



SEBASTIÃO GABRIEL SOUZA

**DESENVOLVIMENTO DE BIOADESIVOS PARA
MADEIRA UTILIZANDO MISTURAS DE TANINOS E
LIGNINA KRAFT**

**LAVRAS – MG
2022**

SEBASTIÃO GABRIEL SOUZA

**DESENVOLVIMENTO DE BIOADESIVOS PARA MADEIRA UTILIZANDO
MISTURAS DE TANINOS E LIGNINA KRAFT**

Dissertação apresentada a Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Recursos Florestais e Engenharia Florestal, para obtenção do título de Mestre.

Orientador
Dr. Fábio Akira Mori

LAVRAS – MG
2022

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Souza, Sebastião Gabriel.

Desenvolvimento de bioadesivos para madeira utilizando misturas de taninos e lignina Kraft / Sebastião Gabriel Souza. - 2022.

57 p. : il.

Orientador(a): Fábio Akira Mori.

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

Bibliografia.

1. Bioadesivos. 2. Colagem de madeira. 3. Lignina Kraft. I. Mori, Fábio Akira. II. Título.

SEBASTIÃO GABRIEL SOUZA

**DESENVOLVIMENTO DE BIOADESIVOS PARA MADEIRA UTILIZANDO
MISTURAS DE TANINOS E LIGNINA KRAFT**

**DEVELOPMENT OF BIOADHESIVES FOR WOOD USING MIXTURES OF
TANNINS AND KRAFT LIGNIN**

Dissertação apresentada a Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Recursos Florestais e Engenharia Florestal, para obtenção do título de Mestre.

Aprovado em 29 de abril de 2022

Dr. Fábio Akira Mori UFLA

Dra. Thaís Brito Sousa UEMG

Dra. Cassiana Ferreira Alves Universidad Continental

Dra. Graciene da Silva Mota UFSJ

Dra. Caroline Junqueira Sartori IFMG

Orientador

Dr. Fábio Akira Mori

LAVRAS – MG

2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por me permitir chegar até aqui, pelas bênçãos que ele me proporciona todos os dias e por todas as pessoas que colocou na minha vida para auxiliar na conquista dos meus objetivos.

À minha mãe Maria Eunice pelo apoio incondicional mesmo com todas as dificuldades, insistiu que eu continuasse em frente. Ao meu pai, por todo apoio enquanto foi possível. Ao meu avô Senhor João Pio de Souza a quem devo tudo que conquistei e a todos os meus irmãos que sempre estiveram dispostos a me ajudar.

Ao Jeferson, por sempre acreditar em mim e dar suporte em todos os sentidos;

À Joyce, por toda ajuda, sem ela seria muito difícil ter terminado esse trabalho.

À Thaís, por toda ajuda e colaboração, a quem devo muito do que aprendi nesses anos, obrigado pela orientação desde o primeiro

A todos que passaram pelo Laboratório de Anatomia da Madeira nesses quase 8 anos que aqui estive. A todos os membros do NEAPQUIM (Núcleo de Estudos em Anatomia e Produtos Químicos da Madeira).

A todos os técnicos da UFLA, especialmente a Raisa, Lorrann e Arlei.

Ao meu orientador, Dr. Fábio Akira Mori, pela confiança e disponibilidade em me orientar durante toda a graduação e continuar contribuindo na minha formação no mestrado.

À Universidade Federal de Lavras e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, pela oportunidade de realização deste mestrado, especialmente aos departamentos de Ciências Florestais/ESAL.

À Capes pela concessão da bolsa de pesquisa e aos órgãos de fomento CNPq e FAPEMIG.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigado.

RESUMO

A menor oferta de madeira, como toras de grandes diâmetros e alta qualidade, torna cada vez mais usual a utilização da madeira reconstituída. Entretanto esses produtos geralmente são fabricados utilizando adesivos derivados do petróleo, formulados com formaldeído, um produto químico reconhecidamente cancerígeno. A utilização da hexametilenotetramina, como substituta ao formaldeído é uma excelente opção, pois na presença de taninos, produz painéis de madeira de emissão zero de formaldeído. Dessa forma, a utilização de compostos fenólicos de origem biológica, como os taninos e a lignina, são uma alternativa promissora a esses adesivos. Os adesivos produzidos com taninos-formaldeído são considerados de baixa emissão, já a lignina devido a sua alta produção anual e sua similaridade com os derivados fenólicos do petróleo, torna essa macromolécula promissora na formulação de adesivos para madeira. O objetivo desse trabalho foi formular e avaliar adesivos à base de taninos-lignina Kraft e verificar a influência da substituição do paraformaldeído por hexamina como endurecedor nos adesivos. Os taninos foram extraídos das cascas de *Stryphnodendron rotundifolium* Mart. ex Benth. família Fabaceae, os adesivos foram produzidos em uma concentração de aproximadamente 50% de sólidos totais, as formulações dos adesivos foram, Taninos-Formaldeído (TF) e Taninos- Hexametilenotetramina (TH), a lignina Kraft foi usada como substituta parcial dos taninos nas formulações TF e TH (10, 20 e 30%). O adesivo Fenol-Formaldeído comercial (FF) foi utilizado como controle. Foram avaliadas as propriedades físico/químicas dos adesivos. Posteriormente, foi confeccionada tábuas coladas para avaliação da resistência ao cisalhamento da linha de cola, seguindo a norma ASTM D 2339-98 (ASTM, 2000), a avaliação foi realizada em dois estados, após aclimação e depois de imerso em água por 24 horas. Os taninos, a lignina Kraft e os adesivos TF-lignina, TH-lignina e FF foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os adesivos formulados nesse trabalho apresentaram boas qualidades para aplicação em madeira. Devido as suas propriedades físico/químicas, que em certas condições até favoreceram a aplicação na madeira, além dos valores de resistência ao cisalhamento em condição seca e úmida que foram similares aos do adesivo FF comercial. Os resultados demonstram que a utilização em conjunto de taninos de barbatimão e lignina Kraft na produção de adesivos para madeira, pode ser realizada, porém o uso da hexamina como endurecedor, melhora as características dos adesivos e retorna os melhores resultados de resistência ao cisalhamento em condição seca e úmida que o paraformaldeído. Espera-se com esse trabalho, demonstrar a possibilidade de se utilizar recursos naturais subutilizados, para a produção de adesivos para madeira.

Palavras-chaves: Bioadesivos, Barbatimão, lignina, hexametilenotetramina

ABSTRACT

The smaller supply of wood, such as logs with large diameters and high quality, makes the use of reconstituted wood increasingly common. However, these products are usually manufactured using petroleum-based adhesives formulated with formaldehyde, a chemical known to be carcinogenic. The use of hexamethylenetetramine as a substitute for formaldehyde is an excellent option, because in the presence of tannins, it produces wood panels with zero formaldehyde emission. Thus, the use of phenolic compounds of biological origin, such as tannins and lignin, are a promising alternative to these adhesives. Adhesives produced with tannins-formaldehyde are considered low emission, whereas lignin, due to its high annual production and its similarity to phenolic derivatives of petroleum, makes this macromolecule promising in the formulation of adhesives for wood. The objective of this work was to formulate and evaluate Kraft tannin-lignin based adhesives and to verify the influence of the substitution of paraformaldehyde for hexamine as a hardener in the adhesives. Tannins were extracted from the bark of *stryphnodendron rotundifolium* Mart. ex Benth. Fabaceae family, the adhesives were produced at a concentration of approximately 50% of total solids, the adhesive formulations were Tannins-Formaldehyde (TF) and Tannins-Hexamethylenetetramine (TH), Kraft lignin will be used as a partial substitute for tannins in the formulations TF and TH (10, 20 and 30%). Commercial Phenol-Formaldehyde (FF) adhesive was used as a control. The physical/chemical properties of the adhesives were evaluated. Subsequently, glued boards were made to evaluate the shear strength of the glue line, following the ASTM D 2339-98 standard (ASTM, 2000), the evaluation was carried out in two states, after acclimatization and after being immersed in water for 24 hours. Tannins, Kraft lignin and TF-lignin, TH-lignin and FF adhesives were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The adhesives formulated in this work showed good qualities for application on wood. Due to its physical/chemical properties, which under certain conditions even favored its application on wood, in addition to the shear strength values in dry and wet conditions that were similar to those of commercial FF adhesive. The results demonstrate that the use of barbatimão tannins and Kraft lignin in the production of adhesives for wood can be performed, but the use of hexamine as a hardener improves the characteristics of the adhesives and returns the best results of shear strength under dry and wet than paraformaldehyde. This work is expected to demonstrate the possibility of using underutilized natural resources for the production of wood adhesives.

Keywords: Bioadhesives, Barbatimão, Kraft lignin, hexamethylenetetramine

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	10
1 INTRODUÇÃO	11
2 REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1 Adesivos para madeira	13
2.2 Propriedades dos adesivos	14
2.2.1 Viscosidade	14
2.2.2 Tempo de gelatinização	14
2.2.3 Teor de sólidos	14
2.2.4 pH	15
2.3 Adesivo Fenol-Formaldeído	15
2.4 Lignina	16
2.4.1 Lignina Kraft	17
2.4.2 Utilização da lignina como adesivo para madeira	18
2.5 Taninos	20
2.5.1 Taninos hidrolisáveis	22
2.5.2 Taninos condensados	22
2.5.3 Utilizações dos Taninos	23
2.5.4 Utilização dos taninos como adesivo para madeira	23
2.6 Barbatimão (Stryphnodendron sp.)	25
2.7 Fontes alternativas de Bioadesivos	27
2.8 Adesivos para madeira à base de taninos e lignina	28
2.9 Alternativas a utilização do formaldeído	29
REFERÊNCIAS	31
SEGUNDA PARTE - ARTIGO	36
ARTIGO - Bioadesivos para madeira de baixa emissão de formaldeído formulados a partir de misturas de taninos e lignina Kraft	37

1 INTRODUÇÃO	39
2 MATERIAL E MÉTODOS	40
2.1 Coleta das cascas, extração e preparo dos taninos	40
2.2 Obtenção da Lignina Kraft	41
2.3 Preparo e avaliação das propriedades dos adesivos	41
2.4 Análise Infravermelho (FTIR)	42
2.5 Resistência ao cisalhamento na linha de cola	43
2.6 Análise estatística	44
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
3.1 Propriedades dos adesivos	44
3.2 Análise Infravermelho (FTIR)	46
3.3 Resistencia ao Cisalhamento na linha de cola	51
4 CONCLUSÃO	53
AGRADECIMENTOS	53
REFERÊNCIAS	54

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

Devido às pressões ecológicas e ambientais, a crescente demanda por madeira e sua diminuição da oferta de toras de grandes diâmetros de alta qualidade, a produção de produtos de madeira reconstituídos desempenha um papel cada vez mais importante na utilização eficiente dos recursos florestais. A madeira reconstituída, como painéis particulados, compensados, placas de média e alta densidade, tornam-se cada vez mais populares, sendo utilizados principalmente na fabricação de móveis, armários e construção civil. Em geral esses produtos são produzidos utilizando adesivos onde o formaldeído é usado como endurecedor (Ureia-Formaldeído (UF), Melamina-Ureia-Formaldeído (MUF) e Fenol-Formaldeído (FF)) (HEMMILÄ *et al.*, 2017).

A toxicidade do fenol e do formaldeído, aliada a implantação de regulamentos mais rigorosos sobre o uso e emissão de formaldeído, aumenta o interesse na busca e desenvolvimento de adesivos alternativos, com baixa ou nenhuma emissão de formaldeído. Desse modo, a substituição do fenol por adesivos de base biológica e o uso de endurecedores não tóxicos e não voláteis, como a hexametilenotetramina e glioxal, e outros endurecedores de origem biológica são uma alternativa promissora para se produzir adesivos para madeira livres de formaldeído.

Nos últimos anos, uma quantidade considerável de pesquisa foi realizada sobre adesivos naturais de recursos sustentáveis, como os taninos, lignina, soja, etc. Entre eles, uma extensa pesquisa foi realizada em taninos condensados. Embora tenha havido sucesso e alguma comercialização desses adesivos, ainda persistem problemas como alta viscosidade e baixa resistência à umidade (SHIRMOHAMMADLI *et al.*, 2019).

Os taninos e a lignina são considerados recursos naturais renováveis e de grande interesse na produção resinas fenólicas devido à sua estrutura química. Os taninos são semelhantes ao grupo fenol com interações comparáveis entre fenol e formaldeído na presença de catalisadores básicos ou ácidos. Já a lignina é uma matéria-prima aromática, sua alta produção anual, a torna uma substância facilmente disponível, de baixo custo e renovável, adequada para várias utilizações, pois é produzida uma quantidade enorme de subprodutos da lignina durante o processo de obtenção da celulose (ANG *et al.*, 2019). Além disso, a presença das porções aromáticas na lignina fornece um potencial para propriedades hidrofóbicas.

A lignina é considerada resíduo na indústria de polpação da celulose, sendo utilizada principalmente na geração de energia, porém a lignina tem um conteúdo energético menor que o carvão, logo seu valor nessa função é pouco considerável (WANG *et al.*, 2019). Devido a isso

a busca por utilizações que aumentem o valor agregado da lignina ganham maior interesse econômico. Assim como, os taninos serem majoritariamente extraídos das cascas de árvores, que também são consideradas resíduo na maioria das indústrias florestais. Essa condição de subproduto torna esses compostos químicos naturais e renováveis, excelentes opções para a utilização na indústria. Os adesivos para madeira de taninos são amplamente comercializados no hemisfério sul, porém apresentam baixa resistência à umidade, dessa forma, o potencial hidrofóbico da lignina, torna promissora a utilização em conjunto desses materiais, na formulação de adesivos para madeira.

O objetivo desse trabalho foi, formular e avaliar adesivos para madeira a partir da mistura de taninos de *Stryphnodendron rotundifolium* e lignina Kraft, substituir o paraformaldeído por hexametenotetramina (Hexamina) como endurecedor nos adesivos e verificar a influência dessa substituição na colagem. Foram avaliadas suas propriedades físico-químicas e resistência ao cisalhamento da linha de cola. Os taninos de *Stryphnodendron rotundifolium*, a lignina Kraft e os adesivos Taninos-formaldeído-lignina (TFL), Taninos-hexamina-lignina (THL) e Fenol-Formaldeído (FF), foram caracterizados quimicamente por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Adesivos para madeira

A busca pelo desenvolvimento em novos adesivos para madeira é um assunto atual, porém a madeira colada já era utilizada pelos egípcios a pelo menos 3000 anos, onde usavam caseína e colas à base de animais na produção de lâminas de madeira (KEIMEL, 2003). A utilização de adesivos de base biológica, como soja, sangue, colágeno ou caseína à base de proteína, tem uma longa história e foram os principais adesivos por milênios. Porém o desenvolvimento da indústria do petróleo e o baixo preço, os adesivos sintéticos ocuparam rapidamente toda a indústria de painéis de madeira reconstituída (ANG *et al.*, 2019).

Os adesivos mais utilizados na produção de painéis de madeira são a ureia-formaldeído e o fenol-formaldeído, os quais apresentam grande importância na qualidade final dos diferentes tipos de painéis (PIZZI; MITTAL, 2003). A resina ureia-formaldeído (UF) é o principal adesivo utilizado na produção de painéis particulados, essa resina oferece vantagens, como baixo custo, baixa temperatura de cura e tempo de prensagem curto para a produção de painéis de madeira de uso interno, porém é obtida de fonte não renovável, apresenta intolerância à umidade e alta emissão de formaldeído. Segundo Ang *et al.* (2019) outros tipos de adesivos sintéticos, como resinas de UF fortificadas com melamina (MUF) e resinas de fenol-formaldeído (FF), também são uma escolha comum como adesivos para a produção de painéis de madeira, de uso interno e externo, devido ao seu bom desempenho em termos de força de adesão e maior resistência à água.

Os produtos de madeira são os maiores consumidores de adesivos, constituindo mais de 65% em volume de todos os adesivos usados no mundo. Esse alto volume, é um fator limitante, a substituição dos adesivos sintéticos existentes por produtos de origem biológica, produtos possivelmente obtidos da própria madeira (PIZZI, 2016).

