formaldeído gerado na decomposição do HMTA quando submetido à temperaturas elevadas, e por esta razão, é considerado um poluente atmosférico perigoso e restrito na fabricação de compostos poliméricos pela Agência Federal de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (ZHANG et al., 2017).

Uma alternativa viável ao uso do HMTA são as resinas epóxi que também podem atuar na reticulação de resinas novolac, além de aprimorar as propriedades do material final. As resinas epóxi são amplamente utilizadas em adesivos, revestimentos, compósitos reforçados e várias outras aplicações devido às suas excelentes propriedades mecânicas, excelente resistência química, boa adesão e estabilidade dimensional (HUO et al., 2018; KAVITHA; MURUGAVEL; THENMOZHI, 2021).

Os grupos epóxi possuem alta reatividade em relação a uma variedade de grupos funcionais, nucleofílicos ou eletrofílicos (ZHANG et al., 2017). Em geral, a reação de cura entre grupos hidroxila de novolac e epóxi é catalisada por uma base, como trifenilfosfina, imidazóis, ou um ácido, como o *p*-toluenosulfônico. O mecanismo envolve a abertura dos anéis oxiranos, seguido da reação entre o ânion fenóxido e um carbono eletrofílico ou outro grupo epóxi (MITANI; YAMAMOTO; SUMIMOTO, 2020). Neste caso, o ânion fenóxido é a espécie reativa para reticulação (Figura 4).

Figura 4. Mecanismo de cura de resina novolac com resina epóxi



Fonte: O autor.

As resinas novolac quando curadas com resinas epóxi derivada do bisfenol A, resultam em materiais com excelente adesão, flexibilidade e resistência química. A cura de resinas novolac com resinas epóxi também apresenta vantagens, como temperaturas moderadas de reação, não formação de compostos voláteis e alto grau de reticulação (ZHANG et al., 2017).

## 2.4 Metodologias alternativas

O desenvolvimento de resinas utilizando a biomassa como alternativa ao fenol, tem sido bastante estimulado, por ser renovável, frequentemente disponível como resíduo e produz produtos com menor pegada de carbono. A extração de monômeros e produtos químicos mostra-se, ainda, como um grande desafio, devido à variabilidade na composição da biomassa, altos custos de extração e processamento, baixos rendimentos de extração e a exigência de técnicas de extração não destrutivas (SARIKA et al., 2020).

Recursos naturais como a lignina (BANSODE et al., 2021), tanino (XI et al., 2020), proteína de soja (GONÇALVES et al., 2021) e amido (RADABUTRA et al., 2022), têm sido utilizados como matéria-prima para a produção de adesivos para madeira, na substituição total ou parcial do fenol. Estudos com o líquido da casca da castanha de caju (LCC), principalmente cardanol, seu principal constituinte, têm se mostrado uma alternativa promissora ao fenol na síntese desses materiais (ATTA et al., 2017), tornando-se vantajoso por ser um resíduo da agroindústria e por não fazer parte de uma competição alimentar.

Nos últimos anos, as resinas novolac à base de cardanol também têm sido estudadas como modificadoras de resinas epóxi comerciais e têm apresentado melhora nas propriedades mecânicas e tenacidade do produto final (BRIOU et al., 2018; JADHAV; SASTRY; PINJARI, 2018), podendo também atuar como agentes de cura de resinas epóxi, reticulando grupos epóxi através de hidroxila fenólica (DING; MATHARU, 2014).

Shishlov e colaboradores sintetizaram resinas novolac a partir da substituição total do fenol pelo cardanol, e avaliaram sua capacidade adesiva em uma variedade de compostos à base de madeira, especialmente em painéis deaglomerados, apresentando boas propriedades físicas e mecânicas, resistentes à umidade e retardante de chama (SHISHLOV et al., 2017).

Desta forma, torna-se oportuno explorar a utilização do LCC quanto resíduo na produção desses polímeros, de forma a minimizar o uso de compostos de base petroquímica e ainda, contribuir significativamente na redução de poluentes agroindustriais.

### 2.4.1 Líquido da casca da castanha de caju

O líquido da casca da castanha de caju (LCC) é um recurso natural renovável e abundante, obtido como subproduto durante o processo de beneficiamento da castanha de

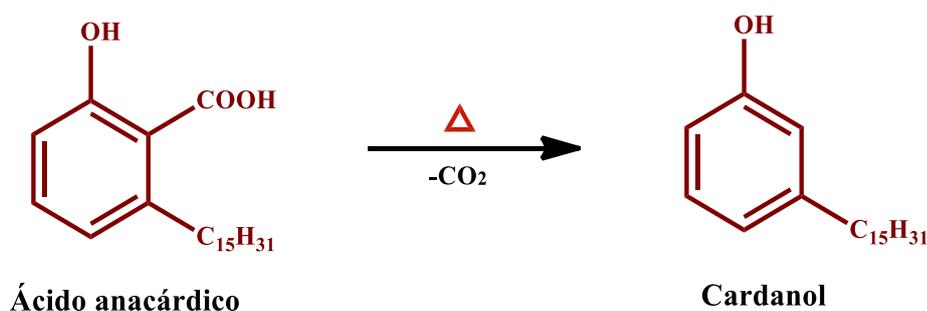
caju, fruto do cajueiro, cuja produção em uma escala mundial se aproxima de um milhão de toneladas anualmente. O cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) é uma árvore nativa do Brasil e é atualmente cultivada, principalmente, nos continentes da Ásia (Índia, Vietnã e Indonésia), África e América do Sul (Brasil).

A produção mundial de caju na safra de 2017/2018 atingiu 789.050 toneladas, com um aumento de 32% quando comparado a um período de 10 anos atrás (2007/2008). (MGAYA et al., 2019). No Brasil, a produção de castanha de caju *in natura*, referente à safra de 2021, foi estimada em 113,686 mil toneladas, segundo dados do IBGE, estando concentrada na região nordeste, onde há anos o estado do Ceará tem protagonizado como maior produtor, representando mais de 50% da produtividade nacional, devido ao clima favorável ao cultivo (IBGE, 2021).

Macroscopicamente, o LCC caracteriza-se por seu aspecto viscoso, escuro, cáustico e inflamável. É encontrado no mesocarpo esponjoso que reveste a castanha e corresponde até 25% do seu peso, que após a extração da amêndoa, se torna um produto de baixo valor agregado, gerando em média mais de 35 mil toneladas de resíduo por ano. No entanto, sua rica composição química o promove como alternativa rentável e ecológica ao fenol na produção de materiais poliméricos.

A composição química do LCC consiste em uma mistura de diferentes lipídeos fenólicos o que o torna uma excelente alternativa aos fenóis derivados do petróleo. Na sua forma natural, o resíduo constitui-se, majoritariamente, de ácido anacárdico e quantidades menores de cardanol, cardol e metilcardol. No entanto, durante o processamento industrial de cozimento da castanha, o LCC é submetido a um tratamento térmico (180 ° C – 200 ° C) que induz a reação de descarboxilação do ácido anacárdico, convertendo-o em cardanol (Figura 5), resultando na obtenção do denominado LCC técnico (ZAFAR et al., 2020).

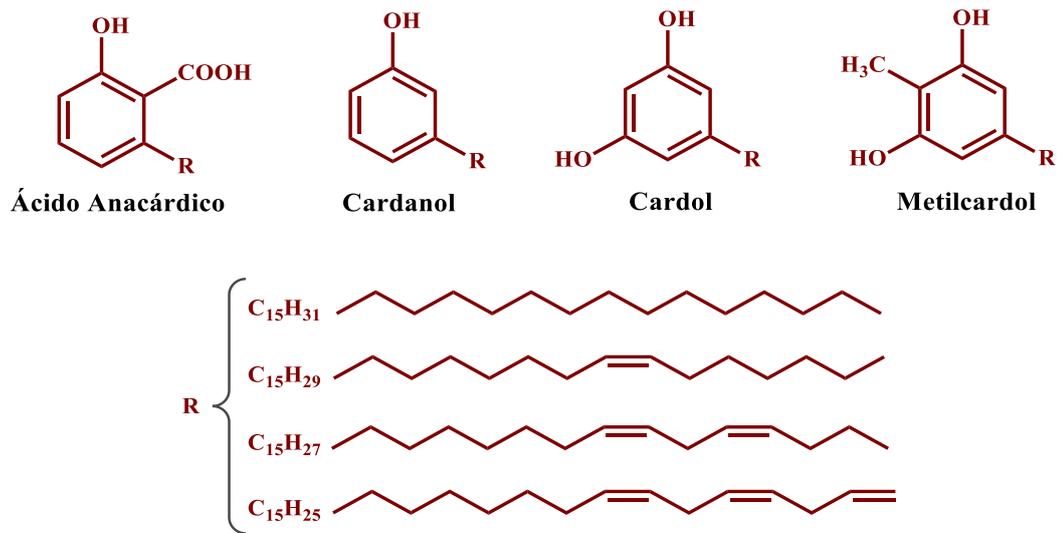
Figura 5. Reação de descarboxilação do ácido anacárdico



Fonte: O autor.

Desta forma, o cardanol passa a ser o principal constituinte do LCC (65 – 75%), seguido do cardol (10 – 20%) (MGAYA et al., 2019). A Figura 6 ilustra a representação das unidades fenólicas. Cada um apresenta uma cadeia alquílica formada por 15 átomos de carbono na posição *meta* do anel aromático, e pode apresentar até 3 insaturações do tipo *cis* nas posições 8, 11 e 14 (ANILKUMAR, 2017).

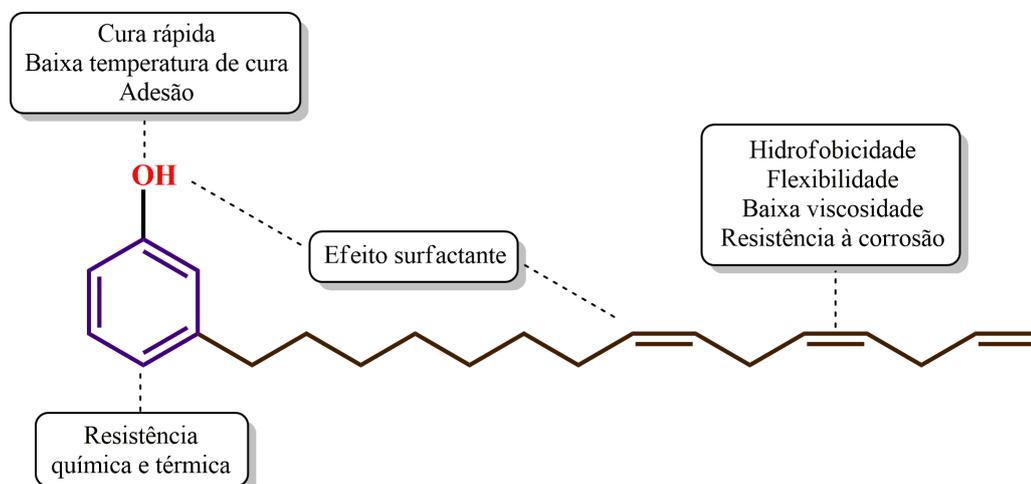
Figura 6. Principais constituintes do LCC.



Fonte: O autor.

Além de ser um recurso natural, renovável e de baixa toxicidade, suas características estruturais lhe oferecem a possibilidade de diferentes modificações para se adequar a várias aplicações (Figura 7).

Figura 7. Propriedades dos componentes do LCC.



Fonte: O autor.

As propriedades atribuídas aos grupos funcionais presentes nos componentes do LCC que o torna profícuo para o desenvolvimento de novos materiais. O anel aromático promove resistência química e térmica, a cadeia alquílica longa contribui para o caráter anfifílico e lipídico, e o grupo fenólico –OH reativo fornece uma variabilidade sintética, dentre outras vantagens. (ZAFAR et al., 2020).

#### ***2.4.2 LCC: uma matéria-prima alternativa sustentável***

O LCC é um dos materiais de origem natural e renovável que apresenta grande versatilidade de modificações químicas, principalmente para aplicações tecnológicas atuando na substituição de matérias-primas fósseis, como o fenol, na produção de polímeros termofixos (DA SILVA et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2019), soluções agrícolas (PANDIYAN et al., 2020) e combustíveis (SCALDAFERRI; PASA, 2019), por exemplo.

Na síntese de resinas fenólicas, o LCC também mostrou ser uma potencial alternativa ao fenol, tanto para produção de resinas resol (BARRETO et al., 2011), quanto novolac (SATHIYALEKSHMI, 1993). Conquanto, o uso do cardanol tem protagonizado o desenvolvimento desses materiais a partir de fontes naturais, devido às suas excelentes propriedades inerentes à sua estrutura e da possibilidade de funcionalização, como é o caso das resinas novolac epoxidadas, melhorando seu desempenho e tornando ainda mais amplo seu campo de atuação, especialmente nas áreas de revestimentos e adesivos (BALGUDE; SABNIS, 2014; GOUR; RAUT; BADIGER, 2017; HUO et al., 2018).

Entendendo que o cardanol pode ser convertido em polímeros com boa processabilidade e baixo custo de produção, nosso objetivo neste trabalho foi obter um aproveitamento total do LCC técnico como matéria-prima, sem tratamento prévio ou separação de seus componentes, explorando seu uso no desenvolvimento de resinas fenólicas do tipo novolac. As reações foram conduzidas de forma a ter a possibilidade de modelar os parâmetros para melhor processabilidade e melhor relação estrutura-propriedade, para uso em sistemas epóxi-fenóis para aplicação em adesivos de madeira.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Gerais

Desenvolver e caracterizar resinas fenólicas do tipo novolac a partir do aproveitamento total do LCC técnico, e avaliar seu potencial como agente de cura para sistema epóxi-fenol, visando sua aplicação como adesivo para madeira.

