



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS

**IZABELLA LUZIA SILVA CHAVES**

**TANINOS DE *Mimosa tenuiflora* (Willd.) Poir. SUBMETIDOS À HIDRÓLISE  
ÁCIDA E ADIÇÃO DE MICROFIBRAS DE CELULOSE PARA PRODUÇÃO DE  
ADESIVOS PARA MADEIRA**

JERÔNIMO MONTEIRO, ES.

2022.

IZABELLA LUZIA SILVA CHAVES

**TANINOS DE *Mimosa tenuiflora* (Willd.) Poir. SUBMETIDOS À HIDRÓLISE  
ÁCIDA E ADIÇÃO DE MICROFIBRAS DE CELULOSE PARA PRODUÇÃO DE  
ADESIVOS PARA MADEIRA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em Ciências Florestais na Área de Concentração Ciências Florestais.

Orientador: Prof. Dr. Fabricio Gomes Gonçalves

Coorientadores: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Angélica de Cássia Oliveira Carneiro; Prof. Dr. Jordão Cabral Moulin

JERÔNIMO MONTEIRO, ES.

2022.

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

---

C512t Chaves, Izabella Luzia Silva, 1993-  
Taninos de Mimosa tenuiflora (Willd.) Poir. submetidos à hidrólise ácida e adição de microfibras de celulose para produção de adesivos para madeira / Izabella Luzia Silva Chaves. - 2022.  
121 f. : il.

Orientador: Fabricio Gomes Gonçalves.  
Coorientadores: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro, Jordão Cabral Moulin.  
Tese (Doutorado em Ciências Florestais) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias.

I. Gonçalves, Fabricio Gomes. II. Carneiro, Angélica de Cássia Oliveira. III. Moulin, Jordão Cabral. IV. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias e Engenharias. V. Título.

CDU: 630\*38

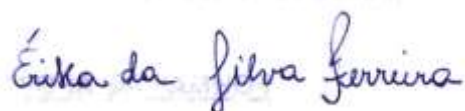
---

**TANINOS DE *Mimosa tenuiflora* (Willd.) Poir. SUBMETIDOS À HIDRÓLISE ÁCIDA E ADIÇÃO DE MICROFIBRAS DE CELULOSE PARA PRODUÇÃO DE ADESIVOS PARA MADEIRA**

**Izabella Luzia Silva Chaves**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em Ciências Florestais na Área de Concentração Ciências Florestais.

Aprovada em 29 de agosto de 2022.



---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Érika da Silva Ferreira** (Examinadora externa)  
Universidade Federal de Pelotas



---

**Prof. Dr. Roberto Carlos Costa Lelis** (Examinador externo)  
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro



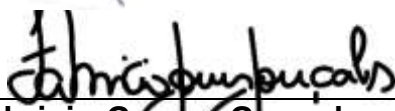
---

**Dr. Yonny Martinez Lopez** (Examinador externo)  
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará



---

**Prof. Dr. Juarez Benigno Paes** (Examinador interno)  
Universidade Federal do Espírito Santo



---

**Prof. Dr. Fabricio Gomes Gonçalves** (Orientador)  
Universidade Federal do Espírito Santo

*Aos meus pais, Aldecir e Soraya, com todo amor.*

## AGRADECIMENTOS

A minha família pelo apoio incondicional por toda a minha caminhada acadêmica. Em especial aos meus pais, Aldecir e Soraya por sempre estarem ao meu lado e acreditarem na concretização desse sonho.

A Universidade Federal do Espírito Santo e especialmente ao Programa de Pós Graduação em Ciências Florestais pela a estrutura e por proporcionar o desenvolvimento do conhecimento.

A Fibría pela concessão da bolsa de estudos.

Ao meu orientador Prof. Fabricio Gomes Gonçalves por todos os anos de parceria, receptividade, paciência e dedicação a este trabalho e aos outros em que trabalhos juntos.

Aos meus coorientadores, Prof. Jordão Cabral Moulin e Profa. Angélica de Cássia Oliveira Carneiro pela disponibilidade e contribuição que somaram muito a este trabalho.

Aos professores do DCFM que sempre estiveram dispostos a contribuir.

Ao Prof. Antonio Pizzi pela disponibilidade e contribuições valiosas com este trabalho.

Ao Prof. Michel Picanço Oliveira pelas imagens do MEV e contribuições no projeto de tese que influenciaram o caminho deste trabalho.

A Profa. Gloria Maria de Farias Viégas Aquije pela disposição em ajudar e contribuição neste trabalho.

Ao colega Douglas Lamounier pelo auxílio nas análises na UFLA.

Aos colegas do Laboratório de Painéis pela convivência e contribuição.

Aos professores Roberto Carlos Costa Lelis, Érika da Silva Ferreira, Juarez Benigno Paes e Yonny Martinez Lopez por aceitarem participar da banca examinadora.

A minha amiga de todas as horas, de vida, Alice Soares Brito, por todos os anos de convivência, amizade e companheirismo. Por tanto colo, troca e compartilhamento. Por ser minha irmã e trazer leveza por tantas vezes.

A minha amiga Barbara Fonseca Medeiros por toda a sua pureza, paciência e amizade.

A minha amiga, Francielle Rodrigues de Oliveira, por tantos anos de risadas e acolhimento. Por tanta dedicação e vibração por minhas conquistas.

A minha amiga, Danielle Leite Figueiredo, por ser referência de companheirismo e amizade.

A Raphaell Henrike Martins de Andrade por tanta compreensão, colo e companheirismo. Por ser tão paciente e vibrar com as minhas conquistas.

Aos queridos amigos que fiz em Jerônimo Monteiro ao longo de todos esses anos e que para sempre estarão no meu coração.

Aos meus queridos amigos de Montes Claros, que sempre torceram e acreditaram que esse sonho se concretizaria.

A todos que de alguma maneira contribuíram para que eu alcançasse esse objetivo, sou muito grata!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL.....	9
2. OBJETIVOS.....	14
3. ESTRUTURA DA TESE.....	15
<b>CAPÍTULO I .....</b>	<b>16</b>
<b>ADESIVOS À BASE DE TANINOS VEGETAIS DE JUREMA-PRETA (<i>Mimosa tenuiflora</i> (Willd) Poir.) E SUAS INTERAÇÕES COM MICROFIBRAS DE CELULOSE E HIDRÓLISE ÁCIDA.....</b>	<b>16</b>
1. INTRODUÇÃO .....	18
2. MATERIAIS E MÉTODOS .....	21
2.1. Origem e preparo inicial dos materiais .....	21
2.2. Extração de taninos em autoclave .....	21
2.3. Preparo da solução tânica.....	22
2.4. Produção dos adesivos .....	23
2.5. Caracterização físico-química dos adesivos .....	23
2.6. Caracterização reológica dos adesivos.....	24
2.7. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (ATR – FTIR) .....	25
2.8. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) .....	26
2.9. Delineamento experimental.....	26
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	27
3.1. Caracterização inicial dos taninos extraídos e do adesivo .....	27
3.2. Caracterização dos taninos modificados.....	32
3.3. Calorimetria Diferencial Exploratória .....	41
4. CONCLUSÕES .....	43
5. REFERÊNCIAS.....	44
<b>CAPÍTULO II .....</b>	<b>50</b>
<b>QUALIDADE DE ADESIVOS MODIFICADOS À BASE DE TANINOS VEGETAIS DE JUREMA-PRETA (<i>Mimosa tenuiflora</i> (Willd) Poir.).....</b>	<b>50</b>
1. INTRODUÇÃO .....	52
2. MATERIAIS E MÉTODOS .....	55
2.1. Origem e preparo inicial dos materiais .....	55
2.2. Caracterização físico-química da madeira .....	55
2.3. Modificação dos adesivos, produção e colagem das juntas.....	57
2.4. Caracterização das juntas coladas .....	59
2.5. Delineamento experimental.....	61
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	62
3.1. Caracterização físico-química da madeira <i>Pinus sp.</i> .....	62
3.2. Ensaio de resistência ao cisalhamento e falha na madeira.....	66
4. CONCLUSÕES .....	72
5. REFERÊNCIAS.....	73
<b>CAPÍTULO III .....</b>	<b>77</b>
<b>PAINÉIS DE MADEIRA COM ADESIVOS À BASE DE TANINOS VEGETAIS DE JUREMA-PRETA (<i>Mimosa tenuiflora</i> (Willd) Poir.) MODIFICADOS E UREIA-</b>	



<b>FORMALDEÍDO</b> .....	<b>77</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>79</b>
<b>2. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>82</b>
2.1. Origem e preparo inicial dos materiais .....	82
2.2. Produção dos painéis aglomerados .....	84
2.3. Avaliação das propriedades físico-mecânicas dos painéis de madeira aglomerada.....	86
2.4. Avaliação microestrutural dos painéis de madeira aglomerada .....	89
2.5. Delineamento experimental.....	90
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>91</b>
3.1. Caracterização física dos painéis de madeira aglomerada .....	91
3.2. Caracterização mecânica dos painéis aglomerados .....	98
3.3. Emissão de formaldeído dos painéis de madeira aglomerada.....	106
3.4. Caracterização microscópica dos painéis de madeira .....	108
<b>4. CONCLUSÕES</b> .....	<b>114</b>
<b>5. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>115</b>

## RESUMO GERAL

CHAVES, I. L. S. **Taninos de *Mimosa tenuiflora* (Willd.) Poir. Submetidos à hidrólise ácida e adição de microfibras de celulose para produção de adesivos para madeira.** 2022. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Espírito Santo, Jerônimo Monteiro, ES. Orientador: Prof. Dr. Fabricio Gomes Gonçalves. Coorientadores: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Angélica de Cássia Oliveira Carneiro. Prof. Dr. Jordão Cabral Moulin.

O uso de adesivos à base de taninos vegetais é uma alternativa para a problemática ambiental envolvida na utilização de adesivos sintéticos, além de ser uma maneira de reduzir custos do processo de produção de painéis de madeira e de madeira colada. As limitações inerentes ao uso dos taninos, como alta viscosidade e baixa resitência à umidade podem ser solucionadas por meio da modificação química dos taninos e adição de produtos que alterem suas características. Neste contexto, este trabalho objetivou avaliar adesivos à base de taninos extraídos das cascas de árvores de jurema-preta submetidos à hidrólise ácida e com adição de microfibras de celulose. Foram avaliadas as propriedades reológicas dos adesivos produzidos, a qualidade de colagem por meio da avaliação da resitência ao cisalhamento e percentual de falha na madeira de juntas coladas e a qualidade físico-mecânica de painéis de madeira aglomerada. Os adesivos apresentaram propriedades reológicas adequadas para uso em colagem de madeira. As juntas coladas apresentaram alto percentual de falha na madeira e a hidrólise ácida favoreceu a penetração do adesivo na madeira, gerando boa qualidade de linha de cola. Para os painéis de madeira, a adição de microfibras de celulose aumentou a densidade dos painéis, exerceu influência na absorção de água e no inchamento em espessura e todas as propriedades mecânicas avaliadas apresentaram resultados satisfatórios e dentro dos limites estabelecidos pelas normas regulamentadoras. Quanto à emissão de formaldeído, os adesivos tânicos tiveram resultados expressivamente menores que a ureia-formaldeído, bem como nos tratamentos onde houve substituição de 20% da ureia por taninos. De modo geral, os adesivos à base de taninos de jurema-preta modificados apresentaram qualidade satisfatória para a colagem de madeira e produção de painéis aglomerados.

**Palavras-chave:** Taninos; Ureia; Fibras de celulose; Painéis de madeira;

## GENERAL ABSTRACT

CHAVES, I. L. S. **Tannins of *Mimosa tenuiflora* (Willd.) Poir. subjected to acid hydrolysis and addition of cellulose microfibers for the production of wood adhesives.** 2022. Thesis (Doctorate in Forest Sciences) – Federal University of Espírito Santo, Jerônimo Monteiro, ES. Advisor: Prof. Dr. Fabricio Gomes Gonçalves. Co-advisor: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Angélica de Cássia Oliveira Carneiro. Co-advisor: Prof. Dr. Jordão Cabral Moulin.

The use of vegetable tannin-based adhesives is an alternative to the environmental problems involved in the use of synthetic adhesives, besides being a way to reduce costs in the production process of wood panels and glued wood. The limitations inherent to the use of tannins, such as high viscosity and low moisture resistance, can be solved through the chemical modification of tannins and the addition of products that alter their characteristics. In this context, this work aimed to evaluate tannin-based adhesives extracted from the bark of jurema-preta trees subjected to acid hydrolysis and with the addition of cellulose microfibers. The rheological properties of the produced adhesives, the bonding quality through the evaluation of shear strength and percentage of failure in wood of bonded joints, and the physical-mechanical quality of particleboard panels were evaluated. The adhesives presented rheological properties suitable for use in wood bonding. The glued joints presented high percentage of wood failure and the acid hydrolysis favored the penetration of the adhesive into the wood, generating good quality of glue line. For the wood panels, the addition of cellulose microfibers increased the density of the panels, influenced the water absorption and the swelling in thickness, and all the mechanical properties evaluated presented satisfactory results and within the limits established by the regulatory standards. As for formaldehyde emission, tannic adhesives showed significantly lower results than urea-formaldehyde, as well as in treatments where 20% of urea was replaced by tannins. In general, the modified tannin-based adhesives showed satisfactory quality for wood bonding and production of particleboard.

**Keywords:** Tannins; Urea; Cellulose fibers; Wood panels;

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

A grande demanda de madeira incentivou a busca por materiais alternativos que diminuíssem os problemas inerentes ao próprio material, como anisotropia, dimensões limitadas e escassez, bem como a resolução da problemática ambiental envolvida no suprimento desta demanda. As madeiras maciças nativas vêm sendo substituída por madeiras provenientes de florestas plantadas e materiais derivados e reconstituídos desse material.

A necessidade de contornar as limitações do uso de madeira maciça atrelada a questão ambiental, com redução de impactos e reaproveitamento de resíduos impulsionou o mercado de painéis de madeira reconstituída, e atualmente o Brasil ocupa a oitava produção no *ranking* mundial de produção de painéis de madeira (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - BÁ, 2021).

O painel aglomerado, de acordo com a NBR 14810-1 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2018), é um produto constituído por partículas de madeira aglomeradas com resinas termofixas, naturais ou sintéticas, sob a ação de pressão e calor. De acordo com Iwakiri et al. (2005), os painéis de madeira aglomerada surgiram na Alemanha, na década de 1940, em decorrência do isolamento e escassez de produtos ocasionado pela 2ª Guerra Mundial. No Brasil, a indústria de painéis de desenvolveu na década de 1960, no sul do país e desde então, com surgimentos de novas fábricas, foi inserido como segmento importante no mercado e significativo produto do setor madeireiro.

Na produção de painéis de madeira, são utilizados principalmente adesivos de origem sintética. O principal deles e mais utilizado é a ureia-formaldeído. Os adesivos à base de ureia-formaldeído possuem alta reatividade e capacidade de adesão, entretanto apresenta uma importante limitação quanto a resistência à umidade e a altos índices de emissão de formaldeído.

De acordo com Silva et al. (2013), os adesivos representam grande parte do custo final dos painéis, além das limitações ambientais envolvidas na utilização das resinas provenientes de fontes não renováveis e com altas

emissões de substâncias tóxicas. De acordo com Carneiro et al. (2004), o custo dos adesivos pode corresponder a até 50% do custo final do produto.

Junto da busca pela minimização do uso de madeiras nativas, novas possibilidades de substituição dos adesivos sintéticos na produção de painéis é crescente. Os taninos vegetais, compostos fenólicos de alto peso molecular, podem ser uma alternativa para a síntese de adesivos naturais, com qualidade satisfatória e menor custo.

Os taninos são substâncias do metabolismo secundário das plantas e estão presentes em todas as partes do vegetal, com maior concentração na casca de espécies florestais, podendo atingir até 40% da massa seca da casca (Paes et al., 2006). No Brasil, a *Acacia mearnsii* se destaca na extração comercial de taninos vegetais e a principal utilização deste composto é no curtimento de pele animal para transformação em couro em função da sua capacidade de formar complexos com proteínas.

Os taninos vegetais estão presentes em praticamente todas as espécies florestais e o Brasil, sendo um país com vasta variedade vegetal possui diversas espécies com potencial para extração de taninos visando o reaproveitamento dos resíduos gerados com sua utilização e a valoração da espécie.

A *Mimosa tenuiflora* (Wild.) Poir. é uma espécie nativa da Caatinga, pioneira e de rápido crescimento. É normalmente utilizada para produção de lenha, carvão vegetal e postes para cerca. Algumas pesquisas já estudaram o potencial de extração de taninos das cascas dessa espécie avaliando o rendimento (AZEVEDO et al., 2017; AZEVEDO et al., 2015; SANTOS et al., 2022; LOPES et al., 2021; GOMES et al., 2017; LOPES et al., 2015; PAES et al., 2006) entretanto pesquisas que avaliem a qualidade de adesivos para madeira produzidos com estes taninos ainda são escassas.

Apesar de serem altamente reativos, possuem capacidade de ligação com o formaldeído e serem substitutos do fenol na síntese de adesivo para madeira, Cui et al. (2015) afirmam que os taninos apresentam algumas limitações, como a alta viscosidade, baixa resistência a umidade e a geração de

linha de cola fraca, sendo necessária a modificação de suas propriedades por vias químicas ou com a adição de outros componentes ao adesivo.

Aditivos são uma alternativa para modificação das propriedades reológicas e qualidade de adesivos tânicos. As fibras de celulose reduzidas a micro e nano escala estão sendo estudadas em função de suas características de resistência mecânica e por serem materiais renováveis e não tóxicos.

Várias pesquisas já estudaram a adição de celulose em micro e em nano escala para reforço de adesivos (RICHTER et al., 2009; VEIGEL et al., 2012; MAHRDT et al., 2016; AYRILMIS et al., 2016; PARK et al., 2017; DAMÁSIO et al., 2017 e MESQUITA et al., 2019) em função das suas propriedades de resistência mecânica e pela a possibilidade de reagir quimicamente com os adesivos em função da grande disponibilidade de sítios ativos para ligação. Entretanto, pesquisas que estudem a adição destes materiais a adesivos à base de taninos é insipiente.

Diante dos resultados observados em outros estudos, onde micro e nanofibras de celulose foram adicionadas a adesivos para melhoria em suas propriedades físicas e mecânicas, é notável a existência de uma lacuna na pesquisa com estudos que avaliem essas interações em adesivos naturais à base de taninos vegetais, que possuem alguns fatores limitantes a sua utilização que podem ser resolvidos com modificação de suas propriedades químicas e adição de diferentes materiais. A modificação dos taninos vegetais pode, por exemplo, aumentar a resistência dos adesivos à umidade e a resistência mecânica, tornando-os mais competitivos no mercado quando comparados àqueles de origem sintética.

## 2. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT **NBR 14810-1**: Painéis de partícula de média densidade. Parte 1: terminologia. Rio de Janeiro, 2018. 9p.

AYRILMIS, N. et al. Formaldehyde emission and VOCs from LVLs produced with three grades of urea-formaldehyde resin modified with nanocellulose. **Building and Environment**, v. 97, p. 82-87, 2016.

AZEVEDO, T. K. B. et al. Qualidade dos taninos de jurema-preta (*Mimosa tenuiflora*) para a produção de adesivo tanino formaldeído. **Ciência Florestal**, v. 25, n. 2, p. 507-514, 2015.

AZEVEDO, T. K. B. et al. Teor de taninos condensados presente na casca de jurema-preta (*Mimosa tenuiflora*) em função das fenofases. **Floresta e Ambiente**, v. 24, 2017, 7p.

CARNEIRO, A. C. O. et al. Propriedades de chapas de flocos fabricadas com adesivo de uréia-formaldeído e de taninos da casca de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden ou de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Revista Árvore**, v. 28, n. 5, p.715-724, 2004.

CUI, J. et al. Enhancement of mechanical strength of particleboard using environmentally friendly pine (*Pinus pinaster* L.) tannin adhesives with cellulose nanofibers. **Annals of forest science**, v. 72, n. 1, p. 27-32, 2015.

DAMÁSIO, R. A. P. et al. Interação de nanocristais de celulose com o adesivo ureia-formaldeído em juntas coladas de *Eucalyptus* sp. **Scientia Forestalis**, v. 45, n. 113, 2017.

GOMES, J. P. S.; SOUSA, J. B. e ALMEIDA, M. G. **Utilização de taninos vegetais como produto florestal não madeireiro no nordeste do brasil**. In: II Congresso Internacional das Ciências Agrárias – COINTER PDV Agro, 2017. 5p. Disponível em: <https://cointer-pdvagro.com.br/wp-content/uploads/2018/02/UTILIZA%C3%87%C3%83O-DE-TANINOS-VEGETAIS-COMO-PRODUTO-FLORESTAL-N%C3%83O-MADEIREIRO-NO-NORDESTE-DO-BRASIL-088622-9.pdf>. Acesso em: 08 jul. de 2022.

INDUSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBA **Relatório anual – 2021**. São Paulo: Iba, 2021. 93 p. Disponível em: <https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorioiba2021-compactado.pdf>. Acesso em: 28 de jul. 2022.

IWAKIRI, S. et al. Produção de painéis aglomerados de alta densificação com uso de resina melamina-ureuia-formaldeído. **Cerne**, Lavras, v. 11, n. 4, p.323-328. 2005.

LOPES, P. J. G. et al. Produtividade em casca e taninos condensados de jurema-preta. **Nativa**, v. 3, n. 2, p. 95-101, 2015.

LOPES, P. J. G. et al. Tannin-based extracts of *Mimosa tenuiflora* bark: features and prospecting as wood adhesives. **Applied Adhesion Science**, v. 9, n. 1, p. 1-16, 2021.

MAHRDT, E. et al. Effect of addition of microfibrillated cellulose to urea-formaldehyde on selected adhesive characteristics and distribution in particle board. **Cellulose**, v. 23, p. 571-580, 2016.

MESQUITA, R. G. A. et al. The effect of cellulose nanocrystals in sugarcane bagasse particleboards of pith and fibers. **Cerne**, v. 25, n. 2, p. 203-213, 2019.

PAES, J. B. et al. Viabilidade técnica dos taninos de quatro espécies florestais de ocorrência no semi-árido brasileiro no curtimento de peles. **Ciência Florestal**, v. 16, n. 4, p. 453-462, 2006a.

PARK, B. D. et al. Effect of microfibrillated cellulose addition on thermal properties of three grades of urea-formaldehyde resin. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 72, p. 75-79, 2017.

RICHTER, K. et al. Performance of cellulose nanofibrils in wood adhesives. **Proceedings of the Swiss Bonding**, p. 239-246, 2009.

SANTOS, R. F. et al. Propriedades antimicrobianas de extratos da casca de jurema-preta (*Mimosa tenuiflora* (Wild.) Poir.). **Brazilian Journal of Development**, v. 8, n. 3, p. 16915-16930, 2022.

SILVA, S. A. M. et al. Painéis de partículas de madeira leucena e resina poliuretana derivada de óleo de mamona. **Ciência Rural**, v. 43, n. 8, p. 1399-1404, 2013.

VEIGEL, S. et al. Particle board and oriented strand board prepared with nanocellulose-reinforced adhesive. **Journal of nanomaterials**, London, ID 158503, 8 f., 2012.



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Geral**

Avaliar a qualidade de adesivos à base de taninos vegetais de *Mimosa tenuiflora* (Willd) Poir. submetidos a modificação química por meio de hidrólise ácida e adição de microfibras de celulose.

### **2.2. Específicos**

- Extrair os taninos vegetais das cascas de *Mimosa tenuiflora* para a produção de adesivos naturais;
- Modificar os adesivos por meio de hidrólise ácida e adição de microfibras de celulose;
- Estudar as propriedades reológicas dos adesivos produzidos e se houveram mudanças nas propriedades daqueles submetidos a modificação;
- Avaliar a qualidade de colagem dos adesivos com ensaio mecânico de resistência da linha de cola em juntas de madeira colada;
- Produzir painéis de madeira com adesivos modificados e sem modificação e observar as propriedades físicas e mecânicas desses painéis em função do tratamento utilizado em sua produção.

### 3. ESTRUTURA DA TESE

Buscando atingir os objetivos traçados, a tese foi segmentada em três capítulos, onde os adesivos foram inicialmente produzidos, testados quanto às suas propriedades reológicas, avaliados quanto à resistência ao cisalhamento na colagem de juntas de madeira e por fim na qualidade de painéis de madeira.

Onde:

**Capítulo I** - ADESIVOS À BASE DE TANINOS VEGETAIS DE JUREMA-PRETA (*Mimosa tenuiflora* (Willd) Poir.) E SUAS INTERAÇÕES COM MICROFIBRAS DE CELULOSE E HIDRÓLISE ÁCIDA

**Capítulo II** - QUALIDADE DE ADESIVOS MODIFICADOS À BASE DE TANINOS VEGETAIS DE JUREMA-PRETA (*Mimosa tenuiflora* (Willd) Poir.)

**Capítulo III** - PAINÉIS DE MADEIRA COM ADESIVOS À BASE DE TANINOS VEGETAIS DE JUREMA-PRETA (*Mimosa tenuiflora* (Willd) Poir.) MODIFICADOS E UREIA-FORMALDEÍDO

## CAPÍTULO I

### **ADESIVOS À BASE DE TANINOS VEGETAIS DE JUREMA-PRETA (*Mimosa tenuiflora* (Willd) Poir) E SUAS INTERAÇÕES COM MICROFIBRAS DE CELULOSE E HIDRÓLISE ÁCIDA**

**Resumo:** A busca por materiais alternativos para síntese de adesivos para madeira é crescente em função da preocupação ambiental com os recursos naturais e a redução de custos do produto final. Os taninos vegetais são compostos fenólicos com capacidade de reagir com o formaldeído e são substituintes do fenol, entretanto apresentam algumas limitações, como alta viscosidade e baixa resistência a umidade. Neste contexto, este trabalho buscou avaliar a qualidade de adesivos à base de taninos vegetais de *Mimosa tenuiflora* (Willd) Poir, submetidos a modificação química por meio de hidrólise ácida e adição de microfibras de celulose. Para avaliar a qualidade dos taninos extraídos, realizou-se análises de solubilidade e de determinação do tipo de taninos predominante. Para a produção dos adesivos, os taninos extraídos foram diluídos numa solução de 50% e permaneceram em repouso por 24h para completa hidratação. Posteriormente, àqueles que seriam submetidos à hidrólise ácida tiveram seu pH ajustado para 3 com adição de ácido clorídrico e tempo de reação de 30min. As microfibras de celulose foram adicionadas aos adesivos com base no teor de sólidos e percentuais pré-estabelecidos. Para a caracterização reológica dos adesivos, realizaram-se as avaliações de viscosidade, densidade e tempo de formação de gel dos adesivos. A caracterização química dos compostos foi realizada por meio da geração do espectro infravermelho em FTIR. Nos resultados obtidos, a solubilidade dos taninos apresentou alto percentual (94%) e o tipo de taninos predominantes foi a profisetinidina, que apresenta a mesma configuração molecular do resorcinol, indicando propriedades adequadas para o uso como adesivo. As propriedades reológicas foram influenciadas pela hidrólise ácida e pela adição das microfibras de celulose. A viscosidade do tratamento submetido à hidrólise foi diminuída, solucionando uma das limitações na utilização dos taninos para síntese de adesivos. As ligações químicas indicadas pelos picos no espectro gerado pelo FTIR são típicas de materiais fenólicos e não foi possível observar modificações nos espectros em função dos diferentes tratamentos avaliados. Pôde-se concluir que os taninos de jurema-preta apresentaram modificações em suas propriedades em função do tratamento e que as propriedades reológicas apresentadas são indicativas de qualidade satisfatória para utilização do adesivo para colagem de madeiras.

**Palavras-chave:** Taninos vegetais; Microfibras de celulose; Adesivos; Sustentabilidade.

## CHAPTER I

### **TANNIN-BASED ADHESIVES FROM JUREMA-PRETA (*Mimosa tenuiflora* (Willd) Poir) AND THEIR INTERACTIONS WITH CELLULOSE MICROFIBERS AND ACID HYDROLYSIS**

**Abstract:** The search for alternative materials for wood adhesives synthesis is growing due to the environmental concern with natural resources and the cost reduction of the final product. Vegetable tannins are phenolic compounds capable of reacting with formaldehyde and are phenol substitutes; however, they present some limitations, such as high viscosity and low moisture resistance. In this context, this paper sought to evaluate the quality of vegetable tannin-based adhesives from *Mimosa tenuiflora* (Willd) Poir, submitted to chemical modification by acid hydrolysis and addition of cellulose microfibrils. To evaluate the quality of the extracted tannins, solubility and determination of the predominant type of tannins were performed. To produce the adhesives, the extracted tannins were diluted in a 50% solution and left to rest for 24 hours for complete hydration. Afterwards, those that would be submitted to acid hydrolysis had their pH adjusted to 3 with the addition of hydrochloric acid and a reaction time of 30min. The cellulose microfibrils were added to the adhesives based on the solid content and pre-established percentages. For the rheological characterization of the adhesives, viscosity, density and gel formation time of the adhesives were evaluated. The chemical characterization of the compounds was performed by means of FTIR infrared spectrum generation. In the results obtained, tannin solubility showed a high percentage (94%) and the predominant type of tannins was profisetinidine, which presents the same molecular configuration as resorcinol, indicating properties suitable for use as adhesive. The rheological properties were influenced by the acid hydrolysis and the addition of the cellulose microfibrils. The viscosity of the treatment subjected to hydrolysis was decreased, solving one of the limitations in the use of tannins for adhesive synthesis. The chemical bonds indicated by the peaks in the spectrum generated by FTIR are typical of phenolic materials, and it was not possible to observe changes in the spectra according to the different treatments evaluated. It can be concluded that the jurema-preta tannins showed changes in their properties depending on the treatment and that the rheological properties presented are indicative of satisfactory quality for use of the adhesive for wood bonding.

**Keywords:** Vegetable Tannins; Cellulose Microfibrils; Adhesives; Sustainability.

## 1. INTRODUÇÃO

Os taninos vegetais são substâncias naturais presentes em diferentes partes do vegetal, como a casca, madeira (cerne), frutos e folhas. São substâncias polifenólicas de grande massa molecular, com capacidade de formar complexos com proteínas, carboidratos e alcaloides, e são classificados como taninos condensados e taninos hidrolisáveis (PAES et al., 2010; PIZZI, 2003).

Taninos hidrolisáveis são poliésteres da glicose e são classificados em função do ácido formado na sua hidrólise em taninos gálicos ou elágicos. Já os taninos condensados são constituídos por monômeros do tipo catequina, denominados flavonoides (PIZZI, 2003).

Além de sua capacidade de precipitação de proteínas para transformação de pele animal em couro, os taninos também são utilizados em outros segmentos, como na perfuração de poços, por sua propriedade de controle da viscosidade de argilas (CALEGARI et al., 2014), no tratamento de águas residuárias e de abastecimento devido a sua ação floculante (SILVA, 1999), na indústria alimentícia e farmacêutica em função de suas propriedades adstringentes e na fabricação de tintas e adesivos para colagem de madeiras (TRUGILHO et al., 1997).

Os taninos condensados são altamente reativos e facilmente extraíveis em água, e podem ser uma alternativa para a substituição de adesivos sintéticos na colagem de madeiras e produção de painéis de madeira. De acordo com Gonçalves e Lelis (2009), a crescente preocupação com o meio ambiente e cobrança de órgãos de proteção ambiental estimula a busca por novas técnicas e matérias primas alternativas para otimização dos recursos naturais.

O custo dos adesivos sintéticos utilizados para a produção de painéis de madeira é muito elevado, além da problemática existente quanto à emissão de formaldeído presente nesses adesivos, tanto na produção quanto no armazenamento e futura utilização dos painéis, o que justifica a busca de alternativas que mitiguem este problema (IWAKIRI, 2005; RUFFING et al., 2011).

Os adesivos à base de taninos vegetais são uma alternativa para essa problemática, pois podem ser utilizados na produção de elementos colados e de acordo com Roffael e Dix (1994) os painéis de madeira colados com adesivos tanino-formaldeído apresentam propriedades tecnológicas desejáveis.