Devido à sua natureza fenólica, os taninos e a lignina se destacam como possíveis substitutos do fenol, esses dois compostos naturais são amplamente estudados para produção de adesivos para madeira. Os taninos e lignina utilizados em substituições totais ou parciais, assim como a busca por endurecedores menos tóxicos ou naturais como alternativa ao formaldeído em novas formulações de adesivos para madeira, ganham cada vez mais importância, visto que existe um interesse crescente na obtenção de produtos ecologicamente amigáveis.

2.2 Propriedades dos adesivos

A determinação das propriedades dos adesivos é de extrema importância para que se conheça seu comportamento durante a colagem. As principais propriedades são a viscosidade, o teor de sólidos, pH e o tempo de gelatinização (ou *gel time*) (ALMEIDA, 2009).

2.2.1 Viscosidade

É definida como a resistência ao fluxo livre entre as camadas de uma matéria, ou ainda, a grandeza que caracteriza a existência de atrito entre as moléculas de um fluido e que se manifesta através do escoamento (IWAKIRI; TRIANOSKI, 2020). Com relação à qualidade da colagem, não são desejáveis valores extremos de viscosidade.

Em adesivos com alta viscosidade, ocorre maior dificuldade no espalhamento, menor penetração na estrutura da madeira, prejudicando a umectação, gerando em linha de cola espessa e ocasionando ligação insuficiente no sistema madeira-adesivo. No entanto, adesivos com baixa viscosidade apresentam maior penetração e absorção pela madeira, que pode resultar, em situações extremas, em linha de cola faminta (IWAKIRI; TRIANOSKI, 2020).

2.2.2 Tempo de gelatinização

O tempo de gelatinização ou (*gel time*) é o período transcorrido desde a preparação do adesivo para aplicação, que pode incluir as adições de catalisador, água, extensor e carga, até a fase de gel, quando atinge a máxima elasticidade, em temperatura pré-estabelecida. Essa propriedade indica a vida útil do adesivo, quando se atinge o valor máximo de viscosidade para a aplicação. Também possui relação com a reatividade do adesivo, o que influencia o tempo de prensagem (IWAKIRI; TRIANOSKI, 2020).

2.2.3 Teor de sólidos

O teor de sólidos é a quantidade de sólidos resinosos contidos no adesivo. O adesivo é formado por componentes sólidos e líquidos voláteis constituídos de solventes orgânicos. Após a prensagem a quente ocorre a evaporação dos componentes líquidos, acontece a polimerização do adesivo, formando a linha de cola, que é responsável pela ligação entre os substratos e transferência de tensões geradas no sistema madeira - linha de cola (IWAKIRI; TRIANOSKI, 2020).

2.2.4 pH

O potencial hidrogeniônico de uma solução aquosa é, a concentração de íons dissociados de H^+ e OH^- . Sua determinação é feita pela leitura direta em pHmetro, a uma temperatura padrão de 25° C. Na colagem de madeira, o adesivo não deve ultrapassar os limites mínimo de 2,5 e máximo de 11, pois podem resultar em degradação das fibras da madeira. Além disso, se o adesivo apresentar um pH muito baixo, pode causar formação excessiva de espuma na mistura, prejudicando a aplicação do adesivo (IWAKIRI; TRIANOSKI, 2020).

2.3 Adesivo Fenol-Formaldeído

O fenol formaldeído (FF) é o adesivo mais utilizado na produção de produtos de madeira para exteriores, como madeira compensada, OSB, madeira laminada colada (LVL) e outros produtos de madeira colada. A resina FF é produzida atualmente através da polimerização por condensação de compostos derivados de petróleo (KALAMI *et al.*, 2017). Esses adesivos fenólicos são amplamente utilizados na indústria e são classificados em duas classes: Resoles e Novolacas. Ainda que as reações químicas iniciais para ambos os adesivos sejam semelhantes, polímeros de fenol/formaldeído, as diferentes rotas de fabricação, leva a resinas com propriedades significativamente diferentes (FRIHART, 2012).

As resinas resoles são baseadas em fenol e produzidas em condição alcalina. Eles geralmente utilizam razões de fenol para formaldeído (F: F) na razão de 1: 1,4 a 1: 1,6, proporções superiores a 1: 1,6 produzem resinas utilizadas na fabricação de compensados, onde é necessária uma excelente resistência à umidade. Já as resinas novalacas também são baseadas em fenol e formaldeído. No entanto, elas usam razões (F:F) com taxas de (1: 0,8), esse tipo de adesivo é produzido em condições ácida. Diferentemente das resinas resoles, para formar o polímero é necessário a adicionar um endurecedor ao adesivo, esses endurecedores geralmente são hexametenotetramina (hexamina) e paraformaldeído (BISHOPP, 2005).

A origem não renovável do fenol e a utilização do formaldeído para síntese do adesivo fenol-formaldeído, torna a busca por adesivos de fontes renováveis essencial. O termo adesivos de recursos renováveis é usado para identificar compostos poliméricos de origem vegetal que foram modificados e/ou adaptados para o mesmo uso que algumas classes de adesivos sintéticos, atualmente existem duas classes promissoras desses adesivos: adesivos à base de taninos que são amplamente comercializados no hemisfério sul e adesivos à base de lignina, que apresenta um processo de desenvolvimento mais lento. Por apresentar excelente

desempenho em algumas aplicações e sua estrutura química fenólicas, a utilização dos taninos e lignina busca principalmente substituir as resinas fenólicas sintéticas (PIZZI; MITTAL 2003).

2.4 Lignina

A lignina é uma macromolécula amorfa tridimensional composta por estruturas fenilpropanoides reticuladas dos álcoois coniferil, sinapil e p-coumaril que dão origem às unidades de guaiacil (G), siringil (S) e p-hidroxifenil (H), respectivamente. Devido sua estrutura e ligações entre várias unidades variarem de acordo com a espécie, idade, condições de cultivo e procedimento de isolamento empregado para sua extração, a lignina é uma macromolécula muito complexa (TORRES *et al.*, 2020).

A lignina existe em grandes quantidades nas plantas, ficando atrás apenas da celulose em abundância entre os produtos químicos da natureza, ela tem a função principal de suporte mecânico e aglutinante para as fibras da planta, reduzir a permeabilidade da parede celular e atuar como uma defesa natural contra deterioração da parede celular (ANG *et al.*, 2019). Sua concentração, no entanto, não é distribuída uniformemente por toda a parede celular e, apesar de uma alta concentração de lignina na lamela média, a porção predominante está localizada na camada S2 da parede secundária devido ao seu grande volume relativo. Como muitos outros componentes da biomassa, é formada por meio da reação de fotossíntese, ela é renovável e foi estimado que a produção anual de lignina na Terra esteja na faixa de 5 - 36 x 10⁸ toneladas (GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2008).

A alta produção anual torna a lignina uma substância facilmente disponível, barata e renovável, adequada para várias utilizações, pois é produzida uma quantidade enorme de subprodutos da lignina durante o processo de obtenção da celulose (ANG *et al.*, 2019). A lignocelulose é um biorecurso amplamente disponível, neutro em carbono e não comestível, com capacidade de renovação em todo o mundo em quantidades consideráveis a cada ano. No entanto, a maioria dos processos de biorrefinaria atualmente se concentram na utilização das frações de carboidratos (celulose e hemiceluloses), deixando a lignina, o segundo composto químico natural terrestre mais abundante, subutilizada (WANG *et al.*, 2019).

Os tipos de lignina comercial de diferentes processos são divididos em duas categorias principais. Lignina contendo enxofre (principalmente lignina Kraft encontrada no licor negro do processo de polpação Kraft e lignosulfonato de lignina no licor de sulfito do processo de polpação de sulfato) e lignina de biorrefinaria sem enxofre (soda, organossolve, explosão de vapor, hidrólise, ácido diluído, pirolítico, queima de alta pressão, lignina de expansão de amônia, etc.) (EL MANSOURI; SALVADÓ, 2006).

De acordo com Wang *et al.* (2019) tradicionalmente, a maioria dos processos industriais em larga escala que usam polissacarídeos vegetais queimam a lignina para gerar a energia necessária para a conversão de biomassa. No entanto, os resíduos ricos em lignina são úmidos e apresentam conteúdo energético menor que o carvão, seu valor nessa função é limitado a bem abaixo de US \$ 50 / tonelada seca. Portanto, a conversão de lignina em combustíveis e produtos químicos de maior valor agregado, torna possível o crescimento econômico das biorrefinarias. Os grandes desafios para a valorização da lignina são os processos de transformação que precisam ser desenvolvidos para conferir as propriedades físicas e químicas necessárias para uma aplicação específica (TORRES *et al.*, 2020).

Apesar da importância, o desenvolvimento de formas para utilização de lignina é altamente desafiador devido ao baixo rendimento, altos custos, validação de novos produtos pelo teste de desempenho e desafios na integração de biorrefinaria. Além disso, o entendimento científico fundamental ainda é muito limitado sobre como as diferentes estruturas químicas afetarão a reatividade da lignina em relação a produtos químicos e biocombustíveis (WANG *et al.*, 2019).

2.4.1 Lignina Kraft

A deslignificação da madeira e outras biomassas para a produção de celulose Kraft envolve tratamento a alta temperatura (170 – 175°C) com uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S). Após o cozimento, o licor e a pasta de celulose são descarregados em um tanque, onde passam pela etapa de lavagem da polpa. Essa mistura entra em um sistema de filtros a vácuo, onde a pasta de celulose é separada do licor, denominado licor negro fraco. Parte do licor negro alimenta o tanque de descarga do digestor e o restante segue para a etapa de recuperação (CARDOSO, 1998).

Após passar pelo processo de polpação Kraft, a maioria das estruturas de β -O-4 na lignina é hidrolisada (> 95%) e os fragmentos de lignina resultantes são dissolvidos na solução alcalina. Várias outras reações degradantes de lignina também ocorrem sob condições adversas prevalentes no digestor e a maioria das cadeias laterais de fenilpropano parte são eliminadas, ou modificadas. O processo resulta na dissolução de cerca de 90 a 95% de toda a lignina presente no material inicial. Por acidificação do licor de polpação, a lignina dissolvida pode ser recuperada em grande parte como uma mistura complexa de estruturas fenólicas (GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2008).

Os subprodutos oriundos da hidrólise da lignina pela solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), estão sendo estudados como substitutos de muitos

derivados de petróleo para a produção de energia, além de outras aplicações na indústria de consumo em geral, como a produção de biocombustível, utilização em fármacos, cosméticos e até na alimentação. A lignina é rica em compostos químicos como fenóis, benzenos, vanilina entre outros, estando presente em diversos produtos, como: agentes emulsificantes para a indústria alimentícia, antioxidantes, pesticidas, fertilizantes, carvão vegetal, aditivos para concreto, além de nano cápsulas para ativos medicamentosos ou cosméticos (TECHMELT, 2018).

Visto as diversas possibilidades de uso e do alto valor agregado de seus produtos, a lignina hoje é vista com um grande potencial para obtenção de bioprodutos. Os dados sobre a quantidade de lignina produzida atualmente, ainda são escassos. Entre as maiores produtoras de celulose no Brasil, apenas duas empresas consideram a recuperação da lignina e seus derivados, visando atender demanda industrial. A primeira empresa, com iniciativa em 2019, possui uma fábrica com capacidade de produção de 20 mil toneladas por ano, já a segunda empresa está em processo de instalação de sua planta, que terá a capacidade de produzir até 1 tonelada de lignina por dia.

2.4.2 Utilização da lignina como adesivo para madeira

Segundo Hemmilä *et al.* (2017) os adesivos à base de lignina também são de interesse, à medida que as biorrefinarias trazem cada vez mais novos tipos de lignina ao mercado. A ocorrência da lignina como resíduo na indústria de celulose a tornou uma matéria-prima atrativa para adesivos desde o início da polpação sulfito da madeira. Porém, a utilização da lignina em larga escala ainda é muito baixa para a quantidade produzida mundialmente, atualmente, a maior parte dos licores produzidos nas fábricas de celulose são queimados. Apenas cerca de 20% é usado para diversos fins, como dispersantes, adesivos para madeira, fluido de perfuração de poços de petróleo, materiais de peletização, estabilizadores de moldagem e aditivos para moagem de concreto (PIZZI; MITTAL, 2003).

A utilização da lignina como adesivo para madeiras é interessante devido à alta quantidade produzida anualmente, assim como sua similaridade com os adesivos para madeira fenólicos derivados do petróleo. No entanto, altas temperaturas e longos tempos de aquecimento são necessários para essas reações de condensação. As formulações de adesivos de lignina apresentam dois problemas, ser corrosiva para os equipamentos e a lignina na formulação tende a desacelerar visivelmente o tempo de prensagem do painel, com consequente perda de produtividade da fábrica (PIZZI; MITTAL, 2003).

Segundo Dongre *et al.* (2015) tem havido pouco sucesso em aplicações industriais em que a maioria das tentativas são para produção de lignina-fenol-formaldeído (resinas LFF), esta falta de sucesso pode ser atribuída a razões econômicas e técnicas. As propriedades mecânicas fornecidas por estes adesivos à base de lignina são inferiores quando comparadas com a resina de FF. A baixa reatividade da lignina em relação ao formaldeído foi parcialmente superada pela introdução em resinas de FF sintéticas, onde a lignina foi pré-reagida com formaldeído (EL MANSOURI, PIZZI e SALVADÓ, 2006).

As reações de condensação na lignina por calor ou ácidos minerais não podem ser tão eficazes quanto nas resinas FF sintéticas, devido ao menor número de posições livres nos núcleos aromáticos da lignina e sua reatividade consideravelmente menor do que nas resinas FF. Segundo Abdelwahab e Nasar (2011) os sítios ativos (C3 e C5) livres nos anéis aromáticos fenólicos das unidades de fenilpropano da lignina são zonas reativas importantes para a formulação de adesivos lignina-fenol-formaldeído em condições alcalinas. Apesar de a lignina Kraft possuir um número maior de sítios ativos que outros tipos de ligninas, e ser considerada a melhor matéria prima para a preparação de adesivos fenólicos, ainda assim não é muito reativa com o formaldeído, pois contém um núcleo moderado de C3 e C4 livres para reagir (DIAS, 2014).

Segundo Lora e Glasser (2002), em escala comercial, em 1990, um produtor de OSB na América do Norte foi o primeiro que adicionou 5% a 25% de lignina organossolve com resina fenólica e não relatou impactos negativos nas propriedades dos painéis de OSB produzidos. Santos e Curvelo (1999) verificaram em seu trabalho que é possível preparar resinas fenólicas utilizando lignossulfonatos como substituinte parcial do fenol, com reatividade maior e sem comprometer as características finais dos produtos, podendo até melhorá-las.

Em seu trabalho Mansouri, Pizzi e Salvadó (2006) preparam adesivos para madeira à base de lignina formulados sem formaldeído, que foi substituído por glioxal, um aldeído não tóxico e não volátil. Os adesivos produziram bons resultados de resistência na ligação interna dos painéis, o suficiente para passar confortavelmente as especificações de padrão internacional. Os adesivos também mostraram reatividade suficiente para produzir painéis em tempos de prensagem comparáveis aos de adesivos comerciais à base de formaldeído.

Ghorbani *et al.* (2016) estudaram quatro tipos de ligninas: lignina de grama Sarkanda, lignina da palha de trigo, lignina Kraft de pinheiro e lignina organossolve de faia, essas ligninas foram utilizadas como substitutas do fenol, na proporção de 20 e 40% em massa. Os autores concluíram que: a substituição de fenol por lignina Kraft de pinheiro em até 40%, não alterou

o desempenho do adesivo, mesmo em condições úmidas; a substituição do fenol por 20 % de lignina Kraft de pinheiro, apresentou desempenho similar ao adesivo fenol-formaldeído.

Silva *et al.* (2017) avaliou a viabilidade de utilização de lignosulfonatos como adesivo e o efeito da substituição do adesivo fenol-formaldeído por diferentes proporções de lignosulfonatos sobre as propriedades físicas e mecânicas dos painéis aglomerados. A substituição do adesivo fenol-formaldeído por lignosulfonatos em até 80%, atendeu a norma específica para propriedades mecânicas.