#### 3.2 Específicos

- Síntese de resinas novolac a partir do LCC e paraformaldeído (LCC-N) usando diferentes relações estequiométricas paraformaldeído/LCC; caracterizar o LCC e as resinas obtidas quanto às suas propriedades estruturais por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), teor de componentes não voláteis, grau de insaturação, cromatografia de permeação em gel (GPC) e ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ );
- Avaliar a influência dos parâmetros reacionais na viscosidade das resinas sintetizadas; caracterizar a resina obtida a partir de LCC e formaldeído (LCC-N) quanto às suas propriedades térmicas por análise termogravimétrica (TGA) e estudar a cura de resinas novolac em associação com uma resina epóxi comercial, diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) em três diferentes combinações, a partir da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- Produzir corpos de prova e avaliar os polímeros obtidos quanto às suas propriedades térmicas por análise termogravimétrica (TGA), e químicas através da determinação do grau de reticulação (teor de gel) e molhabilidade (ângulo de contato);
- Avaliar o uso do sistema epóxi-fenol como adesivo para madeira através do teste de resistência ao cisalhamento (EMIC).

## 4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

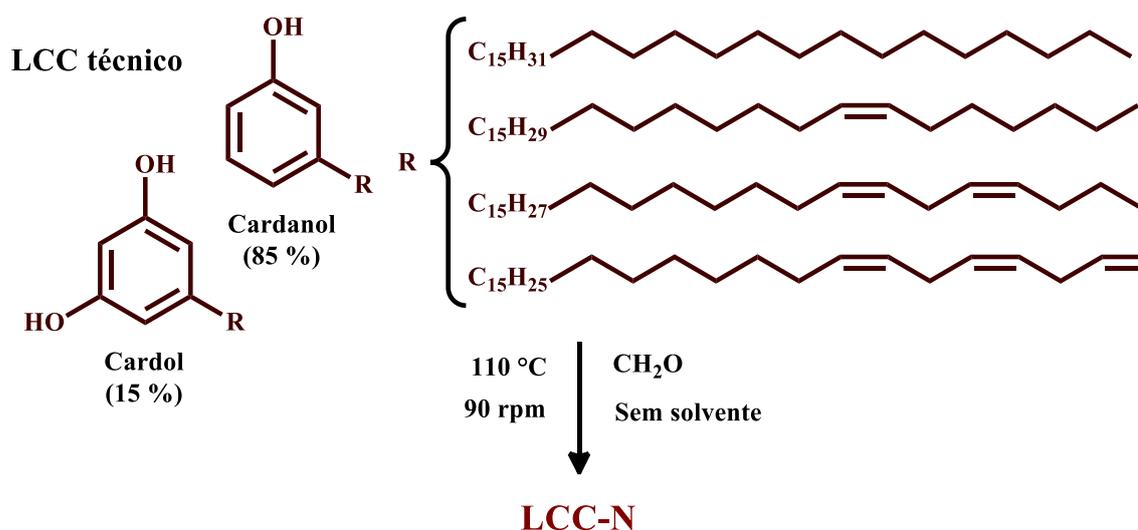
### 4.1 Materiais

O líquido de casca de castanha de caju (LCC) foi fornecido pela Amêndoas do Brasil LTDA (Fortaleza-CE, Brasil), usado como recebido, assim como os reagentes utilizados: ácido oxálico di-hidratado (Soluc), paraformaldeído, álcool etílico, clorofórmio e tetrahydrofurano (THF), ambos fornecidos pela Synth, diglicidil éter de Bisfenol A (Avipol), 1-butimidazol 98% (Sigma-Aldrich), THF de grau HPLC (Chromasolv, Sigma-Aldrich).

### 4.2 Síntese das resinas

As resinas novolac (LCC-N) foram sintetizadas através da reação de condensação dos componentes do LCC técnico e paraformaldeído a partir de metodologias já reportadas na literatura (SRIVASTAVA; SRIVASTAVA, 2015). Foram aplicadas diferentes relações estequiométricas – 1:0,6, 1:0,75 e 1:0,9 – usando 2,5% de ácido oxálico, em relação ao LCC, como catalisador, conforme ilustrado na Figura 8.

Figura 8. Esquema reacional da síntese da resina novolac a partir do LCC (LCC-N).



Fonte: O autor

A síntese foi realizada em um balão reacional de 250 mL, equipado com um sistema de aquecimento e agitação mecânica, adicionando LCC (50 g) e o catalisador (1,25 g) solubilizado a quente em etanol (3 mL) a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e 90 rpm. Decorridos 5 minutos, adicionou-se

o paraformaldeído lentamente. Após a adição, o sistema foi mantido a 110 °C por até 5 horas, sendo avaliada a mudança de viscosidade da resina a cada 60 minutos decorridos do tempo reacional. Ao término da reação, o sistema foi deixado esfriar e caracterizado sem a realização de tratamento posterior.

### 4.3 Elaboração do sistema epóxi-fenol

A resina novolac LCC-N foi empregada na cura da resina epóxi comercial diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), usando 1-butilimidazol como catalisador, com base em estudos preliminares de DSC dos parâmetros de polimerização.

A partir do teor de epóxi (5,41 mmol/g) da resina DGEBA, determinado em um trabalho anterior do grupo (DA SILVA et al., 2020) usando o método titulométrico descrito na ASTM D1652, e no teor estimado de hidroxilas fenólicas presente na LCC-N (3,07 mmol/g), foram formuladas as misturas das duas resinas em uma relação molar com excesso de DGEBA (1), relação molar estequiométrica (2) e com excesso de LCC-N (3), conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Composição percentual do sistema epóxi-fenol

Formulação	LCC-N (g)	DGEBA (g)	Catalisador (µL)
1	40 (1,533 g)	60 (1,200 g)	127,0
2	50 (1,917 g)	50 (1,000 g)	105,8
3	60 (2,300 g)	40 (0,800 g)	84,2

Fonte: elaborada pelo autor.

### 4.4 Preparação dos corpos de prova

Foram realizados estudos preliminares de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA), a fim de investigar os parâmetros de polimerização e as propriedades térmicas das resinas. A partir disso, foram realizados os estudos de polimerização em corpos de prova, utilizando um molde de silicone de dimensões 43 mm x 43 mm, onde foram adicionados 1,5 g da mistura de resina na proporção descrita na Tabela 1, acrescido do catalisador 1-butilimidazol.

Cada formulação foi submetida a uma desgaseificação a vácuo durante 10 minutos para remoção de possíveis bolhas de ar. Os corpos de prova foram submetidos a um programa de aquecimento em um forno mufla, baseado na temperatura de polimerização

obtidas por DSC. A rampa aplicada foi de 1 hora em cada temperatura: 60, 100, 120, mais 2 horas a 140 °C para as formulações 1 e 2, ou mais 2 horas a 150 °C para a formulação 3, totalizando 5 horas do processo de cura.

## **4.5 Métodos analíticos**

### ***4.5.1 Métodos espectroscópios***

Os espectros de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram obtidos por um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo FT-IR / NIR FRONTIER, usando um acessório de refletância total atenuada (ATR) com superfície de cristal de seleneto de zinco (ZnSe). Os espectros foram adquiridos entre 4000 e 550  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

A obtenção da resina LCC-N foi também confirmada por análise de sua estrutura química através de ressonância magnética nuclear (RMN) por espectro registrado em um espectrômetro Bruker Avance DPX 300, pertencente ao CENAUREMN, operando a 300 MHz para o núcleo  $^1\text{H}$ , à temperatura ambiente. Foram dissolvidos 30 mg de LCC-N em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como solvente.

### ***4.5.2 Teor de componentes não voláteis***

O teor percentual de componentes não voláteis presente nas resinas novolac foi determinado por gravimetria, baseado na ASTM D1259-06. Cada amostra foi submetida a uma temperatura de 105 °C por duas horas em uma estufa de circulação de ar. Decorrido o tempo citado, a amostra foi pesada para analisar o teor de material não volátil na amostra.

### ***4.5.3 Determinação do índice de iodo***

O índice de iodo (I) do LCC e das resinas novolac foi calculado de acordo com a ASTM D5768-02 com adaptações de Tubino e Aricetti (2013). Trata-se de um método de quantificação por titulometria do teor de insaturação presente em uma amostra (TUBINO; ARICETTI, 2013). O experimento foi realizado em triplicata e o índice de iodo foi calculado a partir da equação 1.

$$I = (B - A) \cdot C \cdot 12,69 / m \text{ (g de I}_2\text{ / 100 g de amostra)} \quad (1)$$

onde **B** e **A** correspondem ao volume da solução do titulante, tiosulfato de sódio, em mL, gasto na titulação do branco e da amostra, respectivamente; **C** representa a concentração da solução de tiosulfato de sódio padronizado, em mol L<sup>-1</sup>; **m** refere-se à massa da amostra, em gramas.

O tiosulfato de sódio foi padronizado com dicromato de potássio, onde 0,5 g de KI, 10 mL de solução de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,0166 mol L<sup>-1</sup> e 2,5 mL de solução de HCl 6 mol L<sup>-1</sup> foram titulados com a solução de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> preparada, até a solução obter coloração verde amarelada. Acrescentou-se 0,5 mL de solução de amido 1% m/V como indicador e a titulação prosseguiu até mudança brusca de cor de azul escuro para verde claro. A partir do volume de titulante gasto, calculou-se, portanto, a concentração real da solução de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### ***4.5.4 Cromatografia de permeação em gel***

As análises de cromatografia de permeação de gel (GPC) foram realizadas usando um instrumento Shimadzu<sup>®</sup> (LC-20AD, Kyoto, Japão) a 40 °C, portando duas colunas analíticas lineares idênticas em série (Phenogel, 7.38 mm x 300 mm, Phenomenex, Torrance, CA, EUA), a uma taxa de fluxo de 1,0 mL min<sup>-1</sup> e THF de grau HPLC como eluente. As amostras foram monitoradas por um detector UV-Vis (Shimadzu SPD-M20A) a 280 nm.

Cerca de 2 mg de amostra foram dissolvidos em 2 mL de THF e depois foram filtrados em um filtro de politetrafluoroetileno (PTFE) de 0,22 µm. Em seguida, injetou-se 100 µL da solução filtrada no sistema GPC. A calibração foi realizada com padrões de poliestireno Phenomenex ALO-2761 (Phenomenex, Torrance, CA, EUA, faixa M<sub>w</sub> 162 - 130000 g mol<sup>-1</sup>).

#### ***4.5.5 Análise reológica***

A determinação da viscosidade das resinas sintetizadas e do LCC técnico foi feita em um reômetro Brookfield<sup>®</sup> de geometria do tipo cone-placa, modelo RST-CPS. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente (25 °C), aplicando uma tensão fixa de 2000 Pa, por 300 s, utilizando 1 mL de cada amostra.

#### **4.5.6 Análise térmica**

A estabilidade térmica da LCC-N e dos polímeros foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA). As análises foram realizadas em um equipamento Mettler-Toledo, modelo TGA/SDTA 851<sup>e</sup>, sob atmosfera de N<sub>2</sub> (fluxo de 50 mL/min), a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min aplicando uma faixa de temperatura de 30 a 800 °C. A decomposição térmica dos polímeros foi também avaliada sob atmosfera oxidante (ar sintético). Utilizou-se cadinho de alumina com aproximadamente 5 mg de amostra.

A investigação dos parâmetros de polimerização das formulações propostas foi realizada a partir de estudos preliminares por calorimetria exploratória diferencial (DSC). As análises foram realizadas em equipamento Mettler Toledo, DSC823e, utilizando 5 mg de amostra seladas em cadinhos de alumínio com tampa perfurada. As medidas foram realizadas com taxas de aquecimento 10 °C/min, em uma faixa de temperatura de 30 a 400 °C, sob atmosfera inerte de nitrogênio (N<sub>2</sub>) com fluxo de 50 mL/min.

#### **4.5.7 Determinação do teor de gel**

O teor de gel dos corpos de prova foi determinado a partir da ASTM D2765, com adaptações. Amostras de massa conhecida (M<sub>i</sub>) foram imersas em clorofórmio e em tetraidrofurano (3 mL) por 24 horas. Após este período, as amostras foram secas à temperatura ambiente até atingir uma massa final contante (M<sub>f</sub>). As análises foram realizadas em triplicata e o teor de gel das amostras foi calculado pela equação 2:

$$\mathbf{TG (\%) = M_f / M_i \cdot 100} \quad (2)$$

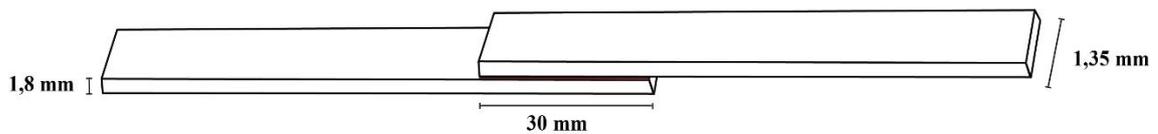
#### **4.5.8 Ângulo de contato**

As medidas do ângulo de contato dos polímeros desenvolvidos foram feitas em água, usando um instrumento WCA (GBX Instrumentation Scientification). As imagens foram gravadas com uma câmera (Nikon PixeLINK) acoplada ao equipamento WCA. Para cada polímero, três amostras foram avaliadas nesta análise.

#### 4.5.9 Ensaio mecânico

Os ensaios para determinação da resistência ao cisalhamento dos adesivos foram realizados usando amostras retangulares de palitos de madeira, com dimensões de 150,0 mm de comprimento, 1,35 mm de largura e 1,8 mm de espessura (Figura 9).

Figura 9. Preparação da amostra para o teste de resistência ao cisalhamento



Fonte: O autor.

