



BETTINA PÁDUA NOGUEIRA BETZEL LEMKE

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE ADESIVOS
BIOBASEADOS A PARTIR DE TANINOS DE
STRYPHNODENDRON ADSTRINGENS E ÁCIDO CÍTRICO
PARA COLAGEM DE MADEIRA**

LAVRAS-MG

2026

BETTINA PÁDUA NOGUEIRA BETZEL LEMKE

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE ADESIVOS BIOBASEADOS A PARTIR DE
TANINOS DE STRYPHNODENDRON ADSTRINGENS E ÁCIDO CÍTRICO PARA
COLAGEM DE MADEIRA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Biomateriais, área de Compósitos lignocelulósicos, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Fábio Akira Mori

Orientador

Dr. Mário Sérgio Lourenço

Coorientador

LAVRAS-MG

2026

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

Lemke, Bettina Pádua Nogueira Betzel.

Desenvolvimento e avaliação de adesivos biobaseados a partir de taninos de
Stryphnodendron adstringens e ácido cítrico para colagem de madeira / Bettina Pádua
Nogueira Betzel Lemke. - 2026.

50 p.

Orientador: Fábio Akira Mori

Coorientador: Mário Sérgio Lorenço

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2026.
Bibliografia.

1. Adesivos naturais. 2. Colagem de madeira. 3. Sustentabilidade. 4. Formaldeído.
I. Mori, Fábio Akira. II. Lorenço, Mário Sérgio. III. Universidade Federal de Lavras.
IV. Título.

BETTINA PÁDUA NOGUEIRA BETZEL LEMKE

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE ADESIVOS BIOBASEADOS A
PARTIR DE TANINOS DE STRYPHODENDRON ADSTRINGENS E ÁCIDO
CÍTRICO PARA COLAGEM DE MADEIRA**

**DEVELOPMENT AND EVALUATION OF BIOBASED ADHESIVES FROM
STRYPHODENDRON ADSTRINGENS TANNINS AND CITRIC ACID FOR
WOOD BONDING**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Biomateriais, área de Compósitos lignocelulósicos, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovado em 6 de Março de 2026

Prof. Dr. Fábio Akira Mori UFLA

Prof^a. Dr^a. Thais Brito Sousa UEMG

Prof^a. Dr^a. Uasmim Lira Zidanes UFLA

Prof^o. Dr. Fábio Akira Mori

Orientador

Prof. Dr. Mário Sérgio Lorenço

Coorientador

LAVRAS- MG

2026

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família pelo apoio incondicional, em especial aos meus pais e ao meu marido. Vocês foram o pilar fundamental da minha caminhada, oferecendo amor, incentivo e força nos momentos mais desafiadores.

Ao meu orientador, Professor Fábio Akira Mori, pela confiança depositada em mim, pela orientação ao longo de toda a pesquisa e por sempre me direcionar para as melhores escolhas acadêmicas e profissionais. Sua postura humana, expressa por meio de palavras de carinho e incentivo, fizeram toda a diferença nesta trajetória.

Ao meu coorientador, Professor Mário Sérgio Lourenço, pela dedicação e pelas contribuições essenciais ao desenvolvimento desta pesquisa.

A todos os membros do Laboratório de Anatomia da Madeira e do Núcleo de Estudos em Anatomia da Madeira (NEAPQUIM), pelas valiosas trocas de conhecimento, pelo companheirismo e pela ajuda mútua ao longo desse período.

Aos professores e colegas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, pelos anos de convivência, aprendizado e pelas contribuições significativas para o meu crescimento acadêmico e pessoal.

Ao Professor, Julio Cesar Ugucioni do Departamento de Física, pelo apoio e pela colaboração em uma etapa fundamental desta pesquisa.

Agradeço à Universidade Federal de Lavras – UFLA, ao Departamento de Ciências Florestais – DCF e ao Programa de Pós- Graduação em Biomateriais da UFLA – PPGBIOMAT/UFLA, pela estrutura oferecida e pela oportunidade de realização do Mestrado.

Agradeço a Capes, CNPq e FAPEMIG pela concessão da bolsa de estudos, que tornou possível a realização do Mestrado.

RESUMO

Este estudo investigou o potencial tecnológico de bioadesivos à base de taninos de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*), reticulados com ácido cítrico e formaldeído, visando a redução parcial do uso de agentes sintéticos convencionais. A metodologia compreendeu a extração aquosa de taninos das cascas (70 °C/3h) com 3% de sulfito de sódio, resultando em um extrato com 59,56% de sólidos, 75% de índice de Stiasny e 44,72% de taninos condensados. Os adesivos foram formulados com 50% de sólidos e diferentes proporções de ácido cítrico/formaldeído, sendo caracterizados quanto ao pH, viscosidade e tempo de gel. Compensados de *Pinus sp.* foram produzidos (140 °C; 12 kgf/cm²) e submetidos a ensaios de resistência ao cisalhamento (NBR 9534/86) e análise por espectroscopia Raman. Os resultados mostraram que o tratamento T4 (10% de ácido cítrico e 90% de formaldeído) apresentou a maior reatividade, com tempo de gel de 55 segundos e viscosidade de 904,33 cP. No ensaio mecânico a seco, o T4 obteve resistência de 7.75 MPa, superando estatisticamente o tratamento 100% formaldeído 5.59 MPa). A análise Raman confirmou a formação de redes poliméricas estáveis via ligações éster, embora altas concentrações de ácido cítrico (T2 e T3) tenham comprometido a resistência à umidade. Conclui-se que a incorporação de ácido cítrico como agente reticulante parcial é tecnicamente viável, resultando em adesivos de alto desempenho e menor impacto ambiental, consolidando o barbatimão como matéria-prima estratégica para produção de adesivos de madeira sustentáveis.

Palavras-chave: Adesivos naturais; Colagem de madeira; Sustentabilidade; Formaldeído.

ABSTRACT

This study investigated the technological potential of bioadhesives based on barbatimão tannins (*Stryphnodendron adstringens*), crosslinked with citric acid and formaldehyde, resulting in a partial reduction in the use of synthetic adhesives. The methodology comprised aqueous extraction of tannins from the bark (70 °C/3 h) with 3% sodium sulfite, resulting in an extract with 59.56% solids, 75% Stiasny index, and 44.72% condensed tannins. The adhesives were formulated with 50% solids and different proportions of citric acid/formaldehyde, and were characterized in terms of pH, viscosity, and gel time. Pinus sp. plywood was produced (140 °C; 12 kgf/cm²) and subjected to shear strength tests (NBR 9534/86) and Raman spectroscopy analysis. The results showed that treatment T4 (10% citric acid and 90% formaldehyde) presented the highest reactivity, with a gel time of 55 seconds and viscosity of 904.33 cP. In the dry mechanical test, T4 obtained a resistance of 7.75 MPa, statistically surpassing the 100% formaldehyde treatment (5.59 MPa). Raman analysis confirmed the formation of stable polymer networks via ester bonds, although high concentrations of citric acid (T2 and T3) compromised moisture resistance. It is concluded that the incorporation of citric acid as a partial cross-linking agent is technically feasible, resulting in high-performance adhesives with lower environmental impact, consolidating barbatimão as a strategic raw material for the production of sustainable wood adhesives.

Keywords: Natural adhesives; Wood bonding; Sustainability; Formaldehyde.

INDICADORES DE IMPACTO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito do ácido cítrico na substituição parcial do formaldeído em adesivos à base de taninos extraídos das cascas de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) para aplicação na colagem de madeira. A pesquisa gerou impacto tecnológico concreto e direto ao demonstrar a viabilidade de formulações híbridas com elevado desempenho mecânico e menor dependência de insumos sintéticos derivados do petróleo. O extrato tânico obtido apresentou 59,56% de sólidos, índice de Stiasny de 75% e 44,72% de taninos condensados, evidenciando elevada reatividade química e aptidão para a produção de adesivos. Entre as formulações avaliadas, o tratamento contendo 10% de ácido cítrico e 90% de formaldeído apresentou os melhores resultados, com viscosidade de 904,33 cP, tempo de gel de 55 segundos e resistência ao cisalhamento a seco de 7,75 MPa, valor superior ao adesivo formulado exclusivamente com formaldeído (5,59 MPa). Os resultados confirmaram que a substituição parcial do formaldeído é tecnicamente viável, permitindo o desenvolvimento de bioadesivos de alto desempenho e menor impacto ambiental, com potencial de aplicação na indústria de painéis de madeira e no setor moveleiro. Os impactos ambientais e sociais são concretos e potenciais, pois a tecnologia contribui para a redução do uso de uma substância reconhecida como potencialmente carcinogênica, promovendo ambientes de trabalho mais seguros e produtos com menor emissão de compostos tóxicos. O estudo também agrega valor a recursos florestais não madeireiros do Cerrado brasileiro, fortalecendo a bioeconomia e criando oportunidades para cadeias produtivas sustentáveis em Minas Gerais e em outras regiões do país. Desenvolvido na Universidade Federal de Lavras, com participação de docentes, discentes e técnicos e apoio da CAPES, CNPq e FAPEMIG, o trabalho enquadra-se nas áreas temáticas de Meio Ambiente, Tecnologia e Produção e Trabalho, estando alinhado aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável 3, 9, 12, 13 e 15 da Organização das Nações Unidas.

IMPACT INDICATORS

The present study aimed to evaluate the effect of citric acid as a partial substitute for formaldehyde in adhesives based on tannins extracted from the bark of barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) for application in wood bonding. The research generated concrete and direct technological impact by demonstrating the feasibility of hybrid formulations with high mechanical performance and reduced dependence on synthetic petroleum-derived inputs. The tannin extract obtained presented 59.56% solids content, a Stiasny index of 75%, and 44.72% condensed tannins, indicating high chemical reactivity and suitability for adhesive production. Among the formulations evaluated, the treatment containing 10% citric acid and 90% formaldehyde showed the best results, with a viscosity of 904.33 cP, a gel time of 55 seconds, and dry shear strength of 7.75 MPa, outperforming the adhesive formulated exclusively with formaldehyde (5.59 MPa). The results confirmed that the partial substitution of formaldehyde is technically feasible, enabling the development of high-performance bioadhesives with lower environmental impact and potential application in the wood panel and furniture industries. The environmental and social impacts are both concrete and potential, as the technology contributes to reducing the use of a substance recognized as potentially carcinogenic, promoting safer working environments and products with lower emissions of toxic compounds. The study also adds value to non-timber forest resources from the Brazilian Cerrado, strengthening the bioeconomy and creating opportunities for sustainable production chains in Minas Gerais and other regions of Brazil. Developed at the Federal University of Lavras, with the participation of faculty members, students, and technical staff, and supported by CAPES, CNPq, and FAPEMIG, the study falls within the thematic areas of Environment, Technology and Production, and Work, and is aligned with the United Nations Sustainable Development Goals 3, 9, 12, 13, and 15.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	10
2.	OBJETIVOS	12
2.1	Geral	12
2.2	Específicos	12
3.	REFERENCIAL TEÓRICO	13
3.1	Taninos	13
3.1.1	Taninos condensados.....	14
3.2	Taninos de barbatimão	15
3.3	Ácido cítrico	17
3.3.1	Ácido Cítrico como agente ligante.....	18
4.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	21
5.	REFERÊNCIAS	22
6.	ARTIGO – DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE ADESIVOS NATURAIS A PARTIR DE TANINOS DE <i>Stryphnodendron adstringens</i> E ÁCIDO CÍTRICO PARA COLAGEM DE MADEIRA.....	29

1. INTRODUÇÃO

Os adesivos sustentáveis desempenham um papel fundamental na mitigação dos impactos ambientais associados à produção de painéis de madeira, contribuindo para a transição rumo a uma bioeconomia de baixo carbono. A bioeconomia de baixo carbono tem impulsionado o desenvolvimento de materiais sustentáveis, incluindo adesivos para a indústria de painéis de madeira, nos quais há crescente demanda por alternativas aos sistemas convencionais à base de formaldeído. Embora avanços tenham sido alcançados no desenvolvimento de adesivos com baixa emissão de formaldeído, persistem desafios significativos para igualar o desempenho tecnológico dos adesivos sintéticos convencionais. A incorporação de bioadesivos na indústria madeireira pode atender à crescente demanda por materiais sustentáveis de alto desempenho, promovendo práticas produtivas ambientalmente responsáveis e impulsionando a sustentabilidade no setor (KRISTAK et al. 2022).

