



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

SARA JÉSSICA MARCIANO

DESENVOLVIMENTO DE RESINA NOVOLAC DERIVADA DO LÍQUIDO DA
CASCA DA CASTANHA DE CAJU PARA APLICAÇÃO EM REVESTIMENTOS
ANTICORROSIVOS

FORTALEZA

2023

SARA JÉSSICA MARCIANO

DESENVOLVIMENTO DE RESINA NOVOLAC DERIVADA DO LÍQUIDO DA
CASCA DA CASTANHA DE CAJU PARA APLICAÇÃO EM REVESTIMENTOS
ANTICORROSIVOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

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

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

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

M266d Marciano, Sara Jéssica.
Desenvolvimento de resina novolac derivada do líquido da casca da castanha de caju para aplicação em revestimentos anticorrosivos / Sara Jéssica Marciano. – 2023.
64 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2023.
Orientação: Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira.

1. Biomassa. 2. Resinas fenólicas. 3. DGEBA. 4. Revestimento orgânico. I. Título.

CDD 620.11

SARA JÉSSICA MARCIANO

DESENVOLVIMENTO DE RESINA NOVOLAC DERIVADA DO LÍQUIDO DA
CASCA DA CASTANHA DE CAJU PARA APLICAÇÃO EM REVESTIMENTOS
ANTICORROSIVOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

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

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

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

Dedico esse trabalho à minha mãe e à
minha irmã.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre estar do meu lado durante toda essa jornada me guiando e renovando minhas forças.

Gostaria de agradecer a minha mãe e minha irmã pelo apoio, incentivo, carinho e amor. Amo vocês imensamente. Um agradecimento em especial para minha prima Patrícia, que sempre me incentivou e é uma grande inspiração para mim.

Ao meu querido amigo Maycon, por estar comigo junto nesse período, me apoiando e incentivando, nas horas boas e ruins.

Sou muito grata ao Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT), por todo o suporte acadêmico. Aos amigos e colegas em especial Joyce, Rita e Maycon pelos momentos compartilhados de muita aprendizagem e ótimas experiências. Agradecer também a Cida que me acompanhou durante esse trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC) por compartilharem ótimas experiências.

Gostaria de agradecer ao Prof. Diego por ter me orientado nesse trabalho, pela confiança e desde o início ter acreditado na minha capacidade, que contribuiu imensamente para o meu crescimento acadêmico.

Aos meus professores que contribuíram para meu aprendizado e crescimento profissional.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro, em especial à CAPES que financiou este projeto.

Agradeço à Universidade Federal do Ceará pela oportunidade de aperfeiçoamento e capacitação profissional.

A todos que contribuíram com esse trabalho de alguma forma. Muito obrigada!

“Se você quer os acertos, esteja preparado
para os erros.”

(Carl Yastrzemski)

RESUMO

O Brasil tem destaque mundial na produção de castanha de caju e um dos principais resíduos gerados nas indústrias de beneficiamento da castanha é o Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC). O LCC é uma fonte natural, renovável, abundante, rica em compostos fenólicos obtida como um subproduto do agronegócio do caju e de baixo valor agregado. Deste modo, este trabalho visou destinar um uso e agregar valor ao LCC através da síntese de resinas novolac totalmente biobaseadas para a produção de revestimento atuando na formação de copolímeros por meio da mistura com a resina comercial diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA). O procedimento reacional foi realizado usando LCC e furfural para obtenção de resinas do tipo novolac, cujas estruturas químicas foram caracterizadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN ^1H). A estabilidade térmica dos polímeros foi avaliada por Análise Termogravimétrica e o estudo de polimerização da resina foi investigado por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC). O resultado dos termogramas de TGA mostram uma excelente estabilidade térmica com valores em atmosfera de N_2 na faixa de 400 °C. Os revestimentos foram produzidos a partir de formulações resina LCC-Fu/DGEBA em diferentes proporções usando 1-metilimidazol como catalisador e apresentaram propriedades anticorrosivas satisfatórias analisadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), influenciadas pelo aumento do grau de reticulação do material. Os resultados indicaram valores satisfatórios de módulo de impedância em baixas frequências mostrando que os revestimentos atuaram como uma barreira, promovendo uma proteção efetiva do metal.

Palavras-chave: Biomassa. Resinas fenólicas. DGEBA. Revestimento orgânico.

ABSTRACT

Brazil stands out globally in the production of cashew nuts, and one of the main byproducts generated in the cashew nut processing industry is Cashew Nut Shell Liquid (CNSL). CNSL is a natural, renewable, and abundant source rich in phenolic compounds, obtained as a byproduct of the cashew agribusiness, with low added value. Thus, this study aimed to find a purpose for CNSL and add value to it through the synthesis of entirely biobased novolac resins for coating production, acting in copolymer formation by blending with the commercial resin bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA). The reaction procedure was conducted using CNSL and furfural to obtain novolac-type resins, whose chemical structures were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and ^1H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (^1H NMR). The thermal stability of the polymers was assessed through Thermogravimetric Analysis, and the resin polymerization study was investigated by Differential Scanning Calorimetry (DSC). The TGA thermogram results demonstrate excellent thermal stability with values under N_2 atmosphere in the range of $400\text{ }^\circ\text{C}$. Coatings were produced from CNSL-Fu/DGEBA resin formulations in different ratios using 1-methylimidazole as a catalyst and exhibited satisfactory anticorrosive properties analyzed by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), influenced by increased material cross-linking degree. The results indicated satisfactory impedance modulus values at low frequencies, showing that the coatings acted as a barrier, effectively promoting metal protection.

Keywords: Biomass. Phenolic resins. DGEBA. Coating.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Domínios de aplicação das resinas fenólicas.	14
Figura 2. Número de publicação sobre resinas fenolicas por ano.	15
Figura 3. Esquema geral de formação de resinas novolac e resol.	16
Figura 4. Esquema resina do tipo resol quando aquecida.....	16
Figura 5. Possíveis arranjos de pontes de metileno em oligômeros novolac.	17
Figura 6. Algumas propriedades das resinas fenólicas.....	18
Figura 7. Descarboxilação do ácido anacárdico.	19
Figura 8. Principais constituintes do LCC.....	20
Figura 9. Esquema simplificado da obtenção de furfural.....	21
Figura 10. Reação de formação da resina epóxi.....	22
Figura 11. Ciclo dos metais.....	23
Figura 12. Esquema reacional da síntese da resina novolac a partir do LCC e furfural. 25	
Figura 13. Polímeros obtidos a partir da mistura de LCC-Fu e DGEBA.....	28
Figura 14. Reação de formação da resina novolac a partir do LCC.....	31
Figura 15. Proposta para formação da resina novolac posição orto.	31
Figura 16. Proposta para formação da resina novolac posição para.....	32
Figura 17. Diferentes graus de substituição das unidades fenólicas de LCC.....	32
Figura 18. Espectros de FTIR do LCC e LCC-Fu.....	33
Figura 19. Região de fingerprint do LCC e LCC-Fu.....	35
Figura 20. Espectros de RMN de ¹ H do LCC e da LCC-Fu75.....	36
Figura 21. Termograma da resina LCC-Fu75.	38
Figura 22. Estudo de polimerização da resina LCC-Fu.	39
Figura 23. Estudo de polimerização das formulações LCC-Fu/DGEBA.....	40
Figura 24. Teor de gel dos polímeros com diferentes concentrações da resina novolac.42	
Figura 25. Perfil de degradação térmica dos polímeros.	43
Figura 26. Placas revestidas com resina novolac: a) LCC-Fu/DGEBA (20/80); b) LCC-Fu/DGEBA (30/70); c) LCC-Fu/DGEBA (40/60) e d) LCC-Fu/DGEBA (50/50).	45
Figura 27. Substrato livre de ataque após o fim imersão em NaCl 3,5%.	46
Figura 28. Diagrama de Nyquist para o revestimento LCC-Fu/DGEBA (40/60) durante o período de imersão.....	46
Figura 29. Diagrama de Bode no início imersão em solução salina 3,5%.	47
Figura 30. Diagrama de Bode com 38 dias de imersão em solução salina 3,5%.	47

Figura 31. Placas de revestimento novolac após testes de aderência: a) LCC-Fu/DGEBA (20/80); b) LCC-Fu/DGEBA (30/80); c) LCC-Fu/DGEBA (40/60) e d) LCC-Fu/DGEBA (50/50). 49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições das reações das resinas sintetizadas.	26
Tabela 2. Composição das formulações dos revestimentos.	28
Tabela 3. Resumo das principais bandas de absorção da resina novolac.	34
Tabela 4. Medidas de viscosidade do LCC e da resina novolac LCC-Fu.	37
Tabela 5. Comparação entre os resultados de decomposição térmica para as resinas novolac por diferentes autores.	38
Tabela 6. Dados do estudo de polimerização da resina LCC-Fu com a variação do catalisador.	40
Tabela 7. Resultados obtidos pelo DSC no estudo de polimerização com 5% de catalisador.	41
Tabela 8. Faixas de temperatura e perda de massa dos eventos térmicos observados para os revestimentos.	43
Tabela 9. Comparação entre os resultados de degradação térmica dos polímeros por diferentes autores.	44
Tabela 10. Espessura média dos revestimentos aplicados nos corpos de prova de aço.	45
Tabela 11. Resistência dos revestimentos por medidas de EIE para o início e o fim do ensaio de imersão.	45
Tabela 12. Comparação entre os resultados de resistência para diferentes revestimentos.	48
Tabela 13. Área destacada e a classificação segundo a norma ABNT NBR 11003.	50

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
BPA	Bisfenol A
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
HMTA	Hexametilenotetramina
LCC	Líquido da Casca da Castanha de Caju
LCC-Fu	Resina novolac a partir do LCC e furfural
LPT	Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos
TGA	Análise Termogravimétrica
RMN ¹ H	Ressonância Magnética de ¹ H

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo geral	13
2.2 Objetivos específicos	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 Resinas fenólicas	14
3.1.1 Síntese das resinas fenólicas	15
3.1.2 Propriedades e aplicações	17
3.2 Líquido da Casca da Castanha de Caju	18
3.3 Furfural	20
3.4 Resinas epóxi	21
3.5 Corrosão e revestimentos orgânicos	22
4 METODOLOGIA EXPERIEMETAL	25
4.1 Materiais	25
4.2. Síntese das resinas novolac LCC-Fu	25
4.3 Caracterização estrutural	26
4.3.1 Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	26
4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de ¹H	26
4.4 Determinação do teor de voláteis	27
4.5 Análise reológica	27
4.6 Preparação dos polímeros	27
4.7 Formulações e obtenção dos revestimentos	28
4.8 Preparação da superfície do aço AISI 1020	28
4.9 Aplicação e cura dos revestimentos	29
4.10 Caracterização térmica	29
4.10.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	29
4.10.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	29
4.11 Determinação do teor de gel	30
4.12 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1 Síntese da resina novolac	31
5.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FT-IR)	33

5.3 Ressonância Magnética Nuclear de ¹H (RMN de ¹H)	35
5.4 Teor de componentes não voláteis	36
5.5 Comportamento reológico	37
5.6 Análise Termogravimétrica (TGA)	37
5.7 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	39
5.8 Caracterização dos corpos de prova	41
<i>5.8.1 Teor de gel</i>	41
<i>5.8.2 Análise termogravimétrica (TGA)</i>	42
5.9 Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	44
5.10 Determinação da aderência	49
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	51
REFERÊNCIAS	52
ANEXO A – Tabelas de classificação ABNT NBR 11003-09	57

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da conscientização ambiental motivado pela preocupação com o aumento da poluição e o elevado uso de combustíveis fósseis desperta o interesse das indústrias a buscarem alternativas sustentáveis (ZHANG *et al.*, 2022). Nos últimos anos, o surgimento de novos materiais ecologicamente corretos tem se destacado em diversos setores e se consolidando como uma alternativa viável, ecológica e sustentável. Setores importantes como a indústria automobilística, construção civil e de embalagens tem cada vez mais substituído o uso de derivados petroquímicos por aqueles que são biobaseados, como subprodutos industriais subutilizados ou de baixo valor agregado.

Nesse contexto, o líquido da casca da castanha de caju (LCC), um subproduto do agronegócio do caju, tem se destacado no desenvolvimento de diversos materiais com propriedades equiparáveis ou até superiores aos materiais convencionais (MGAYA *et al.*, 2019). É um recurso natural, renovável, não tóxico, biodegradável, amplamente disponível, que é extraído da casca da castanha de caju, fruto do cajueiro e representa cerca de 25% do peso da castanha de caju (LOMONACO; MELE; MAZZETTO, 2017).

Por apresentar uma composição química rica em compostos fenólicos com longas cadeias alifáticas insaturadas, o LCC é uma plataforma versátil para modificações químicas, representando uma alternativa natural aos derivados petroquímicos (MGAYA *et al.*, 2019). Das vastas possibilidades de modificações químicas para obtenção de novos materiais a partir do LCC pode-se destacar a obtenção de resinas fenólicas.

As resinas fenólicas são consideradas os primeiros materiais poliméricos totalmente sintéticos e são obtidas a partir da reação de condensação entre fenol e formaldeído. Devido às suas excelentes propriedades são amplamente usadas como adesivos para madeira, revestimentos, na produção de plásticos, materiais isolantes e compósitos (LIU *et al.*, 2021). Uma desvantagem deste tipo de resinas é a elevada toxicidade das matérias-primas usadas na produção desses polímeros (ZHANG *et al.*, 2020).

