



YANKA BEATRIZ COSTA LOURENÇO

**ADIÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE LIGNINA EM
ADESIVOS À BASE DE TANINOS DE *Stryphnodendron
adstringens* (Mart.) Coville NA COLAGEM DE PAINÉIS
COMPENSADOS.**

**LAVRAS-MG
2022**

YANKA BEATRIZ COSTA LOURENÇO

**ADIÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE LIGNINA EM
ADESIVOS À BASE DE TANINOS DE *Stryphnodendron
adstringens* (Mart.) Coville NA COLAGEM DE PAINÉIS
COMPENSADOS.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. José Benedito Guimarães Junior
Orientador

Profa. Dra. Thaís Brito Sousa
Coorientadora

**LAVRAS-MG
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Setor de Repositório
Insitucional da Biblioteca Universitária da UFLA**

Lourenço, Yanka Beatriz Costa.

Adição de nanoestruturas de lignina em adesivos à base de taninos de *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville na colagem de painéis compensados / Yanka Beatriz Costa Lourenço. - 2022.

41 p. : il.

Orientador(a): José Benedito Guimarães Junior.

Coorientador(a): Thaís Brito Sousa.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Adesivos naturais. 2. Painéis de madeira. 3. Nanotecnologia.
I. Guimarães Junior, José Benedito. II. Sousa, Thaís Brito. III.
Título.

YANKA BEATRIZ COSTA LOURENÇO

ADIÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE LIGNINA EM ADESIVOS À BASE DE TANINOS DE *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville NA COLAGEM DE PAINÉIS COMPENSADOS.

ADDITION OF LIGNIN NANOSTRUCTURES IN ADHESIVES TO TANNIN BASE FROM *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville IN PLYWOOD PANELS COLLAGE.

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 11 de fevereiro de 2022.

Dr. José Benedito Guimarães Júnior – UFLA
Dr.^a Caroline Junqueira Sartori – IFMG
Dr.^a Tatiane Kely Barbosa de Azevedo – UFRN.

Prof. Dr. José Benedito Guimarães Junior
Orientador

Prof. Dra. Thaís Brito Sousa
Coorientadora

LAVRAS-MG

2022

In memoriam aos meus avós maternos por terem me criado com todo o amor e dedicação do mundo. Só agradecer pelo privilégio de ter tido uma base tão forte. A minha mãe, Maria da Conceição e ao meu padrasto, Walter Medeiros, por nunca terem medido esforços para que eu descontinuasse os meus estudos.

Dedico

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me concedido a graça de ter realizado o sonho de conseguir estudar fora da minha cidade e ter mostrado o quanto sou capaz. Lembro de todas as noites que orei para estar onde estou. Gratidão!

Aos meus avós, *in memoriam*, Francisca da Silva e Francisco da Silva, por terem me criado, educado e amado tão incondicionalmente. A dor da saudade é confortada por saber que os senhores estariam orgulhosos de mim. Obrigada por tudo.

À minha mãe, Maria da Conceição da Silva, por ser meu alicerce e meu ponto de apoio nessa vida. Obrigada por me apoiar no meu sonho mesmo sendo tão difícil nossa distância física. Iremos colher tudo que estamos plantando.

Ao meu ‘paidrasto’, Walter Medeiros, por ter me aceito como sua filha, me amado, educado e protegido como se fossemos família de sangue. Você é o pai que sempre quis e escolhemos para nossa vida.

À minha grande amiga-irmã, Allana Vivianne, por ter me apoiado, acreditado e torcido por mim mais do que eu mesma. A distância física não é nada diante tamanha conexão.

À Bruna Rafaella, por ter sido meu espelho e ter me incentivado tanto a fazer o mestrado em Lavras. Obrigada por ter me ajudado em absolutamente todos os passos.

À minha parceira de laboratório, Caroline Santos, por ter me acolhido tão bem em tão pouco tempo. Você foi peça fundamental na realização desse trabalho. Palavras nunca serão suficientes para te agradecer por toda ajuda.

Aos meus grandes amigos (as) que fiz em Lavras e são minha segunda família, só gratidão a vocês por terem deixado a caminhada mais leve e feliz.

Ao meu orientador, José Benedito, por não ser só nosso mestre mas também um grande amigo. Obrigada por todos os ensinamentos e cuidado ao passar todo seu conhecimento. Tenho muita sorte em ter tido uma orientação como a sua.

A minha coorientadora, Thaís Brito, por ter sido uma preciosidade nessa vida acadêmica. Sou muito grata por toda paciência e conhecimento compartilhado durante todo esse projeto.

À Universidade Federal de Lavras e o Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, por toda a estrutura e oportunidade de realização desse trabalho e o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES).

“Se o dinheiro for a sua esperança de independência, você jamais a terá. A única segurança verdadeira consiste numa reserva de sabedoria, de experiência e de competência”

Henry Ford

RESUMO GERAL

O uso de adesivos de origem petroquímica na colagem de painéis de madeira tem gerado preocupação devido sua origem não renovável e emissão de formaldeído. A utilização de adesivos naturais à base de taninos é uma opção promissora e a adição de nanopartículas de lignina em sua composição pode melhorar suas propriedades. Com isso, têm-se como objetivo avaliar o efeito da adição de diferentes concentrações de nanoestruturas de lignina ao adesivo à base de taninos de *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville para a produção de painéis compensados. Foram determinados os teores de taninos condensados, o índice de Stiasny e o teor de não-tânicos dos taninos das cascas de *Stryphnodendron adstringens*. As nanoestruturas de lignina foram obtidas por processo mecânico através do moinho Super Masscolloider Masuko Sangyo MKCA6-2. Os adesivos apresentaram formulação base de 37% de sólidos, 3% de formaldeído e 60% de água. As concentrações de taninos consistiram em 37%, 36%, 35% e 34% e 1, 2 e 3% de nanolignina. Compensados com cinco lâminas de seringueira (*Hevea brasiliensis* L) foram produzidos, com dimensão de 30 x 30 cm, pressão específica de 10 kgf.cm⁻², tempo de prensagem de 10 min a uma temperatura de 150°C. A adição de nanolignina nas concentrações de 2 e 3% promoveu a redução considerável da viscosidade dos adesivos. As características físico-mecânicas de todos os painéis produzidos nesta pesquisa foram satisfatórias e apresentaram resultados semelhantes aos compensados colados com fenol-formaldeído.

Palavras-chave: Adesivos naturais. Painéis de Madeira. Nanotecnologia.

ABSTRACT

The use of adhesives of petrochemical origin in gluing wood panels is of interest due to its non-renewable origin and formaldehyde emission. The use of natural adhesives based on tannins is an option and the addition of lignin nanoparticles in its composition can improve its properties. With this, we will evaluate the effect of the addition of different products (from tannin-based adhesive nanostructures from *Stryphnodendron adstringens* Mart.) Coville to that of compensated components. The contents of condensed tannins, the Stiasny index and the non-tannins content of tannins from the cascades of *Stryphnodendron adstringens* were determined. The nanostructures were made using the lignin mechanical process Superscoloider Mas Sangyo MKCA-2. The formulated additives are based on 37% solids, 3% formaldehyde and 60% water. The tannins consisted of 37%, 36%, 35% and 34% and 1, 2 and 3% nanolignin. Plywood with rubber tree blades (*Helâminas de lamina brasiliensis* L) were 10 kg, with a dimension of 30 cm x 30 cm, specify 10 min of pressure pressure.cm-2 min at a temperature of 150°C. Adding nanolignin in the 2 and 3%u promotions to reduce the price of the adhesives. The characteristics similar to all mechanical components are compensated with phenol-formal from features designed for all and the results similar to those bonded with phenol-formal.

Keywords: Natural adhesives. Wood panels. Nanotechnology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Balanço comercial por produtos em 2019.....	15
Figura 2 - Ponto de balanço das forças resultantes da restrição mútua das laminas num painel compensado em condições seca a úmida.....	16
Figura 3 - Estrutura do tanino hidrolisável.	19
Figura 4 - Estrutura do tanino condensado	20
Figura 5 - Relação entre tamanho, área superficial e percentual de átomos disponíveis na superfície de um nanomaterial.	24
Figura 6 - (I) Estrutura da molécula de lignina. (II) Os três principais precursores da lignina.....	25
Figura 7 - Valores médios para teores de sólidos totais (%), índice de Stiasny (%), teor de taninos condensados e teores de não-tânicos da casca de <i>Stryphodendron adstringens</i>	45
Figura 8 - Caracterização química da madeira de <i>Hevea brasiliensis</i>	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Formulação dos adesivos para a colagem dos painéis compensados	43
Tabela 2 – Propriedades dos adesivos utilizados na produção dos compensados.....	48
Tabela 3 – Propriedade física dos painéis compensados	50
Tabela 4 – Propriedades físicas de absorção de água em 2 e 24 horas dos painéis compensados ..	52
Tabela 5 – Resultados do teste de resistência ao cisalhamento à seco e porcentagens de falhas na linha de cola dos painéis durante o teste.	53
Tabela 6 – Valores médios dos ensaios de flexão estática.....	55

SUMÁRIO

<u>1. INTRODUÇÃO GERAL</u>	12
<u>2. OBJETIVO GERAL</u>	13
<u>2.1 Objetivos específicos</u>	14
<u>3. REFERENCIAL TEÓRICO</u>	14
<u>3.1 Painéis de madeira</u>	15
<u>3.1.1 Compensados</u>	16
<u>3.2 <i>Hevea brasiliensis</i></u>	17
<u>3.3 Adesivos sintéticos</u>	18
<u>3.4 Taninos</u>	18
<u>3.4.1 Taninos condensados</u>	19
<u>3.5 <i>Stryphodendron adstringens</i> (Mart.) Coville</u>	20
<u>3.6 Adesivos à base de taninos</u>	22
<u>3.7. Nanotecnologia</u>	23
<u>3.8 Lignina</u>	24
<u>3.9 Adesivos reforçados com nanopartículas</u>	24
<u>REFERÊNCIAS</u>	25
<u>SEGUNDA PARTE - ARTIGO</u>	37
Artigo 1- Adição de nanoestruturas de lignina em adesivos à base de taninos na colagem de painéis compensados de <i>Hevea brasiliensis</i>	38
<u>1. Introdução</u>	39
<u>2. Materiais e métodos</u>	41
<u>3. Resultados e discussão</u>	44
<u>4. Conclusões</u>	56
<u>Referências</u>	57

PRIMEIRA PARTE

INTRODUÇÃO GERAL

Os painéis de madeira podem ser definidos como produtos compostos de elementos de madeira, obtidos a partir da redução da madeira sólida e reconstituídos por meio de ligação adesiva. (IWAKIRI *et al.* 2020). A colagem da madeira foi uma das primeiras técnicas a serem utilizadas para promover a união entre diversos materiais. Entretanto, sempre foi um desafio garantir uma adesão segura e satisfatória. A qualidade final dos produtos de madeira colada, dependem diretamente da compatibilidade entre adesivo e aderente, devendo gerar propriedades de resistência ideais para as diversas aplicações possíveis.

Os valores gastos com os adesivos utilizados na colagem dos painéis de madeira são considerados elevados quando comparados com o valor total do processo, sendo o setor de maior custo na produção dos painéis (LI *et al.* 2018). Com origem petrolífera e conhecidos como sintéticos, a ureia-formaldeído (UF) e o fenol-formaldeído (FF) chegam a colar cerca de 90% dos painéis produzidos no mundo (PIZZI e MITTAL, 2017). Embora os materiais derivados do petróleo tenham se difundido nas últimas décadas, ocorre a preocupação com esgotamento das suas reservas, o que interfere em um produto de alto custo.

Sendo assim, tem-se buscado alternativas quanto à síntese de adesivos, objetivando o uso de matéria-prima renovável, sendo os taninos uma opção promissora (VINEETH *et al.* 2019; LUCKENEDER *et al.* 2016). Os taninos são polifenóis provenientes do metabolismo secundário das plantas, encontrados em diversas partes como folhas, frutos e cascas, com concentrações variando de acordo com a idade, estrutura da planta, fenofase e local de coleta (MUELLER-HARVEY, 2001; SARTORI *et al.* 2014; AZEVEDO *et al.* 2017a; SILVA *et al.* 2017). Sua utilização como substituinte dos adesivos sintéticos é explicada por sua natureza fenólica, o que permite uma reação mais rápida devido a sua estrutura assemelhar-se com a do fenol (HOYOS-MARTÍNEZ *et al.* 2019; GHAHRI e PIZZI, 2018), além de quando produzido o adesivo tânico, o mesmo só necessita de 10% da quantidade de formaldeído quando comparado aos de origem petrolífera (FRAGA-CORRAL *et al.* 2020).

Taninos de diversas espécies vêm sendo testados em formulações adesivas, como exemplo a *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville, popularmente conhecida como Barbatimão, pertencente ao bioma Caatinga e Cerrado (FELFILI *et al.* 1999), que antes

era estudada somente para fins terapêuticos, agora possui seus taninos como grande alternativa de adesivos naturais para a colagem da madeira (GOULART *et al.* 2012; CARVALHO *et al.* 2014; CARVALHO *et al.* 2015; PELLENZ *et al.* 2019).

Apesar de promissores, segundo César (2011), os adesivos à base de taninos apresentam algumas limitações quanto ao seu manuseio. Sua aplicabilidade é dificuldade, devido sua elevada viscosidade, o que acaba gerando uma baixa resistência da linha de cola. Ainda segundo o autor, essas limitações podem ser explicadas também pela presença de gomas e açúcares com alto peso molecular, o que reduz sua mobilidade. Sendo assim, têm-se investigado possíveis melhorias nas propriedades reológicas desses adesivos. Vários estudos têm confirmado que as propriedades mecânicas dos adesivos são significativamente melhoradas com a adição de cargas em nanoescala, devido à grande área de superfície do reforço e sua capacidade de se interligar mecanicamente com o polímero (JANG e LI, 2015; CARLESSO *et al.* 2021).

A lignina tem sido uma fonte com potencial substituto da fabricação de resinas fenólicas à base de petróleo ou como aditivo em adesivos de base biológica, explicada devido a presença de características químicas que podem estar envolvidas nas reações de polimerização (YANG *et al.* 2019). O desenvolvimento da nanolignina torna-se mais vantajoso quando comparado a sua escala macro, pois com o aumento da área superficial, tende a melhorar sua incorporação e dispersão em polímeros (YEARLA e PADMASREE, 2016; NAIR *et al.* 2014; FIGUEIREDO *et al.* 2018).

A incorporação de nanolignina em adesivos ureia e fenol-formaldeído têm apresentado melhorias nas propriedades adesivas e físico-mecânicas dos painéis (CHEN *et al.* 2019; YANG *et al.* 2019; LOPES *et al.* 2020), não sendo ainda testada em adesivos à base de taninos, o que justifica a necessidade do desenvolvimento de pesquisas que cheguem a contribuir para o desempenho dos adesivos naturais principalmente em relação à viscosidade, resistência à umidade e emissão de formaldeído.

1. OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito da adição de diferentes concentrações de nanolignina ao adesivo à base de taninos de *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville para a produção de painéis compensados de lâminas de *Hevea brasiliensis*.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair e quantificar os taninos da espécie *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville;
- Caracterizar a madeira de *Hevea brasiliensis* utilizada na produção dos compensados;
- Obter as propriedades dos adesivos tanino-formaldeído em função das adições de nanoestruturas de lignina;
- Avaliar as propriedades físico-mecânicas dos painéis compensados produzidos com adesivos tanino-formaldeído em função da adição de nanoestruturas de lignina.

3. REFERÊNCIAL TEÓRICO

3.1 Painéis de madeira

Entende-se por painéis de madeira, aqueles produtos compostos por elementos de madeira através dos diferentes estágios de redução, como partículas, lâminas, sarrafos e fibras, reconstituídos através de ligação adesiva, pressão e temperatura (IWAKIRI *et al.* 2005).

Ainda, segundo o mesmo autor, os painéis são classificados em dois grupos: os compostos laminados que agregam os compensados laminados tradicionais e, os compostos particulados, como os *Medium Density Particleboard* - MDP e *Medium density fiberboard* – MDF. Painéis, estes, que passaram por um maior processo de degradação química para a geração de partículas menores, como fibras e sarrafos.

Os painéis de madeira quando comparados à madeira maciça e ao compensado, apresentam diversas vantagens: Aproveitamento da tora de forma integral; Utilização de toras de diâmetros distintos; Possibilidade de utilização de resíduos; Produção de painéis de grandes dimensões; Redução da anisotropia da madeira sólida; Aumento da durabilidade da madeira devido à facilidade de impregnação de produtos repelentes (BNDES, 2013).

Os usos e aplicações finais dos painéis de madeira são definidos a partir de propriedades físicas e mecânicas destes. Suas restrições técnicas são impostas mediante

características como resistência, uso interior ou exterior, uniformidade da superfície, tolerância à usinagem, resistência à fixação de parafusos, entre outros (RIBASKI *et al.* 2018).

O setor de árvores cultivadas no Brasil, em 2019, registrou uma receita bruta de R\$ 97,4 bilhões, representando um crescimento de 12,6% em relação a 2018. Onde o investimento em áreas de árvores plantadas, de nove milhões de hectares, é subdividida para os seguimentos de celulose e papel (36%), carvão vegetal e siderúrgica (12%) e, em terceiro lugar, para o mercado de painéis de madeira e pisos laminados (6%), conforme Figura 1.

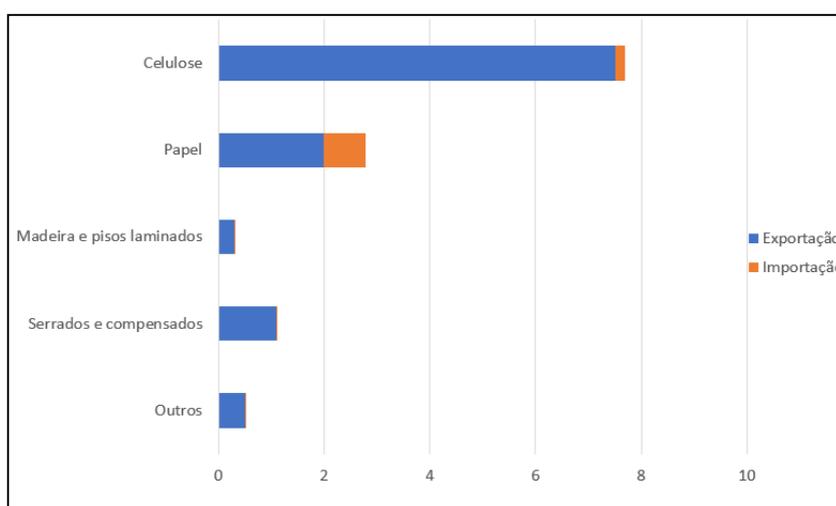


Figura 1. Balanço comercial por produto em 2019

Fonte: IBÁ, 2020 (Adaptado)

E, mesmo diante um cenário de desaceleração econômica devido a pandemia, o volume de consumo doméstico de painéis de madeira no país foi cerca de 6,9 milhões de m³, com vendas de MDF em 3,9 milhões de m³, MDP 2,8 milhões de m³ e chapas de fibras em 165 mil m³ (IBÁ, 2020).

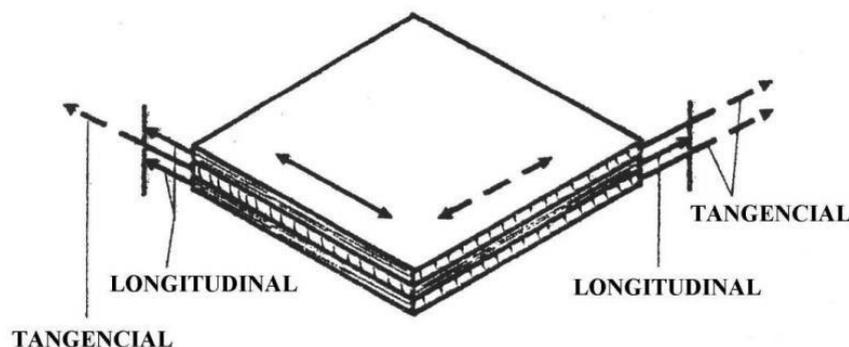
3.1.1 Compensados

O painel de madeira compensada pode ser entendido como o produto formado por um número ímpar de camadas de lâminas, perfeitamente coladas entre si por meio de ligação adesiva, pressão e calor, de forma que as fibras das lâminas adjacentes, estejam perpendiculares umas às outras (IWAKIRI, 2005; MENDES, 1996; LIMA, 1995).

A principal característica dos compensados é devido a sua fabricação baseada em uma laminação cruzada, na qual mediante a restrição imposta pela linha de cola de cada lâmina, o painel apresentará uma maior estabilidade físico-mecânica devido a uma melhor distribuição de forças em toda a sua estrutura (IWAKIRI, 2005).

As exportações de compensados aumentaram 9,7%, ultrapassando 1,9 milhões de m³ de painéis compensados em 2018, para 2,1 milhões de m³ em 2019. Apesar da retração na produção, o Brasil ocupa o 7º lugar entre os principais países produtores de painéis compensados (IBÁ, 2019). Historicamente o painel mais produzido pelo Brasil foi o compensado, porém em 2019, painéis MDF e MDP o superaram, correspondendo a 39% e 29% da produção, respectivamente. Em 2019, o compensado representa, 26% da produção nacional de painéis de madeira (SANQUETA *et al.* 2020). Na figura 2 ilustra-se a distribuição das forças no compensado.

Figura 2. Ponto de balanço das forças resultantes da restrição mútua das lâminas num painel compensado, em condições seca a úmida.



Fonte: IWAKIRI (2005)

Os painéis compensados podem ser segmentados de acordo com seu uso final, como de uso interno e externo, diferenciados em função do tipo de resina utilizada (ALBINO *et al.* 2011). Segundo a ABNT (2001), o compensado de uso exterior necessita de uma resistência maior a umidade do que o primeiro, logo são materiais comumente colados com fenol-formaldeído (FF). Já compensados utilizados em uso interno, são mais conhecidos por utilizarem o adesivo ureia-formaldeído (UF).

3.2 *Hevea brasiliensis*

A *Hevea brasiliensis* (seringueira) é uma espécie nativa da Amazônia, pertence à família Euphorbiaceae, chegando a atingir até 30 metros de altura e diâmetro de 30 a 60 cm (SILVA *et al.* 2018).

De grande importância econômica para o Brasil, a espécie é utilizada em larga escala na obtenção de látex, matéria-prima utilizada na produção de borracha (IWAKIRI *et al.* 2017). Com seu cultivo quase que exclusivo para esse fim, no exterior já se consolidaram seu uso para além da extração de látex: a agregação do seu valor madeireiro, pois após o final do seu ciclo produtivo de látex que gira em torno de 25 a 30 anos, a madeira então pode apresentar uma fonte de matéria-prima para o mercado de madeira serrada, laminados e lenha por apresentarem boas características de trabalhabilidade (SERVOLO, 2013).

O estudo com seringueiras, hoje, seguem com o objetivo de apresentar nova fonte de renda aos produtores de látex, agregando valor a espécie e possibilitando uma maior diversidade quanto aos materiais disponíveis nas indústrias moveleiras do Brasil (MÜZEL *et al.* 2015; TREVISAN, 2021).

3.3 Adesivos sintéticos

O uso de adesivos é muito antigo, registrando cerca de 3.000 anos antes de Cristo, onde as primeiras substâncias adesivas utilizadas, provavelmente, foram a lama e argila, sendo seguida pelas ceras e resinas (IWAKIRI, 2005). Com o beneficiamento da madeira, viu-se a necessidade do aumento na produção desses adesivos para a colagem de lâminas na produção de compensados. Surgindo, conforme TSHOUMIS (1991), a primeira resina sintética em 1929, o fenol-formaldeído, sendo seguida pela ureia-formaldeído em 1931.

Ainda conforme IWAKIRI (2005), a colagem adequada da madeira depende de fatores como as características físico-químicas do adesivo, características e composição da madeira, processo utilizado no processo de colagem e, ainda, condições de uso do produto que será colado.

Os principais adesivos empregados na colagem de painéis de madeira são o fenol-formaldeído, a ureia-formaldeído e melanina-formaldeído, que respondem a 90% de todos os adesivos utilizados na produção de painéis de madeira reconstituídas (PIZZI e MITTAL, 2017). Com o uso extensivo desses adesivos, o custo dos materiais de madeira elevou o valor, e além disso, surgiu a preocupação ambiental diante o uso de derivados petroquímicos, com a emissão de formaldeído, considerado cancerígeno, sendo um material tóxico para a vida humana (KOJIMA *et al.* 2016).

3.4 Taninos

As plantas são ricas em componentes químicos extraíveis, dentre esses estão os taninos, conhecidos como estruturas polifenólicas hidrossolúveis encontradas em várias partes das plantas, como nas folhas, frutos e de forma abundante nas cascas (MUELLER-HARVEY, 2001; SCHOFIELD *et al.* 2001; SANTOS *et al.* 2017), principalmente nas leguminosas e coníferas (FILGUEIRA *et al.* 2017). Sua concentração na planta pode variar de acordo com a idade, estrutura da planta (SARTORI *et al.* 2014), fenofase (AZEVEDO *et al.* 2017a) e local de coleta na planta (SILVA *et al.* 2017).

Os taninos são compostos fenólicos, conhecidos por desempenharem a função de defesa e proteção, pois deixam o material amargo e adstringente, evitam o ataque de animais e agentes patógenos em determinados locais da planta, como frutos, sementes e casca (AZEVEDO *et al.* 2015). Ainda, entende-se que os taninos atuam nessa proteção contra o ataque de microrganismos devido possuírem atividade antimicrobiana comprovada (VITAL *et al.* 2001; COLLI *et al.* 2007).

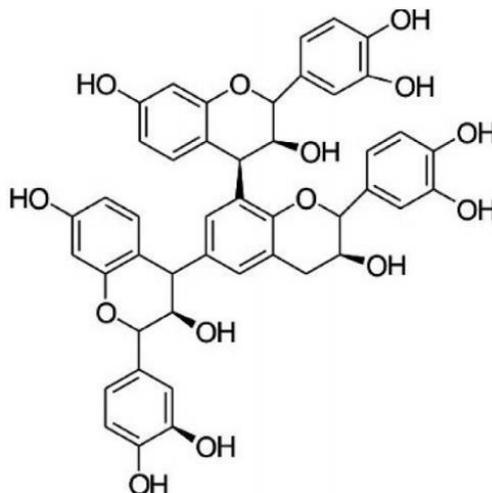
De acordo com suas propriedades químicas, os taninos são classificados em dois grupos: os taninos condensados, que são polímeros de 2 a 50 unidades de flavonóides, e os taninos hidrolisáveis, que são hidrolisados por meio de aquecimento com ácido diluído para geração de um ácido gálico e ácido elágico (MCSWEENEY *et al.* 2001, PIZZI, 1980, TAHIR *et al.* 2019).

3.4.1 Taninos condensados

Os taninos condensados, conhecidos também como proantocianidinas, são polímeros de 2 a 50 unidades de flavonóides, unidas por ligações carbono-carbono, ou seja, ligações fortes que não são facilmente quebradas por hidrólise (ASHOK e UPADHYAYA, 2012). São encontrados em maior quantidade, logo são também mais utilizados, encontrados em grande concentração tanto na madeira, como nas cascas de diversas espécies de gimnospermas quanto em angiospermas, principalmente em plantas lenhosas (SILANIKOVE *et al.* 2001; PIZZI, 1980).

Como os motivos discutidos acima, o mercado mundial de taninos é representado por mais de 90% por taninos condensados (FILGUEIRA *et al.* 2017). E, uma de suas vantagens, segundo Ghahri e Pizzi (2018) é devido suas unidades flavonoides com diferentes graus de condensação (Figura 4) e alta reatividade com o formaldeído, chegando a uma velocidade de reação de 10 a 50 vezes mais rápida do que a própria reação do fenol com o formaldeído.

Figura 4. Estrutura do tanino condensado



Fonte: RAJA *et al.* (2014)

Os taninos condensados são utilizados para diversos fins, e suas aplicações foram discutidas por Das *et al.* (2020): utilizados no processamento de couro (MAHDI *et al.* 2009), na preservação de rede de pesca (HATHWAY, 1962), adesivos para madeira (LIU *et al.* 2020; HAFIZ *et al.* 2020; YANG *et al.* 2019), como anticorrosivo (BYRNE *et al.* 2019, BYRNE *et al.* 2020) e impressões 3D (LIAN *et al.* 2020).

3.4.2 *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville

Espécie popularmente conhecida como Barbatimão, pertencente à família Fabaceae, é encontrada em diversas regiões do Brasil com domínios fitogeográficos do bioma Caatinga e Cerrado (FELFILI *et al.* 1999; CORRÊA *et al.* 2012). O significado do nome está relacionando ao seu poder de adstringência: *Stryphnodendron* vem do grego Stryphnos, que significa duro e Dendron é árvore, enquanto *adstringens* significa adstringente (PANIZZA *et al.* 1988).

Usada tradicionalmente para tratamento de feridas na pele, queimaduras, problemas no trato gastrointestinal, processos inflamatórios (TEIXEIRA *et al.* 2009; BRANDÃO *et al.* 2012; RICARDO *et al.* 2010) e na produção de taninos (SOUZA *et al.* 2002), sendo esse último o seu constituinte predominante, que agrega o valor a espécie e permite seus usos terapêuticos e em adesivos naturais (GOULART, 2010). Encontrado em toda a parte da planta, os taninos dessa espécie, concentram-se principalmente nas cascas, com cerca de 30% (LIMA, 2010). MORI *et al.* (2003) em pesquisa sobre o teor de taninos das cascas de *S. adstringens*, encontraram valores de rendimento em taninos

condensados superior a 30%, resultado maior que o das espécies exploradas comercialmente.