No Brasil a principal espécie utilizada para extração de taninos vegetais é a acacia negra (*Acacia mearnsii*). A busca por novas espécies com potencial de extração, observando o rendimento em taninos e a qualidade do adesivo produzido é muito interessante.

A jurema-preta (*Mimosa tenuiflora* (Willd.) Poir.) é uma espécie nativa da Caatinga brasileira, pioneira e de rápido crescimento. Geralmente sua madeira é utilizada para lenha, produção de carvão vegetal e confecção de cercas. Sua casca é descartada na maioria das vezes, sendo a extração de taninos uma maneira de agregar valor e aumentar o aproveitamento dessa espécie (LIMA et al., 2014; PAES et al., 2010).

A qualidade dos taninos vegetais é influenciada por diferentes fatores, como a idade da árvore, o ambiente de crescimento, condições de pluviosidade e luminosidade, além do período de coleta das cascas (CHAVES et al., 2021). Existem diferentes trabalhos avaliando o rendimento de taninos em jurema-preta (PAES et al., 2006a; PAES et al., 2006b; LOPES et al., 2015; AZEVÊDO et al., 2017; CALEGARI et al., 2016), porém as pesquisas investigando a qualidade dos taninos e dos adesivos ainda é escassa.

Os taninos condensados podem ser utilizados para a produção de adesivos, porém, para Cui et al. (2015) é necessário que algumas de suas propriedades sejam melhoradas, tanto no processo de extração, preparo ou até mesmo com a adição de substâncias em sua composição ou modificação química, visando aumentar a sua resistência à umidade e qualidade da linha de cola.

Nesse contexto, a adição de micromateriais de celulose pode ser uma alternativa de caráter sustentável. A microfibras de celulose é produto da desintegração de fibras de celulose com diâmetro entre 25 a 100 nm (ABDUL

KHALIL et al., 2012). As microfibras de celulose possuem elevada relação resistência/peso e assim podem apresentar vantagem quando integradas a adesivos para colagem de madeira, resultando numa maior qualidade nas propriedades do adesivo.

A adição de materiais celulósicos em nano e em microescala à adesivos foi estudada por diferentes autores (VEIGEL et al., 2012; CUI et al., 2015; MAHRDT et al., 2016; AYRILMIS et al., 2016; PARK et al., 2017; FERREIRA, 2017; BOSCHETTI, 2017; DAMÁSIO et al., 2017; MESQUITA et al., 2018, 2019; SORATTO, 2019) buscando a melhoria da resistência mecânica e à umidade de diferentes adesivos. Entretanto, trabalhos que avaliem a interação das microfibras de celulose à adesivos tânicos são mais escassos, indicando uma lacuna importante nas pesquisas realizadas nesse segmento.

No contexto apresentado sobre a problemática de utilização de adesivos sintéticos, observando os trabalhos já realizados para a modificação de adesivos com adição de materiais celulósicos e o potencial agregador encontrados por outros autores, este trabalho buscou avaliar a qualidade de taninos vegetais extraídos das cascas de árvores de jurema-preta para produção de adesivos de madeira, além de estudar a influência da modificação dos adesivos por meio de adição de microfibras de celulose e de hidrólise ácida nas propriedades reológicas dos adesivos naturais produzidos.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. Origem e preparo inicial dos materiais**

#### **2.1.1. Cascas de jurema-preta**

As cascas de árvores de jurema-preta (*Mimosa tenuiflora* (Willd) Poir.) foram coletadas em uma floresta nativa, localizada no município de Jucás, Estado do Ceará (latitude 6° S e longitude 39° W, altitude de aproximadamente 250m, e clima semiárido, com precipitação anual média de 885mm).

A coleta foi realizada no início do ano de 2019 e as cascas foram acondicionadas em sacos plásticos para evitar a perda de umidade. Posteriormente, as cascas foram fragmentadas em moinho de martelo, utilizando peneira com malha de 8mm e novamente acondicionadas em sacos plásticos.

#### **2.1.2. Microfibras de celulose**

As microfibras de celulose (MFC) utilizadas como aditivos nos adesivos à base de taninos foram doadas pela empresa Klabin S/A, e, foram obtidas de fibras comerciais de celulose de eucalipto por desfibrilação mecânica. As MFC's estavam em suspensão a 4,5%.

### **2.2. Extração de taninos em autoclave**

Para extração dos taninos, as cascas foram alocadas em um tonel de aço inoxidável com água destilada, produzido para encaixe em autoclave vertical (Figura 1A), na relação 15:1 (água destilada:casca) (Figura 1B), onde permaneceram por duas horas em banho-maria em água fervente. Após esse período e resfriamento inicial, o material foi submetido ao processo de filtragem para extração apenas do licor que posteriormente foi disposto em bandejas de vidro e seco em estufa, com circulação de ar, a  $100 \pm 3$  °C por 8 horas para secagem inicial e depois a temperatura foi ajustada para  $60 \pm 3$  °C até secagem completa (Figura 1C).



**Figura 1.** Ilustração do processo de extração dos taninos



Fonte: a autora. **A** - Tonel de aço inoxidável no interior da autoclave vertical para cozimento das cascas. **B** – Água destilada + casca na relação 15:1 no interior do tonel de alumínio. **C** – Licor disposto em bandejas de vidro completamente secos em estufa.

Após a secagem em estufa, o extrato tânico foi raspado das bandejas com espátula de alumínio, triturado em grau e pistilo e posteriormente peneirado em malha de 270 *mesh*, para obtenção do extrato em pó (Figura 2).

**Figura 2.** **A** – Material seco em estufa após raspagem. **B** – Processo de trituração do extrato. **C** – Extrato tânico em pó.



Fonte: a autora.

### 2.3. Preparo da solução tânica

Para confecção dos adesivos à base de taninos, os taninos foram solubilizados em água destilada, numa solução de 50% de sólidos com base na

massa seca dos taninos, homogeneizados com bastão de vidro e permaneceram em repouso para hidratação completa por 24 horas.

### 2.3.1. Hidrólise dos taninos e adição de MFC

A hidrólise dos taninos foi realizada por meio da adição de ácido clorídrico (HCl P.A. 37%) à solução tânica aquosa. O controle da extensão da hidrólise se deu por meio do ajuste do pH da solução para 3 e o tempo de reação, fixado em 30 minutos. A adição das MFC foi realizada com base no teor de sólidos da solução e no teor de sólidos da suspensão de MFC. Foram adicionadas à solução tânica 1 e 3% de MFC.

### 2.4. Produção dos adesivos

Para a produção dos adesivos, utilizou-se a solução tânica aquosa com e sem hidrólise e com e sem a adição das MFC (Quadro 1). Essas soluções foram misturadas ao agente endurecedor formaldeído P.A. 37%, e o mesmo foi homogeneizado com bastão de vidro. Foi adicionado, a todos os tratamentos, 20% de formaldeído com base no teor de sólidos dos taninos.

**Quadro 1.** Diferentes tipos de adesivos à base de taninos

<b>T1</b>	Taninos + Formaldeído
<b>T2</b>	Taninos + MFC 1% + Formaldeído
<b>T3</b>	Taninos + MFC 3% + Formaldeído
<b>T4</b>	Taninos hidrolisados + Formaldeído
<b>T5</b>	Taninos hidrolisados + MFC 1% + Formaldeído
<b>T6</b>	Taninos hidrolisados + MFC 3% + Formaldeído

### 2.5. Caracterização físico-química dos adesivos

A solubilidade foi realizada no extrato tânico em pó. O tipo de taninos predominantes no extrato foi realizado com adição de paraformaldeído.

#### 2.5.1. Solubilidade dos taninos

A solubilidade foi determinada de acordo com a metodologia proposta por Gonçalves (2000) por meio da diluição de 5g de extrato (base seca) em 1 litro de água destilada aquecida (50°C) em que a solução foi homogeneizada e

posteriormente a mesma foi filtrada em filtro de vidro sinterizado com placa porosa nº 3 para reter o resíduo não solubilizado. Ao final o filtro foi levado a estufa a  $103^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$  e a solubilidade determinada por meio da Equação 2.

$$S(\%) = 100 \times \frac{(ME-MR)}{ME} \quad (2)$$

Em que: ME é a massa inicial do extrato; e MR a massa do resíduo.

### **2.5.2. Determinação do tipo de taninos predominante**

Para determinação do tipo de taninos, foi realizada uma análise de tempo de gelatinização com algumas modificações sugeridas por Pizzi (2021). Para isso, foram utilizados 10g de solução de taninos a 50% em que o pH foi alterado para 7,0 com uma solução de hidróxido de sódio 30% (NaOH). A solução foi alocada em um tubo de ensaio, e adicionou-se 8% de paraformaldeído à solução e com um bastão de vidro, a solução foi homogeneizada por 15 segundos.

Posteriormente, o tubo de ensaio com a solução foi mergulhado em um béquer com 500mL de água fervente e um cronômetro foi acionado. A solução permaneceu sendo agitada com o bastão de vidro até que houvesse a mudança de fase de líquida para gelatinosa e o tempo registrado.

O tempo entre 90 e 120 segundos, indica predominância de taninos do tipo profisetinidina e entre 30-35 segundos ou menos, indica predominância de procianidina. Realizou-se cinco repetições para obtenção do resultado.

### **2.6. Caracterização reológica dos adesivos**

A avaliação do pH, da viscosidade e da densidade dos adesivos foi realizada antes da adição de formaldeído às diferentes soluções. O tempo de gelatinização foi determinado com adição de 20% de formaldeído P.A. 37% em todos os tratamentos.

### **2.6.1. pH do adesivo**

O pH dos adesivos foi determinado com uso de pHmetro digital a 25°C e calibrado em soluções tampão padronizadas (4, 7 e 10). O valor obtido foi registrado após o contato de um minuto do eletrodo com o adesivo. Foram realizadas cinco repetições para cada tratamento.

### **2.6.2. Densidade do adesivo**

A densidade do adesivo foi determinada ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) por meio da razão entre a massa e o volume conhecido de um recipiente, para tanto, foram utilizados picnômetros de 25 mL preenchidos com o adesivo à temperatura ambiente (PAES, 1997). Foram realizadas cinco repetições para cada tratamento.

### **2.6.3. Viscosidade do adesivo**

A viscosidade dos adesivos foi determinada de acordo a norma D-1084 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM, 2021), por meio de viscosímetro digital (haste SPL 3 e 30 rpm) em 200 ml da solução e o resultado expresso em centipoise (cP). Foram realizadas cinco repetições para cada tratamento.

### **2.6.4. Determinação do tempo de formação de gel**

O tempo de gel de todos os tratamentos foi determinado conforme Brito (1995) em que 10 g de adesivo foi adicionado a um tubo de ensaio e posteriormente adicionada uma solução de formaldeído P.A. 37% (catalisador) na proporção de 20% sobre o teor de sólidos. A mistura homogeneizada foi alocada em banho-maria à 90°C e o tempo necessário para que ocorra a mudança de fase foi cronometrada em segundos. Foram realizadas cinco repetições para cada tratamento.

## **2.7. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (ATR – FTIR)**

Os espectros ATR-FTIR foram obtidos em um FTIR Bruker, modelo tensor 27, equipado com acessório de reflectância total atenuada, na faixa de número

de onda de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ , utilizando 32 varreduras para cada espectro. Para a leitura, não houve adição de formaldeído às amostras, logo foram gerados nos extratos não polimerizados.

## **2.8. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)**

A determinação dos parâmetros cinéticos de cura do adesivo à base de taninos de jurema-preta foi realizada para compreender o comportamento do adesivo durante a prensagem. Para isso, foi utilizado o equipamento Q100 TA Instruments em atmosfera de nitrogênio. O ensaio foi efetuado a  $25^{\circ}\text{C}$  durante 20 min, em seguida *jump* a uma taxa de  $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para temperatura de  $160^{\circ}\text{C}$  onde permaneceu por 2h a uma taxa de aproximadamente  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Para a análise, foram utilizados 5g de adesivo já com adição de formaldeído e seco em estufa.

## **2.9. Delineamento experimental**

A avaliação das propriedades reológicas dos adesivos à base de taninos de *Mimosa tenuiflora* (jurema-preta) foi realizada em delineamento inteiramente casualizado (DIC). Foram realizados os testes de normalidade (Shapiro-Wilk) e de igualdade de variâncias. Foi realizada a ANOVA e por fim, utilizou-se o teste Tukey para comparação das médias que apresentaram diferença significativa ( $p < 0,01$ ). Todos os tratamentos foram avaliados com cinco repetições para cada propriedade.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização inicial dos taninos extraídos e do adesivo

##### 3.1.1. Determinação da solubilidade e do tipo de taninos predominante

Os resultados encontrados para a solubilidade dos taninos vegetais e o tempo de gelatinização, que permite determinar o tipo de taninos predominante são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Percentual de solubilidade dos taninos vegetais e tempo de gelatinização para determinação do tipo predominante de taninos

<b>Solubilidade (%)</b>	<b>Tempo de gel (s)</b>
94,04	108,4

O resultado encontrado para o percentual de solubilidade dos taninos foi satisfatório, uma vez que o valor elevado indica que os taninos extraídos das cascas de árvores de jurema-preta podem ser dissolvidos em água com certa facilidade.

Os taninos vegetais são compostos de alta massa molecular e grau de polimerização, o que explica a sua dificuldade de solubilidade em água, no geral. De acordo com Pizzi (2003) e Ping et al. (2011), os taninos são substâncias majoritariamente hidrofóbicas, com moléculas rígidas, resultado da presença do anel heterocíclico de suas unidades flavonoides e do grande número de ligações de hidrogênio intermoleculares.

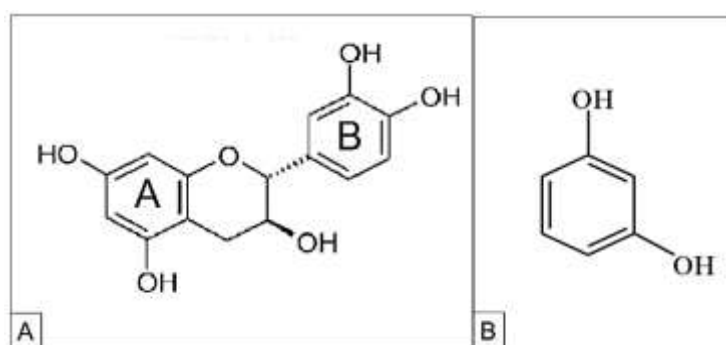
A solubilidade é uma propriedade determinante e comumente utilizada para descrever uma substância, indicar a sua polaridade e ainda pode ser uma ferramenta para determinar as aplicações para essa substância (WASTOWSKI, 2018). Para a produção de adesivos, taninos com alto percentual de solubilidade são interessantes, pois há menor possibilidade de formação de coloides e como consequência, melhor trabalhabilidade do adesivo, tanto para aplicação por espalhamento quanto por aspersão.

Corroborando com os resultados encontrados, Chaves et al. (2021) avaliaram o percentual de solubilidade de taninos vegetais de híbridos de cascas

de *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis* em ambientes contrastantes quanto à pluviosidade e encontraram médias de 94,9 e 96,6%.

Para o tipo de taninos predominante no extrato obtido, o resultado indicou que estes são proantocianidinas do tipo profisetinidina. De acordo com Aron e Kennedy (2008), esses tipos de taninos não são os mais abundantes da natureza e são aqueles que apresentam o anel A di-hidroxilado (Figura 3), assim como o resorcinol.

**Figura 3.** Ilustração da estrutura química da profisetinidina e do resorcinol



A – Unidade monomérica de profisetinidina. B – Resorcinol.

Fonte: Adaptado de Venter et al. (2012) e Behzadi et al. (2021).

Assim como no extrato de *Mimosa tenuiflora* estudado, a predominância da profisetinidina ocorre também em outras espécies, como a *Acacia mangium*, *A. mearnsii* e *A. auriculiformis*, em híbridos de acácia, em *Astronium urundeuva* e em *Stryphnodendron adstringens* (LOPES et al., 2009; BARRY et al., 2005; FOO, 1984; VENTER et al., 2012; MORAIS et al., 1999; PURBA et al., 2021).

De acordo com Pasch et al., (2001), conhecer o tipo de taninos é de extrema importância, uma vez que as diferenças de estrutura desses compostos influenciam no mecanismo de autocondensação e nas massas moleculares do poliflavonóide, sendo determinante para seu comportamento durante a aplicação nos mais diferentes usos.

A predominância das proantocianidinas do tipo profisetinidina pode ser um indicativo inicial de qualidade dos taninos da jurema-preta para o uso como adesivo de madeira, uma vez que esse tipo possui características moleculares semelhantes àsquelas presentes no resorcinol (adesivo utilizado tradicionalmente

em elementos colados para fins estruturais), indicando a sua capacidade de interação com o formaldeído, além de ser o tipo de taninos predominante em espécies utilizadas para extração comercial de taninos, como a *Acacia mearnsii*.

### 3.1.2. Propriedades reológicas do extrato tânico

Os resultados obtidos para pH, viscosidade, densidade e tempo de gelatinização das soluções tânicas a 50%, sem adição de MFC's e sem hidrólise ácida são apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Resultados obtidos para as propriedades do adesivo à base de taninos de jurema-preta

pH	Viscosidade (cP)	Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	Tempo de gel (s)
3,6	1118,9	1,26	578,8

Para a caracterização das propriedades de um extrato tânico, conhecer o pH é de extrema importância, já que essa propriedade influencia a viscosidade e o tempo de formação de gel desse material. De acordo com Almeida et al. (2010), maiores tempos de polimerização dos taninos com o agente ligante ocorrem em materiais com menores pH's.

Nos resultados obtidos, o pH da solução de taninos de jurema-preta foi ácido (3,6). Um pH mais ácido como o encontrado para essa espécie é interessante, pois na faixa em que se encontra, é menos provável que haja cura prematura do adesivo durante a utilização.

A *Mimosa tenuiflora* vêm sendo estudada para a extração de taninos, mas a maioria das pesquisas já publicadas têm foco no rendimento destes compostos e a viabilidade de extração. Resultados sobre as propriedades e qualidade dos taninos dessa espécie ainda são escassos. No trabalho realizado por Azevêdo et al. (2015), onde eram avaliadas as propriedades dos taninos de *M. tenuiflora* em diferentes épocas do ano, os autores encontraram resultados de pH próximos de 5,6. O resultado encontrado por eles foi mais alto que o obtido nesse trabalho, mas ainda de caráter ácido.

Comparando os resultados para pH encontrados com os observados na literatura para taninos de acácia negra, podemos observar que os taninos de



jurema-preta apresentam menores valores de pH. No trabalho realizado por Fernandes et al. (2003), o pH da acácia foi de 4,52. Já nos resultados de Carvalho et al. (2014) para a mesma espécie, o pH foi 6,5.

O pH do extrato pode ser influenciado por diferentes fatores, como o local de crescimento da árvore, disponibilidade de água, temperatura, idade, entre outros e apesar da divergência dos resultados encontrados com os da literatura para *Mimosa tenuiflora*, assim como as diferenças existentes na literatura para o adesivo comercial (*Acacia mearnsii*), todos estes apresentam caráter ácido.

Para a viscosidade do extrato avaliado, o resultado encontrado foi de 1118,9 cP, em média. A determinação da viscosidade é importante na caracterização do adesivo por ser um fator limitante em sua utilização. Viscosidades elevadas prejudicam a aplicabilidade, a umectação e adesão dos adesivos, enquanto viscosidades menores facilitam a pulverização (PIZZI, 2003; MACIEL et al., 1996). Extratos com viscosidades de até 1500 cP estão no limite para a utilização como adesivo (BRITO, 1995).

No trabalho realizado por Azevêdo et al. (2015), a viscosidade da *M. tenuiflora* variou de 2067 a 10000 cP em função do período do ano em que as amostras foram coletadas para a extração dos taninos.

A elevada viscosidade dos adesivos à base de taninos vegetais é ocasionada pela presença de gomas, resinas e açúcares (não taninos) de alto peso molecular presentes no extrato, e, além de prejudicar o manuseio e aplicação, a alta viscosidade também compromete a qualidade da resistência da linha de cola gerada (PIZZI, 2003; MORI et al., 2001).

Em trabalhos que estudaram adesivos à base de taninos de acácia negra (*A. mearnsii*), a viscosidade variou entre 250 a 480 cP (FERNANDES et al., 2003; GONÇALVES e LELIS, 2009; ZHANG et al., 2019), mas houveram aqueles que ultrapassaram 1500 cP (MORI et al., 1999; SOUZA et al., 2020).

A viscosidade encontrada nos extratos tânicos de jurema-preta não é elevada a ponto de impossibilitar a sua utilização como adesivo para madeiras. Existem também maneiras de modificar a viscosidade do adesivo, como a

mudança na concentração da solução tânica, aumentando ou diminuindo a proporção de sólidos, e também com a utilização de reações químicas, como a hidrólise ácida.

A densidade do extrato foi de  $1,26 \text{ g.cm}^{-3}$  e esta propriedade está relacionada com a viscosidade do material, além de ser influenciada também pela concentração da solução. Ao avaliar taninos de *A. mearsnii*, Santiago et al. (2018) encontraram densidade de  $1,33 \text{ g.cm}^{-3}$ . Os resultados de densidade indicam também a massa molecular da substância avaliada, corroborando o resultado com o alto peso molecular já esperado desse material.

Para o tempo de gel, o adesivo à base de taninos de jurema-preta apresentou um resultado elevado, 578,8 s (9,6 min). O tempo de gel é correspondente ao tempo necessário para que o adesivo inicie a polimerização e haja a mudança de fase do estado líquido para o gelatinoso.

A avaliação dessa propriedade é importante para que o tempo de prensagem dos painéis ou da madeira a ser colada seja ajustado de maneira adequada. Além disso, nos permite também conhecer o tempo de vida desse adesivo após a adição do catalisador, já que corresponde ao tempo necessário para a formação de ligações tridimensionais que tornam a estrutura do polímero rígida.

No trabalho realizado por Azevêdo et al. (2015), onde adesivos à base de taninos extraídos de cascas de *M. tenuiflora* em diferentes épocas do ano foram avaliados, o tempo de gel variou de 153 a 208 s. Para trabalhos que avaliaram o tempo de formação de gel em adesivos à base de taninos de *A. mearsnii*, os resultados encontrados variaram de 140 a 689 s (CARVALHO et al., 2014; SANTIAGO et al., 2018; SOUZA et al., 2020 e FERNANDES et al., 2003).

Como foi exposto previamente, o pH do extrato influencia o tempo de gelatinização do adesivo e como foi observado nos resultados apresentados, o caráter ácido do extrato influenciou no resultado de tempo de gel, onde o período necessário para que houvesse a cura do adesivo foi superior aos valores encontrados na literatura para a espécie estudada.

### 3.2. Caracterização dos taninos modificados

#### 3.2.1. Propriedades reológicas dos adesivos modificados

Os resultados das propriedades reológicas dos adesivos, com e sem hidrólise ácida (HCl) e com adição de diferentes percentuais de microfibras de celulose (MFC) são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Médias dos resultados obtidos para as propriedades reológicas dos adesivos com e sem modificação

Tratamento	Viscosidade (cP)		Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )		Tempo de gel (s)	
<b>T1</b>	1118,98	a	1,259	a	578,8	a
<b>T2</b>	15088,6	b	1,221	b	774	bd
<b>T3</b>	16588,4	c	1,160	c	709,8	c
<b>T4</b>	747,2	a	1,262	a	714	bcd
<b>T5</b>	14687,8	b	1,212	b	771	d
<b>T6</b>	16710,6	c	1,164	c	972,2	e

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não se diferem estatisticamente entre si (Tukey, (p < 0,01)). Em que: **T1** – Taninos sem modificação; **T2** – Taninos + 1% de MFC's; **T3** – Taninos + 3% de MFC's; **T4** – Taninos hidrolisados; **T5** – Taninos hidrolisados + 1% de MFC's; **T6** – Taninos hidrolisados + 3% de MFC's.

A modificação realizada nos extratos teve influência nos resultados para as propriedades reológicas dos adesivos. A hidrólise realizada, por meio da adição de ácido clorídrico (HCl) e a adição de microfibras de celulose (MFC) nos tratamentos de 2 a 6 modificaram as propriedades significativamente.

Para a viscosidade, a hidrólise realizada no T4, onde não houve adição de MFC's, diminuiu o valor obtido, porém não houve diferença estatística pelo teste de médias realizado para o T1, onde não houve modificação do adesivo. Já nos tratamentos onde houve adição de MFC's, mesmo àqueles que foram submetidos a hidrólise ácida, a viscosidade apresentou um grande aumento quando comparada ao extrato de jurema-preta sem nenhum tratamento.

Como foi abordado no tópico anterior, viscosidades acima de 1500 cP não são indicadas para a utilização como adesivo, principalmente para uso em aspersão, sendo necessária a modificação da viscosidade, seja por meio da

mudança na proporção de diluição, no caso dos taninos, ou ainda por meio de alterações químicas.

Os tratamentos 2 e 3, correspondem aos extratos com adição de 1 e 3% de MFC's sem hidrólise prévia do extrato. Estes tratamentos não apresentaram diferença estatística significativa dos tratamentos 5 e 6, que correspondem aos mesmos percentuais de MFC's adicionadas, mas com a hidrólise ácida realizada.

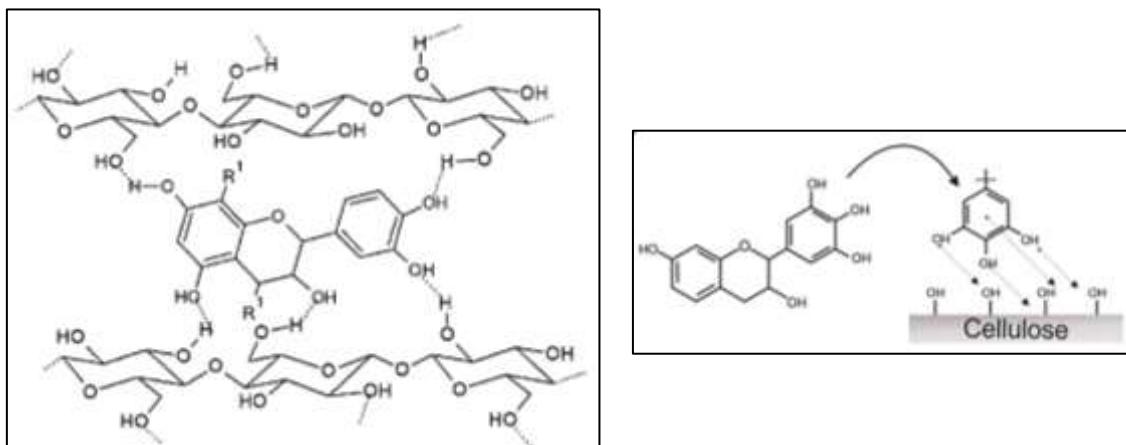
Em ambos os tratamentos com adição de MFC, houve um aumento substancial na viscosidade dos adesivos, que variaram entre 14000 e 16000 cP, indicando a dificuldade de trabalhabilidade desses adesivos, já que a sua aplicação, com tal viscosidade, é bastante afetada. Além da dificuldade de molhabilidade e penetração do adesivo no substrato, o que poderia em algumas situações, como a colagem de elementos sólidos, formar uma linha de cola fraca, com adesão insuficiente na superfície do aderente.

Para a densidade dos adesivos, os tratamentos com adição de MFC's e submetidos à hidrólise ácida apresentaram um comportamento muito semelhante aos da viscosidade, onde os tratamentos T1 e T4 não se diferiram estatisticamente e àqueles com adição das MFC's com e sem hidrólise também não apresentaram diferença estatística. Apesar do aumento de volume com a adição das MFC's às amostras avaliadas, não houve diferença estatística nos tratamentos submetidos à hidrólise quando comparados àqueles que não foram hidrolisados (T4 e T1) e nem entre àqueles em que o percentual de MFC adicionado foi o mesmo (T2 e T5; T3 e T6).

As MCF's são provenientes de moléculas de celulose reduzidas mecanicamente a escala micrométrica e possuem a tendência de formar uma rede por meio de ligações de hidrogênio com sítios ativos disponíveis (DOUGLASS et al., 2018; VINEETH et al., 2019). Em função dessa propriedade, podemos entender que as MFC's têm possibilidade de ligação com as unidades flavonóides formadoras dos taninos por meio de ligações de pontes de hidrogênio (Figura 4).

De acordo com Guo et al. (2016), ligações entre taninos e superfícies hidrofílicas podem ocorrer por meio de ligações de hidrogênio e interações quadrupolares.

**Figura 4.** Ilustração das interações entre as unidades flavonóides (unidades básicas de taninos) e a celulose



Fonte: Adaptado de MISSIO et al., 2018 e CUI et al., 2015.

Ao estudar a adição de celulose em escala nanométrica a adesivos à base de taninos vegetais, Cui et al. (2015) observaram que a viscosidade dos adesivos aumentou de 350 para 5462 cP, o que representa um aumento de mais de quinze vezes. Nos resultados obtidos nesse trabalho, podemos observar o mesmo comportamento quando comparamos o T1 com o T2 e T3, onde houve a adição de 1 e 3% de MFC's, respectivamente. Esse comportamento também é observado nos T5 e T6, onde as MFC's foram adicionadas após a hidrólise ácida.

No trabalho realizado por Missio et al. (2018), os autores adicionaram celulose em escala nanométrica aos taninos buscando gerar um filme tanino-nanocelulose, onde as propriedades antioxidantes dos taninos fossem adicionadas ao produto. Os autores obtiveram sucesso na incorporação dos taninos a nanocelulose por meio de pontes de hidrogênio, gerando um produto resistente e altamente hidrofóbico, o que indica a qualidade satisfatória das propriedades mecânicas da nanocelulose adicionada às propriedades dos taninos.

Para a propriedade de tempo de gelatinização (s), os resultados obtidos apresentaram maiores mudanças nos tratamentos avaliados. O T1,

correspondente àquele sem adição de MFC's e sem hidrólise ácida diferiu estatisticamente dos demais. Em todos os outros tratamentos em que houveram modificação, o tempo necessário para iniciar a cura dos adesivos aumentou.

O pH dos adesivos que foram submetidos à hidrólise foi ajustado para 3, e essa propriedade têm influência também sobre o tempo de gel. O tratamento T6 por exemplo foi submetido a hidrólise e a adição de 3% MFC's e apresentou maior tempo de gel.

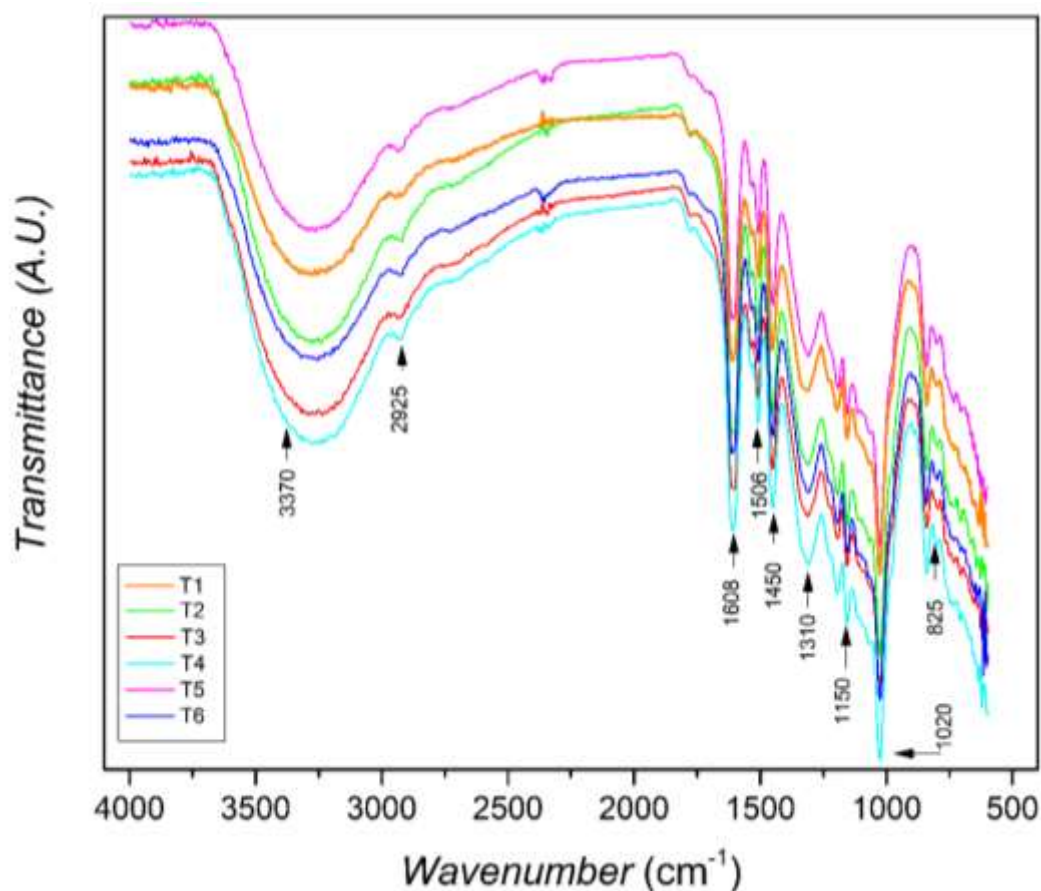
No trabalho realizado por Cui et al. (2015) onde taninos de pinus com adição de nanocelulose foram avaliados, o tempo de gel também aumentou com a adição. O aumento no tempo de gel pode indicar a diminuição da reatividade dos taninos. Isso pode ser justificado pela interação das MFC's com os sítios ativos disponíveis nos taninos, diminuindo a autocondensação e atrasando o tempo de polimerização do adesivo.