Na última década, os pesquisadores têm explorado substituir o fenol e o formaldeído por materiais sustentáveis, como lignina, taninos, cardanol, hidroximetilfurfural e glioxal para produzir resina fenólicas biobaseadas (SARIKA *et al.*, 2020). Nesse seguimento, um dos potenciais substitutos do fenol que se pode destacar é o LCC, no entanto há poucos estudos recentes com sua utilização total. São reportados na

literatura diversos trabalhos com o uso do cardanol, principal componente do LCC, de forma isolada na síntese de resinas fenólicas (SRIVASTAVA *et al.*, 2015; BRIOU *et al.*, 2018; ZANG *et al.*, 2020).

No aspecto do desenvolvimento de materiais derivados de fontes renováveis, pode-se destacar os revestimentos orgânicos, que é uma dentre muitas estratégias utilizadas para proteger o metal da corrosão. Os revestimentos orgânicos atuam como uma barreira física isolando o metal do meio ambiente corrosivo (LYON; BINGHAM; MILLS, 2017). A corrosão se trata de um dos maiores problemas relacionados à utilização de metais e causa grandes problemas às indústrias como perdas econômicas, que estão associadas à manutenção, substituição de peças, à paralisação de produção e contaminação de produtos.

As resinas epóxi se destacam na área de desenvolvimentos de revestimentos anticorrosivos. Na síntese dessas resinas, é largamente utilizado o bisfenol A (BPA) e epicloidrina, no qual é obtido um monômero aromático digicidil éter de bisfenol A (DGEBA), que apresenta excelentes propriedades de desempenho térmico e mecânico, além de alta resistência química. Entretanto, alguns estudos recentes têm mostrado que o BPA pode ocasionar efeitos extremamente prejudiciais à saúde e ao meio ambiente (ECOCHARD *et al.*, 2019).

Nesse contexto, existem trabalhos na literatura que apresenta o uso do LCC e seus constituintes como uma alternativa na produção de resinas para aplicação como revestimento orgânico (SILVA, 2020; SRIVASTAVA; SRIVASTAVA, 2015) e como substituinte do DGEBA (SILVA, 2020) na produção de revestimentos e que apresentaram potencial para esse uso.

Diante do exposto, esse trabalho visou estudar a obtenção de resina fenólica do tipo novolac a partir da valorização direta do LCC em combinação com o furfural como substituto do formaldeído obtendo assim uma resina fenólica totalmente biobaseada. Além disso, avaliar a viabilidade do desenvolvimento de revestimentos anticorrosivos a partir da mistura do DGEBA e a resina fenólica biobaseada. O presente trabalho contribuirá para a consolidação do uso do líquido da casca da castanha de caju como alternativa viável para a produção de novos materiais, na utilização na síntese de resinas fenólicas totalmente biobaseadas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar resina fenólica do tipo novolac a partir do LCC técnico e furfural e avaliar a resistência à corrosão de substratos metálicos.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar síntese de resinas novolac a partir do LCC e furfural usando diferentes relações estequiométricas;
- Caracterizar estruturalmente o LCC e as resinas obtidas através das técnicas de espectroscopia vibracional na região de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN de ^1H);
- Avaliar a estabilidade térmica das resinas através da técnica de Análise Termogravimétrica (TGA);
- Estudar a polimerização da resina a partir da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- Desenvolver e aplicar os revestimentos em placas de aço-carbono 1020;
- Obter revestimentos a partir da combinação do diglicidil éter de bisfenol A com diferentes concentrações de novolac;
- Investigar as propriedades anticorrosivas por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Resinas fenólicas

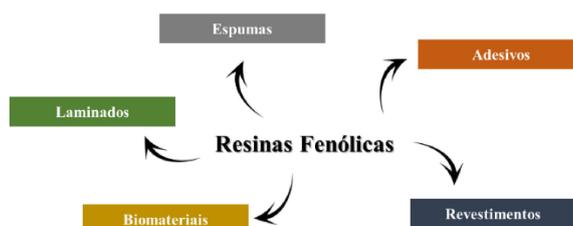
As resinas fenólicas foram as primeiras resinas sintéticas e surgiram em 1872 com estudos reportado por Von Bayer que relatou pela primeira vez a reação de fenóis e aldeídos com testes que tiveram sucesso na produção de líquidos viscosos ou sólidos quebradiços. Essas resinas foram as primeiras a serem empregadas comercialmente na produção de itens moldados como bancadas de laboratório e bolas de bilhar (POWERS, 1993).

Seu uso em escala industrial se deu por volta do século XX com o químico belga Leo H. Baekeland, que desenvolveu o processo de polimerização de resinas fenólicas sob pressão e calor. Historicamente, foi um avanço significativo em relação aos plásticos anteriormente produzidos que eram baseados em materiais naturais modificados e que teve marca registrada como a Baquelite (PILATO, 2013).

Essas resinas são amplamente usadas nas indústrias automobilística, de construção e eletrônica e têm características notáveis, como boa retardação de chama, resistência química e resistência à temperatura, tornando-as adequadas para diversas aplicações dessas várias indústrias de uso final (MOUGUEL *et al.*, 2019).

O mercado de resinas fenólicas é dividido em diversas aplicações como: adesivos para madeira, matrizes na fabricação de compósitos, componentes de moldagem, espuma para isolamento, impregnação de papel, laminados, utensílios de cozinha, brinquedos, e componentes mecânicos e estruturais para a indústria aeroespacial, automobilística, civil e naval (Figura 1) (BERDNIKOVA *et al.*, 2021).

Figura 1. Domínios de aplicação das resinas fenólicas.

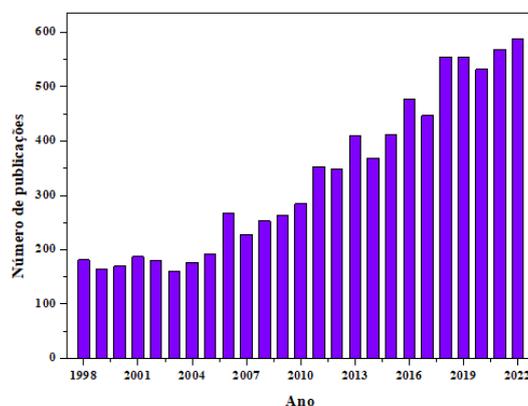


Fonte: o autor.

Por apresentarem uma vasta possibilidade de aplicações tecnológicas, as resinas fenólicas até hoje têm destaque no cenário na produção de materiais e é possível a existência de uma extensa variedade de resinas fenólicas disponíveis no mercado.

Novos estudos estão sendo desenvolvidos continuamente permitindo a criação de novos materiais e produtos a partir de resina fenólica. Na Figura 2 é apresentado a evolução do número de trabalhos realizados no período de 1998 a 2022, o gráfico mostra o crescente número de publicações realizadas nas áreas de ciência de materiais, química, ciência de polímeros, engenharia, etc. o que reforça a importância e a diversidade no estudo desses novos materiais.

Figura 2. Número de publicação sobre resinas fenolicas por ano.

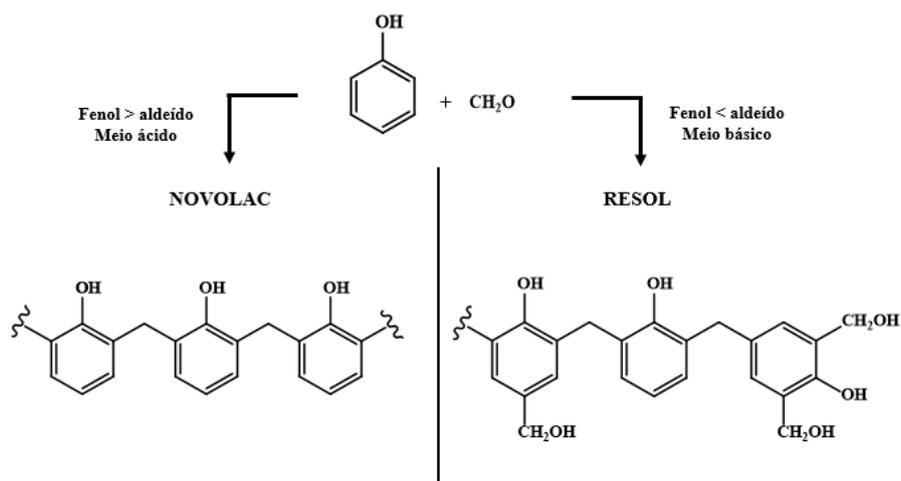


Fonte: Web of Science (palavra-chave: phenolic resin).

3.1.1 Síntese das resinas fenólicas

As resinas fenólicas são polímeros termorrígidos produzidos a partir da reação de condensação entre fenóis e aldeídos. Os átomos de hidrogênio das posições *orto* e *para* em relação ao grupo hidroxila são reativos e na presença de aldeídos as unidades fenólicas podem formar uma rede tridimensional. As resinas fenólicas, também conhecidas como resinas fenol-formaldeído, podem ser classificadas como novolac e resol dependendo da razão molar entre os componentes, meio reacional, temperatura e catalisador (Figura 3) (MOUGUEL *et al.*, 2019).

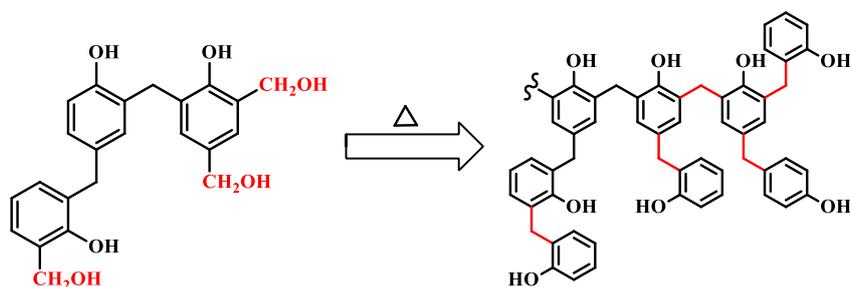
Figura 3. Esquema geral de formação de resinas novolac e resol.



Fonte: o autor.

Resinas do tipo resol são preparadas em condições básicas, geralmente é usado hidróxido de amônia ou de sódio, com excesso de formaldeído em relação ao fenol. Nas extremidades apresentam metilois (Figura 4), grupos característicos que são reativos e conferem a esse tipo de resina a propriedade de ser curada por aquecimento e eventualmente se tornar um sólido infusível e insolúvel com excelentes propriedades, como estabilidade dimensional preeminente, alto resíduo de carbono e baixa liberação de gás tóxico em altas temperaturas (LIU *et al.*, 2020).

Figura 4. Esquema resina do tipo resol quando aquecida.



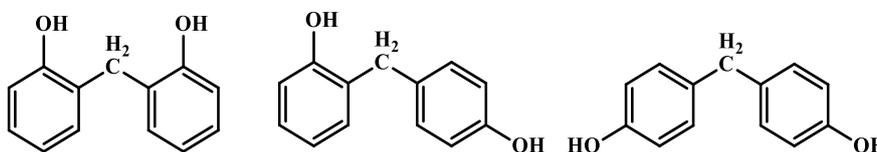
Fonte: o autor.

As resinas do tipo novolac são preparadas em condições ácidas, geralmente os catalisadores utilizados para a produção de resinas novolac são o ácido oxálico e ácido sulfúrico (BERDNIKOVA *et al.*, 2021), com uma proporção menor de formaldeído em relação ao fenol. As estruturas dessas resinas são compostas de fenóis ligados por pontes

metilênicas e não apresentam outros grupos funcionais além de suas hidroxilas fenólicas, sendo necessário a adição de agentes de cura, como a hexametilenotetramina (HMTA), para o processo de reticulação (Figura 5) (XU *et al.*, 2019).

Uma desvantagem deste tipo de resinas é a toxicidade de seus principais componentes. Tradicionalmente, a resina fenólica é preparada a partir de fenol e formaldeído que são substâncias tóxicas e prejudiciais ao meio ambiente e à saúde. Portanto, existe a necessidade de desenvolver um substituto que seja ecologicamente correto, mais seguro para uso humano, econômico e que possua propriedades mecânicas comparáveis às da resina fenol-formaldeído (BERDNIKOVA *et al.*, 2021).

Figura 5. Possíveis arranjos de pontes de metileno em oligômeros novolac.



Fonte: o autor.

Uma alternativa que tem sido investigada é a substituição parcial ou total dessas matérias primas. Um dos potenciais substitutos do fenol é a lignina, o principal componente da biomassa lignocelulósica. Cardanol, tanino, ácido gálico e bio-óleos também são usados como substitutos do fenol na produção de resinas fenólicas (SARIKA *et al.*, 2020). O formaldeído também pode ser substituído para matérias-primas alternativas de biorecursos (CHENG; SUI, 2022). O grande desafio na substituição do formaldeído é encontrar uma alternativa com alta reatividade e baixa massa molecular. Hidroximetilfurfural (HMF), furfural, tereftalaldeído e glioxal foram relatados como potenciais substitutos para formaldeído na produção de resina fenólica (SARIKA *et al.*, 2020).

3.1.2 Propriedades e aplicações

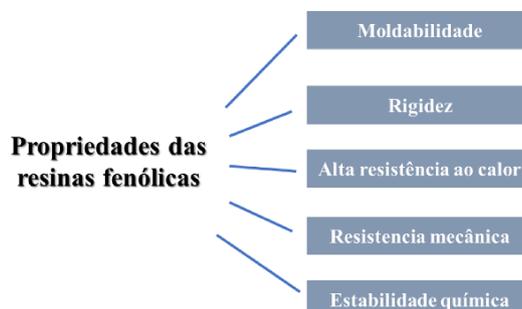
As resinas fenólicas apresentam-se em forma líquida e sólida. As propriedades físicas e químicas dessas resinas vão depender das condições empregadas

durante a síntese, o que possibilita a formação de uma diversidade de produtos com aplicações em diversos seguimentos industriais (TANG *et al.*, 2021).