Hussin *et al.* (2019) em seu estudo, utilizaram a lignina isolada do kenaf (*Hibiscus cannabinus* L., família Malvaceae) via polpação soda e polpação Kraft foram modificadas em adesivos Lignina Soda Fenol Glioxal (LSFG) e Lignina Kraft Fenol Glioxal (LKFG) respectivamente e comparadas ao fenol-formaldeído (FF). Os resultados obtidos mostram que adesivo LSFG de 30%, mostrou o melhor desempenho, podendo ser utilizado como adesivo para madeira, com a finalidade de substituir o uso do formaldeído nas resinas FF.

No trabalho de Magalhães *et al.* (2019) os autores obtiveram como resultados que é possível a utilização de lignina Kraft como substituta parcial (50%) do fenol em adesivos fenol formaldeído, uma vez que a adição de lignina Kraft no adesivo fenólico não afeta as propriedades do painel. Recomenda-se a utilização da resina a fenol-formaldeído com adição de lignina Kraft (L-FF) na produção de painéis compensados, devido principalmente, a manutenção das propriedades físicas e mecânicas quando comparado com aqueles produzidos a partir de lignina tratada termicamente (LT-FF) e tratada com dicromato de potássio (LD-FF).

Embora a lignina seja uma macromolécula fenólica, elas são muito diferentes dos taninos, elas estão disponíveis em grandes quantidades a baixo custo, mas são muito mais lentas na reação com formaldeído. Mesmo sendo quase completamente aromáticas, as ligninas possuem apenas alguns anéis fenólicos e nenhum anel poli-hidroxifenil, levando a baixa reatividade com o formaldeído (FRIHART, 2012).

2.5 Taninos

Os polifenóis são um grupo único de fitoquímicos presentes nos vegetais, e sua classificação é baseada na estrutura química que contém vários grupos fenólicos ligados (WATSON, 2014). Entre esses polifenóis podemos destacar os taninos vegetais que possui ampla utilização, para os mais diversos fins. O tanino é um biofenol com excelentes propriedades antioxidantes que pode ser amplamente utilizado na indústria como uma matéria-prima verde e sustentável, a utilização de alternativas de fontes biológicas, como os taninos, em

vez de substâncias sintéticas tóxicas (como fenol, diisocianato, cromo, etc.), pode levar a um ambiente mais saudável. (SHIRMOHAMMADLI; EFHAMISISI; PIZZI, 2018).

Os taninos estão presentes nas plantas em qualquer tipo de tecido, raiz, caule, frutas, vagens, casca, madeira e folhas, porém são extraídos principalmente da casca ou do cerne de algumas espécies, suas propriedades e concentração variam nos vegetais, de acordo com a idade, órgão da planta, época ou local de coleta do material (MORI, 1997). Possuem um papel fundamental na defesa da planta contra insetos, fungos e bactérias. Segundo Zucker (1983) os taninos hidrolisáveis têm função de defesa contra herbívoros e os taninos condensados têm a função de proteção contra microrganismos e patógenos. O mecanismo de defesa baseia-se na capacidade dos taninos para complexar proteínas de forma irreversível. Eles também são considerados um dos componentes efetivos que contribuem para o fato de que o risco de sofrer de doenças cardiovasculares e algumas formas de câncer pode ser reduzido com a escolha de dietas ricas em frutas e vegetais (PIZZI, 2019).

O curtimento de couro é usado há milênios, imergindo couros em poços nos quais foram deixadas cascas de árvores ou madeira rica em taninos. Com o declínio constante nas vendas de taninos para couro, nas décadas de 1960 e 1970, a indústria começou a procurar por novas aplicações para esse produto. O principal uso encontrado, foi como adesivos para painéis de madeira (PIZZI, 2008). O couro ainda consome mais tanino do que formulações adesivas, isso ocorre porque os adesivos sintéticos derivados de petróleo são mais baratos que os equivalentes à base de tanino. (PIZZI, 2008; FRIHART, 2012).

As fontes de taninos são muito variadas, há uma infinidade de árvores e arbustos que contêm taninos. As espécies ricas em taninos são muitas, destacam-se tanto pela importância econômica quanto industrial, cascas de acácia negra ou mimosa negra (*Acacia mearnsii* De Wild., família Fabaceae), madeira quebracho (*Schinopsis balansae* Engl. ou *Schinopsis lorentzii* (Griseb.) Engl., família Anacardiaceae), cascas de carvalho (*Quercus* sp., família Fagaceae) (PIZZI, 2008). Sua extração pode ser economicamente viável no caso de extraí-los de partes de plantas com alto teor de taninos e usar métodos de extração adequados (tempo, temperatura, solvente, tamanho de partícula etc.)

O termo taninos vegetais é usado para definir duas classes de compostos químicos de natureza principalmente fenólica, os taninos condensados ou poliflavonoides e taninos hidrolisáveis (PIZZI, 1993).

2.5.1 Taninos hidrolisáveis

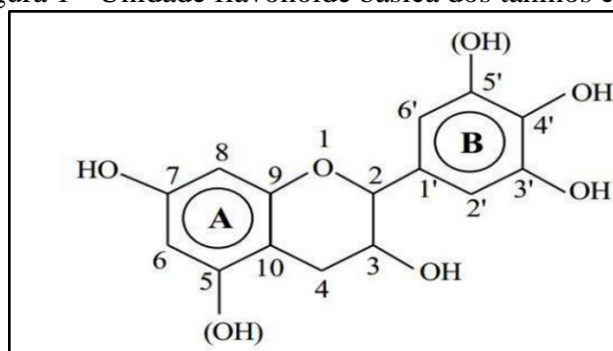
Segundo Pizzi (2008) os taninos hidrolisáveis são misturas de fenóis simples, como ácidos gálico e elágico e de ésteres de açúcar, principalmente glicose, com ácido gálico e digálico e com estruturas mais complexas que contêm ácido elágico. Os taninos hidrolisáveis possuem propriedades indesejáveis para sua utilização como adesivos para madeira, como baixa reatividade com formaldeído, baixo caráter nucleofílico e limitada produção mundial (PIZZI, 2003). Porém devido aos taninos hidrolisáveis atuarem como substância antimicrobiana e antiviral, essa característica desperta muito interesse na sua utilização na produção de medicamentos antimicrobianos (SHIRMOHAMMADLI; EFHAMISISI; PIZZI, 2018).

2.5.2 Taninos condensados

Taninos condensados constituem mais de 90% da produção mundial total de taninos comerciais. Sua alta reatividade com aldeídos e outros reagentes os torna quimicamente e economicamente mais interessantes para a preparação de adesivos, resinas e outras aplicações além do curtimento de couro (PIZZI, 2008). Eles são conhecidos por sua ampla distribuição na natureza e particularmente por sua concentração substancial na madeira e na casca de várias árvores (PIZZI, 2003). Elas incluem várias espécies de acácia (extrato de casca de acácia), *Schinopsis* Engl., família Anacardiaceae (extrato de madeira quebracho), *Tsuga* L., família Pinaceae (extrato de casca de cicuta), espécies de *Rhus* L., família Anacardiaceae (extrato de sumach) (PIZZI, 2008). O Brasil possui espécies com elevado potencial para produção de taninos, das quais, podemos destacar as espécies do gênero *Stryphnodendron adstringens* Mart., família Fabaceae (MORI *et al.*, 2003), *Anadenanthera peregrina* L., família Fabaceae (SARTORI *et al.*, 2014) e *Myrcia eximia* DC., família Myrtaceae (ARAUJO *et al.*, 2020).

A estrutura básica dos taninos condensados, de modo geral, corresponde a copolímeros de condensação, cujas estruturas podem ser do tipo resorcinólico ou floroglucinólico no anel A e pirogalol ou catecol no anel B. O tipo resorcinólico é aquele que possui apenas uma hidroxila ligada ao carbono 7 no anel A, enquanto o tipo floroglucinólico possui hidroxilas nos carbonos 5 e 7. O anel B, tipo catecol, possui duas hidroxilas ligadas, respectivamente, aos carbonos 3' e 4', enquanto o anel B pirogalol possui hidroxilas ligadas aos carbonos 3', 4' e 5'. Em alguns taninos pode ocorrer o anel B fenólico, que possui apenas uma hidroxila ligada ao carbono 3' (PIZZI, 1983). A estrutura do flavonóide que constitui o monômero principal dos taninos condensados pode ser representada de acordo com a figura 1.

Figura 1 - Unidade flavonóide básica dos taninos condensados



Fonte: PIZZI e MITTAL (1993)

Os taninos condensados possuem unidades flavonoides com diferentes graus de condensação e alta reatividade com o formaldeído. A alta reatividade decorre do anel A da unidade flavonoide, que pode ser resorcinólico ou floroglucinólico, podendo atingir, em condições similares, velocidade de reação de 10 a 50 vezes superior à da reação do fenol com o formaldeído (PIZZI, 2003). Taninos condensados mostram sua maior reatividade nas posições 6 e 8 do anel A. Os grupos metilol são introduzidos quando o formaldeído é adicionado a um anel A, depois reticulado e polimerizado através de uma ligação de metileno (OMURA; KAWAZOE; UEMURA, 2017).

2.5.3 Utilizações dos Taninos

Os principais usos existentes ou antigos dos taninos são: Curtimento de couro; adesivos para madeira; aditivos para vinho, cervejas e sucos de frutas; agentes de exploração de minério; superplastificantes de cimento e aplicações médicas e farmacêuticas (PIZZI, 2008).

O trabalho de Pizzi (2019) destaca os usos atuais e aplicações que provavelmente ganharão importância no futuro. Como espumas à prova de fogo e isolantes: as espumas fabricadas com esses materiais são resistentes ao fogo tanto quanto as espumas fenólicas sintéticas, depressor de calcita em flotação de minério e outras aplicações de mineração, floculantes e precipitação de materiais poluentes por complexação de metais pesados, inibidores de corrosão de metais, estabilizadores de lama e fluidos para perfuração, resinas e plásticos termoendurecíveis rígidos para discos de rebarbadora e para pastilhas de freio automotivas, filmes plásticos flexíveis e na preservação de madeira.

2.5.4 Utilização dos taninos como adesivo para madeira

O declínio nas vendas de taninos para couro, nas décadas de 1960 e 1970, aliado a crise do petróleo na década de 70, levou algumas indústrias do hemisfério sul (na Austrália, África

do Sul e Nova Zelândia) a usar adesivos de taninos para evitar as dificuldades de fornecimento dos adesivos sintéticos. Os taninos apresentam excelentes propriedades na produção de adesivos na indústria de painéis de madeira, além de ser uma matéria-prima verde e sustentável.

Porém esses adesivos apresentam limitações em comparação com os adesivos sintéticos, como alta viscosidade, disponibilidade limitada e fonte inconsistente e, portanto, reatividade. Sua estrutura policíclica que leva a uma rápida velocidade de cura também produz soluções de taninos com alta viscosidade; o uso de soluções mais diluídas para reduzir a viscosidade leva a vapor adicional na prensagem a quente. Os taninos existem em concentrações suficientemente altas para serem comercialmente viáveis em algumas espécies, mas não estão disponíveis em grandes quantidades para competir com adesivos sintéticos. Como muitos produtos naturais, a composição dos taninos varia dependendo das condições de cultivo; portanto, dificultando o desempenho consistente dos adesivos (FRIHART, 2012).

O interesse na utilização de taninos na produção de adesivos aumentou por dois motivos: o aumento dos preços do petróleo que elevou o preço de mercado de todos os adesivos sintéticos, favorecendo assim as matérias-primas naturais e maiores exigências para redução da emissão de formaldeído (PIZZI, 2008). Principalmente a introdução do padrão japonês extremamente rígido. Para que os painéis sejam classificados como não emissores (F****), o nível de emissão de formaldeído deve ser próximo da madeira natural não tratada. Essa regulamentação do formaldeído para painéis de madeira é amplamente considerada a mais rigorosa do mundo (XU *et al.*, 2010).

Na produção de adesivos para madeira, geralmente reagem o formaldeído e outros aldeídos com os taninos condensados para induzir a polimerização através de ligações de ponte de metileno em posições reativas nas moléculas de flavonoides, principalmente os anéis A. As posições reativas dos anéis A são os sítios 6 ou 8 (de acordo com o tipo de tanino) de todas as unidades flavonoides, e ambos para as unidades flavonoides terminais superiores (PIZZI, 2008).

Os anéis A dos taninos de mimosa e quebracho mostram reatividade em relação ao formaldeído comparável à do resorcinol (PIZZI, 1983). Supondo que a reatividade do fenol seja 1 e a do resorcinol seja 10, os anéis A têm uma reatividade de 8 a 9. No entanto, devido ao seu tamanho e forma, as moléculas de tanino perdem sua mobilidade e flexibilidade em um nível relativamente baixo de condensação com formaldeído, de modo que os locais reativos disponíveis estão muito distantes para a formação de pontes de metileno. O resultado pode ser polimerização incompleta e, portanto, más propriedades do material. (PIZZI, 2008).

Goulart *et al.* (2012) em seu trabalho avaliaram a resistência ao cisalhamento de painéis compensados produzidos com adesivos à base de taninos obtidos das folhas e cascas da espécie *S. adstringens* (barbatimão). O adesivo de casca de barbatimão apresentou a mesma resistência ao cisalhamento seco e pós-fervura que o adesivo comercial de tanino de casca de acácia negra, porém, com menor resistência do que os painéis produzidos com o adesivo fenol-formaldeído.

Carvalho, Lelis e Nascimento (2014) em seu trabalho encontraram que casca de *Pinus. Caribaea* Morelet var. *bahamensis*, família Pinaceae, apresenta potencial para ser utilizada como fonte de taninos. Todos os valores de ligação interna (LI), obtidos em seu trabalho foram superiores ao exigido pela Norma Comercial Americana, CS 236-66 (1968) para painéis de partícula, em que a norma especifica o valor mínimo de 4,9 kgf/cm², para painéis colados com UF.

Carvalho *et al.* (2014) encontraram em seu trabalho que os painéis aglomerados com até 50% de adesivos dos taninos de barbatimão se mostraram aptos para utilização, atendendo a todos os pré-requisitos estipulados pela norma de comercialização, os painéis com 100% de adesivo à base de tanino, não resistiram ao contato com a água. Isso demonstra sua baixa resistência a umidade, sendo indicada sua utilização apenas em ambientes internos.

Shirmohammadli *et al.* (2019) em sua pesquisa tiveram como objetivo criar um adesivo à base de tanino por meio da incorporação álcool furfurílico (FA) e polietilenoimina (PEI) para melhorar sua resistência à água e plasticidade. Os resultados do teste de cisalhamento por tração mostraram que, em termos de combinação de tanino-FA com uma proporção de 1 a 1, o composto resultante apresentava menos resistência à imersão em água do que o tanino puro, mas a adição de PEI foi capaz de compensar essa redução. A adição de PEI aumentou significativamente a resistência à água dos adesivos de tanino-FA.

2.6 Barbatimão (*Stryphnodendron* sp.)

As espécies de barbatimão pertencem a família Fabaceae e gênero *Stryphnodendron*, sendo a mais citada na literatura a espécie *Stryphnodendron adstringens*. Esse gênero possui ampla distribuição geográfica, ocorrendo desde o Pará, região centro-oeste, até Minas Gerais e São Paulo, ocorrendo principalmente em vegetação típica de Cerrado (FELFILI *et al.*, 1999). Borges Filho e Felfili, (2003) avaliando o nível de extrativismo das cascas de barbatimão em Brasília, concluíram que as cascas de barbatimão são realizadas de forma desordenadas, sem critério de escolha dos indivíduos, o que pode provocar a extinção da espécie. Isso representaria uma grande perda em todos os aspectos, uma vez que o barbatimão é considerado uma das

espécies arbóreas úteis do cerrado brasileiro. Seu valor econômico é devido sua alta produção de taninos nas cascas.