De maneira geral, a modificação dos taninos, tanto por meio da hidrólise ácida quanto pela adição de MFC's, influenciou nas propriedades reológicas dos adesivos avaliados. Para que o comportamento do adesivo possa ser observado de maneira mais completa, é necessário o teste de suas propriedades adesivas com a utilização desse produto e avaliação da qualidade de colagem em cada tratamento.

### **3.2.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (ATR – FTIR) dos adesivos**

O ATR - FTIR foi utilizado para caracterização química dos adesivos com e sem modificação. Os espectros no infravermelho para os adesivos obtidos de cascas de árvores de *M. tenuiflora* são apresentados na Figura 5, em conjunto, para que suas semelhanças sejam observadas com mais facilidade. Na Tabela 4 são apresentadas as principais bandas observadas e seus atributos espectrais.

**Figura 5.** Espectros de FTIR de adesivos à base de taninos da casca de árvores de *M. tenuiflora* com e sem modificação



Em que: **T1** – Taninos sem modificação; **T2** – Taninos + 1% de MFC's; **T3** – Taninos + 3% de MFC's; **T4** – Taninos hidrolisados; **T5** – Taninos hidrolisados + 1% de MFC's; **T6** – Taninos hidrolisados + 3% de MFC's.

**Tabela 4.** Atributos do espectro ATR – FTIR dos taninos da casca de árvores de *Mimosa tenuiflora*

Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Atributos espectrais	Referências
3370	Vibração axial de ligações OH	MALACARNE et al. (2018); LU et al. (2014); LIU et al. (2014); SORATTO (2019)
2925	Vibrações de estiramento assimétrico C-H de grupos aromáticos	MARQUES et al. (2021); RICCI et al. (2015); SAAD et al. (2014)

1608	Vibrações de dupla ligação dos núcleos benzeno, C=C	GRASEL et al. (2016); MARQUES et al. (2021); SAAD et al. (2014)
1506	Vibrações aromáticas, alongamento C=C-C	GRASEL et al. (2016); SAAD et al. (2014)
1450	Vibração das ligações C=C de anel aromático, pontes metileno -CH <sub>2</sub>	MISSIO et al. (2018); GRASEL et al. (2016); RICCI et al. (2015); KONAI et al. (2017); SORATTO (2019); SAAD et al. (2014); MARQUES et al. (2021)
1310	Ligações C-O; Ligações C-H; Alongamento simétrico para metileno	GRASEL et al. (2016); RICCI et al. (2015); MISSIO et al. (2018); MARQUES et al. (2021)
1150	Extensão C-O no anel pirano de taninos e vibrações de estiramento C-OH	MALACARNE et al. (2018); MARQUES et al. (2021)
1020	Vibrações de ligações OH;	MALACARNE et al. (2018); PEÑA et al. (2006); MISSIO et al. (2018); SAAD et al. (2014).
820	Deformação de C-H por vibrações fora do plano de anéis aromáticos	MALACARNE et al. (2018); GRASEL et al. (2016)

Nos resultados obtidos no espectro infravermelho, todos os adesivos avaliados apresentaram comportamentos semelhantes quanto às bandas observadas. A banda de absorção 3370 cm<sup>-1</sup>, foi a primeira identificada e corresponde à vibração de ligações O-H presentes nos adesivos à base de taninos, com e sem modificação por hidrólise e adição de MFC's.



A presença desse pico é justificada pela presença de OH no anel benzênico e o grupo metiol presente nos extratos tânicos. A presença desse atributo e a banda em que ele se apresenta pode ser afetada pelo método de extração dos taninos, sendo a  $3370\text{ cm}^{-1}$  comumente encontrada em taninos extraídos em água, enquanto com a utilização de outros solventes, como tolueno, etanol e etanol:tolueno, essa banda pode-se apresentar num número inferior (AJUONG e BREESE, 1998; MALACARNE et al., 2018).

De acordo com Ricci et al. (2015), nos picos encontrados nas bandas entre  $3000$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$  estão presentes estriamentos de ligações C-H. Neste trabalho, podemos observar que esse pico surgiu na banda  $2925\text{ cm}^{-1}$ . No trabalho realizado por Marques et al. (2021), os autores encontraram o pico para as ligações de hidrocarbonetos em  $2915\text{ cm}^{-1}$  ao avaliar taninos de *M. tenuiflora*.

Em espectros FTIR de taninos condensados, o alongamento de grupos alifáticos pode fornecer informações sobre a metilação na estrutura química desses compostos (RICCI et al., 2015). Este tipo de alongamento aparece no espectro como picos estreitos na região  $2970$  e  $2929\text{ cm}^{-1}$  para grupos metil e  $2920$  e  $2780\text{ cm}^{-1}$  para substituintes metileno, resultado que foi observado neste trabalho.

A região do espectro com picos entre as bandas  $1620$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$  são indicadores da presença de duplas ligações aromáticas (C=C) e são apresentações espectrais típicas para compostos que possuem tais ligações, como o fenol. De acordo com Marques et al. (2021) e Ricci et al. (2015), na região entre  $1620$  e  $1604\text{ cm}^{-1}$ , essas características espectrais são observáveis em taninos condensados. Em taninos hidrolisáveis este pico costuma se apresentar em  $1550\text{ cm}^{-1}$ .

Nos taninos de *M. tenuiflora*, com e sem modificações avaliados neste trabalho, o pico correspondente às duplas ligações dos anéis aromáticos se apresentou em  $1608\text{ cm}^{-1}$ , resultado próximo ao obtido por Marques et al. (2021) para taninos de *M. caesalpinifolia* e *M. tenuiflora*, que foram  $1607$  e  $1605\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

De acordo com Grasel et al. (2016), os picos que se apresentam entre 1540 e 1500  $\text{cm}^{-1}$  também indicam a presença de anéis aromáticos com ligações C=C-C e ao analisar taninos de acácia negra e quebracho, os autores encontraram picos em 1506 e 1516  $\text{cm}^{-1}$ , valores próximos ao encontrado nesse trabalho para *M. tenuiflora*, que foi de 1506  $\text{cm}^{-1}$ .

Em todas os tratamentos avaliados, também foi observada a presença do pico, com bastante intensidade, na banda 1450  $\text{cm}^{-1}$ . Essa região do espectro indica a presença de pontes metilênicas ( $\text{CH}_2$ ) e vibrações de alongamento dos anéis aromáticos (MISSIO et al. 2018; EASTON et al. 2009; KONAI et al. 2017). Assim como os resultados obtidos nesse trabalho, Marques et al. (2021) encontraram picos na mesma região do espectro para taninos de *M. caesalpiniiifolia* (1450  $\text{cm}^{-1}$ ); *A. indica* (1447  $\text{cm}^{-1}$ ) e *A. mangium* (1454  $\text{cm}^{-1}$ ).

A região do espectro entre as bandas 1300 e 1350  $\text{cm}^{-1}$  são indicativos da presença de diversas ligações químicas, como a vibração de ligações C-O, que pode ser atribuída a presença do pirano, típico dos anéis C das unidades flavonoides formadoras dos taninos (GRASEL et al., 2016; MARQUES et al., 2021). Além disso, a presença de picos na região do espectro de 1200 a 1100  $\text{cm}^{-1}$  está relacionado às vibrações de alongamento de ligações C-O do anel A das unidades flavonoides (KONAI et al., 2017).

Nos resultados obtidos, podemos observar a presença de picos nessas regiões, assim como no estudo realizado por Grasel et al. (2016) que observou picos nas bandas 1311 e 1159  $\text{cm}^{-1}$  para taninos de acácia negra, valores próximos aos encontrados neste trabalho para taninos de jurema-preta (1310 e 1150  $\text{cm}^{-1}$ ).

A região do espectro que corresponde as bandas 1300-1100  $\text{cm}^{-1}$ , são indicadas de maneira genérica como àquelas onde há vibrações C-O, mas podemos ainda associar as vibrações na região do espectro entre 1160 e 1100  $\text{cm}^{-1}$  como indicativo para ligações do tipo resorcinol no anel A.

Nas regiões do espectro entre 1100 e 600  $\text{cm}^{-1}$  são observadas vibrações moleculares complexas, onde há sinais de deformações aromáticas fora do

plano (C-H), sinais de alongamento de ligações C-O e de ligações O-H. O pico apresentado na região de  $1020\text{ cm}^{-1}$  de acordo com Peña et al. (2006) é correspondente a deformações dos átomos de H no anel aromático dos adesivos. Já as vibrações na banda  $820\text{ cm}^{-1}$  indicam a extensão para fora do plano de ligações C-H (MALACARNE et al., 2018; GRASEL et al., 2016).

De maneira geral, o espectro infravermelho não demonstrou grandes variações nos picos para os diferentes tratamentos avaliados. Podemos observar que a adição das MFC's e da hidrólise ácida resultou em baixos impactos no comportamento espectral das amostras, tanto na intensidade quanto nas bandas em que os picos se apresentaram.

Em todos os tratamentos, o comportamento das amostras se mantiveram em conformidade com outros trabalhos já presentes na bibliografia que também estudaram espectros de taninos vegetais.

Wang et al. (2017) ao avaliarem espectros de celulose, observaram que picos entre  $1400$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$  são referentes a vibração da banda cristalina da celulose, entretanto não foi possível observar neste estudo grandes variações nessa região, o que pode ser justificado pelas pequenas quantidades de MFC's utilizadas como aditivos nessa pesquisa.

Já no trabalho realizado por Shankar e Rhim (2016), as vibrações na região do espectro entre  $1270$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída a ao estiramento de ligações C-O-C das ligações glicosídicas presentes nas moléculas de celulose, porém a adição das MCF's no presente estudo não modificou o comportamento espectral da amostra quando comparada àquela sem aditivos.

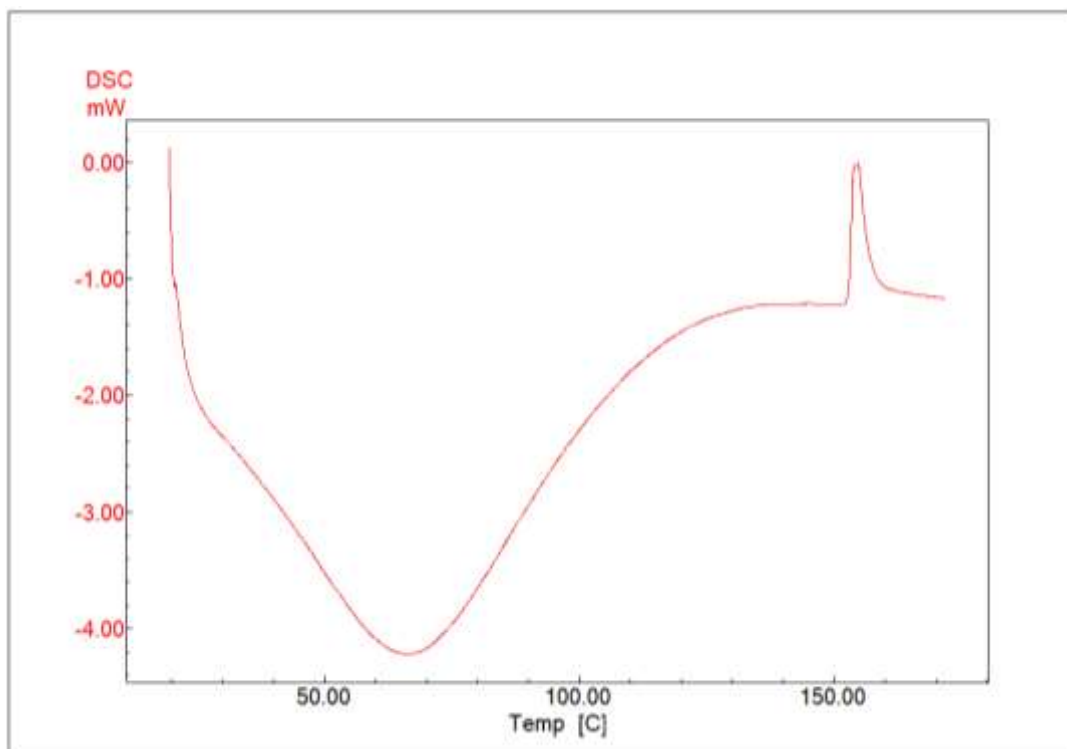
Num estudo avaliando filmes à base de celulose com adição de taninos, Missio et al. (2018) observaram que a presença de água na celulose dificultou a formação de ligações de H das moléculas de celulose com os taninos, quando o processo de junção desses dois compostos foi realizado apenas com mistura simples. De acordo com Douglass et al. (2018), a superfície da molécula de celulose, quando adicionada em solução, imediatamente formam ligações de H com água.

Apesar de na espectroscopia não ser possível observar muitas mudanças no comportamento dos adesivos à base de taninos avaliados, as interações entre a celulose e os taninos podem ocorrer. De acordo com Missio et al. (2018) não são esperadas ligações covalentes entre taninos e celulose, porém várias interações podem ocorrer, como força de Van der Waals, dipolo-dipolo de curto alcance e até mesmo ligações de H na interface tanino – celulose apesar de serem dificilmente rastreáveis.

### 3.3. Calorimetria Diferencial Exploratória

Os parâmetros cinéticos de cura do adesivo à base de taninos de jurema-preta com adição de formaldeído são apresentados na Figura 6. É possível observar que o adesivo apresentou um pico bastante acentuado de temperatura de cura a 169°C.

**Figura 6.** Termograma do adesivo à base de taninos de jurema-preta obtidos por análises em DSC



No trabalho realizado por Mori et al. (2002) o pico de cura para adesivos à base de taninos comerciais de acácia foi de 126 a 216°C. Já nos resultados

encontrados por Vital et al. (2004), o pico encontrado para adesivos à base de taninos de *Eucalyptus grandis* foi de 199°C e de *E. pellita* de 191°C.

O DSC avalia a temperatura ideal de cura do adesivo por meio do fluxo de calor na amostra. É importante conhecer os parâmetros cinéticos de cura do adesivo para que o tempo e temperatura de prensagem do mesmo seja adequado. Tempos mais curtos de prensagem devem ser adotados para adesivos que apresentam picos de entalpia em menores temperaturas.

O pico encontrado de cura para o adesivo à base de taninos vegetais se encontra dentro do intervalo obtido na literatura para adesivos tânicos de outras espécies, como nos trabalhos de Carneiro (2002) e Mori et al. (1999), que encontraram temperaturas de pico de aproximadamente 170°C para adesivos à base de taninos de eucalipto. Assim como nos resultados encontrados Fechtal e Riedl (1993) para taninos de *Acacia mollissima*, que encontraram picos em médias de temperatura de 172°C.

#### 4. CONCLUSÕES

Os taninos de jurema-preta avaliados apresentaram alto percentual de solubilidade e são predominantemente do tipo profisetinidina, propriedades indicativas de qualidade satisfatória para utilização como adesivos para madeira.

As propriedades reológicas dos adesivos avaliados foram modificadas em função dos tratamentos realizados nos taninos. A hidrólise ácida se mostrou eficiente para a modificação da viscosidade do adesivo, propriedade fundamental para garantir a aplicabilidade adequada e qualidade da linha de cola gerada.

As ligações químicas apresentadas por todos os tratamentos no espectro de infravermelho corroboraram com os resultados já existentes na literatura e os tratamentos realizados nos adesivos não modificaram os atributos dos espectros gerados.

Apesar de não haver modificações expressivas quanto às ligações observadas na espectrometria de infravermelho, as MFC's adicionadas aos adesivos modificaram suas propriedades.

Para a utilização dos adesivos de jurema-preta para colagem de madeira, é necessário que a sua capacidade de ligação e qualidade de colagem sejam avaliadas em novas pesquisas.

## 5. REFERÊNCIAS

- ABDUL KHALIL, H. P. S. et al. Bamboo fibre reinforced biocomposites: A review. **Materials & Design**, v. 42, p. 353-368, 2012.
- AJUONG, E. M. A.; BREESE, M. C. Fourier transform infrared characterization of Pai wood (*Azelia africana* Smith) extractives. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 56, p. 139-142, 1998.
- ALMEIDA, N. F. et al. Estudo da reatividade de taninos de folhas e cascas de barbatimão *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville. **Scientia Forestalis**, v. 38, n. 87, p. 401-408, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **ASTM. D 1490-01**: Standard test method for nonvolatile content of urea-formaldehyde resin solutions. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **ASTM. D1084-16**: Standard test methods for viscosity of adhesives. West Conshohocken, 2021.
- ARON, P. M., KENNEDY, J. A. Flavan-3-ols: Nature, occurrence and biological activity. **Molecular Nutrition & Food Research**, v.52, p.79-104, 2008.
- AYRILMIS, N. et al. Formaldehyde emission and VOCs from LVLs produced with three grades of urea-formaldehyde resin modified with nanocellulose. **Building and Environment**, v. 97, p. 82-87, 2016.
- AZEVÊDO, T. K. B. et al. Teor de taninos condensados presente na casca de jurema-preta (*Mimosa tenuiflora*) em função das fenofases. **Floresta e Ambiente**, v. 24, 2017, 7p.
- AZEVÊDO, T. K. B. et al. Qualidade dos taninos de jurema-preta (*Mimosa tenuiflora*) para a produção de adesivo tanino formaldeído. **Ciência Florestal**, v. 25, n. 2, p. 507-514, 2015.
- BARRY, K. M., et al. Polyphenols in *Acacia mangium* and *Acacia auriculiformis* heartwood with reference to heart rot susceptibility. **Journal of Wood Science**. v. 51, n. 6, p. 615-621, 2005.
- BEHZADI, A. et al. Synthesis and characterization of modified resorcinol formaldehyde aerogel as a novel absorbent to remove oxytetracycline and chlortetracycline antibiotics from wastewater. **Polymer Bulletin**. p. 1-33, 2021.
- BOSCHETTI, W. T. N. **Produção e caracterização de nanocristais e microcristais de celulose: aplicação em adesivos de ureia-formaldeído**. 2017. 113 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa.
- BRITO, E. O. **Produção de chapas de partículas de madeira a partir de maravalhas de *Pinus elliottii* Engelm. var. *elliottii* plantado no sul do Brasil**.

1995, 120f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1995.

CALEGARI, L. et al. Quantificação de taninos nas cascas de jurema-preta e acácia-negra. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 36, n. 85, p. 61-69, 2016.

CALEGARI, L. et al. Eficiência de extrato tânico combinado ou não com ácido bórico na proteção da madeira de *Ceiba pentandra* contra cupim xilófago. **Floresta**, v. 44, n. 1, p. 43-52, 2014.

CARNEIRO, A. C. O. **Efeito da sulfitação dos taninos de *E. grandis* e *E. pellita* para produção de chapas de flocos**. 2002. 91f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2002.

CARVALHO, A. G., LELIS, R. C. C. e NASCIMENTO, A. M. Avaliação de adesivos à base de taninos de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* e de *Acacia mearnsii* na fabricação de painéis aglomerados. **Ciência Florestal**. v. 24, n.2, p. 479-489, 2014.

CHAVES, I. L. S. et al. Taninos vegetais: Qualidade e rendimento são influenciados pelo ambiente?. *In: Sistemas integrados de produção: Pesquisa e desenvolvimento de tecnologias*. Editora Científica Digital, 2021. p. 33-52.

CUI, J. et al. Enhancement of mechanical strength of particleboard using environmentally friendly pine (*Pinus pinaster* L.) tannin adhesives with cellulose nanofibers. **Annals of forest science**, v. 72, n. 1, p. 27-32, 2015.

DAMÁSIO, R. A. P. et al. Interação de nanocristais de celulose com o adesivo ureia-formaldeído em juntas coladas de *Eucalyptus* sp. **Scientia Forestalis**, v. 45, n. 113, 2017.

DOUGLASS, E. F. et al. A review of cellulose and cellulose blends for preparation of bio-derived and conventional membranes, nanostructured thin films, and composites. **Polymer Reviews**, v. 58, n. 1, p. 102-163, 2018.

EASTON, C. D. et al. Surface and chemical characterization of PolyLA thin films fabricated using plasma polymerization. **Chemical Vapor Deposition**, v.15.n. 7-9, p. 179-185, 2009.

FECHTAL, M.; RIEDL, B. Use of Eucalyptus and Acacia molissima bark extract formaldehyde adhesives in particleboard manufacture. **Holzforschung**, v. 47, n. 4, p. 349-357, 1993.

FERNANDES, M. M. et al. Avaliação da qualidade de chapas de partículas manufaturadas com resina tanino-formaldeído. **Floresta e Ambiente**. v. 10, n. 2, p. 100-104, 2003.



FERREIRA, J. C. **Sínteses de adesivos de ureia-formaldeído com adição de lignina kraft e celulose nanocristalina**. 2017. 119 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa.

FOO, L. Y. Condensed tannins: co-occurrence of procyanidins, prodelphinidins and profisetinidins in the heartwood of *Acacia baileyana*. **Phytochemistry**, v. 23, n.12, p. 2915-2918, 1984.

GONÇALVES, C. A. **Utilização do tanino da madeira de *Mimosa Caesalpiniaefolia* Betham (sabiá) como matéria-prima alternativa na produção de adesivos**. 2000. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2000.

GONÇALVES, F. G. e LELIS, R. C. C. Propriedades de duas resinas sintéticas após adição de tanino modificado. **Floresta e Ambiente**, v.16, n.2, p. 01 - 07, 2009.

GRASEL, F. et al. Development of methodology for identification the nature of the polyphenolic extracts by FTIR associated with multivariate analysis. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 153, p. 94-101, 2016.

GUO, B. et al. Hollow structured micro/nano MoS<sub>2</sub> spheres for high electrocatalytic activity hydrogen evolution reaction. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 8, p. 5517-5525, 2016.

IWAKIRI, S. **Painéis de madeira reconstituída**. Curitiba: FUPEF, 2005, 274 p.

KONAI, N. et al. Characterization of ficus sycomorus tannin using ATR-FT MIR, MALDI-TOF MS and <sup>13</sup>C NMR methods. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 75, n.5, p. 807-815, 2017.

LIMA, C. R. et al. Potencialidade dos extratos tânicos de três espécies florestais no curtimento de peles caprinas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 11, p. 1192-1197, 2014.

LIU, Y. et al. A novel approach for the preparation of nanocrystalline cellulose by using phosphotungstic acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, p. 415–422, 2014.

LOPES, P. J. G. et al. Produtividade em casca e taninos condensados de jurema-preta. **Nativa**, v. 3, n. 2, p. 95-101, 2015.

LOPES, G. C., et al. Determinação quantitativa de taninos em três espécies de *Stryphnodendron* por cromatografia líquida de alta eficiência. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 45, n. 1, p. 135-143, 2009.

LU, Q. et al. An investigation on the characteristics of cellulose nanocrystals from *Pennisetum* sínese. **Biomass and Bioenergy**, v. 70, p. 267-272, 2014.

- MACIEL, A. S.; ANDRADE, A. M.; ALBUQUERQUE, C. E. C. Procedimentos para a extração e utilização de fenóis de alcatrão na produção de adesivos fenólicos. **Floresta e Ambiente**, v. 3, n. 1, p. 86-95, 1996.
- MALACARNE, M. et al. Botanical origin characterisation of tannins using infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 267, p. 204–209, 30 nov. 2018.
- MAHRDT, E. et al. Effect of addition of microfibrillated cellulose to urea-formaldehyde on selected adhesive characteristics and distribution in particle board. **Cellulose**, v. 23, p. 571-580, 2016.
- MARQUES, S. R. R. et al. Extraction, quantification, and FTIR characterization of bark tannins of four forest species grown in Northeast Brazil. **Revista Árvore**, v. 45, e4541, 2021 .
- MESQUITA, R. G. A. et al. Urea formaldehyde and cellulose nanocrystals adhesive: studies applied to sugarcane bagasse particleboards. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 7, p. 3040-3050, 2018.
- MESQUITA, R. G. A. et al. The effect of cellulose nanocrystals in sugarcane bagasse particleboards of pith and fibers. **Cerne**, v. 25, n. 2, p. 203-213, 2019.
- MISSIO, A. L. et al. Nanocellulose-tannin films: From trees to sustainable active packaging. **Journal of Cleaner Production**, v. 184, p. 143-151, 2018.
- MORAIS, S. A.L. et al. Studies on polyphenols and lignin of *Astronium urundeuva* wood. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 10, n. 6, p. 447-452, 1999.
- MORI, F. A. et al. Análise cinética da cura de adesivos de taninos das cascas de três espécies de *Eucalyptus* por calorimetria diferencial exploratória (DSC). **Revista Árvore**, v. 26, n.4, p. 493-497, 2002.
- MORI, F. A. et al. Estudo de taninos da casca de *Eucalyptus urophylla* S.T. Bake para produção de adesivos. **Revista Árvore**. v. 25, n. 2, p. 257 - 263, 2001.
- MORI, F.A. et al. Utilização de resinas à base de taninos das cascas de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden na produção de painéis compensados. **Revista Árvore**. v. 23, n.4, p.455-461, 1999.
- PAES, J. B. **Efeitos da purificação e do enriquecimento do creosoto vegetal em suas propriedades preservativas**. 1997. 143 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1997.
- PAES, J. B. et al. Viabilidade técnica dos taninos de quatro espécies florestais de ocorrência no semi-árido brasileiro no curtimento de peles. **Ciência Florestal**, v. 16, n. 4, p. 453-462, 2006a.

PAES J. B. et al. Avaliação do potencial tanífero de seis espécies florestais de ocorrência no semi-árido brasileiro. **Cerne**, v. 12, n. 3, p. 232-238, 2006b.

PAES, J. B. et al. Substâncias tânicas presentes em várias partes da árvore angico-vermelho (*Anadenanthera colubrina* (Vell.) Brenan. var. *cebil* (Gris.) Alts.). **Scientia Forestalis**, v. 38, n. 87, p. 441-447, 2010.

PARK, B. D. et al. Effect of microfibrillated cellulose addition on thermal properties of three grades of urea-formaldehyde resin. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 72, p. 75-79, 2017.

PASCH, H., PIZZI, A e RODE, K. MALDI-TOF mass spectrometry of polyflavonoid tannins. **Polymer**. v. 42, n. 18, p. 7531-7539, 2001.

PEÑA, C. et al. Synthesis and characterization of phenolic novolacs modified by chestnut and mimosa tannin extracts. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 4412-4419, 2006.

PING, L. et al. Condensed Tannins Extraction from Grape Pomace: Characterization and Utilization as Wood Adhesives for Wood Particleboard. **Industrial Crops and Products**, v. 34, n. 1, p. 907-914, 2011.

PIZZI, A. **How test the type of tannin**. Mensagem recebida por [izabellachaves@yahoo.com](mailto:izabellachaves@yahoo.com) em 25 nov. 2021.

PIZZI, A. Natural phenolic adhesives I: Tannin. In: PIZZI, A.; MITTAL, K. L. (Eds.). **Handbook of Adhesive Technology**. 2. ed. Madison: Marcel Dekker, 2003.

PURBA, V. et al. Phenolics content and antioxidant activity of wood extractives from three clones of Acacia hybrid (*Acacia mangium* x *Acacia auriculiformis*). **Maderas. Ciencia y tecnologia**. v. 23, n. 28, p.1-12, 2021.

RICCI, A. et al. Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in the Characterization of Tannins. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 50, n. 5, p. 407-442, 2015.

ROFFAEL, E.; DIX, B. Tannine als Bindemittel für Holzwerkstoffe. **Holz-Zentralblatt**, v. 120, n. 6, p. 90-93, 1994.

RUFFING, T. C. et al. Review of united states and international formaldehyde emission regulations for interior wood composite panels. **Wood and Fiber Science**, v. 43, n. 1, p. 21-31, 2011.

SAAD, H. et al. Characterization of Tunisian Aleppo pine tannins for a potential use in wood adhesive formulation. **Industrial Crops and Products**, v. 61, p. 517-525, 2014.

- SANTIAGO, S. B. et al. Colagem de madeira de eucalipto com adesivos naturais. **Matéria**, v. 23, n. 3, 2018, 12p.
- SHANKAR, S.; RHIM, J.-W. Preparation of nanocellulose from micro-crystalline cellulose: The effect on the performance and properties of agar-based composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 135, p. 18-26, 2016.
- SILVA, T. S. S. **Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto**. 1999. 87f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 1999.
- SORATTO, D. N. **Adição de nano e microcelulose em adesivo tanino-formaldeído para produção de painéis OSB**. 2019. 83f. Tese (Doutorado e Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 2019.
- SOUZA, J. B. et al. Plywood bonding with an adhesive based on tannins from *Acacia mangium* Wild. bark from trees grown in Northeastern Brazil. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**. v. 15, n. 4, p. 1-7, 2020.
- TRUGILHO, P. F., et al. Avaliação do conteúdo em taninos condensados de algumas espécies típicas do cerrado mineiro. **Cerne**, v.3, n.1, p.1-13, 1997.
- VEIGEL, S. et al. Particle board and oriented strand board prepared with nanocellulose-reinforced adhesive. **Journal of nanomaterials**, London, ID 158503, 8 f., 2012.
- VENTER, P. B., et al. Analysis of commercial proanthocyanidins. Part 3: The chemical composition of wattle (*Acacia mearnsii*) bark extract. **Phytochemistry**. v. 83, p. 153-167, 2012.
- VINEETH, S. K. et al. Chemical modification of nanocellulose in wood adhesive. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 9, n. 04, p. 86, 2019.
- VITAL, B. R. et al. Adesivos à base de taninos das cascas de duas espécies de eucalipto para produção de chapas de flocos. **Revista Árvore**, v. 28, n. 4, p. 571-582, 2004.
- WANG, L. F.; SHANKAR, S.; RHIM, J.-W. Properties of alginate-based films reinforced with cellulose fibers and cellulose nanowhiskers isolated from mulberry pulp. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 201-208, 2017.
- WASTOWSKI, A. **Química da Madeira**. 1 ed. Rio de Janeiro, Editora Interciência, 584 p., 2018.
- ZHANG, J, et al. Tannin-based adhesive cross-linked by furfuryl alcohol-glyoxal and epoxy resins. **International Journal of Adhesion and Adhesives**. v. 94, p. 47-52, 2019.