São mais amplamente utilizados como ligantes e adesivos na produção de painéis à base de madeira, moldes de fundição, materiais de isolamento térmico, plásticos laminados, tintas e vernizes, abrasivos, refratários, e outros materiais (BERDNIKOVA, 2021). As resinas fenólicas do tipo novolac também são utilizadas na produção de resinas epóxi-novolac como modificadores de resinas epóxi comerciais para melhorar as propriedades mecânicas sendo amplamente utilizadas nas indústrias elétrica e eletrônica.

Essas resinas apresentam um excelente desempenho devido à sua estrutura rica em anéis aromáticos funcionalizados, como: 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 (Figura 6) (ASIM *et al.*, 2018).

Figura 6. Algumas propriedades das resinas fenólicas.



Fonte: o autor.

3.2 Líquido da Casca da Castanha de Caju

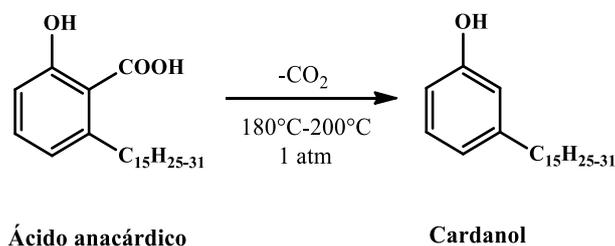
O Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC) é a fonte natural mais rica em lipídeos fenólicos e pode ser encontrado no mesocarpo esponjoso que reveste a amêndoa da castanha, fruto do cajueiro (*Anacardium occidentale L.*). O cajueiro é uma árvore nativa do Brasil e é atualmente cultivada, principalmente, nos continentes da Ásia (Índia, Vietnã e Indonésia), África e América do Sul (Brasil) (MGAYA *et al.*, 2019).

O LCC caracteriza-se como um óleo de coloração escura, viscoso, cáustico e representa cerca de 25% em massa da castanha, sendo considerado um subproduto da indústria do caju, de baixo valor agregado e são geradas toneladas desse resíduo por ano (LOMONACO; MELE; MAZZETTO, 2017).

No Brasil, a produção de caju segundo relatório do IBGE referente à safra de 2022, é de aproximadamente 120 mil toneladas, estando concentrada na região Nordeste tendo como protagonista o estado do Ceará como maior produtor devido ao clima favorável ao cultivo (IBGE, 2022).

O LCC pode apresentar composições químicas diferentes de acordo com seu processo de obtenção. Na sua forma natural, que é obtido através do processo de extração por solvente, apresenta ácido anacárdico como componente majoritário. Nas indústrias durante o processamento da castanha que emprega elevadas temperaturas (180°C – 200°C), o ácido anacárdico sofre reação de descarboxilação convertendo-se a cardanol, que passa a ser o constituinte majoritário, produzindo o LCC técnico (Figura 7) (ZAFAR *et al.*, 2020).

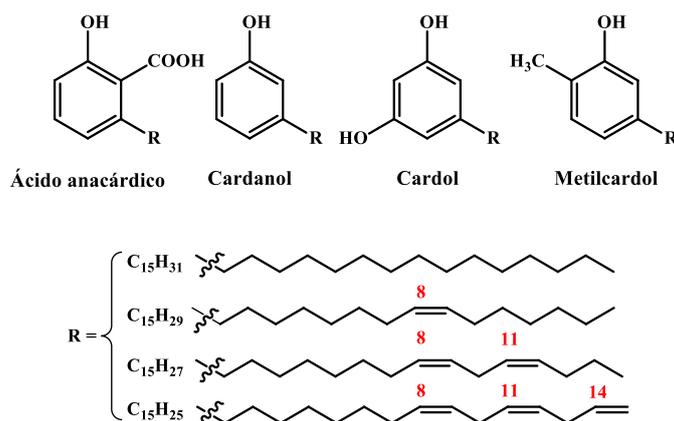
Figura 7. Descarboxilação do ácido anacárdico.



Fonte: o autor.

As unidades fenólicas apresentam uma cadeia alifática com 15 átomos de carbono na posição *meta* do anel aromático, podendo ser saturada ou insaturada, com até três insaturações do tipo *cis* como mostra a Figura 8.

Figura 8. Principais constituintes do LCC.



Fonte: o autor.

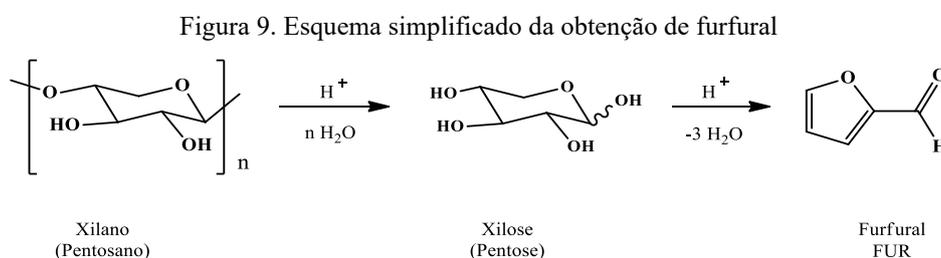
O LCC destaca-se por ser uma matéria-prima renovável e abundante com rica composição química, sendo uma excelente alternativa aos fenóis derivados do petróleo na produção de materiais poliméricos. Sua estrutura, com uma longa cadeia lateral e a presença de grupos hidroxilas, possibilita diferentes modificações químicas de acordo com as necessidades de aplicação. O anel aromático promove resistência química e térmica, a cadeia lateral longa contribui para o caráter anfifílico e lipídico e o grupo fenólico –OH reativo fornece flexibilidade sintética, dentre outras vantagens. (ZAFAR *et al.*, 2020).

As características estruturais dos componentes do LCC possibilitam sua utilização como uma plataforma versátil para modificações químicas, representando uma rota promissora no desenvolvimento de polímeros renováveis.

Nessa perspectiva, o LCC apresenta-se como um potencial alternativo ao fenol para produção de resinas fenólicas, no entanto, não há estudos recentes com sua utilização sem uma prévia separação dos constituintes. São reportados na literatura diversos trabalhos com o uso do cardanol, principal componente do LCC, de forma isolada na síntese de resinas fenólicas como: o uso resina novolac à base de cardanol-furfural para aplicação em revestimentos (SRIVASTAVA *et al.*, 2015), estudo de resina novolac a partir de cardanol sem a utilização de formaldeído (BRIOU *et al.*, 2018) e estudo de resina fenólica modificada com cardanol (ZANG *et al.*, 2020).

3.3 Furfural

O furfural é produzido a partir de fontes agrícolas renováveis, principalmente a partir de resíduos de biomassa, como espigas de milho e bagaço de cana. O tratamento de biomassa contendo açúcares C₅ com ácido em temperaturas elevadas levará à formação de furfural como mostra a Figura 9.



Fonte: o autor.

Atualmente é um candidato potencial para substituir o formaldeído na síntese de resinas fenólicas (LIU *et al.*, 2020). Sua aplicação na produção de formação de resinas já tem sido amplamente estudada, inclusive na síntese de resinas fenólicas a partir componentes da biomassa, como o cardanol (SRIVASTAVA, 2013).

A resina fenólica tradicional é preparada a partir de formaldeído e fenol. No entanto, o formaldeído é conhecido por ser um poluente atmosférico e principalmente transformado a partir de gás natural não renovável. Portanto, muitos substitutos para isso foram explorados nas últimas décadas, como paraformaldeído, acetaldeído, glioxal e furfural. Em comparação com os outros mencionados acima, o furfural é um tipo de aldeído heterocíclico renovável com uma brilhante perspectiva de industrialização (LIU *et al.*, 2020). É uma matéria-prima promissora que pode ser empregada para preparar vários produtos químicos de alto valor agregado e que se encontra entre os dez principais produtos químicos derivados da biomassa (ZHANG *et al.*, 2019a).

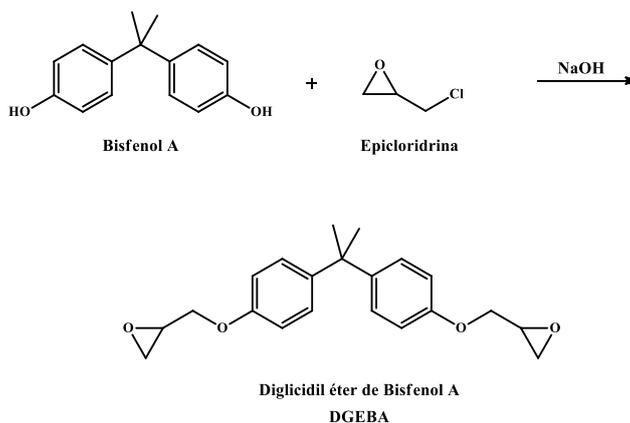
3.4 Resinas epóxi

As resinas epóxi são definidas como pré-polímeros de baixa massa molecular e apresentam um ou mais grupos epóxi em sua estrutura. São resinas termorrígidas, e por isso, para serem curadas pode-se utilizar uma grande variedade de agentes de cura através de reações de abertura do anel epóxi que dão origem a polímeros caracterizados por sua estrutura com alta densidade de ligações cruzadas. As propriedades do material final dependem da combinação específica do tipo de resinas epóxi e agentes de cura usados (JIN *et al.*, 2015).

A resina epóxi mais utilizada é o diglicidil éter bisfenol A (DGEBA) que é um polímero de cadeia longa constituída de grupos epoxídicos em suas extremidades. A síntese da resina DGEBA ocorre através da reação entre bisfenol A e epícloridrina na presença de um catalisador básico, como o hidróxido de sódio (NaOH) como mostra a Figura 10.

Essas resinas são amplamente utilizadas em muitas áreas devido às suas excelentes propriedades físicas e químicas, tais como: resistência térmica, estabilidade dimensional e boas propriedades mecânicas. Além disso, devido à sua versatilidade do ponto de vista químico e de processamento são bastante usadas em adesivos, revestimentos, materiais estruturais, compósitos de aviação e outros campos (ZHI *et al.*, 2022). Além dessas características, as resinas epóxi possuem uma boa aderência a substratos metálicos, justificando seu principal uso em aplicações como revestimentos para proteção (JIN; LI; PARK, 2015).

Figura 10. Reação de formação da resina epóxi.

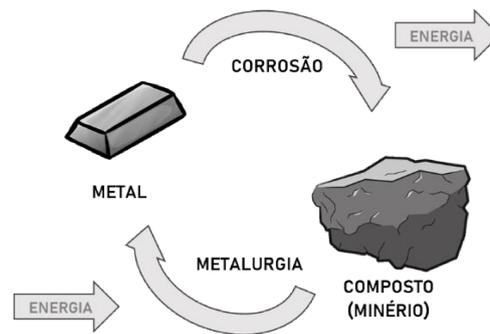


Fonte: o autor.

3.5 Corrosão e revestimentos orgânicos

A corrosão é a transformação de um material por meio da sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra (GUPTA *et. al.*, 2023). É um processo natural no qual o produto da corrosão de um determinado metal apresenta-se semelhante ao minério do qual é originalmente extraído, retornando à sua condição de estabilidade (Figura 11) (GENTIL, 2003).

Figura 11. Ciclo dos metais.



Fonte: Adaptado de SICA, 2006.

A corrosão é geralmente um fenômeno indesejável pois afeta as propriedades do metal causando alterações no material original, como desgaste, modificações estruturais e variações químicas tornando inadequado ao uso. Um dos principais problemas da ocorrência desse fenômeno está relacionado a perdas econômicas diretas e indiretas. As perdas diretas estão associadas à manutenção e substituição de peças, e indiretas quando relacionadas à paralisação de produção e contaminação de produtos.

Os revestimentos protetores são películas aplicadas como uma camada fina ou espessa sobre as superfícies metálicas, que as protegem da exposição ao meio corrosivo. Podem ser polímeros orgânicos, inorgânicos ou orgânicos/inorgânicos sendo usados como um método de proteção contra o fenômeno destrutivo conhecido como corrosão ou apenas por questões estéticas.

Eles podem fornecer aos materiais a estética desejada propriedades como cor e brilho, mas são de vital importância na proteção contra as influências, incluindo umidade, radiação, deterioração ou dano de origem mecânica ou química (CHATTOPADHYAY *et al.*, 2007).

Os revestimentos orgânicos são bastante utilizados para fins de proteção de materiais contra os processos de corrosão, pois apresentam propriedades interessantes tais como: resistência a impactos, flexibilidade, possuem resistência química, são anticorrosivos por barreira, tem aplicação simples e econômica, além de facilidade de reparo e restauração. Suas aplicações tem destaque nos setores de transporte (automóveis, aviões, navios, etc.) e de infraestrutura (tubulações, pontes, edifícios etc.) (LYON, 2017).

4 METODOLOGIA EXPERIEMETAL

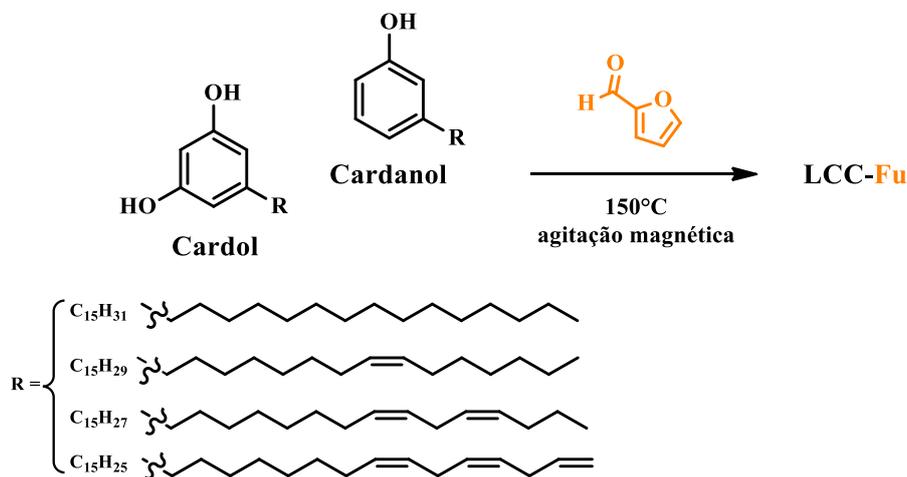
4.1 Materiais

O líquido da casca da castanha de caju (LCC) foi fornecido pela empresa Amêndoas do Brasil LTDA, Fortaleza-CE, Brasil. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos: furfural (99%) obtido de Sigma-Aldrich. Etanol, acetona, clorofórmio, tetrahidrofurnao (THF), xilol, obtidos de LabSynth, diglicidil éter de Bisfenol A, (Airstone) e 1-metilimidazol (99% Sigma).