Carvalho *et al.* (2015) avaliaram o desempenho de painéis OSB com adesivos UF, FF, à base de taninos de *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville (Barbatimão) e de *Acacia mearnsi* (Acácia). Em todas as propriedades avaliadas, comparando os dois adesivos tânicos, o desempenho dos painéis produzidos com a espécie do Barbatimão foram superiores, logo, tal fato demonstra grande potencial de utilização dos taninos de Barbatimão para produção de adesivos em painéis OSB.

Carvalho *et al.* (2014) produziram painéis aglomerados com formulação de 0, 25, 50, 75 e 100% de taninos do Barbatimão em mistura com ureia-formaldeído. Todos os painéis aglomerados com os adesivos ureia-formaldeído, tanino-formaldeído e as misturas destes tiveram suas propriedades físico-mecânicas testadas, onde mostraram que o adesivo tânico de barbatimão é viável tecnicamente em até 50% para painéis aglomerado e sendo recomendados para uso apenas em ambientes internos, sem contato com a umidade.

Em um estudo sobre a resistência ao cisalhamento de painéis compensados produzidos com adesivos à base de taninos do barbatimão, tanino de acácia negra e adesivo fenol-formaldeído, demonstraram resultados semelhantes proporcionado pelo painel colado com ambos adesivos tânicos, contudo, com menor resistência do que os painéis produzidos com o adesivo fenol-formaldeído comercial (GOULART *et al.* 2012).

3.5 Adesivos à base de taninos

Os adesivos para madeira advindos de matérias-primas renováveis têm gerado interesse devido ao aumento dos preços do petróleo, o elevado gasto de energia associada à sua produção e a necessidade de substituir as resinas constituídas de fenol, pois o formaldeído foi classificado como agente cancerígeno segundo a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (EPA; IARC, 2016). Dentre as alternativas possíveis, o tanino é um excelente recurso renovável, que após modificações ou em seu estado natural, é capaz de reproduzir comportamentos e desempenhos das resinas sintéticas utilizadas na colagem da madeira (VAN LANGENBERG *et al.* 2010) e que pode ser utilizado na substituição de compostos fenólicos derivados do petróleo (TAHIR *et al.* 2019).

Alguns estudos buscam resinas alternativas, sendo exemplos as de base de óleo de mamona (SILVA *et al.* 2013; DIAS, 2020), amido (WANG *et al.* 2017; MANGUCCI,

2019), difenilmetano 4,4'- diisocianato (MDI) (CARNEIRO, 2017) e taninos (CARVALHO *et al.* 2014; THAIR, 2019; ARAÚJO, 2021; SANTIAGO, 2018; DASA *et al.* 2020). Este último é potencial substituinte dos adesivos fenólicos devido suas principais características serem derivadas de natureza fenólica (HOYOS-MARTÍNEZ *et al.* 2019). Sua estrutura se assemelha ao fenol convencional, ou seja, essa similaridade permite que as reações dos taninos se assemelhem às reações que ocorrem no fenol com formaldeído (PING *et al.* 2011; GHAHRI e PIZZI, 2018; FARIAS *et al.* 2016).

A qualidade do tanino e, posteriormente, de seus subprodutos como adesivos, são influenciados por fatores ainda durante sua extração, como exemplo, o solvente utilizado, a temperatura, tempo, pH, a espécie escolhida e sua finalidade (SHIRMOHAMMADLI *et al.* 2018). Ghahri e Pizzi (2018) procuraram melhorar adesivos à base de soja para a colagem de painéis particulados adicionando taninos condensados na formulação da resina. Os resultados mostraram que o tanino apresentou melhoria nas características do adesivo e nas propriedades dos painéis, elevando os valores de ligação interna e reduzindo a absorção de água. Em um estudo realizado por Nath *et al.* (2018), os autores avaliaram diferentes formulações de ureia-formaldeído e adesivo à base de tanino da casca de *Ceriops decandra* (Griff.), uma espécie comum de manguezais, na colagem de painéis. As propriedades mecânicas de maiores valores foram dos painéis colados com adesivo 100% à base de tanino, entretanto, mesmo o adesivo na forma pura ter sido satisfatório e demonstrado eficácia, ainda se faz necessário o teste com mais formulações de tanino com UF/FF para melhorar ainda mais o inchaço em espessura e aumentar o valor do Módulo de Elasticidade (MOE).

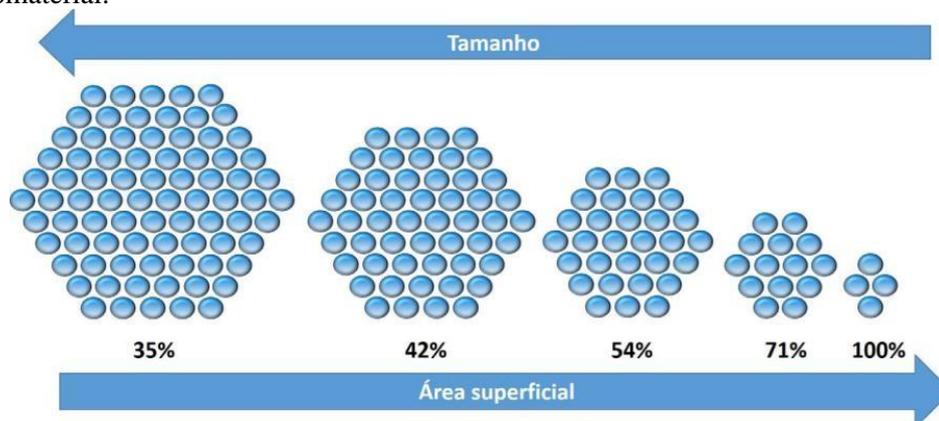
Além da redução do uso de matérias de combustíveis fósseis, o uso de taninos na produção de adesivos tem como principal vantagem a possibilidade de reduzir a emissão de formaldeído, pois sua estrutura polimérica permite que os taninos condensados sejam mais reativos com o formaldeído do que o fenol, logo necessitando de uma menor quantidade de formaldeído em sua formulação (PIZZI e MITTAL, 2017; JOSEPH *et al.* 1996). Conforme Fraga-Corral *et al.* (2020), a quantidade necessária de formaldeído para a obtenção de um adesivo à base de tanino, resistente e forte, representa somente 10% da quantidade usada caso utilizasse um adesivo sintético. Zhou e Du (2020) observaram que os adesivos à base de tanino ainda são melhores quando modificados com misturas de outras resinas sintéticas ou modificações orgânicas.

3.6 Nanotecnologia

A nanotecnologia pode ser definida como a utilização de materiais com dimensões de 0,1 a 100nm, o que faz com que suas propriedades sejam distintas das apresentadas pelos materiais em macroestrutura, sendo explicado por suas propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas que são alteradas significativamente pela redução das dimensões, elevada área superficial e volume de materiais, o que possibilita vasta aplicação (THOSTENSON et al. 2005; LI, 2008).

O grande avanço advindo da nanotecnologia decorre basicamente da mudança das propriedades físico-químicas devido a redução da escala e consequente aumento da sua área superficial (FECHINE, 2020). Diante sua elevada área superficial, nanomateriais tendem a apresentarem um maior número de átomos na superfície, fazendo com que tenha maior número de átomos disponíveis para interagir com os átomos ou íons de outras substâncias. A Figura 5 ilustra a influência da diminuição da escala na área superficial e quantidade de átomos, consequentemente, em sua reatividade.

Figura 5. Relação entre tamanho, área superficial e percentual de átomos disponível na superfície de um nanomaterial.



Fonte: FECHINE (2020)

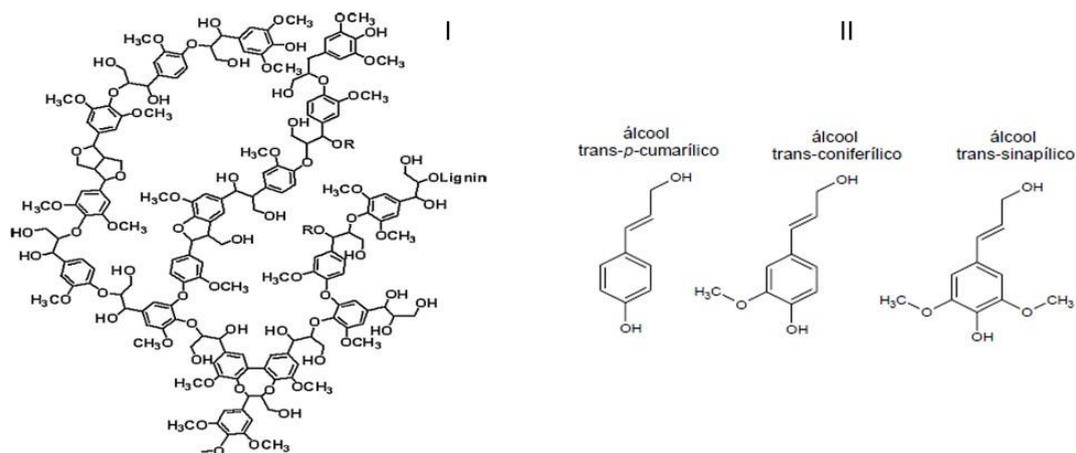
As nanopartículas têm sido empregadas em uma diversidade de produtos para consumo, como tintas, filtro solares, medicamentos e materiais esportivos e, até mesmo, como aditivos em adesivos (BERGNA e ROBERTS, 2006). Diversas propriedades, como o ponto de fusão, molhabilidade, superparamagnetismo, condutividade elétrica e térmica, atividade catalítica, absorção e emissão de luz, mudam em função do tamanho quando se encontram na escala nano (JEEVANANDAM et al. 2018).

3.7 Lignina

Lignina, do latim *lignum* (madeira), é a segunda macromolécula mais abundante da natureza, compreendendo de 20 a 40% da parede celular das plantas, principalmente de espécies arbóreas lenhosas (GAO *et al.* 2019).

Sua estrutura é considerada complexa, com sistema aromático heterogêneo, cadeia ramificada, amorfa e formada por unidades fenil propano, variando consideravelmente de acordo com a espécie (DUVAL e LAWOKO, 2014). Ainda segundo o autor, a formação da lignina acontece por meio da polimerização iniciada por enzimas dos seguintes precursores primários: álcool trans-*p*-cumárico, álcool trans-coniferílico e álcool trans-sinapílico dando origem as unidades fenilpropanoides denominadas: *p*- hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S), respectivamente (SATHITSUKSANOH *et al.* 2014). A figura 6 ilustra a molécula de lignina e seus três principais precursores.

Figura 6. (I) Estrutura da molécula de lignina; (II) Os três principais precursores da lignina.



Fonte: adaptado de LIGNOWORKS (2017); DUVAL e LAWOKO (2014).

A lignina possui função, majoritariamente, de sustentação da planta proporcionando propriedades de elasticidade e mecânica. Além disso, a macromolécula atua na proteção contra ataques microbianos e na condução de nutrientes e água em toda a planta (RAGAUSKAS *et al.* 2006; AZADFAR *et al.* 2015).

3.7.1 Adesivos reforçados com nanopartículas

Os adesivos que recebem reforços por nanopartículas são constituídos por uma matriz polimérica com pelo menos uma partícula de dimensão nanométrica. Essa junção

pode atribuir propriedades mecânicas superiores ao material em relação ao polímero e, dependendo do reforço pode permitir ao material propriedades superiores como redução do coeficiente de expansão térmica, aumento da condutibilidade térmica e redução de permeabilidade a gases (DA SILVA, 2014). As nanopartículas têm grande área superficial e podem melhorar as propriedades do painel, além de ter a capacidade de modificar importantes propriedades dos adesivos (ARAFA, 2004).

As propriedades físico-mecânicas dos compósitos a base de madeira dependem do adesivo utilizado e da interação com as partículas de madeira. E, as características dos adesivos podem ser melhoradas com a adição de nanopreenchimentos. Roumeli *et al.* (2012) utilizaram nanopartículas de sílica juntamente a resinas convencionais à base de formaldeído. Onde, os autores encontraram influencias significativas das nanopartículas nas propriedades mecânicas dos painéis e resultados mais significativos quanto ao inchamento em espessura do painel.

Nanopartículas de lignina de pinus e eucalipto, 0,5; 1; 1,5; 2% em relação ao teor de sólidos, foram adicionadas ao adesivo ureia-formaldeído afim de avaliar o efeito dessa adição na colagem de juntas de madeira. Houve redução nos valores de viscosidade dos adesivos com adição da nanolignina, teor de sólidos chegou a 40% para os adesivos que receberam 2% para ambas as espécies e o tempo de trabalho aumentou em 100% com a adição de 0,5 para 2%. Concluindo que as nanoligninas atuaram como carga nos adesivos (LOPES *et al.* 2020).

Comparando a adição de lignina em micro e nano escala em adesivo fenol-formaldeído, Yang *et al.* (2019) avaliaram a dispersão e ligação interfacial da lignina com o adesivo, onde resultados mostraram que a utilização da lignina em nanoescala obteve melhores resultados de cura térmica e quando utilizadas na concentração de 5% obteve aumento na resistência ao cisalhamento dos painéis.

As propriedades e resistência da linha de cola do adesivo ureia-formaldeído modificados com nanoargilas organofilizadas nas concentrações de 0; 1,5; 3,0; 4,5 e 6% foram avaliadas por Reis *et al.* (2018), onde o pH e a viscosidade do adesivo sofreram influencia pela porcentagem de adição das nanoargilas modificadas, o tempo em gel foi reduzido conforme aumentavam-se as concentrações e a adição das nanoargilas acarretou no aumento em espessura da linha de cola.

Em estudo realizado por Silva *et al.* (2019), houve a adição de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) em painéis particulados colados com ureia-formaldeído e foi

concluído que as nanopartículas podem melhorar as propriedades dos painéis, através de uma distribuição uniforme de temperatura durante a prensagem. Boschetti (2017) aplicou nanocristais e microcristais de celulose em adesivos de ureia-formaldeído onde a adição de nanocristais aumentou a resistência ao cisalhamento a seco e a úmido das juntas coladas na adição de 3% com base no teor de sólidos do adesivo. Já a adição dos microcristais pouco influenciou.