## CAPÍTULO II

### QUALIDADE DE ADESIVOS MODIFICADOS À BASE DE TANINOS VEGETAIS DE JUREMA-PRETA (*Mimosa tenuiflora* (Willd) Poir.)

**Resumo:** O uso de taninos vegetais na síntese de adesivos naturais em substituição de adesivos sintéticos para madeira é uma alternativa sustentável e de baixo custo. Os taninos são substâncias polifenólicas altamente reativas e têm capacidade de reação com o formaldeído. Entretanto apresenta algumas características limitantes, como alta viscosidade e formação de linha de cola com baixa resistência. Neste contexto, este trabalho buscou avaliar a qualidade de adesivos à base de taninos com modificação química e adição de microfibras de celulose com a colagem de lamelas de madeira. Para essa avaliação, realizou-se a colagem de lamelas de madeira de pinus com diferentes adesivos à base de taninos extraídos das cascas de árvores de jurema-preta. Foram avaliados adesivos sem modificação, com adição de 1 e 3% de microfibras de celulose e submetidos à hidrólise ácida com ácido clorídrico. A colagem foi realizada com gramatura de  $300\text{g.m}^{-2}$  em linha de cola dupla. As lamelas foram prensadas em prensa hidráulica com aquecimento com a  $12\text{kgf.cm}^{-2}$  e temperatura de prensagem de  $170^{\circ}\text{C}$  durante 10 minutos. Foram então acondicionadas em sala climatizada para estabilização da massa e posteriormente foram seccionadas para realização do ensaio de resistência ao cisalhamento e a avaliação do percentual de falha na madeira. Para a resistência ao cisalhamento, não houve diferença estatística entre os tratamentos avaliados, entretanto, o tratamento em que os taninos foram submetidos à hidrólise apresentou as maiores médias absolutas para a resistência. Quanto ao percentual de falha na madeira, os tratamentos também não diferiram entre si e em nenhum deles houve falha completa no adesivo. Foi possível concluir que a hidrólise ácida ao reduzir a viscosidade do adesivo por meio do rompimento das unidades formadoras do mesmo favoreceu a penetração do adesivo na madeira e produziu uma linha de cola com coesão e adesão mais resistente. O alto percentual de falha na madeira indica a qualidade satisfatória dos adesivos à base de taninos de jurema-preta para colagem de madeira e produção de painéis de madeira.

**Palavras-chave:** Taninos; Jurema-preta; Adesivos; Falha na madeira; Resistência ao cisalhamento.

## CHAPTER II

### QUALITY OF MODIFIED TANNIN-BASED ADHESIVES FROM JUREMA- PRETA (*Mimosa tenuiflora* (Willd) Poir.)

**Abstract:** The use of vegetable tannins in the synthesis of natural adhesives to replace synthetic adhesives for wood is a sustainable and low cost alternative. Tannins are highly reactive polyphenolic substances and are able to react with formaldehyde. However, they present some limiting characteristics, such as high viscosity and formation of glue lines with low resistance. In this context, this work aimed to evaluate the quality of tannin-based adhesives with chemical modification and addition of cellulose microfibers with the gluing of wood lamellae. For this evaluation, pine wood lamellas were glued with different tannin-based adhesives extracted from the bark of jurema-preta trees. We evaluated adhesives without modification, with addition of 1 and 3% of cellulose microfibers and submitted to acid hydrolysis with hydrochloric acid. Gluing was performed with a weight of 300g.m<sup>-2</sup> in a double glue line. The lamellae were pressed in a hydraulic press with heating at 12kgf.cm<sup>-2</sup> and pressing temperature of 170°C for 10 minutes. They were then stored in an acclimatized room for mass stabilization and later were sectioned to perform the shear strength test and the evaluation of the percentage of failure in the wood. For shear strength, there was no statistical difference among the treatments evaluated; however, the treatment in which the tannins were subjected to hydrolysis presented the highest absolute mean values for resistance. As for the percentage of failure in the wood, the treatments also did not differ, and in none of them there was complete failure in the adhesive. It was possible to conclude that the acid hydrolysis, by reducing the viscosity of the adhesive through the breaking of its forming units, favored the penetration of the adhesive into the wood and produced a glue line with more resistant cohesion and adhesion. The high percentage of wood failure indicates the satisfactory quality of the jurema-preta tannin-based adhesives for wood bonding and wood panel production.

**Keywords:** Tannins; Jurema-preta; Adhesives; Wood failure; Shear strength.

## 1. INTRODUÇÃO

O uso da madeira colada advém da necessidade de buscar alternativas para as limitações enfrentadas pela indústria madeireira. A colagem possibilita minimizar algumas limitações existentes, como a escassez de madeira sólida de boa qualidade, as dimensões das peças e os fatores inerentes a madeira, como anisotropia, tempo de crescimento (com o uso de espécies de reflorestamento de rápido crescimento) e a problemática ambiental atrelada ao suprimento da demanda da indústria madeireira.

No processo de colagem e produção de painéis de madeira, os adesivos largamente utilizados são sintéticos, de origem não renovável e são responsáveis por grande parte do custo final dos produtos confeccionados. O estudo de adesivos alternativos, de fontes naturais renováveis é crescente, tanto para a substituição total quanto em composição com os adesivos sintéticos na produção de madeira colada e painéis.

Entre as alternativas naturais existentes, os taninos se destacam por serem compostos fenólicos de alto peso molecular, mais reativos que o fenol e com capacidade de reagir com formaldeído mantendo-o preso na estrutura molecular. De acordo com Pizzi e Mittal (1994), após a crise do petróleo, no início da década de 1970, houve a necessidade de inserção de materiais de fontes renováveis na indústria e assim os taninos começaram a ser utilizados como matéria-prima para a produção de adesivos.

Os taninos estão presentes em todas as partes dos vegetais, porém as cascas das árvores possuem a maior concentração, chegando até 40% da massa seca da casca (PAES et al., 2006; FOEKEL, 2006). Visando o reaproveitamento de resíduos e o aumento do valor agregado das árvores, a extração de taninos vegetais se apresenta como uma alternativa econômica e sustentável.

Pizzi & Mittal (1994) relatam que o adesivo tanino-formaldeído apresenta propriedades similares ao fenol-formaldeído e é utilizado industrialmente em países, como África do Sul, Austrália, Nova Zelândia e Brasil. No Brasil a

principal espécie utilizada para a extração comercial de taninos é a *Acacia mearnsii*, porém várias espécies apresentam potencial para extração de taninos para produção de adesivos e também para a utilização em outros segmentos, como farmacêutico, alimentício, no tratamento de água e no mais tradicional, que é a produção de couro de pele animal.

A jurema-preta (*Mimosa tenuiflora* (Willd.) Poir.) é uma espécie nativa da Caatinga brasileira, pioneira e de rápido crescimento. É uma espécie largamente difundida na região Nordeste do Brasil e a extração de taninos é uma alternativa para melhor aproveitamento e valorização dessa espécie (CALEGARI et al., 2016; LIMA et al., 2014; PAES et al., 2010).

Os adesivos à base de taninos, no entanto, podem apresentar alguns fatores limitantes, como a alta reatividade com o formaldeído, gerando pré cura do adesivo, a elevada viscosidade, que pode influenciar a aplicabilidade do adesivo, além do pH que exerce influência sobre o tempo de cura e a qualidade da adesão. Todas essas características devem ser observadas e quando necessário, corrigidas para que não ocorra uma colagem de baixa qualidade.

A viscosidade do adesivo à base de taninos, o pH e o tempo de gel podem ser alterados por meio da modificação química do adesivo. Tanto submetendo o adesivo à hidrólise ácida quanto com a adição de novos compostos.

A utilização de materiais celulósicos é uma alternativa de aditivo. As microfibras de celulose são moléculas de celulose submetidas a desfibrilação mecânica para redução de suas dimensões. É um material interessante para utilização como aditivo em adesivos à base de taninos por ser um material renovável e com vários sítios de ligação disponíveis, podendo funcionar como um reforço de qualidade em função da maior proporção de celulose num menor tamanho (ATTA-OBENG et al., 2012).

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência da modificação química de adesivos à base de taninos vegetais para a colagem de madeira de pinus e observar se tal modificação realiza influência



na resistência da linha de cola ao cisalhamento e no percentual de falha na madeira.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. Origem e preparo inicial dos materiais**

#### **2.1.1. Adesivos**

Os adesivos foram produzidos com taninos vegetais extraídos das cascas de jurema-preta (*Mimosa tenuiflora*). Para a produção dos adesivos, os taninos em pó foram solubilizados em água destilada, numa solução de 50% e permaneceram em hidratação por 24 horas. Como catalisador, utilizou-se o formaldeído a 37%, numa concentração de 20% com base no teor de sólidos de taninos. Maiores detalhes podem ser observados no capítulo I.

#### **2.1.2. Microfibras de celulose**

As microfibras de celulose (MFC) utilizadas como aditivos nos adesivos à base de taninos foram doadas pela empresa Klabin S/A, e foram obtidas por meio de fibras comerciais de celulose de eucalipto por desfibrilação mecânica. As MFC's estavam em suspensão a 4,5% e foram adicionadas aos adesivos em percentuais pré-estabelecidos com base no teor de sólidos de taninos.

#### **2.1.3. Madeira**

A madeira de *Pinus sp.* utilizada para produção das lamelas para teste da qualidade dos adesivos foi adquirida em tábuas no comércio local da cidade de Jerônimo Monteiro - ES, isenta de tratamentos químicos preservativos. Do material adquirido, foram obtidos corpos de prova em diferentes posições para caracterização física do material.

### **2.2. Caracterização físico-química da madeira**

O teor de umidade e a densidade básica da madeira foram determinados conforme os procedimentos descritos na norma NBR 11941 – Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (2003).

Para a caracterização química, a madeira foi reduzida a partículas por meio de moagem no moinho de martelo com peneira de 8 mm e posterior moagem em moinho do tipo Willey. As partículas foram então classificadas em

peneira de 40 e 60 *mesh* e a fração utilizada foi aquela retida na peneira de 60 *mesh*. Foram realizadas análises de determinação do teor de extrativos totais, conforme *Technical Association of the Pulp and Paper Industry - TAPPI* (1996), teor de lignina total (GOLDSCHIMILD, 1971; GOMIDE; DEMUNER, 1986), teor de cinzas conforme a Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel - ABTCP (1977), cálculo de holocelulose e pH e capacidade tampão (ALMEIDA, 2009).

Para determinação do teor de extrativos totais, adotaram-se os procedimentos descritos pelo método T204 om-88 (TAPPI, 1996), onde 2,0 g de material, base seca, permaneceram em extrator *Soxhlet* com solução de tolueno:etanol (2:1) durante 5 horas, etanol por 4 horas e posteriormente em banho-maria a 90°C, por 1 hora. Para determinação do teor de extrativos totais em porcentagem, o material foi levado à estufa (103 ± 2 °C) após o ciclo de extração até estabilização da massa, e a diferença de massa do material antes e depois do processo correspondeu ao teor de extrativos totais.

Para determinação do teor de lignina total submeteram-se 0,3 g (base seca) de material livre de extrativos à hidrólise com ácido sulfúrico a 72% durante 60 minutos em banho-maria (30 ± 1°C), que foram posteriormente autoclavadas por 60 minutos e filtradas. A lignina insolúvel corresponde ao material precipitado retido no filtro, determinada pela razão entre a massa da amostra filtrada e a massa absolutamente seca após o processo. O líquido utilizado para lavar e filtrar a amostra, foi utilizado para determinação da lignina solúvel, por meio de análise em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 280 e 215nm. O teor de lignina total corresponde à soma da lignina solúvel e insolúvel.

Para determinação do teor de cinzas, adotou-se o que é previsto no método M-11/77 da ABTCP (1977) e foram utilizados 5,0 g (base seca) de partículas, em cadinhos de porcelana que foram alocados em mufla elétrica a 500°C durante 6 horas, e permaneceram tampados nas primeiras 3 horas e sem a tampa nas 3 horas restantes. A diferença de massa inicial e massa restante no cadinho após o processo corresponde ao teor de cinzas em porcentagem.

O teor de holocelulose (celulose+hemiceluloses) foi determinado por meio

da diferença do total de 100% dos componentes da madeira, descontando-se os componentes quantificados anteriormente, conforme a equação 1.

$$\text{Holocelulose (\%)} = 100 - (TE + TLT + TC) \quad (1)$$

Onde:

TE = teor de extrativos totais (%)

TLT = teor de lignina total (%)

TC = teor de cinzas (%)

Para determinação do pH e da capacidade tampão foram solubilizadas 5,0 g de partículas (base seca), em 150 mL de água destilada. Essas amostras foram avaliadas em dois métodos, o primeiro em que foram submetidas a refluxo por 20 minutos e o segundo à agitação em temperatura ambiente (25°C), por 24 horas. Retirou-se uma alíquota de 50 mL do extrato aquoso, que foi alocado em um copo Becker e submetido à agitação. Após calibração do pH-metro digital com soluções tampão 4, 7 e 10, o pH inicial da solução foi obtido e, posteriormente, os extratos foram titulados com solução de hidróxido de sódio - NaOH 0,001N até alcançarem o pH 7, onde determinou-se a capacidade tampão ácida em mmol L<sup>-1</sup> que em seguida foi transformada para mmolNaOH 5g<sup>-1</sup> (ALMEIDA, 2009).

### **2.3. Modificação dos adesivos, produção e colagem das juntas**

O adesivo produzido foi testado inicialmente em seu estado original, onde havia apenas taninos solubilizados em água com adição do catalisador e posteriormente em versões modificadas. Para produção dos adesivos modificados foi adotada a hidrólise dos taninos por meio de adição de ácido clorídrico (HCl) ao adesivo em temperatura ambiente.

O controle da extensão da hidrólise foi realizado por meio da fixação do pH para 3 e do tempo de reação. O ácido foi adicionado ao extrato tânico até o alcance desse pH e antes da adição do catalisador, houve um tempo de pausa para reação de 30 minutos. Além da hidrólise ácida, houve também a adição de MFC aos adesivos em percentuais diferentes (1 e 3%) com base no teor de sólidos dos adesivos. O resumo dos diferentes adesivos utilizados é apresentado

no Quadro 1 e as propriedades reológicas dos adesivos com e sem modificação são apresentadas no Quadro 2.

**Quadro 1.** Adesivos utilizados para colagem das lamelas de madeira

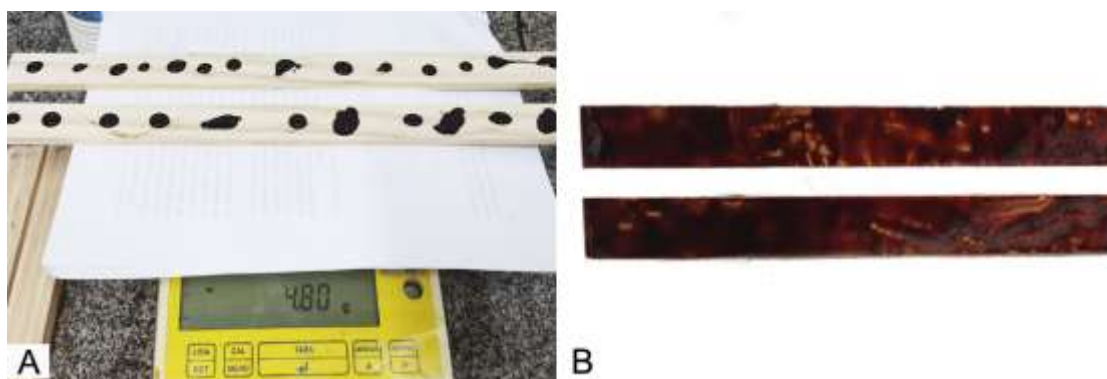
<b>Tratamento</b>	<b>Adesivo</b>
<b>1</b>	Tanino + formaldeído
<b>2</b>	Tanino + 1% MFC + formaldeído
<b>3</b>	Tanino + 3% MFC + formaldeído
<b>4</b>	Tanino hidrolisado a frio + formaldeído
<b>5</b>	Tanino hidrolisado a frio + 1% MFC + formaldeído
<b>6</b>	Tanino hidrolisado a frio + 3% MFC + formaldeído

**Quadro 2.** Propriedades reológicas dos adesivos à base de taninos

<b>Tratamento</b>	<b>Viscosidade (cP)</b>	<b>Densidade (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Tempo de gel (s)</b>	<b>pH</b>
<b>T1</b>	1118,98	1,259	578,8	3,6
<b>T2</b>	15088,6	1,221	774	3,0
<b>T3</b>	16588,4	1,160	709,8	3,0
<b>T4</b>	747,2	1,262	714	3,0
<b>T5</b>	14687,8	1,212	771	3,0
<b>T6</b>	16710,6	1,164	972,2	3,0

Para a produção das juntas coladas, a madeira de *Pinus sp.* foi seccionada em lamelas com 0,5 x 2,5 x 40 cm (E x L x C) em serra circular na marcenaria do Departamento de Ciências Florestais e da Madeira (DCFM) do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias (CCAEE) da UFES. As lamelas permaneceram em sala climatizada (65% de umidade e  $\pm 25^{\circ}\text{C}$ ) até atingirem umidade de equilíbrio. Posteriormente foram aplicados 300g.m<sup>-2</sup> de adesivo com uma espátula, em face dupla, para formação da junta colada (Figura 1).

**Figura 1.** Processo de preparação das lamelas de madeira para produção das juntas coladas



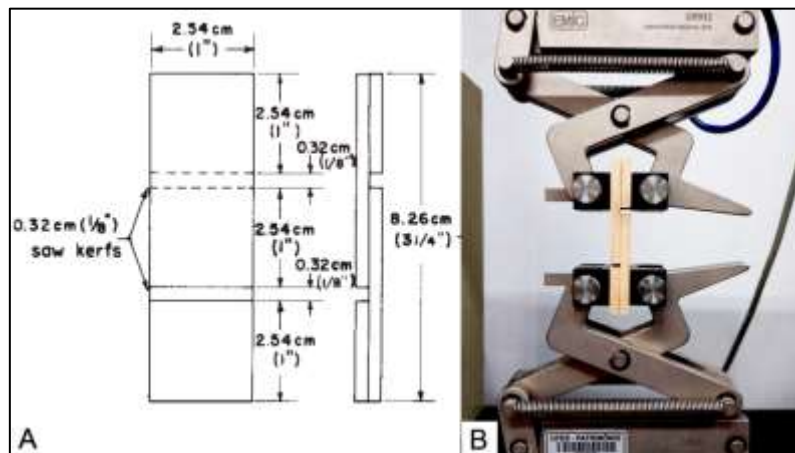
A – Pesagem do adesivo; B – Adesivo espalhado nas lamelas para produção das juntas coladas.  
Fonte: a autora.

As juntas foram prensadas em prensa hidráulica com aquecimento (Modelo SL 12 – SOLAB®) a  $12\text{kgf.cm}^{-2}$  e temperatura de prensagem de  $170^{\circ}\text{C}$  durante 10 minutos. Para garantir que a temperatura da prensa estava alcançando de maneira uniforme a linha de cola, foi utilizado um termômetro digital com termopar acoplado que foi inserido num conjunto de lâmina por meio de uma fenda no centro da junta afixada com cola PVA. Após a prensagem, as juntas foram acondicionadas em sala climatizada (temperatura de  $\pm 25^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa de 65%) até que alcançassem a umidade de equilíbrio.

#### **2.4. Caracterização das juntas coladas**

Após a climatização, as juntas coladas foram seccionadas conforme preconiza o método D – 2339 (American Society for Testing and Materials – ASTM D-2339, 2000) na marcenaria do DCFM do CCAE - UFES. Para avaliação da qualidade dos adesivos utilizados na colagem, avaliou-se a resistência ao cisalhamento, em doze corpos de prova por tratamento, em máquina universal de ensaios de capacidade de 10 kN (EMIC, modelo DL 10000) com tomada automática de dados (Figura 2).

**Figura 2.** Ilustração do corpo de prova e suas dimensões para ensaio de cisalhamento (A) e sistema de acoplamento para ensaio de cisalhamento por tração (B)



Fonte: A (ASTM, 2000); B (a autora).

Além da avaliação de resistência ao cisalhamento, os corpos de prova foram também submetidos a avaliação de percentagem de falha na madeira/linha de cola, com uso de um gabarito quadriculado (Figura 3), impresso em folha de acetato, como preconiza o método D3110 (ASTM, 1994).

**Figura 3.** Utilização de gabarito quadriculado para determinação de percentual de falha na madeira



Fonte: a autora.

## 2.5. Delineamento experimental

A avaliação da resistência ao cisalhamento e o percentual de falha na madeira em juntas coladas com adesivos à base de taninos de *Mimosa tenuiflora* (jurema-preta) foi realizada em delineamento inteiramente casualizado (DIC). Foram realizados os testes de normalidade (Shapiro-Wilk) e de igualdade de variâncias. Foram realizadas as análises de variância (ANOVA) para verificar diferença estatística entre os resultados para posteriormente ser utilizado o teste Tukey para comparação das médias em caso de diferença significativa ( $p < 0,05$ ).



### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização físico-química da madeira *Pinus sp.*

##### 3.1.1. Caracterização física

Os valores médios das propriedades avaliadas para a caracterização física da madeira utilizada para avaliação da qualidade dos adesivos são apresentados na tabela 1.

**Tabela 1.** Propriedades físicas da madeira de pinus avaliada

Teor de umidade (%)	Densidade básica (g.cm <sup>-3</sup> )
17,54	0,38

Na avaliação da qualidade de adesivos para colagem de madeira, conhecer suas propriedades é de extrema importância, já que diversas propriedades do substrato (madeira) podem exercer influência no processo de colagem. A densidade da madeira de pinus é conhecidamente mais baixa, propriedade que facilita a penetração do adesivo na produção de juntas coladas.

Os resultados encontrados com a análise da densidade básica das tábuas utilizadas corroboram com os resultados já encontrados na literatura para espécies de *Pinus sp.*, que normalmente variam entre 0,28 a 0,60 g.cm<sup>-3</sup> (MODES et al. 2021; RIOS et al. 2018; LADEIRA et al. 2018). Conhecer a densidade da madeira para colagem é importante, já que de acordo com Marra (1992), a densidade apresentada pela madeira é o inverso de sua porosidade e para que haja formação de pontos de ancoragem do adesivo no substrato, a madeira mais porosa é mais indicada.

A densidade da madeira utilizada no processo de colagem pode ser um fator limitante quanto a mobilidade do adesivo na estrutura lenhosa. Sendo assim, quanto maior a densidade, menos permeável será ao adesivo e, conseqüentemente a ligação adesiva será mais superficial e a linha de cola mais fraca (MARRA, 1992).

Quanto ao teor de umidade das tábuas, o resultado obtido corresponde a umidade inicial em que o material se encontrava. Vale ressaltar que essa

informação é importante para que o tempo de manutenção da madeira na sala de climatização seja adequado para a adequação da umidade do material.

Utilizar madeiras com excesso de umidade na colagem pode ser problemático, pois a água ocupa os espaços vazios (lúmens das células) da madeira e durante a prensagem com aquecimento, a água em estado líquido se transformará em vapor, buscando a saída do conjunto adesivo-madeira, podendo gerar delaminação da colagem ou até mesmo criar bolhas no conjunto resultando numa linha de cola fraca.

### 3.1.2. Caracterização química

As propriedades químicas do material utilizado como aderente pode influenciar no processo de colagem. A madeira é um material heterogêneo e suas propriedades físicas, químicas e anatômicas são influenciadas por diferentes fatores, como a idade, local de crescimento da árvore, tratamentos silviculturais, melhoramento genético, entre outros (TREVISAN et al., 2007).

Os resultados das propriedades químicas da madeira de pinus avaliada são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Valores médios da composição química da madeira de *Pinus sp.*

Teor de Extrativos Totais (%)	Teor de Lignina Total (%)	Teor de Cinzas (%)	Holocelulose (%)
1,32	27,8	0,82	70,06

As propriedades químicas da madeira, como o teor de extrativos, lignina, cinzas e pH podem influenciar o processo de colagem desde o tempo de cura do adesivo até a resistência da linha de cola gerada (FRIHART e HUNT, 2010). A quantidade e o tipo de extrativos, por exemplo, podem afetar a adesão na superfície da madeira, pois são os principais responsáveis pela alteração do pH da madeira e por dificultar o umedecimento do substrato pelo adesivo por meio do preenchimento dos espaços disponíveis (ALBINO et al., 2012).

Madeiras com menores teores de extrativos são mais interessantes para colagem, fornecendo uma superfície mais livre para receber o adesivo e para

que uma linha de cola adequada seja gerada. Vale ressaltar que as propriedades químicas, assim como demais propriedades da madeira, estão sobre influência de diversos fatores e os teores de extrativos, em função da espécie e outros fatores externos, podem atingir até 30% (BUFALINO et al., 2012).

O resultado encontrado para a madeira utilizada é um pouco inferior a outros resultados presentes na literatura, como no trabalho de Brito (2021) que avaliando madeira de pinus comercial para produção de painéis em composição com madeira de mogno, encontrou o teor de extrativos de 3,34%, mais que o dobro do resultado encontrado nesse trabalho (1,32%). Já no trabalho de Vivian et al. (2020), o resultado encontrado para o teor de extrativos em pinus foi 1,91%., resultado mais próximo ao encontrado neste trabalho.

Diferente do teor de extrativos, o teor de lignina mais elevado pode ser favorável para a colagem da madeira. A lignina é um aglutinante natural e é um composto desejável, pois pode favorecer a adesão (ANG et al., 2019; ARAUJO JUNIOR, 2014; KHEDARI et al., 2004). O resultado encontrado nesse trabalho para o teor de lignina total (27,8%), que corresponde à soma da lignina insolúvel com a solúvel, foi próximo aos resultados existentes na literatura para madeira de pinus, que varia de 26 a 30% (VIVIAN et al., 2015; 2020; DOS SANTOS et al., 2022).

De acordo com Balloni (2009), o teor de cinzas em madeiras de coníferas deve variar entre 0,10 e 1%. O resultado obtido se encontra no intervalo previsto (0,82%) e vale ressaltar que altos teores de cinzas na madeira destinada a colagem pode ser um fator limitante, já que é uma propriedade que exerce influência no pH da madeira prejudicando a qualidade da adesão, além de serem substâncias minerais que podem causar desgaste nas ferramentas de corte, picadores e lixadeiras utilizadas no processo de beneficiamento da madeira e no caso da produção de painéis, prejudicam também o acabamento final do produto (IWAKIRI, 2005; ALBUQUERQUE et al., 2005).

Quanto ao teor de holocelulose (70,06%) o resultado se encontra no intervalo esperado para madeiras de coníferas, que de acordo com Klock e de Andrade (2013) deve variar entre 65 e 75%. Dessa maneira, todas as

propriedades avaliadas da constituição química da madeira utilizada se encontram nos intervalos esperados e a mesma não apresenta resultados que possam comprometer a qualidade da colagem, possibilitando uma melhor observação do efeito dos adesivos na colagem.

Os resultados de pH e capacidade tampão ácida (CTA) da madeira de pinus avaliada são apresentados na Tabela 3. A determinação do pH e da CTA foi realizada em dois métodos diferentes e em ambas as avaliações a madeira apresentou resultados de pH com caráter ácido.

**Tabela 3.** Valores médios de pH e capacidade tampão ácida de madeira de *Pinus sp.*

	pH	CTA (mmol NaOH 5g <sup>-1</sup> )
Água fria	4,9	0,0121
Água quente	4,6	0,0207

Para os dois métodos utilizados para avaliação do pH e da CTA, os resultados foram semelhantes, assim como nos resultados encontrados por Poonia e Tripathi (2018) que encontraram valores de pH para madeira de *Pinus sp.* variando de 3,9 a 4,6 e Barbirato et al. (2020), que ao avaliar madeira de pinus para produção de painéis OSB, encontraram pH de 4,48.

De acordo com Albuquerque et al. (2005) o pH da madeira geralmente encontra-se entre 3 e 6, e normalmente o caráter ácido da madeira favorece a colagem com adesivos que apresentam traços também mais ácidos. Neste trabalho os adesivos apresentam caráter ácido, tanto o sem modificação química (3,6) quanto os tratamentos que foram submetidos à hidrólise ácida com ajuste de pH (3,0).

A avaliação da CTA busca avaliar a capacidade de resistência de determinado material quanto a mudança de pH. Os resultados obtidos apresentam comportamento parecido com os resultados encontrados por Gonçalves e Lelis (2012) para madeira de *Acacia mangium*, com CTA variando 0,05 a 0,104 mmol NaOH 5g<sup>-1</sup> e os resultados encontrados por Martins (2016) e

Santiago et al. (2018), que a CTA para madeira de eucalipto variou de 0,05 a 0,11 e 0,06 a 0,2 mm NaOH 5g<sup>-1</sup>, respectivamente, para água fria e quente.

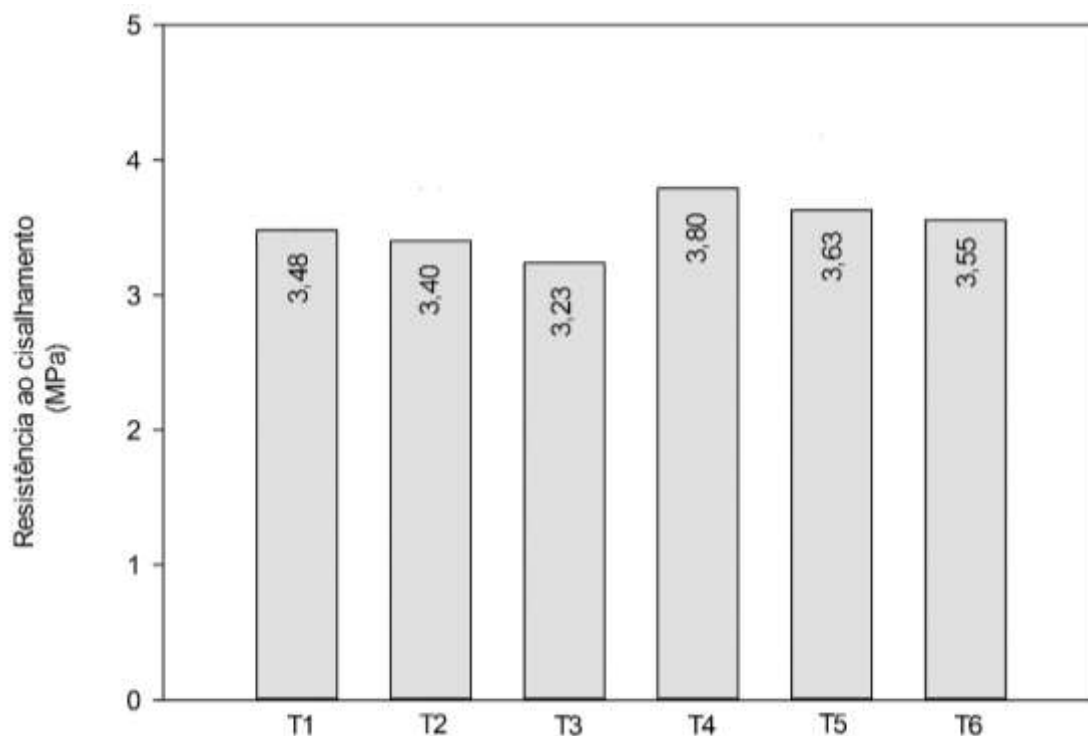
Apesar de apresentarem o mesmo padrão de comportamento que a madeira de pinus avaliada em função do método de avaliação, os resultados expostos acima são numericamente diferentes deste trabalho. Entretanto, no trabalho realizado por Brito (2021), onde madeira de pinus foi avaliada para produção de painéis em composição com a madeira de mogno, a CTA variou de 0,006 e 0,03 mmol NaOH<sup>-1</sup> para os dois métodos avaliados, resultados mais próximos aos encontrados nesse trabalho.

O pH e a CTA podem interferir no processo de colagem. A elevada acidez da madeira pode ocasionar a pré cura do adesivo, prejudicando a umectação, penetração e fluidez do adesivo, resultando numa colagem de baixa qualidade (MALONEY, 1993; IWAKIRI, 2005).

### **3.2. Ensaio de resistência ao cisalhamento e falha na madeira**

Os resultados obtidos para a avaliação de resistência ao cisalhamento não apresentaram diferença estatística significativa para o teste F ( $p > 0,05$ ). As médias de resistência para cada tratamento avaliado são apresentadas na Figura 4.

**Figura 4.** Médias dos resultados obtidos para resistência ao cisalhamento (MPa) das juntas coladas



Fonte: a autora. Em que: **T1** – Taninos sem modificação; **T2** – Taninos + 1% de MFC's; **T3** – Taninos + 3% de MFC's; **T4** – Taninos hidrolisados; **T5** – Taninos hidrolisados + 1% de MFC's; **T6** – Taninos hidrolisados + 3% de MFC's.