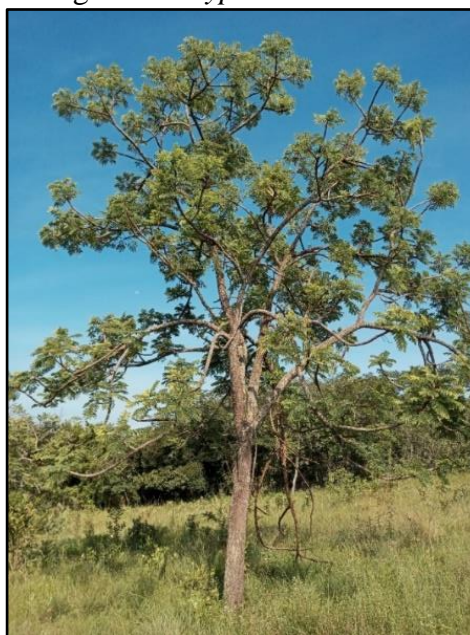
Esses taninos são amplamente utilizados como medicamentos na medicina popular, assim como pela indústria farmacêutica, em distúrbios gastrointestinais, como anti-inflamatório, antimicrobiano, antioxidante e principalmente como cicatrizante, além do uso na indústria do curtimento de couro e na fabricação de tintas (BRASIL, 2016). Também apresenta um grande potencial em ser utilizado como adesivo para madeira, devido as estruturas desses taninos serem similares a estrutura dos adesivos fenólicos derivados de petróleo.

Segundo Sousa (2018) o índice de Stiasny é um parâmetro que permite avaliar a pureza dos extratos tânicos. Quanto menor o Índice Stiasny, menor a pureza do extrato, indicando que há compostos, como açúcares e gomas, que dependendo da concentração podem inviabilizar o uso de taninos.

O trabalho de Mori *et al.* (2003), avaliou as melhores condições para a extração dos taninos das cascas de barbatimão, onde obtiveram um rendimento de 30,10 % em taninos e um índice de Stiasny de 94,20 %, quando extraído com a adição de 3% de sulfito de sódio, por 3 horas e temperatura de 70 °C, esses valores demonstram o bom rendimento e qualidade dos taninos de barbatimão. Sousa (2018) em seu estudo, obteve que os taninos de *Stryphnodendron rotundifolium*, apresentaram índice de Stiasny de 95,1%. Esses valores demonstram a aptidão dos taninos de barbatimão, quanto ao uso na formulação de adesivos para madeira.

As figuras 2 e 3 mostram uma árvore de barbatimão e a casca da espécie *Stryphnodendron rotundifolium*, respectivamente.

Figura 2 - Planta do gênero *Stryphnodendron rotundifolium*.



Fonte: Do autor (2022)

Figura 3 - Casca da espécie *Stryphnodendron rotundifolium*



Fonte: Do autor (2022)

2.7 Fontes alternativas de Bioadesivos

Produto de “base biológica” é definido como “um produto comercial ou industrial (exceto alimentos para animais) que é composto, no todo ou em parte, de produtos biológicos ou materiais agrícolas domésticos renováveis (incluindo plantas, animais e materiais marinhos) ou florestais”. O aumento do interesse do consumidor por produtos saudáveis e sustentáveis fez recentemente com que os adesivos de base biológica se tornassem um tópico importante de pesquisa. Conseqüentemente, um grande número de trabalhos de pesquisa concentrou-se em taninos, ligninas, proteínas e carboidratos (PIZZI 2006, 2016; HEMMILÄ *et al.* 2017).

Muitas fontes têm sido usadas para adesivos à base de proteínas, incluindo ossos e peles de animais, leite (caseína), sangue, pele de peixe e soja, embora os produtos originais de madeira colada tenham sido produzidos com adesivos de proteínas naturais, essas colas eram duráveis apenas em baixos níveis de umidade. A indústria de madeira colada expandiu bastante devido ao uso desses adesivos no início dos anos 1900, à medida que os processos foram desenvolvidos para produzir adesivos mais eficazes. O maior avanço foi o desenvolvimento de adesivos de farinha de soja que permitiram que o compensado se tornasse um substituto da madeira maciça (FRIHART, 2012).

Os adesivos à base de soja para colagem de madeira têm propriedades muito boas, como o fácil suprimento, custo mais baixo do que algumas resinas sintéticas, propriedades ambientalmente corretas, sem emissão de gases cancerígenos, fácil preparação e aplicação. Apesar do potencial da soja, na forma de farinha de soja e proteína de soja, como adesivos para madeira, existem duas desvantagens principais. A primeira é a alta viscosidade, que dificulta aplicar a resina nas partículas de madeira, a segunda desvantagem é a baixa resistência à água (GHAHRI; PIZZI, 2017).

O objetivo do estudo realizado por Ghahri e Pizzi (2017) foi aplicar taninos como modificadores de adesivos de farinha de soja para diminuir sua viscosidade e aumentar as propriedades mecânicas e físicas dos painéis aglomerados, utilizando hexamina e glioxal como endurecedores. Em comparação com a formulação adesiva sem taninos, a adição dos taninos foi eficaz em melhorar a resistência à água dos painéis aglomerados com adesivo de farinha de soja.

Outra fonte natural que pode ser utilizada como adesivos, são os carboidratos, porém não apresentam boas características para colagem de madeira. O amido é amplamente utilizado na colagem de papelão ondulado usado em muitas aplicações de embalagem, mas geralmente não possui a força e a resistência à água necessárias para o uso na colagem de madeira. Os adesivos celulósicos não apenas sofrem com a perda de resistência em condições úmidas, mas também contribuem para o crescimento de microrganismos (FRIHART, 2012). Esses adesivos à base de amido estão prontamente disponíveis em boa qualidade, baixo custo, são biodegradáveis e fáceis de usar. Comercialmente, os amidos utilizados na produção de adesivos são derivados de milho, trigo, batata, arroz e mandioca. Mas uma de suas principais desvantagens é sua baixa resistência à água (NASIRI; WEARING; DUBÉ, 2020).

Nasiri, Wearing e Dubé (2020) em seu trabalho avaliaram uso de lignina em adesivos à base de amido e o impacto da adição da lignina na adesão e resistência à água na colagem de papelão. Onde eles obtiveram como resultado que a lignina melhora a força e a resistência à água do adesivo à base de amido.

2.8 Adesivos para madeira à base de taninos e lignina

A utilização de um material abundante e natural, como extensor nos adesivos à base de taninos, levou à preparação de adesivos à base de copolímeros *in situ* de taninos e lignina (NAVARRETE *et al.*, 2010).

No trabalho de Bertaud *et al.* (2012) a formulação do adesivo de tanino / lignina, constituída 60% de taninos de mimosa comerciais com hexamina e 40% lignina Kraft de

angiosperma glioxilada, apresentaram as melhores características de aglomerado, com uma ligação interna de 0,53 MPa, satisfazendo o valor exigido pela norma europeia. Além disso, esta formulação de bioadesivo baseado na lignina / tanino reduziu significativamente a emissão de formaldeído dos painéis de partículas.

O trabalho de Navarrete *et al.* (2012) teve como objetivo usar misturas de taninos e lignina glioxiladas do processo Kraft e organosolve para a preparação de adesivos para painéis de madeira, sem a necessidade de fortificação usando resinas sintéticas. As diferentes formulações de lignina e taninos estudadas tiveram um bom desempenho e poderiam ser facilmente utilizados para aplicações de nível interno de acordo com a norma EN 312. Por essa razão a lignina Kraft e Organosolve usadas com o tanino, têm um grande potencial para serem utilizadas na produção de adesivos naturais para a indústria de painéis. De acordo com o método do balão (EN 717-3), os painéis de partículas podem ser classificados como E0, apresentando liberação de formaldeído entre 0,92-1,12 mg formaldeído/100 g de painel. Segundo os autores o formaldeído livre encontrado pode ser devido ao formaldeído liberado pelo aquecimento da madeira no processo de prensagem.

2.9 Alternativas a utilização do formaldeído

Embora não seja necessário, a busca por diminuir ou eliminar completamente a emissão de formaldeído de painéis de madeira colados com adesivos de taninos poliflavonóides devido à sua já baixa emissão. Ainda assim, incentivou pesquisas para melhorar ainda mais sua emissão de formaldeído.

Segundo Pizzi (2019) a maioria das empresas buscam eliminar as emissões de formaldeído dos adesivos para madeira. Essa busca parte de dois enfoques: O primeiro é a eliminação total do formaldeído, substituindo-o por aldeídos, que são menos ou não tóxicos e não voláteis, como glioxal, glutaraldeído ou vanilina, o segundo é o uso de endurecedores não aldeídos, como tris (hidroximetil) nitrometano, ou por combinação com álcool furfurílico. Segundo Pichelin *et al.* (2006) o uso de hexamina com a formação de pontes $-CH_2 - NH - CH_2-$ entre as moléculas dos taninos, em que a amina secundária é capaz de absorver qualquer emissão de formaldeído do aquecimento da própria madeira ou qualquer outra emissão de formaldeído.

O principal mecanismo de decomposição (e recomposição) da hexamina não é diretamente devido ao formaldeído, mas através da formação de iminas reativas em vez de bases de metileno, possivelmente formando uma quantidade muito pequena de bases de iminometileno. Espécie com carga negativa em condições alcalinas, seja um tanino, resorcinol

ou outros fenóis altamente reativos, seja melamina ou outra amina ou amida altamente reativa ou um ânion orgânico ou inorgânico, é capaz de reagir com as espécies intermediárias formadas por decomposição (ou recomposição) de hexamina com muito mais facilidade do que o formaldeído. Se nenhuma espécie altamente reativa com carga negativa estiver presente, a decomposição da hexamina prossegue rapidamente para a formação de formaldeído (PICHELIN; KAMOUN; PIZZI, 1999).

Ainda de acordo com Pichelin, Kamoun e Pizzi (1999) quando usada como endurecedor para adesivos de taninos, proporciona tempos de gel mais rápidos que o formaldeído, porém o que torna o interessante maior na utilização da hexamina, é que na presença de taninos e outros adesivos, produz painéis de partículas com emissão muito baixa de formaldeído (um E0 real, ou seja, uma emissão entre $0,6 \pm 0,8$ mg / 100 g de painel).

No trabalho de Pichelin *et al.* (2006) o tanino de mimosa endurecido com hexamina em pH 10 demonstrou, tanto em nível de laboratório quanto industrial, ser um sistema livre de formaldeído, dentro dos limites de sensibilidade do método do padrão japonês JIS A 5908. Este efeito útil é baseado no duplo mecanismo de decomposição lento da hexamina em bases reativas de imino-amino metileno e sua reação muito rápida imediatamente subsequente com o tanino. A decomposição em formaldeído nunca pode ser alcançada nessas condições.

Outro aldeído que pode ser utilizado como endurecedor é o glioxal, que apresenta várias vantagens importantes sobre o formaldeído. A toxicidade do glioxal é tão baixa que é classificado como não tóxico por todas as principais agências de saúde. Younesi-Kordkheili (2017), afirma que a substituição da formulação de adesivos de glioxal melhorou os adesivos resultantes em termos de propriedades físicas e mecânicas dos painéis produzidos, demonstrando alto desempenho geral e pode servir como um adesivo de madeira, não tóxico e sustentável para substituir a resina comercial de FF na indústria da madeira.

Ndiwe *et al.* (2019) em seu trabalho utilizaram o exsudato das espécies *Senegalia Senegal* (L.) Britton, família Fabaceae e *Vachellia seyal* (Delile) P.J.H.Hurter, família Fabaceae, como bioendurecedores em adesivos de taninos. Os autores obtiveram como resultado que os tempos de gel foram mais lentos do que os obtidos com o paraformaldeído, mas rápidos o suficiente para possivelmente ter importância industrial.

REFERÊNCIAS

- ABDELWAHAB, Nourelhoda. A.; NASSAR, M. A. Preparation, optimisation and characterisation of lignin phenol formaldehyde resin as wood adhesive. **Pigment & Resin Technology**, London, v. 40, n. 3, p. 169-174, 2011.
- ALMEIDA, Vanessa Coelho. **Efeito da adição de carga e extensor nas propriedades do adesivo uréia-formaldeído e dos compensados de pinus e paricá**. 2009. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.
- ANG, Aik Fei *et al.* Lignin-based copolymer adhesives for composite wood panels – A review. **International Journal Of Adhesion And Adhesives**, [S.L.], v. 95, p. 102408, dez. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.102408>.
- ARAÚJO, Elesandra da Silva *et al.* Characterisation and valorisation of the bark of *Myrcia eximia* DC. Trees from the Amazon rainforest as a source of phenolic compounds. **Holzforschung**, [S.L.], p. 1-10, 2 mar. 2020. <http://dx.doi.org/10.1515/hf-2019-0294>.
- BERTAUD, Frédérique *et al.* Development of green adhesives for fibreboard manufacturing, using tannins and lignin from pulp mill residues. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 46, n. 7–8, p. 449–455, 2012.
- BISHOPP, John A. Phenolic Adhesives: two-stage novolacs. In: PACKHAM, D. E. **Handbook of Adhesion**. 2. ed. Bath: John Wiley & Sons, 2005. v. 1
- BORGES FILHO, Henrique Cruvinel; FELFILI, Jeanine Maria. Avaliação dos níveis de extrativismo da casca de barbatimão [*Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville] no Distrito Federal, Brasil. **Revista Árvore**, v. 27, n. 5, p. 735–745, 2003.
- BRASIL. **Barbatimão: Boas práticas para o extrativismo sustentável orgânico**. Ministério do Meio Ambiente. Secretaria de Extrativismo e Desenvolvimento Rural Sustentável. Departamento de Extrativismo. – Brasília, DF: MMA, 2016.
- CARDOSO, Marcelo. **Análise da unidade de recuperação do licor negro de eucalipto no processo “Kraft”, avaliando alternativas de processamento**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). 1998. 61 p. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.
- CARVALHO, Amélia Guimarães *et al.* Adesivos tânicos de *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville na produção de painéis aglomerados. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 38, n. 1, p. 195-202, 2014.
- CARVALHO, Amélia Guimarães; LELIS, Roberto Carlos Costa; NASCIMENTO, Alexandre Miguel do. Avaliação de adesivos à base de taninos de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* e de *Acacia mearnsii* na fabricação de painéis aglomerados. **Ciência Florestal**, [S.L.], v. 24, n. 2, p. 479-489, 27 jun. 2014. Universidad Federal de Santa Maria. <http://dx.doi.org/10.5902/1980509814588>.

DIAS, Livia Mara Silva. **Síntese e caracterização de adesivos de lignina Kraft de eucalipto**. 2014. 71.: il. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

DONGRE, Prajakta *et al.* Lignin-Furfural Based Adhesives. **Energies**, [S.L.], v. 8, n. 8, p. 7897-7914, 30 jul. 2015. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/en8087897>.

EL MANSOURI, Nour-Eddine; PIZZI, Antonio; SALVADÓ, Joan. Lignin-based wood panel adhesives without formaldehyde. **Holz Als Roh- Und Werkstoff**, [S.L.], v. 65, n. 1, p. 65-70, 2 ago. 2006. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00107-006-0130-z>.

EL MANSOURI, Nour-Eddine; SALVADÓ, Joan. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, Kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. **Industrial Crops and Products**, v. 24, n. 1, p. 8–16, 2006.

FELFILI, Jeanine Maria *et al.* Estudo fenológico de *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville no cerrado sensu stricto da Fazenda Água Limpa no Distrito Federal, Brasil. **Revista Brasileira de Botânica**, [S.L.], v. 22, n. 1, p. 83-90, abr. 1999.

FRIHART, Charles. R. **Wood adhesion and adhesives**. Second ed. Boca Raton: CRC PRESS, 2012.

GELLERSTEDT, Göran.; HENRIKSSON, Gunnar. **Lignins: Major sources, structure and properties**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2008.

GHAHRI, Saman; PIZZI, Antonio. Improving soy-based adhesives for wood particleboard by tannins addition. **Wood Science And Technology**, [S.L.], v. 52, n. 1, p. 261-279, 13 set.2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00226-017-0957-y>.

GHORBANI, Masoumeh *et al.* Lignin Phenol Formaldehyde Resoles: the impact of lignin type on adhesive properties. **Bioresources**, [S.L.], v. 11, n. 3, p. 6727-6741, 29 jun. 2016. BioResources. <http://dx.doi.org/10.15376/biores.11.3.6727-6741>.

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

HEMMILÄ, Venla *et al.* Development of sustainable bio-adhesives for engineered wood panels: a review. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 7, n. 61, p. 38604-38630, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7ra06598a>.

HUSSIN, Mohd Hazwan *et al.* Development and characterization novel bio-adhesive for wood using kenaf core (*Hibiscus cannabinus*) lignin and glyoxal. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 122, p. 713-722, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.009>.

IWAKIRI, Setsuo.; TRIASNOSKI, Rosilani. Painéis de madeira reconstituída. Curitiba: Fundação de Pesquisas Florestais do Paraná (FUPEF), 2020, 259 p.