Os espécimes de madeira foram polidos com lixa de grão número 80 e secos em estufa a 100 °C antes da aplicação da resina. A colagem e os testes foram conduzidos de acordo com a ASTM D906, sob uma temperatura ambiente de 23 °C e umidade de 50 % ± 5. A área de colagem foi de 400 mm<sup>2</sup> e a taxa de aplicação de 0,1 mg / mm<sup>2</sup>. A máquina empregada no teste foi a de ensaio universal com uma célula de carga de 30 kN, modelo EMIC DL-3000, com uma taxa de cisalhamento de 10 mm/min. Cada formulação foi avaliada pelo menos cinco vezes.

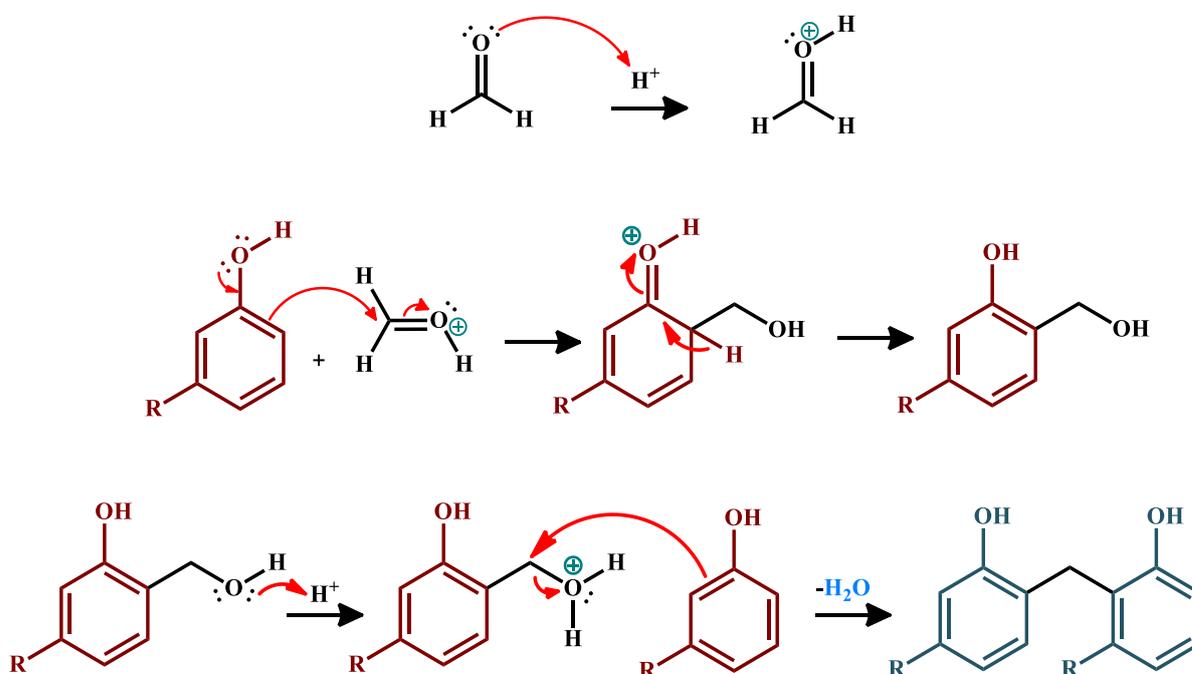
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Síntese da resina novolac (LCC-N)

A síntese das resinas fenólicas do tipo novolac caracteriza-se por ser uma reação de adição eletrofílica do composto carbonílico nas posições *para* e/ou *orto* da molécula de fenol, formando, primeiramente, fenóis substituídos com o grupo hidroximetil, que é a etapa determinante da velocidade da reação. Em meio ácido, este intermediário é susceptível ao ataque nucleofílico de outra molécula de fenol, resultando em compostos ligados por uma, duas ou até três pontes metilênicas. O processo, então, se repete até que formaldeído seja consumido (LIN-GIBSON et al., 2002).

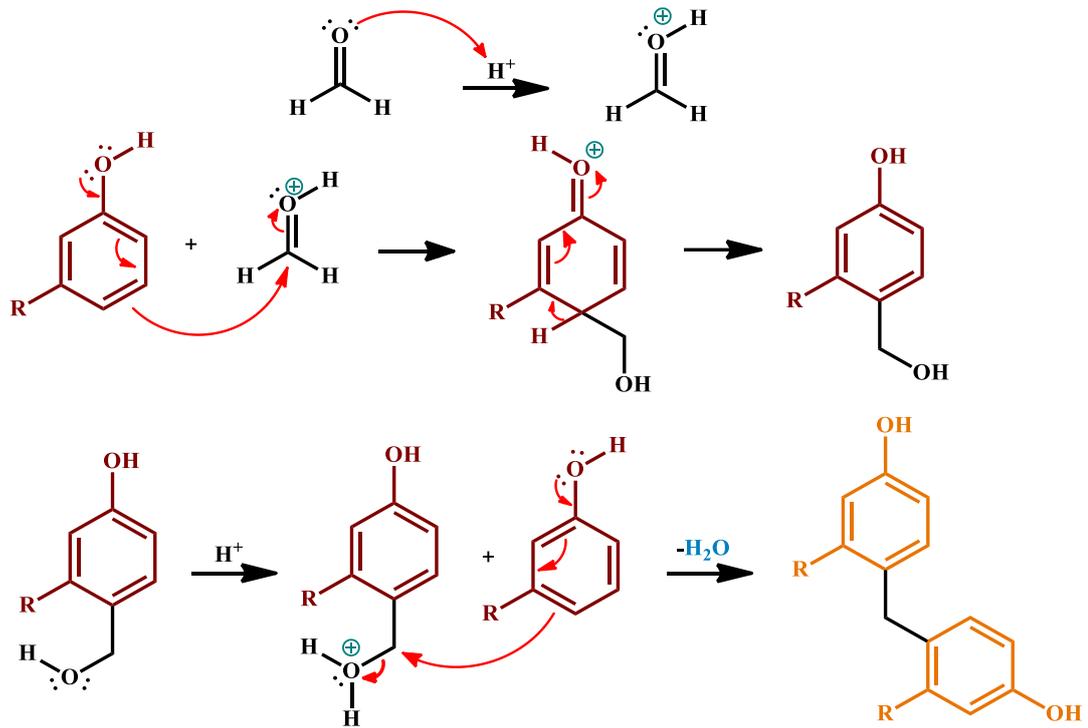
As propostas mecanísticas para a reação entre os constituintes do LCC e o paraformaldeído encontra-se exposto nas Figuras 10 e 11. Assim, dependendo das condições reacionais, as unidades fenólicas podem possuir diferentes graus de substituição e de polimerização, conforme ilustra a Figura 12.

Figura 10. Proposta de mecanismo 1: adição eletrofílica aromática à posição *orto*



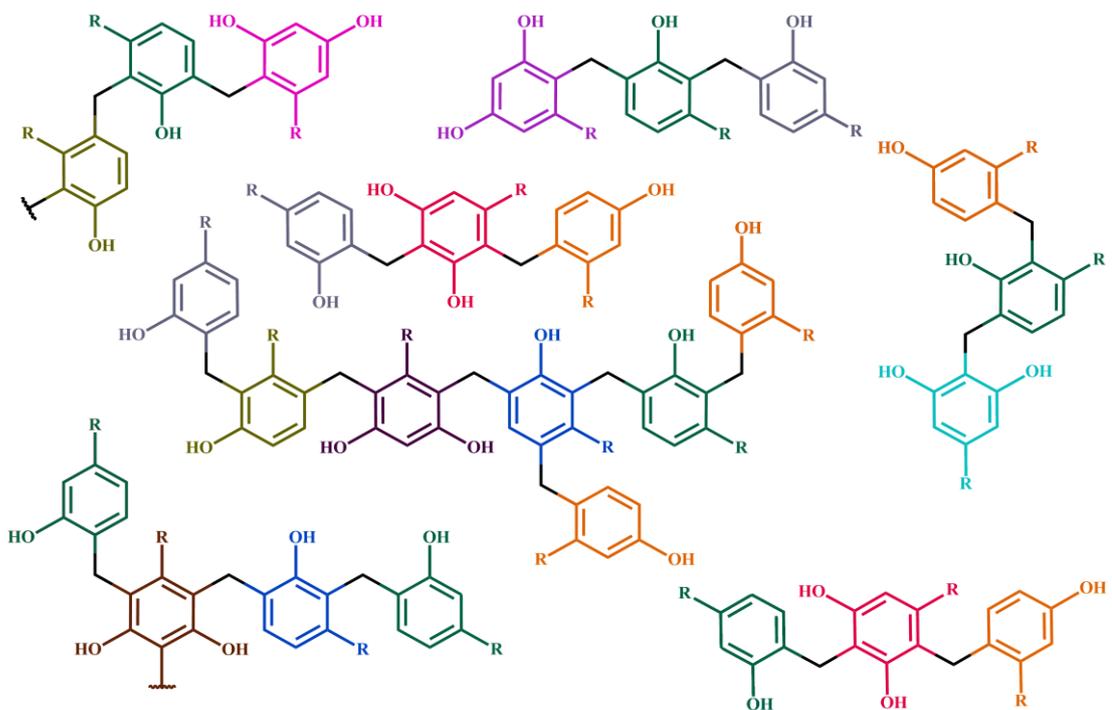
Fonte: O autor.

Figura 11. Proposta de mecanismo 2: adição eletrofílica aromática à posição *para*



Fonte: O autor.

Figura 12. Possíveis estruturas formadas na condensação das unidades fenólicas do LCC



Fonte: O autor.

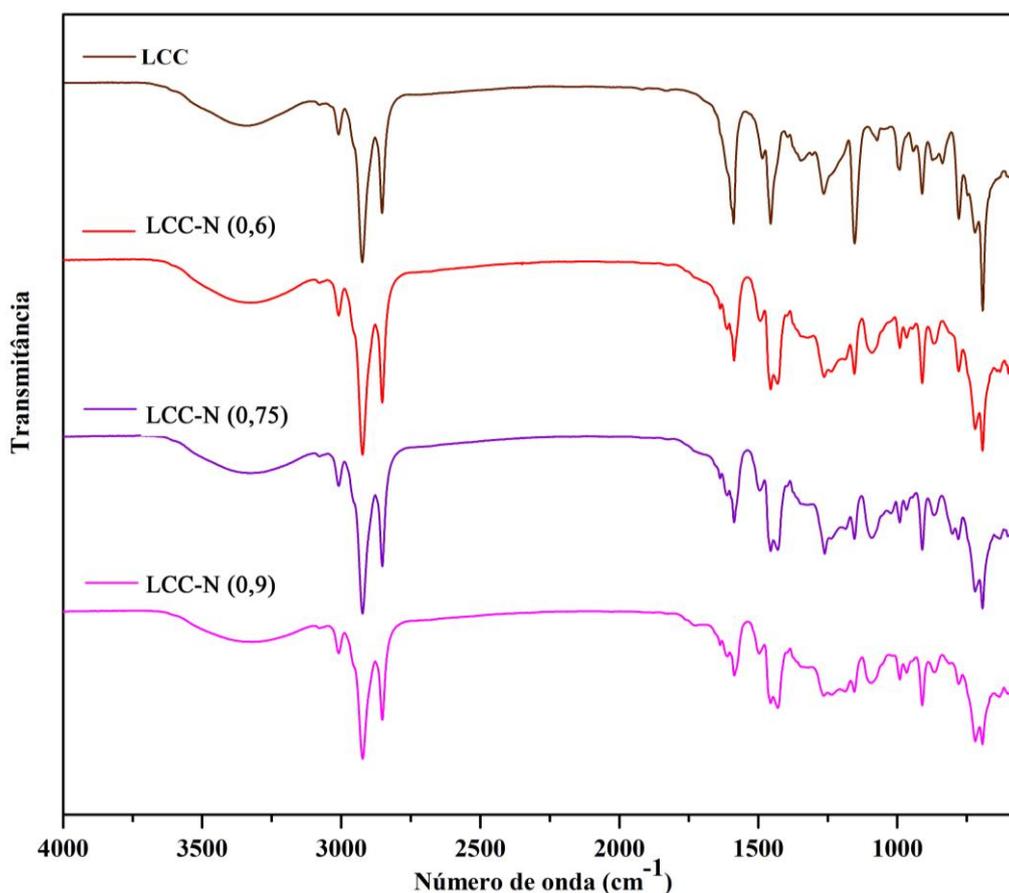
## 5.2 Caracterização do LCC e da resina novolac (LCC-N)

### 5.2.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os principais grupos funcionais e ligações químicas características de resina fenólica do tipo novolac estão destacados nos espectros de FTIR (Figura 13). Observa-se uma banda larga na região entre  $3700 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ , característica de estiramento  $-\text{OH}$  de grupos hidroxila presentes no LCC, que se mantêm nos espectros da LCC-N.

No sinal referente ao estiramento  $-\text{CH sp}^2$  alifático em  $3010 \text{ cm}^{-1}$ , notou-se que a sua intensidade não foi afetada, indicando que a condensação não ocorreu através de ligações duplas na cadeia lateral, mas através da reação de substituição nos grupamentos hidroximetil ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ). Os sinais que aparecem em  $2925 \text{ cm}^{-1}$  e  $2854 \text{ cm}^{-1}$  devem ser atribuídos às ligações  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$ , respectivamente, da cadeia hidrocarbônica (KAVITHA; MURUGAVEL; THENMOZHI, 2021).

Figura 13. Espectros de FTIR do LCC e das resinas sintetizadas.