4.2. Síntese das resinas novolac LCC-Fu

As resinas fenólicas foram sintetizadas a partir do LCC e furfural em diferentes proporções estequiométricas de acordo com metodologia como já reportado na literatura com adaptações (SRIVASTAVA; SRIVASTAVA, 2015). O esquema reacional da síntese da resina do tipo novolac está apresentado na Figura 12.

Figura 12. Esquema reacional da síntese da resina novolac a partir do LCC e furfural.



Fonte: o autor

LCC técnico (50,0 g; 163 mmol) e furfural em diferentes proporções estequiométricas em relação ao LCC (1:0,55; 1:0,65; 1:0,75) foram adicionados a um béquer de 250 mL sob agitação a temperatura ambiente. Em seguida a mistura foi mantida

a 150 °C, o sistema foi coberto e mantido sob agitação magnética de acordo com a duração de tempo apresentado na Tabela 1, sendo monitorada a viscosidade da reação com o decorrer do tempo reacional. Após a reação estar completa, o sistema foi deixado esfriar até temperatura ambiente e em seguida caracterizado.

Tabela 1. Condições das reações das resinas sintetizadas.

	LCC (mol)	Furfural (mol)	Tempo (h)	Temperatura (°C)
LCC-Fu55	1	0,55	4	150
LCC-Fu65	1	0,65	5	150
LCC-Fu75	1	0,75	6	150

Fonte: o autor.

4.3 Caracterização estrutural

4.3.1 Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

O LCC e as resinas LCC-Fu tiveram suas estruturas caracterizadas por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR). As análises foram realizadas por um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo FT-IR / NIR FRONTIER, utilizando acessório de refletância total atenuada (ATR) com superfície de cristal de seleneto de zinco (ZnSe), com resolução de 4 cm⁻¹ na faixa de número de ondas de 4000-550 cm⁻¹.

4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de ¹H

Para caracterização estrutural da resina fenólica LCC-Fu obtida foram feitas análises de Ressonância Magnética Nuclear para o núcleo de ¹H (RMN de ¹H), cujo os espectros foram obtidos em espectrômetro Bruker Avance DRX 500, pertencente ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN), operando em uma frequência de 500 MHz, usando clorofórmio deuterado (CDCl₃) para solubilizar as amostras.

4.4 Determinação do teor de voláteis

Para analisar o conteúdo de componentes não voláteis na resina LCC-Fu foi realizada uma gravimetria de acordo com a ASTM D1259-06 (ASTM INTERNATIONAL D1259-06 - STANDARD TEST METHODS FOR NONVOLATILE CONTENT OF RESIN SOLUTIONS, 2012). Cada amostra foi submetida a uma temperatura de 105 °C por 3h em uma estufa. Após o fim do período, a amostra foi pesada para analisar o conteúdo de componentes não voláteis de acordo com a Equação 2.

$$NV = \left[\frac{C-A}{S} \right] \times 100 \quad (2)$$

Onde A corresponde a massa do recipiente; S a massa da amostra; C a massa da amostra após aquecimento todas as medidas em grama.

4.5 Análise reológica

As análises da viscosidade dinâmica das resinas obtidas e do LCC técnico foram feitas em um reômetro Brookfield® 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.

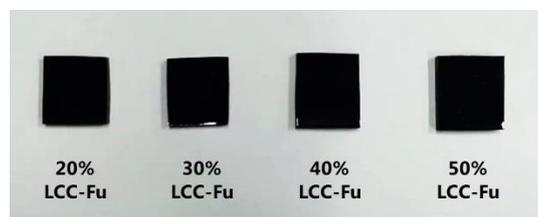
4.6 Preparação dos polímeros

A preparação dos polímeros foi realizada com base nas variações de 20, 30, 40 e 50% m/m de LCC-Fu e DGEBA, utilizando 5% m/m do catalisador 1-metilimidazol em relação ao DGEBA.

Foram preparadas misturas com uma massa total de 2,0 g de LCC-Fu e DGEBA, acrescido do catalisador, colocados em um molde de silicone e submetida a uma desgaseificação a vácuo por 10 minutos para remover possíveis bolhas de ar. Os corpos de prova foram submetidos a um programa de temperatura controlada em estufa: 80, 100, 120 ° C por 1 h cada. Em seguida, foram submetidos a um processo de pós-cura a 150 °C

por 1h e 160 °C por 2h. Os corpos de prova foram condicionados à temperatura ambiente por 24 horas antes de serem avaliados quanto à resistência química e térmica (Figura 13).

Figura 13. Polímeros obtidos a partir da mistura de LCC-Fu e DGEBA.



Fonte: o autor.

4.7 Formulações e obtenção dos revestimentos

As formulações do revestimento LCC-Fu/DGEBA foram preparados usando xilol como solvente para atingir a viscosidade necessária para aplicação com o extensor. Na Tabela 2 é mostrada a composição das formulações das resinas para preparação dos revestimentos.

Tabela 2. Composição das formulações dos revestimentos.

Formulação	LCC-Fu (g)	DGEBA (g)	Catalisador (g)	Solvente (µL)
LCC-Fu/DGEBA (20/80)	0,6	2,4	0,12	170
LCC-Fu/DGEBA (30/70)	0,9	2,1	0,10	170
LCC-Fu/DGEBA (40/60)	1,2	1,8	0,09	170
LCC-Fu/DGEBA (50/50)	1,5	1,5	0,07	170

Fonte: o autor.

4.8 Preparação da superfície do aço AISI 1020

As superfícies das placas de aço-carbono AISI 1020 (10 cm x 15 cm) foram tratadas por jateamento abrasivo com granalha de aço seguido de limpeza com acetona antes da aplicação. As rugosidades das placas foram medidas pelo equipamento PosiTector® SPG e apresentaram média rugosidade de 25 µm.

4.9 Aplicação e cura dos revestimentos

A aplicação dos revestimentos foi feita por meio da utilização de um extensor espiral. A cura dos revestimentos foi realizada de acordo com informações previamente obtidas por DSC da seguinte maneira: foram submetidos a um programa de temperatura controlada em estufa: 80, 100, 120 °C por 1h, cada seguido de um processo de pós cura a 150 °C por 1h e 160 °C por 2h. As placas revestidas foram condicionadas à temperatura ambiente por 24 horas antes de iniciar os testes.

As medidas de espessura do revestimento foram realizadas com a utilização do aparelho medidor de espessura de revestimento PosiTector®6000. Foram feitas 5 medidas em cada amostra e a média foi considerada como espessura final.

4.10 Caracterização térmica

4.10.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises para o estudo de estabilidade térmica da resina fenólica LCC-Fu e dos polímeros obtidos foram realizadas por Análise Termogravimétrica (TGA) em um equipamento Mettler-Toledo, modelo TGA/SDTA 851e, sob atmosfera de N₂ (fluxo de 50 mL/min), com taxa de aquecimento de 10 °C/min em uma faixa de temperatura de 30 a 800 °C. As análises foram realizadas em cadinho de alumina com aproximadamente 5 mg de amostra.

4.10.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises para o estudo da polimerização das resinas, foram avaliadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) realizadas em equipamento Mettler-Toledo, DSC823e, utilizando 5 mg de amostra seladas em cadinhos de alumínio. As medidas foram realizadas com taxa de aquecimento 10 °C/min, em uma faixa de temperatura de 30 a 300 °C, sob atmosfera de nitrogênio (N₂) com fluxo de 50 mL/min.

4.11 Determinação do teor de gel

O teor de gel dos revestimentos foi determinado de acordo com ASTM D2765 com modificações (ASTM STANDARD D 2765 –11: STANDARD TEST METHODS FOR DETERMINATION OF GEL CONTENT AND SWELL RATIO OF CROSSLINKED ETHYLENE PLASTICS, 2011). As amostras foram imersas em 3,0 mL de tetraidrofurano (THF) com uma massa inicial (M_i) conhecida e mantidas em temperatura ambiente por 24h. Em seguida, após este período, foram secas e pesadas até que uma massa constante fosse atingida (M_f). Os testes foram realizados em triplicata para cada amostra e determinado de acordo com a equação 3.

$$\text{Teor de gel (\%)} = \frac{M_f}{M_i} \times 100 \quad (3)$$

4.12 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Foram realizados os ensaios eletroquímicos para avaliar as propriedades de resistência à corrosão dos revestimentos por meio do estudo de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) no potenciostato Autolab modelo PGSTAT302P, pertencente ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC) da Universidade Federal do Ceará (UFC). O acompanhamento das medidas foi realizado com a utilização do software NOVA 2.1.

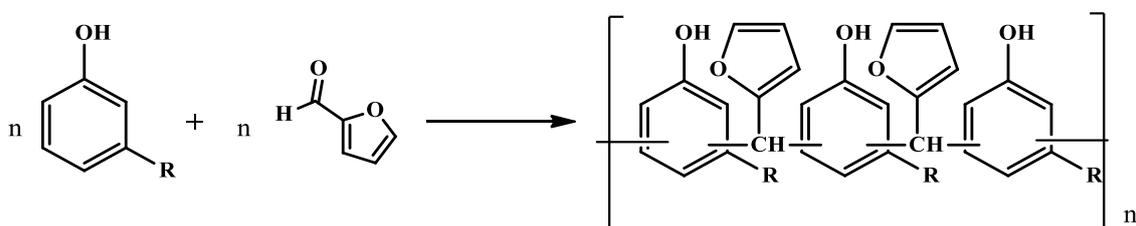
Uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos foi utilizada para as medidas, no qual o eletrodo de Ag/AgCl saturado, o eletrodo de platina e as placas revestidos foram utilizados como eletrodo de referência, contra eletrodo e eletrodo de trabalho, respectivamente. A área de superfície do eletrodo de trabalho exposto à solução de teste (3,5 % em m/v NaCl) foi de 19,6 cm² em todos os casos a uma temperatura de 22 °C. A faixa de frequência utilizada foi de 1×10^5 a 6×10^{-3} Hz com amplitude de 25 mV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese da resina novolac

As resinas novolac foram sintetizadas a partir da reação de condensação das estruturas fenólicas do LCC e o grupo aldeído do furfural. A Figura 14 apresenta o esquema reacional da formação da resina novolac a partir do LCC.

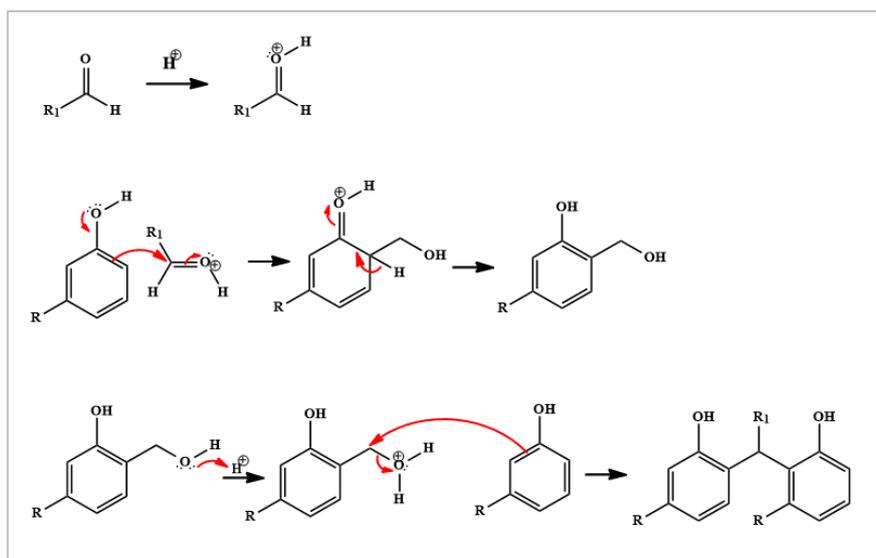
Figura 14. Reação de formação da resina novolac a partir do LCC.



Fonte: o autor.

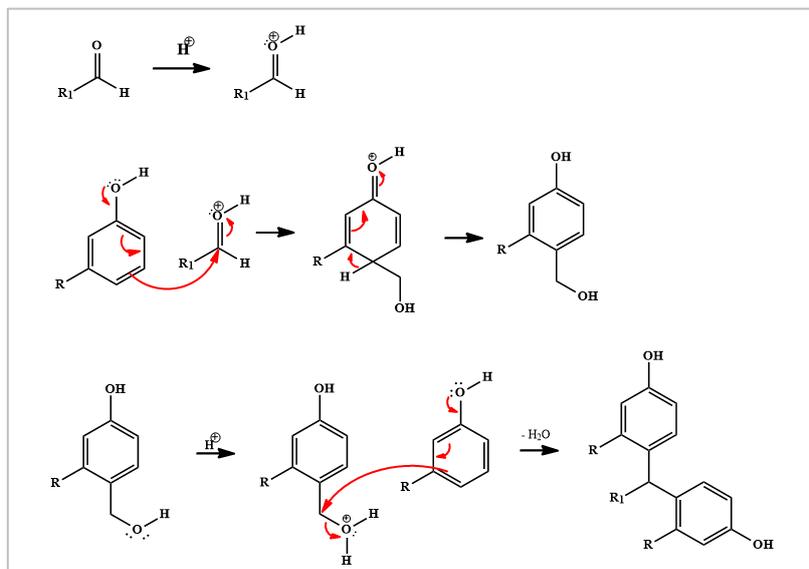
As Figuras 15 e 16 apresentam o mecanismo para a formação da resina novolac através de uma reação de substituição eletrofílica nas posições *orto* e/ou *para* das estruturas fenólicas presente nos constituintes do LCC.