Apesar de não haver diferença estatística entre os tratamentos avaliados, o adesivo que foi submetido a hidrólise ácida (T4) foi aquele que apresentou a maior média de resistência ao cisalhamento. De maneira oposta, a menor média foi observada no tratamento em que não houve hidrólise ácida e houve adição de 3% de microfibras de celulose (T3). De maneira geral, nos resultados absolutos observados, os tratamentos que foram submetidos a hidrólise ácida foram os que apresentaram maiores médias absolutas de resistência. É possível observar também que o aumento no teor de MFC incorporado ao adesivo reduz a resistência.

A maior média de resistência ao cisalhamento apresentada pelo T4 pode ser justificada pela alteração da viscosidade do adesivo por meio da hidrólise ácida. O adesivo com menor viscosidade penetra de maneira mais eficiente na madeira, gerando pontos de ancoramento com mais facilidade e promovendo melhor qualidade da linha de cola.

Os resultados obtidos por Carneiro et al. (2009) ao avaliarem juntas coladas com adesivos à base de taninos de *Eucallyptus grandis* com e sem hidrólise ácida são bem próximos aos encontrados neste trabalho, onde as juntas coladas com adesivo sem hidrólise foi de 3,87 MPa e com hidrólise foi de 3,73 MPa e os tratamentos não diferiram entre si.

Avaliando diferentes adesivos na colagem de madeira de pinus, Gonçalves et al. (2016) observaram que para o adesivo à base de taninos a resistência ao cisalhamento foi de 3,69 MPa. Já Santiago et al. (2018) obteve resultados para colagem com taninos variando de 1,02 a 4,20 MPa para taninos comerciais de acácia negra.

Os resultados encontrados não diferem dos dados presentes na literatura, mas existe a dificuldade de inferir quanto a ação da presença das MFC's no processo, pois não há material disponível avaliando colagem com taninos de *M. tenuiflora*. Ainda assim, pode-se observar que a colagem de madeira com adesivos à base de taninos vegetais apresenta menor resistência ao cisalhamento que adesivos comerciais, como a ureia-formaldeído, o resorcinol, o fenol formaldeído e a melamina (GONÇALVES et al., 2016; TIENNE et al., 2011; GOULART et al., 2012; BIANCHE et al., 2017).

Quanto à utilização das MFC's como aditivo nos adesivos a avaliação da influência das mesmas não pôde ser observada de maneira eficaz por não ter havido diferença estatística significativa entre os tratamentos, entretanto, foi possível observar que com o aumento do percentual de MFC's, proporcionou decréscimo na resistência ao cisalhamento.

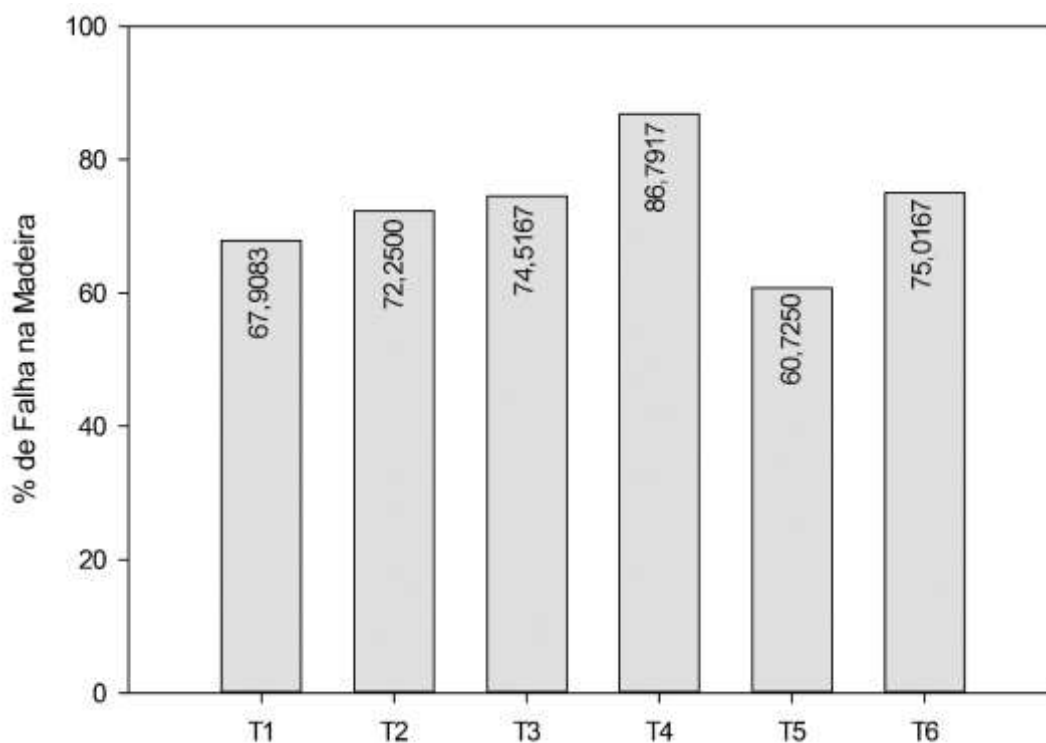
A presença de água no processo pode ser um fator limitante quanto a utilização das MFC's, dificultando a adesão, uma vez que a suspensão de MFC's utilizada foi de 4,5%. Além disso, as MFC's por possuírem muitos sítios ativos disponíveis podem realizar ligações entre si e não apenas com os taninos e a madeira.

Além da avaliação da resistência ao cisalhamento, a falha na madeira apresentada na Figura 5 é uma outra maneira de avaliar a adesão e a qualidade

da colagem por meio da determinação do percentual de falha ocorrido na madeira e na linha de cola.

Assim como na avaliação de resistência ao cisalhamento, a avaliação do percentual de falha na madeira não apresentou diferença estatística significativa entre os tratamentos ( $p > 0,05$ ). Apesar de não haver diferença estatística, foi observado que repetindo o comportamento apresentado na análise de resistência ao cisalhamento, o tratamento em que o adesivo à base de taninos de jurema-preta submetido a hidrólise (T4) apresentou os maiores percentuais de falha na madeira.

**Figura 5.** Médias dos resultados obtidos para percentual de falha na madeira em todos os tratamentos avaliados



Fonte: a autora. Em que: **T1** – Taninos sem modificação; **T2** – Taninos + 1% de MFC's; **T3** – Taninos + 3% de MFC's; **T4** – Taninos hidrolisados; **T5** – Taninos hidrolisados + 1% de MFC's; **T6** – Taninos hidrolisados + 3% de MFC's.

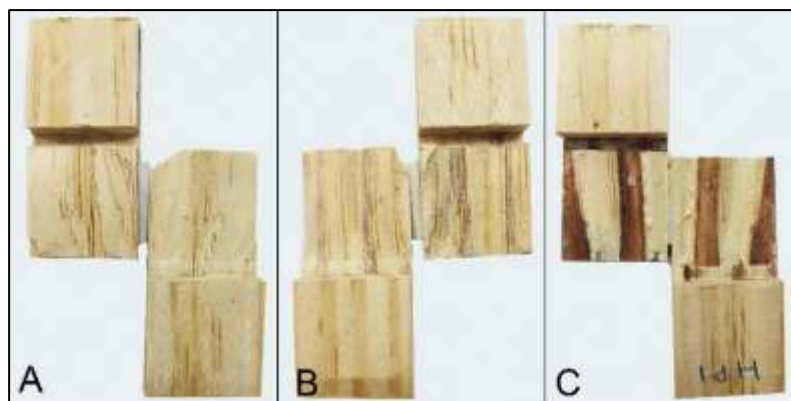
Em contrapartida, um comportamento diferente pode ser observado nos tratamentos com adição de MFC's e sem hidrólise (T2 e T3) que apresentaram aumento no percentual de falha com o aumento do percentual de MFC's. Já a adição de MFC nos tratamentos com hidrólise (T5 e T6) diminuíram o percentual de falha quando comparados ao sem adição (T4).



O rompimento das juntas coladas quando submetidas ao ensaio de resistência ao cisalhamento pode ocorrer de três maneiras diferentes: A) rompendo completamente na madeira, configurando 100% de falha na madeira; B) rompendo completamente no adesivo, configurando 0% de falha na madeira e; C) rompendo parcialmente na madeira e no adesivo, sendo necessária a avaliação do percentual de rompimento no adesivo e no aderente.

Na avaliação do percentual de falha na madeira nenhuma amostra avaliada apresentou rompimento total no adesivo. Na Figura 6 é apresentada uma ilustração dos modelos de rompimento observados.

**Figura 6.** Ilustração dos modelos de rompimento observados nas amostras avaliadas



Em que: A) 100% de falha na madeira; B) amostra com 100% de falha na madeira com penetração de adesivo visível; e C) Amostra com falha na madeira de aproximadamente 50%.  
Fonte: a autora.

Diferente dos resultados obtidos neste trabalho, Carneiro et al. (2009) avaliando taninos de casca de *Eucalyptus* com e sem hidrólise ácida encontraram resultados de percentual de falha na madeira bem menores, variando de 17,7% para àqueles tratamentos submetidos à hidrólise e 31,6% para os não hidrolisados. Já na avaliação de taninos de cascas de eucalipto realizado por Santiago et al. (2018), o comportamento foi similar aos resultados encontrados neste trabalho e o percentual de falha na madeira foi de 77,8%.

Nos estudos de Goulart et al. (2012) onde taninos de cascas de acácia de barbatimão foram avaliados, o percentual de falha na madeira que os autores encontraram foi de trabalho de 4,9 e 4,2% respectivamente. Assim como

Gonçalves et al. (2016) ao avaliar colagem a frio de taninos de casca de acacia que encontraram 6,6%.

O percentual de falha na madeira aparenta ser mais influenciado pela adição das MFC's que a resistência ao cisalhamento. As amostras avaliadas apresentam, no geral, alto percentual de falha na madeira e na maior parte dos tratamentos avaliados, o aumento da quantidade MFC's como aditivo ao adesivo favoreceu melhor adesão entre o adesivo e a madeira.

#### **4. CONCLUSÕES**

Estatisticamente, a resistência ao cisalhamento e o percentual de falha na madeira não foram influenciados pela hidrólise ácida e adição de MFC's aos adesivos utilizados.

Os tratamentos que apresentaram maiores resistência ao cisalhamento e percentual de falha na madeira foram aqueles submetidos à hidrólise ácida e sem adição de MFC's.

A menor viscosidade proporcionada pela hidrólise ácida do adesivo, possibilitou a formação de pontos de ancoramento, refletindo em maiores valores absolutos de resistência ao cisalhamento e percentagens de falha na madeira.

A modificação química dos taninos de jurema-preta e adição de microfibras de celulose indicam a possibilidade de utilização desses adesivos para colagem de elementos sólidos de madeira.

## 5. REFERÊNCIAS

ALBINO, V. C. S.; MORI, F. A.; MENDES, L. M. Influência das características anatômicas e do teor de extrativos totais da madeira de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden na qualidade da colagem. **Ciência Florestal**, v. 22, n. 4, p. 803-811, 2012.

ALBUQUERQUE, C. E. C. et al. **Adesivos e adesão**. In: IWAKIRI, S. (Ed.). Painéis de madeira reconstituída. Curitiba: FUPEF, 2005, p.13-42.

ALMEIDA, V. C. **Efeito da adição de carga e extensor nas propriedades do adesivo uréia-formaldeído e dos compensados de *Pinus elliotii* e *Schizolobium amazonicum***. 2009, 86f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D – 2339**: standard test method for strength properties of adhesives in two-ply wood construction in shear by tension loading. Philadelphia:annual book of ASTM standards: adhesives, 2000. 600 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D - 3110**: standard specification for adhesives used in nonstructural glued lumber products. Philadelphia: Annual book of ASTM Standards, v.15.06, p.184-192, 1994.

ANG, A. F. et al. Lignin - based copolymer adhesives for composite wood panels - A review. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 95, 2019. 12p.

ARAÚJO JÚNIOR, C. P. **Painéis de fibras elaborados a partir da casca do coco verde sem adição de resinas aglutinantes**. 2014. 82f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. **NBR 11941**: Madeira: determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003, 6p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL - **ABTCP - M 11/77**: Normas técnicas. São Paulo: 1977.

ATTA-OBENG, E.; VIA, B. K.; FASINA, O. Effect of microcrystalline cellulose, species, and particle size on mechanical and physical properties of particleboard. **Wood Fiber Science**, v. 44, p. 1-9, 2012.

BALLONI, C. J. V. **Caracterização física e química da madeira de *Pinus elliotii***. 2009. 41f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Industrial Madeireira), Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Itapeva, 2009.

BARBIRATO, G. H. A. et al. OSB panels with balsa wood waste and castor oil

polyurethane resin. **Waste and Biomass Valorization**, v. 11, n. 2, p. 743-751, 2020.

BIANCHE, J. J. et al. Cisalhamento na linha de cola de *Eucalyptus sp.* colado com diferentes adesivos e diferentes gramaturas. **Floresta e Ambiente**, v. 24, 2017, 9p.

BRITO, A. S. **Caracterização da madeira e da casca de árvores de *Khaya grandifoliola* C. DC. para usos múltiplos.** 2021. 91f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Espírito Santo, 2021.

BUFALINO, L. et al. Particleboards made from Australian red cedar: processing variables and evaluation of mixed species. **Journal of Tropical Forest Science**, v. 24, n. 2, p.162-172, 2012.

CARNEIRO, A. C. O. et al. Efeito da hidrólise ácida dos taninos de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden nas propriedades dos adesivos tânicos. **Revista Árvore**, v. 33, n.4, p. 733-739, 2009.

CALEGARI, L. et al. Eficiência de extrato tânico combinado ou não com ácido bórico na proteção da madeira de *Ceiba pentandra* contra cupim xilófago. **Floresta**, v. 44, n. 1, p. 43-52, 2014.

DOS SANTOS, C. A. et al. Utilização da madeira de *Pinus oocarpa* e *Coffea arabica* para a produção de painéis de partículas orientadas (OSB). **Research, Society and Development**, v. 11, n. 3, 2022. 10p.

FOELKEL, C. **Casca da árvore do eucalipto: aspectos morfológicos, fisiológicos, florestais, ecológicos e industriais, visando à produção de celulose e papel.** *Eucalyptus Online Book and Newsletter*, 2006. 109p. Disponível em: <[http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/capitulo\\_casca.pdf](http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/capitulo_casca.pdf)>. Acesso em: 05 de jul. 2022.

FRIHART, C. R.; HUNT, C. G. **Adhesives with wood materials bond: Formation and performance.** In: *Wood Handbook - Wood as an Engineering Material*. General Technical Report FPL-GTR-190. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. Chapter 10. 2010.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUSWIG, C. H. (Eds.). **Lignins**. New York: Wiley Interscience, 1971, p. 241-246.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klarson modificado. **O papel**, v. 47, n. 8, p. 36-38, 1986.

GONÇALVES, F. G. et al. Avaliação da resistência ao cisalhamento da madeira de *Pinus sp.* coladas em temperatura ambiente. **Ciência da Madeira**, v. 7, n. 1, p. 42-50, 2016.

GONÇALVES, F. G.; LELIS, R. C. C. Caracterização tecnológica da madeira de

*Acacia magium* Willd em plantio consorciado com eucalipto. **Floresta e Ambiente**, v. 19, n. 3, p. 286-295, 2012.

GOULART, S. L. et al. Resistência ao cisalhamento de painéis compensados produzidos com adesivo à base de taninos de *Stryphnodendron adstringens* (barbatimão). **Floresta e Ambiente**, v. 19, n. 3, p. 308-315, 2012.

IWAKIRI, S. **Painéis de madeira reconstituída**. Curitiba: FUPEF, 2005, 274 p.

KHEDARI, J. et al. New low-cost insulation particleboards from mixture of durian peel and coconut coir. **Building and Environment**, v. 39, n. 1, p. 59-65, 2004.

KLOCK, U.; DE ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**. 4. ed. rev. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2013, 85p.

LADEIRA, L. A. et al. Determinação das propriedades físicas da madeira de *Pinus. sp.* **Brazilian Applied Science Review**, v. 2, n. 7, p. 2244-2251, 2018.

LIMA, C. R. et al. Potencialidade dos extratos tânicos de três espécies florestais no curtimento de peles caprinas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 11, p. 1192-1197, 2014.

MALONEY, T. M. **Modern particleboard and dry-process fiberboard manufacturing**. San Francisco: Miller Freeman Inc., 1993, 689 p.

MARRA, A. A. **Technology of wood bonding: principles and practice**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 453 p.

MARTINS, R. S. F. **Caracterização de painéis aglomerados produzidos com madeira de eucalipto e resíduos lignocelulósicos agroindustriais**. 2016, 77f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal do Espírito Santo, 2016.

MODES K. S. et al. **Caracterização físico-mecânica da madeira de *Pinus glabra* Walt**. In: Madeiras nativas e plantadas do Brasil: Qualidade, pesquisas e atualidades. Editora Científica Digital, p. 177-191, 2021.

PAES, J. B. et al. Substâncias tânicas presentes em várias partes da árvore de angico vermelho (*Anadenanthera colubrina* (Vell.) Brenan. var. cebil (Gris.) Alts.). **Scientia Forestalis**, v. 38, n. 87, p. 441-447, 2010.

PAES, J. B. et al. Avaliação do potencial tanífero de seis espécies florestais de ocorrência no semiárido brasileiro. **Cerne**, v. 12, n. 3, p. 232-238, 2006.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. New York: Marcell Dekker, 1994. 680p.

POONIA, P. K.; TRIPATHI, S. Effect of microwave heating on pH and termite resistance of *Pinus roxburghii* wood. **Maderas. Ciencia y tecnologia**, v. 20, n. 3, p. 499-504, 2018.

RIOS, P. D. et al. Variação radial e longitudinal da densidade básica da madeira de *Pinus patula*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 38, p. 1-5, 2018.

SANTIAGO, S. B. et al. Colagem de madeira de eucalipto com adesivos naturais. **Matéria**, v. 23, n. 3, 2018, 12p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **T-204 om-88**: solvent extractives of wood and pulp. Atlanta: TAPPI Press, 1996.

TIENNE, D. L. C. et al. Qualidade de adesão de juntas de madeira de pinus coladas em condições simuladas de serviço interna e externa. **Floresta e Ambiente**, v. 18, n. 1, p. 16-29, 2011.

TREVISAN, H., et al. Avaliação de propriedades físicas e mecânicas da madeira de cinco espécies florestais em função da deterioração em dois ambientes. **Revista Árvore**, v. 31, n. 1, p. 93-101, 2007.

VIVIAN, M. A. et al. Potencial da madeira de *Pinus glabra* para produção de polpa celulósica. **Madera y Bosques**, v. 26, n. 3, 2021. 13p.

VIVIAN, M. A. et al. Qualidade das madeiras de *Pinus taeda* e *Pinus sylvestris* para a produção de polpa celulósica kraft. **Scientia Forestalis**, v. 48, n. 105, p. 183-191, 2015.

### CAPÍTULO III

#### **PAINÉIS DE MADEIRA COM ADESIVOS À BASE DE TANINOS VEGETAIS DE JUREMA-PRETA (*Mimosa tenuiflora* (Willd) Poir.) MODIFICADOS E UREIA-FORMALDEÍDO**

**Resumo:** O custo atrelado ao uso de resinas sintéticas na produção de painéis de madeira aglomerada somado a problemática ambiental da emissão de formaldeído impulsiona a busca de adesivos alternativos que contornem esses problemas. Os adesivos à base de taninos podem ser uma solução, já que possuem capacidade de ligação com o formaldeído e são provenientes de fontes renováveis. As limitações desses adesivos são a baixa resistência mecânica e à umidade. A modificação química dos adesivos e a adição de compostos que mitiguem estas limitações são uma alternativa. Neste contexto, este trabalho buscou avaliar a qualidade de painéis de madeira aglomerada produzidos com adesivos à base de taninos vegetais modificados quimicamente e mediante adição de microfibras de celulose além de ureia-formaldeído com adição de microfibras de celulose e com substituição de 20% por taninos. Os painéis foram produzidos com partículas de madeira de pinus em diferentes composições adesivas. Os painéis foram caracterizados física e mecanicamente (densidade, razão de compactação, absorção de água e inchamento em espessura, flexão estática (MOR e MOE), tração perpendicular, arrancamento de parafusos e dureza Janka). Realizou-se ainda a avaliação microestrutural morfológica dos painéis por meio de microscopia eletrônica por varredura e microscopia de força atômica e a avaliação do teor de emissão de formaldeído. Os painéis apresentaram densidades classificadas como média e alta. Os tratamentos com ureia-formaldeído apresentaram menores resultados para densidade que àqueles com adesivos modificados. A absorção de água e o inchamento em espessura foram reduzidos com a adição de microfibras de celulose. Para as propriedades mecânicas avaliadas, os tratamentos alcançaram os valores estabelecidos como limitantes pelas normas regulamentadoras. Para a emissão de formaldeído, os tratamentos com uso de adesivos à base de taninos e com adição de microfibras de celulose foram expressivamente menores que àqueles com ureia-formaldeído. A morfologia microestrutural dos painéis indicou que a adição das microfibras de celulose aparenta diminuir a quantidade de espaços vazios e a hidrólise aumenta a adesão entre as partículas. No geral, todas as propriedades avaliadas apresentaram resultados satisfatórios e a utilização de adesivos à base de taninos de cascas de jurema-preta modificados e com adição de microfibras de celulose são viáveis para produção de painéis de partículas.

**Palavras-chave:** Painéis aglomerados; Ureia-formaldeído; Adesivos; Taninos.



## CHAPTER III

### WOOD PANELS WITH TANNIN-BASED ADHESIVES FROM JUREMA- PRETA (*Mimosa tenuiflora* (Willd) Poir.) MODIFIED AND UREA- FORMALDEHYDE

**Abstract:** The cost associated with the use of synthetic resins in the production of particleboard panels, in addition to the environmental problem of formaldehyde emission, drives the search for alternative adhesives that circumvent these problems. Tannin-based adhesives may be a solution, since they are able to bond with formaldehyde and come from renewable sources. The limitations of these adhesives are low mechanical strength and moisture resistance. The chemical modification of the adhesives and the addition of compounds that mitigate these limitations are an alternative. In this context, this study sought to evaluate the quality of wood-based panels produced with adhesives based on vegetable tannins chemically modified and by addition of cellulose microfibers and urea-formaldehyde with addition of cellulose microfibers and with 20% replacement by tannins. The panels were produced with pine wood particles in different adhesive compositions. The panels were characterized physically and mechanically (density, compaction ratio, water absorption and swelling thickness, static bending (MOR and MOE), perpendicular traction, screw pull-out and Janka hardness). A morphological microstructural evaluation of the panels was also carried out using scanning electron microscopy and atomic force microscopy, and an evaluation of the formaldehyde emission content. The panels presented densities classified as medium and high. The treatments with urea-formaldehyde showed lower results for density than those with modified adhesives. Water absorption and swelling thickness were reduced with the addition of cellulose microfibers. For the mechanical properties evaluated, the treatments reached the values established as limiting by the regulatory standards. For formaldehyde emission, the treatments with the use of tannin-based adhesives and with the addition of cellulose microfibers were significantly lower than those with urea-formaldehyde. The microstructural morphology of the panels indicated that the addition of cellulose microfibers appears to reduce the amount of voids and hydrolysis increases the adhesion between the particles. Overall, all the properties evaluated showed satisfactory results and the use of tannin-based adhesives from jurema-preta modified and with the addition of cellulose microfibers are feasible for the production of particleboard.

**Keywords:** Particleboards; Urea formaldehyde; Adhesives; Tannins.

## 1. INTRODUÇÃO

Os painéis aglomerados surgiram no início da década de 1940, na Alemanha, em virtude da escassez de madeira de qualidade e a necessidade de reaproveitamento de resíduos industriais das serrarias (DONATI, 2010). No Brasil a produção de painéis de madeira aglomerada teve início na década de 1960, pela empresa Placas do Paraná, em Curitiba, devido à abundância de resíduos produzidos na região Sul pela indústria moveleira local (MATTOS et al. 2008).

Atualmente o Brasil é responsável por 9% da produção de painéis no mundo e ocupa a oitava posição nos países produtores, sendo a maior parte dessa produção concentrada na região Sul e Sudeste do país (Indústria Brasileira de Árvores – IBÁ, 2021).

Os painéis de madeira são uma alternativa ao uso madeira maciça, pois além da redução do custo do produto, possui a vantagem de controle da anisotropia e instabilidade dimensional da madeira maciça. Adicionalmente, suprem uma necessidade reconhecida no uso da madeira serrada e ampliam as possibilidades de uso em função do controle de suas dimensões (REMADE, 2004).

Os painéis aglomerados são produtos de partículas de materiais lignocelulósicos, geralmente madeira, combinados com resina sintética ou outro aglutinante adequado para realizar as ligações entre as partículas, sendo os componentes unidos por calor e pressão (OLIVEIRA et al., 2010).

Um fator limitante quanto a produção de painéis de madeira é o custo do adesivo utilizado e a problemática ambiental envolvida na utilização de resinas sintéticas e com elevada emissão de componentes tóxicos (formaldeído). O adesivo mais utilizado comercialmente para a produção de painéis é a ureia-formaldeído, resina que possui baixa resistência a umidade e alta emissão de formaldeído no processo de produção do painel e também em sua vida útil.

A utilização de adesivos à base de taninos vegetais é uma alternativa para minimizar essas limitações. Os taninos são substâncias fenólicas altamente

reativas e com capacidade de ligação com o formaldeído. No Brasil, os taninos utilizados comercialmente são provenientes, principalmente, da casca de *Acacia mearnsii*, entretanto várias espécies possuem potencial para extração dessa substância.

A *Mimosa tenuiflora* é uma espécie nativa da Caatinga brasileira, pioneira e de rápido crescimento. É largamente difundida na região Nordeste do Brasil e a extração de taninos é uma alternativa para melhor aproveitamento e valorização dessa espécie (CALEGARI et al., 2016; LIMA et al., 2014; PAES et al., 2010).

Os adesivos à base de taninos possuem alguns fatores limitantes, como a alta viscosidade que dificulta o processo de aplicação e penetração do adesivo na madeira, além de por vezes produzir linha de cola fraca e quebradiça, sendo necessário a utilização de aditivos ou modificação química para que estas limitações sejam contornadas.

Além da utilização de adesivos naturais, as fibras lignocelulósicas têm sido estudadas para composição de painéis de madeira, principalmente por serem materiais de menor densidade, possibilitando a densificação do produto final, pelo seu baixo custo e por serem de fontes renováveis.

As fibras de celulose são um exemplo deste tipo de material, principalmente àquelas submetidas a desintegração mecânica e reduzidas a escalas micro e nanométrica. São materiais que apresentam boas propriedades de resistência mecânica, rigidez e podem ser um aditivo físico e químico, já que possui grande disponibilidade de sítios ativos para ligação com adesivo e com as partículas de madeira (PETERSSON et al., 2007; QUINA, 2004).

O uso de materiais celulósicos em adesivos para a produção de painéis de madeira busca reforçar esses adesivos alterando as características do mesmo e buscando o ganho nas propriedades físico-mecânicas dos painéis além da redução nas emissões de formaldeído quando usado os adesivos sintéticos.

Nesse contexto, buscou-se com este trabalho avaliar painéis de madeira aglomerada produzidos com adesivos à base de taninos de jurema-preta, ureia-formaldeído e utilizando microfibras de celulose como aditivo, observando se as diferentes composições dos adesivos e a presença das microfibras de celulose influenciam na resistência e qualidade físico-mecânica dos painéis, além de avaliar o comportamento dos tratamentos quanto a emissão de formaldeído dos painéis.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Origem e preparo inicial dos materiais

Para a produção dos painéis de madeira aglomerada, foram utilizados adesivos à base de taninos vegetais, numa solução de 50%, extraídos das cascas de jurema-preta (*Mimosa tenuiflora* (Willd) Poir.) coletadas em floresta nativa no município de Jucás – CE. Além dos adesivos à base taninos vegetais, foi utilizado o adesivo ureia-formaldeído comercial puro e em composição com taninos vegetais modificados por meio de hidrólise ácida e com adição de microfibras de celulose (MFC's).

Os adesivos utilizados são apresentados no Quadro 1 e as propriedades reológicas dos adesivos são apresentadas no Quadro 2.

**Quadro 1.** Resumo dos tratamentos utilizados para produção dos painéis de madeira aglomerada

Tratamento	Composição do adesivo
T1	Ureia-formaldeído
T2	Ureia-formaldeído + MFC 1%
T3	Tanino-formaldeído + hidrólise
T4	Tanino-formaldeído + hidrólise + MFC 1%
T5	Tanino-formaldeído + MFC 1%
T6	Ureia-formaldeído + 20 % de tanino + MFC 1%
T7	Ureia-formaldeído + 20 % de tanino hidrolisado + MFC 1%

Os adesivos à base de taninos foram hidrolisados com adição de ácido clorídrico – solução de 50% de taninos. A extensão da hidrólise foi controlada por meio do ajuste do pH dos adesivos para 3 e o tempo de reação de 30 min. O catalisador utilizado para os adesivos tânicos foi o formaldeído, adicionado em 20% com base no teor de sólidos. Para o adesivo ureia-formaldeído, o catalisador utilizado foi o sulfato de amônia (24%) em 2% com base no teor de sólidos do adesivo.

As MFC's utilizadas como aditivos nos adesivos foram doadas pela empresa Klabin S/A, e foram obtidas por meio de fibras comerciais de celulose de eucalipto por desfibrilação mecânica. As MFC's estavam numa suspensão de

4,5% e foram adicionadas ao processo com base no teor de sólidos dos adesivos.

**Quadro 2.** Propriedades reológicas dos adesivos utilizados para a produção dos painéis aglomerados

<b>Propriedade</b>	<b>Taninos – 50%</b>	<b>Ureia-formaldeído</b>
<b>Viscosidade (cP)</b>	1118,98	428,65
<b>pH</b>	3,6	7,9
<b>Tempo de gel (seg.)</b>	578,8	87,6
<b>Densidade (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	1,259	1,285

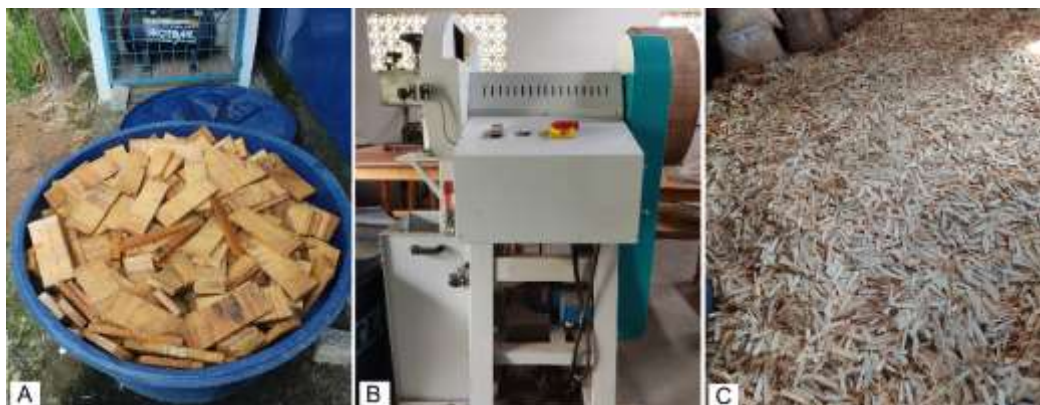
A madeira utilizada para a produção dos painéis foi obtida a partir de tábuas de *Pinus sp.* livre de substâncias preservativas adquiridas no comércio local da cidade de Jerônimo Monteiro – ES. As propriedades físico-químicas da madeira são apresentadas no Quadro 3.

**Quadro 3.** Propriedades físico-químicas da madeira utilizada para a produção dos painéis de madeira aglomerada

<b>Densidade (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Teor de extrativos totais (%)</b>	<b>Teor de lignina total (%)</b>	<b>Teor de cinzas (%)</b>	<b>Holocelulose (%)</b>
0,38	1,32	27,8	0,32	70,06

Para produção das partículas, as tábuas foram seccionadas transversalmente em serra circular em blocos de 2,5 x 8 x 25 cm e posteriormente submersas em água até saturação completa para facilitar o processo de geração de partículas (Figura 1 – A). Após saturação, os blocos foram seccionados em gerador de partículas com espessura de 1,5 a 2,5 mm (Figura 1 – B), com secagem ao ar até aproximadamente 15% (Figura 1 – C) e posteriormente moídas em moinho de martelo com peneira de 9 mm. As partículas foram então classificadas em peneira vibratória de 4 e 2 mm, sendo utilizadas àquelas que ficaram retidas em 2mm. Por fim as partículas foram secas em estufa com circulação de ar a 70°C até alcançar a umidade de 5%.