KALAMI, Somayyeh *et al.* Replacing 100% of phenol in phenolic adhesive formulations with lignin. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 134, n. 30, p. 45124, 16 abr. 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.45124>.

KEIMEL, Fred A. (2003). Historical development of adhesives and adhesive bonding. In: Pizzi, A. and Mittal, K.L. (Eds.), *Handbook of Adhesive Technology* (2nd ed.). Marcel Dekker, New York, chap. 1, pp. 1–12.

Lignina: O petróleo do futuro? **Techmelt**, 2018. Disponível:<<https://techmelt.com/pt-br/blog/2018/09/06/lignina-o-petroleo-do-futuro/>>. Acesso em: 27 de jan. de 2022.

LORA, Jairo H.; GLASSER, Wolfgang G. Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials. **Journal of Polymers and the Environment**, 10, 39-48, 2002.<http://dx.doi.org/10.1023/A:1021070006895>

MAGALHÃES, Mateus Alves de *et al.* Adição de lignina Kraft à resina fenólica para a fabricação de compensados. **Revista Ciência da Madeira - Rcm**, [S.L.], v. 10, n. 2, p. 142-149, 16 maio 2019. Revista de Ciência de Madeira. <http://dx.doi.org/10.12953/2177-6830/rcm.v10n2p142-149>

MORI, Fábio Akira. **Uso de taninos da casca de Eucalyptus grandis para produção de adesivos**. 1997. 47p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1997.

MORI, Fábio Akira *et al.* Influência do sulfito e hidróxido de sódio na quantificação em taninos da casca de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*). **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 1, p. 86-92, 2003.

NASIRI, Anahita; WEARING, Jim; DUBÉ, Marc A. Using Lignin to Modify Starch-Based Adhesive Performance. **Chemengineering**, [S.L.], v. 4, n. 1, p. 1-11, 6 jan. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/chemengineering4010003>.

NAVARRETE, Paola *et al.* Synthetic-resin-free wood panel adhesives from low molecular mass lignin and tannin. **J. Adhes. Sci. Technol.** 2010, 24, 1597–1610.

NAVARRETE, Paola *et al.* Low formaldehyde emitting biobased wood adhesives manufactured from mixtures of tannin and glyoxylated lignin. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 26, n. 10–11, p. 1667–1684, 2012.

NDIWE, Benoit *et al.* African tree bark exudate extracts as biohardeners of fully biosourced thermoset tannin adhesives for wood panels. **Industrial Crops And Products**, [S.L.], v. 132, p. 253-268, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.02.023>.

OMURA, Sachikazu; KAWAZOE, Yoshinori; UEMURA, Daisuke. Development of a novel adhesive composed of all-natural components. **International Journal Of Adhesion And Adhesives**, [S.L.], v. 74, p. 35-39, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2016.12.009>.

PICHELIN, Frédéric; KAMOUN, Cyrille; PIZZI, Antonio. Hexamine hardener behaviour: effects on wood glueing, tannin and other wood adhesives. **Holz Als Roh- Und Werkstoff**, [S.L.], v. 57, n. 5, p. 305-317, 15 out. 1999. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s001070050349>.

PICHELIN, Frédéric *et al.* Structural beams from thick wood panels bonded industrially with formaldehyde-free tannin adhesives. **Forest Products Journal**, v. 56, n. 5, p. 31–36, 2006.

PIZZI, Antonio. **Wood adhesives: chemistry and technology**. New York: M. Dekker, 1983. 364 p.

PIZZI, Antonio. Tannin-Based adhesives. In: PIZZI, A. (Ed.). **Wood adhesives: chemistry and technology**. New York: M. Dekker, 1993. p. 177-246.

PIZZI, Antonio. Natural phenolic adhesive I: tannin. In: PIZZI, A.; MITAL, K. L. (Org.). **Handbook of adhesive technology**. 2nd ed. New York: M. Dekker, 2003.

PIZZI, Antonio.; MITTAL, Kashmiri. Lal. **Handbook of Adhesive Technology, Second Edition**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003.

PIZZI, Antonio. Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 20, n. 8, December, p. 37–41, 2006.

PIZZI, Antonio. Tannins: Major sources, properties and applications. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**, p. 179–199, 2008.

PIZZI, Antonio. Wood products and green chemistry. **Annals Of Forest Science**, [S.L.], v. 73, n. 1, p. 185-203, mar. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13595-014-0448-3>.

PIZZI, Antonio. Tannins: Prospectives and actual industrial applications. **Biomolecules**, v. 9, n. 8, 2019.

SANTOS, Fernando dos; CURVELO, Antônio Aprígio da Silva. Utilização de ligninas em resinas fenólicas: 1. preparação de novolacas a partir de lignossulfonatos. **Polímeros**, [S.L.], v. 9, n. 1, p. 49-58, 1999. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14281999000100007>.

SARTORI, Caroline Junqueira *et al.* Rendimento gravimétrico em taninos condensados nas cascas de *Anadenanthera peregrina* em diferentes classes diamétricas. **Cerne**, [S.L.], v. 20, n. 2, p. 239-244, jun. 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/01047760.201420021512>.

SHIRMOHAMMADLI, Younes; EFHAMISISI, Davood; PIZZI, Antonio. Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: a review. **Industrial Crops And Products**, [S.L.], v. 126, p. 316-332, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.10.034>.

SHIRMOHAMMADLI, Younes *et al.* Water resistance improvement by polyethyleneimine of tannin-furfuryl alcohol adhesives. **International Wood Products Journal**, [S.L.], v. 10, n. 1, p. 16-21, 2 jan. 2019. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/20426445.2019.1600814>.

SILVA, Marcelly Alves da *et al.* Utilização de lignosulfonato e adesivo Fenol-Formaldeído na produção de painéis aglomerados. **Scientia Forestalis**, [S.L.], v. 45, n. 115, p. 423-433, 1 set. 2017. Instituto de Pesquisa e Estudos Florestais (IPEF). <http://dx.doi.org/10.18671/scifor.v45n115.01>.

SOUSA, Thaís Brito. **Caracterização de cascas de espécies florestais brasileiras e uso de seus taninos na clarificação da água**. 2018. 75 p.: il. Tese (Doutorado em Engenharia de Biomateriais) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2018.

TORRES, Luis Alberto Zevallos *et al.* Lignin as a potential source of high-added value compounds: a review. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 263, p. 1-18, ago. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121499>.

WANG, Hongliang *et al.* From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 271, p. 449-461, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.072>.

WATSON, Ronald Ross. **Polyphenols in Plants: Isolation, Purification and Extract Preparation**, 1º ed. Academic Press, 2014.

XU, Jianying *et al.* Reduction of Formaldehyde Emission of Wood-Based Panels. **2010 4Th International Conference On Bioinformatics And Biomedical Engineering**, [S.L.], p. 1-3, jun. 2010. IEEE. <http://dx.doi.org/10.1109/icbbe.2010.5516086>

YOUNESI-KORDKHEILI, Hamed. Improving physical and mechanical properties of new lignin- urea-glyoxal resin by nanoclay. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 75, n. 6, p. 885–891, 2017.

ZUCKER, William V. Tannins: Does Structure Determine Function? An Ecological Perspective. *The American Naturalist*, Lancaster, v. 121 n. 3, p. 335-365, 1983.

SEGUNDA PARTE - ARTIGO

ARTIGO - Bioadesivos para madeira de baixa emissão de formaldeído formulados a partir de misturas de taninos e lignina Kraft.

Artigo a ser submetido em Journal of Adhesion Science and Technology (versão preliminar).

RESUMO

Atualmente há um interesse considerável por materiais de origem renovável e ecologicamente corretos, em substituição a produtos de origem não-renovável e derivados do petróleo devido seu alto custo e crescente pressão ambiental em todo o mundo. Dessa forma a utilização de compostos fenólicos de origem biológica, como os taninos e a lignina, são uma alternativa promissora para a produção de adesivos para madeira. O objetivo desse trabalho foi formular e avaliar adesivos à base de taninos-lignina Kraft e verificar a influência da substituição do paraformaldeído por hexamina como endurecedor nos adesivos. Os taninos de *Stryphnodendron rotundifolium*, a lignina Kraft e os adesivos Taninos-formaldeído-lignina (TFL), Taninos-hexamina-lignina (THL) e Fenol-Formaldeído (FF), foram caracterizados quimicamente por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Todos adesivos apresentaram propriedades que permitiram aplicação na madeira. A resistência da linha de cola em condição seca apresentou diferença significativa apenas nos adesivos formulados com paraformaldeído com 20 e 30% de lignina Kraft, nesses adesivos houve redução na resistência ao cisalhamento da linha de cola. Após imersão em água, nos adesivos formulados com paraformaldeído a adição da lignina Kraft reduziu os valores resistência ao cisalhamento, porém quando formulados com hexamina, os adesivos TH e TH - 30 L e FF, apresentaram valores similares. Os adesivos formulados nesse trabalho apresentaram boas propriedades para aplicação em madeira. Devido as propriedades físico/químicas, que em certas condições até favoreceram a aplicação na madeira, além dos valores de resistência ao cisalhamento em condição seca e úmida que foram similares aos do adesivo FF comercial. Os resultados demonstram que a utilização de taninos de barbatimão e lignina Kraft em conjunto na produção de adesivos para madeira, pode ser realizada, a utilização da hexamina como endurecedor, melhora as características dos adesivos e retorna os melhores resultados de resistência ao cisalhamento em condição seca e úmida que o paraformaldeído. Espera-se com esse trabalho, demonstrar a possibilidade do uso de recursos naturais renováveis e subutilizados na produção de adesivos para madeira.

Palavras-chaves: Bioadesivos, Barbatimão, lignina, hexametilenotetramina

ABSTRACT

Currently, there is considerable interest in materials of renewable and ecologically correct origin, replacing products of non-renewable origin and petroleum derivatives, due to their high cost and increasing environmental pressure worldwide. Thus, the use of phenolic compounds of biological origin, such as tannins and lignin, are a promising alternative for the production of adhesives for wood. The objective of this work was to formulate and evaluate Kraft tannin-lignin based adhesives and to verify the influence of the substitution of paraformaldehyde for hexamine as a hardener in the adhesives. *Stryphnodendron rotundifolium* tannins, Kraft lignin and the adhesives Tannins-formaldehyde-lignin (TFL), Tannins-hexamine-lignin (THL) and Phenol-Formaldehyde (FF), were chemically characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). All adhesives showed properties that allowed application on wood. The glue line strength in dry condition showed a significant difference only in the adhesives formulated with paraformaldehyde with 20 and 30% Kraft lignin, in these adhesives there was a reduction in the glue line shear strength. After immersion in water, in the adhesives formulated with paraformaldehyde, the addition of Kraft lignin reduced the shear strength values, but when formulated with hexamine, the TH and TH - 30 L and FF adhesives showed similar values. The adhesives formulated in this work showed good properties for application on wood. Due to the physical/chemical properties, which under certain conditions even favored the application on wood, in addition to the shear strength values in dry and wet conditions that were similar to those of the commercial FF adhesive. The results demonstrate that the use of barbatimão tannins and Kraft lignin together in the production of wood adhesives can be performed, the use of hexamine as a hardener improves the characteristics of the adhesives and returns the best results of shear strength in dry conditions. and moister than paraformaldehyde. This work is expected to demonstrate the possibility of using renewable and underutilized natural resources in the production of wood adhesives.

Keywords: Bioadhesives, Barbatimão, lignin, hexamethylenetetramine

1 INTRODUÇÃO

A produção de produtos de madeira reconstituídos desempenha um papel cada vez mais importante na utilização eficiente dos recursos florestais. Em geral esses produtos são produzidos a partir de adesivos derivados de petróleo e utilizando formaldeído como endurecedor (Ureia-Formaldeído (UF), Melamina-Ureia-Formaldeído (MUF) e Fenol-Formaldeído (FF)). Em 2004, a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) reclassificou o formaldeído de “provável carcinogênico humano” para “carcinogênico humano conhecido (HEMMILÄ *et al.*, 2017).

Atualmente há um considerável interesse industrial no desenvolvimento de adesivos naturais para madeira, visando substituir os adesivos sintéticos na produção de painéis de madeira, devido ao aumento no custo do petróleo e à crescente pressão ambiental em todo o mundo (PIZZI, 2008). A toxicidade do fenol e do formaldeído, aliado a implantação de regulamentos mais rigorosos sobre o uso e emissão de formaldeído, aumenta o interesse na busca e desenvolvimento de adesivos alternativos, com baixa ou nenhuma emissão de formaldeído. Desse modo, a substituição do fenol por materiais de base biológica, como os taninos, lignina e soja (PIZZI, 2016), associado ao uso de endurecedores não tóxicos e não voláteis, como a hexametilenotetramina (PICHELIN *et al.*, 2006), são uma alternativa promissora para na produção de adesivos para madeira livres de formaldeído.

A hexamina, quando usada como endurecedor em adesivos de taninos, proporciona tempos de gel mais rápidos que o formaldeído, porém a característica mais interessante para sua utilização como endurecedor em adesivos naturais para madeira, em adesivos à base de taninos e outros adesivos, a hexamina produz painéis de partículas com emissão muito baixa de formaldeído (PICHELIN; KAMOUN; PIZZI, 1999).

Os taninos são principalmente extraídos das cascas de árvores, sendo consideradas resíduo na maioria das indústrias florestais. Essa condição de subprodutos torna esse composto químicos natural, renovável e de baixo custo, excelente opção para a utilização na indústria. Outro composto natural subutilizado é a lignina, sendo considerada resíduo na indústria de polpação da celulose, é utilizada principalmente na geração de energia, porém possui conteúdo energético menor que o carvão, logo seu valor nessa função é pouco considerável (WANG *et al.*, 2019). Devido a isso a busca por utilizações que aumentem o valor agregado da lignina ganham maior interesse econômico. Os adesivos para madeira de taninos são amplamente comercializados no hemisfério sul, porém sua relatada alta viscosidade e baixa resistência à umidade (SHIRMOHAMMADLI *et al.*, 2019), aliado ao potencial hidrofóbico da lignina

(ANG *et al.*, 2019), torna promissora a utilização em conjunto desses materiais na formulação de adesivos para madeira.

O objetivo desse trabalho foi, formular e avaliar adesivos para madeira a partir da mistura de taninos de *Stryphnodendron rotundifolium* e lignina Kraft, substituir o formaldeído por hexametilenotetramina (Hexamina) como endurecedor nos adesivos e verificar a influência dessa substituição na colagem.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Coleta das cascas, extração e preparo dos taninos

As cascas de dez árvores de *Stryphnodendron rotundifolium* selecionadas aleatoriamente, foram coletadas no município de Lavras, Minas Gerais, Brasil (21° 14' 43" S, 44° 59' 59" W) com clima do tipo Cwa de acordo com a classificação de Köppen. As árvores apresentaram diâmetro médio à altura do peito (DAP) de 20,2 cm e 6,5-8,0 m de altura. A coleta foi realizada com o auxílio de facão, tomando-se cuidado para que não ocorresse danos ao sistema vascular das árvores. Após a coleta, as cascas secaram de forma natural sem a incidência direta de luz, posteriormente a secagem foram moídas em moinho martelo. A umidade do material foi determinada utilizando três repetições de 5 g de casca moída, levando-as à estufa com circulação de ar, até massa constante, a temperatura de 103 ± 2 °C. O cálculo da umidade foi feito pela relação entre massa úmida e massa seca das amostras.

As extrações foram realizadas em banho-maria, utilizando 100 g de cascas (base seca) e 1500 mL de água relação licor/casca 15:1(v/m), temperatura de 70 °C, durante 3 horas, sendo acrescentado 3 % de sulfito de sódio (Na_2SO_3) em relação a massa seca das cascas. Após a extração, o material foi peneirado primeiramente empregando-se uma peneira de malha de 1mm², sendo descartada a parte retida na peneira, e posteriormente peneirado, em uma peneira de 200 mesh. Após a passagem da extração pelas peneiras, o líquido contendo os taninos foi filtrado, utilizando-se uma bomba a vácuo e cadinhos de vidro sintetizados de porosidade 2. O material obtido no processo de filtragem foi então colocado em refratários de vidro, e levados a estufa com circulação de ar, a temperatura de 40 °C, até a completa evaporação da parte líquida. Os taninos secos, foram macerados com o auxílio de almofariz e pistilo, até granulometria de 100 mesh.