Figura 15. Proposta para formação da resina novolac posição *orto*.



Fonte: o autor.

Figura 16. Proposta para formação da resina novolac posição *para*.

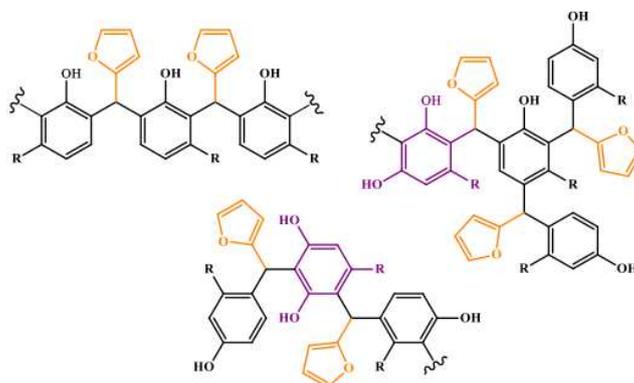


Fonte: o autor.

A presença do grupo hidroxila ligado ao anel aromático exerce influência sobre posição que o grupo substituinte irá se ligar ao anel. Existem alguns grupos, denominados ativadores, que facilitam a entrada do próximo grupo substituinte e orientam as posições *orto* e *para* do anel benzênico, conforme é evidenciado com a presença da hidroxila.

A proposta para obtenção da resina novolac a partir do LCC e furfural pode apresentar diferentes graus de substituição dependendo das condições reacionais utilizadas como mostra a Figura 17.

Figura 17. Diferentes graus de substituição das unidades fenólicas de LCC.



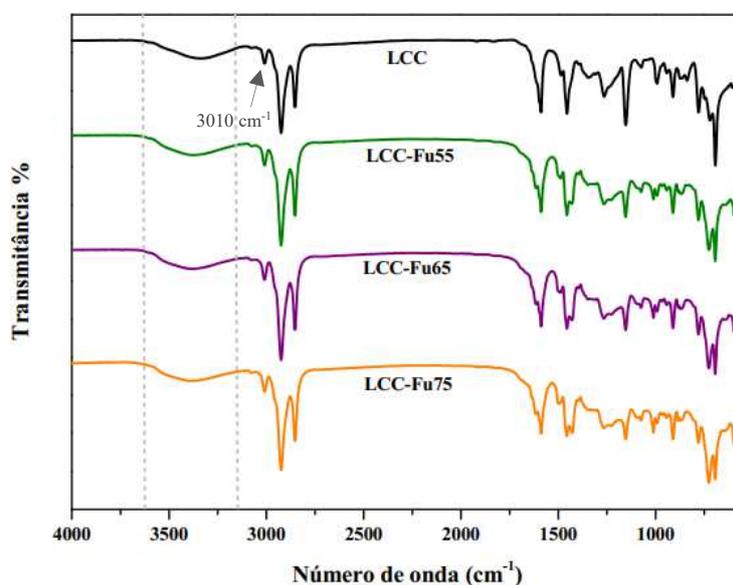
Fonte: o autor.

5.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FT-IR)

Os espectros de infravermelho da Figura 18 mostram as principais bandas de absorção relacionadas aos diversos grupos funcionais e ligações químicas características de resinas fenólicas do tipo novolac.

Por meio da análise de FTIR foi possível investigar as modificações ocorridas durante a reação, através do desaparecimento e surgimento de bandas de absorção características relacionadas às estruturas do LCC e LCC-Fu.

Figura 18. Espectros de FTIR do LCC e LCC-Fu.



Fonte: o autor.

Os espectros de FTIR apresentaram diversas bandas de absorção referentes a grupos funcionais presentes como apresentado na Figura 18. Dentre essas bandas, algumas merecem destaque. É possível observar uma banda larga na região 3347 cm^{-1} , característica de estiramento -OH de grupos hidroxila fenólicas presentes no LCC e que se mantêm nos espectros do LCC-Fu. O sinal referente ao estiramento -CH sp^2 alifático presente na cadeia lateral insaturada presentes nos constituintes do LCC em 3010 cm^{-1} também se manteve, indicando que a reação de condensação não ocorreu através de ligações duplas na cadeia lateral, mas através da reação de substituição nos grupamentos hidroximetil ($\text{-CHF}_u\text{-OH}$). Os sinais que aparecem em 2925 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} devem ser atribuídos às ligações -CH_2 e -CH_3 , respectivamente, da cadeia lateral e estiramento das

ligações C=C presentes no anel aromático em 1589 cm^{-1} . (KAVITHA; MURUGAVEL; THENMOZHI, 2021).

A Tabela 3 resume as principais bandas de absorção observadas e as suas respectivas atribuições.

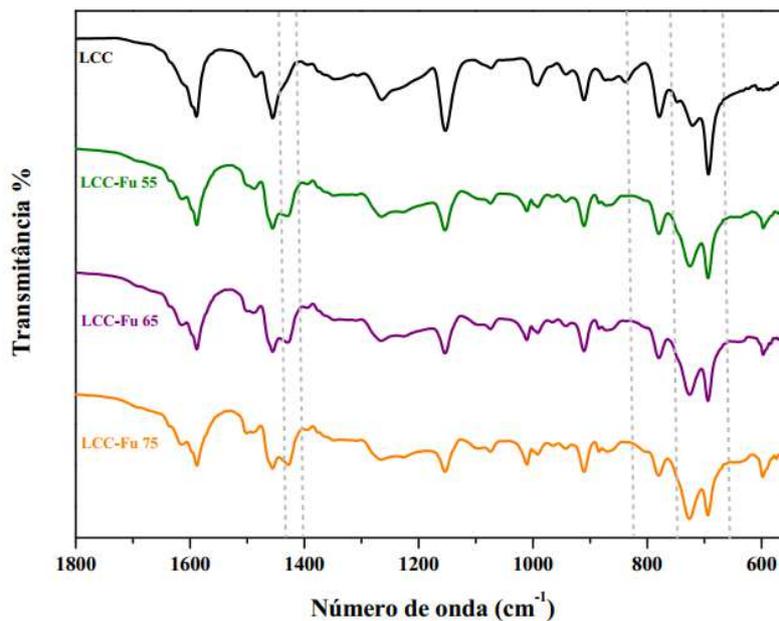
Tabela 3. Resumo das principais bandas de absorção da resina novolac.

Banda de Absorção	Número de onda (cm^{-1})	Atribuição espectral
1	3350	Estiramento –OH
2	3010-3100	Estiramento –CH sp^2 alifático
3	2800-300	Estiramento –CH ₂
4	1600-1438	Vibração de ligações –C=C– de aromático
5	2000-1660	Estiramento –C=C– típico de substituição <i>para</i>
6	1450, 1382, 1350	Vibração do grupo metil
7	1227-1023	Vibração simétrica de C-H no anel aromático
8	997-823	Absorção de vibração do grupo vinil
9	695, 723, 780	Absorção de vibração de –C=C– na cadeia lateral
10	755	Absorção <i>orto-orto</i> em fenólicos
11	817	Absorção <i>orto-para</i> em fenólicos

Fonte: ZHANG, 2020.

A Figura 19 mostra a região espectral que compreende entre 1800 cm^{-1} a 550 cm^{-1} . Merece destaque o aparecimento do sinal em 1428 cm^{-1} que indica a presença do grupo –CHF_u– que interliga duas estruturas fenólicas. Também se observou uma diminuição de intensidade do sinal em 779 cm^{-1} nos espectros das LCC-Fu em relação ao 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 cm^{-1} e 866 cm^{-1} relacionados às substituições *orto* e *para*, respectivamente (NATARAJAN; MURUGAVEL, 2013; SRIVASTAVA; SRIVASTAVA, 2013).

Figura 19. Região de *fingerprint* do LCC e LCC-Fu.

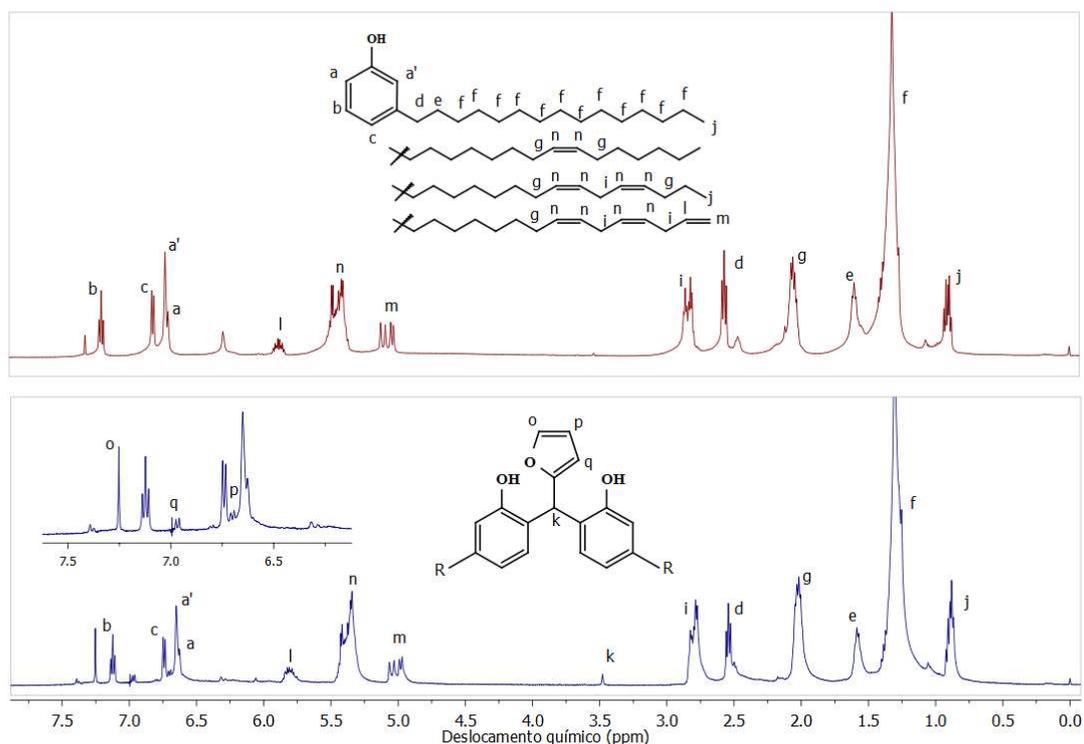


Fonte: o autor.

5.3 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN de ^1H)

A Figura 20 mostra os espectros de RMN ^1H obtidos do LCC e LCC-Fu75, nos quais é possível observar algumas modificações estruturais devido às mudanças químicas ocorridas.

Os sinais bem característicos observados na região entre 0,9 a 2,8 ppm são correspondentes a longa cadeia lateral alifática e são observados em ambos os espectros. O pico mais intenso em 0,3 ppm está associado aos grupos metilenos da longa cadeia lateral, em 0,9 ppm ao grupo metil terminal. 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 20. Espectros de RMN de ^1H do LCC e da LCC-Fu75.

Fonte: o autor.

As principais modificações podem ser destacadas, como o desaparecimento do sinal em 6,2 ppm relacionado à presença de cardol, e no aparecimento do sinal em 3,5 ppm que pode ser atribuído à presença de prótons metileno entre os anéis aromáticos, indicando 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 do anel furano e do anel benzênico e o sinal próximo a 7,3 é referente ao próton fenólico (NATARAJAN; MURUGAVEL, 2013).

Todos esses dados espectrais indicam que a condensação do LCC com o furfural ocorreu e está consistente com a estrutura proposta devido ao mecanismo de reação apresentado, como já reportado na literatura (SRIVASTAVA, R., SRIVASTAVA, D. 2015).

5.4 Teor de componentes não voláteis

Para verificar o conteúdo de voláteis das resinas sintetizadas foi realizada uma análise gravimétrica, cujo percentual de componentes não voláteis para as resinas foi de aproximadamente 99%. Esse resultado mostra que não há resíduos significativos de

furfural ou de água nas resinas e indica que a metodologia empregada foi eficiente, corroborando com os resultados anteriores que o furfural foi consumido durante a reação e que a água formada como subproduto foi removida do sistema por evaporação.

O teor de conteúdo não volátil presente em resinas é uma informação válida para indústria de tintas e revestimentos, para estimar o conteúdo orgânico volátil e determinar o total de sólidos disponíveis para a formação de um filme (DA SILVA, K. T., 2023).

5.5 Comportamento reológico

A viscosidade do LCC e da resina LCC-Fu foi determinada de acordo com tempo decorrido de cada reação e os dados obtidos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Medidas de viscosidade do LCC e da resina novolac LCC-Fu.

Amostra	Viscosidade a 20°C (Pa.s)
LCC	0,234
LCC-Fu55	15,3
LCC-Fu65	31,7
LCC-Fu75	143

Fonte: o autor.

Os dados apresentados mostram um aumento significativo da viscosidade com o aumento da concentração de furfural. Esse aumento da viscosidade pode ser associado ao crescimento da cadeia polimérica das unidades fenólicas condensadas através de pontes metilênicas formadas durante a reação. A resina sintetizada a partir de uma maior concentração de furfural (LCC-Fu75) apresentou viscosidade mais elevada, conforme já esperado e apresentou uma boa processabilidade do material. Dessa maneira, para a continuidade do trabalho foi utilizada a resina LCC-Fu75.