Estudos destacam diversos impactos ambientais e restrições regulatórias associados ao uso de adesivos à base de formaldeído na produção de painéis de madeira. Esses adesivos emitem compostos orgânicos voláteis, que contribuem para a poluição do ar interior e podem causar problemas de saúde, como irritações nas vias respiratórias e alergias (ARAÚJO et al. 2019). Além disso, o formaldeído é considerado um material potencialmente carcinogênico, levando a legislações mais restritivas em vários países para limitar a quantidade permitida em produtos de madeira (KRISTAK et al. 2022). Apesar das preocupações ambientais e toxicológicas, o formaldeído é amplamente utilizado devido à sua alta reatividade, baixo custo e capacidade de formar redes poliméricas altamente resistentes. Sua completa substituição ainda representa um desafio devido à sua elevada reatividade e eficiência na formação de redes poliméricas. Nesse contexto, a utilização de sistemas híbridos, combinando agentes sintéticos e naturais, surge como uma estratégia promissora para reduzir o impacto ambiental sem comprometer o desempenho dos adesivos.

Pesquisas têm investigado o uso de taninos como matéria-prima para adesivos, bem como o ácido cítrico, devido à sua capacidade de formar ligações com grupos hidroxila. Os taninos destacam-se por sua estrutura química favorável à formação de resinas adesivas com elevada resistência mecânica e adesão eficiente, enquanto o ácido cítrico atua como agente reticulante e polimerizador, aprimorando as propriedades adesivas quando combinado aos

taninos (GHAHRI E PIZZI 2018).

Estudo desenvolvido revisa os recentes avanços na formulação de bioadesivos alternativos, como os derivados de proteínas de soja, lignina e taninos, ressaltando que esses materiais oferecem uma solução sustentável e competitivo em relação aos adesivos sintéticos (KUMAR E LEGGATE, 2022). Avanços em sistemas de reticulação e modificações químicas têm melhorado a viabilidade comercial destes adesivos, no entanto, eles ainda enfrentam limitações significativas em termos de desempenho mecânico e resistência à umidade, o que restringe seu uso a aplicações não estruturais.

Os principais desafios no desenvolvimento de bioadesivos para madeira incluem a eficiência da polimerização, que impacta diretamente na resistência mecânica dos adesivos, e a compatibilidade química entre componentes como ácido cítrico e taninos essencial para garantir ligações químicas estáveis (HUSSIN et al. 2022). Além disso, é crucial que os bioadesivos demonstrem desempenho adequado em condições ambientais adversas, como resistência à umidade e estabilidade térmica.

Diante dessas questões, o estudo enfatiza a necessidade de explorar alternativas ecologicamente corretas, como adesivos à base de resinas naturais, sob a perspectiva da substituição do formaldeído como agente ligante, assim como o desenvolvimento de tecnologias de baixo impacto que minimizem a utilização de adesivos ou utilizem adesivos menos prejudiciais. Essa transição para alternativas mais sustentáveis é crucial não apenas para atender a regulamentações ambientais, mas também para promover uma produção mais responsável e menos prejudicial ao meio ambiente.

O presente estudo está alinhado aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) propostos pela Organização das Nações Unidas, ao contribuir para a redução de impactos ambientais e riscos à saúde associados à indústria de painéis à base de madeira. A substituição parcial de adesivos sintéticos derivados do petróleo por adesivos formulados a partir de taninos de *Stryphnodendron adstringens* e ácido cítrico atende ao ODS 9, ao promover inovação tecnológica e incentivar processos industriais mais sustentáveis e eficientes. A pesquisa também se relaciona diretamente ao ODS 12, ao propor o uso de matérias-primas renováveis e de menor toxicidade, favorecendo padrões de produção responsáveis e a redução do uso de substâncias químicas perigosas, como o formaldeído. Ademais, a diminuição do teor de formaldeído nos adesivos contribui para o ODS 3, uma vez que reduz a emissão de compostos orgânicos voláteis e os riscos à saúde humana, tanto em ambientes industriais quanto no uso final dos produtos. A partir perspectiva ambiental, o

trabalho dialoga com o ODS 13, ao incentivar o desenvolvimento de materiais com menor dependência de insumos fósseis e potencial de redução das emissões associadas à cadeia produtiva. Por fim, a valorização de recursos florestais nativos não madeireiros, como os taninos extraídos do barbatimão, contribui para o uso sustentável da biodiversidade, em consonância com o ODS 15, reforçando o papel da bioeconomia na agregação de valor a recursos naturais com menor impacto ambiental.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar o efeito do ácido cítrico em substituição ao formaldeído na colagem de madeira, em adesivos à base de taninos de Barbatimão.

2.2 Específicos

- ✓ Produzir adesivos à base de taninos de *Stryphnodendron adstringens* (barbatimão) com diferentes níveis de ácido cítrico em substituição ao formaldeído;
- ✓ Caracterizar o bioadesivo;
- ✓ Investigar a possível interação química entre os componentes dos adesivos.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Taninos

As plantas apresentam uma ampla variedade de compostos químicos extraíveis, entre os quais se destacam os taninos, estruturas polifenólicas hidrossolúveis amplamente distribuídas em diferentes partes vegetais, como folhas, frutos e predominantemente, nas cascas (SANTOS et al.2017). Esses compostos estão predominantemente presentes em espécies pertencentes às famílias das leguminosas e coníferas e a concentração na planta pode variar em função de fatores como idade, estrutura vegetal e local de crescimento (SARTORI et al. 2014).

Os taninos são compostos fenólicos presentes em várias plantas, conhecidos por suas propriedades adstringentes, que causam a contração dos tecidos e proporcionam um gosto seco na boca (SOUSA et al. 2021). Eles possuem atividade antioxidante, ajudando a neutralizar radicais livres e reduzindo o estresse oxidativo, além de exercerem efeitos antimicrobianos que inibem o crescimento de bactérias e fungos, contribuindo para a defesa das plantas contra patógenos (DEMBELE et al. 2023).

Na medicina tradicional, os taninos são utilizados para tratar diarreia, feridas e inflamações, e podem ser encontrados em diversos alimentos e bebidas (SHIRMOHAMMADLI et al., 2018). Nesse sentido, são compostos conhecidos por suas propriedades antimicrobianas, anti-inflamatórias e cicatrizante já que se trata de polímeros fenólicos que podem se ligar a proteínas e outras macromoléculas, interferindo na digestão e tendo potencial efeito antioxidante (DEMBELE et al. 2023).

Com base em suas propriedades químicas, os taninos são classificados em dois grupos principais: taninos condensados e taninos hidrolisáveis. Os taninos condensados são polímeros compostos por 2 a 50 unidades de flavonoides, sendo estruturalmente mais complexos e altamente resistentes à degradação. Já os taninos hidrolisáveis possuem uma estrutura química mais suscetível à hidrólise, podendo ser decompostos por meio de aquecimento em solução ácida diluída, resultando na formação de ácido gálico e ácido elágico (MCSWEENEY et al., 2001; PIZZI, 1980).

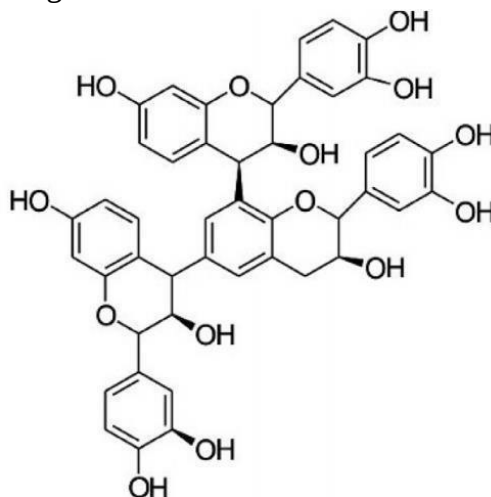
Essas diferenças estruturais influenciam diretamente suas propriedades químicas e aplicações industriais, sendo os taninos condensados amplamente utilizados na indústria de adesivos e curtimento de couro, enquanto os taninos hidrolisáveis possuem aplicações em áreas como a farmacêutica e alimentícia, devido às suas propriedades antioxidantes e

antimicrobianas (TAHIR et al., 2019).

3.1.1 Taninos condensados

Os taninos condensados são compostos químicos pertencentes à classe dos polifenóis, que ocorrem naturalmente em plantas. Eles são formados pela condensação de unidades de flavonoides, principalmente catequinas e proantocianidinas (CHAI et al. 2018). Esses compostos são caracterizados por sua estrutura complexa (Figura 1), que pode incluir diferentes monômeros, ligações interflavanóides (como ligações do tipo A ou B), e podem ter diferentes graus de polimerização. Isso resulta em uma grande diversidade estrutural, que influencia suas propriedades biológicas e atividades funcionais, segundo Ghahri e Pizzi (2018).

Figura1.Estrutura do taninos condensado



Fonte: RAJA *etal.*(2014)

A estrutura dos taninos condensados é composta por unidades flavonoides formados por dois anéis aromáticos principais, denominados anel A e anel B, ligados por um heterociclo central. O anel A, de caráter resorcinólico no caso do barbatimão, apresenta maior densidade eletrônica, o que favorece sua reatividade química.

Os principais sítios reativos dos taninos localizam-se nos carbonos C6 e C8 do anel A, que participam de reações de substituição eletrofílica aromática, especialmente com agentes como o formaldeído. Essas reações resultam na formação de pontes metilênicas, fundamentais para a formação da rede polimérica nos adesivos.

Dessa forma, a reatividade dos taninos está diretamente relacionada à disponibilidade desses sítios ativos, sendo um fator determinante para o desempenho dos adesivos à base desses compostos. A presença e acessibilidade dos sítios C6 e C8 também podem influenciar

a interação com outros agentes, como o ácido cítrico, embora os mecanismos envolvidos ainda não estejam completamente estabelecidos.

Os taninos condensados também têm sido estudados por sua capacidade de inibir enzimas como a tirosinase, o que pode ter aplicações em medicina e cosméticos, especialmente no tratamento de doenças da pele e na prevenção do escurecimento de frutas e vegetais (CHAI et al. 2018).

Além disso, os taninos condensados desempenham funções importantes, especialmente no contexto da preservação de madeira e controle de pragas como cupins. De acordo com estudos realizados por Ismayati et al. (2018) os taninos inativam enzimas digestivas, prejudicando a capacidade dos cupins de consumir madeira tratada, isso porque são compostos promissores como preservativos naturais, oferecendo uma alternativa sustentável aos produtos químicos sintéticos.

Estudos relatam ainda a utilização desses compostos para a produção de adesivos de madeira. Os principais benefícios dos taninos condensados são sua alta reatividade e capacidade de formar adesivos com boa resistência, utilizando menores quantidades de formaldeído, o que resulta em produtos mais sustentáveis e menos tóxicos (PIZZI, 1983). Ademais, representa uma alternativa renovável às resinas sintéticas. Essa combinação de propriedades torna os taninos condensados uma escolha atraente para a indústria de adesivos.