**Figura 1.** Preparação inicial da madeira de Pinus sp. para obtenção das partículas de madeira



Em que: A – Saturação dos blocos obtidos das tábuas de pinus para produção das partículas; B – Gerador de partículas utilizados para secção dos blocos de madeira; e C – Partículas secando ao ar para posterior moagem. Fonte: a autora.

## 2.2. Produção dos painéis aglomerados

Para cada tratamento com utilização das diferentes composições de adesivo, foram produzidos três painéis de madeira aglomerada. Na confecção dos painéis, foi utilizada a proporção de 12:100 (adesivo:partículas). Após determinação da densidade inicial de  $0,70 \text{ g.cm}^{-3}$ , as partículas foram pesadas para alcançar a densidade programada considerando as dimensões da caixa formadora ( $42,5 \times 42,5 \text{ cm}$ ) e a espessura dos painéis (1,2 cm) e posteriormente os adesivos foram pesados em função do tratamento utilizado obedecendo a proporção inicial.

Os adesivos foram aplicados às partículas por meio de aspersão com uma pistola pneumática acoplada a um tambor giratório (encoladeira). A aplicação do adesivo foi feita de maneira homogênea nas partículas para posterior formação do colchão de partículas manualmente na caixa formadora (Figura 2).

**Figura 2.** Processo de aplicação dos adesivos e formação do colchão de partículas



Em que A – Tambor giratório utilizado para homogeneização dos adesivos nas partículas; e B – acomodação das partículas na caixa formadora para pré-prensagem do painel (ao centro, medidor de umidade digital para acompanhamento durante o processo). Fonte: a autora.

As partículas já com os adesivos foram então acomodadas manualmente na caixa formadora, que compreende um caixote de madeira sem fundo com tampa introduzível nas dimensões internas da caixa, sobre uma chapa de alumínio. Após distribuição homogênea das partículas na caixa, foi realizada uma pré-prensagem com a tampa introduzível aplicando-se uma força sobre a tampa para remoção do excesso de ar e acomodação das partículas para posterior prensagem.

Após a pré-prensagem, o colchão de partículas foi limitado lateralmente com duas barras metálicas na espessura pré-determinada para os painéis. Por fim, foi adicionado uma segunda chapa de alumínio sobre o colchão de partículas e esse foi encaminhado para a prensagem em prensa hidráulica com aquecimento (SOLAB®, modelo SL 12) com parâmetros de prensagem apresentados no Quadro 4. Posteriormente os painéis foram acondicionados em sala climatizada ( $25 \pm 3$  °C de temperatura e  $65 \pm 3\%$  de umidade) até estabilização da massa.

**Quadro 4.** Condições de prensagem dos painéis de madeira aglomerada

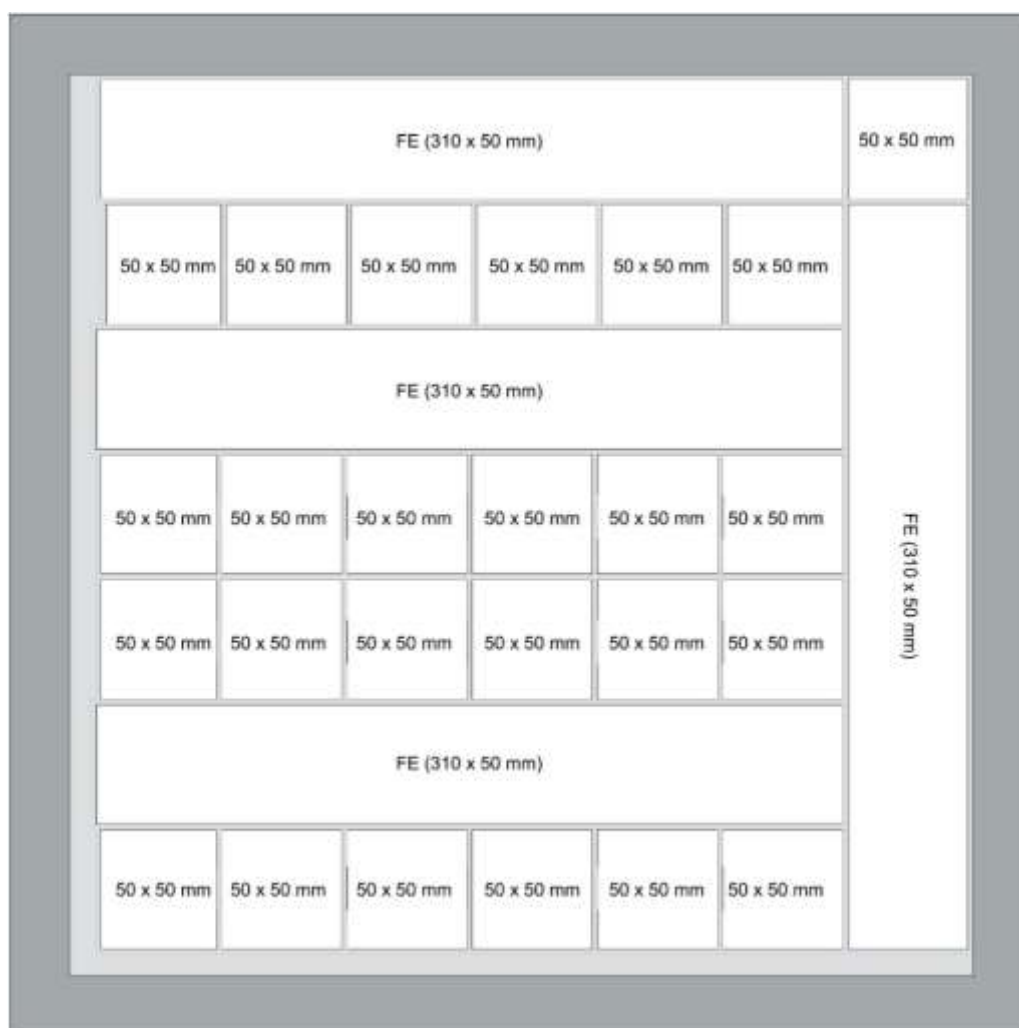
<b>Tempo de prensagem</b>	10 minutos
<b>Temperatura</b>	170 °C
<b>Pressão</b>	40 kgf.cm <sup>-2</sup>



### 2.3. Avaliação das propriedades físico-mecânicas dos painéis de madeira aglomerada

Para a avaliação das propriedades físico-mecânicas, os painéis de madeira aglomerada foram seccionados de acordo com o diagrama apresentado na Figura 3 de acordo com a determinação da NBR – 14810-2 (Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, 2018). Os corpos de prova permaneceram em sala climatizada  $25 \pm 3$  °C de temperatura e  $65 \pm 3\%$  de umidade) até estabilização da massa para a realização dos ensaios. De cada painel foram retirados 4 corpos de prova, resultando em 12 corpos de prova por tratamento para cada ensaio realizado.

**Figura 3.** Diagrama de corte para os painéis de madeira aglomerada



Em que: FE – corpo de prova para avaliação da flexão estática (MOR e MOE) (310x50mm); demais corpos de prova para determinação de todas as outras propriedades (50x50mm).  
Fonte: a autora.

Foram realizados os ensaios para avaliação da densidade aparente dos painéis, absorção de água e inchamento em espessura, flexão estática para determinação do módulo de elasticidade e de ruptura (MOE e MOR), tração perpendicular (ligação interna), resistência ao arrancamento de parafusos (topo e face) e dureza Janka.

Para determinação da densidade aparente dos painéis foram utilizados 12 corpos de prova para cada tratamento com 50x50 mm (largura x comprimento). Os corpos de prova foram medidos em cinco pontos diferentes em sua espessura com um micrômetro digital. A massa de cada corpo de prova foi obtida em balança digital para cálculo da densidade aparente conforme a NBR 14810 – 3 (ABNT, 2018).

Além da densidade aparente determinada pelo método previsto na NBR 14810 – (ABNT,2018), realizou-se também o perfil de densidade dos painéis por densitometria de raios-X (GreCon, DAX 6000), em uma operação de escaneamento contínuo ao longo da espessura de cada amostra dos painéis de partículas, com leitura a cada 20 µm.

A determinação da absorção de água e do inchamento em espessura foi realizada em 2 e em 24 h de imersão. Para isso, foram utilizados 12 corpos de prova para cada tratamento com 50x50 mm (largura x comprimento). Conforme é previsto na NBR 14810 – 3 (ABNT, 2018), os corpos de prova foram mensurados com micrômetro digital num ponto central da amostra. Foram obtidas também as massas de cada amostra avaliada.

A absorção de água em 2hs e em 24hs foram calculadas por meio da Equação 1 e o inchamento em espessura com a Equação 2.

$$AA (\%) = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100 \quad (1)$$

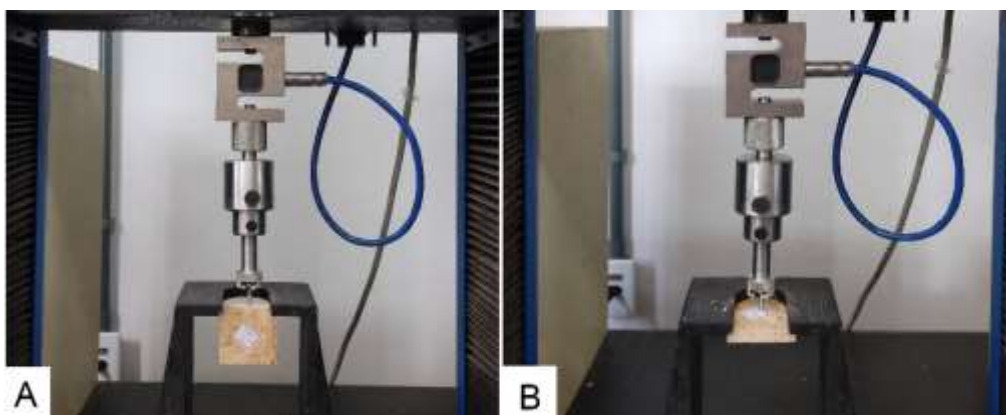
Onde: AA – absorção de água (%); M<sub>f</sub> – Massa final (g); M<sub>i</sub> – Massa inicial (g).

$$IE (\%) = \frac{E_f - E_i}{E_i} \times 100 \quad (2)$$

Onde: IE – Inchamento em espessura (%);  $E_f$  – Espessura final (g);  $E_i$  – Espessura inicial (g).

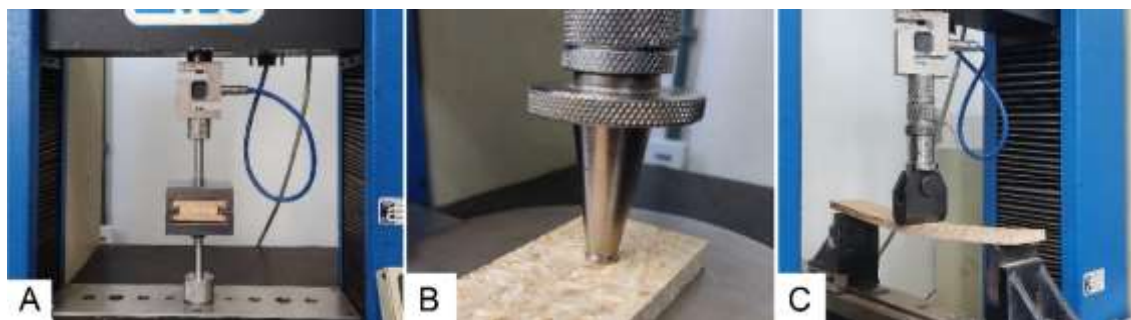
Para avaliação das propriedades mecânicas dos painéis, os testes foram realizados em máquina universal de ensaios com capacidade de 10 kN (EMIC, modelo DL 10000) com tomada automática de dados (Figura 4 e 5). Os corpos de prova para arrancamento de parafusos (topo e face), tração perpendicular (ligação interna), e dureza Janka foram de 50x50mm (comprimento x largura). Os corpos de prova para flexão estática foram 310x50mm, conforme estabelecido na NBR 14810 – 3 (ABNT, 2018). Os corpos de prova para avaliação da tração perpendicular foram afixados em peças de madeira com adesivo PVA (acetato de polivinila).

**Figura 4.** Ensaios para avaliação de resistência dos painéis de madeira ao arrancamento de parafusos



Em que A – arrancamento de parafusos no topo do painel; e B – arrancamento de parafusos na face do painel. Fonte: a autora.

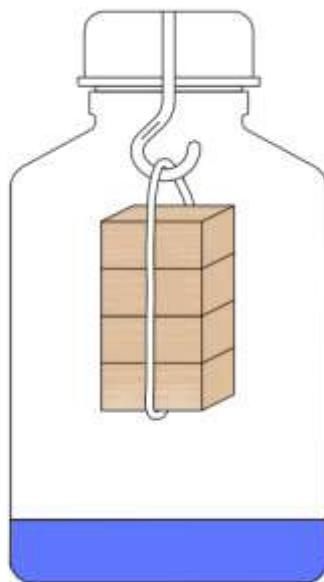
**Figura 5.** Ensaios para caracterização mecânica dos painéis de madeira



Em que A – ensaio de tração perpendicular; B – ensaio de dureza Janka; e C – ensaio de flexão estática para determinação do MOR e MOE. Fonte: a autora.

Além das propriedades físico-mecânicas dos painéis, realizou-se também a determinação do teor de emissão de formaldeído pelos painéis por meio do método frasco, onde as amostras de painéis de partículas (20 g) são suspensas em um frasco contendo 50 mL de água destilada e são mantidas no recipiente fechado durante 3 h a  $40 \pm 1^\circ\text{C}$  (Figura 6). A distância entre a face inferior das amostras e a superior da água é de aproximadamente 40 mm. O teor de formaldeído absorvido pela água é posteriormente determinado fotometricamente pelo método da acetilacetona e o resultado expresso em mg de formaldeído por kg de painel aglomerado (EN 717 – 3, 1996).

**Figura 6.** Ilustração do conjunto utilizado para determinação da emissão de formaldeído pelo método do frasco



Fonte: Adaptado de EN 717 – 3 (1996) e SANTOS (2014).

## **2.4. Avaliação microestrutural dos painéis de madeira aglomerada**

### **2.4.1. Microscopia Eletrônica por Varredura**

Para avaliação do aspecto morfológico da superfície dos painéis de madeira aglomerada, foram realizadas imagens em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV ®JEOL, JSM 6610LV) com sistema de análise por espectroscopia de energia dispersivo (®EDS – Bruker, XFlash Detector 6|10) acoplado. Para as imagens, foram utilizados corpos de prova de 10x10mm (comprimento x largura) para cada tratamento.

### **2.4.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)**

Para avaliação da topografia da superfície dos painéis de madeira as imagens microscópicas foram obtidas do centro da face dos painéis de cada tratamento. A análise AFM foi realizada usando um microscópio confocal Alpha 300R (WITec, Wissenschaftliche Instrumente und Technologie GmbH, Ulm, Alemanha).

Para as análises de AFM, as imagens topográficas foram realizadas nas regiões selecionadas pelo uso da luz do microscópio (acoplado ao equipamento Witec). Para as medidas de Força Atômica foi utilizado cantilever de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , constante nominal 42N/m, frequência de ressonância  $\approx 285\text{kHz}$ , taxas de varredura de 0,3-1,0 e scan de 2500 a 10000nm.

### **2.5. Delineamento experimental**

As propriedades físico-mecânicas dos painéis de madeira aglomerada produzida com diferentes adesivos foram avaliadas em delineamento inteiramente casualizado (DIC). Foram realizados os testes de normalidade (Shapiro-Wilk) e de igualdade de variâncias. Posteriormente, realizou-se a ANOVA para verificar se havia diferença estatística pelo teste f. Por fim, utilizou-se o teste Tukey para comparação das médias que apresentaram diferença ( $p < 0,05$ ). Todos os tratamentos foram avaliados com 12 repetições para cada propriedade.

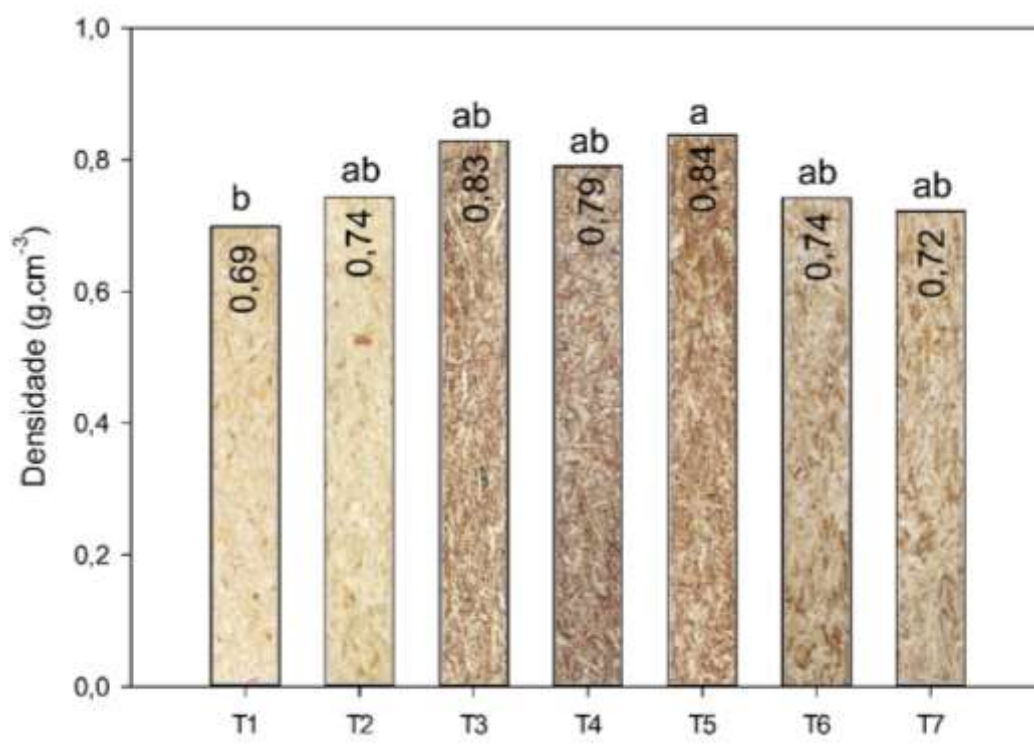
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização física dos painéis de madeira aglomerada

##### 3.1.1. Densidade aparente e razão de compactação

De acordo com a análise de variância, a densidade aparente dos painéis de madeira foi influenciada pelos diferentes adesivos utilizados na produção (Figura 8). As maiores médias encontradas foi para o tratamento com adesivo à base de taninos e adição de MFC's (T5). Os demais tratamentos com utilização de adesivos à base de taninos (T3), com adição de MFC's (T2 e T4) ou ainda com adesivos compostos de ureia-formaldeído + tanino (T6 e T7) apresentaram médias que não diferiram estatisticamente daquele que apresentou a maior média. A menor média de densidade foi encontrada para o tratamento com utilização de apenas ureia-formaldeído comercial (T1).

**Figura 8.** Valores médios de densidade aparente dos painéis para cada tratamento

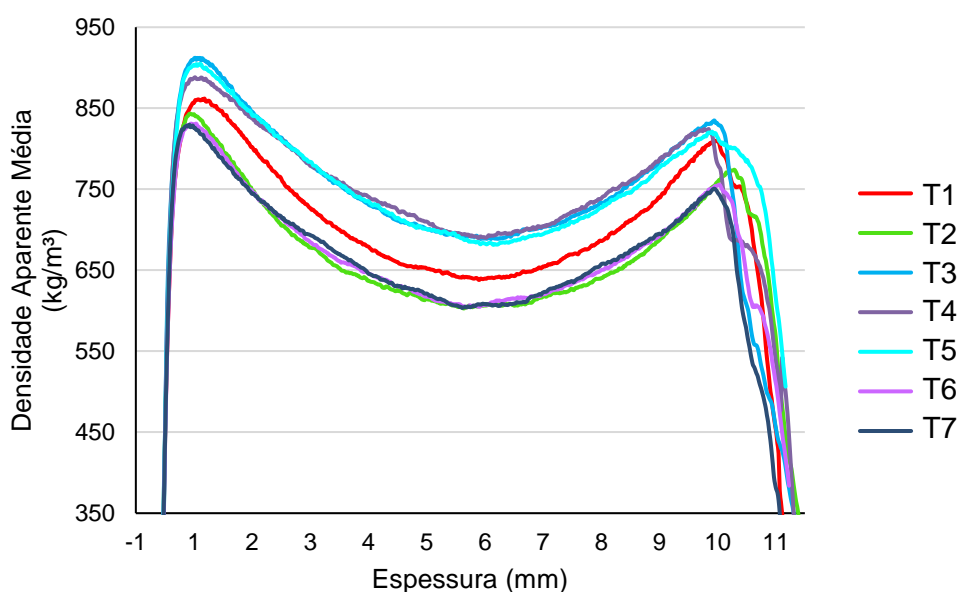


Médias seguidas pela mesma letra, não diferem estatisticamente entre si pelo teste Tukey ( $p \geq 0,05$ ). Em que: **T1** – Ureia-formaldeído; **T2** – Ureia-formaldeído + 1% de MFC; **T3** – Tanino-formaldeído + hidrólise; **T4** – Tanino-formaldeído + hidrólise + 1% de MFC; **T5** – Tanino-formaldeído + 1% de MFC; **T6** – Ureia-formaldeído + 20% de taninos + 1% de MFC; **T7** – Ureia-formaldeído + 20% de taninos hidrolisados + 1% de MFC.

Todos os tratamentos avaliados, com exceção do T1 apresentaram resultados para a densidade superiores a densidade nominal pré-estabelecida. Quanto à densidade, os resultados obtidos foram comparados com o que preconiza a *American National Standards Institute – ANSI A - 208.1* (1999), onde os painéis que apresentam densidades entre  $0,64$  e  $0,80 \text{ g.cm}^{-3}$  são considerados de média densidade, enquanto os com densidades superiores a  $0,80 \text{ g.cm}^{-3}$  são de alta densidade (T3 e T5).

O perfil de densidade dos painéis ao longo da espessura para cada tratamento avaliado é apresentado na Figura 9. É possível observar que em todos os tratamentos estudados, a variação da densidade ao longo da espessura dos painéis apresenta comportamento similar.

**Figura 9.** Perfil médio de densidade aparente ao longo da espessura dos painéis de partículas para cada tratamento avaliado



Em que: **T1** – Ureia-formaldeído; **T2** – Ureia-formaldeído + 1% de MFC; **T3** – Tanino-formaldeído + hidrólise; **T4** – Tanino-formaldeído + hidrólise + 1% de MFC; **T5** – Tanino-formaldeído + 1% de MFC; **T6** – Ureia-formaldeído + 20% de taninos + 1% de MFC; **T7** – Ureia-formaldeído + 20% de taninos hidrolisados + 1% de MFC.

O perfil densitométrico em formato de “M” é típico de painéis prensados a quente, onde as extremidades dos painéis são mais densificadas que a parte central dos mesmos. A densidade mais elevada nas extremidades dos painéis é

consequência do contato dos pratos metálicos da prensa com o material no início da prensagem, onde os efeitos da temperatura e pressão exercem influência sobre o colchão de partículas formador dos painéis mais rapidamente (WONG et al., 1999).

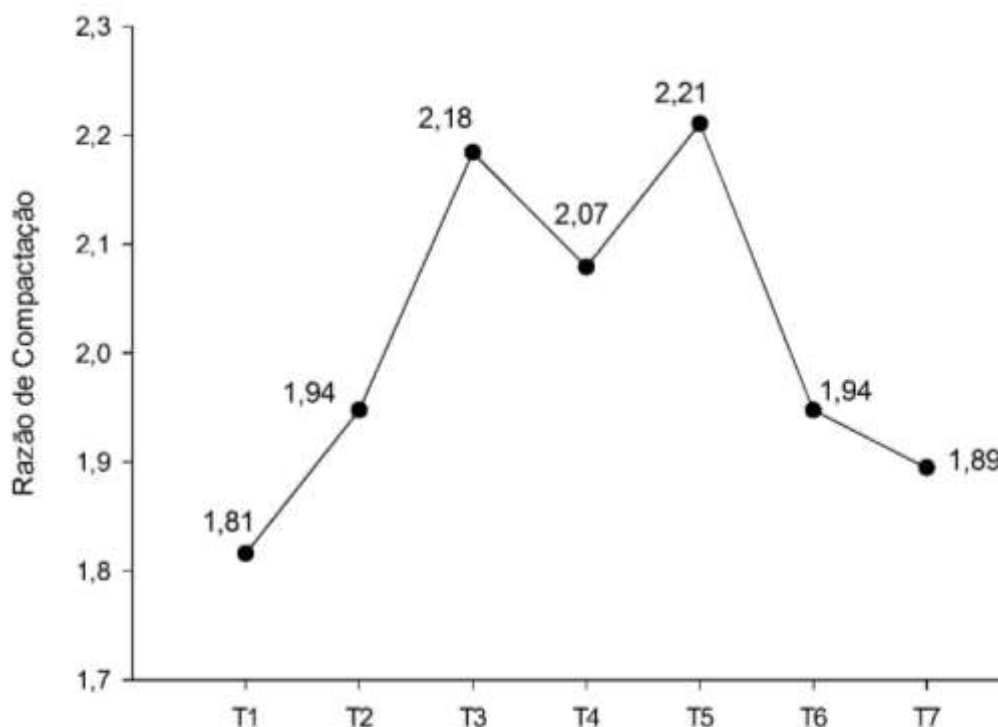
Os tratamentos T3, T4 e T5 apresentaram os perfis de densidade com maiores médias, assim como para a densidade aparente determinada. Comportamento similar pôde ser observado pelos perfis de T2, T6 e T7, que também corroboraram com os resultados apresentados previamente para a densidade aparente dos painéis de partículas.

Os painéis classificados como de alta densidade são indicados para uso industrial e os de média densidade para uso comercial ou industrial. A classificação dos painéis quanto a densidade é a mesma quando os resultados são comparados com a NBR 14810 - 2 (ABNT, 2018) e a EN 312 (EUROPEAN STANDARD, 2003).

Os resultados encontrados para razão de compactação dos painéis foram superiores aos que são esperados para um painel de qualidade satisfatória (Figura 10). De acordo com Moslemi (1974) e Maloney (1993), a razão de compactação deve ser próxima a 1,3, de maneira que haja uma densificação adequada para a formação dos painéis.



**Figura 10.** Razão de compactação observada nos painéis para cada tratamento estudado



Em que: **T1** – Ureia-formaldeído; **T2** – Ureia-formaldeído + 1% de MFC; **T3** – Tanino-formaldeído + hidrólise; **T4** – Tanino-formaldeído + hidrólise + 1% de MFC; **T5** – Tanino-formaldeído + 1% de MFC; **T6** – Ureia-formaldeído + 20% de taninos + 1% de MFC; **T7** – Ureia-formaldeído + 20% de taninos hidrolisados + 1% de MFC.

A razão de compactação é correspondente a relação entre a densidade do painel e a densidade da matéria-prima utilizada na sua produção. De acordo com Iwakiri et al. (2001), madeiras com menores densidades são mais adequadas para produção de painéis com maior razão de compactação.

A razão de compactação adequada para painéis de madeira deve estar entre 1,3 e 1,6. Valores superiores a 1,6 podem exercer influência positiva nas propriedades de resistência mecânica dos painéis, entretanto o inchamento em espessura pode aumentar em função da maior compressão exercida sobre o material durante a fase de prensagem. De acordo com Kelly (1977), as propriedades mecânicas dos painéis apresentam relação direta com a razão de compactação, mas as propriedades físicas exibem uma relação inversamente proporcional.

Em outros trabalhos onde painéis de madeira de pinus foram produzidos com ureia-formaldeído e com adesivos à base de taninos, os resultados encontrados para a densidade e razão de compactação foram menores que os obtidos neste trabalho. Na pesquisa realizada por Trianoski et al. (2013) utilizando ureia-formaldeído para produção de painéis de pinus, a densidade encontrada foi de  $0,68 \text{ g.cm}^{-3}$  e a razão de compactação 1,51. Carneiro et al. (2009) avaliando painéis de pinus produzidos com ureia-formaldeído, taninos e em composição obtiveram resultados variando de 0,67 a  $0,69 \text{ g.cm}^{-3}$ .

A utilização das MFC's aparenta ter incrementado a densidade dos painéis. Materiais em escala micrométrica tem maior superfície de contato e podem preencher os espaços vazios dos painéis, além das propriedades de ligação das microfibras de celulose com o adesivo e com a madeira.

### **3.1.2. Absorção de água (AA) e inchamento em espessura (IE)**

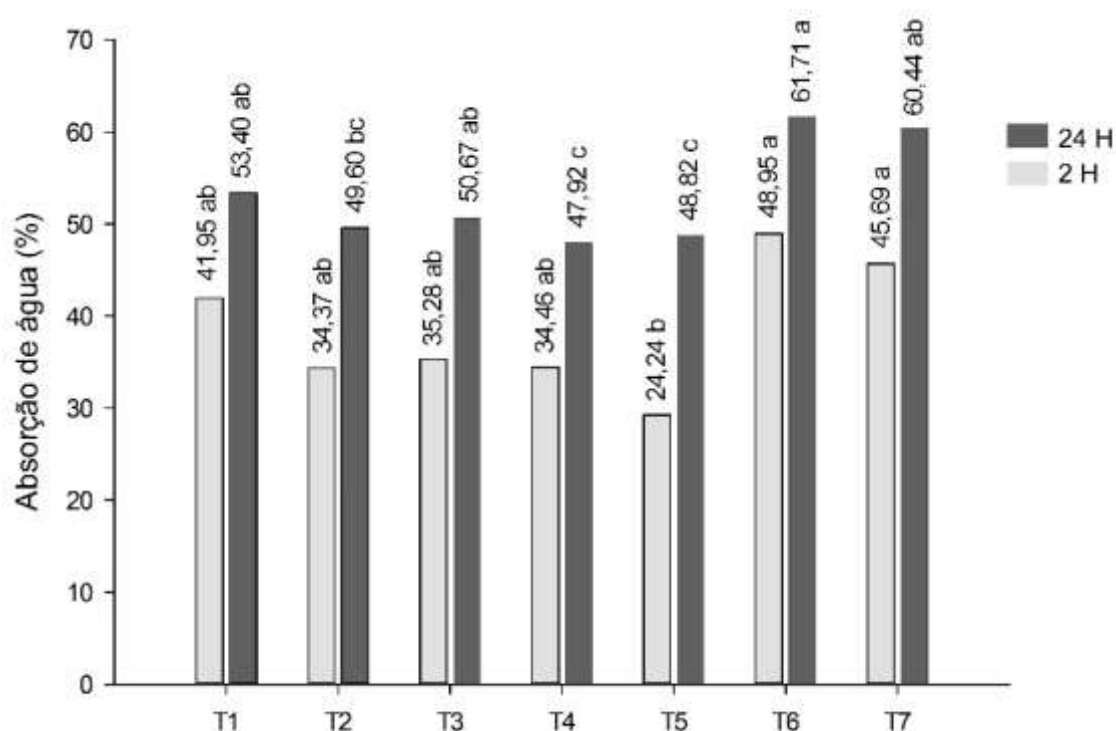
Na avaliação da absorção de água (%) (Figura 11), o T5, que compreende o tratamento com adesivo à base de taninos e com adição de MFC, apresentou a menor média para 2h. Em geral, os tratamentos com adesivos à base de taninos apresentaram os menores percentuais de AA em 2 e 24h (T3, T4 e T5). Os tratamentos com adesivo composto (ureia-formaldeído + tanino) apresentaram as maiores médias para essa propriedade (T6 e T7).

Os taninos vegetais possuem grupos hidroxila disponíveis para ligação, tornando a molécula dos taninos hidrofílicas. A AA menor no T5 pode ser atribuída a presença das MFC's no processo e sua interação com os sítios ativos dos taninos. Além disso, a morfologia deste material, por formar uma rede, favorece a ligação interna dos painéis e com isso há menor inchamento em espessura e absorção de água (EICHHORN et al., 2010).