2.2 Obtenção da Lignina Kraft

A lignina foi obtida através de doação de uma empresa de polpação de celulose do processo Kraft. A lignina foi macerada com o auxílio de almofariz e pistilo, até granulometria de 100 mesh.

2.3 Preparo e avaliação das propriedades dos adesivos

Os taninos utilizados na formulação dos adesivos desse trabalho apresentaram Índice de Stiasny de (90,88%). Os adesivos foram preparados em concentração de 50% de sólidos, os taninos após dissolvidos em água, ficaram hidratando por 24 horas, após esse tempo foi adicionado 6% do endurecedor. Os adesivos foram formulados com taninos de *S. rotundifolium*, variando o endurecedor paraformaldeído e Hexametilenotetramina (Hexamina) e substituições parciais dos taninos por lignina Kraft em pó, na proporção de (10, 20 e 30%). O adesivo fenol – formaldeído comercial (FF), foi utilizado como controle. Para a utilização da hexamina, uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 50% em massa, foi usada para ajustar o pH da solução de taninos para aproximadamente 10, devido a hexamina apresentar melhor desempenho nessa faixa de pH (LEI *et al.*, 2010). Os tratamentos foram realizados como descritos na tabela 1.

Tabela 1 – Distribuição dos tratamentos

Adesivos	Taninos (%)	Lignina (%)
TF	100	0
TF-10 L	90	10
TF-20 L	80	20
TF-30 L	70	30
TH	100	0
TH-10 L	90	10
TH-20 L	80	20
TH-30 L	70	30

TF: Adesivo Taninos-Formaldeído; TH: Adesivo Taninos-Hexamina; L: Lignina Kraft.

Fonte: Do autor (2022)

As imagens dos adesivos formulados taninos-formaldeído-lignina Kraft (TFL) e taninos-hexamina-lignina Kraft (THL), estão apresentadas nas figuras 1 e 2 respectivamente.

Figura 1 – Adesivo Tanino - Formaldeído - Lignina (TFL)



Fonte: Do autor (2022)

Figura 2 – Adesivo Tanino – Hexamina - Lignina (THL)



Fonte: Do autor (2022)

Foram avaliadas as seguintes propriedades físico/químicas dos adesivos, o teor de sólidos, pH, viscosidade e tempo de gel. O teor de sólidos foi determinado de acordo com ASTM-D 1582 60 (1994). O pH foi obtido por leituras diretas em pHmetro, em temperatura padrão de 25 °C. A viscosidade foi medida, utilizando um viscosímetro Brookfield modelo (LVDV – E), em temperatura de 25 °C, velocidade 50 RPM e com o spindle s63. O tempo de gel foi realizado conforme (ALMEIDA *et al.*, 2010). Todos os testes foram realizados em triplicata.

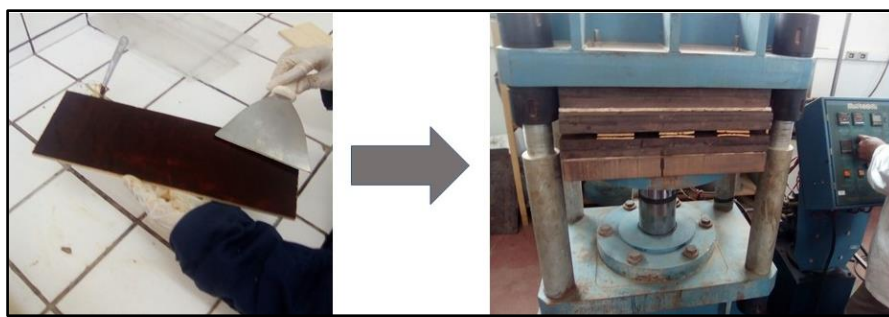
2.4 Análise Infravermelho (FTIR)

Para caracterizar as bandas específicas dos taninos, lignina Kraft e dos adesivos Taninos-formaldeído-lignina (TFL), Taninos-formaldeído-hexamina (THL) e Fenol-formaldeído (FF). As análises de Espectroscopia no Infravermelho utilizando Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas utilizando o equipamento Spectrometer Varian 600-IR Series, com acessório GladiATR da Pike Technologies acoplado para medidas por Refletância Total Atenuada (ATR). As amostras foram escaneadas de 4000 a 400 cm^{-1} com 32 varreduras para cada espectro com uma resolução de 4 cm^{-1} . Estas análises foram realizadas na central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) da UFLA, localizada no Departamento de Química.

2.5 Resistência ao cisalhamento na linha de cola

A madeira utilizada nas colagens, foi madeira de *Pinus* sp. As tábuas foram serradas e aplainadas para obtenção de lâminas com dimensões finais de 30 x 10 x 0,5 cm (comprimento, largura e espessura), umidade média em torno de 10 %. No processo de colagem foram usadas duas tábuas sobrepostas, produzindo 5 repetições por tratamento, realizamos a aplicação dos adesivos utilizando gramatura de 250 g/m² em face dupla de cola, com o auxílio de uma espátula. As lâminas foram prensadas a 140 °C por 8 minutos e pressão de 10 Kgf/cm². Após o processo de colagem, as tábuas coladas ficaram em câmara de climatização a 20 ± 2°C e 60 ± 2% UR, por um período de 7 dias. O processo de colagem, está apresentado na figura 3.

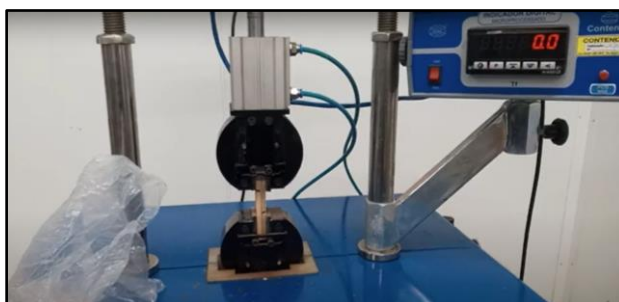
Figura 3 – Aplicação dos adesivos e prensagem



Fonte: Do autor (2022)

Os corpos de prova foram confeccionados de acordo com a norma ASTM D 2339-98 (ASTM, 2000) para determinação da resistência ao cisalhamento na linha de cola. Cada amostra teve sua área de cisalhamento medida com o auxílio de um paquímetro antes do ensaio. Os testes foram realizados, em uma máquina de ensaio pneumática, marca Contenco-Pavitest Cisalhamento na Colagem 1.01-0, modelo I 4230. Os testes de tensão ao cisalhamento ocorreram em duas condições diferentes, condição seca (20 ± 2°C e 60 ± 2% UR) e após 24 horas de imersão em água. Foram ensaiados 30 corpos de prova em condição seca e 15 em condição pós imersão em água. A forma como foi realizada o ensaio de resistência ao cisalhamento da linha de cola, está demonstrada na figura 4.

Figura 4 – Ensaio de resistência ao cisalhamento da linha e cola



Fonte: Do autor (2022)

2.6 Análise estatística

Para a análise das propriedades físico/químicas, viscosidade, teor de sólidos, gel time e pH, e análise das propriedades mecânicas dos adesivos, foi realizado um delineamento inteiramente casualizado (DIC). Para a diferenciação entre as propriedades físico/químicas dos adesivos e valores de resistência ao cisalhamento na linha de cola, foi utilizado o teste de média Scott-Knott, a 5% de significância. As análises foram realizadas no software Sisvar, versão 5.6.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Propriedades dos adesivos

As principais propriedades que influenciam na colagem de madeira são: viscosidade, teor de sólidos, pH e tempo de gelatinização (ou *gel time*) (ALMEIDA, 2010).

Os resultados de teor de sólidos, pH, viscosidade e gel time dos adesivos Fenol-formaldeído (FF), taninos – formaldeído (TF) e taninos – hexamina (TH), assim como os adesivos onde a lignina Kraft foi adicionada em substituição parcial dos taninos, estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2 – Resultados das propriedades dos adesivos

Adesivo	Teor de sólidos (%)	pH	Viscosidade (cP)	Tempo de Gel (s)
FF	49,96 (4,28) A	12,23 (0,04) A	2090 (8,16) B	413 (3,26) A
TF	41,84 (0,47) B	5,09 (0,03) C	2887 (12,5) A	166 (5,73) E
TF - 10 L	42,38 (0,22) B	5,10 (0,08) C	1327 (4,11) C	241 (7,48) C
TF - 20 L	50,84 (1,59) A	4,94 (0,02) D	787 (1,62) D	259 (9,18) B
TF - 30 L	52,16 (0,56) A	4,83 (0,03) D	377 (2,05) G	264 (15,4) B
TH	43,48 (0,02) B	10,18 (0,06) B	218 (1,24) I	214 (10,2) D
TH - 10 L	44,10 (0,17) B	10,05 (0,11) B	244 (1,23) H	220 (9,88) D
TH - 20 L	43,03 (0,16) B	10,20 (0,08) B	489 (2,05) F	222 (6,48) D
TH - 30 L	43,95 (0,07) B	10,10 (0,08) B	583 (1,63) E	233 (3,68) D

FF: Adesivo Fenol-Formaldeído; TF: Adesivo Taninos-Formaldeído; TH: Adesivos Taninos-Hexamina; L: Lignina Kraft. Médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de significância. Valores dentro dos parênteses é o desvio padrão.

Fonte: Do Autor (2022)

O teor de sólidos atua formando a linha de cola que é responsável pela ligação entre os substratos e transferência de tensões geradas no sistema madeira linha de cola (IWAKIRI; TRIANOSKI, 2020).

Neste trabalho as formulações dos adesivos foram preparadas visando um adesivo com teor de sólidos de 50%. Este valor foi encontrado apenas nas formulações dos adesivos TF- 20L

e TF-30L, com 50,84% e 52,16 % respectivamente, valores esses estatisticamente iguais aos do FF. Os demais teores de sólidos foram inferiores a 50%, não havendo diferença significativa. Segundo Almeida *et al.* (2010) valores entre 44 a 55% de teor de sólidos dos adesivos à base de taninos são os mais apropriados para as colagens. Podemos inferir com esses resultados, que a adição da lignina Kraft ao adesivo TF elevou seus valores de teor de sólidos, porém nos adesivos TH não houve influência.

Os adesivos TF apresentaram pH ácido, diferentemente do adesivo FF, que apresenta caráter básico (12,23). A adição da lignina Kraft aos adesivos TF, influenciou os valores de pH, uma vez que quanto maior a porcentagem de taninos substituídos por lignina Kraft, mais ácido se tornou o adesivo, onde os adesivos TF-20 L e TF-30 L apresentaram os menores valores de pH 4,94 e 4,83 respectivamente, o pH dos adesivos TF, TF-10 L, não diferiram estatisticamente, apresentando valores de 5,09 e 5,1 respectivamente. Essa diminuição nos valores de pH pode ser explicada pelo caráter ácido da lignina Kraft utilizada nesse trabalho. A lignina Kraft diluída em água deionizada na proporção de 1:2 (m/v), apresentou pH de 3,08. Os valores de pH para os adesivos, em que foi utilizada a hexamina como endurecedor não apresentaram diferença, pois esses valores foram ajustados para aproximadamente 10, adicionando solução de hidróxido de sódio (NaOH), seguindo as recomendações de (LEI *et al.*, 2010).

A viscosidade do adesivo, é um fator de enorme importância para a colagem, visto que adesivos com alta viscosidade apresentam, maiores dificuldades no espalhamento e formação de linha de cola mais espessa, o que provoca ligação insuficiente no sistema madeira – adesivo. Porém uma viscosidade muito baixa, ocorre maior penetração e absorção do adesivo pela madeira e, em situação extrema pode resultar em linha de cola faminta (IWAKIRI; TRIANOSKI, 2020).

Houve diferença estatística para todos os tratamentos quando se avaliou a viscosidade, o maior valor encontrado foi para o adesivo TF (2887 cP), seguido do adesivo FF (2090 cP). Podemos observar com os resultados obtidos, que a adição de lignina Kraft aos adesivos de taninos em que utilizou-se o paraformaldeído como endurecedor, os valores de viscosidade tenderam a diminuir, no tratamento TF-10 L a viscosidade foi de (1327 cP), TF-20 L (787 cP) e TF-30 L (377 cP). Magalhães *et al.* (2019) também verificaram que houve a redução da viscosidade das resinas FF comercial quando foi adicionada a lignina Kraft. Entretanto a adição de lignina Kraft aos adesivos quando se utilizou a hexamina como endurecedor, os valores da viscosidade tenderam a aumentar. O menor valor foi obtido quando se usou a formulação de

apenas TH (218 cP), seguido de 244, 489 e 583 cP, para as formulações TH com 10, 20 e 30 % respectivamente.

O adesivo FF apresentou o maior valor de tempo de gel (413 segundos). O menor tempo de gel encontrado foi do adesivo TF (166 segundos), isso demonstra a alta reatividade dos taninos em relação ao paraformaldeído. A adição da lignina Kraft aos adesivos que se utilizou o paraformaldeído, provocou aumento nos tempos de gel, o adesivo TF-10 L (241 segundos), diferiu estatisticamente do adesivo TF, e não houve diferença entre os adesivos TF-20 L (259 segundos) e TF – 30 L (264 segundos). Nos adesivos onde utilizou-se a hexamina como endurecedor, os valores de tempo de gel não diferiram. Esses resultados demonstram que a lignina Kraft, quando utilizada em associação com taninos, não aumenta o tempo de prensagem.

Goulart *et al.* (2012) avaliando as propriedades de adesivo tânico da casca de barbatimão, encontraram valores médios para o adesivo de barbatimão de 4,9 para o pH, 54,2% para o teor de sólidos, 1488 cP para a viscosidade e 42 segundos para o tempo de gel. Araújo *et al.* (2020) produziram adesivos para madeira utilizando taninos provenientes das cascas de *Myrcia eximia*, onde encontraram os seguintes valores para propriedades dos adesivos. Teor de sólidos (40,2%), pH (5,6), viscosidade (4113,7 cP) e tempo de gel (52,6s). Valores próximos aos encontrados nesse trabalho para o adesivo TF.

A substituição de taninos por lignina Kraft na formulação dos adesivos, de forma geral melhorou sua aplicabilidade. Nos adesivos TH à medida que aumentou a proporção de lignina, também houve aumento da viscosidade, porém não atingindo valores considerados extremos. Segundo Iwakiri e Trianoski (2020) para uma boa colagem não é adequado utilizar adesivos com valores extremos de viscosidade.

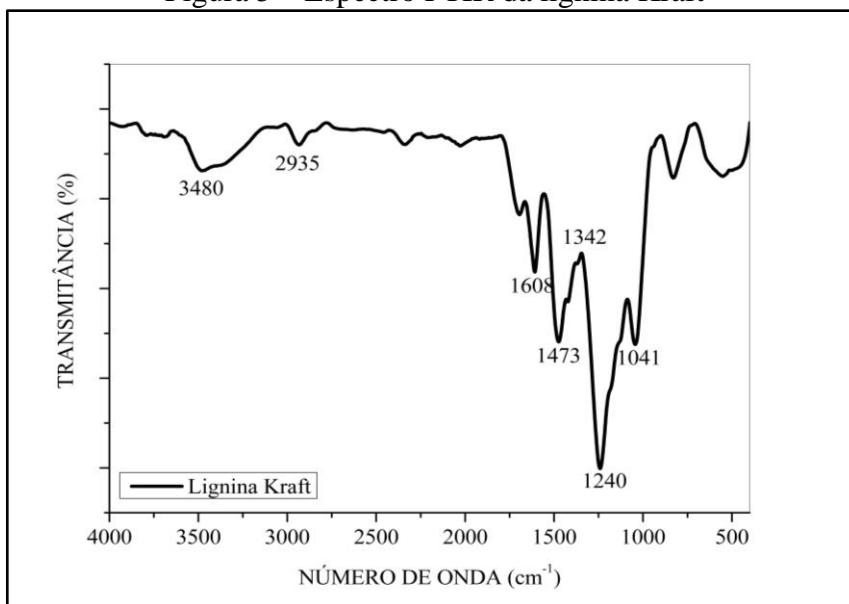
3.2 Análise Infravermelho (FTIR)

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), fornece evidências da presença de grupos funcionais presentes na estrutura de uma substância, podendo ser utilizada na identificação de um composto ou para a investigar sua composição química. A porção de maior utilidade para o estudo de moléculas orgânicas situa-se entre 4000 e 400 cm^{-1} . O espectro no infravermelho é característico da substância como um todo, mas certas ligações de grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. (SALIBA *et al.*, 2001).