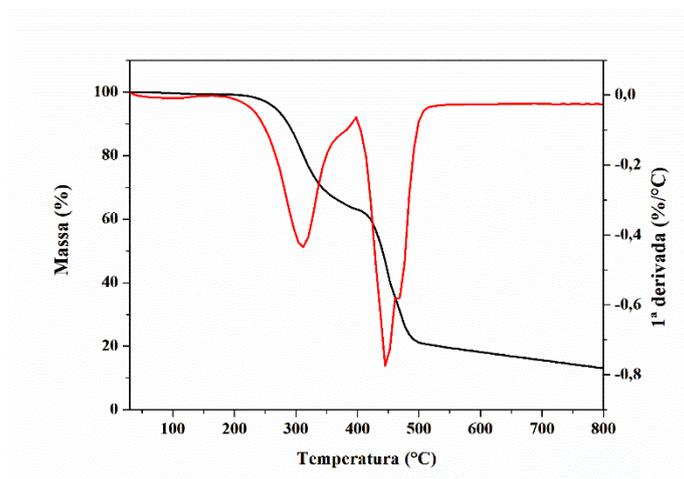
5.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

Por meio do ensaio de análise termogravimétrica sob atmosfera inerte foi obtido o termograma de decomposição térmica da resina LCC-Fu75 e possível avaliar o

desempenho térmico. A utilização da curva da derivada da perda de massa (DTG) possibilitou identificar em quantas etapas ocorreu a decomposição térmica da resina.

A Figura 21 mostra os termogramas das resinas, ressaltando a existência de 2 eventos de perda de massa.

Figura 21. Termograma da resina LCC-Fu75.



Fonte: o autor.

A decomposição ocorreu em duas principais etapas. O primeiro evento térmico de decomposição é observado entre 210 e 398 °C, com uma perda de aproximadamente 30%, que provavelmente se deve à clivagem das pontes metilênicas. O segundo evento térmico ocorre na faixa de temperatura de 406 a 514 °C, onde a maioria das ligações da cadeia lateral são clivadas resultando numa perda de massa de cerca de 55% (KAVITHA; MURUGAVEL THENMOZHI, 2021), como mostra o termograma da Figura 21.

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos no presente trabalho em comparação aos obtidos por Da Silva *et al.* (2023) e Jadhav *et. al* (2018) os quais foram observados resultados similares de decomposição térmica para a nova resina novolac, apresentado em termos das faixas de temperaturas de degradação de cada evento térmico.

Tabela 5. Comparação entre os resultados de decomposição térmica para as resinas novolac por diferentes autores.

Autor	T 1º evento (°C)	T 2º evento (°C)
Jadhav <i>et. al</i> (2018)	232-263	422 – 466
Da Silva <i>et. al</i> (2023)	232 - 402	410 – 512

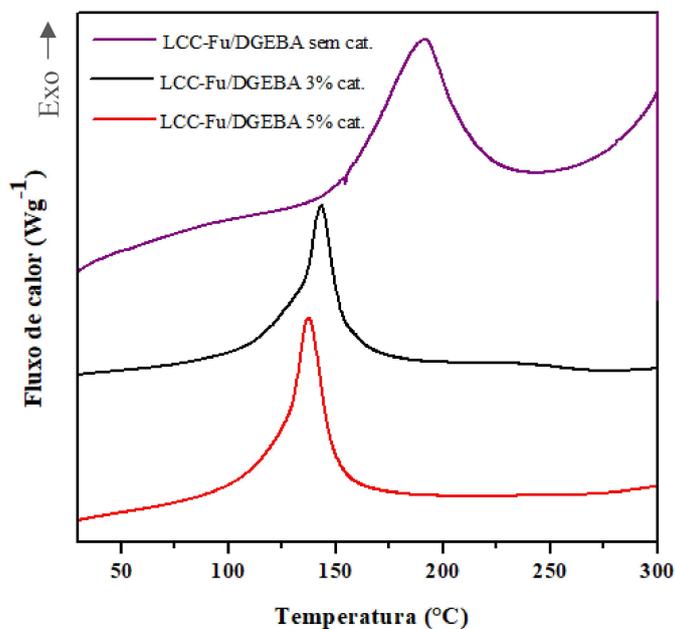
Fonte: o autor.

A partir da análise dos resultados de TGA, pode-se inferir que a resina obtida tem boa estabilidade térmica, uma vez que sofre decomposição térmica a elevadas temperaturas. A presença do anel furano possibilita a formação de ligações com outros grupos funcionais o que influencia diretamente nas propriedades térmicas da resina, como a resistência à degradação.

5.7 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Foi realizado um estudo de polimerização da resina LCC-Fu e DGEBA usando o catalisador 1-metilimidazol com variação na sua concentração de 3% e 5% em relação a massa de DGEBA empregada. A relação resina novolac e epóxi utilizada para o estudo foi 1:1 em massa e o termograma obtido por meio deste estudo está apresentado na Figura 22.

Figura 22. Estudo de polimerização da resina LCC-Fu.



Fonte: o autor.

A Figura 22 mostra que o uso do 1-metilimidazol como catalisador reduziu a temperatura de polimerização do sistema novolac-epóxi. O aumento de até 5% da concentração de catalisador reduziu a temperatura de pico de polimerização de 191 °C para 137 °C. Os resultados obtidos a partir do estudo da variação do catalisador estão resumidos na Tabela 6.

Tabela 6. Dados do estudo de polimerização da resina LCC-Fu com a variação do catalisador.

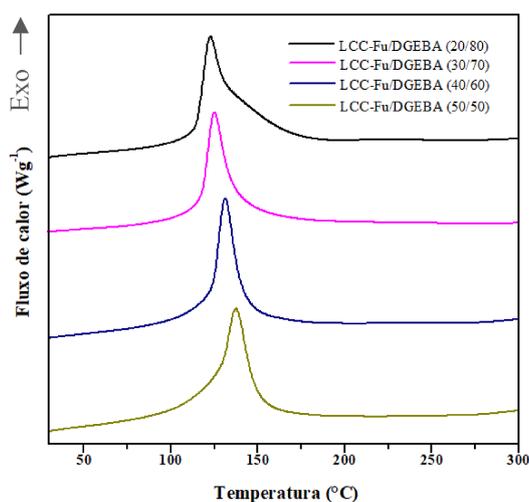
LCC-Fu/DGEBA (50/50)	T _{pico} (°C)	T _{onset} (°C)
Sem catalisador	191,6	157,4
3% catalisador	143,0	116,1
5% catalisador	137,4	109,6

Fonte: o autor.

A ocorrência de um evento térmico de natureza exotérmico está relacionada à polimerização do material na faixa de 100 °C a 150°C que pode ser atribuído às reações de abertura dos anéis epóxi da resina DGEBA pelos grupos hidroxila da resina LCC-Fu (DA SILVA *et al.*, 2020).

O termograma obtido para estudo de polimerização das formulações está apresentado na Figura 23 e a Tabela 7 resume os resultados obtidos no estudo da polimerização utilizando 5% de catalisador.

Figura 23. Estudo de polimerização das formulações LCC-Fu/DGEBA.



Fonte: o autor

Tabela 7. Resultados obtidos pelo DSC no estudo de polimerização com 5% de catalisador.

Formulação (LCC-Fu/DGEBA)	20/80	30/70	40/60	50/50
T_{onset} (°C)	113,9	117,3	122,2	109,6
T_{pico} (°C)	122,8	126,2	131,4	134,4

Fonte: o autor.

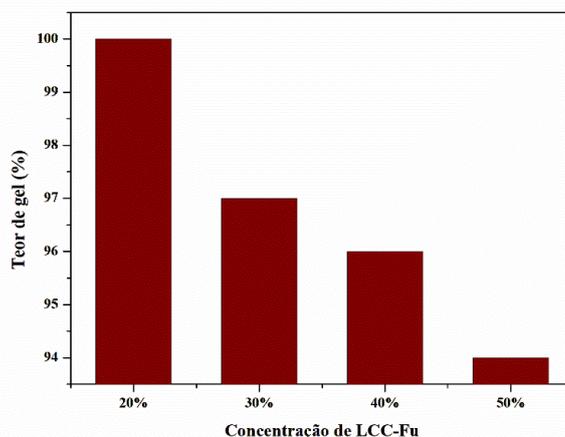
É possível observar que à medida que o teor de resina novolac diminui, ocorre um excesso de grupos epóxi para grupos hidroxila fenólicos, um evento exotérmico surge, com um perfil mais alargado deslocado à direita. Os grupos epóxi reagiram apenas com os grupos hidroxila fenólicos da novolac quando 30 e 40% de novolac foi usada, dando origem a um único evento mais definido observado. Essa ligeira mudança no perfil curvas obtidas nos termogramas, pode significar que os grupos epóxi não envolvidos na polimerização com os grupos hidroxila fenólicos reagiram com os grupos hidroxila secundários para formar éteres alifático (CAMPANER *et. al.*, 2009).

5.8 Caracterização dos corpos de prova

5.8.1 Teor de gel

O teor de gel dos polímeros foi determinado para analisar a extensão da reação de cura dos polímero, que para o material final pode influenciar nas propriedades térmicas e/químicas e na melhoria de seu desempenho. Os valores do teor de gel expressos em porcentagem de conteúdo não solúvel estão apresentados na Figura 24. Eles podem ser correlacionados com a densidade de ligações cruzadas formada nos polímeros.

Figura 24. Teor de gel dos polímeros com diferentes concentrações da resina novolac.



Fonte: o autor.

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).

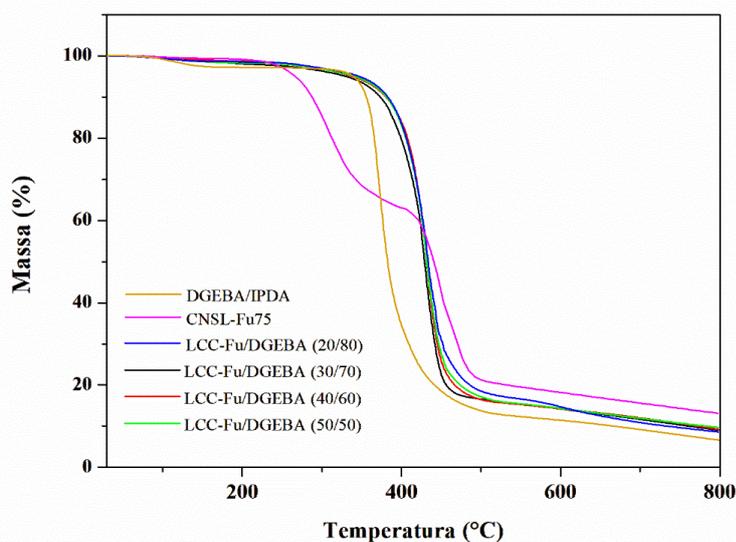
Os valores expressos na Figura 24 mostram que, em todas as formulações, foi possível obter uma elevada reticulação dos polímeros. De maneira indireta, este resultado pode ser relacionado com a densidade de ligações cruzadas, com um valor de conteúdo não solúvel superior a 90%.

Para o sistema LCC-Fu e DGEBA a presença do oxigênio do anel furano permite a resina a formação de ligações com outros grupos funcionais e pode levar a um aumento na reticulação da resina, o que influencia diretamente nas propriedades mecânicas e térmicas do material final. Em vista disso, a reação de cura utilizando o sistema novolac-epóxi foi realizada com êxito, sem a necessidade de adição de agentes reticulantes convencionais.

5.8.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise de TGA foi realizada para os polímeros a fim de investigar a estabilidade térmica dos materiais sob condições atmosféricas inerte. Os termogramas obtidos estão apresentados na Figura 25 e o resumo dos resultados da análise estão dispostos na Tabela 8.

Figura 25. Perfil de degradação térmica dos polímeros.



Fonte: o autor.

Tabela 8. Faixas de temperatura e perda de massa dos eventos térmicos observados para os revestimentos.

Revestimento	T_{onset} (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{20\%}$ (°C)	$T_{30\%}$ (°C)	Massa residual (%)
LCC-Fu/DGEBA (20/80)	402,5	372,4	399,0	412,1	9,13
LCC-Fu/DGEBA (30/70)	406,7	379,9	406,1	417,1	9,19
LCC-Fu/DGEBA (40/60)	403,1	379,9	403,6	416,6	9,50
LCC-Fu/DGEBA (50/50)	403,6	382,4	405,1	416,1	8,55

Fonte: o autor.

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos no presente trabalho em comparação aos obtidos por Unnikrishnan (2006). Os resultados obtidos foram similares em termos de temperaturas de início de polimerização (T_{onset}) e temperaturas máximas de degradação ($T_{\text{máx}}$) do evento observado.

Tabela 9. Comparação entre os resultados de degradação térmica dos polímeros por diferentes autores.

Autor	T_{onset} (°C)	T_{máx} (°C)
Unnikrishnan (2006)	315,98	379,86
Unnikrishnan (2006)	308,50	376,72
Presente trabalho	403,6	430,94

Fonte: o autor.

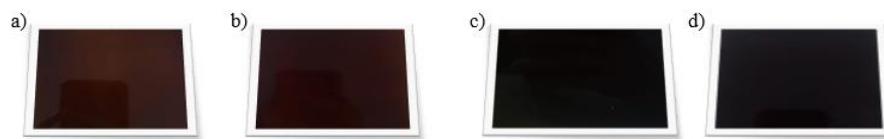
Pode-se observar que as curvas de decomposição térmica obtidas sob condições de atmosfera inerte, mostradas na Figura 25, apresentaram basicamente um único evento de perda de massa. O perfil de estabilidade térmica dos polímeros foi semelhante para cada formulação. A temperatura de decomposição de 10% de perda de massa está acima de 370°C para todos os polímeros obtidos, dessa forma pode-se inferir que os materiais obtidos tem excelente estabilidade térmica, uma vez que sofrem decomposição a elevadas temperaturas.