Vale ressaltar que apesar de apresentar os menores percentuais de AA, o T5 não se difere estatisticamente do T2, T3 e T4. Para a AA após 24h de imersão, o resultado segue basicamente a mesma tendência para as 2h. Houve diferença estatística entre os tratamentos e os com adesivos compostos (ureia-formaldeído + taninos) apresentaram as maiores médias.

A média encontrada por Carneiro (2006) para a AA em 2h e 24 em painéis de pinus com adesivos à base de taninos foi de 68,79 e 85,04%, enquanto os painéis produzidos com ureia-formaldeído foram 70,04 e 76,41%. Comportamento diferente do observado neste trabalho, onde as médias de AA para os tratamentos com taninos variam de 24 a 35% e 48 a 50% enquanto os aqueles com ureia-formaldeído variam de 34 a 48% e 49 e 61%, respectivamente, após 2 e 24 h de imersão em água.

**Figura 11.** Valores médios para absorção de água em 2 e em 24h de imersão

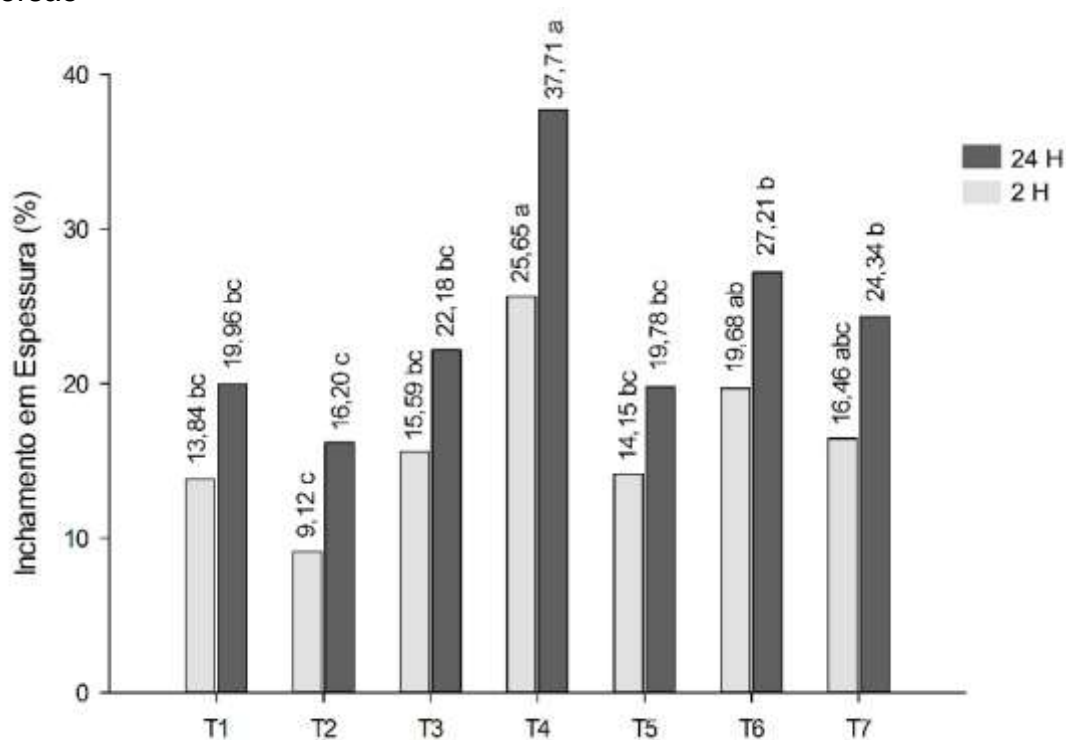


Médias seguidas de mesma letra em barras da mesma cor, não diferem estatisticamente entre si (Tukey,  $p \geq 0,05$ ). Em que: **T1** – Ureia-formaldeído; **T2** – Ureia-formaldeído + 1% de MFC; **T3** – Tanino-formaldeído + hidrólise; **T4** – Tanino-formaldeído + hidrólise + 1% de MFC; **T5** – Tanino-formaldeído + 1% de MFC; **T6** – Ureia-formaldeído + 20% de taninos + 1% de MFC; **T7** – Ureia-formaldeído + 20% de taninos hidrolisados + 1% de MFC.

Avaliando a produção de painéis com ureia-formaldeído com adição de nanocristais de celulose, Mesquita et al. (2019) não observaram diferença estatística significativa na AA. Já no trabalho de Soratto (2019), a adição de nanocristais a adesivos à base de taninos promoveram uma redução de 2,2% na AA em 24h, mas com a adição de celulose nanofibrilada não houve diferença estatística nas médias encontradas.

Quanto ao inchamento em espessura (IE) (%), houve diferença estatística entre os tratamentos avaliados e o T2 (ureia-formaldeído + MFC) apresentou as menores médias para 2h. Entre os tratamentos com adesivos à base de taninos, o T5 apresentou as menores médias para 2 e 24h (Figura 12).

**Figura 12.** Valores médios para inchamento em espessura em 2 e em 24h de imersão



Médias seguidas de mesma letra em barras da mesma cor, não diferem estatisticamente entre si (Tukey,  $p \geq 0,05$ ). Em que: **T1** – Ureia-formaldeído; **T2** – Ureia-formaldeído + 1% de MFC; **T3** – Tanino-formaldeído + hidrólise; **T4** – Tanino-formaldeído + hidrólise + 1% de MFC; **T5** – Tanino-formaldeído + 1% de MFC; **T6** – Ureia-formaldeído + 20% de taninos + 1% de MFC; **T7** – Ureia-formaldeído + 20% de taninos hidrolisados + 1% de MFC.

A adição das MFC's ao tratamento com uso de ureia-formaldeído (T2) propiciou uma redução de 34% no IE em 2h e de 18% em 24h quando comparado ao tratamento com ureia-formaldeído sem aditivos (T1). No trabalho realizado por Hansted et al. (2019), a adição de nanofibras de celulose aumentaram o inchamento em espessura em painéis aglomerados produzidos com ureia-formaldeído.

De acordo com Trianoski et al. (2014), os painéis com razão de compactação mais elevada podem apresentar maior liberação das tensões de prensagem quando a imersão em água, entretanto esse comportamento não foi

observado. Os tratamentos com maiores densidades e razão de compactação não foram os que apresentaram maiores percentuais de inchamento em espessura e foi possível observar que os painéis com adição de MFC's apresentaram menores médias de IE, com exceção do T4, que os taninos utilizados foram submetidos a hidrólise ácida.

A hidrólise ácida reduziu a viscosidade do adesivo facilitando a aplicação do adesivo, entretanto a quebra das moléculas dos taninos por meio da hidrólise pode ter disponibilizado mais sítios de ligação, acentuando o caráter hidrofílico do adesivo.

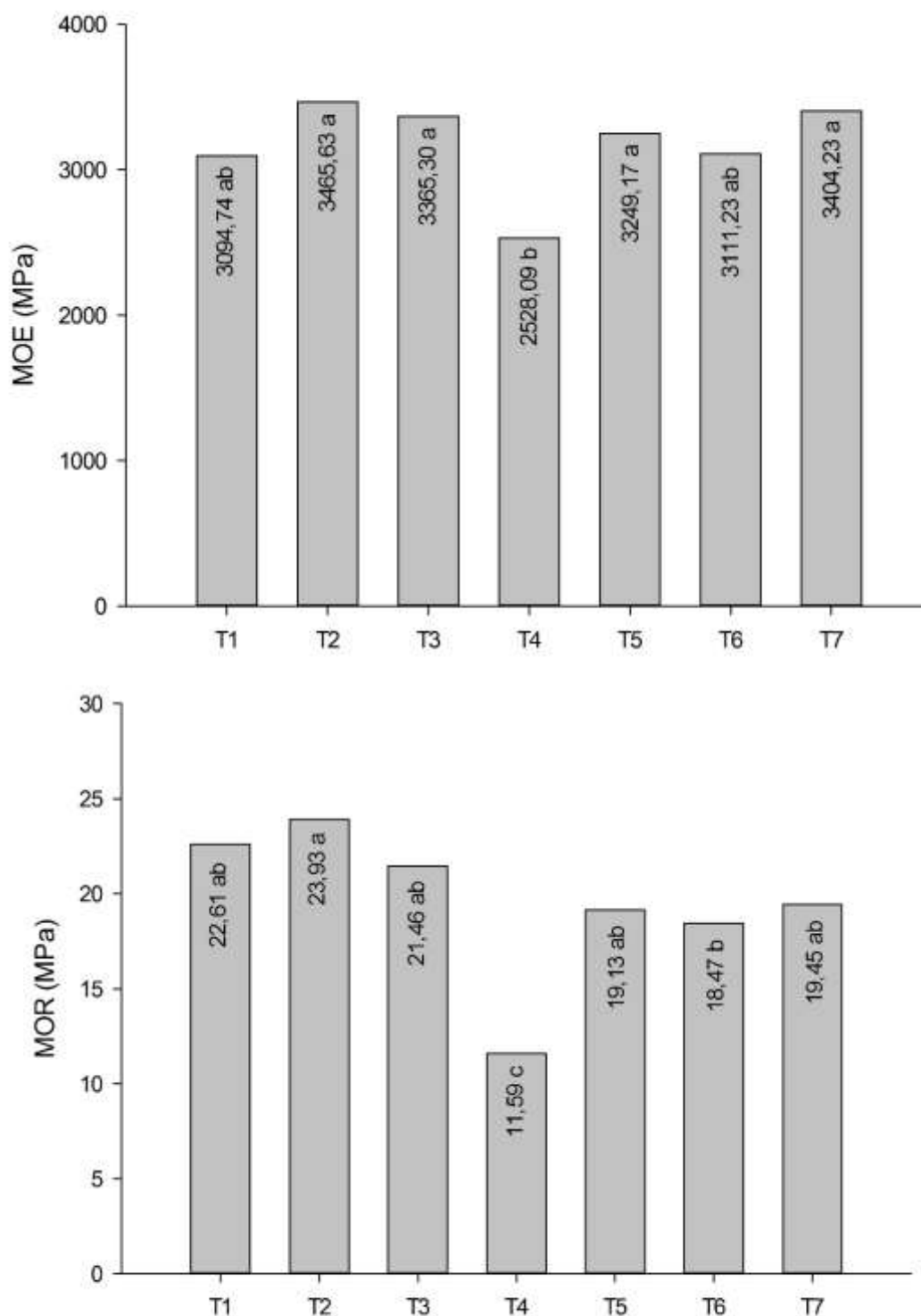
De acordo com a classificação da ANSI A280.1 (1999), o IE máximo após 24h horas de imersão deve ser de 35%. Apenas o T4 não se enquadra nos limites estabelecidos pela norma. Já a NBR 14810-2 (ABNT, 2018) estabelece que o limite de IE após 24h é de 22% e nesse critério, apenas o T1, T2 e T5 se enquadram no que é preconizado pela norma.

### **3.2. Caracterização mecânica dos painéis aglomerados**

#### **3.2.1. Resistência a flexão estática – Módulo de ruptura (MOR) e Módulo de elasticidade (MOE)**

A análise de variância indicou que houve diferença no comportamento dos painéis para o MOR e MOE em função do tratamento (Figura 13). O T4 foi o que apresentou a menor média dos resultados, enquanto o T2 apresentou a maior. Vale ressaltar que apesar de ter apresentado a maior média, o T2 não apresenta diferença significativa do T1, T3, T5 e T7. Os resultados obtidos para o MOE apresentam mais ou menos o mesmo comportamento observado para MOR em função do tratamento avaliado.

**Figura 13.** Valores médios para módulo de elasticidade (MOE) e módulo de ruptura (MOR) dos painéis para cada tratamento



Médias seguidas pela mesma letra, não diferem estatisticamente entre si (Tukey,  $p \geq 0,05$ ). Em que: **T1** – Ureia-formaldeído; **T2** – Ureia-formaldeído + 1% de MFC; **T3** – Tanino-formaldeído + hidrólise; **T4** – Tanino-formaldeído + hidrólise + 1% de MFC; **T5** – Tanino-formaldeído + 1% de MFC; **T6** – Ureia-formaldeído + 20% de taninos + 1% de MFC; **T7** – Ureia-formaldeído + 20% de taninos hidrolisados + 1% de MFC.

Com os resultados obtidos foi possível observar que o tratamento com adição de 20% de taninos à ureia-formaldeído (T6) apresentou média inferior ao tratamento com adesivo à base de taninos com adição de MFC's (T5).

Para o MOR as médias variaram de 11 a 23 MPa e ao observar o T1 e T2, notamos que a adição da MFC ao adesivo ureia-formaldeído propiciou um incremento de quase 6% no resultado obtido. Os resultados encontrados para MOR em todos os tratamentos atendem os limites estabelecidos pela NBR 14810-2 (ABNT, 2018) e pela ANSI A280.1 (1999), que estabelecem 11 MPa como limite inferior para MOR.

Para o MOE, as médias variaram de 2528 a 3465 MPa e assim como para o MOR, o T2 apresentou resultado absoluto superior aos demais. Entretanto, para ambos, os tratamentos com adesivos à base de taninos apresentaram resultados próximos àqueles com adesivo comercial. Os resultados obtidos para MOE atendem aos requisitos estabelecidos pela NBR 14810-2 (ABNT, 2018) e pela ANSI A280.1 (1999) que é de 1600 e 1725 MPa.

Ao adicionar celulose nanofibrilada a adesivos tânicos para produção de painéis, Soratto (2019) observou um incremento de 10,8% no módulo de ruptura dos painéis e 4,6% no módulo de elasticidade. Este resultado também foi observado por Cui et al. (2015) ao adicionar diferentes percentuais de nanofibras de celulose a adesivos tânicos para produção de painéis, em 1 e 2%, houve incremento do MOR e no MOE.

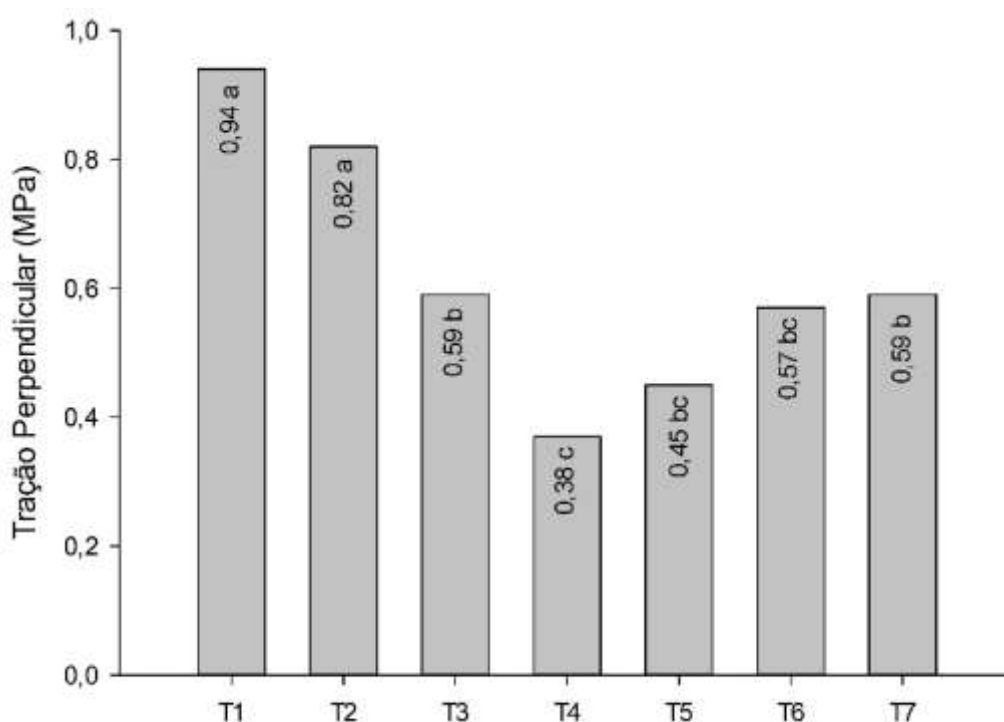
No trabalho realizado por Moslemi et al. (2020) os autores observaram que ao adicionar nanofibras de celulose a ureia-formaldeído para produção de painéis de madeira, obtiveram um aumento do MOR de 1800 para 2370 MPa e para o MOE de 17,5 para 23,5 Mpa.

De acordo com Iwakiri et al. (2005b), maiores resultados de massa específica em painéis aglomerados indicam maior quantidade de partículas por unidade de volume, resultando em maior resistência mecânica do painel. Os painéis avaliados apresentaram valores de densidade média e alta, o que pode ser relacionado com os resultados encontrados para o MOR e MOE.

### 3.2.2. Resistência a Tração perpendicular (Ligação interna – LI)

Os diferentes tratamentos utilizados apresentaram diferença estatística para a tração perpendicular (ligação interna) (Figura 14). O T1 e o T2 tratamentos com utilização de ureia-formaldeído e ureia-formaldeído + MFC apresentaram maiores médias. Diferente das outras propriedades mecânicas já abordadas, a adição de MFC nesse caso não incrementou a resistência mecânica do painel.

**Figura 14.** Valores médios para tração perpendicular dos painéis em cada tratamento



Médias seguidas pela mesma letra, não diferem estatisticamente entre si pelo teste Tukey ( $p \geq 0,05$ ). Em que: **T1** – Ureia-formaldeído; **T2** – Ureia-formaldeído + 1% de MFC; **T3** – Tanino-formaldeído + hidrólise; **T4** – Tanino-formaldeído + hidrólise + 1% de MFC; **T5** – Tanino-formaldeído + 1% de MFC; **T6** – Ureia-formaldeído + 20% de taninos + 1% de MFC; **T7** – Ureia-formaldeído + 20% de taninos hidrolisados + 1% de MFC.

Dos tratamentos com adesivos à base de taninos, o T3 foi o que apresentou maior média (0,59 MPa) e o T4 a menor (0,38 MPa). Os tratamentos com adesivos compostos (ureia-formaldeído + 20% de taninos) apresentaram resultados muito parecidos com àqueles à base de taninos. A NBR 14810-2 (ABNT, 2018) e a ANSI A280.1 (1999) estabelecem que o valor mínimo de tração perpendicular deve ser de 0,40 MPa. Com exceção do T4, todos os tratamentos se adequam aos requisitos preconizados pelas normas.



Na avaliação de painéis de pinus com adesivos tânicos e ureia-formaldeído, Carneiro (2006) obteve resultados de 0,54 e 0,78 MPa, respectivamente. Os resultados encontrados por Gonçalves et al. (2017) ao avaliar chapas de partículas indicaram que ao adicionar taninos de acácia à ureia-formaldeído, houve incremento da ligação interna, variando de 0,31 MPa (apenas ureia-formaldeído) a 0,71 MPa (adição de 20% de taninos).

Dos painéis produzidos apenas com adesivos à base de taninos, o T3 e o T5 foram os que apresentaram maiores médias de resistência (0,59 e 0,45 MPa), entretanto o T3 apresentou maior resultado absoluto, indicando que a hidrólise ácida à que foi submetido pode ter favorecido a penetração do adesivo em função da redução da viscosidade.

A tração perpendicular corresponde a ligação interna dos painéis, sendo um indicativo da qualidade dos adesivos utilizados, proporcionados pela coesão/adesão entre o adesivo e o aderente (madeira). A menor resistência à tração perpendicular dos adesivos tânicos quando comparados a ureia-formaldeído pode ser associada ao tamanho das moléculas dos taninos, que podem limitar a mobilidade e dificultar a formação de ligações entre o adesivo e as partículas. Esse comportamento pode justificar a maior média apresentada pelo tratamento com taninos hidrolisados.

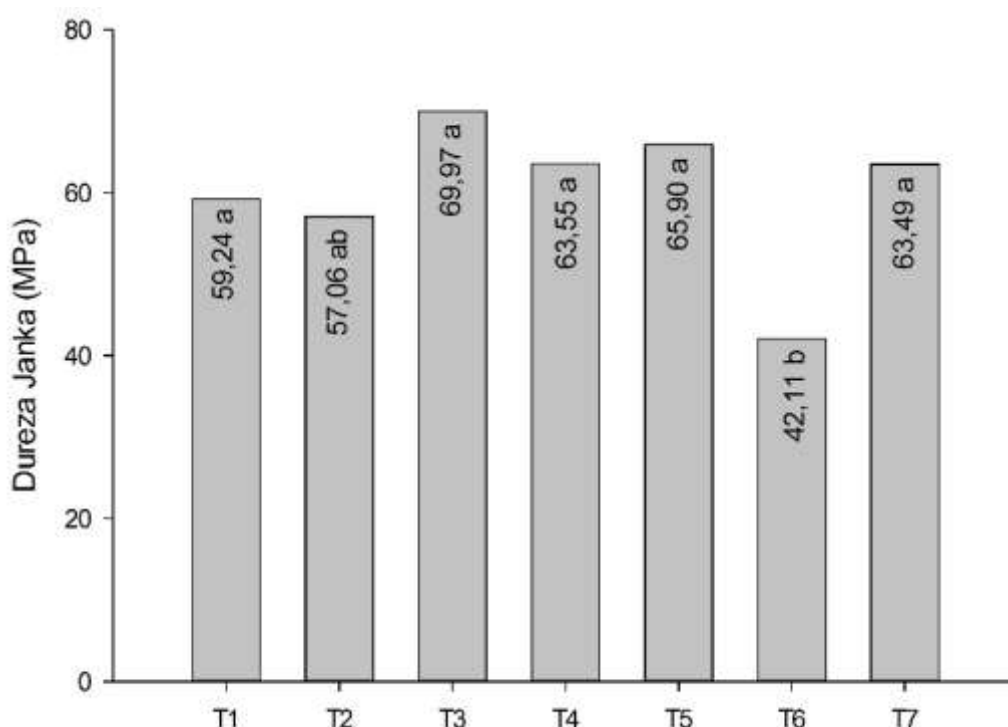
Nos resultados obtidos por Veigel et al. (2012) ao adicionar nanofibras de celulose como reforço em adesivo melamina-ureia-formaldeído houve um incremento de ligação interna de cerca de 15%. Esse comportamento também foi observado por Moslemi et al. (2020) que ao adicionar nanofibras de celulose a ureia-formaldeído obtiveram uma variação da ligação interna de 0,48 para 0,62 MPa.

Ao avaliar que a adição de materiais nanométricos de celulose não apresentaram mudanças na ligação interna dos painéis avaliados, Mesquita et al. (2019) levantam a hipótese que a distribuição e dispersão do adesivo modificado não foi adequada, uma vez que o aditivo modificou a viscosidade do adesivo dificultando sua aplicabilidade.

### 3.2.3. Dureza Janka (DJ) e Arrancamento de parafusos (AP)

Para a dureza Janka, os tratamentos apresentaram comportamentos similares e apenas T6 se destacou ao apresentar a menor média (42,1 MPa). A maior média observada foi apresentada pelo T3 (69,97 MPa) (Figura 15), condizentes com os resultados encontrados para a razão de compactação dos painéis.

**Figura 15.** Valores médios de dureza Janka dos painéis para cada tratamento



Médias seguidas pela mesma letra, não diferem estatisticamente entre si (Tukey,  $p \geq 0,05$ ). Em que: **T1** – Ureia-formaldeído; **T2** – Ureia-formaldeído + 1% de MFC; **T3** – Tanino-formaldeído + hidrólise; **T4** – Tanino-formaldeído + hidrólise + 1% de MFC; **T5** – Tanino-formaldeído + 1% de MFC; **T6** – Ureia-formaldeído + 20% de taninos + 1% de MFC; **T7** – Ureia-formaldeído + 20% de taninos hidrolisados + 1% de MFC.

Os tratamentos com adesivos tânicos (T3, T4 e T5) apresentaram médias superiores aos tratamentos com utilização de ureia-formaldeído. Em todos os tratamentos avaliados, os valores médios de dureza Janka foram superiores aos exigidos pela ANSI A280.1 (1999) que é de 22,7 MPa.

No trabalho realizado por Carneiro et al. (2009) os autores observaram que a adição de taninos a ureia-formaldeído aumentou os resultados de dureza Janka e atribuíram esse comportamento à redução do polímero dos taninos com

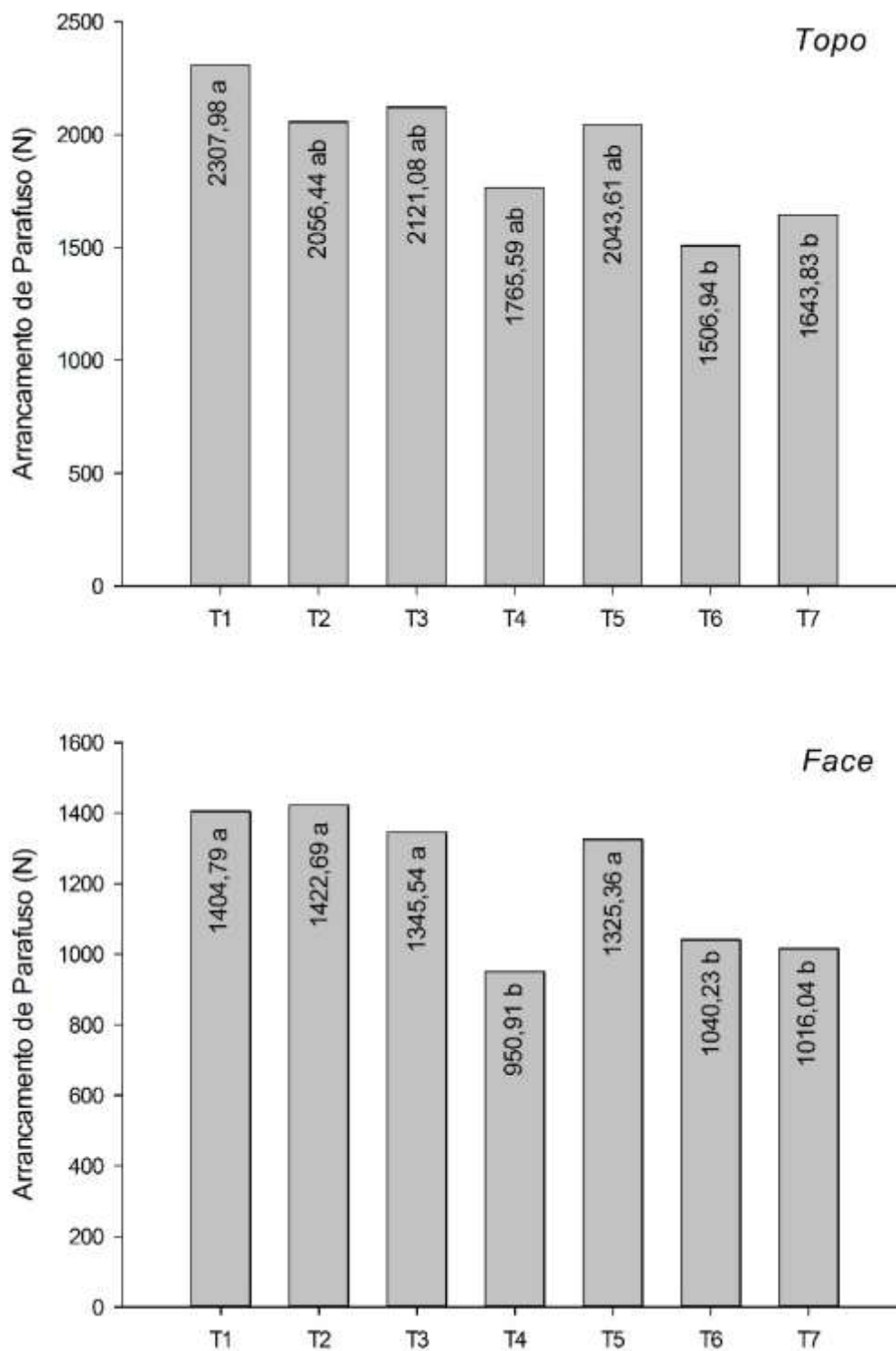
a cura não somente pela perda de água da mistura, mas também pela eliminação da água formada durante a reação de condensação e polimerização. Além disso associaram também a presença das ligações metilênicas, resultantes da condensação, que produzem o encolhimento do polímero e que pode contribuir para o aumento da dureza.

Vale ressaltar que a adição de compostos em escala micrométrica também podem ser um favorecedor para o aumento da dureza, já que o material possui maior superfície de contato e capacidade de preenchimento de espaços vazios.

Para o arrancamento de parafusos no topo dos painéis, a maior média foi apresentada pelo T1 (ureia-formaldeído) e a menor pelo T6 (ureia-formaldeído + taninos + MFC). Para o arrancamento na face, a maior média foi apresentada pelo T2 (ureia-formaldeído + MFC) enquanto a menor foi apresentada pelo T4 (taninos hidrolisados + MFC).

Os tratamentos apresentaram diferenças significativas para o arrancamento no topo e na face. As médias encontradas variaram de 1507 a 2308 N no topo e 950 a 1422 N na face. Para ambas posições, todos os tratamentos se enquadram no limite mínimo de resistência estabelecido pela ANSI A280.1 (1999), que é de 900 e 800N, respectivamente.

**Figura 16.** Valores médios observados para a resistência ao arrancamento de parafusos no topo e na face dos painéis para cada tratamento



Médias seguidas pela mesma letra, não diferem estatisticamente entre si (Tukey,  $p \geq 0,05$ ). Em que: **T1** – Ureia-formaldeído; **T2** – Ureia-formaldeído + 1% de MFC; **T3** – Tanino-formaldeído + hidrólise; **T4** – Tanino-formaldeído + hidrólise + 1% de MFC; **T5** – Tanino-formaldeído + 1% de MFC; **T6** – Ureia-formaldeído + 20% de taninos + 1% de MFC; **T7** – Ureia-formaldeído + 20% de taninos hidrolisados + 1% de MFC.

Nos resultados de Gonçalves et al. (2017), a adição de taninos de acácia a ureia-formaldeído em 10% aumentou a resistência ao arrancamento de parafuso (face) de 111 para 153 N. Brito (2021) avaliando painéis de pinus com ureia, obteve resistência de 1870 N para o topo e 2102 N para a face, resultados mais próximos aos encontrados neste trabalho.

A propriedade de resistência ao arrancamento de parafusos é importante para conhecer a trabalhabilidade do produto para determinado segmento. Painéis que não apresentam resultados satisfatórios, não são adequados para produção de móveis que possuem grande necessidade dessa propriedade, por exemplo.

Assim como nos resultados encontrados para a tração perpendicular, o T4 apresentou os menores resultados, o que indica a forte ligação entre as duas propriedades. Melo e Del Menezzi (2010) associam ainda a influência da massa específica nas propriedades físico-mecânicas painéis aglomerados, onde existem altas correlações entre a massa específica e a resistência mecânica de painéis de madeira.