REFERÊNCIAS

- ALBINO, V. C. S.; SÁ, V. A.; BUFALINO, L.; MENDES, L. M.; ALMEIDA, N. A. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de painéis compensados de *Toona ciliata* M. Roem. var. australis. **Cerne**, v.17, n.1, p.103-108, 2011.
- ARAUJO, E. DA S.; LOURENÇO, M. S.; ZIDANES, U. L.; SOUSA, T. B.; MOTA, G; DA S.; REIS, V. DE N. DE O.; SILVA, M. G. DA; MORI, F. A.; Quantification of the bark *Myrcia eximia* DC tannins from the Amazon rainforest and its application in the formulation of natural adhesives for wood. **Journal of Cleaner Production**. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124324> 0
- AROSO, I.M., ARAÚJO, A.R., PIRES, R.A., REIS, R.L., Cork: current technological developments and future perspectives for this natural, renewable, and sustainable material. **ACS Sustain. Chem. Eng.** 5, 11130–11146, 2017.
- ASHOK, P. K.; UPADHYAYA, K. Tannins are Astringent. Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry, Ivano-Frankivsk, **Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry** v. 1, n. 3, 2012.
- AZADFAR, M.; GAO, A. H.; BULE, M. V.; CHEN, S. Structural characterization of lignin: A potential source of antioxidants guaiacol and 4-vinylguaiacol. **International journal of biological macromolecules**, 75, 58-66, 2015.
- AZEVEDO, T. K. B.; PAES, J. B.; CALEGARI, L; NASCIMENTO, J. W. B. Qualidade dos taninos de jurema-preta (*Mimosa tenuiflora*) para a produção de adesivo tanino formaldeído. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 25, n. 2, p.507-514, jun. 2015
- AZEVEDO, T. K.B.; PAES, J. B.; CALEGARI, L. SANTANA, G. M. Teor de Taninos Condensados Presente na Casca de jurema-Preta (*Mimosa tenuiflora*) em Função das Fenofases. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 24, p.1-7, 13 jul. 2017a. <http://dx.doi.org/10.1590/2179-8087.026613>
- BNDES SETORIAL. Panorama de mercado: painéis de madeira. 40. ed. 2013.p. 323-384. Disponível em: <https://docplayer.com.br/13051949-Panorama-de-mercado-paineis-de-madeira-andre-carvalho-foster-vidal-andre-barros-da-hora.html>>. Acesso em: 20 maio 2021.
- BOSCHETTI, W. T. N. **Produção e caracterização de nanocristais e microcristais de celulose e sua aplicação em adesivos de ureia-formaldeído**. 2017. 113 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2017.

BYRNE, C. D'ALESSANDRO, O. SELMI, G.K, ROMAGNOLI, R., DEYA, C. Primers based on tara and Quebracho tannins for poorly prepared steel surfaces. **Progress in Organic Coatings**. 130, 244-250, 2019.

BYRNE, C. D'ALESSANDRO, O. SELMI, G.K, ROMAGNOLI, R., DEYA, C. Study of the anticorrosive properties of "Quebracho colorado" extract and its use in a primer for aluminum1050. **Progress in Organic Coatings**. 148, 2020.

CAMPOS, C. I.; LAHR, F. A. R. Estudo comparativo dos resultados de ensaio de tração perpendicular para MDF produzido em laboratório com fibras de Pinus e de Eucalipto utilizando Uréia-Formaldeído. **Matéria**, São Paulo, v. 1, n. 9, p. 32-42, 2004

CARLESSO, L.C.; LAJUS, C.R.; STEFFENS, J.; STEFFENS, C. Qualidade sanitária das sementes de híbridos de milho tratadas com nanopartículas de cobre. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 7, n. 4, p. 42234-42246, 2021. DOI:10.34117/bjdv7n4-607.

CARNEIRO, A. C. O. **Efeito da hidrólise ácida e sulfitação de taninos de *Eucalyptus grandis* w. hill ex maiden e *Anadenanthera peregrina* spg., nas propriedades dos adesivos**. 182f. 2006. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) -Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

CARVALHO, A. G. C.; PIRES, M. R.; ZANUNCIO, A. J. V.; MENDES, R. F.; MORI, F. K.; MENDES, L. M. Desempenho de painéis OSB com adesivos comerciais e tânico de Barbatimão. **Rev. Árvore**, Viçosa, v. 39, n. 6, p. 1155-1163, dez. 2015.

CARVALHO, A. G.; ZANUNCIO, A. J. V.; MENDES, R. F.; MORI, F. A.; SILVA, M. G. da; Mendes, L. M. Adesivos tânicos de *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville na produção de painéis aglomerados. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.38, n.1, p.195-202, 2014.

CESAR, A. A. S. **Estudo da interação adesivo-partícula em painéis OSB (Oriented Strand Board)**. 2011. 88p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) -Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2011.

CHIDAMBARA MURTHY, K.N., JAYAPRAKASHA, G.K., SINGH, R.P. Studies on antioxidante activity of pomegranate (*Punica granatum*) peel extract using in vivo models. **J. Agric. Food. Chem.** 50, 4791-4795, 2002.

COLLI, A.; NASCIMENTO A.M.; XAVIER L.M.; RUBIM, I. B. Propriedades físico-mecânicas e preservação, com boro e tanino do *Bambu satuldoides* (Munro). **Floresta e Ambiente**. v.14(1). 56-64 p.. 2007.

CORRÊA, A.L. CERDEIRA, A.L. FACHIN, B.W. BERTONI, P.S. PEREIRA, S.C. FRANÇA, H.G. MOMM, R.M. MORAES, A.M.S. PEREIRA, Geographical variation and quality assessment of *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville within Brazil, **Genet. Resour. Crop Evol.** 59 (2012) 1349–1356.

DA SILVA, H.P. **Comportamento mecânico de compósitos de fibra de vidro/epoxy nano-reforçados**. Tese de Doutorado. Universidade de Coimbra, 2014.

DASA, A. K.; ISLAMB, N.; FARUKB, M.; ASHADUZZAMANB, R. D. Review on tannins: Extraction processes, applications and possibilities. **South African Journal of Botany** 135 (2020), 58-70.

DIAS, D.V.S.; ZANCANELLA, C.A; BANDEIRA, D.M.; CORREA, J.M.; PINTO, F.G.S.; EISING, R. Síntese verde de nanopartículas de prata utilizando extrato metanólico

de *Podocarpus lambertii* Klotzch ex Endl. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v.7, n.4, p.42062-42072, 2021. DOI:10.34117/bjdv7n4-595.

DIAS, L. G. **Caracterização das propriedades físicas e mecânicas dos painéis de teca com adição de pupunha**. 2020. 129 p. Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista. Bauru, SP.

DUVAL, A.; LAWOKO, M. A review on lignin-based polymeric, micro-and nano structured materials. **Reactive & Functional Polymers**, Stockholm, v. 85, p. 7896, 2014.

FARIS, A.H., RAHIM, A.A., IBRAHIM, M.N.M., ALKURDI, A.M., SHAH, I., Combination of lignin polyol–tannin adhesives and polyethylenimine for the preparation of green water-resistant adhesives. **J. Appl. Polym. Sci.** 133 (43437), 1–6, 2016.

FECHINE, P. B. A. Avanços no desenvolvimento de nanomateriais. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. (Estudos da Pós-Graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/55633>. Acesso em: 23/12/2021

FILGUEIRA, D., MOLDES, D., FUENTEALBA, C., GARCIA, D.E. Condensed tannins from pine bark: a novel wood surface modifier assisted by laccase. **Ind. Crops. Prod.** 103, 185-194, 2017.

FRAGA-CORRAL, M.; GARCÍA-OLIVEIRA, P.; PEREIRA, A. G.; LOURENÇO-LOPES, C.; JIMENEZ-LOPEZ, C.; PRIETO, M. A.; SIMAL-GANDARA, J. Technological Application of Tannin-Based Extracts. **Molecules**, [S.L.], v. 25, n. 3, p. 614-641, 30 jan. 2020. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules25030614>

GAO, W.; INWOOD, J.P; FATEHI, P. Sulfonation of Hydroxymethylated Lignin and Its Application. **J. Bioresources Bioprod.** 2019, 4 (2), 80 - 88.DOI: 10.21967 / jbb.v4i2.228

GHAHRI, S. PIZZI, A. Improving soy-based adhesives for wood particleboard by tannins addition. **Wood Sci. Techol.** 52 (1), 261-279, 2018.

GIOVANDO, S., PIZZI, A., PASCH, H. PRETORIUS, N. Structure and oligomers distribution of comercial Tara (*Cesalpinia spinosa*) hydrolysable tannin. **PRO LIGNO 9**, 22-31, 2013.

GOULART, S. L.; MORI, F. A.; ALMEIDA, N. F. DE; MENDES, R. F.; MENDES, L. M.; Resistência ao Cisalhamento de Painéis Compensados Produzidos com Adesivo à Base de Taninos de *Stryphnodendron adstringens* (barbatimão). **Floresta e Ambiente** 2012 jul./set.; 19(3):308-315 <http://dx.doi.org/10.4322/floram.2012.036>

GOULART, S.L. **Características anatômicas, químicas e densidade do barbatimão**. Lavras, MG: Tese de Doutorado apresentada no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras, UFLA, 2010.

GRASEL, F. S. Analytical Methods A rapid and non-invasive method for the classification of natural tannin extracts by near- infrared spectroscopy and PLS-DA, **Royal Society of Chemistry**, v. 8, p. 644–649, 2016

GUO, L. X., QIANG, T.T., MA, Y. M., WANG, K., DU, K. Optimisation of tannin extraction from *Coriaria nepalensis* bark as a renewable resource for use in tanning. **Ind. Crops. Prod.** 149, 2020.

HAFIZ, N.L.M., TAHIR, P.M., HUA, L.S, ABIDIN, Z.Z., SABARUDDIN, F.A., YUNUS, N.M., ABDULAH, U.H., ABDUL KHALIL, H.P.S. Curing and termal

properties of copolymerized tannin phenol-formaldehyde resin for bondign wood veneers. **J. Mater. Res. Technol.** 9, 6994-7001., 2020.

HAGERMAN, A.E., 2002. **Tannin Handbook**, Oxford Press, Miami University, Ohio.

HAGERMAN, A.E., ROBBINS, C.T., Implications of soluble tannin-protein complexes for tannin analysis and plant defense mechanisms. **J. Chem. Ecol.** 13, 1243-1259, 1987.

HATHWAY, D.E., 1962. CHAPTER 5 – The Condensed Tannins. IN: Hillis, W.E. (Ed.), Wood Extractives and Their Significance to the Pulp and Paper Industries. **Academic Press**, pp. 191-228.

IBÁ.Relatório2020.Disponível em:<<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-iba-2020.pdf>> Acesso em: 20 maio 2021.

IWAKIRI, S. **Painéis de Madeira Reconstituída**. Curitiba: FUPEF, 2005. 247 p.
IWAKIRI, S.; ANDRADE, A. S.; CARDOSO JÚNIOR, A. A.; PRATA, J. G.;
ADRIAZOLA, M. K. O. Production of high density particleboard using melamine-urea-formaldehyde resin. **Cerne**, v. 11, n. 4, p. 323-328-323-328, 2015.

JANG, Y., & LI, K. Um adesivo totalmente natural para colagem de madeira. **Journal of the American Oil Chemists 'Society**, 92 (3), 431-438, 2015. doi: 10.1007 / s11746-015-2610-y

JEEVANANDAM, J. *et al.* Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 9, p. 1050-1074, 2018.

KHANBABAEE, K.; VAN REE, T. Tannins: classification e definition. **Natural Product Reports**, London, v. 18, p. 641–649, 2001.

KOJIMA, Y.; KAWABATA, A.; KOBORI, H.; SUZUKI, S.; ITO, H.; MAKISE, R.; OKAMOTO, M. Reinforcement of fiberboard containing lingo-cellulose nanofiber made from wood fibers. **Journal of Wood Science**, 62, 518-525, 2016.

KULVIK, E. Chestnut wood tannin extract in plywood adhesives. **Adhesives Age** 19, 19-21, 1976.

LI, H. **Synthesis and characterization of aqueous quantum dots for biomedical applications**. Tese (Doutorado) – Drexel University, 3141 Chestnut Street, Philadelphia, PA 19104, 215-895-2000, USA, 2008.

LI, RJ ; GUTIERREZ, J .; CHUNG, YL ; FRANK, CW ; BILLINGTON, SL ; SATTEL Y, ES. A Resina lignina-epóxi derivada de biomassa como alternativa aos adesivos para madeira à base de formaldeído. **Green Chem.** 2018 , 20 (7), 1459 - 1466 . DOI: 10.1039 / c7gc03026f

LIMA, A.B. **Estrutura genética de populações de *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville (barbatimão)**. Tese de Doutorado apresentada na Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”. Botucatu. 2010.

LIU, J., WANG, L.L., LI, J.J., LI, C., ZHANG, S. F., GAO, Q., ZHANG, W., LI, J.Z. Degradation mechanism of Acacia mangium tannin in NaOH/urea aqueous solution and application of degradation products in phenolic adhesives. **Int. J. Adhes. Adhes.** 98, 2020.

LOPES, P.J.G., CALEGARI, L., CALEGARI, C.C.A., OLIVEIRA, E., STANGERLIN, D.M., GATTO, D.A. Produtividade em Casca e Taninos Condensados de Jurema-Preta. **Nativa**. 3, 2, 95-101, 2015. 10.14583/2318-7670.v03n02a04.

LUCKENEDER, P.; GAVINO, J.; KUCHERNIG, R.; PETUTSCHNIGG, A.; TONDI, G. Sustainable Phenolic Fractions as Basis for Furfuryl Alcohol-Based Co-Polymers and Their Use as Wood Adhesives. **Polymers** 2016, 8, 396. <https://doi.org/10.3390/polym8110396>

MAHDI, H., PALMINA, K., GURSHI, A., COVINGTON, D. Potential of vegetable tanning materials and basic aluminum sulfate in Sudanese leather industry. **J. Eng Sci. Technol**, 4 (1), 20=31, 2009.

METCHE, M. Tanins, nature et propriétés, Groupe Polyphénols. **Nancy**, Paris, v. 10, p. 11-32, 1980.

MORI, F. A.; MORI, C. L. S. de O.; MENDES, L. M.; SILVA, J. R. M. da; MELO, V. M. de; Influência do sulfito e hidróxido de sódio na quantificação em taninos da casca de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*). **Floresta e ambiente**, v. 10, n. 1, p. 86-92, 2003.

MUELLER-HARVEY, L. Analysis of hydrolysable tannins. **Anim. Feed Sci. Technol.** 91, 3-20, 2001.

NATH, S.K., ISLAM, M.N., RAHMAN, K.S., RANA, M.N. Tannin-based adhesive from *Ceriops decandra* (Griff.) bark for the production of particleboard. **J. Indian. Acad. Wood Sci.** 15 (1), 21-27, 2018.

PANIZZA, S.; ROCHA, A.B.; GECCHI, R.; SOUZA E SILVA, R.A.P. *Stryphnodendron barbadetiman* (Vell.) Martius: teor de taninos na casca e sua propriedade cicatrizante. **SciELO. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 10, p.101-106, São Paulo. 1988.

PELLENZ, N. L.; BARBISAN, F.; AZZOLIN, V. F.; MARQUES, L. P. S.; MASTELLA, M. H.; TEIXEIRA, C. F.; RIBEIRO, E. E.; CRUZ, I. B. M. da; Healing activity of *Stryphnodendron adstringens* (Mart.), a Brazilian tanninrich species: A review of the literature and a case series. **Wound Medicine**, 26, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.wndm.2019.100163>

PING, L., BROSSE, N., CHRUSCIEL, L., NAVARRETE, P., PIZZI, A. Extraction of condensed tannins from grape pomace for use as wood adhesives. **Ind. Crop. Prod.** 33 (1), 253e257, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.10.007>.

PIZZI, A. Tannin-based adhesives. **J. Macromol. Sci. – Rev. Macromol. Chem.** 18, 247-315, 1980.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. CRC press, 2017.