Dessa forma, o estudo de taninos condensados é importante para a produção de adesivos devido à sua capacidade de formar ligações químicas resistentes com formaldeído, resultando em adesivos de boa qualidade (CARNEIROS et al. 2001). Além disso, os taninos condensados são abundantes e economicamente viáveis, representando mais de 90% da produção mundial de taninos comerciais. A pesquisa sobre suas propriedades e reatividade pode levar ao desenvolvimento de adesivos mais eficientes e sustentáveis para a indústria madeireira (CARNEIROS et al. 2001).

Araújo et al. (2020) investigaram as propriedades das cascas de *Myrcia eximia* para aplicação como adesivos à base de taninos. Os resultados demonstraram alta eficiência adesiva, evidenciada pelo índice de Stiasny superior a 91%, indicando uma elevada fração de taninos passível de polimerização. Além disso, os adesivos apresentaram boa resistência à umidade, com uma redução de apenas 21% no desempenho da linha de cola.

3.2 Taninos de barbatimão

A espécie *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville, popularmente conhecida como barbatimão, pertence à família Fabaceae e apresenta ampla distribuição no território

brasileiro, especialmente nos domínios fitogeográficos da Caatinga e do Cerrado (FELFILI et al., 1999; CORRÊA et al., 2012). O nome do gênero deriva do grego, onde "*Stryphnos*" significa "duro" e "*Dendron*" refere-se a "árvore", enquanto "*adstringens*" remete à sua propriedade adstringente (PANIZZA et al., 1988).

Os taninos estão distribuídos em toda a planta, concentrando-se, sobretudo, na casca, onde podem atingir teores superiores a 30% (LIMA et al. 2010). Estudos conduzidos por Mori et al. (2003) revelaram que os rendimentos de taninos condensados extraídos da casca de *S. adstringens* superaram os 30%, um valor superior ao de espécies atualmente exploradas comercialmente para essa finalidade. O uso tradicional da casca de *Stryphnodendron adstringens* foi amplamente documentado, principalmente por naturalistas do século 19, que a descreveram como um adstringente eficaz devido ao seu alto teor de taninos, sendo inicialmente empregada na obtenção de couro e posteriormente para tratar doenças do trato geniturinário feminino e lesões cutâneas (RICARDO et al. 2018).

Os taninos de barbatimão, é tradicionalmente utilizado na medicina popular brasileira devido às suas propriedades adstringentes e curativas. Usado em forma de decocções, infusões ou pomadas, o barbatimão é aplicado topicamente para tratar feridas, inflamações, úlceras e distúrbios ginecológicos, sendo valorizado por sua eficácia na cicatrização e ação antimicrobiana (PELLENZ et al. 2019).

Além de suas propriedades medicinais, estudos recentes têm investigado o potencial dos taninos extraídos de *Stryphnodendron adstringens* na formulação de adesivos para painéis de madeira. Zidanes et al. (2024) relataram que os adesivos desenvolvidos a partir desses taninos apresentaram alta reatividade, evidenciada por um índice de Stiasny de 86,83 e um conteúdo de taninos de 29,07%. Adicionalmente, a incorporação de cinzas de casca de arroz à formulação dos adesivos resultou em melhorias significativas nas propriedades mecânicas e na resistência à umidade, promovendo um desempenho superior nos ensaios de cisalhamento.

Corroborando essas informações, Carvalho et al. (2016) avaliaram painéis compensados fabricados com adesivos à base de taninos de *S. adstringens*, demonstrando que suas propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade (MOE) e módulo de ruptura (MOR), foram comparáveis às dos painéis produzidos com adesivos sintéticos à base de ureia- formaldeído e fenol-formaldeído. Além disso, os ensaios de absorção de água e inchamento em espessura após 24 horas de imersão não revelaram diferenças estatisticamente significativas entre os diferentes tipos de adesivos. Esses resultados indicam

a viabilidade técnica dos taninos de *S. adstringens* na produção de painéis compensados. No entanto, a aplicação desses adesivos em ambientes sujeitos a elevada umidade requer avaliação criteriosa, uma vez que o desempenho do adesivo tânico pode ser influenciado por essas condições.

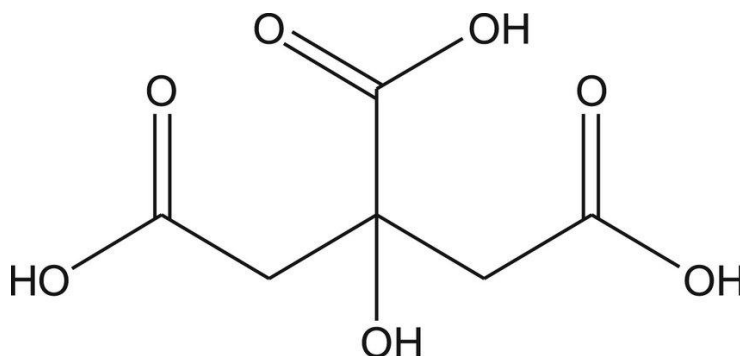
Nesse contexto, o estudo da espécie *Stryphnodendron adstringens* para a extração de taninos e sua aplicação na produção de adesivos representa uma alternativa promissora e sustentável à substituição parcial ou total de resinas sintéticas derivadas de fontes petroquímicas. Os taninos dessa espécie demonstram elevada reatividade e potencial para o desenvolvimento de adesivos. Além disso, a valorização de *S. adstringens* como fonte renovável de insumos industriais contribui para a agregação de valor à biodiversidade brasileira e fomenta alternativas ecologicamente viáveis para a indústria madeireira, alinhadas às demandas por materiais mais sustentáveis.

O formaldeído reage com os taninos condensados por meio de reações de substituição eletrofílica aromática, ocorrendo preferencialmente nos carbonos C6 e C8 do anel A, que apresentam maior densidade eletrônica. Essa reação envolve a formação de intermediários hidroximetilados, seguidos pela condensação entre unidades flavonoides.

3.3 Ácido cítrico

O ácido cítrico, ou 2-hidroxi-propano-1,2,3-tricarboxílico, é um composto orgânico classificado como um ácido tricarboxílico e poliprótico, com a fórmula química $C_6H_8O_7$ (Figura 3). Ele se caracteriza por sua alta solubilidade em água e por existir em duas formas cristalinas principais: anidra e hidratada. Como um ácido triprótico, o ácido cítrico passa por três dissociações, permitindo formar diferentes sais e exibindo propriedades de tamponamento. Naturalmente, é encontrado em frutas cítricas e em tecidos vegetais e animais, o que o torna um composto de grande importância em diversas aplicações industriais e biológicas (KSIAŻEK, 2024).

Figura 3. Estrutura química do ácido cítrico



Fonte: Liu et al. (2018)

O ácido cítrico é um composto orgânico amplamente utilizado em diversas indústrias, cuja produção ocorre principalmente por dois métodos: fermentação e síntese química. Inicialmente isolado do suco de limão em 1784, sua produção industrial teve início em 1894, com o desenvolvimento da fermentação em bandejas abertas (BOAKYE-BOATEN et al. 2017).

Atualmente, a fermentação responde por cerca de 99% da produção global, sendo considerada uma alternativa mais segura e ambientalmente sustentável em comparação aos processos sintéticos (WANG et al. 2020). A China lidera a produção mundial, utilizando majoritariamente a fermentação submersa de *Aspergillus niger* em um meio rico em glicose, com o milho como principal matéria-prima. Dessa forma, a fermentação se destaca como o principal método para a obtenção de ácido cítrico consolidando-se como uma abordagem sustentável e eficiente para atender às demandas industriais.

O ácido cítrico pode reagir com os taninos por meio da formação de ligações éster entre seus grupos carboxílicos e as hidroxilas presentes na estrutura flavonoide. Para que essa reação ocorra de forma mais eficiente, o ácido cítrico necessita inicialmente sofrer desidratação, formando um anidrido cíclico intermediário, o qual apresenta maior reatividade química. Esse intermediário é capaz de reagir com grupos hidroxila dos taninos, promovendo a formação de ligações covalentes. No entanto, essa reação geralmente requer condições específicas, como temperaturas elevadas, sendo limitada em sistemas onde tais condições não são plenamente atendidas.

3.3.1 Ácido Cítrico como agente ligante

O ácido cítrico possui aplicações industriais abrangentes em diversos setores. Na

indústria alimentícia, é utilizado como regulador de acidez, antioxidante e emulsificante em produtos como bebidas e alimentos lácteos. No setor farmacêutico, atua como excipiente em formulações medicinais, enquanto na indústria química, é empregado como agente acidificante e intermediário em várias reações. Além disso, na fabricação de adesivos e materiais, o ácido cítrico serve como aglutinante e plastificante, destacando sua versatilidade e importância na melhoria de propriedades funcionais em uma ampla gama de produtos (KSIAŻEK, 2024).

Na fabricação de adesivos, o ácido cítrico desempenha um papel significativo como agente reticulante na formulação de resinas à base de melamina, promovendo a reticulação ao substituir parte do formaldeído, o que ajuda a estabilizar a resina e a melhorar suas propriedades físico-químicas. Estudos indicaram que o ácido cítrico, quando misturado com ureia, pode aumentar a estabilidade do adesivo, permitindo que o sistema atinja um baixo índice de formaldeído livre, ao mesmo tempo em que mantém um grau de reticulação semelhante ao das resinas convencionais (SANTOS et al. 2022). Essa combinação também beneficia a produção de adesivos bio-baseados, potencializando o uso de subprodutos, como os da planta *Pinus pinaster*, na fabricação de painel de partículas (SANTOS et al. 2022).

Segundo Muhaimin et al. (2025), o ácido cítrico, quando utilizado como agente ligante em adesivos à base de amido de *Nelumbo nucifera*, melhora significativamente as propriedades mecânicas e a resistência à água dos painéis de partículas, superando adesivos sintéticos convencionais. Além de promover ligações éster entre o amido e lignocelulose, sua flexibilidade na formulação permitiu a otimização das propriedades adesivas, destacando-o como uma alternativa sustentável para compósitos de madeira.

Cai et al. (2024) demonstraram que a utilização de ácido cítrico na formulação de adesivos, especialmente em combinação com quitina, resulta em elevada resistência à água, com valores de resistência ao cisalhamento nas condições seca e úmida atingindo 2,1 MPa e 1,1 MPa, respectivamente. Esse desempenho superior deve-se à atuação do ácido cítrico como agente de ligação eficiente, promovendo reações de amidificação e esterificação que levam à formação de uma rede polimérica altamente entrelaçada (SHI et al., 2015). Essa estrutura reticulada não apenas aprimora as propriedades mecânicas do adesivo, mas também confere maior estabilidade térmica e resistência à umidade, superando as limitações de formulações convencionais derivadas de petróleo. Dessa forma, a incorporação de ácido cítrico apresenta um potencial significativo para o desenvolvimento de adesivos sustentáveis, alinhados às demandas por materiais de alto desempenho e baixo impacto ambiental.

Nesse sentido, o ácido cítrico tem se consolidado como uma matéria-prima promissora para adesivos de madeira devido à sua sustentabilidade e segurança ambiental. Sua capacidade de formar ligações por esterificação com taninos permite a produção de adesivos bio-baseados com boas propriedades mecânicas e resistência à água (LI et al. 2023). Esses adesivos apresentam potencial para substituir os tradicionais à base de formaldeído, reduzindo a emissão de compostos voláteis nocivos e promovendo o uso de materiais renováveis. No entanto, desafios como a otimização das condições de síntese e a garantia de desempenho equivalente ou superior aos adesivos convencionais ainda precisam ser superados para viabilizar sua ampla aplicação na indústria madeireira.