A banda próxima de 3480 cm^{-1} é atribuída ao alongamento O-H (fenólicos e alifáticos (HUZYAN; AZIZ; HUSSIN, 2021). O pico em 2935 cm^{-1} está associado ao estiramento de CH em grupos metil e metileno aromáticos (MORADI; SHAYESTEHE; BEHBUDI, 2020). O pico

em 1608 cm^{-1} , corresponde a ligações C=C aromáticas (YAN *et al.*, 2015). A flexão C-H dos grupos metil ou metileno é correspondente ao pico de absorção em 1473 cm^{-1} (SATHAWONG; SRIDACH; TECHATO, 2018). A banda compreendida em 1240 cm^{-1} confirma a existência de anéis guaiacólicos (SALIBA *et al.*, 2001). O pico de absorção em 1041 cm^{-1} na lignina Kraft pode ser atribuído a ligações CH-OH de álcoois primários na molécula (HUANG *et al.*, 2016). O FTIR de grupos funcionais de lignina Kraft é apresentado na Figura 5.

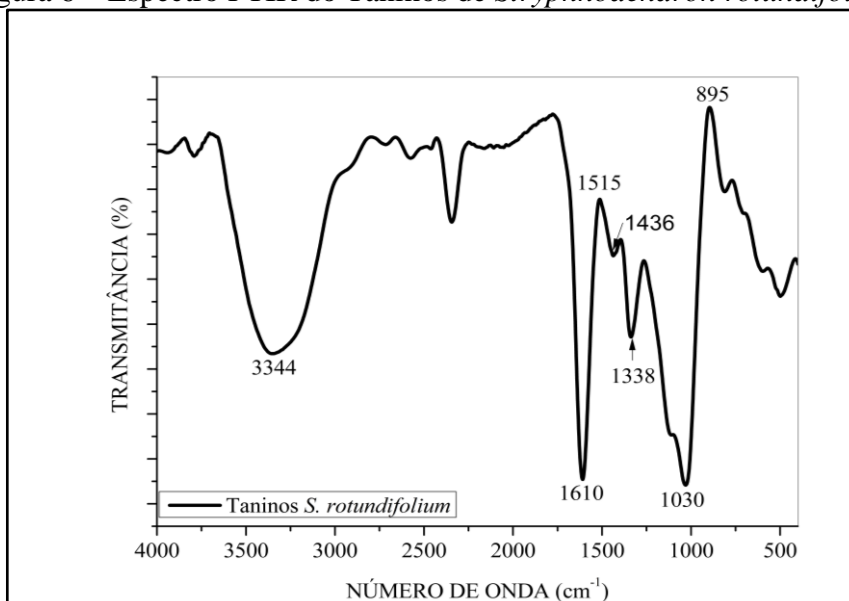
Figura 5 – Espectro FTIR da lignina Kraft



Fonte: Do autor (2022)

Os grupos funcionais dos taninos *S. rotundifolium*, utilizados na formulação dos adesivos neste trabalho, foram analisados por FTIR. O espectro de FTIR dos taninos *Stryphnodendron rotundifolium*, está apresentado na figura 6.

Figura 6 – Espectro FTIR do Taninos de *Stryphnodendron rotundifolium*



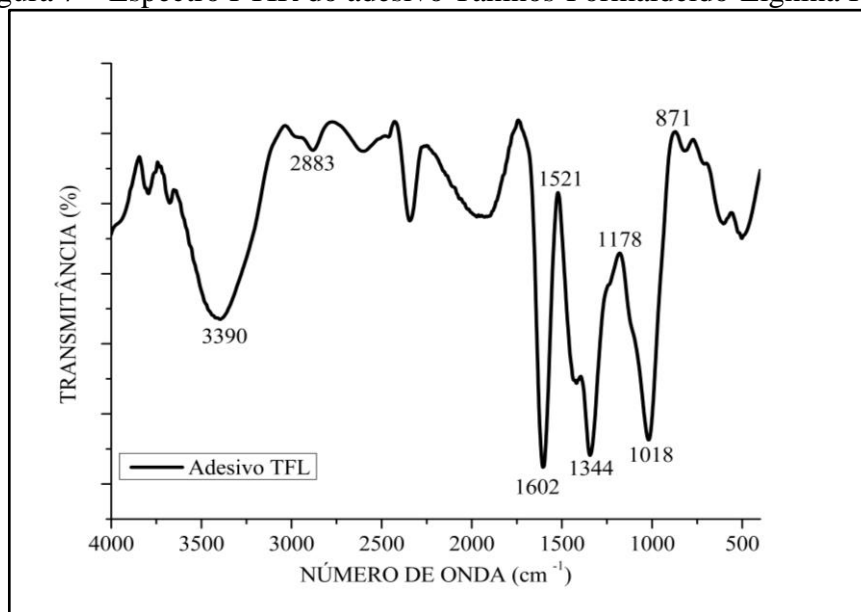
Fonte: Do autor (2022)

O pico em 3344 cm^{-1} mostra a presença dos grupos hidroxila fenólicos (vibração de estiramento OH) (LISPERGUER; SARAVIA; VERGARA, 2016). Os picos 1610 , 1515 , 1438 cm^{-1} são ocupados principalmente por movimentos vibracionais de grupos C=C nos anéis aromáticos. Segundo picos que ocorrem entre 1600 e 1400 cm^{-1} são característicos de compostos aromáticos (BHARUDIN; ZAKARIA; CHIA, 2013). O pico em 1038 cm^{-1} é atribuído ao vibrações de alongamento C–O ou epicatequina e proantocianidinas (KONAI *et al.*, 2017). Os picos pertencentes à região de $900 - 740\text{ cm}^{-1}$ são O-H de álcoois aromáticos e flexão fora do plano de C-H aromático (SÓCRATES, 2000).

Bandas fenólicas com intensidade máxima em 1610 (CO), 1436 (-C = C-), 1338 (C-O-H), 1031 (C-H) e 895 (C-H) cm^{-1} são características de anéis aromáticos de compostos fenólicos (RICCI *et al.*, 2015).

O espectro de FTIR do adesivo formulado Taninos-formaldeído-lignina (TFL), está apresentado na figura 7.

Figura 7 – Espectro FTIR do adesivo Taninos-Formaldeído-Lignina Kraft



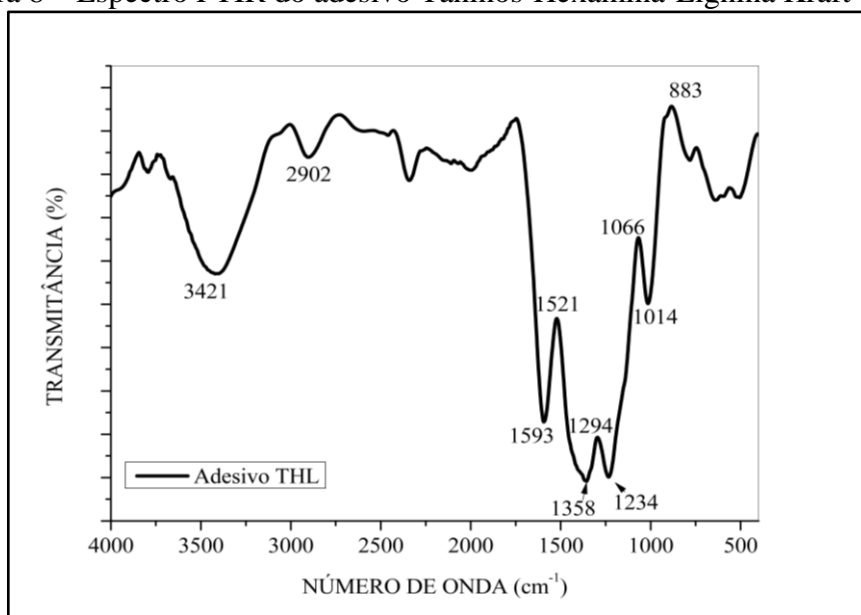
Fonte: Do autor (2022)

O pico em 3390 cm^{-1} é atribuído a banda larga de vibração axial de ligações OH (LI *et al.*, 2016). Este pico largo é característico dos alongamentos de OH do núcleo benzeno e do grupo metilol presente nos extratos tânicos (KIM; KIM 2003). Observa-se que as principais mudanças ocorridas nos espectros e a maioria dos picos foram os presentes na região de comprimento de onda abaixo de 1630 cm^{-1} , e, de acordo com Ricci *et al.* (2015), no intervalo entre 1800 e 400 cm^{-1} estão presentes as bandas com identificação mais complexa e a impressão digital dos compostos deste estudo analisados com esta técnica.

As bandas de absorção de 1602 e 1521 cm^{-1} são atribuídas à vibração de alongamento do anel aromático (LI *et al.*, 2016). O pico em 1344 cm^{-1} é atribuído a ligações C-H e ligações éter, alongamento simétrico para metileno (TONDI; PETUTSCHNIGG, 2015). O pico em 1178 cm^{-1} é a deformação e estiramento assimétrico C-H no plano, característica de compostos fenólicos. A banda de absorção de 1018 cm^{-1} é atribuída a vibrações de ligações O-H.

O espectro de FTIR do adesivo formulado Tanino-Hexamina-Lignina (THL), está apresentado na figura 8.

Figura 8 – Espectro FTIR do adesivo Taninos-Hexamina-Lignina Kraft (THL)

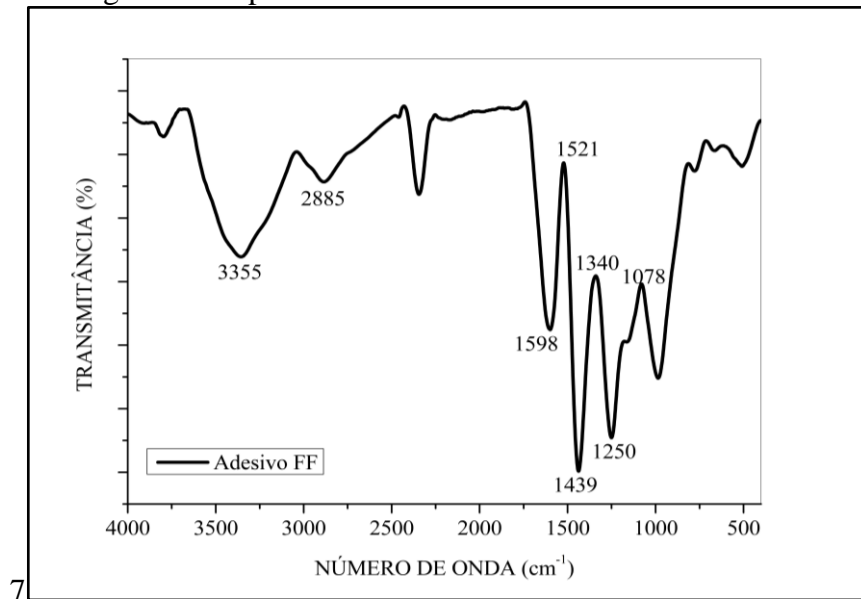


Fonte: Do autor (2022)

A partir da análise da Figura 8 é possível observar, no espectro do adesivo, a presença de uma banda em 1593 cm^{-1} que pode ser devido à formação de grupos amida. O pico em 1521 cm^{-1} sugere a formação de aminas, esses picos sugerem que há várias possibilidades de ligação entre o tanino e o endurecedor hexamina (CARVALHO, 2016). Os picos em 1358, 1294 e 1234 cm^{-1} estão associados a ligações C-N aromáticas e C-N alifáticas, já os picos 1.066 e 1.014 cm^{-1} , são atribuídos à presença de grupos N-C (PEÑA *et al.*, 2009).

A figura 9 mostra o espectro de FTIR do adesivo comercial Fenol-Formaldeído (FF). No adesivo FF o pico em 3355 cm^{-1} está relacionado ao grupo funcional OH, o pico em 2885 cm^{-1} vibração de estiramento fora do plano de CH_2 , em 1598 e 1521 cm^{-1} os picos significam, o grupo funcional C=C anel aromático, o pico em 1439 cm^{-1} , pode significar ligações C=C do anel de benzeno obscurecida pela ponte metileno ($-\text{CH}_2-$). O pico em 1250 cm^{-1} , pode significar um estiramento assimétrico de C-C-OH fenólico, o pico em 1078 cm^{-1} , está relacionado vibrações de estiramento C-O de ligação simples de grupo CH_2OH (álcoois primários) (POLJANŠEK; KRAJNC, 2005).

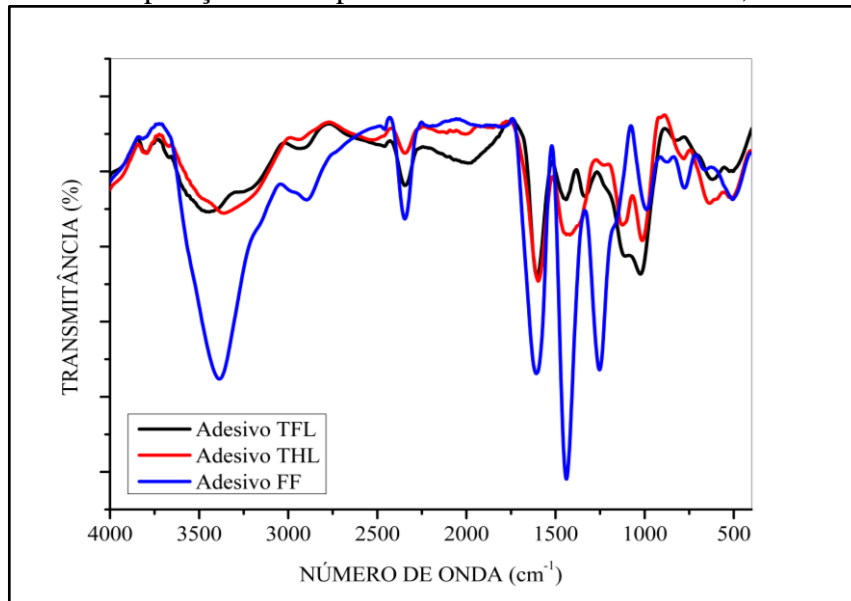
Figura 9 – Espectro FTIR do adesivo Fenol-Formaldeído



Fonte: Do autor (2022)

A figura 10, mostra a comparação entre os espectros de FTIR dos adesivos TFL, THL e FF.

Figura 10 – Comparação dos Espectros FTIR dos adesivos TFL, THL e FF.



Fonte: Do autor (2022)

Avaliando os espectros dos adesivos, podemos observar que o adesivo TFL apresenta grupos funcionais muito similares ao adesivo FF, porém o adesivo THL, mesmo apresentando características similares aos adesivos fenólicos, apresenta diferença nos picos 1358, 1294 e 1234 cm^{-1} que estão associadas a ligações C-N aromáticas, essas ligações C-N, são originadas pela uso da Hexamina em substituição ao paraformaldeído no adesivo.

3.3 Resistencia ao Cisalhamento na linha de cola

Os valores do ensaio de resistência ao cisalhamento da linha de cola, testados em condição seca e após 24 horas de imersão em água, estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3 – Resistencia ao cisalhamento condição seca e após imersão.

ADESIVO	RESISTENCIA AO CISALHAMENTO (MPa)	
	Condição Seca	Condição Úmida
FF	4,31 (0,17) B	3,01(0,17) A
TF	4,24 (0,37) B	2,03 (0,67) B
TF - 10 L	3,68 (0,66) B	1,72 (0,48) B
TF - 20 L	1,91 (0,97) A	0,98 (0,57) C
TF - 30 L	1,64 (0,22) A	0,45 (0,60) C
TH	4,48 (0,39) B	3,52 (0,70) A
TH - 10 L	3,83 (0,38) B	2,30 (0,73) B
TH - 20 L	3,91 (0,46) B	2,08 (0,56) B
TH - 30 L	4,02 (0,61) B	2,66 (0,35) A

FF: Adesivo Fenol-Formaldeído; TF: Adesivo Taninos-Formaldeído; TH: Adesivos Taninos Hexamina; Siglas seguidas de valores de (%) são substituições parciais de taninos por lignina. Médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de significância. Valores dentro dos parênteses é o desvio padrão.