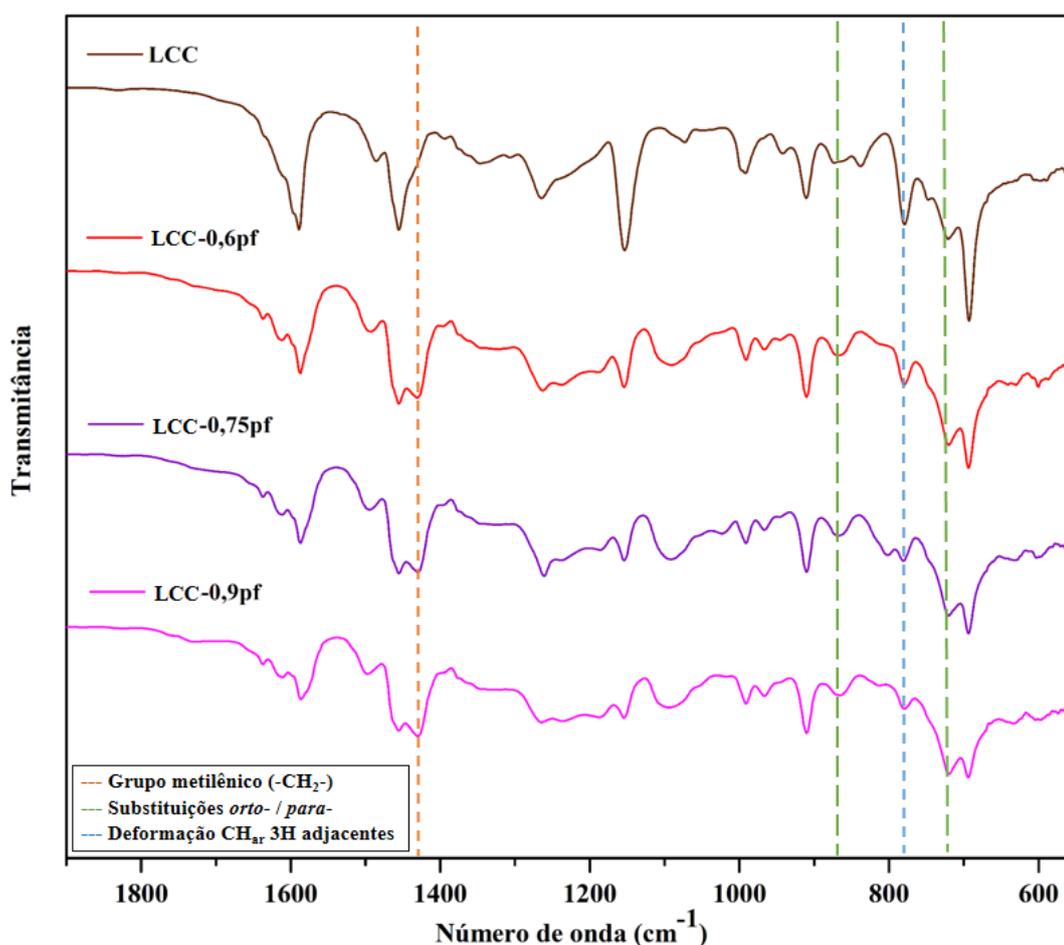


Fonte: O autor.

Na região espectral que compreende a região entre  $1900\text{ cm}^{-1}$  a  $550\text{ cm}^{-1}$  (Figura 14), o grupo mais importante na estrutura das LCC-N é o grupo metileno ( $-\text{CH}_2-$ ) que interliga dois fenóis, cuja presença é indicada pelo aparecimento do sinal em  $1432\text{ cm}^{-1}$  (CAMPANER et al., 2009; JADHAV; SASTRY; PINJARI, 2018).

Também se observou uma diminuição de intensidade do sinal em  $779\text{ cm}^{-1}$  nos espectros das LCC-N em relação espectro do LCC, atribuído à deformação CH de aromático com 3 átomos de H adjacentes, indicando a substituição das posições *orto*- e/ou *para*- no anel benzênico, confirmado pelos sinais próximo a  $720\text{ cm}^{-1}$  e  $866\text{ cm}^{-1}$  relacionados à substituições *orto* e *para*, respectivamente (NATARAJAN; MURUGAVEL, 2013; SRIVASTAVA; SRIVASTAVA, 2013). A Tabela 2 resume os principais sinais observados com suas respectivas atribuições.

Figura 14. Espectros de FTIR na região de fingerprint do LCC e LCC-N



Fonte: O autor.

Tabela 2. Atribuições dos principais sinais observados por FTIR

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3700 – 3100	Estiramento –OH
3010	Estiramento –CH $\text{sp}^2$ alifático
2925	Estiramento –CH <sub>2</sub>
2854	Estiramento –CH <sub>3</sub>
1590	Vibração de ligações –C=C– de aromático
1432	Ligação –CH <sub>2</sub> – de grupo metileno
1263	Estiramento C–O de anel aromático
1187	Substituição <i>orto</i>
1092	Substituição <i>orto</i>
996	Substituição <i>orto</i>
866	Substituição <i>para</i>
806	Substituição <i>orto</i>
779	Deformação CH de aromático com 3 átomos de H adjacentes
720	Substituição <i>orto</i>

Fonte: (JADHAV; SASTRY; PINJARI, 2018; KAVITHA; MURUGAVEL; THENMOZHI, 2021; NATARAJAN; MURUGAVEL, 2013).

### 5.2.2 Teor de componentes não voláteis

O conteúdo não volátil presente em resinas é uma informação útil, principalmente para indústria de revestimentos, para estimar o conteúdo orgânico volátil e determinar o total de sólidos disponíveis para a formação de um filme. A verificação de resíduos voláteis nas resinas sintetizadas, foi realizada uma análise gravimétrica, cujo percentual de componentes não voláteis para todas as resinas foi superior a 98 %.

Este resultado indica que não há resíduos significativos de formaldeído ou de água nas resinas, contribuindo para o pressuposto de que o formaldeído foi satisfatoriamente consumido durante a reação e que a água formada como subproduto da reação foi removida do sistema por evaporação, sendo, portanto, a metodologia empregada eficiente.

### 5.2.3 Cromatografia de permeação em gel

A relação estequiométrica de formaldeído para fenol em sínteses de novolac, geralmente, variam entre 0,7 a 0,85 para manter oligômeros com massas moleculares suficientemente baixos e viscosidades razoáveis. Isso é especialmente importante, pois uma fração de gel começa a se formar à medida que a conversão aumenta. Como resultado, as massas moleculares médias numéricas das resinas novolac são geralmente inferiores a 1000

g/mol (LIN-GIBSON et al., 2002).

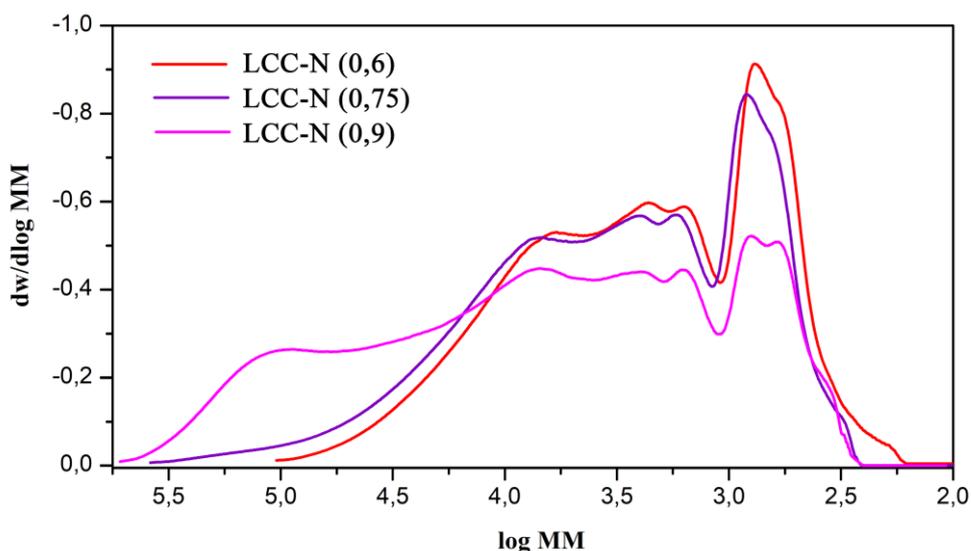
Como as resinas sintetizadas não são substâncias monodispersas, mas misturas de moléculas de diferentes massas moleculares e diferentes estruturas, torna-se importante conhecer a distribuição dessas massas moleculares.

No entanto, obter massas molecular precisas por cromatografia de permeação em gel (GPC) é difícil, devido à grande quantidade de isômeros possíveis. A complexidade dos isômeros leva a materiais amorfos. Para uma cadeia novolac com dez unidades de fenol, por exemplo, 13203 isômeros podem se formar estatisticamente, fazendo com que o produto seja heterogêneo e de, praticamente, impossível separação (LIN-GIBSON et al., 2002).

As curvas de distribuição ilustradas na Figura 15 indicam que a metodologia empregada promoveu a síntese de resinas novolac de LCC com diferentes graus de polimerização, além de diferentes isômeros possíveis a medida que o número de unidades fenólicas aumenta, sendo os sinais de maior intensidade atribuídos à trímeros, que se apresentaram de forma mais evidenciada para as formulações LCC-N (0,6) e LCC-N (0,75).

Outros sinais atribuídos a unidades com massa molar entre, aproximadamente, 2000 a 6000 g mol<sup>-1</sup> foram detectadas. Na formulação com relação molar estequiométrica 1:0,9 LCC/pf, detectou-se unidades de massa molecular de ordem 10<sup>5</sup>, que pode estar diretamente relacionada à sua alta viscosidade. No entanto, também se observa uma polidispersividade muito elevada.

Figura 15. Curva de distribuição de massa molecular das amostras de LCC-N obtida por GPC.



Fonte: O autor.

A partir dos valores de massa molar numérica média ( $M_n$ ), pode-se mensurar a extensão média de polimerização ( $v$ ) através da equação dada por Podzimek e Hroch (JADHAV; SASTRY; PINJARI, 2018):

$$v = (12 + M_n) / 312 \quad (3)$$

Os valores calculados estão indicados na Tabela 3, bem como os valores de massa molar numérica média ( $M_n$ ), massa molar ponderada média ( $M_w$ ) e polidispersidade ( $M_w/M_n$ ) para cada formulação da resina LCC-N.

Tabela 3. Valores de massa molar média e polidispersividade das amostras de LCC-N

Amostra	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$	$v$
LCC-N (0,6)	4076	1069	3,815	3,46
LCC-N (0,75)	6311	1202	5,250	3,89
LCC-N (0,9)	17535	1277	13,730	4,13

Fonte: elaborada pelo autor.

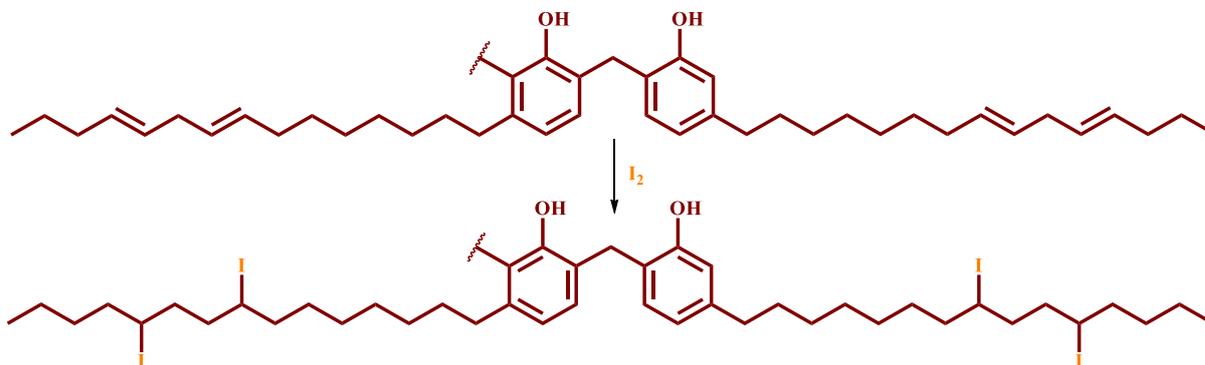
O estudo da polidispersividade também é importante na síntese de pré-polímeros, na determinação do tamanho das moléculas formadas. Isto indica o grau de heterogeneidade da amostra, que influencia na obtenção de resinas com baixa ou alta fluidez. Como mostrado na Tabela 3 e na Figura 15, conforme aumenta a concentração de paraformaldeído, mais heterogênea a resina, ou seja, diferentes graus de polimerização são obtidos.

#### 5.2.4 Determinação do índice de iodo

O índice de iodo corresponde à massa de iodo em gramas que é consumida por 100 gramas de uma substância química, e é frequentemente usados para determinar o teor de insaturação não conjugadas em gorduras, óleos e ceras. As ligações duplas são muito reativas aos halogênios, neste caso, o iodo. Assim, quanto maior o valor de iodo, mais insaturações estão presentes na amostra.

Para mensurar o teor relativo de insaturações presentes em cada resina, foi determinado o índice de iodo do LCC e das resinas sintetizadas. A Figura 16 ilustra a reação química associada a este método de análise, onde ocorre a formação de um di-iodo alceno. No entanto, para resinas fenólicas com elevada massa molecular, essa reatividade pode ser reduzida devido ao efeito estérico.

Figura 16. Reação de halogenação da LCC-N na determinação do índice de iodo.



Fonte: O autor.

A partir do exposto na Tabela 4, pode-se inferir que a reação de condensação das unidades fenólicas do LCC realizou-se preferencialmente pelas pontes metilênicas, como indicado nas propostas mecanísticas, ao invés das duplas ligações, conforme já indicado nos espectros de FTIR.