Zhao et al. (2025) demonstraram que a incorporação de ácido cítrico no cimento oxychloride de magnésio promove reações de esterificação e formação de ligações cruzadas com polímeros naturais, como celulose, hemiceluloses e lignina. Essas interações estruturais aumentam a coesão do sistema, favorecendo a conexão entre as moléculas e aprimorando a resistência e a durabilidade do adesivo. O ácido cítrico atua como agente de ligação, ampliando os locais de interação e fortalecendo as propriedades mecânicas, incluindo resistência à flexão e à água. Além disso, a mineralização da celulose aminada intensifica essas interações por meio da formação de ligações de hidrogênio adicionais, reforçando ainda mais o desempenho do adesivo. Esses avanços destacam o potencial do ácido cítrico no desenvolvimento de adesivos sustentáveis e de baixo carbono para aplicações na construção e na indústria madeireira.

De acordo com (FEHRMANN et al., 2024), o ácido cítrico destaca-se pela capacidade em formar ligações éster com os grupos hidroxila dos carboidratos presentes em componentes lignocelulósicos, atuando não apenas como um aglutinante, mas também melhorando as propriedades de desempenho hidrofóbico.

(Xu et al., 2022) demonstraram que a incorporação de ácido cítrico em resinas de poliamida melhora a viscosidade e a capacidade de cura das resinas de poliamida devido à sua estrutura química, que permite a formação de ligações cruzadas com hexametenodiamina, criando uma rede polimérica tridimensional. Isso resulta em uma resina mais viscosa, capaz de preencher melhor as superfícies a serem coladas. Além disso, atua como um agente gelificante, facilitando a transição de um estado líquido para um sólido durante a cura. O ácido cítrico também possibilita a cura em temperaturas mais baixas, aumentando a eficiência do processo e preservando as propriedades do material.

Diante disso, a pesquisa sobre o uso do ácido cítrico na formulação de adesivos para madeira se mostra essencial para o avanço de alternativas sustentáveis na indústria

madeira. Sua capacidade de formar ligações cruzadas com polímeros naturais permite a substituição de

adesivos sintéticos à base de formaldeído, promovendo maior segurança ambiental e reduzindo impactos negativos à saúde humana. No entanto, para garantir sua viabilidade em larga escala, ainda são necessárias otimizações nos processos de síntese e aplicação, assegurando desempenho mecânico, resistência à umidade e estabilidade a longo prazo. Assim, o contínuo desenvolvimento científico nessa área é fundamental para consolidar adesivos bio-baseados como uma solução eficiente e ecologicamente responsável, contribuindo para a inovação e sustentabilidade do setor.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho destaca a importância do desenvolvimento de adesivos sustentáveis para a indústria de painéis de madeira, buscando alternativas que minimizem os impactos ambientais e os riscos à saúde humana associados ao uso de adesivos sintéticos. A investigação da aplicação de taninos extraídos das cascas de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) em conjunto com o ácido cítrico como agente polimerizante, apresenta-se como uma abordagem promissora para a formulação de adesivos ecológicos.

Espera-se que a utilização do ácido cítrico, em substituição parcial ou total ao formaldeído, contribua significativamente para a redução da toxicidade dos adesivos, sem comprometer a eficiência da colagem. Ademais, a presença de taninos condensados tem potencial para reforçar a resistência mecânica e a durabilidade dos painéis, alinhando-se às expectativas de desempenho requeridas pela indústria.

Portanto, espera-se que este estudo contribua de forma significativa para o avanço no desenvolvimento de adesivos naturais, ampliando as possibilidades de substituição de resinas sintéticas por fontes renováveis. As conclusões previstas reforçam a viabilidade do uso de taninos e ácido cítrico como alternativas sustentáveis, incentivando novas pesquisas e a ampliação do uso de adesivos ecológicos na indústria madeireira.

5. REFERÊNCIAS

CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; PIMENTA, A. S.; AKIRA, F. **To Produce Adhesives**. *Cerne*, 7(1), 1–9. 2001.

ARAÚJO, C. K. C.; SALVADOR, R.; PIEKARSKI, C. M.; SOKULSKI, C. C.; DE FRANCISCO, A. C.; CAMARGO, S. K. C. A. **Circular economy practices on wood panels: A bibliographic analysis**. *Sustainability (Switzerland)*, 11(4), 1–21. 2019. DOI: 10.3390/su11041057.

ARIAS, A.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, S.; VETRONI BARROS, M.; SALVADOR, R.; DE FRANCISCO, A. C.; MORO PIEKARSKI, C.; MOREIRA, M. T. **Recent developments in bio-based adhesives from renewable natural resources**. *Journal of Cleaner Production*, 314, 127892. 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.127892.

CARVALHO, A. G.; ZANUNCIO, A. J. V.; MORI, F. A.; MENDES, R. F.; MENDES, L. M. **Adesivos Naturais e Sintéticos em Painéis Compensados**. *Revista Ciência da Madeira - RCM*, 7(1), 28–35. 2016. DOI: 10.12953/2177-6830/rcm.v7n1p28-35.

CAVALLO, E.; TUPA VALENCIA, M. V.; ROSSI, E.; ERREA, M. I.; FORESTI, M. L. **Production of resistant starches via citric acid modification: Effects of reaction conditions on chemical structure and final properties**. *International Journal of Biological Macromolecules*, 278, 134922. 2024. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.134922.

CHAI, W. M.; HUANG, Q.; LIN, M. Z.; OU-YANG, C.; HUANG, W. Y.; WANG, Y. X.; XU, K. L.; FENG, H. L. **Condensed Tannins from Longan Bark as Inhibitor of Tyrosinase: Structure, Activity, and Mechanism**. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(4), 908–917. 2018. DOI: 10.1021/acs.jafc.7b05481.

COSTA, D.; SERRA, J.; QUINTEIRO, P.; DIAS, A. C. **Life cycle assessment of wood-**

based panels: A review. Journal of Cleaner Production, 444, 140955. 2024. DOI: 10.1016/j.jclepro.2024.140955.

DA SILVA ARAUJO, E.; LORENÇO, M. S.; ZIDANES, U. L.; SOUSA, T. B.; DA SILVA MOTA, G.; DE NAZARÉ DE OLIVEIRA REIS, V.; GOMES DA SILVA, M.; MORI, F. A. **Quantification of the bark *Myrcia eximia* DC tannins from the Amazon rainforest and its application in the formulation of natural adhesives for wood.** Journal of Cleaner Production, 280, 124324. 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124324.

DE SOUZA RIBEIRO, M. M.; DOS SANTOS, L. C.; DE NOVAIS, N. S.; VIGANÓ, J.; VEGGI, P. C. **An evaluative review on *Stryphnodendron adstringens* extract composition: Current and future perspectives on extraction and application.** Industrial Crops and Products, 187, 115325. 2022. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115325.

DEMBELE, D. L.; SOMBORO, A. A.; DOUMBIA, S.; DIARRA, M. L.; HAÏDARA, M.; ROKIA, S. **Pharmacognostic study of the leaves, root bark, trunk bark and whole root of *Securidaca longipedunculata* Fresen (Polygalaceae), harvested in Mali.** International.

Journal of Biological and Chemical Sciences, 17(4), 1701–1716. 2023. DOI: 10.4314/ijbcs.v17i4.32.

FEHRMANN, J.; BELLEVILLE, B.; OZARSKA, B.; ISMAYATI, M.; DWIANTO, W. **Effects of mat composition and pressing time on citric acid-bonded ultra-low-density hemp hurd particleboard.** Industrial Crops and Products, 210, 118070. 2024. DOI: 10.1016/j.indcrop.2024.118070.

GOMES, P. W. P. et al. **Chemical composition and antibacterial action of Stryphnodendron pulcherrimum bark extract, “barbatimão” species: Evaluation of its use as a topical agent.** Arabian Journal of Chemistry, 14(6), 103183. 2021. DOI: 10.1016/j.arabjc.2021.103183.

GROSSI, B.; PIZZO, B.; SIANO, F.; VARRIALE, A.; MABILIA, R. **Formaldehyde-free wood adhesives based on protein materials from various plant species.** Results in Engineering, 25, 104033. 2025. DOI: 10.1016/j.rineng.2025.104033.

HAO, Z.; XI, X.; HOU, D.; LEI, H.; LI, Chunyin; XU, G.; DU, G. **A fully bio-based soy protein wood adhesive modified by citric acid with high water tolerance.** International Journal of Biological Macromolecules, 253, 127135. 2023. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.127135.

HUSSIN, M. H. et al. **Latest advancements in high-performance bio-based wood adhesives: A critical review.** Journal of Materials Research and Technology, 21, 3909–3946. 2022a. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.10.156.

HUSSIN, M. H. et al. **Latest advancements in high-performance bio-based wood adhesives: A critical review.** Journal of Materials Research and Technology, 21, 3909–3946. 2022b. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.10.156.

JIN, T.; ZENG, H.; HUANG, Y.; LIU, L.; YAO, W.; LEI, H.; SHI, S.; DU, G.; ZHANG, L. **Bio-hyperbranched polyesters synthesized from citric acid and bio-polyols and applications on wood adhesives.** Polymer Testing, 120, 107974. 2023. DOI:

10.1016/j.polymertesting.2023.107974.

KSIAŻEK, E. **Citric Acid: Properties, Microbial Production, and Applications in Industries**. Molecules, 29(1), 0022. 2024. DOI: 10.3390/molecules29010022.

KUMAR, C.; LEGGATE, W. **An overview of bio-adhesives for engineered wood products**. International Journal of Adhesion and Adhesives, 118, 103187. 2022. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2022.103187.

LEE, S. H. et al. **Particleboard from agricultural biomass and recycled wood waste: a review**. Journal of Materials Research and Technology, 20, 4630–4658. 2022. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.08.166.

LI, J.; LEI, H.; XI, X.; LI, Chunyin; HOU, D.; SONG, J.; DU, G. **A sustainable tannin-citric acid wood adhesive with favorable bonding properties and water resistance**. Industrial Crops and Products, 201, 116933. 2023. DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.116933.

OKTAY, S.; PIZZI, A.; KÖKEN, N.; BENGÜ, B. **Tannin-based wood panel adhesives.** International Journal of Adhesion and Adhesives, 130, 103621. 2024a. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2024.103621.

OKTAY, S.; PIZZI, A.; KÖKEN, N.; BENGÜ, B. **Tannin-based wood panel adhesives.** International Journal of Adhesion and Adhesives, 130, 103621. 2024b. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2024.103621.

OKTAY, S.; PIZZI, A.; KÖKEN, N.; BENGÜ, B. **Tannin-based wood panel adhesives.** International Journal of Adhesion and Adhesives, 130, 103621. 2024c. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2024.103621.

PELLENZ, N. L.; BARBISAN, F.; AZZOLIN, V. F.; SANTOS MARQUES, L. P.; MASTELLA, M. H.; TEIXEIRA, C. F.; RIBEIRO, E. E.; DA CRUZ, I. B. M. **Healing activity of *Stryphnodendron adstringens* (Mart.), a Brazilian tannin-rich species: A review of the literature and a case series.** Wound Medicine, 26(1), 100163. 2019. DOI: 10.1016/j.wndm.2019.100163.

RIBEIRO NETO, J. A.; PIMENTA TARÔCO, B. R.; BATISTA DOS SANTOS, H.; THOMÉ, R. G.; WOLFRAM, E.; MACIEL DE A RIBEIRO, R. I. **Using the plants of Brazilian Cerrado for wound healing: From traditional use to scientific approach.** Journal of Ethnopharmacology, 260, 112547. 2020. DOI: 10.1016/j.jep.2020.112547.

RICARDO, L. M.; DIAS, B. M.; MÜGGE, F. L. B.; LEITE, V. V.; BRANDÃO, M. G. L. **Evidence of traditionality of Brazilian medicinal plants: The case studies of *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville (barbatimão) barks and *Copaifera* spp. (copaíba) oleoresin in wound healing.** Journal of Ethnopharmacology, 219, 319–336. 2018. DOI: 10.1016/j.jep.2018.02.042.