O elevado valor de teor de gel da resina LCC-Fu curada através do sistema novolac-epóxi proporciona uma estabilidade superior em relação à resina não curada (YIN; ZHANG, 2020). Devido à introdução de um grupo aromático termicamente estável, DGEBA, das ligações cruzadas entre DGEBA e LCC-Fu e à presença do anel furano.

5.9 Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

O estudo feito por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizado a fim de avaliar o potencial anticorrosivo dos revestimentos nas superfícies de aço carbono 1020 como apresentadas na Figura 26. As espessuras dos revestimentos medidas estavam na faixa de 80 – 100 µm, como apresentado na Tabela 10.

Figura 26. Placas revestidas com resina novolac: a) LCC-Fu/DGEBA (20/80); b) LCC-Fu/DGEBA (30/70); c) LCC-Fu/DGEBA (40/60) e d) LCC-Fu/DGEBA (50/50).



Fonte: o autor.

Tabela 10. Espessura média dos revestimentos aplicados nos corpos de prova de aço.

Revestimento	Espessura (μm)	Desvio padrão (μm)	Coefficiente de variação (%)
LCC-Fu/DGEBA (20/80)	81,25	0,95	1,17
LCC-Fu/DGEBA (30/70)	90,75	0,95	1,05
LCC-Fu/DGEBA (40/60)	84,5	0,57	0,68
LCC-Fu/DGEBA (50/50)	100,75	6,65	6,60

Fonte: o autor.

Os valores de resistência obtidos a partir dos diagramas de Nyquist referentes às amostras LCC-Fu/DGEBA (20/80), LCC-Fu/DGEBA (30/70), LCC-Fu/DGEBA (40/60) e LCC-Fu/DGEBA (50/50) submetidas ao ensaio de imersão em solução NaCl 3,5% que durou 38 dias estão representados na Tabela 11.

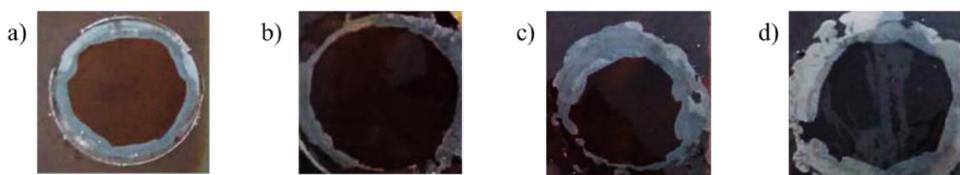
Tabela 11. Resistência dos revestimentos por medidas de EIE para o início e o fim do ensaio de imersão.

Revestimentos	Resistência _{início} (Ohm.cm^2)	Resistência _{final} (Ohm.cm^2)
LCC-Fu/DGEBA (20/80)	$7,98 \times 10^8$	$2,21 \times 10^7$
LCC-Fu/DGEBA (30/70)	$8,07 \times 10^9$	$2,01 \times 10^9$
LCC-Fu/DGEBA (40/60)	$1,01 \times 10^{10}$	$2,31 \times 10^9$
LCC-Fu/DGEBA (50/50)	$1,85 \times 10^{10}$	$3,08 \times 10^{10}$

Fonte: o autor.

Os resultados apresentados na Tabela 11 mostram que a impedância diminuiu com o tempo de imersão, isso ocorre porque à medida que o eletrólito permeia o revestimento, ocorre o aumento da área superficial do substrato metálico em contato com a solução salina, ocasionando a diminuição da resistência e o aumento da capacitância. As amostras não apresentaram empolamento e quando o revestimento foi removido o substrato não apresentava corrosão, conforme mostrado na Figura 27.

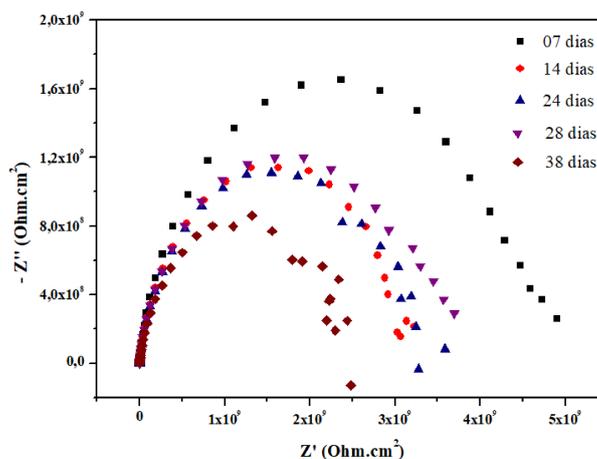
Figura 27. Substrato livre de ataque após o fim imersão em NaCl 3,5%.



Fonte: o autor.

A Figura 28 mostra o diagrama de impedância para o ensaio de imersão para o revestimento LCC-Fu/DGEBA (40/60) durante o tempo de 7, 14, 24, 28 e 38 dias. Os resultados mostram que a impedância tende a diminuir com o tempo de imersão, apresentando oscilações que dificilmente são maiores que o valor inicial. Os diagramas se caracterizam por um único arco capacitivo, coerente com a interpretação apresentada na literatura.

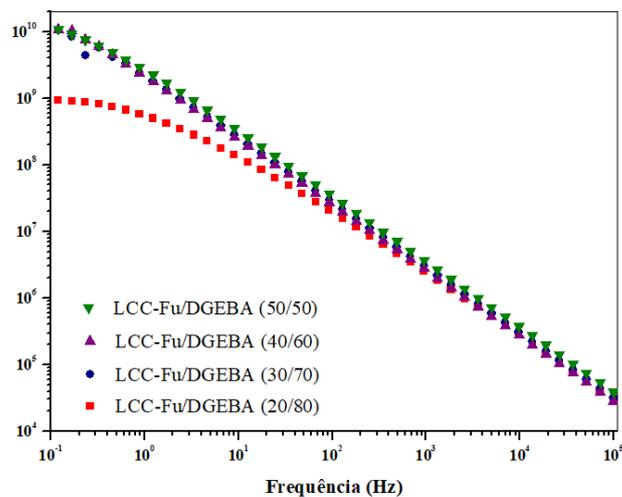
Figura 28. Diagrama de Nyquist para o revestimento LCC-Fu/DGEBA (40/60) durante o período de imersão.



Fonte: o autor.

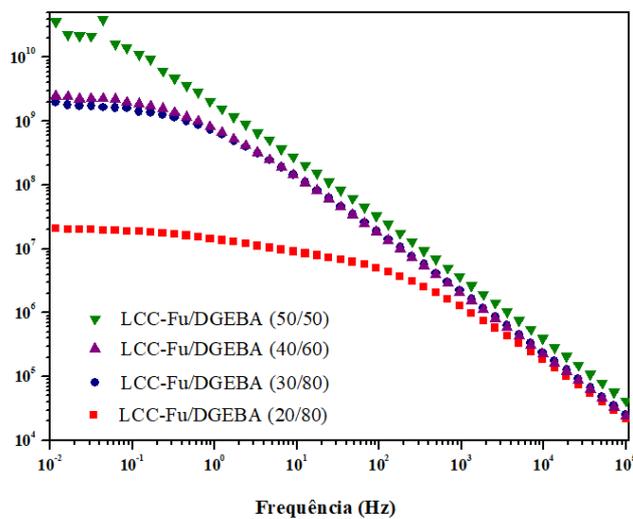
Na Figura 29 estão apresentados os resultados obtidos do início do ensaio de imersão em solução salina 3,5% que percorreu por um período de 38 dias. Todas as amostras investigadas apresentaram valor de módulo da impedância aproximadamente $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Com o aumento do tempo de imersão, os valores de resistência reduziram como mostrado no diagrama de Bode na Figura 30.

Figura 29. Diagrama de Bode no início imersão em solução salina 3,5%.



Fonte: o autor.

Figura 30. Diagrama de Bode com 38 dias de imersão em solução salina 3,5%.



Fonte: o autor.

A Figura 30 apresenta o diagrama do módulo de Bode para o tempo de 38 dias de imersão na solução salina 3,5%. O revestimento LCC-Fu/DGEBA (50/50) apresentou maior valor de resistência dentre todas as amostras durante o período do ensaio e o revestimento LCC-Fu/DGEBA (20/80) apresentou o menor módulo de impedância em regiões de baixa frequência, indicando maior penetração da solução de NaCl neste revestimento.

Os valores da resistência do revestimento em um determinado momento apresenta informações a respeito do estado de degradação da tinta. Quando esse valor é maior que 10^6 Ohm.cm², a tinta é vista como um bom revestimento orgânico (AMIRUDIN; THIENY, 1995). A partir dos resultados é possível observar que todos os revestimentos apresentaram valores de resistência superiores a 10^6 Ohm.cm², confirmando que todos eles apresentam um potencial para atuarem como revestimento orgânico sendo possível a substituição de até 50% da resina comercial.

A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos no presente trabalho em comparação aos obtidos por Da Silva *et al.* (2020, 2022) os quais foram obtidos resultados similares para valores de resistência usando revestimento orgânico a partir de cardanol.

Tabela 12. Comparação entre os resultados de resistência para diferentes revestimentos.

Autor	Revestimento	Resistência (Ohm.cm²)
Da Silva (2020)	DGEBA/IPDA	$6,2 \times 10^{12}$
Da Silva (2022)	e-CNSL/IPDA	$4,1 \times 10^{10}$
Presente trabalho	LCC-Fu/DGEBA (50/50)	$1,85 \times 10^{10}$

Fonte: o autor.

Os revestimentos orgânicos funcionam como uma barreira física entre a solução e o substrato, para a obtenção de uma barreira perfeita é necessária uma combinação de fatores, podendo ser destacado a alta densidade de reticulação (WAZARKAR; KATHALEWAR; SABNIS, 2018) que é observado com a substituição parcial da resina comercial.

Em geral, foi possível observar que as propriedades anticorrosivas dos revestimentos foram influenciadas pelo aumento da concentração da resina DGEBA na formulação, no qual obteve-se valores de grau de reticulação do polímero satisfatórios. O

estudo revelou que o revestimento cuja formulação foi LCC-Fu/DGEBA (50/50) exibiu melhores propriedades de resistência durante o período dos ensaios.

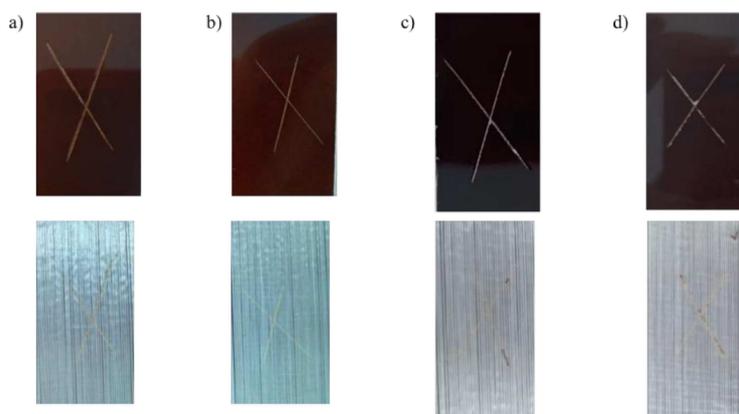
5.10 Determinação da aderência

A aderência dos revestimentos desenvolvidos foi analisada por meio do método de corte em X de acordo com a ABNT NBR 11003-09. O resultado deve ser expresso de acordo com as Tabelas A.1 e A.2 em conformidade com o tipo de falha que se observa. Na Figura 31 pode ser visto o resultado obtido após os ensaios realizados.

Na Tabela 13, estão expostas as fotos da área destacada e a classificação segundo a norma ABNT NBR 11003-09 para amostras estudadas. As amostras apresentaram uma área de película destacada em cerca de 1 mm a 2 mm da área da interseção do corte. Sendo considerada Y_0 para os revestimentos com até 20% de resina novolac, para maiores porcentagens de 30, 40 e 50% apresentaram cerca de 1 mm a 2 mm da área da interseção do corte segundo a norma. Analisando o destacamento ao longo das incisões todas as amostras apresentaram destacamento de até 1 mm sendo classificadas como X_1 .

Foi possível verificar que em todos os ensaios as amostras com até 20% de resina novolac apresentaram menor grau de destacamento, contudo para maiores porcentagem não foi comprometida as propriedades de adesão dos revestimentos ao substrato.

Figura 31. Placas de revestimento novolac após testes de aderência: a) LCC-Fu/DGEBA (20/80); b) LCC-Fu/DGEBA (30/80); c) LCC-Fu/DGEBA (40/60) e d) LCC-Fu/DGEBA (50/50).



Fonte: o autor.

Tabela 13. Área destacada e a classificação segundo a norma ABNT NBR 11003.

	Fita após o ensaio	Corte após o ensaio	Classificação
Nenhum destacamento na interseção			Y ₀
Destacamento de até 1 mm ao longo das incisões			X ₁
Nenhum destacamento na interseção			Y ₀
Destacamento de até 1 mm ao longo das incisões			X ₁
Destacamento de 1 mm a 2 mm			Y ₁
Destacamento de até 1 mm ao longo das incisões			X ₁

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foi apresentada a possibilidade do uso do LCC técnico como alternativa promissora ao uso do fenol no desenvolvimento de resinas fenólicas do tipo novolac, assim como o uso de furfural como fonte alternativa para substituição do formaldeído sob metodologia simples, promovendo a proposta de ser uma plataforma alternativa na área de resinas biobaseadas.

A partir das técnicas espectroscópicas de FTIR e RMN ^1H foi possível confirmar a obtenção da resina novolac por condensação das unidades fenólicas do LCC e furfural por meio de uma reação de substituição eletrofílica.