Tabela 4. Valores de índice de iodo na determinação do grau de insaturação das resinas

Amostra	Índice de iodo (g de I <sub>2</sub> / 100 g de amostra)
LCC	169,2 ± 2,6
LCC-N (0,6)	157,5 ± 3,9
LCC-N (0,75)	144,9 ± 4,1
LCC-N (0,9)	133,3 ± 5,1

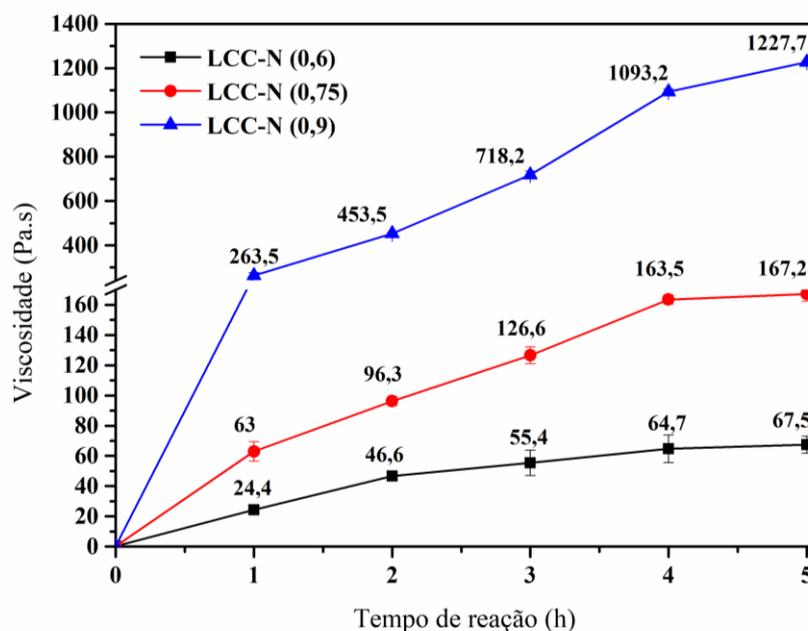
Fonte: elaborada pelo autor.

### 5.2.5 Estudo reológico

As medidas de viscosidade (Figura 17) foram realizadas com o intuito de acompanhar o aumento da viscosidade da resina com o tempo decorrido de reação. A viscosidade do LCC técnico também foi mensurada e apresentou um valor de 234,0 mPa.s (ou 0,234 Pa.s).

O aumento da viscosidade se pode associar ao crescimento da cadeia polimérica das unidades fenólicas condensadas através de pontes metilênicas formadas durante a reação. Os dados apresentados mostram um aumento significativo dessa viscosidade com o tempo reacional, e da concentração de paraformaldeído.

Figura 17. Medidas de viscosidade das resinas novolac sintetizadas a partir do LCC técnico



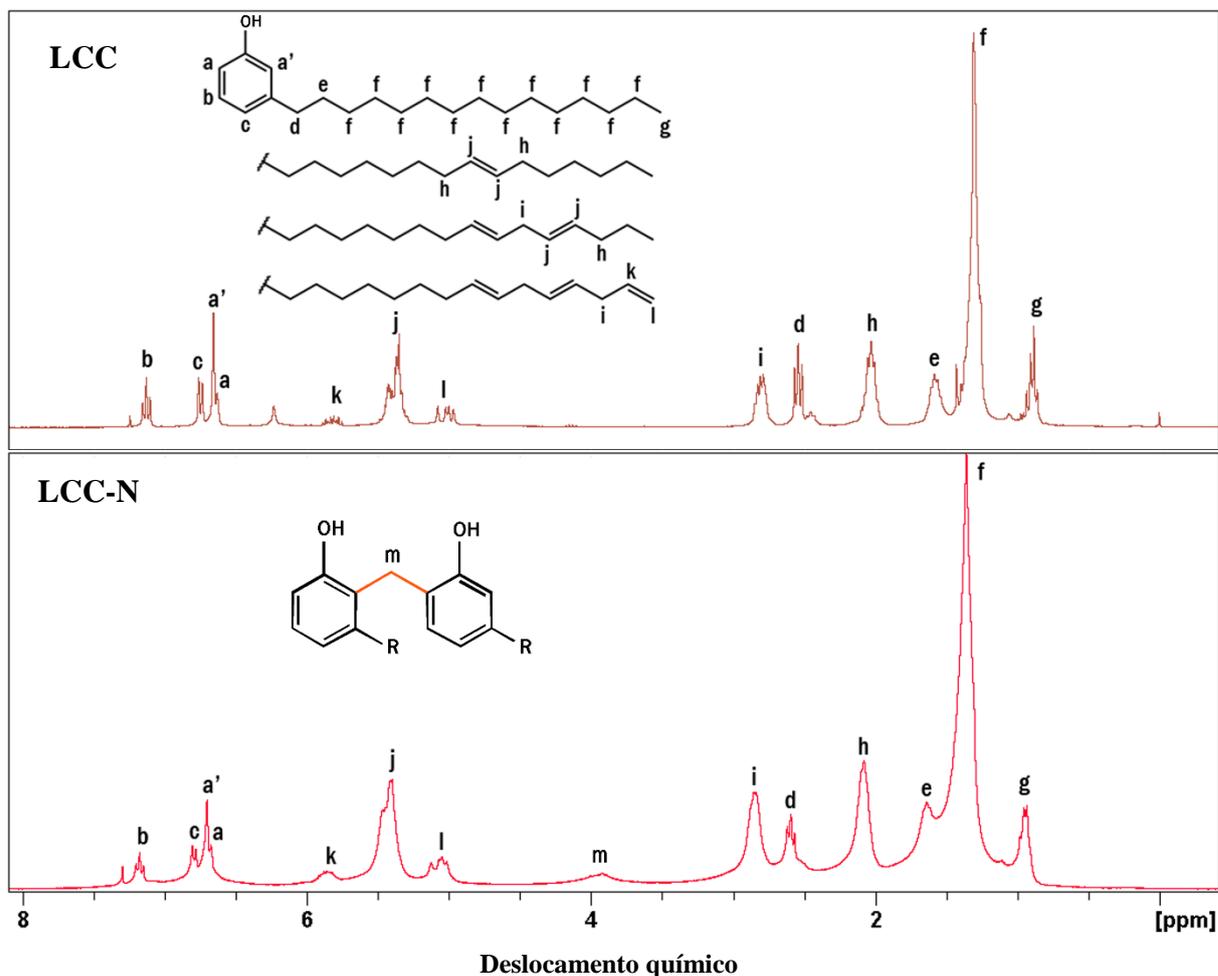
Fonte: O autor.

Desta forma, intui-se obter resinas com maior grau de condensação, que não comprometa a processabilidade do material, onde a condição que exibiu melhor resultado foi a formulação que usava a relação estequiométrica 1:0,7 LCC/pf. A resina sintetizada a partir de uma maior concentração de paraformaldeído apresentou viscosidades mais elevadas, conforme já esperado. No entanto, isto implicou numa baixa processabilidade do material.

### 5.2.6 Ressonância magnética nuclear (RMN de $^1\text{H}$ )

Os espectros obtidos estão dispostos na Figura 18, onde os sinais foram atribuídos levando em conta as descrições de mudanças químicas conforme já mencionados na literatura. Foram observados os sinais nos dados espectrais de RMN  $^1\text{H}$  do LCC, comuns também na resina sintetizada em 0,9 ppm a 2,8 ppm, referentes à longa cadeia lateral alifática, sendo o sinal em 0,9 ppm está associado à presença do grupo metil terminal e o sinal de maior intensidade em 1,3 ppm à cadeia longa (mais de cinco grupos metileno) da cadeia lateral. Os sinais em 5,3 ppm e 5,0 ppm podem ser atribuídos à presença de insaturações na cadeia hidrocarbônica dos componentes do LCC (SRIVASTAVA; SRIVASTAVA, 2013).

Figura 18. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do LCC e da LCC-N (0,75).



Fonte: O autor.

As principais modificações foram observadas com o desaparecimento do sinal em 6,2 ppm relacionado à presença de cardol, e no aparecimento do sinal em 3,9 ppm que pode ser atribuído à presença de prótons metileno entre os anéis aromáticos da LCC-N, confirmando a ocorrência da condensação das unidades fenólicas do LCC. Os sinais entre 6,6 ppm a 7,2 ppm, são associados à presença de prótons aromáticos, e o sinal próximo a 7,3 é referente ao próton fenólico (NATARAJAN; MURUGAVEL, 2013).

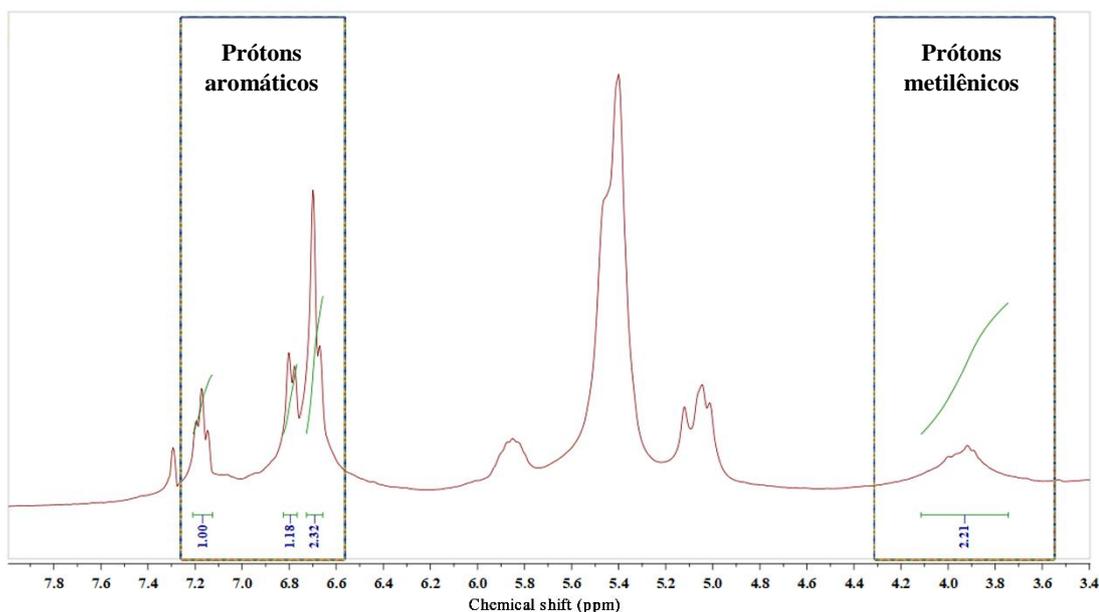
O número médio de unidades fenólicas na resina foi calculado a partir da integração das regiões atribuídas aos prótons metilênicos e aromáticos do espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , destacadas na Figura 19, usando a Equação 4:

$$[\text{CH}_2] / [\text{Ar}] = (2n - 2) / (2n + 2) \quad (4)$$

onde  $[\text{Ar}]/[\text{CH}_2]$  é a razão entre os prótons aromáticos e os prótons metilênicos e  $n$  é o número de unidades fenólicas (CAMPANER et al., 2009). O valor obtido foi de 2,93, indicando que a

resina LCC-N é formada em média por trímeros, conforme havia sido proposto a partir dos resultados obtidos por GPC.

Figura 19. Integração dos sinais atribuídos aos prótons aromáticos e do grupo metilênico.



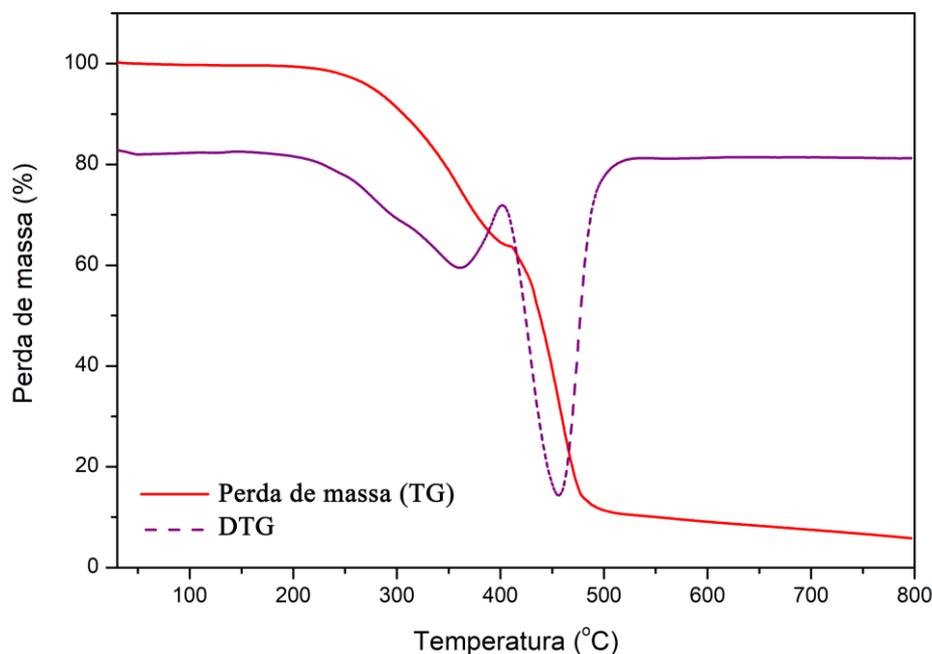
Fonte: O autor.

### 5.2.7 Análise termogravimétrica

O desempenho térmico do pré-polímero sob atmosfera inerte também foi avaliada, onde o material apresentou-se termicamente estável até 232 °C, comparável a temperaturas iniciais de degradação de resina fenólica não curada (JADHAV; SASTRY; PINJARI, 2018). A partir dessa temperatura ocorre uma perda gradual de massa.