SHIRMOHAMMADLI, Y.; PIZZI, A.; RAFTERY, G. M.; HASHEMI, A. **One-component polyurethane adhesives in timber engineering applications: A review.** International Journal of Adhesion and Adhesives, 123, 103358. 2023. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2023.103358.

WANG, J.; CUI, Z.; LI, Y.; CAO, L.; LU, Z. **Techno-economic analysis and environmental impact assessment of citric acid production through different recovery methods**. Journal of Cleaner Production, 249, 119315. 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.119315.

XU, G.; ZHANG, Q.; DU, G.; PIZZI, A.; LEI, H.; XI, X. **The effect of oxidated glucose on the performance and structures of polyamide resins synthesized by citric acid and hexanediamine**. Polymer Testing, 113, 107671. 2022. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2022.107671.

ZHAO, Z.; ZHANG, A.; SHENG, G.; JIANG, S.; ZHOU, W.; LI, J. **Biomaterialized aminated cellulose toughened and reinforced magnesium oxychloride cement for the construction and wood industry**. Materials Today Communications, 42, 111235. 2025. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2024.111235.

ZHAO, Z.; UMEMURA, K.; KANAYAMA, K. **Effects of the addition of citric acid on tannin-sucrose adhesive and physical properties of the particleboard.**

BioResources, 11(1), 1319–1333. 2016. DOI: 10.15376/biores.11.1.1319-1333.

ZIDANES, U. L.; DAS CHAGAS, C. M.; LORENÇO, M. S.; DA SILVA ARAUJO, E.; DIAS, M. C.; SETTER, C.; BRAZ, R. L.; MORI, F. A. **Utilization of rice production residues as a reinforcing agent in bioadhesives based on polyphenols extracted from the bark of trees from the Brazilian Cerrado biome.** International Journal of Biological Macromolecules, 254, 1–11. 2024. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.127813.



6. ARTIGO – DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE ADESIVOS NATURAIS A PARTIR DE TANINOS DE *Stryphnodendron adstringens* E ÁCIDO CÍTRICO PARA COLAGEM DE MADEIRA

Bettina Pádua Nogueira Betzel Lemke

<https://orcid.org/0009-0008-7859-8539>

Resumo: A substituição de adesivos sintéticos por matrizes renováveis é essencial para mitigar emissões de formaldeído e promover a bioeconomia. Este estudo avaliou o potencial tecnológico de bioadesivos baseados em taninos de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) e ácido cítrico. Para isso, foi realizada a extração aquosa de taninos das cascas (70 °C/3h) com 3% de sulfito de sódio, resultando em um extrato com 59,56% de sólidos, 75% de índice de Stiasny e 44,72% de taninos condensados. Os adesivos foram formulados com 50% de sólidos e diferentes proporções de ácido cítrico/formaldeído (T1: Taninos com 100% de formaldeído; T2: taninos com 50% de formaldeído e 50% de ácido cítrico; T3: taninos com 80% de formaldeído e 20% de ácido cítrico; T4: taninos com 90% de formaldeído e 10% de ácido cítrico), sendo caracterizados quanto ao pH, viscosidade e tempo de gel. Compensados de *Pinus sp.* foram produzidos (140 °C; 12 kgf/cm²) e submetidos a ensaios de resistência ao cisalhamento e análise por espectroscopia Raman. Os resultados mostraram que o tratamento T4 (10% de ácido cítrico e 90% de formaldeído) apresentou a maior reatividade, com tempo de gel de 55 segundos e viscosidade de 904,33 cP. No ensaio mecânico a seco, o T4 obteve resistência de 7,75 MPa, superando estatisticamente o tratamento 100% formaldeído com 5,59 MPa. A análise Raman confirmou a formação de redes poliméricas estáveis via ligações éster, embora altas concentrações de ácido cítrico (T2 e T3) tenham comprometido a resistência à umidade. Conclui-se, portanto, que a incorporação de ácido cítrico como agente reticulante parcial é tecnicamente viável, resultando em adesivos de alto desempenho e menor impacto ambiental, consolidando o barbatimão como matéria-prima estratégica para formulação de adesivos de madeira sustentáveis.

Palavras-chave: Sustentabilidade; Formaldeído; Bioeconomia; Barbatimão; Painéis.

Abstract: The replacement of synthetic adhesives with renewable matrices is essential to mitigate formaldehyde emissions and promote the bioeconomy. This study evaluated the technological potential of bio-based adhesives formulated from barbatimão tannins (*Stryphnodendron adstringens*) and citric acid. To this end, tannins were extracted from the bark using an aqueous process (70 °C for 3 h) with 3% sodium sulfite, yielding an extract with 59.56% solids content, a Stiasny index of 75%, and 44.72% condensed tannins. The adhesives were formulated with 50% solids and different citric acid/formaldehyde proportions (T1: tannins with 100% formaldehyde; T2: tannins with 50% formaldehyde and 50% citric acid; T3: tannins with 80% formaldehyde and 20% citric acid; T4: tannins with 90% formaldehyde and 10% citric acid), and were characterized in terms of pH, viscosity, and gel time. Plywood panels made from *Pinus* sp. were manufactured (140 °C; 12 kgf/cm²) and subjected to shear strength testing and Raman spectroscopy analysis. The results showed that treatment T4 (10% citric acid and 90% formaldehyde) exhibited the highest reactivity, with a gel time of 55 seconds and a viscosity of 904.33 cP. In the dry mechanical test, T4 achieved a shear strength of 7.75 MPa, statistically outperforming the 100% formaldehyde treatment, which reached 5.59 MPa. Raman analysis confirmed the formation of stable polymeric networks through ester linkages, although high citric acid concentrations (T2 and T3) impaired moisture resistance. It is therefore concluded that the incorporation of citric acid as a partial crosslinking agent is technically feasible, resulting in high-performance adhesives with lower environmental impact and establishing barbatimão as a strategic raw material for the formulation of sustainable wood adhesives.

Keywords: Sustainability; Formaldehyde; Bioeconomy; Barbatimão; Wood Panels

¹Artigo científico apresentado à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, área de concentração em compósitos lignocelulósicos

1 INTRODUÇÃO

As indústrias de uma maneira geral estão cada vez mais pressionadas a adotarem alternativas ecologicamente viáveis e economicamente atrativas em seu meio de produção, como é o caso do setor florestal. Diante desse cenário, a indústria de painéis à base de madeira, incluindo compensado, aglomerado e placas de fibra, vem ganhando destaque especial na construção civil, produção de móveis, pisos e decoração, impulsionando o rápido desenvolvimento de adesivos sustentáveis para madeira (AVERINA et al., 2023). Isso porque cerca de 90% dos adesivos utilizados na fabricação desses materiais são sintéticos, derivados de petróleo e gás natural, como por exemplo os adesivos de ureia formaldeído (PIZZI, 2016).

O formaldeído trata-se de um agente de reticulação com alta reatividade, boa solubilidade em água, usada na fixação e cura de adesivos (PIZZI, 2008). Entretanto, sua formulação apresenta riscos à saúde humana, sendo considerado cancerígeno devido aos resíduos liberados após a fabricação dos produtos (ARAÚJO et al., 2021).

A utilização de adesivos naturais é uma das soluções mais inovadoras para suprir essas questões. O avanço das pesquisas acerca da viabilidade da biomassa como matéria-prima sustentável para a produção de adesivos tem ganhado espaço abrangendo estudos que utilizam proteínas, polissacarídeos, lignina e taninos como base de formulação (SAMSONA et al., 2023; WEI E LI, 2026; DEWANTORO et al., 2024; OKTAY E PIZZI, 2025; HERNANDEZ- RAMOS ET AL., 2025).

Os taninos se destacam como uma macromolécula natural promissora para a preparação de adesivos. Isso porque possui propriedades adequadas como: estrutura química, renovabilidade, biodegradação e não toxicidade (OKTAY E PIZZI, 2025). No Brasil, umas das espécies com maior destaque para a extração de taninos é a *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville), conhecida popularmente como barbatimão. O barbatimão é nativo do bioma Cerrado e caracteriza-se por ser referência para a quantidade e qualidade dos polifenóis condensados.

O uso de taninos de *Stryphnodendron adstringens* (barbatimão) na formulação de adesivos está diretamente relacionado à sua estrutura química e elevada reatividade. Esses taninos pertencem à classe dos taninos condensados, constituídos por unidades flavonoides que apresentam anéis aromáticos com elevada densidade eletrônica.

O anel A, de caráter resorcinólico, possui sítios reativos nos carbonos C6 e C8, que são altamente suscetíveis a reações de substituição eletrofílica aromática. Essa característica

permite a interação eficiente com agentes reticulantes, como o formaldeído, resultando na formação de ligações covalentes e redes poliméricas tridimensionais.

Além disso, a elevada concentração de grupos fenólicos e hidroxilas confere aos taninos alta capacidade de interação química, sendo um fator determinante para sua aplicação em sistemas adesivos. Dessa forma, a reatividade intrínseca dos taninos de barbatimão justifica seu potencial como matéria-prima na produção de adesivos, especialmente quando comparados a outras fontes vegetais.

Entretanto, adesivos a base de taninos ainda apresentam alguns desafios na sua utilização como baixa resistência a água, longo período de prensagem e alta viscosidade em baixo teor de sólido em comparação a resinas a base de formaldeído (OKATAY et al., 2024).

Com isso, um dos métodos ainda mais adotados no preparo adesivos à base de taninos é o uso de parcial de formaldeído ou hexametilenetetramina como agente reticulante (Muhammad et al., 2025). Portanto, é necessário a investigação de mecanismos de reação, bem como a consorciação técnicas que melhorem essas propriedades indesejáveis.

O ácido cítrico é um produto biobaseado que contém três grupos carboxila (-COOH), sendo esses grupos funcionais capazes de reagir com grupos -OH em taninos (Martins, 2022), nesse sistema, o ácido cítrico atua como agente de reticulação polifuncional, superando limitações, como por exemplo, de toxicidade. Nesse sentido, a interação desses produtos mostra-se promissora para a formação de estruturas tridimensionais e alcance de adesivos com um bom desempenho. Entretanto persistem desafios, o pH com adesivos com ácido cítrico permanecem baixos para serem adequados para aplicações de aderência de madeira. Acidez acelera a hidrólise dos polissacarídeos da madeira na interface adesivo-substrato, levando a uma perda gradual de resistência e durabilidade de aderência tornando crucial desenvolver adesivos com pH acima de 4 para garantir estabilidade estrutural e viabilidade industrial (Zhou et al., 2025).

O ácido cítrico tem sido investigado como um potencial agente reticulante em sistemas adesivos, principalmente devido à sua capacidade de formar ligações éster com grupos hidroxila presentes em materiais lignocelulósicos. No entanto, a eficiência desse mecanismo depende de condições específicas de reação, como temperatura e disponibilidade de sítios reativos. Embora existam estudos avaliando o uso do ácido cítrico em diferentes sistemas adesivos, poucos trabalhos abordam sua aplicação em combinação com taninos condensados, especialmente aqueles provenientes de *Stryphnodendron adstringens* (barbatimão). Dessa forma, ainda não está completamente elucidada a possível sinergia entre o ácido cítrico e os taninos de

barbatimão, particularmente no que se refere aos mecanismos de interação química e ao impacto no desempenho dos adesivos. Essa lacuna justifica a realização de estudos que avaliem sistemas híbridos, combinando agentes naturais e sintéticos.

(Li et al., 2023) avaliaram a produção de painéis de madeira considerando exclusivamente a razão em massa entre ácido cítrico e taninos como variável de formulação, obtendo resistência ao cisalhamento na condição seca de 1,27 MPa, quando a relação se manteve em 0,6. Contudo, tais investigações não contemplaram a influência do pH do sistema adesivo, parâmetro potencialmente determinante na cinética de cura, no grau de reticulação e, consequentemente, no desempenho mecânico final dos painéis.