RAGAUSKAS, A.J.; WILLIAMS, C.K.; DAVISON, B.H.; BRITOVSEK, G.; CAIRNEY, J.; ECKERT, C.A. The path forward for biofuels and biomaterials. **Science**, 311:484–9, 2006.

REIS, M. F. C. **Efeito da adição de nanoargilas organofilizada nas propriedades e na resistência da linha de cola do adesivo ureia-formaldeído**. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2018.

- RICARDO, L. M.; DIAS, B.M.; MÜGGE, F.L.B.; LEITE, V.V.; BRANDÃO, M.G.L. Evidence of traditionality of Brazilian medicinal plants: the case studies of *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville (barbatimão) barks and *Copaifera* spp. (copaíba). **Ethnopharmacol**, 2018, 319-336.
- ROUMELI, E., PAPADOPOULOU, E., PAVLIDOU, E., VOURLIAS, G., BIKIARIS, D., PARASKEVOPOULOS, K. M., & CHRISSAFIS, K. Synthesis, characterization and thermal analysis of urea–formaldehyde/nanoSiO₂ resins. **Thermochimica Acta**, 527, 33–39, 2012. doi:10.1016/j.tca.2011.10.007
- SANTIAGO, S. B.; GONÇALVES, F. G.; LELIS, R. C. C.; ALCÂNTARA SEGUNDINHO, P. G. DE A.; PAES, J. B.; ARANTES, M. D. C.; Colagem de madeira de eucalipto com adesivos naturais. **Revista Matéria**, v.23, n.3, 2018. Doi: 10.1590/S1517-707620180003.0485
- SANTOS, C., VARGAS, A., FRONZA, N., SANTOS, J.H.Z. Structural, textural and morphological characteristics of tannins from *Acacia mearnsii* encapsulated using sol-gel methods: applications as antimicrobial agents. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 151, 26e33, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.11.041>
- SARTORI, C. J.; CASTRO, A. H. F.; MORI, F. A. Teores de fenóis totais e taninos nas cascas de angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina*). **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 21, n. 3, p.394-400, 2014. <http://dx.doi.org/10.1590/2179-8087.061113>
- SATHITSUKSANO, N.; HOLTMAN, K. M.; YELLE, D. J.; MORGAN, T.; STAVILA, V.; PELTON, J.; GEORGE, A. Lignin fate and characterization during ionic liquid biomass pretreatment for renewable chemicals and fuels production. **Green Chemistry**, v. 16, n. 3, p. 1236-1247, 2014.
- SCHOFIELD, P. MBUGUA, D.M., PELL, A. N. Analysis of condensed tannin: a review. **Anim. Feed Sci. Tech.** 91, 21-40, 2001.
- SHARMA, K. P., Tannin degradation by phytopathogen's tannase: a Plant's defense perspective. **Biocatal. Agric. Biotechnol.** 21, 2019.
- SILVA, A.P.S.; FERREIRA, B.S.; FAVARIM, H.R.; SILVA, M.F.F.; SILVA, J.V.F., AZAMBUJA, M.A.; CAMPOS, C.I. Physical properties of medium density fiberboard produced with the addition of ZnO nanoparticles, **BioResources**. v. 14, p. 1618-1625, 2019. DOI: 10.15376/biores.14.1.1618-1625
- SILVA, B. R. F.; MOURA, M. C. V.; UCELLA FILHA, J. G. M.; CARNAVAL, A. A. A.; COSTA, T. L. N.; AZEVEDO, T. K. B.; CANTO, J. L.; PAES, J. B. Substâncias tânicas presentes em várias partes da árvore jurema – preta (*Mimosa tenuiflora* sp.), In: **IIICBCTEM – Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira**, Florianópolis Anais... UDESC set. 2017.ON-LINE
- SILVA, S. A. M. da; CHISTOFORO, A. L.; PANZERA, T. H.; LAHR, F. A. R.; Painéis MDF produzidos com resina poliuretana à base de óleo de mamona. **Vértices**, v.15, n. 1, p. 7-20, 2013.
- SMERIGLIO, A., BARRECA, D., BELLOCCO, E., TROMBETTA, D. Proanthocyanidins and hydrolysable tannins: occurrence, dietary intake and pharmacological effects, **Br. J. Pharmacol.** 174 (11), 1244-1262, 2017.
- SPINA, S. ZHOU, X., SEGOVIA, C., PIZZI, A., ROMAGNOLI, M., GIOVANDO, S., PASCH, H. RODE, K., DELMOTTE, L. Phenolic resin adhesives based on chestnut

- (*Castanea sativa*) hydrolysable tannins. **J. Adhes. Sci. Technol.** 27 (18-19), 2103-2111, 2013.
- TAHIR, PM, HALIP, JA E HUA LEE, S. Tannin-Based Bioresin as Adhesives. **Lignocellulose for Future Bioeconomy**, 109-133, 2019. doi: 10.1016 / b978-0-12-816354-2.00007-4.
- TEIXEIRA, F; MARTINS, M. V. D. M. Barbatimão (*Stryphnodendron Adstringens* (Mart.) Coville): uma revisão bibliográfica de sua importância farmacológica e medicinal. **Cenarium Farmacêutico**, v. 3, n. 3, p. 1-6, 2009.
- THOSTENSON, E. T.; LI, C.; CHOU, TW. Nanocomposites in context. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 3, p. 491-516, 2005.
- TOMAK, E.D., GONULTAS, O. The wood preservative potentials of valonia, chestnut, tara and sulphited oak tannins. **J. Wood Chem. Technol.** 38 (3), 183-197, 2018.
- VAN LANGENBERG, K., GRIGSBY, W., & RYAN, G. Green adhesives: Options for the Australian industry summary of recent research into green adhesives from renewable materials and identification of those that are closest to commercial uptake. **Forest & Wood Products** 42, 2010.
- VAZQUEZ, G., PIZZI, A., FREIRE, M.S, SANTOS, J., ANTORRENA, G., GONZALEZ-ALVAREZ, J. MALDI-TOF. HPLC-EST-TOF and ¹³C-NMR characterization of chestnut (*Castanea sativa*) shell tannins for wood adhesives. **Wood Sci. Technol.** 47 (3), 523-535, 2013.
- VAZQUEZ, G., SANTOS, J., FREIRE, M.S., ANTORRENA, G., GONZALEZ-ALVAREZ, J. DSC and DMA study of chestnut shell tannins for their application as wood adhesives with-out formaldehyde emission. **J. Therm. Anal. Calorim.** 108 (2), 605-611, 2012.
- VITAL, B. R.; SHIMADA, A. N.; DELLA LUCIA, R. M.; VALENTE, O. F.; PIMENTA, A. dos S. t al. Avaliação dos taninos da casca de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden como preservativo de madeira. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 25, n. 2, p. 245 - 256, 2001.
- WANG, Y.; XIONG, H.; WANG, Z.; ZIA-UD-DIN; CHEN, L. Effects of different durations of acid hydrolysis on the properties of starch based wood adhesive. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 103, p. 819- 828, 2017.
- YANG, T. DONG, M., CUI, J., GAN, L., HAN, S. Exploring the formaldehyde reactivity of tannins with diferente molecular weight distributions: bayberry tannins and larch tannins. **Holzforschung**, 2019.
- YANG, W., RALLINI, M., NATALI, M., KENNY, J., MA, P., DONG, W., PUGLIA, D. Preparation and properties of adhesives based on phenolic resin containing lignin micro and nanoparticles: A comparative study. **Materials & Design**, 161, 55–63. 2019. doi:10.1016/j.matdes.2018.11.032
- ZHOU X, DU G. Applications of tannin resin adhesives in the wood industry. **IntechOpen**; 2020.
- ZUCKER, W. V. Tannins: does structure determine function An ecological perspective. **The Americam Naturalist**, Lancaster, v. 121 n. 3, p. 335-365, 1983.

SEGUNDA PARTE - ARTIGO

Artigo 1- Adição de nanoestruturas de lignina em adesivos à base de taninos na colagem de painéis compensados de *Hevea brasiliensis*.

RESUMO

A utilização de adesivos à base de taninos é uma alternativa promissora na substituição aos adesivos sintéticos na colagem de painéis de madeira. Para solucionar algumas limitações que esses adesivos naturais apresentam, o uso de aditivos em nanoescala vem sendo difundido, sendo as nanoestruturas de lignina uma matéria-prima com capacidade promissora na melhoria de características adesivas. Com isso, o objetivo do trabalho é analisar o potencial de adesivos tânicos à base de *Stryphodendron adstringens* nanomodificados com lignina na colagem de painéis compensados de *Hevea brasiliensis*. Os taninos de barbatimão foram extraídos e caracterizados para posterior produção dos adesivos. A lignina Kraft foi submetida ao processo mecânico para a geração das nanoestruturas de lignina. Os compensados com *Hevea brasiliensis* foram colados com adesivos fenol-formaldeído, adesivos à base de taninos de *Stryphodendron adstringens* e adesivos à base de taninos com 1, 2 e 3% de nanoestruturas de lignina, totalizando 5 tipos de adesivos. O ciclo de prensagem dos compensados foram de 10kgf/cm², por 10 minutos à 150°C. Foram determinadas as características da madeira de *H. brasiliensis*, as propriedades dos cinco adesivos e foram realizados testes físico-mecânico dos painéis. As características físico-mecânica de todos os painéis produzidos nesta pesquisa foram satisfatórias e apresentaram resultados semelhantes aos compensados colados com fenol-formaldeído, sendo possível a recomendação à adição de nanoestruturas de lignina ao adesivo tanino-formaldeído de *Stryphodendron adstringens* na produção de painéis compensados com o objetivo de substituição aos adesivos comerciais.

Palavras-chave: Taninos; Testes físico-químicos; Nanoestruturas

ABSTRACT

The use of tannin-based adhesives is an alternative to synthetic promissory adhesives in the replacement of wood panels. In order to achieve some quality nanostructures, the use of nanoscale additives has been widespread, with lignin being a raw material with promise of improving adhesive characteristics. With that, the objective of the work is to analyze the potential of tannic adhesives based on *Stryphodendron adstring* nanomodified with lignin in the bonding of *Hevea brasiliensis* plywood panels. The tannins were extracted from barbatimão and characterized for later production of the adhesives. Lignin has been optimized for mechanical processes for lignin generation. The plywood with Hevea

brasiliensis was bonded with phenol-formaldehyde adhesives, *Stryphodendron adstringens* tannin-based adhesives and tannin-based adhesives with 1, 2 and 3% lignin nanostructures, totaling 5 types of adhesives. The plywood pressing cycle was 10kgf/cm³, for 10 minutes at 150°C. Five adhesive properties were determined as testicles of the wood of *H. brasiliensis*, and physical-mechanical tests of the panels were performed. As a result of an offset form of comparison with the form of comparison with the results of form offset appropriately for the production label nanofoden- form with offset effect with the offset form suitable for the production label materials, being offset with similar results of offset shape, with finish appearance, being able to be adjusted according to the offset shape, being possible according to the appearance of manufacturing components, being able to be offset in a similar way to an adhesive construction, the objective of replacing commercial adhesives.

Keywords: Tannins; Physical-chemical tests; nanostructures

1. Introdução

A indústria de painéis de madeira possui grande representatividade para a economia do Brasil e para o setor de base florestal, devido aos grandes investimentos, à geração de empregos diretos e indiretos e ao impacto sobre outros setores econômicos interligados à sua cadeia produtiva. Sendo assim, a busca para elevar o leque de possibilidades de matéria-prima para o mercado de produtos florestais é constante.

Como exemplo de espécie, tem-se a *Hevea brasiliensis*, popularmente conhecida como seringueira, espécie nativa amazônica, que possui uma utilização em larga escala, sendo de grande importância para a economia brasileira por ter seu látex como a principal fonte para a produção de borracha (IWAKIRI *et al.* 2017). Entretanto, seu ciclo produtivo de látex dura por volta de 30 anos, e, após esse período, o povoamento é suprimido para replantio ou a madeira é direcionada para a geração de energia (SERVOLO, 2013; MÜZEL *et al.* 2015; TREVISAN, 2021). Sendo assim, uma possibilidade é utilizar essa madeira para além da produção de látex, garantindo a ela maior valor agregado, como a geração de painéis compensados devido a vantagem de ter sua madeira de média densidade (FARIA *et al.* 2019; LIMA *et al.* 2020) considerada uma vantagem técnica quando se fala em fabricação de painéis compensados, devido a sua elevada resistência mecânica (IWAKIRI *et al.* 2007).

Para a colagem de painéis, os adesivos fenol formaldeído são os mais utilizados, diante as vantagens quanto ao valor, qualidade de linha de cola gerada e reatividade química. Entretanto, sua utilização em larga escala gera preocupação perante ser sua base

petroquímica não renovável (OKTAY *et al.* 2021) e por emitir quantidade significativas de formaldeído livre, reconhecido como um poluente cancerígeno (IARC, 2021).

Nesse contexto, uma matéria-prima renovável que vem sendo estudada a fim de substituir os adesivos sintéticos são os taninos das cascas de *Stryphnodendron adstringens* (BOUSSETTA *et al.* 2021; DAS *et al.* 2020). A utilização destas substâncias como adesivos naturais pode ser explicada em razão de sua natureza fenólica (HOYOS-MARTÍNEZ *et al.* 2019) e sua estrutura molecular assemelhar-se ao do fenol, permitindo que ocorra reações similares às que ocorrem entre o fenol e formaldeído (THAIR *et al.* 2019, ARIAS *et al.* 2020).

No entanto, o adesivo à base de taninos apresentam algumas limitações, como elevada viscosidade explicada pelo seu alto peso molecular que acaba a reduzir sua mobilidade e gerar uma linha de cola fraca e, esses adesivos não são considerados resistentes a umidade devido a presença de anel éter de caráter hidrofóbico na sua estrutura (FRAGA-CORRAL *et al.* 2020). Em busca de solucionar tais limitações, uma alternativa é a adição de aditivos ainda durante a síntese dos adesivos (CHEN *et al.* 2019; FECHINE *et al.* 2020).

Utilizado como aditivos em adesivos de base biológica ou em substituição completa da adesivo fenólico, a lignina vem sendo uma alternativa satisfatória nesse mercado. Esse potencial é explicado primeiramente por ser encontrada em larga escala, sendo a segunda macromolécula mais abundante da natureza (FENGEL e WEGENER, 1989) e pela presença de anéis aromáticos de natureza fenólica em sua estrutura, o que promove uma elevada reatividade com o formaldeído (YANG *et al.* 2019).

Segundo Figueiredo *et al.* (2018), a lignina quando utilizada em escala nano, torna-se mais vantajosa quando comparada em sua escala macro, diante o aumento considerável da sua área superficial gerando uma melhor dispersão em meio aquoso. Nanoestruturas de lignina possuem características de porosidade, maior área superficial específica, menor tamanho de partícula e menor carga superficial, o que torna a reação entre o formaldeído e as unidades fenólicas da nanolignina mais vantajosa do que com a lignina *in natura* (CHEN *et al.* 2019).