A decomposição ocorreu em duas principais etapas. O primeiro estágio de decomposição é observado entre 232 e 402 °C, onde observa-se uma perda de, aproximadamente, 36% da massa inicial, que possivelmente se deve à desintegração de pontes metilênicas com liberação de formaldeído. O segundo estágio de perda de massa (cerca de 54%) ocorre na faixa de temperatura de 410 a 512 °C, onde a maioria das ligações são desintegradas resultando em uma expressiva perda de massa (KAVITHA; MURUGAVEL; THENMOZHI, 2021), como mostra o termograma da Figura 20.

Figura 20. Análise de desempenho térmico da LCC-N sob atmosfera inerte.



Fonte: O autor.

### 5.3 Estudo da reação de cura

Para substituir o uso de agentes de cura convencionais e proporcionar um melhoramento nas propriedades térmicas e mecânicas da resina novolac, foi proposta a incorporação da resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) em diferentes proporções, obtendo-se, portanto, três novas formulações a partir da mistura dessas resinas.

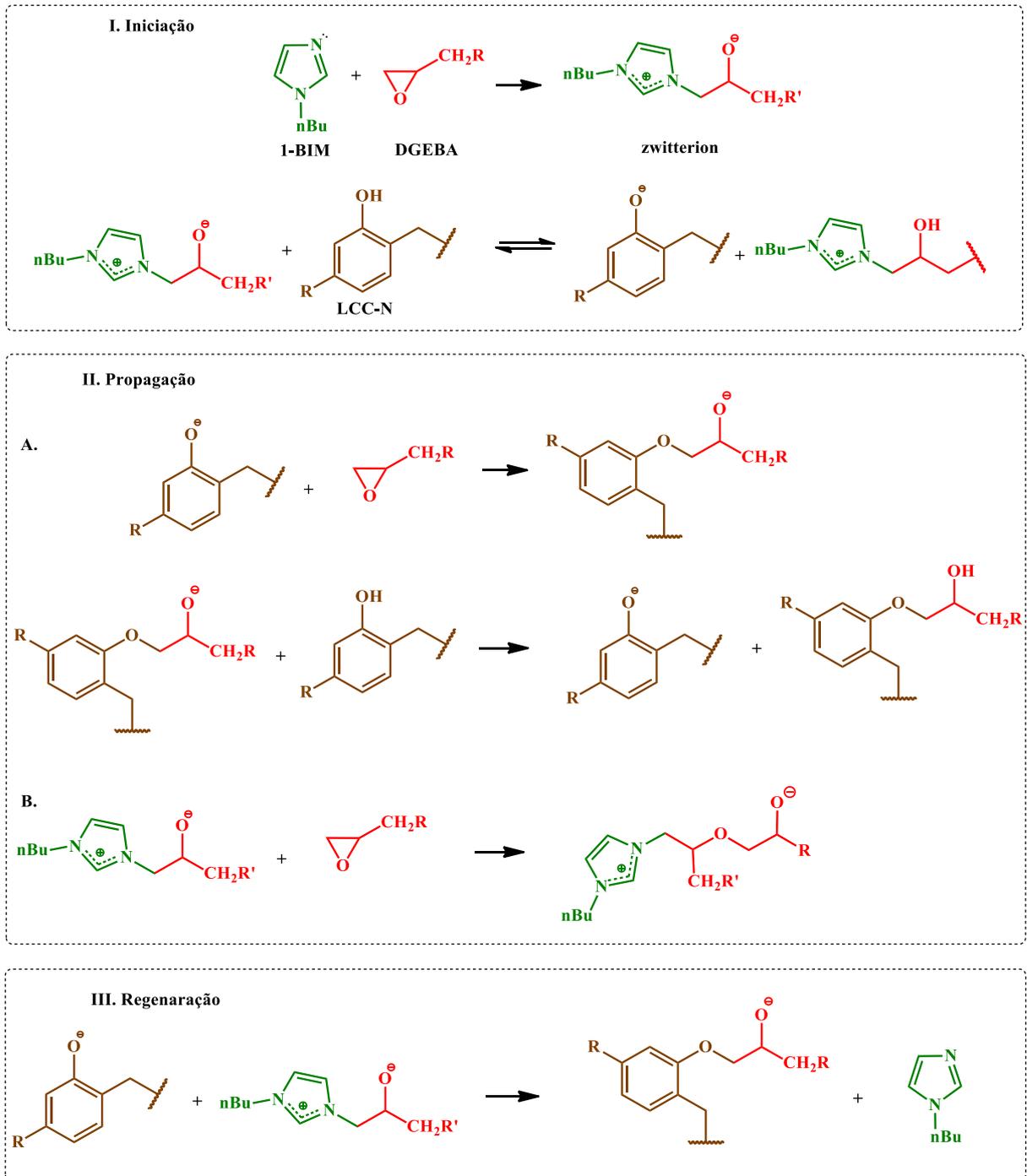
Reações de cura em sistemas epóxi-fenol são geralmente realizadas a temperaturas moderadas (150 - 200 °C) na presença de catalisadores, como derivados de imidazol, além do próprio fenol também poder atuar como agente reticulante em reações de cura (MITANI; YAMAMOTO; SUMIMOTO, 2020). A Figura 21 ilustra os possíveis mecanismos de cura para as formulações propostas.

Inicialmente, o catalisador usa sua propriedade nucleofílica para promover a reação de cura pela abertura do anel oxirano pelo nitrogênio do tipo piridínico, formando um *zwitterion*, que através de uma reação ácido-base forma o íon fenóxido.

A partir de então, a reação de cura pode seguir de duas maneiras: os ânions fenóxidos podem reagir com os grupos epóxi (A), onde após abertura do anel, o ânion fenóxido é regenerado por transferência de prótons que, neste caso, é a espécie reativa para

reticulação (PHAM et al., 2014; ZHANG et al., 2017), em que uma rede reticulada com alta rigidez é formada através do crescimento em cadeia.

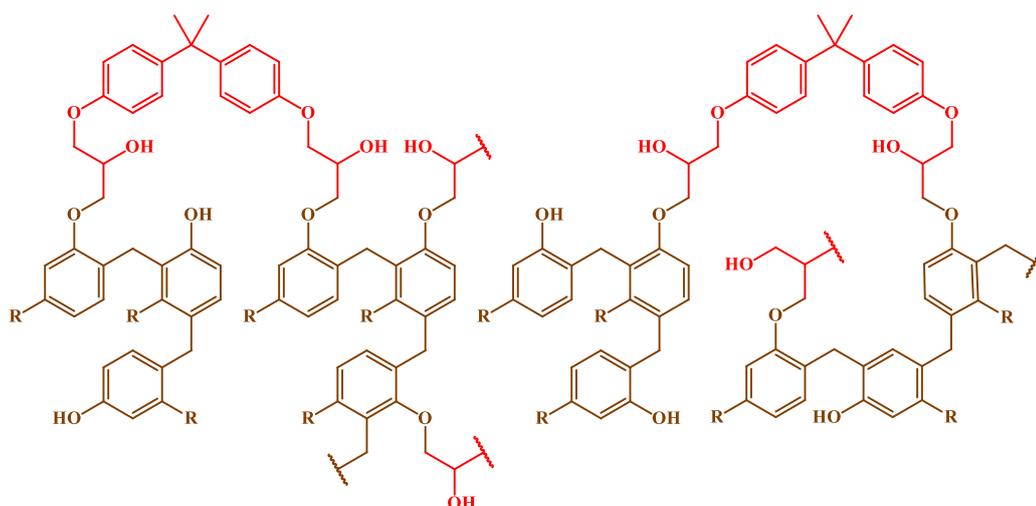
Figura 21. Mecanismo da reação de cura catalisada por 1-butimidazol.



Fonte: O autor.

No entanto, esta reação é favorecida quando há um excesso de fenol, uma vez que o ânion alcóxido apresenta maior basicidade que o ânion fenóxido, onde, com o consumo do fenol, a reticulação pode ser promovida através de uma homopolimerização aniônica (B), levando à formação de uma rede reticulada com menor rigidez (DING et al., 2021). Em seguida, o catalisador é regenerado e obtém-se, portanto, o polímero curado conforme mostrado na Figura 22.

Figura 22. Representação de estrutura possível do polímero curado.



Fonte: O autor.

### 5.3.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os parâmetros da reação de polimerização das formulações propostas entre as resinas LCC-N e DGEBA foi primariamente analisado pela técnica de DSC. O catalisador utilizado, 1-butilimidazol, foi avaliado quanto à sua concentração ideal (5 ou 10% em relação à massa de resina epóxi) a ser empregada na cura do material (Figura 20). O estudo foi realizado a partir da formulação 2, cuja relação molar é estequiométrica. As curvas obtidas estão expostas nas Figuras 23 e 24. As temperaturas de polimerização inicial ( $T_{\text{onset}}$ ), de pico ( $T_p$ ) e final ( $T_{\text{endset}}$ ) estão resumidas na Tabela 5.

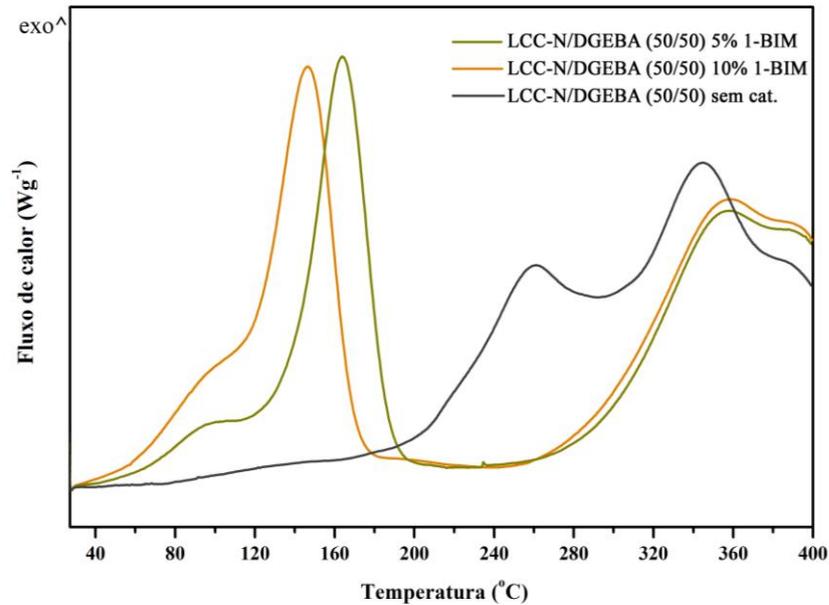
Tabela 5. Valores de temperatura de polimerização obtidos por DSC

Formulação LCC-N/DGEBA	$T_{\text{onset}}$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_{\text{endset}}$ (°C)
40 / 60	40,9	143,6	172,4
50 / 50	56,5	146,4	176,1
60 / 40	63,6	161,5	189,2

Fonte: elaborada pelo autor.

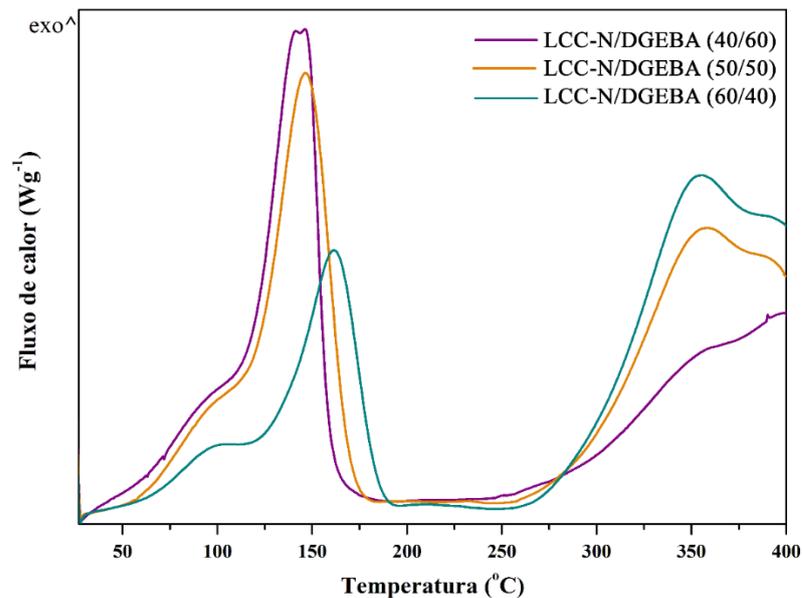
O uso do 1-butilimidazol como catalisador reduziu significativamente a temperatura de polimerização do sistema epóxi-fenol (cerca de 50%), onde a concentração de catalisador considerada ideal foi de 10%, que reduziu de 170 °C a 140 °C a temperatura de pico de polimerização em relação à concentração de 5%.

Figura 23. Avaliação da influência da concentração de catalisador na polimerização



Fonte: O autor.

Figura 24. Estudo da reação de polimerização das formulações das resinas LCC-N e DGEBA.



Fonte: O autor.

Nesta reação, a partir do ataque nucleofílico do catalisador derivado do imidazol a um anel oxirano, a reação prossegue com uma energia livre de ativação muito menor do que sem um catalisador para produzir o íon fenóxido. Depois que o íon fenóxido é formado, ele se torna uma espécie mais nucleofílica para reagir com outros grupos epóxi, pois a barreira de energia livre da reação usando íon fenóxido como uma espécie nucleofílica é muito menor do que usando um catalisador de imidazol (MITANI; YAMAMOTO; SUMIMOTO, 2020), assim, esta reação prossegue fácil e repetidamente.

Observou-se a ocorrência de três principais eventos exotérmicos relacionados à polimerização do material, onde os dois primeiros (entre 40 e 190 °C, aproximadamente) podem ser atribuído às reações de abertura dos anéis epóxi da resina DGEBA pelos grupos hidroxila da resina LCC-N através de um mecanismo  $SN_2$ , referente à cura do sistema epóxi-fenol, sendo o primeiro, possivelmente, referente à formação do *zwitterion*, a partir do ataque nucleofílico do 1-butilimidazol ao anel oxirano, e o segundo à reação entre os íons fenóxidos com os grupos epóxi do DGEBA (CAMPANER et al., 2009), como mostrado anteriormente no mecanismo da reação de cura proposto na Figura 21 O último evento trata-se, provavelmente, da polimerização das insaturações da cadeia alifática (DA SILVA et al., 2020).