Nesse contexto, o objetivo do presente estudo foi desenvolver e avaliar o potencial tecnológico de adesivos formulados a partir de taninos de barbatimão reticulados com ácido cítrico afim de reduzir o uso do formaldeído tornando o processo mais sustentável. Ademais, visa investigar sua eficiência na colagem de madeira e estabelecer as bases para um insumo industrial de alto valor agregado e baixo impacto ambiental.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Coleta e amostragem

As cascas de *Stryphnodendron adstringens* foram coletadas no município de Ouro Branco, localizado na região central do estado de Minas Gerais, Brasil (20°31'06.0"S e 43°42'58.3"W), em outubro de 2020. Nesta época do ano a temperatura média é de 19,5°C com precipitação média de 127mm. A umidade foi em torno de 71% com 7,1 horas de sol por dia.

2.2 Extração de taninos

As extrações foram realizadas no Laboratório de Anatomia da Madeira na Universidade federal de Lavras. As extrações foram realizadas em triplicata, feitas utilizando água deionizada e solução de sulfito de sódio a 3% em relação à massa seca da casca. Para cada extração, foram utilizados 100 g de casca (base seca) e 1500 mL de água, com uma relação líquido/sólido de 15:1 (v/m), realizadas em banho-maria a 70 °C por 3 h sob agitação periódica (SARTORI et al., 2018). As frações sólidas foram removidas por filtração utilizando uma peneira de 200 mesh e, em seguida, separadas utilizando um funil de vidro sinterizado com porosidade 1 (100-160 mm) sob vácuo.

Os filtrados foram concentrados por evaporação a 70 °C até atingir um volume de

aproximadamente 150 mL. Após a concentração do filtrado, obteve-se a massa do extrato. Foram coletadas amostras do extrato concentrado para determinar o teor de sólidos e o índice de Stiasny. Para determinar o teor de sólidos, amostras de 10 g de extrato foram secas a 103 ± 2 °C por 24 h. O teor de sólidos foi obtido de acordo com a Equação 1.

$$\text{TST (\%)} = \frac{M_s}{M_u} \times 100 \quad (1)$$

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

O índice de Stiasny foi determinado de acordo com a metodologia descrita por Guangcheng et al. (1991). Uma amostra de 20 g de extrato, 10 mL de água deionizada, 2 mL de HCl 10 N e 4 mL de formaldeído (37%, m/m) foram adicionados a um balão volumétrico de fundo redondo. A mistura foi aquecida sob refluxo por 35 min após a ebulição. O precipitado foi filtrado utilizando um funil de vidro sinterizado com porosidade 2 (40-100 mm) e seco em estufa de ar quente a 103 ± 3 °C até massa constante. Obtendo-se a massa seca do precipitado, o índice de Stiasny foi calculado de acordo com a Equação 2.

$$\text{Índice de Stiasny} = \frac{(\text{massa seca do precipitado tanino-formaldeído})}{(\text{massa total dos sólidos em 20 g de extrato})} \times 100 \quad (2)$$

Para a obtenção dos taninos em pó utilizou-se a solução de sulfito de sódio a 3% em relação à massa seca da casca, assim como descrito acima. O extrato foi filtrado e completamente seco em estufa de ar quente a 40 °C. Os taninos secos foram macerados com o auxílio de almofariz e pistilo até se transformarem em um pó com granulometria de 200 mesh.

2.3 Preparação e avaliação das propriedades adesivas

O adesivo foi preparado solubilizando taninos em água nas concentrações expressas na Tabela 1. Antes da adição do agente de reticulação, os taninos foram previamente

hidratados por 24 horas. Para os adesivos taninos-formaldeído que receberam a adição de ácido cítrico PA comercial, mantem-se 50% de sólidos, sendo a concentração de paraformaldeído reduzida com a adição do ácido cítrico.

Tabela 1. Concentrações para produção dos adesivos

Tratamentos	Água (g)	Taninos (g)	Ácido cítrico (g)	Formaldeído (g)
T1	50	40	0	10
T2	50	20	50	10
T3	50	32	20	10
T4	50	36	10	10

T1: Taninos com 100% de formaldeído; T2: taninos com 50% de formaldeído e 50% de ácido cítrico; T3: taninos com 80% de formaldeído e 20% de ácido cítrico; T4: taninos com 90% de formaldeído e 10% de ácido cítrico.

O pH, o teor de sólidos, o tempo de gel e a viscosidade do adesivo foram avaliados. O pH foi obtido por meio de leituras com pHmetro. O teor de sólidos foi determinado de acordo com a norma ASTM-D 1582 60 (1994). O teste de tempo de gel foi realizado conforme Almeida et al. (2010). As viscosidades das resinas foram medidas a 25 °C utilizando um viscosímetro Brookfield DV-E. Viscosímetro, Spindle LV 64. Todos os testes foram replicados 3 vezes, e os resultados médios e o coeficiente de variação foram relatados.

2.4 Resistência ao cisalhamento na linha de cola

A madeira laminada utilizada foi o Pinus sp. com dimensões de 10 x 2,5 x 0,5 (comprimento x largura x espessura). Uma camada dupla de adesivo de 8 g foi aplicada espalhando-a em cada lâmina com o auxílio de uma espátula. As lâminas foram prensadas a quente por 8 min, a 140°C com uma pressão de 12 kgf cm² utilizando uma prensa hidráulica automática, e então, as juntas coladas foram condicionadas a uma temperatura de 20 ± 3 °C umidade relativa de 65% até atingirem o equilíbrio. As amostras foram preparadas de acordo com a norma ASTM 2339-98. A área de cisalhamento de cada amostra foi medida com o auxílio de um paquímetro antes do teste. A resistência ao cisalhamento na linha de cola, determinada a partir da NBR 9534/86, foi feita em condições secas (20 °C e 65% de umidade relativa) e úmidas (após imersão em água por 24 h), sendo cada condição avaliada em triplicata.

2.5 Avaliação da formação da colagem por RAMAN

A avaliação das ligações formadas foi obtida por espectrometria de RAMAN. As amostras foram avaliadas numa ampla faixa de comprimento de onda, 500 a 3500 cm^{-1} , laser vermelho (633 nm).

2.6 Delineamento experimental e análise estatística dos dados

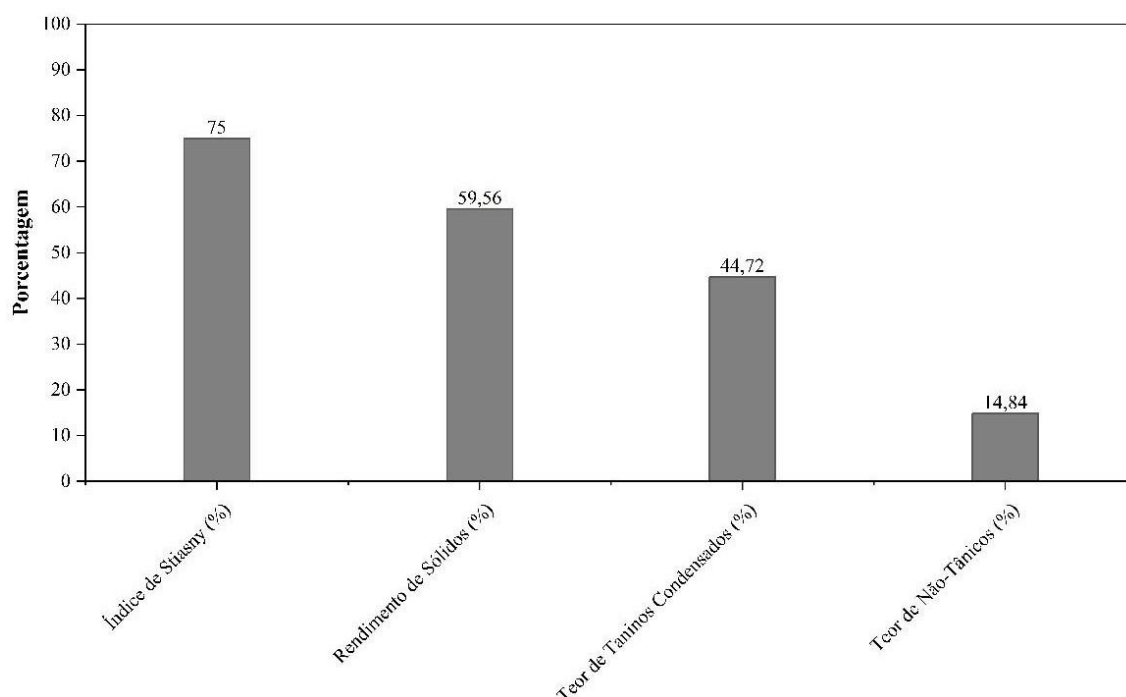
O delineamento experimental considerou três tratamentos com diferentes concentrações de ácido cítrico (0%, 3%, 5%). Os resultados foram analisados estatisticamente utilizando o teste Scott-Knott ao nível de 95% de confiança, visando a avaliação da significância das propriedades mecânicas e químicas dos painéis e o teste de Dunnett ao nível de 95% de confiança para análise estatística da resistência da linha de cola. A abordagem do teste de Dunnett é apropriada neste estudo, pois o interesse principal é avaliar se a substituição parcial do formaldeído pelo ácido cítrico altera significativamente as propriedades dos adesivos em relação à condição sem ácido cítrico, controlando erro do tipo I, tornando a análise mais robusta.

3 RESULTADOS E DISSCUSSÃO

3.3 Taninos condensados das cascas de *Stryphnodendron adstringens*

Os valores médios obtidos com a extração de taninos das cascas da espécie *Stryphnodendron adstringens*, expressos em porcentagem, são apresentados na Figura 1 a seguir. O valor para o índice de stiasny obtido foi de 75%, o rendimento de sólidos foi de 59,56%, o teor de taninos condensados foi de 44,72% e o teor de não-tânicos foi de 15%.

Figura 1. Valores médios para teor de sólidos totais (%), índice de stiasny (%), teor de taninos condensados e teores de não-tânicos dos taninos das cascas de *Stryphnodendron adstringens*



O índice de stiasny permite avaliar a pureza dos extratos tânicos e as substâncias que reagem com aldeídos em meio ácido (Villarruel et al., 2025). Além disso, mede a quantidade de taninos que reage com o formaldeído. O valor obtido para o barbatimão foi o mesmo que relatado por Carneiro (2006) para as cascas de *A. peregrina* (75,79%). Zidanes et al. (2024) encontraram para o barbatimão o valor superior, de 86,83% para índice de stiasny. A obtenção

desse índice está diretamente relacionada pelo tempo de extração e pelo meio, com extração mais longa potencialmente reduzindo o índice devido a frações não taninas (RIBEIRO et al. 2022). Isso destaca a importância das condições de extração na determinação da qualidade do taninos. No contexto de produção de adesivos, índices de stiasny mais altos são desejáveis, uma vez que isso reflete maior número de compostos fenólicos (VILLARRUEL et al., 2025).

O teor total de sólidos dos taninos para adesivos afeta a viscosidade e logo, a aplicação, um teor de sólidos mais alto leva a viscosidade excessiva, complicando a aplicação e um teor muito baixo é ineficiente para compósitos de madeira devido ao alto consumo de energia durante a prensagem (LI et al., 2004). O teor de sólidos de barbatimão foi de 59,56%, considerado ideal. Na indústria de painéis de madeira reconstituídos, é exigido um teor mínimo de sólidos de 40% para uma linha de ligação de alta qualidade (RODRIGUES et al., 2025). A combinação do teor de sólidos com um índice de stiasny obtido de 75% posiciona este extrato como uma matéria-prima de boa reatividade, apta para a formulação de adesivos para madeira.