Desse modo, este estudo teve como objetivo produzir adesivos à base de taninos de *Stryphnodendron adstringens* modificados com nanoestruturas de lignina a fim de avaliar sua influência nas propriedades desses adesivos tânicos e seu desempenho na colagem de compensados de *Hevea brasiliensis*.

2. Materiais e métodos

2.1 Coleta e preparo do material

As cascas de *Stryphnodendron adstringens* foram coletadas em fragmento de cerrado localizada no município de Lavras, Minas Gerais, Brasil (21°14'43" S, 44°59'59" W), apresentando diâmetro médio de 15,28 cm, com clima classificado segundo Köppen, do tipo Cwa.

O material foi coletado com auxílio de facão com cortes longitudinais e secos ao ar livre durante três semanas. Após secas, as cascas foram moídas em moinho martelo do tipo Retsch SK para a obtenção de um material fino e uniforme. A umidade das amostras foi determinada por meio de estufa com circulação de ar por 24 horas à $103 \pm 2^\circ\text{C}$, e calculada com base da massa seca, por meio da diferença da massa úmida pela massa seca.

2.1.2 Extração e quantificação dos taninos

As extrações seguiram a metodologia proposta por Mori *et al.* (2003). Utilizou-se o correspondente a 100g de casca seca, 1500mL de água, mantendo uma relação licor/casca 15:1 e 3% de sulfito de sódio (Na_2SO_3), aquecidas em banho-maria a 70°C durante 3 horas. Após esse período, o extrato foi passado em peneira de 200 mesh e por um filtro de tecido, com o objetivo de retirar o excesso de cascas para então ser filtrado por meio de uma bomba a vácuo e cadinho revestido com lã de vidro de porosidade 1. O extrato é concentrado por evaporação até o volume de 150 mL em uma manta de aquecimento para ser realizada sua quantificação.

O índice de Stiasny foi determinado seguindo a metodologia de Guangcheng, Yunlu e Yazaki (1991) por meio da Equação 1.

$$\text{Índice de Stiasny} = \frac{(\text{massa seca do precipitado tanino-formaldeído})}{(\text{massa total de sólidos em 20 g de extrato})} \times 100 \quad (1)$$

Simultaneamente, para a determinação do teor de sólidos totais (TST), três amostras de 20g foram levadas à estufa de secagem por 24 horas à $103 \pm 2^\circ\text{C}$ para a determinação da sua massa seca. O teor de sólidos foi calculado por meio da Equação 2.

$$\text{TST (\%)} = \left(\frac{M_s}{M_u} \right) \times 100 \quad (2)$$

Em que:

TST (%) = teor de sólidos em porcentagem;

Ms = massa da amostra seca (g);

Mu = massa úmida da amostra (g).

Enquanto o teor de taninos condensados (TTC) é obtido ao se multiplicar o índice de Stiasny pelo rendimento em sólidos totais, o teor de não-tânicos (TNT) será obtido pela diferença do rendimento de sólidos e rendimento em taninos.

Para adquirir o tanino em pó, as extrações seguiram a mesma metodologia de Mori *et al.* (2003), porém agora o extrato passou por um enriquecimento, onde após às 3 horas em banho-maria, foi adicionado mais 115g de casca e 3% de sulfito de sódio, totalizando um ciclo de 9 horas de extração. Então, após as 9 horas o extrato bruto é filtrado por bomba a vácuo com cadinho de porosidade número 1 e foi encaminhado para uma estufa à $45 \pm 3^\circ\text{C}$ até o material encontrar-se seco. Após a secagem, o material foi macerado com o auxílio de almofariz e pistilo.

2.2 Produção da nanolignina

As ligninas kraft, em pó, de *Eucalyptus* sp. são provenientes da empresa Suzano Papel e Celulose.

Em primeiro momento, foi determinado o teor de sólidos da lignina para então ser preparada uma solução de 150g de lignina para 3L de água, homogeneizada durante 3 horas à 500 rpm, com o auxílio do Agitador Mecânico de Alto Torque – NT 134.

As nanoligninas foram obtidas por processo mecânico através do moinho Super Masscolloider Masuko Sangyo MKCA6-2 utilizando 8 voltas e frequência de 1500 rpm. O processo foi realizado com um total de 10 passes, com duração de aproximadamente 1 hora e 30 minutos, com distância entre os discos do moinho ajustadas em 120 μm e eficiência energética de 218 kWh.

2.3 Produção e caracterização dos adesivos

Os adesivos tanino-formaldeído foram preparados solubilizando os taninos em água a uma concentração de 40% de sólidos (37% de taninos em pó e 3% de paraformaldeído). Para os adesivos tanino-formaldeído que receberam adição de nanoestruturas de lignina, manteve-se 40% de sólidos, sendo a concentração de taninos reduzida com a adição da nano, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Formulação dos adesivos para a colagem dos painéis compensados.

Tratamentos	Taninos (%)	Nanolignina (%)	Paraformaldeído (%)
TF	37%	-	3%
TF1	36%	1%	3%
TF2	35%	2%	3%
TF3	34%	3%	3%
FF	-	-	-

TF: tanino-formaldeído; TF1: tanino-formaldeído com 1% de nanolignina; TF2: tanino-formaldeído com 2% de nanolignina; TF3: tanino-formaldeído com 3% de nanolignina; FF: fenol-formaldeído.

Antes de misturar o paraformaldeído, os taninos foram previamente hidratados por 24 h. Foram avaliados o pH, teor de sólidos, tempo de gel e viscosidade do fenol-formaldeído e dos adesivos tanino-formaldeído. O pH foi obtido por leituras de pHmetro. O teor de sólidos foi determinado de acordo com ASTM D 1490-01 (2013). O teste de tempo de gel foi realizado conforme Almeida *et al.* (2010). As viscosidades dos adesivos foram medidos a 25 °C usando Viscometer Brookfield DV-E, Spindle LV 64. Todos os testes foram replicados 3 vezes, e os resultados médios e coeficiente de variação foram relatados.

2.4 Caracterização da madeira e produção dos compensados

Os painéis compensados foram produzidos com madeira de *Hevea brasiliensis* - clone Pb235) de 35 anos de idade. As madeiras foram coletadas no campus da Universidade Federal de Lavras (UFLA) localizado no município de Lavras na região sul de Minas Gerais, Brasil; com coordenadas 21 ° 14 ' 45 " S, 44 ° 59 ' 59 " W e altitude de 920 m. A madeira foi aquecida a 70 °C por 24 horas em água de acordo com as recomendações de Iwakiri (2005). Após o aquecimento, as lâminas foram obtidas por meio de um torno rotativo de lâminas e secas em estufa a 105 ± 2 °C por 24 h para reduzir a umidade a um valor final de 3%.

A madeira de seringueira teve sua caracterização físico-química determinada por meio da sua densidade (ABNT, 2003), extrativos totais NBR 14853 (ABNT, 2010), lignina insolúvel NBR 7989 (ABNT, 2010), teor de cinzas (NBR 13999/ABNT, 2017) e, por diferença foi determinado o teor de holocelulose.

Foram produzidos dez painéis compensados colados manualmente com uma espátula com adesivos de gramatura de 320 g/m² e ciclo de prensagem de 1,0 MPa, durante 10 minutos à 150°C utilizando uma prensa hidráulica. Após a prensagem, os painéis foram

aclimatados a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $65 \pm 5\%$ onde permaneceram por 7 dias até o esquadreamento para obtenção dos corpos de prova.

Os ensaios realizados foram de densidade aparente, umidade na base seca (UBS), absorção de água após 2 e 24h de imersão em água conforme a norma NBR 9484 (ABNT, 2011); cisalhamento seco (NBR 9534/86) e ensaio de flexão com avaliação do módulo de elasticidade e de ruptura - NBR 31:000.05-001/2 (ABNT, 2001).

2.7 Delineamento experimental e análise estatística dos dados

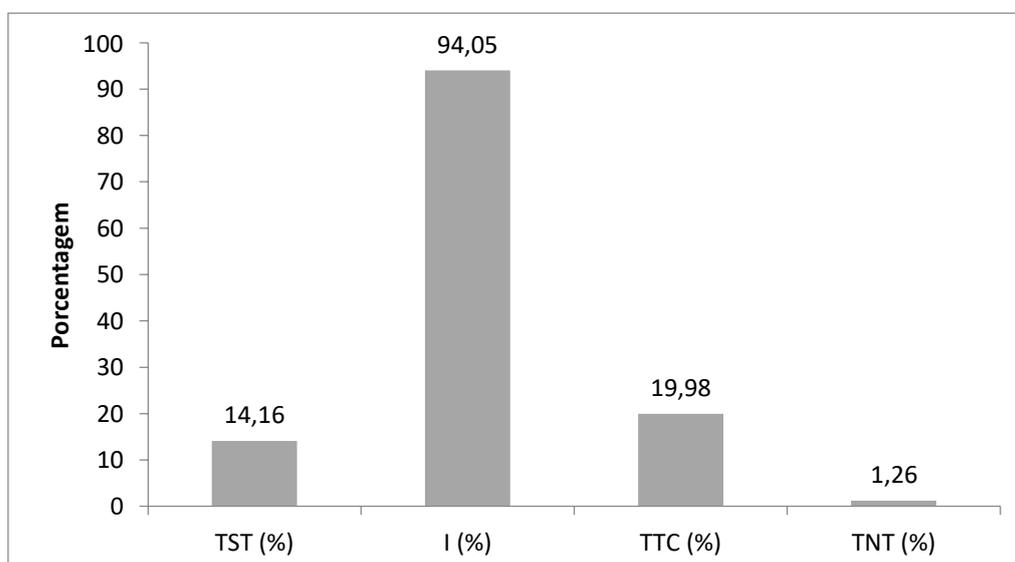
O delineamento utilizado na avaliação dos tratamentos com adesivos fenol-formaldeído (FF), tanino-formaldeído (TF), tanino-formaldeído com 1, 2 e 3% de nanoestrutura de lignina (TF1, TF2, TF3). Foram considerados como fatores principais os tipos de adesivos utilizados na produção dos painéis compensados. O teste de média utilizado foi o Scott-Knott, em nível de 95% de confiança.

3. Resultados e discussão

2.1 Taninos condensados da casca de *Stryphnodendron adstringens*

Os valores médios obtidos com a extração de taninos das cascas da espécie *Stryphnodendron adstringens* são apresentados na Figura 7 a seguir.

Figura 7 – Valores médios para teores de sólidos totais (%), índice de stiasny (%), teor de taninos condensados e teores de não-tânicos dos taninos da casca de *Stryphonodendron adstringens*.



TST: Teor de sólidos totais; I: Índice de Stiasny; TTC: teor de taninos condensados; TNT: Teor de não taninos.

Fonte: do Autor (2022)

O valor para os teores de sólidos totais (TST) dos taninos da casca de *S. adstringens* foram de 14,16%, valor inferior ao encontrado por Nascimento *et al.* (2020) em estudo sobre a otimização das condições de extração de taninos de barbatimão, com valor de TST de 22,81%. Entretanto, o valor obtido com o TST não é necessariamente a quantidade somente de taninos presentes, podendo ser contabilizado outros extrativos, como açúcares (MEDEIROS *et al.* 2019).

Valores elevados para o índice de Stiasny (IS) são desejados quando o objetivo é produção de adesivo, pois quanto maior a quantidade de polifenóis, menor a quantidade de outros extrativos (MARQUES, 2020). Sendo assim, o IS encontrado da casca da *S. adstringens* de 94,05% garante alto teor de pureza desse tanino, o que é explicado pelo seu baixo teor de não taninos (1,26%), visto que, de acordo com Ferreira *et al.* (2009), o TNT expressa a fração de açúcares, gomas e resinas existentes nos extrativos da casca. Os valores de IS e TNT obtidos neste estudo foram próximos ao encontrado por Mori *et al.* (2003) para a mesma espécie, com o percentual de 94,20% e 1,85%, respectivamente.

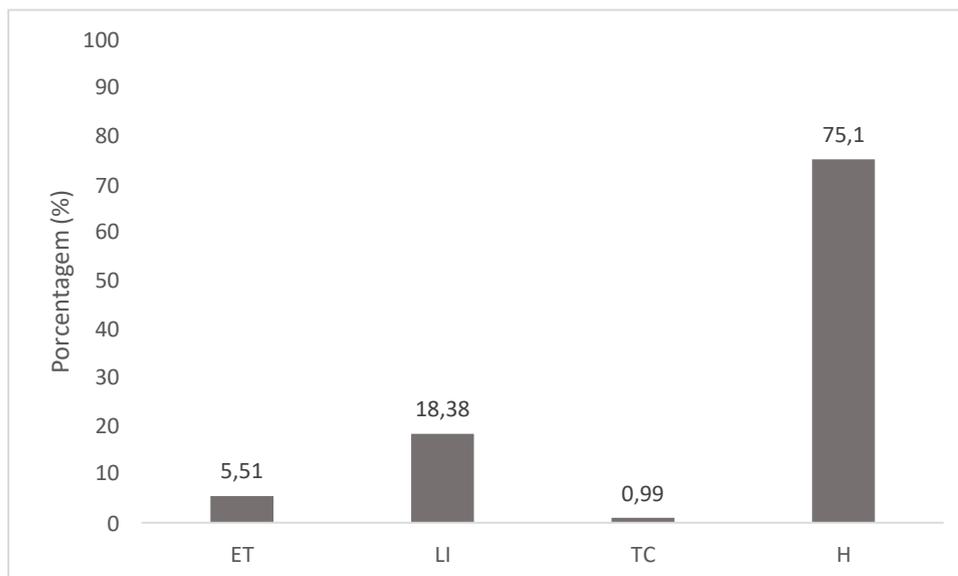
Os valores de IS e TTC da casca de *S. adstringens* obtidos nesta pesquisa são superiores ao IS da *Acacia mangium*, espécie comercialmente conhecida como produtora de tanino, onde Souza *et al.* (2020) encontraram valores de 89,6% e 13,5%, para o IS e TTC, respectivamente. Esses valores superiores reafirma o potencial do uso comercial de taninos da casca de *S. adstringens*.

A variação dos valores da caracterização dos taninos da casca de *Stryphnodendron adstringens* pode ser explicada devido a variação do período e local de coleta, espécie, idade das plantas, temperatura de extração, dentre outros fatores. (SARTORI *et al.* 2014; AZEVEDO *et al.* 2017^a; SILVA *et al.* 2017).

2.2 Caracterização da madeira de *Hevea brasiliensis*

A madeira de *H. brasiliensis* apresentou densidade básica de 0,629 g/cm³, sendo considerada uma madeira de média densidade de classe de resistência 20 (C20) NBR 7190 (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1997).

Os resultados obtidos com a caracterização química da madeira de seringueira estão apresentados na Figura 8.

Figura 8 - Caracterização química da madeira de *Hevea brasiliensis*.

ET: extrativos totais; LI: lignina insolúvel; C: cinzas; H: holocelulose. Valores seguidos da média representam o desvio padrão.