### **3.3. Emissão de formaldeído dos painéis de madeira aglomerada**

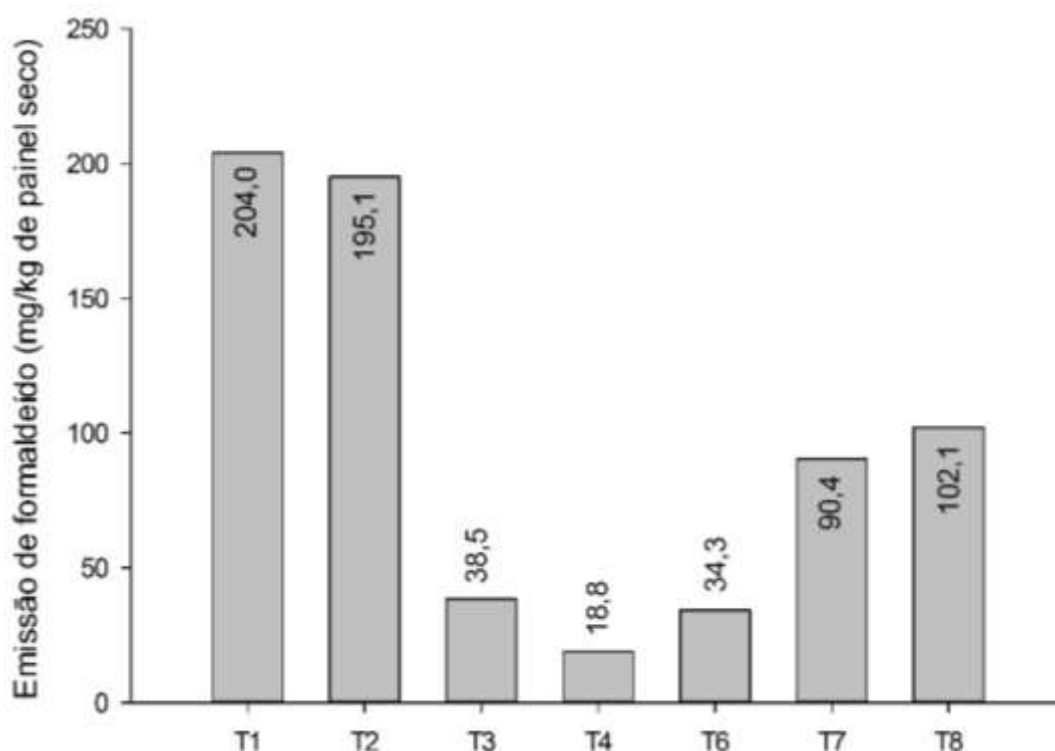
Os resultados para a emissão de formaldeído pelos painéis são dados em mg/kg de painel seco e estão apresentados na Figura 17. Foi possível observar que os tratamentos em que houve utilização do adesivo ureia-formaldeído, a emissão de formaldeído foi superior àqueles com utilização de adesivos à base de taninos.

A adição de microfibras de celulose também aparenta exercer algum efeito quanto a emissão de formaldeído. Ao comparar os resultados do T1 com o T2, podemos observar uma redução de 4,4% na quantidade de formaldeído emitido. Já nos tratamentos com adição de taninos de jurema-preta à ureia-formaldeído (T6 e T7) em comparação ao com apenas ureia-formaldeído (T1), a redução de emissão alcançou 55,6%.

Com esses resultados, fica evidente que há uma importante contribuição das microfibras de celulose utilizadas como aditivos em adesivos na redução da

emissão de formaldeído por painéis de madeira assim como a substituição em algum percentual da resina sintética por taninos vegetais. De acordo com Ayrilmis et al. (2009), o tanino condensado em função da sua natureza fenólica, pode reagir com formaldeído presente na resina UF e reduzir a emissão de formaldeído.

**Figura 17.** Valores médios de emissão de formaldeído em painéis de madeira aglomerada para cada tratamento



Em que: **T1** – Ureia-formaldeído; **T2** – Ureia-formaldeído + 1% de MFC; **T3** – Tanino-formaldeído + hidrólise; **T4** – Tanino-formaldeído + hidrólise + 1% de MFC; **T5** – Tanino-formaldeído + 1% de MFC; **T6** – Ureia-formaldeído + 20% de taninos + 1% de MFC; **T7** – Ureia-formaldeído + 20% de taninos hidrolisados + 1% de MFC.

Assim como neste trabalho, na pesquisa realizada por Martins (2016) ao estudar a adição de 10% taninos de acácia a ureia-formaldeído para produção de painéis de madeira, houve uma redução de 22,5% na emissão de formaldeído.

A redução da emissão do formaldeído livre em painéis produzidos com adesivos tânicos ou em substituição em algum percentual da ureia-formaldeído pode estar associada a composição química dos taninos que são mais reativos

com as moléculas de formaldeído que a ureia. A emissão de formaldeído ocorre tanto durante o processo de produção bem como a partir dos produtos finais ao longo de sua utilização. A liberação de formaldeído dos painéis de madeira, produzidos com resina UF, normalmente é ocasionada pela presença de formaldeído livre que não reagiu no processo de produção do painel bem como pela presença de formaldeído formado pela hidrólise das ligações amino-metileno como resultado da temperatura e umidade relativa durante a prensagem (ZANETTI e PIZZI, 2003; PAIVA et al., 2012).

Avaliando a produção de painéis com reforço da UF com nanofibras de celulose, Moslemi et al. (2020) observaram que houve uma redução da emissão de formaldeído de 24%. Avaliando a adição de nanofibras de celulose em melamina formaldeído para produção de painéis de madeira, Liu e Zhu (2014) observaram uma redução de 22% na emissão de formaldeído.

A menor média encontrada para a emissão de formaldeído foi no T4 (18,8 mg/kg de painel), tratamento onde os taninos utilizados para produção do adesivo foram submetidos a hidrólise e com adição de MFC. O resultado pode ser atribuído a maior quantidade de sítios ativos disponíveis para ligação com o formaldeído livre, tanto pelas moléculas de tanino quebradas por meio da hidrólise ácida quanto pelos disponíveis nas moléculas de celulose.

Com exceção do T1, todos os tratamentos avaliados estão de acordo com os limites estabelecidos pela NBR 14810:2 (2018), que estabelece o valor máximo de emissão de 200 mg/kg de painel. Este resultado indica a viabilidade de utilização das MFC's como aditivo e dos adesivos tânicos como alternativas para a redução de emissão de formaldeído em painéis de madeira aglomerada.

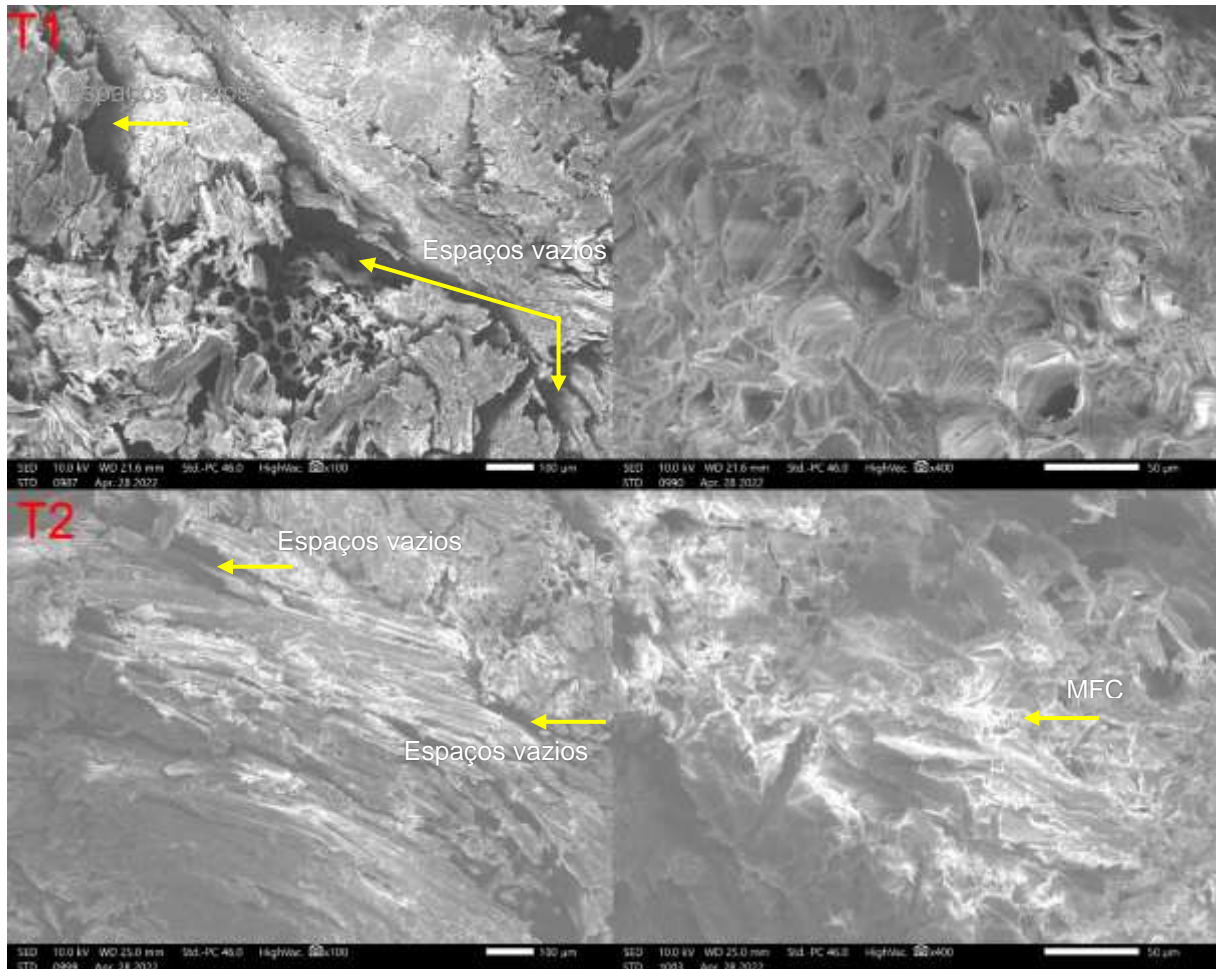
### **3.4. Caracterização microscópica dos painéis de madeira**

#### **3.4.1. Microscopia eletrônica por varredura (MEV)**

Na Figura 18 é possível observar o aspecto geral das partículas de madeira em interação com o adesivo e as MFC's utilizadas como aditivo. No T1, com utilização de ureia-formaldeído apresenta maior quantidades de espaços vazios quando comparado ao T2, com utilização de ureia-formaldeído e MFC's.

A presença dos aditivos parece favorecer o preenchimento desses espaços, corroborando com os resultados encontrados para a caracterização mecânica, onde o T2 apresentou maiores médias para densidade aparente, razão de compactação e MOR e MOE que o T1.

**Figura 18.** MEV dos painéis de madeira para o T1 e T2 com ampliação de 100 e 400x

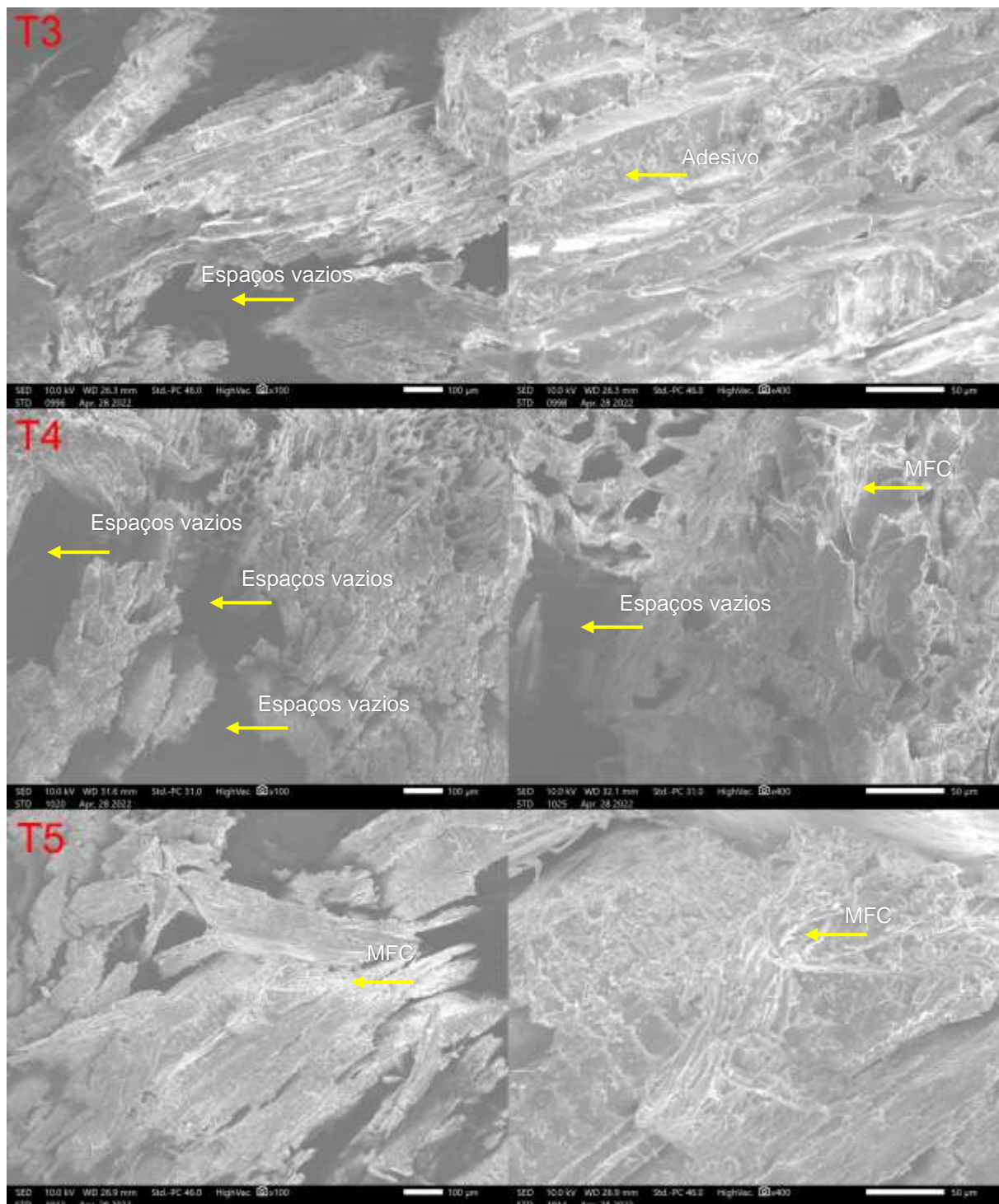


Na Figura 19 é possível observar os tratamentos com utilização de adesivos à base de jurema-preta. Nas imagens é possível observar que o T4 apresenta maior quantidade de espaços vazios que os demais tratamentos. Essa observação corrobora com os resultados encontrados para as propriedades mecânicas, onde o T4 apresentou menores médias para a avaliação de resistência ao arrancamento de parafusos e também para a tração perpendicular (ligação interna). Ambas tem direta relação com a densidade e presença de espaços vazios no painel.



No T3 e no T5 é possível observar estruturas que aparentam ser adesivos na superfície das partículas. No T5 observa-se ainda uma estrutura que aparenta ser MFC utilizada como aditivo neste tratamento.

**Figura 19.** MEV dos painéis de madeira para o T3, T4 e T5 com ampliação de 100 e 400x

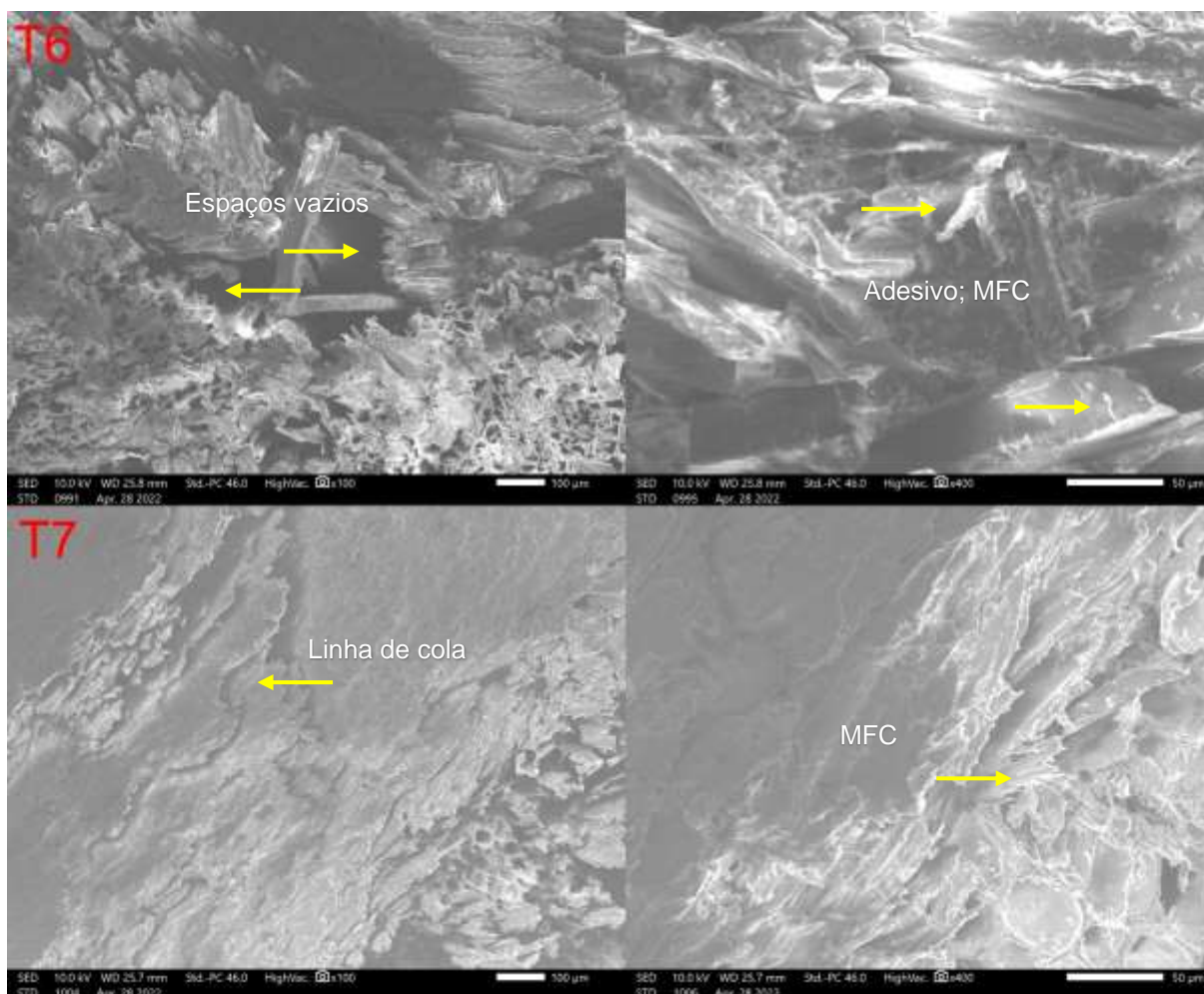


Na Figura 20 são apresentadas as imagens de MEV para o T6 e T7, onde houve substituição de 20% da ureia-formaldeído por taninos de jurema-preta. Nas imagens de T6 é possível observar a presença de estruturas na superfície da madeira que aparentam ser adesivos e MFC's. A presença de maiores espaços vazios que o T7 também pode ser observada.

Nas imagens de T7 é possível observar maior interação madeira-madeira, o que parece ser favorecido pela hidrólise do tanino utilizado neste tratamento que com menor viscosidade e maior número de sítios ativos disponíveis pode ter favorecido a qualidade da colagem.

Corroborando com os resultados apresentados, já que em todas as propriedades avaliadas, o T7 se destacou quando comparado ao T6, apresentando maiores médias para MOR, MOE, resistência ao arrancamento de parafusos, tração perpendicular e menores médias para absorção de água e inchamento em espessura.

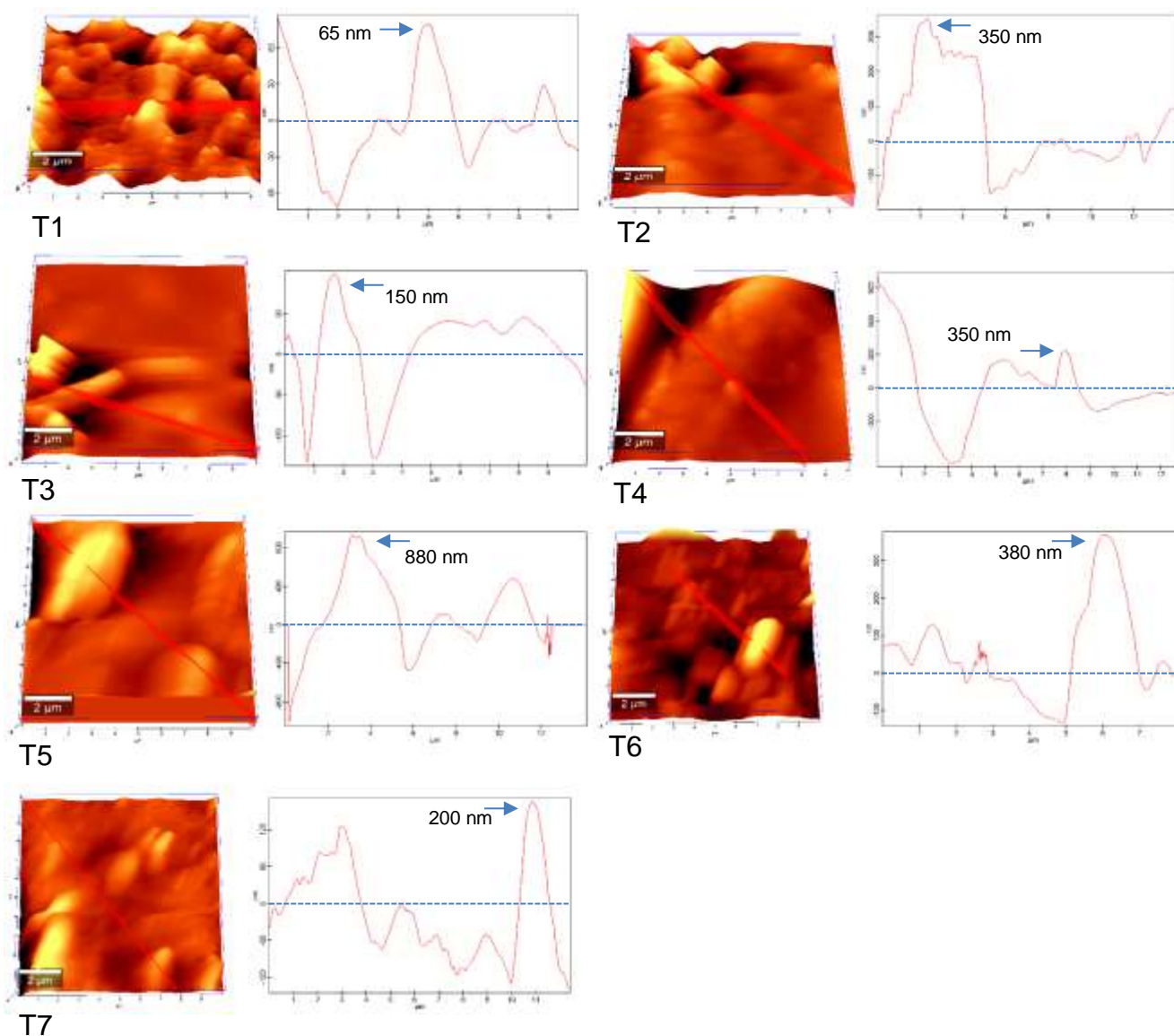
**Figura 20.** MEV dos painéis de madeira para o T3, T4 e T5 com ampliação de 100 e 400x



### 3.4.2. Microscopia de força atômica (AFM)

As imagens da topografia dos painéis, bem como o gráfico representativo da seção transversal indicada nas imagens são apresentadas na Figura 21. Nos gráficos é possível observar a formação de picos e vales ao longo dessa seção, indicando o comportamento topográfico dos painéis de madeira em cada tratamento.

**Figura 21.** Microscopia de força atômica com gráfico representativo da topografia dos painéis



Em que: **T1** – Ureia-formaldeído; **T2** – Ureia-formaldeído + 1% de MFC; **T3** – Tanino-formaldeído + hidrólise; **T4** – Tanino-formaldeído + hidrólise + 1% de MFC; **T5** – Tanino-formaldeído + 1% de MFC; **T6** – Ureia-formaldeído + 20% de taninos + 1% de MFC; **T7** – Ureia-formaldeído + 20% de taninos hidrolisados + 1% de MFC.

Os valores indicados nas setas, correspondem aos maiores picos em cada painel avaliado. Os tratamentos com adição de MFC's apresentaram picos mais altos (T2, T4, T5, T6 e T7). O tratamento com adesivo ureia-formaldeído (T1) foi o que apresentou maior uniformidade topográfica. Essa avaliação permite que a topografia do painel seja conhecida, apesar da leitura ser realizada num ponto central e muito pequeno do painel.

#### 4. CONCLUSÕES

A adição de microfibras de celulose influenciou o desempenho nos painéis de madeira aglomerada. Houve incremento de densidade e de razão de compactação nos painéis com adição de MFC's.

Os painéis produzidos com adesivos à base de taninos de jurema-preta apresentaram médias de emissão de formaldeído menores que àqueles produzidos com ureia-formaldeído. A adição de taninos de jurema-preta à ureia-formaldeído promoveu uma redução de 55% na emissão de formaldeído.

Para todas as propriedades mecânicas avaliadas, os painéis apresentaram resultados superiores aos limites estabelecidos pelas normas regulamentadoras.

A utilização de adesivos à base taninos de *Mimosa tenuiflora* bem como aditivos de microfibras de celulose para produção de painéis de madeira aglomerada propicia um produto final de qualidade satisfatória, com reforço de suas propriedades mecânicas e com menor emissão de formaldeído livre.

## 5. REFERÊNCIAS

- AMERICAN NATIONAL STANDARDS INSTITUTE – ANSI. **ANSI A208.1**: Matformed wood particleboard: Specification. National Particlepanel Association. Gaithersburg, 1999.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 14810-2**: Painéis de partículas de média densidade - Parte 2: requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2018.
- AYRILMIS, N. et al. Utilization of pine (*Pinus pinea* L.) cone in manufacture of wood based composite. **Forest Ecology and Management**, v. 259, p. 65-70, 2009.
- BRITO, A. S. **Caracterização da madeira e da casca de árvores de *Khaya grandifoliola* C. DC. para usos múltiplos**. 2021. 91f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Espírito Santo, 2021.
- CALEGARI, L. et al. Eficiência de extrato tânico combinado ou não com ácido bórico na proteção da madeira de *Ceiba pentandra* contra cupim xilófago. **Floresta**, v. 44, n. 1, p. 43-52, 2014.
- CARNEIRO, A. C. O. et al. Propriedades de chapas de aglomerado fabricadas com adesivo tânico de angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina*) e uréia-formaldeído. **Revista Árvore**, v. 33, n. 3, p. 521-531, 2009.
- CARNEIRO, A. C. O. 2006. 158 f. **Efeito da hidrólise ácida e sulfitação de taninos de *Eucalyptus grandis* W. Hillebrand e *Anadenanthera peregrina* Speg. nas propriedades dos adesivos**. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, 2006.
- CUI, J. et al. Enhancement of mechanical strength of particleboard using environmentally friendly pine (*Pinus pinaster* L.) tannin adhesives with cellulose nanofibers. **Annals of forest science**, v. 72, n. 1, p. 27-32, 2015.
- DONATI, R. D. **Produção de painéis reconstituídos no Brasil - passado, presente e futuro**. 2010.
- EICHHORN, S. J. et al. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 1, p. 1 - 33, 2010.
- EUROPEAN STANDARD. **EN 312**. Particleboards – Specifications. .English version. 2003.
- EUROPEAN STANDARD – EN. **EN 717-3**: Wood-based panel products – Determination of formaldehyde release by the flask method. 1996.
- GONÇALVES, F. G. et al. Chapas aglomeradas confeccionadas com ureia-formaldeído sob adição de tanino em pó. **Ciência Florestal**, v. 27, n. 4, p.

1349-1363, 2017.

HANSTED, F. A. S. et al. The use of nanocellulose in the production of medium density particleboard panels and the modification of its physical properties. **BioResources**, v. 14, n. 3, p. 5071-5079, 2019.

INDUSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBA **Relatório anual – 2021**. São Paulo: Iba, 2021. 93 p. Disponível em: <https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorioiba2021-compactado.pdf>. Acesso em: 28 de jul. 2022.

IWAKIRI, S. et al. Produção de painéis aglomerados de alta densificação com uso de resina melamina-ureuía-formaldeído. **Cerne**, Lavras, v. 11, n. 4, p.323-328. 2005a.

IWAKIRI, S. et al. Produção de painéis de madeira aglomerada de alta densificação com diferentes tipos de resinas. **Scientia Forestalis**, n. 68, p. 39-43, 2005b.

IWAKIRI, S. et al. Produção de chapas de madeira aglomerada de cinco espécies de pinus tropicais. **Floresta e ambiente**, v. 8, n.1, p.137 - 142, 2001.

KELLY, M. W. **Critical literature review of relationship between processing parameters and physical properties of particleboard**. Madison: USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, 1977. 70p.

LIMA, C. R. et al. Potencialidade dos extratos tânicos de três espécies florestais no curtimento de peles caprinas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 11, p. 1192-1197, 2014.

LIU, Y.; ZHU, X. Measurement of formaldehyde and VOCs emissions from woodbased panels with nanomaterial-added melamine-impregnated paper. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 132-137, 2014.

MALONEY, T. M. **Modern particleboard and dry-process fiberboard manufacturing**. San Francisco: M. Freeman, 1993. 689p.

MARTINS, R. S. F. **Caracterização de painéis aglomerados produzidos com madeira de eucalipto e resíduos lignocelulósicos agroindustriais**. 2016, 77f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal do Espírito Santo, 2016.

MATTOS, R. L.; GONÇALVES, R. M.; CHAGAS, F. B. **Painéis de madeira do Brasil: panorama e perspectivas**. Rio de Janeiro: BNDS Setorial, 2008, v. 27, p. 121-156.

MELO, R. R.; DEL MENEZZI, C. H. S. Influência da massa específica nas propriedades físico-mecânicas de painéis aglomerados. **Silva Lusitana**, v. 18, n. 1, p. 59-73, 2010.



MESQUITA, R. G. A. The effect of cellulose nanocrystals in sugarcane bagasse particleboards of pith and fibers. **Cerne**, v. 25, n. 2, p. 203-213, 2019.

MOSLEMI, A. A. **Particleboard: materials**. London: Southern Illinois University Press, 1974. 244p.

MOSLEMI, A. et al. Addition of cellulose nanofibers extracted from rice straw to urea formaldehyde resin; effect on the adhesive characteristics and medium density fiberboard properties. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 99, p. 102582, 2020.

OLIVEIRA, F. V. et al. Efeito da acetilação das partículas de madeira de *Eucalyptus grandis* e da inclusão de partículas de polietileno e de embalagens cartonadas nas propriedades de chapas de aglomerado. **Revista Árvore**, v. 34, n. 5, p. 937-946, 2010.

PAES, J. B. et al. Substâncias tânicas presentes em várias partes da árvore angico vermelho (*Anadenanthera colubrina* (Vell.) Brenan. var. cebil (Gris.) Alts.). **Scientia Forestalis**, v. 38, n. 87, p. 441-447, 2010.

PAIVA, N. T. et al. Production of melamine fortified urea-formaldehyde resins with low formaldehyde emission. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, n. 3, p. 2311-2317, 2012.

PETERSSON, L.; KVIEN, I.; OKSMAN, K. Structure and thermal properties of poly (lactic acid)/ cellulose whiskers nanocomposite materials. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 11-12, p. 2535-2544, 2007.

QUINA, F. H. **Nanotecnologia e meio ambiente: perspectivas e riscos**. Química Nova, v. 27, n. 6, p. 1028-1029, 2004.

REMADE. Mercado estimula produtos de madeira com valor agregado. **Revista da Madeira**, Curitiba – PR, ano 14, n. 84, out. 2004.

SANTOS, L. M. P. **Análise da Problemática das Emissões de Formaldeído a partir do Aglomerado de Partículas de Madeira**. 2014. 135f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.

SORATTO, D. N. **Adição de nano e microcelulose em adesivo tanino-formaldeído para produção de painéis OSB**. 2019. 83f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2019.

TRIANOSKI, R. et al. Propriedades físicas e mecânicas de painéis de madeira aglomerada de *Acrocarpus fraxinifolius*, compostos com diferentes percentuais de casca. **Ciência Florestal**, v. 23, n. 4, p. 761-769, 2013.

TRIANOSKI, R.; IWAKIRI, S.; MATOS, L. M. M. Avaliação de painéis aglomerados de *Toona ciliata* produzidos com diferentes densidades e teores de resina. **Madera y Bosques**, v. 20, n. 3, p. 49-58, 2014.



VEIGEL, S. et al. Particle board and oriented strand board prepared with nanocellulose-reinforced adhesive. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 1-8, 2012.

WONG, E. D. et al. Formation of the density profile and its effects on the properties of particleboard. **Wood Science and Technology**, v. 33, p. 327-340, 1999.

ZANETTI, M.; PIZZI, A. Low addition of melamine salts for improved melamine-urea-formaldehyde adhesive water resistance. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, n. 2, p. 287-292, 2003.