Além disso, o extrato continha 44,72% de taninos condensáveis, que são os principais compostos responsáveis pelo desempenho adesivo, uma vez que formam redes reticuladas durante a cura (LI et al., 2016). A presença de apenas 14,84% de compostos não-tânico, como açúcares e compostos não reativos, é desejável para a finalidade de adesivos, já que indica alta pureza do extrato (RODRIGUES et al., 2025). A presença de compostos não-tânicos pode afetar a reatividade e o uso futuro dos taninos.

Esses resultados confirmam que os taninos das cascas de *Stryphnodendron adstringens* produz um extrato rico em taninos, de alta reatividade e pureza para formulações adesivas sustentáveis à base de formaldeído.

3.4 Caracterização dos adesivos

As propriedades dos adesivos produzidos são apresentadas na Tabela 2. Todos os tratamentos foram caracterizados quanto ao teor de sólidos (TS), pH, viscosidade (V) e tempo de gel, sendo os resultados submetidos à análise de variância (ANOVA) e ao teste de comparação de médias de Scott-Knott ($\alpha = 5\%$).

Tabela 2. Propriedades dos adesivos utilizados na produção dos painéis

Adesivo	Teor de Sólidos (%)	Viscosidade (cP)	Tempo de Gel (s)	pH
T1	58,17 ± 0,10 <i>a</i>	540,00 ± 20,00 <i>a</i>	431,00 ± 16,46 <i>a</i>	4,93 ± 0,02 <i>a</i>
T2	54,24 ± 0,50 <i>c</i>	140,00 ± 20,00 <i>c</i>	100,67 ± 2,08 <i>c</i>	1,11 ± 0,01 <i>d</i>
T3	57,48 ± 0,21 <i>b</i>	220,00 ± 20,00 <i>b</i>	90,67 ± 4,04 <i>c</i>	1,75 ± 0,05 <i>c</i>
T4	57,91 ± 0,10 <i>a</i>	240,00 ± 20,00 <i>b</i>	174,00 ± 4,58 <i>b</i>	1,99 ± 0,02 <i>b</i>

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

Foram utilizados dois testes de comparação de médias com finalidades complementares. O teste de Scott-Knott foi aplicado para identificar agrupamentos homogêneos entre os tratamentos, permitindo uma visão geral das diferenças entre as formulações avaliadas, enquanto o teste de Dunnett foi utilizado especificamente para comparar cada tratamento com o controle (T1, 0% de ácido cítrico), dado que o objetivo do estudo visa avaliar o efeito da substituição do formaldeído. O conjunto dos dois testes permite uma análise mais completa e fundamentada.

A caracterização dos adesivos à base de taninos vegetais revelou que o ajuste do pH é o fator determinante nas propriedades reológicas e na cinética de cura. Embora o teor de sólidos não tenha apresentado diferença estatística entre os tratamentos T1 (58,17 ± 0,10%) e T4 (57,91 ± 0,10%) pelo teste de Scott-Knott, os quais compõem um mesmo agrupamento (grupo a), os demais parâmetros evidenciaram comportamentos distintos entre os adesivos, com impacto direto na sua aplicabilidade. Os valores de TS encontrados são superiores aos reportados em pesquisas recentes, Zidanes et al. (2024) obtiveram valores de 48,1 ± 4,2%, o que é favorável, uma vez que maior teor de sólidos indica maior densidade de reticulação e, consequentemente, melhor resistência mecânica, coesão e durabilidade do adesivo (Wei e Li, 2026).

Os tratamentos T3 (57,48 ± 0,21%) e T2 (54,24 ± 0,50%) diferiram estatisticamente entre si e dos demais, sendo classificados nos grupos b e c, respectivamente. A redução progressiva do TS de T1 a T2 acompanha o aumento na proporção de ácido cítrico nas formulações, sugerindo interferência deste reagente na concentração da fase sólida durante a síntese.

No que diz respeito à viscosidade, o tratamento T1 (540,00 ± 20,00 cP) apresentou o maior valor, diferindo significativamente dos demais (grupo a). Os tratamentos T3 (220,00 ± 20,00 cP) e T4 (240,00 ± 20,00 cP) não diferiram entre si (grupo b), enquanto T2 (140,00 ± 20,00 cP) apresentou o menor valor (grupo c). A viscosidade do T1, com pH 4,93, foi

significativamente superior à dos demais tratamentos. Este comportamento corrobora as observações de Liu e Jie (2026), que relacionam a redução do pH ao aumento da agregação molecular dos taninos: em pHs mais baixos, as moléculas de taninos tendem a menor solubilidade e maior interação intermolecular, elevando a viscosidade. Contudo, de acordo com Henrique et al. (2025), adesivos com viscosidade excessiva podem dificultar a penetração nos lumes das células da madeira, resultando em linha de cola superficial e de baixa resistência mecânica.

O impacto mais expressivo do pH foi observado no tempo de gel. O tratamento T1 ($431,00 \pm 16,46$ s, grupo a) apresentou o maior tempo de cura, seguido de T4 ($174,00 \pm 4,58$ s, grupo b), enquanto T2 ($100,67 \pm 2,08$ s) e T3 ($90,67 \pm 4,04$ s) não diferiram entre si (grupo c), registrando os menores valores. Conforme os conceitos estabelecidos por Pizzi (1994), os taninos condensados apresentam picos de reatividade em faixas específicas de pH: em ambientes ácidos próximos a 4,0–5,0, a taxa de condensação é acelerada, muitas vezes de forma incontrolável, o que explica a cura mais rápida dos tratamentos com menor pH.

Embora tempos de gel reduzidos possam sugerir ganho de produtividade, Irman et al. (2022) advertem que valores inferiores a 60 segundos aumentam o risco de pré-cura fenômeno no qual o adesivo polimeriza antes da aplicação da pressão total na prensa quente, impedindo a formação de ganchos mecânicos e ligações químicas efetivas com a estrutura da madeira. Em contraste, o tratamento T1, com pH próximo à neutralidade (4,93) e maior tempo de gel, demonstrou comportamento mais estável e adequado ao processamento industrial.

3.5 Propriedade de mecânicas dos compensados

Os valores médios dos testes mecânicos de resistência ao cisalhamento nos painéis compensados estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados do teste de resistência ao cisalhamento à seco

Tratamentos	Strength (Mpa)	t(Dunnett)	p(Dunnett)
T1 100% F	5.59 ± 1.102^a	Controle	Controle
T2 50%F 50%A	5.86 ± 1.036^a	0.83	0.68 ^{ns}
T3 80%F 20%A	6.14 ± 0.703^a	1.43	0.32 ^{ns}
T4 90%F 10%A	7.75 ± 0.958^b	5.72	< 0.001 [*]

T1(Controle): Taninos com 100% de formaldeído; T2: taninos com 50% de formaldeído e 50% de ácido cítrico; T3: taninos com 80% de formaldeído e 20% de ácido cítrico; T4: taninos com 90% de formaldeído e 10% de ácido cítrico.

A Tabela 3 apresenta os resultados do ensaio de resistência ao cisalhamento a seco

dos painéis laminados produzidos com diferentes formulações adesivas à base de taninos, formaldeído e ácido cítrico. O tratamento T4 apresentou média significativamente superior ao controle (T1) com $t = 5.72$; $p < 0.001$, enquanto T2 apresentou valores de $t = 0.83$; $p = 0.68$ e T3 com $t = 1.43$; $p = 0.32$. O valor crítico de Dunnett foi $t = 2.39$.

Observa-se que os tratamentos T1, T2 e T3 não apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre si, conforme indicado pela mesma letra estatística, com valores médios de resistência variando entre 5.59 e 6.14 MPa.

O tratamento T4, contendo 90% de formaldeído e 10% de ácido cítrico, apresentou o maior valor médio de resistência ao cisalhamento de 7.75 MPa, diferindo estatisticamente dos demais tratamentos. O teste de Dunnett confirmou essa diferença significativa em relação ao tratamento de referência (T1), com valor de $p < 0.001$.

O melhor desempenho observado para o tratamento T4 pode estar associado ao equilíbrio entre teor de formaldeído como sugere (Hoong et al., 2011), responsável por promover maior reticulação da rede polimérica do adesivo, e a presença do ácido cítrico em menor proporção. A adição de ácido cítrico promove a redução do pH do sistema do adesivo, devido ao seu caráter ácido, criando um meio levemente ácido, que favorece a formação de ligações cruzadas. Nesse contexto o ácido cítrico pode atuar como agente auxiliar na formação de rede polimérica, contribuindo para o aumento da eficiência de reticulação sem comprometer excessivamente a estabilidade da linha de colagem em condições secas (Solt et al., 2019). O desempenho superior do tratamento T4 (90% formaldeído + 10% ácido cítrico) em relação aos tratamentos T1 (100% formaldeído), T2 (50%F/50%A) e T3 (80%F/20%A) pode ser explicado pela interação entre disponibilidade de agente reticulante principal, acidez do sistema e densidade de ligações cruzadas formadas durante a cura.

O T1, formulado exclusivamente com formaldeído como agente reticulante, apresentou resistência média de 5.59 MPa. O pH mais elevado de 7.5 favorece maior estabilidade do sistema, porém reduz a taxa de formação da rede tridimensional durante o ciclo de prensagem, podendo resultar em menor densidade de reticulação quando comparado a sistemas levemente ácidos.

No T2, a substituição de 50% do formaldeído pode ter comprometido substancialmente a densidade da rede polimérica, resultando em resistência mecânica estatisticamente equivalente ao T1. No T3, apesar da maior proporção de formaldeído (80%), o aumento da fração de ácido cítrico (20%) pode ter intensificado a acidez do meio, acelerando excessivamente a cinética de cura e favorecendo a formação de uma rede menos

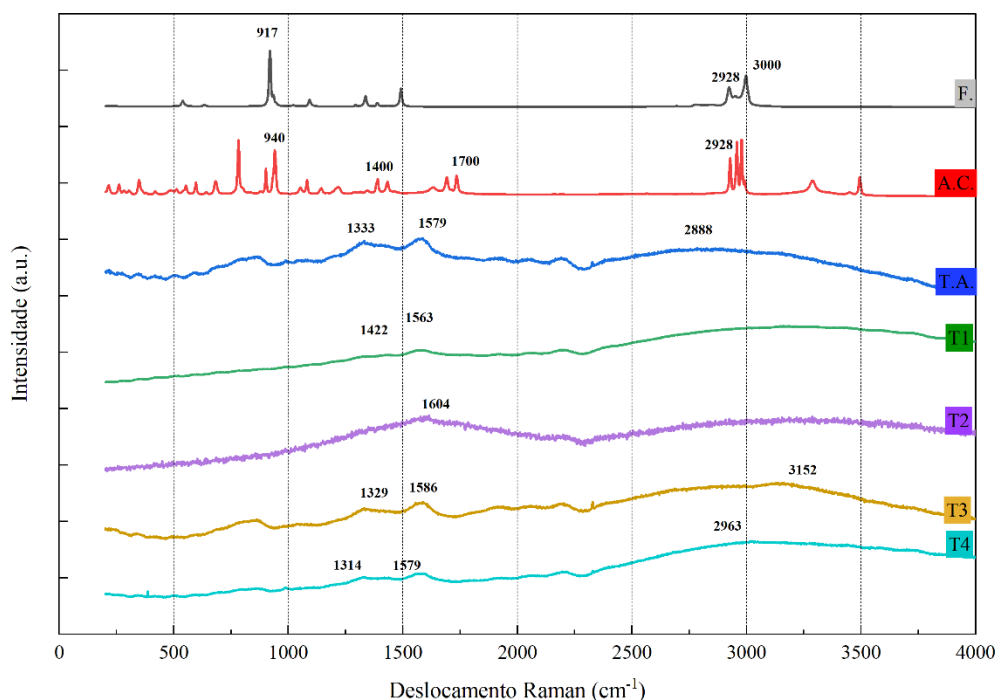
homogênea, possivelmente com regiões de pré-condensação antes da consolidação completa da linha de cola.