Fonte: do Autor (2022)

Madeiras de baixa densidade proporcionam uma linha de cola faminta por penetrarem de forma mais rápida na madeira (IWAKIRI *et al.* 2020). Espécies de média densidade, como a *H. brasiliensis*, possuem uma vantagem técnica significativa na fabricação de painéis compensados por proporcionarem uma maior resistência mecânica (IWAKIRI *et al.* 2007). O mesmo valor de densidade básica foi também encontrado por Faria *et al.* (2020). Resultados semelhantes ao desta pesquisa foram encontrados por Lima *et al.* (2020), que caracterizaram clones de *H. brasiliensis* e obtiveram valores da densidade de 0,612 g/cm³. Já Faria *et al.* (2019), estudaram a madeira de seringueira visando a produção de papel e celulose e encontraram valores de densidade inferiores a 0,550 g/cm³ para as cinco alturas analisadas.

Diante do valor encontrado para extrativos totais, 5,51%, pode-se classificar a madeira de *H. brasiliensis* como de baixa concentração de extrativos, pelo fato de apresentar valores inferiores a 10% de acordo com Sjöström (1981). Deste modo, Raia *et al.* (2018) avaliaram a influência da extração de látex nas propriedades físicas e químicas da madeira da espécie e foram observados que os valores de extrativos totais variaram estatisticamente ao longo do fuste, tendendo a diminuição com a altura da árvore no sentido base-topo, em que na proximidade do painel de extração de látex foi o local que ocorreu o maior teor de extrativos de 6,00%, superior ao encontrado nesta pesquisa, mas inferior aos teores médios de extrativos totais obtidos por Faria *et al.* (2019) de 3,17%.

A presença de extrativos podem interferir em propriedades como adsorção, umidade, retração volumétrica e molhabilidade (CRUZ, 2006). E, dependendo da espécie e condições de secagem que a madeira foi submetida, a concentração excessiva de extrativos na superfície chega a prejudicar o contato entre madeira-adesivo (IWAKIRI *et al.* 2020). Das constituições químicas da madeira, o teor de extrativos é um dos parâmetros importantes para efetivar uma boa colagem, desta forma, pelo baixo teor de extrativos encontrado para a madeira de *H. brasiliensis*, isso pode favorecer a sua utilização na produção de painéis compensados.

Os valores médios de lignina insolúvel na madeira de seringueira foram de 18,38%, enquanto os de holocelulose foram de 75,10%. Estes resultados foram próximos aos descritos pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA (1998), que mostrou o montante de 22,1% e 74,5%, respectivamente. Resultados próximos de lignina foram encontrados por Raia *et al.* (2018), variando entre 18 à 19% conforme a altura das árvores. Para os valores de holocelulose, não houve nenhuma árvore acima do valor encontrado neste trabalho, sendo para Faria *et al.* (2019), os teores médios encontrados para holocelulose de 80%, superiores ao presente estudo.

O valor médio encontrado no presente estudo para o teor de cinza foi de 0,99%, sendo considerado inferior aos valores encontrados por Raia (2017), Raia *et al.* (2018) e Faria *et al.* (2019), em que todos encontraram valores superiores a 1%. Altos teores de cinzas afetam a qualidade da colagem e o desempenho mecânico do painel, por promoverem o bloqueio dos sítios reativos de adesão (SOARES *et al.* 2017).

2.3 Caracterização dos adesivos

As características dos adesivos são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades dos adesivos utilizados na produção dos compensados

Tratamentos	TS (%)	pH	V (cP)	Tempo de gel (s)
TF	40,50	5,04	> 600	55
TF1	40,00	4,91	> 600	26
TF2	40,25	4,97	241	45
TF3	37,00	4,99	121	37
FF	63,25	12,44	> 600	> 3600

TF: Tanino-formaldeído; TF1: TF com 1% de nanolignina; TF2: TF com 2% de nanolignina; TF3: TF com 3% de nanolignina; TS: teor de sólidos; V: viscosidade. Fonte: Autores.

Normalmente, o teor de sólidos de adesivos empregados na colagem de compensados são em torno de 48% para fenol-formaldeído e 50% para os à base de taninos (PIZZI, 1994). O adesivo FF utilizado nesta pesquisa possuiu 63,25%, 12,44, >600cP para TS, pH e viscosidade, respectivamente, valores inferiores segundo Iwakiri *et al.* (2005) que afirma que o FF apresenta características para teor de sólidos na faixa de 47%; pH na faixa de 11 a 13; viscosidade entre 300 a 600cp. Essa variação pode ser resultado do tempo de armazenamento do adesivo em laboratório.

Observa-se que o adesivo tanino-formaldeído (TF) e os adesivos tânicos que tiveram a nanolignina adicionada (TF1, TF2) mantiveram seus teores de sólidos dentro de 40%, somente quando o TF3 apresentou TS de 37%. Chen *et al.* (2019) utilizaram a nanolignina como substituto parcial do adesivo fenol-formaldeído, em que seus teores de sólidos variaram entre 40 à 50%, sendo os maiores teores de 53,21% e 51,51% para fenol-formaldeído e 20% de nanolignina, respectivamente. Segundo esses autores, esse resultado pode ser explicado pela reatividade do fenol ser maior do que a nanolignina, em que a reação entre ambos pode ser parcialmente completada e algum formaldeído não reagido pode acabar levando à diminuição do seu teor de sólidos, à medida que a taxa de substituição do fenol pela lignina aumenta.

Avaliando o pH dos adesivos tanino-formaldeído (TF) e os adesivos nanomodificados (TF1, TF2 e TF3), os mesmos são considerados ácidos, na escala de 4 a 5, conforme a Tabela 4. Já o adesivo fenol-formaldeído (FF) apresentou uma escala de pH de 12,44, valor esse considerado alcalino/básico. Resultados semelhantes foram encontrados Luckman *et al.* (2020), que incorporaram lignina Kraft ao adesivo ureia-formaldeído nas concentrações de 10%, 20% e 30% em relação aos sólidos e apresentaram valores de pH de 5,81, 5,20 e 4,11 respectivamente. Chen *et al.* (2019) obtiveram resultados de pH maiores do que 11 para todos os adesivos, com nanolignina e fenol-formaldeído, sendo explicado esse aumento na medida em que ocorre a substituição de fenol por lignina, devido a acidez do fenol e aumento a alcalinidade da resina. Na colagem de madeiras é importante considerar a influência do pH do adesivo, pois pH elevado pode acarretar na degradação das fibras da madeira, e pH muito baixo pode provocar espuma ainda durante sua síntese, o que acaba prejudicando a aplicação do adesivo (IWAKIRI *et al.* 2020).

O adesivo tanino-formaldeído apresentou viscosidade acima de 600cP, considerada elevada, resultado já esperado devido ao alto peso da molécula tânica, o que acaba na redução da sua mobilidade (GHAHRI e PIZZI, 2017; FRAGA-CORRAL *et al.* 2020). Dentre as principais limitações dos adesivos tânicos, a elevada viscosidade é uma delas. Adesivos muito viscosos possuem uma difícil aplicabilidade devido sua baixa fluidez e uma menor penetração do adesivo na madeira, o que acaba gerando uma linha de cola fraca e espessa (IWAKIRI *et al.* 2020).

Carvalho *et al.* (2014) produziram painéis aglomerados colados com adesivos tânicos de *S. adstringens* na proporção de 0, 25, 50, 75 e 100% com ureia-formaldeído, em que esses painéis apresentaram valores de viscosidade de 494, 270, 310 e 380 cP, respectivamente, resultados inferiores aos encontrados nesse trabalho. Já Carvalho *et al.* (2015) avaliaram o desempenho de painéis OSB também colados com adesivos tânicos de *S. adstringens*, com valores de viscosidade de 459 cP.

Como visto nos resultados para viscosidade dos tratamentos TF2 e TF3, com 241 e 121 cP, respectivamente, esses resultados inferiores de viscosidade pode ser explicada devido ao menor peso molecular apresentada pela nanolignina em relação ao tanino, de forma que com a substituição parcial do tanino pela nanoestrutura, ocorreu a redução da molécula acarretando em um adesivo menos viscoso. Resultados distintos foram encontrados por Chen *et al.* (2019), pois na medida em que ocorre a substituição do fenol pela nanolignina houve um aumento considerável da sua viscosidade, chegando a 149 com 10% de nano e 512 cP para 60% de nano. Nesse caso, o aumento foi motivado pelo uso de uma concentração de nano maior e pelo peso molecular da nanolignina utilizada ser maior do que o fenol, já que não foi utilizado um adesivo tânico.

A lignina Kraft adicionada ao adesivo ureia-formaldeído também promoveu o aumento da viscosidade do adesivo em uma pesquisa realizada por Luckman *et al.* (2021), o que pode comprovar que o uso da nanolignina pode se sobressair quando comparada a escala macro, por reduzir considerável a viscosidade dos adesivos tânicos.

Diante da elevada reatividade dos taninos com o formaldeído, os adesivos tanino-formaldeído tendem a apresentarem um tempo de gel de 55s para o TF. Os adesivos que receberam adição de nanolignina (TF1, TF2 e TF3) tiveram seus tempo de gel ainda menores do que o TF, visto que com o aumento do percentual de lignina (ácido) houve redução do pH, ocasionando diminuição no tempo de cura, sendo corroborada na redução desses valores, chegando 25s para o 4,92 de pH no TF1. O tempo de gel de um adesivo

está relacionado à sua vida útil, ao tempo que ele pode atingir o máximo de viscosidade admissível para que não chegue a dificultar sua aplicabilidade e, também, relacionada à reatividade do adesivo, que por sua vez, influenciará no tempo de prensagem, sendo preferível pela indústria resinas com um menor tempo de cura, para redução do tempo de prensagem, com consequente aumento de produção (DAMÁSIO *et al.*, 2017; IWAKIRI *et al.* 2020).

Carvalho *et al.* (2015) tiveram seus adesivos à base de taninos de barbatimão no valor de 90s e Luckman *et al.* (2021) apresentaram resultados de tempo em gel em adesivos ureia-formaldeído com adição de 10, 20 e 30% de nanolignina, de 78, 48, 47 respectivamente, seguindo o mesmo padrão desta pesquisa, ou seja, redução do tempo de geral conforme o pH foi reduzido.

2.4 Propriedades físicas dos painéis compensados

As propriedades de densidade aparente e umidade dos painéis compensados são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades físicas dos painéis compensados.

Tratamentos	DA (g.cm ⁻³)	U (%)
TF	0,652 ± 0,02 A	5,48 ± 0,40 A
TF1	0,637 ± 0,09 A	4,52 ± 0,28 A
TF2	0,674 ± 0,03 B	5,07 ± 0,23 A
TF3	0,665 ± 0,03 B	4,80 ± 0,23 A
FF	0,714 ± 0,02 C	5,35 ± 0,55 A

TF: Tanino formaldeído; TF1: TF com 1% de nanolignina; TF2: TF com 2% de nanolignina; TF3: TF com 3% de nanolignina; FF: fenol-formaldeído; DA: densidade aparente; U: umidade. Médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Scott-Knott no nível de 5% de significância. Fonte: Autores.

A densidade de um painel depende de fatores como espécie da madeira utilizada, da umidade das lâminas, da temperatura e pressão de prensagens utilizadas na sua produção. Quando não são aplicadas pressões elevadas, a densidade do compensado é cerca de 5% maior que o da madeira que lhe deu origem (KOLLMANN *et al.* 1975). A madeira de *H. brasiliensis* utilizada para a produção dos compensados desta pesquisa foi de 0,629 g/cm³, ocorrendo o aumento de 5% ou mais em relação à densidade original da madeira correspondente.

Os valores médios de densidade aparente dos painéis compensados variaram significativamente entre si conforme o adesivo utilizado na colagem. Observa-se na Tabela 5 que os compensados com tanino-formaldeído (TF) e com o adesivo de menor

adição de nanolignina (TF1) não apresentaram diferença estatística, sendo de 0,652 e 0,637 g/cm³, respectivamente. Portanto, verifica-se que a baixa concentração de nanolignina não interferiu na densidade do painel, quando comparado ao adesivo tanino-formaldeído.

Já para os compensados que receberam os adesivos tanino-formaldeído nanomodificados (TF2, TF3) não diferiram entre si ($p < 0,05$), mas diferiram do adesivo tanino-formaldeído (TF), apresentando valores de densidade aparente de 0,674 e 0,665 g/cm³, respectivamente. Sendo o tratamento FF, os painéis de maior valor de densidade aparente, 0,714 g/cm³. Em um trabalho realizado por Goulart *et al.* (2012), ocorreu a produção de compensados colados com adesivos à base de *S. adstringens* onde os valores médios de densidade aparente variaram entre 0,516 e 0,588 g/cm³. Resultados inferiores foram encontrados no presente estudo. Carvalho *et al.* (2016) compararam dois adesivos sintéticos (UF e FF) e dois adesivos à base de taninos (*S. adstringens* e *Acacia mangium*) para a produção de compensados de *Pinus sp.*, em que seus valores de densidade aparente para todos os tratamentos foram inferiores ao desta pesquisa, todos inferiores a 0,603 g/cm³.

Magalhães *et al.* (2019) adicionaram três tipos lignina Kraft ao fenol-formaldeído, sendo uma com a lignina na condição *in natura* pós-precipitação, uma com lignina tratada termicamente e outra com lignina tratada com dicromato de potássio para a produção de compensados com laminas de e *Pinus sp.* Seus resultados para densidade aparente para todos os tratamentos foram inferiores aos encontrados nesta pesquisa, variando de 0,469 a 0,505 g/cm³.

O parâmetro de umidade dos painéis não seguiu a mesma tendência da densidade aparente, não ocorrendo diferença estatística ($p > 0,05$) dentre os painéis colados com os diferentes adesivos, até mesmo os compensados colados com fenol-formaldeído, o que pode ser justificado pelo período, local e temperatura de climatização dos painéis terem sido controlados da mesma forma para todos os tratamentos. Da Silva *et al.* (2010) em avaliação da qualidade de compensados de *Pinus sp.* fabricados com adesivo à base de taninos de *Pinus oocarpa* e fenol-formaldeído, tiveram seus resultados de densidade aparente para os tratamentos com adesivo de tanino puro de pinus, os colados com FF, com 90% de FF e 10% de tanino e os 80% de FF e 10%, no valor de 0,587, 0,594, 0,696 e 0,670 g/cm³, respectivamente. E, para valores de umidade, os mesmos tratamentos

apresentaram valores de 11,67, 11,31, 11,22 e 11,65%, valores bem acima do presente estudo utilizando adesivos à base de taninos de *S. adstringens*.

Os resultados de absorção de água em 2 e 24 horas dos painéis compensados estão listados na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades físicas de absorção de água em 2 e 24 horas dos painéis compensados.

Tratamentos	AA2h (%)	AA24h (%)
TF	40,43 ± 4,56 C	66,65 ± 4,18 B
TF1	50,40 ± 4,97 D	73,96 ± 8,46 C
TF2	36,26 ± 3,80 B	61,82 ± 3,61 B
TF3	42,53 ± 1,56 C	61,49 ± 8,43 B
FF	26,53 ± 2,26 A	44,42 ± 1,61 A

TF: Tanino formaldeído; TF1: TF com 1% de nanolignina; TF2: TF com 2% de nanolignina; TF3: TF com 3% de nanolignina; FF: fenol-formaldeído; AA2h: absorção de água em 2 horas; AA24h: absorção de água em 24 horas. Médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Scott-Knott no nível de 5% de significância. Fonte: Autores.