## 5.4 Caracterização dos polímeros

### 5.4.1 Teor de gel

O teor de gel dos polímeros foi determinado a fim de analisar a extensão da reação de cura dos corpos de prova. Estes valores expressam o teor de gel, em porcentagem, ou seja, conteúdo não solúvel, que pode ser correlacionado com a densidade de ligações cruzadas formadas nos polímeros (Tabela 6).

Tabela 6. Teor de gel dos polímeros.

Formulação LCC-N / DGEBA	CHCl <sub>3</sub>	THF
40 / 60	87,6 % ± 1,5	90,4 % ± 0,5
50 / 50	83,2 % ± 1,5	83,2 % ± 0,5
60 / 40	74,5 % ± 0,6	74,8 % ± 1,5

Fonte: elaborada pelo autor.

Conforme já explicitado anteriormente, as resinas epóxi podem atuar na reticulação de resinas fenólicas, onde uma ligação cruzada pode ser formada através do ataque aniônico do anel oxirano por grupos hidroxila, em que o grupo hidroxila é convertido em um grupo éter e o anel epóxi forma outro grupo hidroxila (ZHANG et al., 2017).

Os valores expressos na Tabela 6 comprovam que em todas as formulações houveram uma elevada densidade de ligações cruzadas, sendo mais expressivo para as formulações 1 e 2 que obtiveram um valor de conteúdo não solúvel superior a 80%, e apenas na formulação 3, por haver um excesso de LCC-N esse valor foi reduzido. Todavia, a reação de cura utilizando o sistema epóxi-fenol foi realizada com êxito, sem a necessidade de adição de agentes reticulantes convencionais.

#### 5.4.2 Ângulo de contato

A medida do ângulo de contato (AC) corresponde à molhabilidade de um material, ou seja, a capacidade de adesão de um líquido sobre uma superfície (OLAJIRE, 2018). A molhabilidade dos corpos de prova foi mensurada a partir do ângulo de contato da gota de água depositada em sua superfície, afim de mensurar sua propriedade hidrofóbica. As imagens e valores de AC estão apresentados na Figura 25.

Figura 25. Ângulo de contato dos polímeros curados



Fonte: O autor.

Correlacionando os valores de AC com os resultados obtidos para o teor de gel, vemos claramente que existe uma relação linear, onde quanto maior o grau de reticulação dos adesivos, maior sua hidrofobicidade. Isso é esperado, com o excesso de hidroxilas fenólicas, à medida que a concentração de novolac aumenta, promove maior interação com a água através de ligações de hidrogênio, tornando-a mais hidrofílica (BATTOOL et al., 2017; LI et al., 2020).

### 5.4.3 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica dos polímeros foi avaliada a partir do índice estatístico de resistência ao calor ( $T_s$ ), calculado pela Equação 5 (DIÓGENES et al., 2021), utilizando dados obtidos por TGA, sob condições de atmosfera inerte ( $N_2$ ) e oxidante (ar sintético). A Tabela 7 mostra os valores de temperatura com 5% ( $T_{5\%}$ ) e 30% ( $T_{30\%}$ ) de perda de massa, degradação máxima ( $T_{max}$ ) e teor de cinzas (medido a 800 °C).

$$T_s = 0,49 [T_{5\%} + 0,6 (T_{30\%} - T_{5\%})] \quad (5)$$

Tabela 7. Valores de temperatura de degradação dos polímeros sob atmosfera inerte ( $N_2$ ) e oxidante (ar sintético).

Formulação LCC-N/DGEBA	Atmosfera	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{30\%}$ (°C)	$T_P$ (°C)	$T_P$ (°C)	$T_s$
40 / 60	$N_2$	338	416	420	420	188
	Ar	299	417	424	424	181
50 / 50	$N_2$	314	416	422	422	184
	Ar	311	414	424	424	183
60 / 40	$N_2$	291	414	420	420	179
	Ar	296	418	420	420	181

Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 26 e 27 apresentam os termogramas de todos os polímeros obtidos com suas respectivas curvas de derivadas. Pode-se observar que as curvas de decomposição térmica obtidas sob condições de atmosfera inerte (Figura 26) apresentaram basicamente um único evento de perda de massa. Já os termogramas obtidos em atmosfera oxidante (Figura 27) mostraram a ocorrência de dois estágios na degradação dos polímeros.

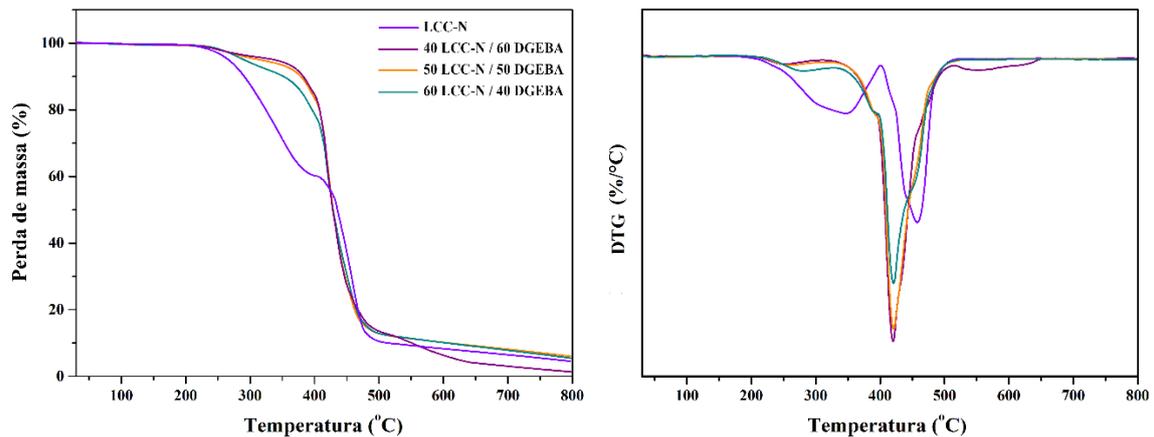
Estatisticamente, o perfil de desempenho térmico dos polímeros foi semelhante para cada formulação, com variações mais pronunciadas nas temperaturas iniciais de degradação, conforme discutido na Tabela 7. A temperatura de decomposição de 5% de perda de massa para todas as formulações curadas está acima de 290°C, mostrando excelente estabilidade térmica.

Embora o aumento da proporção de DGEBA nas formulações tenha melhorado algumas propriedades do polímero, observou-se que as formulações que apresentaram maiores rendimentos de carvão foram aquelas que apresentaram maior quantidade de LCC-N em sua composição.

A alta densidade de reticulação da resina LCC-N endurecida através do sistema epóxi-fenol lhe proporciona uma estabilidade superior em relação à resina não curada (YIN;

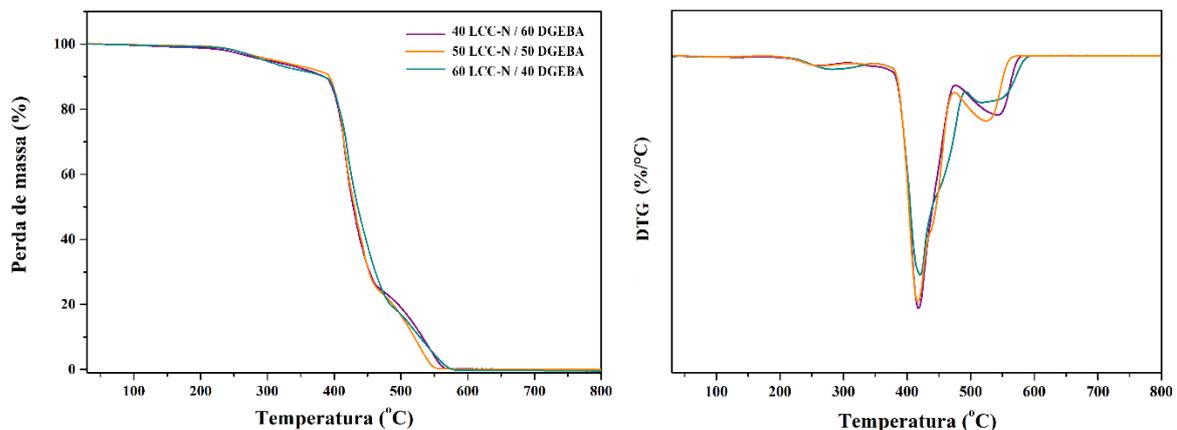
ZHANG, 2020). Isso pode ser atribuído à introdução de um grupo aromático termicamente estável, DGEBA, e das ligações cruzadas entre DGEBA e LCC-N (KAVITHA; MURUGAVEL; THENMOZHI, 2021).

Figura 26. Perfil de degradação térmica dos polímeros em atmosfera inerte ( $N_2$ )



Fonte: O autor.

Figura 27. Perfil de degradação térmica dos polímeros em atmosfera oxidante (ar sintético)



Fonte: O autor.

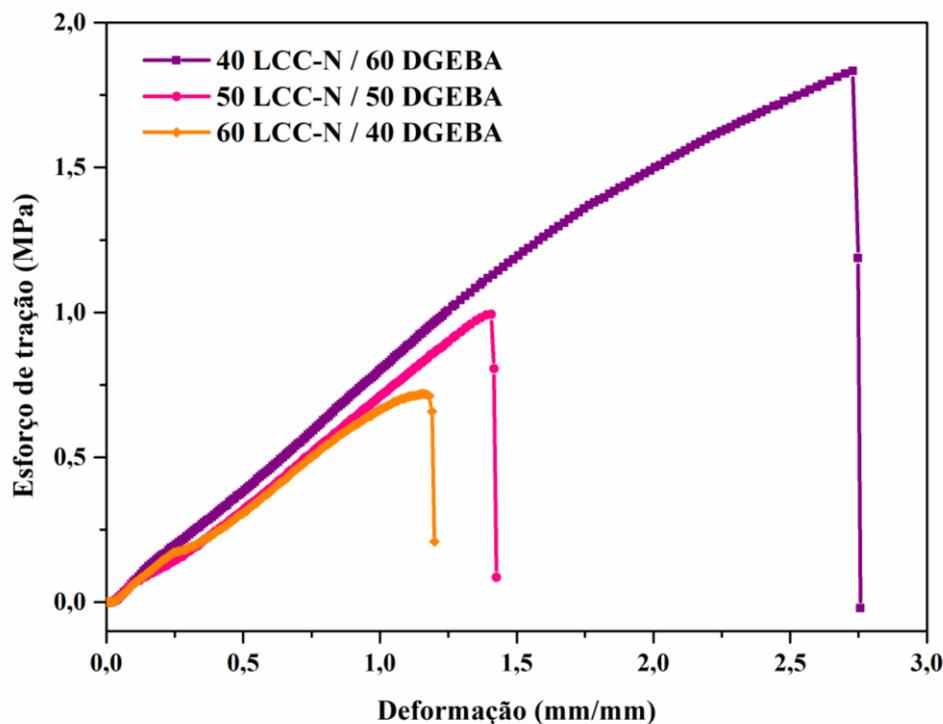
### 5.5 Ensaio de resistência ao cisalhamento dos adesivos

A resistência mecânica é a propriedade mais importante a ser avaliada em um adesivo para colagem de madeira. A resistência da união adesiva do sistema epóxi-fenol foi investigada pelo teste de resistência ao cisalhamento. Os dados gerados nesses experimentos podem ser analisados a partir das curvas de tensão (ou esforço de tração) e deformação que

forneem dados sobre a quantidade que um determinado material pode ser deslocado até a falha (KOZOWYK; LANGEJANS; POULIS, 2016).

Em geral, pode-se observar que as propriedades físicas dos adesivos foram, de fato, influenciadas pelo aumento da concentração da resina DGEBA na formulação, onde obteve-se um maior grau de reticulação do polímero. O estudo revelou que o adesivo cuja formulação foi LCC-N/DGEBA (40/60) exibiu melhores propriedades de resistência ao cisalhamento, como mostra o gráfico da Figura 25, que apresentou um maior valor de resistência à tração (1,71 MPa) e deformação (2,79%). Os valores obtidos de deformação de tração máxima e resistência à tração estão resumidos na Tabela 8.

Figura 28. Gráfico de resistência ao cisalhamento dos adesivos



Fonte: O autor.

Tabela 8. Resistência ao cisalhamento dos adesivos

Propriedades mecânicas	40/60	50/50	60/40
Deformação à tração máxima (%)	2,79 ± 0,73	1,34 ± 0,16	0,87 ± 0,21
Resistência máxima à tensão cisalhante (MPa)	1,71 ± 0,25	1,03 ± 0,08	0,66 ± 0,07

Fonte: elaborada pelo autor.

Os valores obtidos no teste de resistência ao cisalhamento foram muito próximos aos valores já reportados na literatura em que também foram desenvolvidos adesivos a partir de fontes sustentáveis alternativas (CHEN et al., 2020; DING et al., 2022; GONÇALVES et al., 2021; GONG et al., 2020). Assim, os resultados apontam para o potencial do uso de resinas novolac à base de LCC em adesivos. Além disso, de acordo com a norma GB/T 9846–2015 para compensados de uso interno, a resistência dos adesivos deve ser  $\geq 0,70$  MPa (LI et al., 2020; WANG et al., 2022), onde dentre as formulações, apenas a Formulação 3 não satisfaz essa condição.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foi apresentada a possibilidade de aproveitamento total do LCC técnico como matéria-prima sustentável, sem prévio tratamento ou separação de seus componentes promovendo-o como alternativa promissora e rentável ao uso do fenol petroquímico. Sua utilização foi explorada no desenvolvimento de resinas fenólicas do tipo novolac, ampliando sua proposta de ser uma plataforma alternativa em a área de resinas baseadas em recursos renováveis.