Os valores de teor de gel, indicaram uma elevada densidade de ligações cruzadas dos polímeros curados, atingindo valores superiores a 90% de conteúdo não solúvel. O resultado confirma que a reação de cura utilizando o sistema epóxi-fenol foi realizada com êxito.

No ensaio de TGA o perfil de degradação térmica para cada formulação apresentou faixas de degradação com uma temperatura de decomposição de 10 % de perda de massa para todas as formulações curados está acima de 370 °C, apresentando excelente estabilidade térmica dos polímeros em condições de atmosférica inerte (N_2), consequência da alta densidade de reticulação da resina LCC-Fu endurecida com a resina DGEBA, com estabilidade superior em relação à resina não curada.

Os revestimentos desenvolvidos LCC-Fu/DGEBA foram avaliados como alternativas sustentáveis para substituir e reduzir o uso de resinas epóxi à base de BPA no campo de revestimentos orgânicos anticorrosivos para a proteção de superfícies de aço. A partir da espectroscopia de impedância eletroquímica os resultados foram satisfatórios com valores que apresentam o potencial uso da combinação de resinas novolac sintetizadas a partir do LCC com a resina epóxi comercial DGEBA na área de revestimentos orgânicos anticorrosivos.

REFERÊNCIAS

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

AMIRUDIN, A.; THIENY, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. **Progress in Organic Coatings**, [s.l.], v. 26, n. 1, p. 1–28, 1995.

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 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.

BRIOU, B. *et al.* Cardanol-Based and Formaldehyde-Free Flexible Phenolic Networks. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, v. 1800175, p. 1–8, 2018.

BERDNIKOVA, P. V., ZHIZHINA, E. G., & PAI, Z. P. (2021). Phenol-Formaldehyde Resins: Properties, Fields of Application, and Methods of Synthesis. **Catalysis in Industry**, 13(2), 119–124.

CAMPANER, P. *et al.* Cardanol-Based Novolac Resins as Curing Agents of Epoxy Resins. 2009.

CAPRICHIO, Jaworski C.; FOX, Bronwyn; HAMEED, Nishar. Multifunctionality in Epoxy Resins. **Polymer Reviews**, vol. 60, no. 1, p. 1–41, 2020.

CHENG, Y., & SUI, G. (2022). Synthesis and regulation mechanism of bio-oil–glucose phenolic resin using furfural as cross-linking agent. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, 31(5), 619–628.

CHENG, Y., SUI, G., LIU, H., WANG, X., YANG, X., & WANG, Z. (2019). Preparation of highly phenol substituted bio-oil–phenol–formaldehyde adhesives with enhanced bonding performance using furfural as crosslinking agent. **Journal of Applied Polymer Science**, 136(4), 2–7.

DA SILVA, L. R. R., AVELINO, F., DIOGENES, O. B. F., SALES, V. DE O. F., DA SILVA, K. T., ARAUJO, W. S., MAZZETTO, S. E., & LOMONACO, D. (2020). Development of BPA-free anticorrosive epoxy coatings from agroindustrial waste. **Progress in Organic Coatings**, 139.

DA SILVA, K. T., OLIVEIRA, B. S., DA SILVA, L. R. R., MATTOS, A. L. A., MAZZETTO, S. E., & LOMONACO, D. (2023). Bio-based novolac resins from cashew nut processing waste: Alternative resource for the development of high-value sustainable products. **Journal of Applied Polymer Science**, 140(13).

DIÓGENES, O. B. F., DE OLIVEIRA, D. R., DA SILVA, L. R. R., PEREIRA, Í. G., MAZZETTO, S. E., ARAUJO, W. S., & LOMONACO, D. (2021). Development of coal tar-free coatings: Acetylated lignin as a bio-additive for anticorrosive and UV-blocking epoxy resins. **Progress in Organic Coatings**, 161.

DONGRE, P., DRISCOLL, M., AMIDON, T., & BUJANOVIC, B. (2015). Lignin-furfural based adhesives. **Energies**, 8(8), 7897–7914.

FLORENCIA VERSINO, OLIVIA VALERIA LÓPEZ, AND MARÍA ALEJANDRA GARCÍA. **Green Biocomposites for Packaging Applications**. Springer Nature Singapore, 2021.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4. ed. (quarta edição) Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos S.A., 2003. 341 p.

JIN, F. L.; LI, X.; PARK, S. J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 29, p. 1–11, 2015.

JOSE, A. Sujin; ATHIJAYAMANI, A.; JANI, S. P. A review on the mechanical properties of bio waste particulate reinforced polymer composites. **Materials Today: Proceedings**, vol. 37, no. Part 2, p. 1757–1760, 2020.

JING, S., LI, T., LI, X., XU, Q., HU, J., & LI, R. (2014). Phenolic foams modified by cardanol through bisphenol modification. **Journal of Applied Polymer Science**, 131(4), 1–7

KRASINSKYI, V., JACHOWICZ, T., DULEBOVA, L., GAJDOS, I., & MALINOWSKI, R. (2021). The Manufacturing of Composite Materials in the Matrix of Modified Phenol-Formaldehyde Resins. **Advances in Science and Technology Research Journal**, 15(4), 267–272.

LIU, J., XUAN, D., CHAI, J., GUO, D., HUANG, Y., LIU, S., CHEW, Y. T., LI, S., & ZHENG, Z. (2020). Synthesis and Thermal Properties of Resorcinol-Furfural Thermosetting Resin. **ACS Omega**, 5(17), 10011–10020.

LIU, X., LI, Y., XING, X., ZHANG, G., & JING, X. (2021). Fully recyclable and high performance phenolic resin based on dynamic urethane bonds and its application in self-repairable composites. **Polymer**, 229(March).

LOMONACO, D.; MELE, G.; MAZZETTO, S. E. Cashew Nutshell Liquid (CNSL): From an Agro-industrial Waste to a Sustainable Alternative to Petrochemical Resources. In: **Cashew Nut Shell Liquid: A Goldfield for Functional Materials**, A. Springer International Publishing, 2017.

MANU, T.; NAZMI, Ali Reza; SHAHRI, Bahareh; EMERSON, Nick; HUBER, Tim. Biocomposites: A review of materials and perception. **Materials Today Communications**, vol. 31, no. November 2021, p. 103308, 2022.

MARISCAL, R., MAIRELES-TORRES, P., OJEDA, M., SÁDABA, I., & LÓPEZ GRANADOS, M. (2016). Furfural: A renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. **Energy and Environmental Science**, 9(4), 1144–1189.

MAXIMIZE MARKET RESEARCH. Phenolic Resin Market: Emerging Opportunities, Trends and Forecast Analysis (2021-2027) by Product Type, Application, End-use Industry, and Region. Disponível em: <
<https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-phenolic-resin>>
Acesso em: 27 de junho de 2022

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.

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.

MOUGEL, C., GARNIER, T., CASSAGNAU, P., & SINTES-ZYDOWICZ, N. (2019). Phenolic foams: A review of mechanical properties, fire resistance and new trends in phenol substitution. **Polymer**, 164(November 2018), 86–117

OLIVEIRA B. FRANCIÉLI, GARDRAT CHRISTIAN, ENJALBAL CHRISTINE, FROLLINI ELISABETE, & CASTELLAN ALAIN. (2010). Phenol-Furfural Resins to Elaborate Composites Reinforced Sisal Fibers-Molecular Analysis of Resin and Properties of Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, 116(5), 2658–2667.

PILATO, L. (2013). Phenolic resins: 100 Years and still going strong. **Reactive and Functional Polymers**, 73(2), 270–277.

POWERS, Vivian. A National Historic Chemical Landmark The Bakelizer. **American Chemical Society National Historic Chemical Landmarks**, , p. 1–2, 1993.

PRABHAKAR, M.N.; SHAH, A.U.R.; RAO, K.C.; SONG, J.-I. Mechanical and thermal properties of epoxy composites reinforced with waste peanut shell powder as a bio-filler. **Fibers Polym.** 2015, 16, 1119–1124.

SALASINSKA, K.; BARCZEWSKI, M.; GÓRNY, R.; KLOZIŃSKI, A. Evaluation of highly filled epoxy composites modified with walnut shell waste filler. **Polym. Bull.** 2017, 75, 2511–2528.

SARIKA, P. R., NANCARROW, P., KHANSAHEB, A., & IBRAHIM, T. (2021). Progress in Bio-Based Phenolic Foams: Synthesis, Properties, and Applications. **ChemBioEng Reviews**, 8(6), 612–632.

SATHIYALEKSHMI, K. (1993). Studies on structure and properties of CNSL novolac resins prepared with succinic acid catalyst. **Bulletin of Materials Science**, 16(2), 137–150.

SIDRA - Sistema IBGE de Recuperação Automática. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/home/lspa/brasil>> Acesso em: 27 de junho de 2022.

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. (2015). Mechanical, chemical, and curing characteristics of cardanol–furfural-based novolac resin for application in green coatings. **Journal of Coatings Technology and Research**, 12(2), 303–311.

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.

SATHISHKUMAR, T.; KUMAR, S.A.; NAVANEETHAKRISHNAN, P.; SIVA, I.; RAJINI, N. Synergy of cashew nut shell filler on tribological behaviors of natural-fiber-reinforced epoxy composite. **Sci. Eng. Compos. Mater.** 2017, 25, 761–772.

TANG, Kaihong; ZHANG, Ailing; GE, Tiejun; LIU, Xiaofeng; TANG, Xiaojun; LI, Yongjiang. Research progress on modification of phenolic resin. **Materials Today Communications**, vol. 26, no. June 2020, p. 101879, 2021.

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.

WAZARKAR, K.; KATHALEWAR, M.; SABNIS, A. Anticorrosive and insulating properties of cardanol based anhydride curing agent for epoxy coatings. **Reactive and Functional Polymers**, [s.l.], v. 122, n. November 2017, p. 148–157, 2018.

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

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, C., XUE, J., YANG, X., KE, Y., OU, R., WANG, Y., MADBOULY, S. A., & WANG, Q. (2022). From plant phenols to novel bio-based polymers. **Progress in Polymer Science**, 125, 101473.

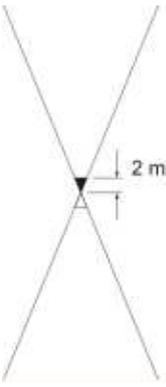
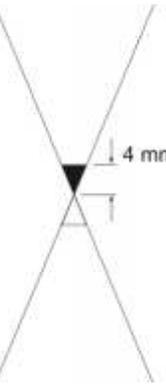
ZHANG, S. et al. Hazards of bisphenol A — blocks RNA splicing leading to abnormal testicular development in offspring male mice. **Chemosphere**, [s.l.], v. 230, p. 432–439, 2019

ZHANG, Y., LI, N., CHEN, Z., DING, C., ZHENG, Q., XU, J., & MENG, Q. (2020). Synthesis of high-water-resistance lignin-phenol resin adhesive with furfural as a crosslinking agent. **Polymers**, 12(12), 1–14.

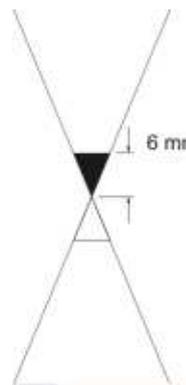
ZHI, Maoyong; YANG, Xiong; FAN, Rong; YUE, Shan; ZHENG, Lingling; LIU, Quanyi; HE, Yuanhua. A comprehensive review of reactive flame-retardant epoxy resin: fundamentals, recent developments, and perspectives. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 201, p. 109976, 2022.

ANEXO A – Tabelas de classificação ABNT NBR 11003-09

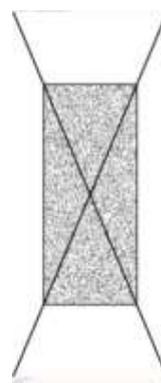
Tabela A.1 — Destacamento na interseção

Código	Figura
<p data-bbox="236 651 715 719">Y₀ Nenhum destacamento na interseção</p>	 A diagram showing two straight lines intersecting at a single point. The lines are black and the intersection is clean, with no gaps or offsets.
<p data-bbox="236 1070 746 1182">Y₁ Destacamento de 1 mm a 2 mm em um ou em ambos os lados da interseção</p>	 A diagram showing two lines intersecting. A small black triangle is located at the intersection point, indicating a gap. A vertical dimension line to the right of the triangle is labeled '2 mm', indicating the size of the offset.
<p data-bbox="236 1503 762 1615">Y₂ Destacamento acima de 2 mm até 4 mm em um ou ambos os lados da interseção</p>	 A diagram showing two lines intersecting. A larger black triangle is located at the intersection point, indicating a gap. A vertical dimension line to the right of the triangle is labeled '4 mm', indicating the size of the offset.

Y₃
Destacamento acima de 4 mm até 6 mm
em um ou ambos os lados da interseção



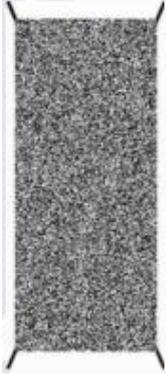
Y₄
Destacamento acima de 6 mm em um ou
ambos os lados da interseção



Fonte: ABNT NBR 11003 (2009).

Tabela A.2 — Destacamento ao longo das incisões

Código	Figura
<p data-bbox="236 566 707 674">X_0 Nenhum destacamento ao longo das incisões</p>	
<p data-bbox="236 981 762 1088">X_1 Destacamento de até 1 mm ao longo das incisões</p>	
<p data-bbox="236 1395 759 1503">X_2 Destacamento de até 1 mm até 2 mm ao longo das incisões</p>	

<p>X₃ Destacamento de até 2 mm até 3 mm ao longo das incisões</p>	
<p>X₄ Destacamento de até 3 mm ao longo das incisões</p>	

Fonte: ABNT NBR 11003 (2009).