O percentual de absorção de água foi menor para os painéis compensados colados com o adesivo fenol-formaldeído (FF), com valores de 26,53 e 44,42% em 2 e 24 horas, respectivamente. Os tratamentos que receberam 2 e 3% de nanolignina (TF2 e TF3) apresentaram resultados baixos de AA2h e AA24h, próximos aos resultados encontrados no tratamento com FF, de 36,26 e 42,53 para 2h e 61,82 e 61,49 para 24h. Os maiores valores de absorção de água foram para os tratamentos TF e TF1, o que pode ser atribuído aos menores valores de densidade dos painéis nos respectivos tratamentos, pois painéis com menor massa específica tendem a absorver mais água por apresentarem menor quantidade de parede celular para um mesmo volume (SILVA *et al.*, 2006). Uma maior absorção de água que são observados para adesivos à base de taninos podem ser atribuídos à maior quantidade de anéis éter e grupos hidroxilas na molécula, tornando as formulações com caráter hidrofílico (ARIAS *et al.*, 2020).

Resultados superiores de absorção de água em 2 e 24 horas foram encontrados em estudo realizado por Faria *et al.* (2021) com painéis particulados compostos de 100% de *H. brasiliensis*, chegando à 73,24 e 99,74% para 2 e 24 horas, respectivamente. Carvalho *et al.* (2015) em painéis OSB colados com adesivos à base de taninos de barbatimão, taninos de acácia-negra, fenol-formaldeído e ureia-formaldeído, tiveram seus valores de absorção de água em 2 e 24 horas semelhantes estatisticamente para os adesivos de taninos de barbatimão e os dois adesivos sintéticos, com valores entre 70 à 80%,

resultados superiores aos encontrados pelo presente estudo. Já os adesivos tânicos de acácia apresentaram os maiores valores de absorção para ambos os tempos.

2.5 Propriedades mecânicas dos painéis compensados

Os valores médios dos testes mecânicos de resistência ao cisalhamento nos painéis compensados e as médias das porcentagens das falhas na linha cola estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados do teste de resistência ao cisalhamento à seco e porcentagens de falhas na linha de cola dos painéis durante o teste.

Tratamentos	Cisalhamento (MPa)	FLC (%)
TF	5,07 ± 2,21 a	98,50
TF1	7,03 ± 2,12 b	17,50
TF2	7,32 ± 1,59 b	11,25
TF3	8,65 ± 2,02 c	4,00
FF	8,97 ± 1,82 c	95,00

TF: Tanino formaldeído; TF1: TF com 1% de nanolignina; TF2: TF com 2% de nanolignina; TF3: TF com 3% de nanolignina; FF: fenol-formaldeído; FLC: Falha na linha de cola. Médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Scott-Knott no nível de 5% de significância. Fonte: Autores.

Os valores de resistência ao cisalhamento sofreram influência da concentração de nanolignina, conforme observado na Tabela 7. O painéis colados somente com tanino-formaldeído (TF) tiveram o menor valor de resistência ao cisalhamento dentre os demais. Já os tratamento com 3% de nanolignina (TF3) apresentou qualidade de colagem semelhante ao painel produzido com o adesivo sintético comercial (FF). Os painéis desta pesquisa atenderam os requisitos para serem considerados de uso externo, conforme a norma EN 314-2 de 1993, em que painéis compensados devem atender o valor mínimo de 1,0 MPa para os testes nas condições secas de falhas na madeira.

À medida em que ocorreu a incorporação de nanoestruturas de lignina aos adesivos tânicos, houve acréscimo considerável no valor da sua resistência, de 5,07 em tanino-formaldeído (TF) para 7,03, 7,32 e 8,65 MPa para TF1, TF2 e TF3, sendo possível equiparar, esse último, sua resistência com o adesivo sintético (FF). Quando comparado aos resultados obtidos por Magalhães *et al.* (2020) que modificaram o adesivo FF com lignina Kraft *in natura*, lignina tratada termicamente e com lignina tratada com dicromato de potássio, seus resultados de cisalhamento à seco não diferiram entre si e ainda foram inferiores ao presente estudo, não ultrapassando a faixa de 1Mpa. O que provavelmente pode justificar a divergências de resultados são os valores de viscosidade dos adesivos com lignina Kraft terem sido consideravelmente inferiores ao desta pesquisa, A baixa

viscosidade da resina pode ter gerado uma linha de cola fraca, comprometendo a qualidade desses painéis.

Aditivos adicionados em nano escala de forma geral possuem maior proporção de átomos em sua superfície. Portanto, as propriedades de superfície podem sobrepor as propriedades do material em seu tamanho normal, melhorando as propriedades mecânicas desses adesivos (FECHINE, 2020).

A diferença estatística ($p < 0,05$) dentre os tratamentos podem estar associado às características de viscosidade elevada dos adesivos TF e TF1, podendo assim ocasionar uma pré-cura do adesivo, resultando em baixa qualidade na colagem. Yang *et al.* (2019) produziram adesivos fenólicos com lignina em micro e nano escala, em que em 5% de nanolignina a resistência ao cisalhamento à seco chegou a 10,0 MPa contra a 8,7 MPa dos painéis com adesivo sintético (FF). Este comportamento semelhante das ambas pesquisas ilustra que a lignina nanodimensionada em concentrações reduzidas podem servir como um aditivo eficaz para o adesivos estudados.

Os compensados colados com adesivos à base de taninos de barbatimão, acácia e fenol-formaldeído produzidos por Goulart *et al.* (2012) apresentaram valores de resistência ao cisalhamento à seco menores do que todos os tratamentos do presente estudo. Em compensados produzidos Faria *et al.* (2020) com lâminas de *H. brasiliensis* e colados com adesivo poliuretano, demonstraram valores de cisalhamento de 7,65 MPa, resultado semelhante aos tratamentos que receberam 1 e 2% de nanolignina.

Os valores médios encontrados para o módulo de ruptura no sentido paralelo e perpendicular da grã para os painéis compensados produzidos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Valores médios dos ensaios de flexão estática.

Tratamentos	MOE // (MPa)	MOE \perp (MPa)	MOR //(MPa)	MOR \perp (MPa)
TF	2.782,25 a	5.514,67 a	48,39 a	35,14 a
TF1	2.303,91 a	5.012,24 a	56,04 a	27,25 a
TF2	2.359,63 a	7.198,46 a	44,59 a	21,57 a
TF3	1.895,20 a	5.246,73 a	50,05 a	34,11 a
FF	3.783,36 b	10.597,36 b	55,14 a	34,22 a
CV (%)	8,80	15,01	12,24	20,45

TF: Tanino formaldeído; TF1: TF com 1% de nanolignina; TF2: TF com 2% de nanolignina; TF3: TF com 3% de nanolignina; FF: fenol-formaldeído; MOE: Módulo de elasticidade; MOR: Módulo de ruptura; Paralelo (\perp); Perpendicular(//). Médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Scott-Knott no nível de 5% de significância. Fonte: Autores.

Conforme apresentado na Tabela 8, todos os tratamentos atenderam as normas para flexão estática conforme a NBR 31:000.05-001/2 (ABNT, 2001), com valores mínimos requeridos para MOE// 1485 MPa e MOE \perp 5223 e para MOR// de 30,9 MPa, MOR \perp 14,0 MPa, exceto o MOE \perp do tratamento TF1. Para todo o teste de flexão estática, o único que apresentou diferença estatística ($p < 0,05$) entre os tratamentos foi o módulo de elasticidade dos compensados colados com fenol-formaldeído (FF).

Para os valores de MOR, nenhum dos tratamentos apresentaram diferença estatística ($p < 0,05$) e ambos adesivos atenderam as normas. Resultados semelhantes foram encontrados por Souza *et al.* (2020) em que produziram compensados com adesivos tânicos de *Acacia mangium*, acácia negra e fenol-formaldeído, onde MOE e MOR não houve diferença estatística entre os adesivos à base de taninos de *Acacia mangium* e a formulação de fenol-formaldeído.

Magalhães *et al.* (2019) mostraram também que seus valores de MOE e MOR não foram afetadas pela adição de lignina na formulação do adesivo fenol-formaldeído. Luckman *et al.* (2021) observaram valores distintos quando a lignina foi adicionada ao adesivo ureia-formaldeído, ocorrendo a redução significativa nos valores de MOE e MOR. No mesmo estudo, todos os tratamentos que receberam a lignina não atenderam os valores mínimos exigidos pela norma NBR 31:000.05-001/2 (ABNT, 2001), resultado que diverge ao deste estudo que utilizou a lignina em nano escala. Carvalho *et al.* (2016) avaliaram painéis compensados colados com adesivos à base de taninos da casca de *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville e encontraram valor de 46,03 MPa para o MOR paralelo, sendo este resultado superior aos valores encontrados nesta pesquisa. A diferença pode estar relacionada ao tipo de madeira ou às condições de colagem utilizadas.

3. Conclusão

Os taninos extraídos da casca de *Stryphnodendron adstringens* podem ser destinados à produção de adesivos naturais para madeira, devido ao seu alto grau de pureza indicado pelo valor elevado do Índice de Stiasny. E, é possível a utilização da lignina em nanoescala nas concentrações de 1, 2 e 3% em adesivos tânicos de *Stryphnodendron adstringens*, uma vez que a adição da nanoestrutura reduziu a alta viscosidade dos adesivos à base de taninos, favorecendo a aplicabilidade do adesivo.

As características físico-mecânica de todos os painéis produzidos nesta pesquisa foram satisfatórias e apresentaram resultados semelhantes aos compensados colados com fenol-formaldeído, sendo possível a recomendação à adição de nanoestruturas de lignina ao adesivo tanino-formaldeído de *Stryphodendron adstringens* na produção de painéis compensados com o objetivo de substituição aos adesivos comerciais.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 31.000.05.001/2**: chapas de madeira compensada. Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9484**: compensado: determinação do teor de umidade. Rio de Janeiro, 2011. 2 p.

BOUSSETTA, A., ABLOUH, E.-H., BENHAMOU, AA, TAOURIRTE, M., & MOUBARIK, A. Valorização de algas marroquinas: Elaboração de painéis de partículas isentos de formaldeído à base de alginato de sódio-amido de milho - adesivos de madeira de tanino de Mimosa. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, (2021). 108, 102894. doi:10.1016/j.ijadhadh.2021.10289

CRUZ, M. M. S. Estudo da molhabilidade da madeira de pinho pela resina ureiaformaldeído. 2006. 200 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais Lenhocelulósicos) - Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2006.

Faria, D. L., Mendes, L. M., Guimarães Júnior, J. B. Estudo do comportamento mecânico de madeira laminada colada de *Hevea brasiliensis* produzida com adesivo poliuretano. **Scientia Forestalis**, 2020, 48(126), e3231. <https://doi.org/10.18671/scifor.v48n126.11>

FARIA, D. L.; EUGENICO, T. M. C.; LOPES, D. E.; PROTASIO, T. P.; MENDES, L. M.; GUIMARÃES JUNIOR, J.B. Particleboards produced with different proportions of *Hevea brasiliensis*: Residual wood valorization in higher value added products. **Ciência e agrotecnologia**, v. 41, p. 1-13, 2021.

FARIA, D. L.; SANTOS, C. A.; FURTINI, A. C. C.; MENDES, L. M.; GUIMARÃES JÚNIOR, J. B. Qualidade da madeira de *Hevea brasiliensis* visando a produção de celulose e papel. **Agrarian academy**, v.6, n.11, p. 303, 2019.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS – IBAMA. Anuário Estatístico: mercado da borracha. Brasília, DF, 1998. 35p

IWAKIRI, S; TRIANSOKI, R.; RAIA, R. Z.; KEINERT, A. C.; DE PAULA, C. R. P.; PROTZEK, G. R.; KOBYLARZ, R.; SCHWEITZWER, V. R. Produção de painéis aglomerados de *Hevea brasiliensis* (Clone RRIM 600) em mistura com três espécies de *Eucalyptus* utilizadas pelas indústrias de São Paulo. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 46, n. 117, p.1-10, 2018.

LIMA, I. L., BERGAMO, R., BERMUDEZ, K. R., MORAES, M. L. T., GARCIA, J. N. Caracterização das propriedades mecânicas da madeira de clones de *Hevea* (Willd. ex Adr.). **Scientia Forestalis**, 2020, 48(125), e2877. <https://doi.org/10.18671/scifor.v48n125.04>

LUCKMAN, S. S., CUNHA, A. B., RIOS, P. D., & ZANATTA, P. Influência da incorporação de Lignina *Kraft* à resina ureia-formaldeído nas propriedades tecnológicas de painéis aglomerados convencionais. **Scientia Forestalis**, 2021, 49(131), e3527. <https://doi.org/10.18671/scifor.v49n131.10>

MOSLEMI, A., ZOLFAGHARLOO, M., BEHZAD, T., & PIZZI, A. Adição de nanofibras de celulose extraídas da palha de arroz à resina uréia-formaldeído; efeito sobre as características adesivas e propriedades do painel de fibra de média densidade. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 2020. 102582. doi:10.1016/j.ijadhadh.2020.10258

PARRA-SERRANO, L. J.; PIVA, M. E. M.; CERCHIARI, A. M. F.; LIMA, I. L.; GARCIA, J. N.; Use of *Hevea brasiliensis* Rubberwood for Glulam Beam Production. **Floresta e Ambiente**, 25 (2). <https://doi.org/10.1590/21798087.038616>

RAIA, R. Z. Laminação e produção de painéis compensados de *Hevea brasiliensis* – clone RRIM600. Dissertação (mestrado) - Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Paraná, 2017.

SJÖSTRÖM, E. Wood Chemistry fundamentals and applications. New York. Academic Press, 1981.

CARVALHO, A. G.; ZANUNCIO, A. J. V.; MENDES, R. F.; MORI, F. A.; SILVA, M. G. da; MENDES, L. M.; Adesivos tânicos DE *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville na produção de painéis aglomerados. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.38, n.1, p.195-202, 2014.

SILVA, B. C. Da; VIEIRA, M. C.; OLIVEIRA, G. De L.; GONÇALVES, F. G.; RODRIGUES, N. D.; LELIS, R. C. C.; IWAKIRI, S.; Qualidade de compensados fabricados com adesivos à base de tanino-formaldeído de *Pinus oocarpa* e fenol-formaldeído. **Floresta e Ambiente**. 2012.

MAGALHÃES, M. A. de; VITAL, B. R.; CARNEIRO, A. de C. O.; da SILVA, C. M. D.; FIALHO, L. de F.; FIGUEIRO, C. G.; FERREIRA, J. C. Adição de lignina Kraft à resina fenólica para a fabricação de compensados. **Ciência da Madeira**. 10(2): 142-149, 2019.