As condições de síntese empregadas resultaram em resinas de massa molar elevada, com desempenho térmico satisfatório e com diferentes características estruturais e de viscosidade, onde a resina LCC-N (0,75) exibiu uma melhor processabilidade e melhor relação estrutura-propriedade.

As técnicas espectroscópicas utilizadas na caracterização e índice de iodo confirmaram a obtenção de resinas novolac por condensação das unidades fenólicas do LCC a partir do mecanismo de adição eletrofílica. As análises de RMN e GPC indicaram a presença majoritária de trímeros em sua composição.

A reação de cura baseada no sistema epóxi-fenol, sem a utilização de endurecedores convencionais, mostrou-se eficiente e promissora na obtenção de novos polímeros. O uso do 1-butylimidazol como catalisador resultou em uma redução expressiva da temperatura de polimerização, devido à menor energia livre de ativação necessária para produzir o íon fenóxido, que promove a reação de abertura do epóxi e regenerado em seguida por transferência de prótons. Em resumo, nestas condições, a função do imidazol é produzir facilmente o íon fenóxido para promover a reticulação.

Os valores de teor de gel, em ambos os solventes testados, indicaram uma elevada densidade de ligações cruzadas dos polímeros curados, atingindo valores superiores a 80% de conteúdo não solúvel. O resultado corrobora com a premissa de que a reação de cura utilizando o sistema epóxi-fenol foi realizada com êxito, sem a necessidade de adição de agentes reticulantes convencionais.

Quanto às propriedades interativas da superfície dos polímeros com a água, os ângulos de contato apontaram uma molhabilidade moderada, apresentando valores no intervalo entre  $> 76^\circ$  e  $< 88^\circ$ , indicando que, embora o material seja maioritariamente hidrofóbico, pode absorver umidade à medida com que se diminui o grau de reticulação do polímero, mas são insolúveis em água destilada.

O perfil de degradação térmica para cada formulação foi semelhante com variações mais perceptíveis nas temperaturas de início de degradação. No entanto, observou-se que a temperatura de decomposição de 5 % de perda de massa para todas as formulações curadas está acima de 290 °C, apresentando excelente estabilidade térmica dos polímeros em ambas condições atmosféricas, inerte e oxidante, empregadas (N<sub>2</sub> e ar sintético, respectivamente), consequência da alta densidade de reticulação da resina LCC-N endurecida com a resina DGEBA, com estabilidade superior em relação à resina não curada.

A viabilidade da aplicação do sistema epóxi-fenol como adesivo para madeira foi determinada através da realização de testes preliminares de ensaio de resistência ao cisalhamento, onde pode-se observar que as propriedades físicas dos adesivos foram, de fato, influenciadas pelo aumento do grau de reticulação do material. O adesivo cuja formulação foi LCC-N / DGEBA (40/60) exibiu melhores propriedades de resistência ao cisalhamento, resistência à tração (1,71 MPa) e deformação (2,79 %). Estes valores atestam o potencial uso da combinação de resinas novolac sintetizadas a partir do LCC com a resina epóxi comercial DGEBA na área de adesivos.

## REFERÊNCIAS

- ANILKUMAR, P. **Cashew Nut Shell Liquid**. Vancouver, BC: [s.n.].
- ASIM, M. *et al.* A review on Phenolic resin and its Composites A Review on Phenolic Resin and its Composites. **Current Analytical Chemistry**, n. June 2018, 2018.
- ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Determination of Iodine Value of Tall Oil Fatty Acids. ASTM D5768-02. p. 1-4, 2018.
- ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Epoxy Content of Epoxy Resins. ASTM D1652. p. 4–7, 2011.
- ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Strength Properties of Adhesives in Plywood Type Construction in Shear by Tension Loading. ASTM D906-20. p. 1-4, 2020.
- ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics. ASTM D2765-16. p. 5-7, 2016.
- ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Methods for Nonvolatile Content of Resin Solutions. ASTM D1259-06. p. 1-4, 2012.
- ATTA, A. M. *et al.* Preparation of green cardanol-based epoxy and hardener as primer coatings for petroleum and gas steel in marine environment. **Progress in Organic Coatings**, v. 111, n. March, p. 283–293, 2017.
- BALGUDE, D.; SABNIS, A. S. CNSL : an environment friendly alternative for the modern coating industry. v. 11, n. 2, p. 169–183, 2014.
- BANSODE, A. *et al.* Synthesis of Biobased Novolac Phenol-Formaldehyde Wood Adhesives from Biorefinery-Derived Lignocellulosic Biomass. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 9, n. 33, p. 10990–11002, 2021.
- BARRETO, A. C. H. *et al.* Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 5, p. 492–500, 2011.
- BATOOL, S. *et al.* Fabrication of covalently bonded nanostructured thin films of epoxy resin and polydimethylsiloxane for oil adsorption. **Polymer Bulletin**, v. 74, n. 12, p. 4827–4840, 2017.
- BRIOU, B. *et al.* Cardanol-Based and Formaldehyde-Free Flexible Phenolic Networks. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, v. 1800175, p. 1–8, 2018.
- CAMPANER, P. *et al.* Cardanol-Based Novolac Resins as Curing Agents of Epoxy Resins. 2009.
- CHEN, M. *et al.* Soybean meal-based wood adhesive enhanced by phenol hydroxymethylated tannin oligomer for exterior use. **Polymers**, v. 12, n. 4, 2020.
- DA SILVA, L. R. R. *et al.* Development of BPA-free anticorrosive epoxy coatings from

agroindustrial waste. **Progress in Organic Coatings**, v. 139, n. November 2019, p. 105449, 2020.

DASHTIZADEH, Z.; ABDAN, K.; JAWAID, M. Mechanical properties enhancement of cardanol by hybridization with kenaf/recycled carbon. **Mechanics of Materials**, v. 148, n. October 2019, p. 103475, 2020.

DING, C. *et al.* Preparation of highly water-resistant wood adhesives using ECH as a crosslinking agent. **E-Polymers**, v. 22, n. 1, p. 99–107, 2022.

DING, C.; MATHARU, A. S. Recent Developments on Biobased Curing Agents: A Review of Their Preparation and Use. 2014.

DING, X. M. *et al.* Controlling Cross-Linking Networks with Different Imidazole Accelerators toward High-Performance Epoxidized Soybean Oil-Based Thermosets. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, 2021.

DIÓGENES, O. B. F. *et al.* Development of coal tar-free coatings: Acetylated lignin as a bio-additive for anticorrosive and UV-blocking epoxy resins. **Progress in Organic Coatings**, v. 161, n. August, p. 1–9, 2021.

GONÇALVES, D. *et al.* Non-formaldehyde, bio-based adhesives for use in wood-based panel manufacturing industry—a review. **Polymers**, v. 13, n. 23, 2021.

GONG, X. *et al.* The preparation and performance of a novel lignin-based adhesive without formaldehyde. **Industrial Crops and Products**, v. 153, n. May, p. 112593, 2020.

GOUR, R. S.; RAUT, K. G.; BADIGER, M. V. Flexible epoxy novolac coatings : Use of cardanol-based flexibilizers. v. 44920, p. 1–12, 2017.

HUO, S. *et al.* Synthesis and Properties of Organosilicon-Grafted Cardanol Novolac Epoxy Resin as a Novel Biobased Reactive Diluent and Toughening Agent. **ACS Omega**, v. 3, p. 16403–16408, 2018.

HUSSIN, M. H. *et al.* International Journal of Biological Macromolecules Development and characterization novel bio-adhesive for wood using kenaf core ( Hibiscus cannabinus ) lignin and glyoxal. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 122, p. 713–722, 2019.

İYİM, T. B. Modification of high ortho novolac resin with diacids to improve its mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, n. 1, p. 46–52, 5 out. 2007.

JADHAV, N. L.; SASTRY, S. K. C.; PINJARI, D. V. Energy efficient room temperature synthesis of cardanol-based novolac resin using acoustic cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 42, p. 532–540, 2018.

KAVITHA, D.; MURUGAVEL, S. C.; THENMOZHI, S. Flame retarding cardanol based novolac-epoxy/rice husk composites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 263, n. September 2020, p. 124225, 2021.

KOZOWYK, P. R. B.; LANGEJANS, G. H. J.; POULIS, J. A. Lap shear and impact testing of ochre and beeswax in experimental Middle Stone Age compound adhesives. **PLoS ONE**,

v. 11, n. 3, 2016.

LI, X. *et al.* Design and build an elastic crosslinked network to strengthen and toughen soybean-meal based bioadhesive using organo-sepiolite and greener crosslinker triglycidylamine. **Polymer Testing**, v. 89, n. May, p. 106648, 2020.

LIN-GIBSON, S. *et al.* Cresol novolac-epoxy networks: Properties and processability. **Polymer**, v. 43, n. 26, p. 7389–7398, 2002.

MGAYA, J. *et al.* Cashew nut shell: a potential bio-resource for the production of bio-sourced chemicals, materials and fuels. **Green Chemistry**, v. 21, n. 6, p. 1186–1201, 2019.

MITANI, R.; YAMAMOTO, H.; SUMIMOTO, M. Theoretical study on the reaction mechanism of imidazole-catalyzed phenol-epoxy ring-opening reaction and the evaluation of catalyst performance. **Chemical Physics Letters**, v. 742, n. January, p. 137143, 2020.

NATARAJAN, M.; MURUGAVEL, S. C. Synthesis, spectral and thermal degradation kinetics of novolac resins derived from cardanol. **High Performance Polymers**, v. 25, n. 6, p. 685–696, 2013.

OLAJIRE, A. A. Recent advances on organic coating system technologies for corrosion protection of offshore metallic structures. **Journal of Molecular Liquids**, v. 269, p. 572–606, 2018.

OLIVEIRA, J. R. *et al.* Towards bio-based high-performance polybenzoxazines: Agro-wastes as starting materials for BPA-free thermosets via efficient microwave-assisted synthesis. **European Polymer Journal**, v. 116, n. January, p. 534–544, 2019.

PANDIYAN, C. V. *et al.* Studies on use of Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) in biopesticide and biofertilizer. **Nature Environment and Pollution Technology**, v. 19, n. 1, p. 103–111, 2020.

PHAM, M. P. *et al.* Density functional theory study on mechanisms of epoxy-phenol curing reaction. **Journal of Computational Chemistry**, v. 35, n. 22, p. 1630–1640, 2014.

RADABUTRA, S. *et al.* Preparation and characterization of wood-to-wood bonding adhesive by glycidyl methacrylate grafting natural rubber. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 114, n. December 2020, p. 103093, 2022.

SARIKA, P. R. *et al.* Bio-Based Alternatives to Phenol and Formaldehyde for the Production of Resins. **Polymers**, p. 1–24, 2020.

SATHIYALEKSHMI, K. Studies on structure and properties of CNSL novolac resins prepared with succinic acid catalyst. v. 16, n. 2, p. 137–150, 1993.

SCALDAFERRI, C. A.; PASA, V. M. D. Green diesel production from upgrading of cashew nut shell liquid. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 111, n. April, p. 303–313, 2019.

SHARMA, P. *et al.* Industrial Crops & Products Valorization of cashew nut processing residues for industrial applications. **Industrial Crops & Products**, v. 152, n. January, p. 112550, 2020.

SHISHLOV, O. *et al.* Synthesis of bromo-cardanol novolac resins and evaluation of their effectiveness as flame retardants and adhesives for particleboard. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 38, p. 1–9, 2017.

SRIVASTAVA, R.; SRIVASTAVA, D. Studies On The Synthesis And Curing Of Thermosetting Novolac Resin Using Renewable Resource Material. **International Journal of ChemTech Research**, v. 5, n. July 2013, p. 2575–2581, 2013.

SRIVASTAVA, R.; SRIVASTAVA, D. Preparation and Thermo-Mechanical Characterization of Novel Epoxy Resins Using Renewable Resource Materials. **Journal of Polymers and the Environment**, p. 283–293, 2015.

TUBINO, M.; ARICETTI, J. A. A green potentiometric method for the determination of the iodine number of biodiesel. **Fuel**, v. 103, p. 1158–1163, 2013.

WANG, H. *et al.* Camellia meal-based formaldehyde-free adhesive with self-crosslinking, and anti-mildew performance. **Industrial Crops and Products**, v. 176, n. November 2021, p. 114280, 2022.

XI, X. *et al.* Tannin plywood bioadhesives with non-volatile aldehydes generation by specific oxidation of mono- and disaccharides. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 98, 2020.

XU, Y. *et al.* Research status, industrial application demand and prospects of phenolic resin. **RSC Advances**, v. 9, n. 50, p. 28924–28935, 2019.

YIN, B.; ZHANG, J. A novel photocurable modified epoxy resin for high heat resistance coatings. **Colloid and Polymer Science**, v. 298, n. 10, p. 1303–1312, 2020.

YOUNESI-KORDKHEILI, H. Maleated lignin coreaction with phenol-formaldehyde resins for improved wood adhesives performance. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 113, p. 103080, 2022.

ZAFAR, F. *et al.* Application of FTIR-ATR spectroscopy to confirm the microwave assisted synthesis and curing of Cashew nut shell liquid derived nanostructured materials. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 228, p. 117732, 2020.

ZHANG, Y. *et al.* Sustainable glucose-based phenolic resin and its curing with a DGEBA epoxy resin. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 71, p. 381–387, 2017.

ZHOU, Y. *et al.* High strength and flame retardant soybean polysaccharide-based wood adhesive produced by borate chemistry and crosslinking strategy. **European Polymer Journal**, v. 164, n. September 2021, p. 110973, 2022.