Fonte: Do autor (2022)

Os adesivos quando testados em condições secas apresentaram os maiores médios de resistência ao cisalhamento, onde a substituição de taninos por 20 e 30% de lignina Kraft no adesivo TF, diminuiu significativamente os valores de resistência ao cisalhamento. Esses baixos valores de resistência ao cisalhamento, podem ser explicados, pela baixa força de adesão desses adesivos, uma vez que observamos, uma alta quantidade de delaminação das lâminas de madeira coladas, assim como, dos corpos de prova produzidos com estes adesivos. Já quando testado em condição úmida houve diminuição da resistência ao cisalhamento, porém os adesivos TH (3,52 MPa) e TH-30 L (2,66 MPa), apresentaram os maiores valores, sendo similares ao adesivo FF (3,01 MPa). O adesivo que apresentou o melhor desempenho de resistência ao cisalhamento, associado a maior substituição de taninos por lignina Kraft, foi a formulação TH-30L, com resultados de 4,02 e 2,66 MPa, para condição seca e úmida de ensaio respectivamente. Isso significa uma redução de aproximadamente 33,8 % de resistência ao cisalhamento em condição úmida com relação a condição seca.

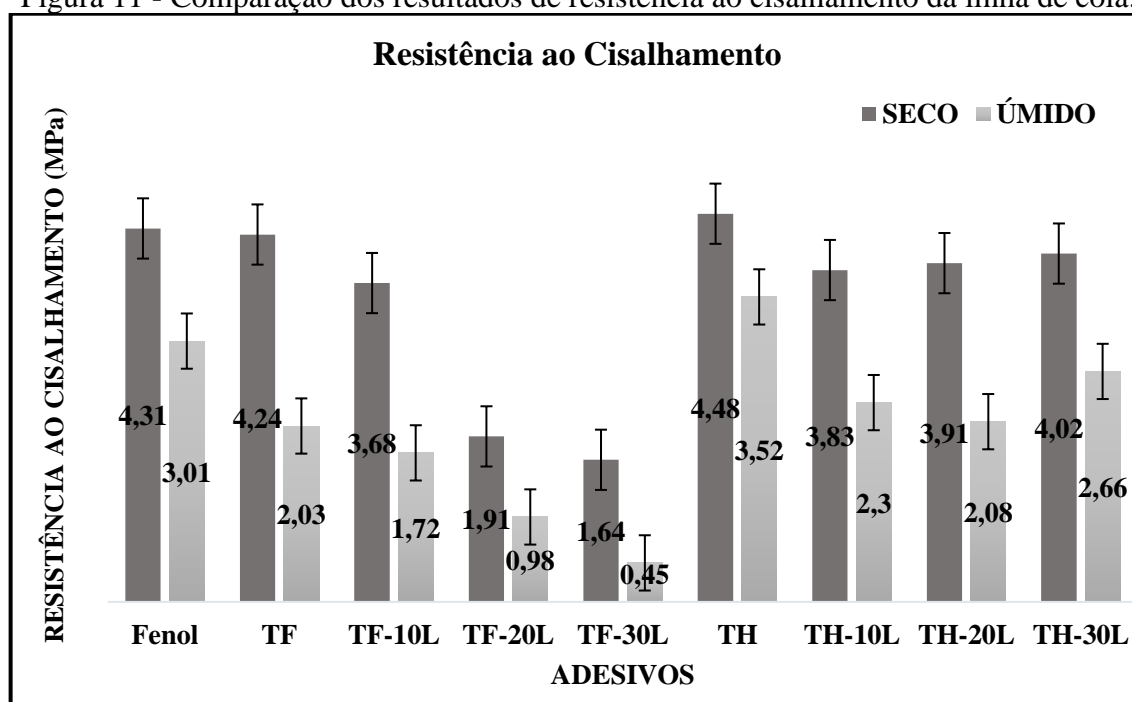
Esses resultados demonstram que a hexamina foi superior ao paraformaldeído como endurecedor, provavelmente a hexamina apresenta maior capacidade de polimerização do adesivo, principalmente fazendo ligações com a lignina Kraft que é descrita na literatura como pouco reativa com o paraformaldeído (EL MANSOURI, PIZZI e SALVADÓ, 2006).

Araújo *et al.* (2020) utilizando adesivos de taninos de *Myrcia eximia* encontrou valores 5,3 MPa de resistência ao cisalhamento em condição seca e 4,2 em condição úmida, esses valores são superiores a todos adesivos formulados nesse trabalho. Porém no trabalho de Carvalho *et al.* (2016), a resistência ao cisalhamento dos adesivos apresentou resultados de resistência ao cisalhamento seco (2,04 MPa) e úmido (1,85 MPa) utilizando adesivos de taninos de barbatimão. Nesse trabalho as formulações TF com substituição de 20 e 30% de lignina Kraft (1,91 MPa) e (1,64 MPa) respectivamente, foram inferiores em condição seca e em condição úmida a todos os adesivos TF e lignina Kraft apresentaram valores inferiores (1,72 MPa), (0,98 MPa) e (0,45 MPa), para substituição de 10, 20 e 30% respectivamente. Os nossos resultados também foram superiores aos encontrados por Goulart *et al.* (2012) para adesivos tânicos de *Acacia mearnsii* (2,0 MPa) e *Stryphnodendron adstringens* (2,2 MPa) em condição seca. Magalhães *et al.* (2019) utilizando adesivo FF/50% lignina Kraft, encontrou valores de cisalhamento de (1,11MPa) em condição seca e (1,08 MPa) em condição úmida, o que demonstra que a lignina Kraft não apresenta influência negativa sobre a resistência a umidade dos adesivos.

Esses resultados demonstram que mesmo que a substituição de taninos por lignina Kraft tenha influenciado negativamente a resistência ao cisalhamento na linha de cola, nos adesivos onde utilizamos paraformaldeído como endurecedor, os valores encontrados nesse trabalho foram similares ou superiores aos encontrados por outros autores que utilizaram adesivos formulados apenas com taninos. Isso demonstra que os adesivos de *Stryphnodendron rotundifolium* possuem grande potencial em serem utilizados como adesivos para madeira, porém com a adição de lignina Kraft, a hexamina se apresentou como melhor endurecedor.

O gráfico de comparação dos resultados de resistência ao cisalhamento da linha de cola, nas condições seca e úmida, para os adesivos utilizados nesse trabalho, está apresentado na figura 11.

Figura 11 - Comparação dos resultados de resistência ao cisalhamento da linha de cola.



Fonte: Do autor (2022)

4 CONCLUSÃO

Os adesivos formulados nesse trabalho apresentaram boas qualidades para aplicação em madeira, devido as propriedades físico/químicas, que em certas condições favoreceram a aplicação na madeira, além dos valores de resistência ao cisalhamento em condição seca e úmida que foram similares aos do adesivo FF comercial. Os resultados demonstram que a utilização de taninos de *Stryphnodendron rotundifolium* e lignina Kraft em conjunto na produção de adesivos para madeira, pode ser realizada. O uso da hexamina como endurecedor em substituição ao paraformaldeído, melhorou as características dos adesivos e retornou os melhores resultados de resistência ao cisalhamento em condição seca e úmida. Espera-se com esse trabalho, demonstrar a possibilidade do uso de recursos naturais renováveis e subutilizados na produção de adesivos para madeira.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior – CAPES, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq. Os autores também agradecem à Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) da Universidade Federal de Lavras pelo apoio aos experimentos envolvendo análises no infravermelho.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, Natalie Ferreira de. *et al.* Estudo da reatividade de taninos de folhas e cascas de barbatimão *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville. **Sci. For.**, Piracicaba, v. 38, n. 87, p. 401-408, set. 2010
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Annual book of standards: D1582-60. Denver: ASTM, 1994.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D2339-98 Standard test method for strength properties of adhesives in two-ply wood construction in shear by tension loading. In: Annual book of ASTM standards. Philadelphia: 2000. 600 p
- ANG, Aik Fei *et al.* Lignin-based copolymer adhesives for composite wood panels – A review. **International Journal Of Adhesion And Adhesives**, [S.L.], v. 95, p. 102408, dez. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.102408>.
- ARAÚJO, Elesandra da Silva *et al.* Characterisation and valorisation of the bark of *Myrcia eximia* DC. Trees from the Amazon rainforest as a source of phenolic compounds. **Holzforschung**, [S.L.], p. 1-10, 2 mar. 2020. <http://dx.doi.org/10.1515/hf-2019-0294>.
- BHARUDIN, Muhammad Azizi; ZAKARIA, Sarani; CHIA, Chin Hua. Condensed tannins from acacia mangium bark: characterization by spot tests and ftir. **Aip Conference Proceedings**, [S.L.], v. 1571, n. 1, p. 153-157, dez. 2013. AIP Publishing LLC. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4858646>.
- CARVALHO, Amélia Guimarães *et al.* Adesivos Naturais e Sintéticos em Painéis Compensados. **Revista Ciência da Madeira**, [S.L.], v. 7, n. 1, p. 28-35, 30 abr. 2016. Revista de Ciência de Madeira. <http://dx.doi.org/10.12953/2177-6830/rcm.v7n1p28-35>.
- CARVALHO, Mohana Zorkot. **Abordagem multivariada do comportamento das propriedades físico-químicas e caracterização de adesivos naturais à base de taninos**. 2016. 135 f. Tese (Doutorado) - Curso de Agroquímica, DQI, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.
- EL MANSOURI, Nour-Eddine; PIZZI, Antonio; SALVADÓ, Joan. Lignin-based wood panel adhesives without formaldehyde. **Holz Als Roh- Und Werkstoff**, [S.L.], v. 65, n. 1, p. 65-70, 2 ago. 2006. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00107-006-0130-z>.
- GOULART, Selma Lopes *et al.* Resistência ao cisalhamento de painéis compensados produzidos com adesivo à base de taninos de *Stryphnodendron adstringens* (barbatimão). **Floresta e Ambiente, Seropédica**, v. 19, n. 3, p. 308-315, 2012.
- HEMMILÄ, Venla *et al.* Development of sustainable bio-adhesives for engineered wood panels: a review. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 7, n. 61, p. 38604-38630, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7ra06598a>.

HUANG, Yu *et al.* Relationships between Hemicellulose Composition and Lignin Structure in Woods. **Journal Of Wood Chemistry And Technology**, [S.L.], v. 36, n. 1, p. 9-15, 6 out. 2015. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/02773813.2015.1039543>.

HUZYAN, Hiba Ibrahim; AZIZ, Alia Abdul; HUSSIN, M. Hazwan. Ecofriendly wood adhesives from date palm fronds lignin for plywood. **Bioresources**, [S.L.], v. 16, n. 2, p. 4106-4125, 26 abr. 2021. BioResources. <http://dx.doi.org/10.15376/biores.16.2.4106-4125>.

IWAKIRI, Setsuo.; TRIASNOSKI, Rosilani. Painéis de madeira reconstituída. Curitiba: Fundação de Pesquisas Florestais do Paraná (FUPEF), 2020, 259 p.

KIM, Sumin; KIM, Hyun-Joong. Curing behavior and viscoelastic properties of pine and wattle tannin-based adhesives studied by dynamic mechanical thermal analysis and FT-IR-ATR spectroscopy. **Journal Of Adhesion Science And Technology**, [S.L.], v. 17, n. 10, p. 1369-1383, jan. 2003. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1163/156856103769172797>.

KONAI, Noel *et al.* Characterization of *Ficus sycomorus* tannin using ATR-FT MIR, MALDI-TOF MS and ¹³C NMR methods. **European Journal Of Wood And Wood Products**, [S.L.], v. 75, n. 5, p. 807-815, 22 mar. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00107-017-1177-8>.

LEI, Hong *et al.* Gluten Protein Adhesives for Wood Panels. **Journal Of Adhesion Science And Technology**, [S.L.], v. 24, n. 8-10, p. 1583-1596, jan. 2010. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1163/016942410x500963>.

LI, Jiongjiong *et al.* Reactivity of Larch and Valonia Tannins in Synthesis of Tannin-Formaldehyde Resins. **Bioresources**, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 2256-2268, 20 jan. 2016. BioResources. <http://dx.doi.org/10.15376/biores.11.1.2256-2268>.

LISPERGUER, Justo; SARAVIA, Yanina; VERGARA, Emilio. Structure and thermal behavior of tannins from acacia dealbata bark and their reactivity toward formaldehyde. **Journal Of The Chilean Chemical Society**, [S.L.], v. 61, n. 4, p. 3188-3190, dez. 2016. SciELO Agencia Nacional de Investigacion y Desarrollo (ANID). <http://dx.doi.org/10.4067/s0717-97072016000400007>.

MAGALHÃES, Mateus Alves de *et al.* Adição de lignina Kraft à resina fenólica para a fabricação de compensados. **Revista Ciência da Madeira - Rcm**, [S.L.], v. 10, n. 2, p. 142-149, 16 maio 2019. Revista de Ciência de Madeira. <http://dx.doi.org/10.12953/2177-6830/rcm.v10n2p142-149>

MORADI, Samira; SHAYESTEH, Keivan; BEHBUDI, Gity. Preparation and characterization of biodegradable lignin-sulfonate nanoparticles using the microemulsion method to enhance the acetylation efficiency of lignin-sulfonate. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 160, p. 632-641, out. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.157>.

PEÑA, Cristina *et al.* Mimosa and chestnut tannin extracts reacted with hexamine in solution. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [S.L.], v. 96, n. 2, p. 515-521, 4 fev. 2009. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-007-8352-9>.

PICHELIN, Frédéric; KAMOUN, Cyrille; PIZZI, Antonio. Hexamine hardener behaviour: effects on wood glueing, tannin and other wood adhesives. **Holz Als Roh- Und Werkstoff**, [S.L.], v. 57, n. 5, p. 305-317, 15 out. 1999. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s001070050349>.

PICHELIN, Frédéric *et al.* Structural beams from thick wood panels bonded industrially with formaldehyde-free tannin adhesives. **Forest Products Journal**, v. 56, n. 5, p. 31–36, 2006.

PIZZI, Antonio. Tannins: Major sources, properties and applications. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**, p. 179–199, 2008.

PIZZI, Antonio. Wood products and green chemistry. **Annals Of Forest Science**, [S.L.], v. 73, n. 1, p. 185-203, mar. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13595-014-0448-3>.

POLJANŠEK, Ida; KRAJNC, Matjaž. “Characterization of phenol-formaldehyde prepolymer resins by in line FT-IR spectroscopy.” **Acta Chimica Slovenica**, 52, p.238-244, (2005).

RICCI, Arianna *et al.* Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in the Characterization of Tannins. *Applied Spectroscopy Reviews*, [S.L.], v. 50, n. 5, p. 407-442, 20 jan. 2015. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/05704928.2014.1000461>.

SALIBA, Eloísa de Oliveira Simões *et al.* LIGNINAS – MÉTODOS DE OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 31, n. 5, p. 917-928, jan. 2001.

SATHAWONG, Sidthipong; SRIDACH, Waranyou; TECHATO, Kua-Anan. Lignin: isolation and preparing the lignin based hydrogel. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 6, n. 5, p. 5879-5888, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2018.05.008>.

SHIRMOHAMMADLI, Younes *et al.* Water resistance improvement by polyethyleneimine of tannin-furfuryl alcohol adhesives. **International Wood Products Journal**, [S.L.], v. 10, n. 1, p. 16-21, 2 jan. 2019. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/20426445.2019.1600814>.

SOCRATES, George. 2000. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts/George Socrates. 3 rd. end. Wiley, Chichester, New York.

TONDI, Gianluca; PETUTSCHNIGG, Alexander. Middle infrared (ATR FT-MIR) characterization of industrial tannin extracts. **Industrial Crops And Products**, [S.L.], v. 65, p. 422-428, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.005>.

WANG, Hongliang *et al.* From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 271, p. 449-461, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.072>.

YAN, Peifang *et al.* Fractionation of lignin from eucalyptus bark using amine-sulfonate functionalized ionic liquids. **Green Chemistry**, [S.L.], v. 17, n. 11, p. 4913-4920, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5gc01035g>.