Por outro lado, os tratamentos com maiores proporções de ácido cítrico (T2 e T3) não apresentaram ganhos significativos de resistência ao cisalhamento em relação ao adesivo contendo apenas formaldeído (T1), indicando que o aumento do teor desse componente não contribuiu para a melhoria do desempenho mecânico em condições secas. O estudo de (Syaqqira et al., 2025) corrobora este resultado quando sugere que o excesso de ácido cítrico pode levar a estruturas excessivamente rígidas ou reações incompletas, o que pode comprometer a integridade e flexibilidade da matriz adesiva. De modo geral, os resultados indicam que a incorporação de pequenas proporções de ácido cítrico ao sistema adesivo à base de taninos e formaldeído pode favorecer a formação de uma rede polimérica mais eficiente, em função da acidificação do meio. Esse comportamento associado à manutenção de elevados teores de formaldeído, como no tratamento T4, pode estar relacionado ao desempenho observado.

3.6 Avaliação da formação da colagem por RAMAN

Os resultados obtidos para a análise de espectros Ramam dos adesivos produzidos são apresentados na Figura 2.

Figura 2. Espectros Raman dos adesivos



F.: Formaldeído; A.C.: Ácido Cítrico; TA.: Taninos; T1: Taninos com 100% de formaldeído; T2: taninos com 50% de formaldeído e 50% de ácido cítrico; T3: taninos com 80% de formaldeído e 20% de ácido cítrico; T4: taninos com 90% de formaldeído e 10% de ácido cítrico.

A Figura 2 apresenta os espectros Raman dos adesivos à base de taninos, formaldeído e ácido cítrico em diferentes concentrações, bem como dos componentes isolados, permitindo avaliar as possíveis alterações estruturais promovidas pelas diferentes formulações. O espectro do formaldeído (F.) apresenta bandas características na região de aproximadamente 917 cm^{-1} , associadas a vibrações C-O, e entre 2928 e 3000 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de estiramento C-H (Gaca-zaj et al., 2018).

O espectro do ácido cítrico puro (A.C.) apresenta bandas bem definidas, características de sua estrutura molecular. A banda observada em aproximadamente 2928 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento dos grupos alifáticos C-H (CH_2). Na região entre 1400 e 1600 cm^{-1} , destacam-se bandas associadas às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico dos grupos carboxilato (COO^-), indicando a presença de funções carboxílicas. Adicionalmente, bandas na faixa de 1200 – 1350 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de C-OH e C-C, refletindo a contribuição dos grupos hidroxila e da cadeia carbônica da molécula.

Os taninos (TA.) apresenta bandas típicas em torno de 1333 e 1579 cm^{-1} , relacionadas às vibrações do anel aromático e aos estiramentos C=C característicos de estruturas fenólicas

(Reyer et al., 2016), essas bandas também são observadas nos espectros dos tratamentos T1 a T4, confirmando a incorporação dos taninos na matriz adesiva.

No tratamento T1 (100% formaldeído), observa-se a presença de bandas em aproximadamente 1422 e 1563 cm^{-1} , associadas à reticulação promovida pelas reações entre os grupos fenólicos dos taninos e o formaldeído, indicando a formação de uma rede polimérica relativamente rígida (Bicchieri et al., 2018).

Os tratamentos contendo ácido cítrico (T2, T3 e T4) apresentam alterações na intensidade e no deslocamento das bandas na região entre 1300 e 1600 cm^{-1} , bem como o aparecimento de bandas na região entre 2900 e 3200 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos O-H e C-H. Essas modificações sugerem a participação do ácido cítrico na estrutura do adesivo, possivelmente por meio da formação de ligações éster e interações por ligações de hidrogênio com o taninos (Sinh et al., 2025).

Destaca-se o tratamento T4, que apresenta bandas em torno de 1314 e 1579 cm^{-1} , além de uma banda menos intensa na região de 2963 cm^{-1} , indicando um sistema mais reticulado e estruturalmente estável quando comparado aos tratamentos com maior teor de ácido cítrico.

Por outro lado, o aumento do teor de ácido cítrico nos tratamentos T2 e T3 resulta em espectros com bandas mais largas e intensas na região associada a grupos hidroxila, indicando maior caráter hidrofílico do sistema adesivo. Tal característica pode contribuir para a redução da estabilidade da linha de colagem em ambientes úmidos, corroborando o desprendimento das lâminas observado após a imersão em água por 24 horas.

4 CONCLUSÃO

Os taninos extraídos das cascas de *Stryphnodendron adstringens* demonstraram potencial para aplicação na formulação de adesivos para madeira, evidenciando reatividade química compatível com sistemas fenólicos convencionais. As interações entre tanino, formaldeído e ácido cítrico indicam a formação de um sistema híbrido, no qual o formaldeído é o principal responsável pela formação da rede polimérica, por meio de pontes metilênicas que conferem rigidez à linha de colagem.

Embora o ácido cítrico tenha sido incorporado como potencial agente reticulante, não foi possível confirmar a formação de ligações éster nas condições avaliadas, mesmo com a análise por espectroscopia Raman. Dessa forma, sua atuação pode estar associada predominantemente a efeitos físicos e modificações do meio reacional, influenciando propriedades como viscosidade e comportamento do sistema adesivo.

O tratamento T4, apesar de apresentar bom desempenho mecânico a seco, evidenciou comportamento instável, caracterizado por elevado desvio padrão no teor de sólidos, aumento significativo da viscosidade e redução acentuada do tempo de gel. Esses fatores indicam elevada reatividade e menor controle do sistema, o que pode comprometer sua aplicabilidade prática.

Por outro lado, formulações com maiores teores de ácido cítrico apresentaram redução no desempenho em condições úmidas, possivelmente associada ao aumento do caráter hidrofílico do sistema, devido à presença de grupos funcionais não reagidos, favorecendo a absorção de água e o enfraquecimento da linha de colagem.

Dessa forma, a substituição parcial do formaldeído por ácido cítrico mostrou-se viável apenas dentro de uma faixa limitada, sendo necessário um equilíbrio entre os componentes para garantir desempenho adequado. Os resultados indicam que, nas condições estudadas, o ácido cítrico não substituiu completamente o papel do formaldeído na formação da rede adesiva, reforçando a necessidade do uso de sistemas híbridos e de estudos adicionais para otimização da formulação.

REFERÊNCIAS

- ABDUL MUHAJMIN, S. S.; SAHARUDIN, N. I.; NONGMAN, A. F.; SAARI, N. **Characterization of bamboo particleboard bonded with *Nelumbo nucifera* seed starch- citric acid-based adhesive**. International Journal of Adhesion and Adhesives, 138, 103937. 2025. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2025.103937.
- AVERINA, E.; KONNERTH, J.; VAN HERWIJNEN, H. W. G. **Protein-based glyoxal-polyethyleneimine-crosslinked adhesives for wood bonding**. Journal of Adhesion, 99(3), 363–378. 2023. DOI: 10.1080/00218464.2021.2020111.
- BICCHIERI, M.; SODO, A.; RABIN, I.; KOHL, A.; PIANTANIDA, G. **New results in Dead Sea Scrolls non-destructive characterisation. Evidence of different parchment manufacture in the fragments from Reed collection**. Journal of Cultural Heritage, 32, 22–29. 2018. DOI: 10.1016/j.culher.2018.01.014.
- DA SILVA ARAUJO, E.; LORENÇO, M. S.; ZIDANES, U. L.; SOUSA, T. B.; DA SILVA MOTA, G.; DE NAZARÉ DE OLIVEIRA REIS, V.; GOMES DA SILVA, M.; MORI, F. A. **Quantification of the bark *Myrcia eximia* DC tannins from the Amazon rainforest and its application in the formulation of natural adhesives for wood**. Journal of Cleaner Production, 280, 124324. 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124324.
- DE SOUZA RIBEIRO, M. M.; DOS SANTOS, L. C.; DE NOVAIS, N. S.; VIGANÓ, J.; VEGGI, P. C. **An evaluative review on *Stryphnodendron adstringens* extract composition: Current and future perspectives on extraction and application**. Industrial Crops and Products, 115325. 2022a. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115325.
- DE SOUZA RIBEIRO, M. M.; DOS SANTOS, L. C.; DE NOVAIS, N. S.; VIGANÓ, J.; VEGGI, P. C. **An evaluative review on *Stryphnodendron adstringens* extract composition: Current and future perspectives on extraction and application**. Industrial Crops and Products, 115325. 2022b. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115325.

GACA-ZAJĄC, K. Z.; SMITH, B. R.; NORDON, A.; FLETCHER, A. J.; JOHNSTON, K.; SEFCIK, J. **Investigation of IR and Raman spectra of species present in formaldehyde- water-methanol systems.** *Vibrational Spectroscopy*, 97, 44–54. 2018. DOI: 10.1016/j.vibspec.2018.05.001.

HERNÁNDEZ-RAMOS, F.; ESTEVES, B.; CARVALHO, L.; LABIDI, J.; ERDOCIA, X. **Synthesis, characterisation, and thermal degradation kinetics of lignin-based polyurethane wood adhesives.** *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 136, 103889. 2025. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2024.103889.

HOONG, Y. B.; PARIDAH, M. T.; LOH, Y. F.; JALALUDDIN, H.; CHUAH, L. A. **A new source of natural adhesive: Acacia mangium bark extracts co-polymerized with phenol-formaldehyde (PF) for bonding Mempisang (Annonaceae spp.) veneers.** *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 31(3), 164–167. 2011. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2010.12.002.

IRMAN, N.; ABD LATIF, N. H.; BROSSE, N.; GAMBIER, F.; SYAMANI, F. A.; HUSSIN, M. H. **Preparation and characterization of formaldehyde-free wood adhesive from**

mangrove bark tannin. International Journal of Adhesion and Adhesives, 114, 103094. 2022. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2022.103094.

LI, J.; LEI, H.; XI, X.; LI, C.; HOU, D.; SONG, J.; DU, G. **A sustainable tannin-citric acid wood adhesive with favorable bonding properties and water resistance.** Industrial Crops and Products, 201, 116933. 2023. DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.116933.

LI, K.; GENG, X.; SIMONSEN, J.; KARCHESY, J. **Novel wood adhesives from condensed tannins and polyethylenimine.** International Journal of Adhesion and Adhesives, 24(4), 327–333. 2004. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2003.11.004.

LIU, Y. et al. **Mechanism of synergistic astringency enhancement by organic acids in model wine: Insights from organic acid-phenols-protein triadic interaction.** Food Chemistry, 506, 148103. 2026. DOI: 10.1016/j.foodchem.2026.148103.

NEVES, P. H. L.; MAFFIOLETTI, F. D.; STRAGLIOTTO, M. C.; MOREIRA, L. S.; RODRIGUES, R. A.; MOREIRA, T. A. S.; ANDRADE, F. W. C.; MACEDO, A. N.; MOUTINHO, V. H. P. **Performance of amazonian species in the production of glued laminated timber.** International Journal of Adhesion and Adhesives, 142, 104100. 2025. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2025.104100.

OKTAY, S.; PIZZI, A. **Red pine tannin extraction and green wood adhesive preparation.** International Journal of Adhesion and Adhesives, 142, 104131. 2025. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2025.104131.

PENG, J. et al. **Eco-friendly and novel tannin-based wood adhesive enhanced with cellulose nanofibrils grafted by hyperbranched polyamides.** Industrial Crops and Products, 222, 119576. 2024. DOI: 10.1016/j.indcrop.2024.119576.

REYER, A.; TONDI, G.; BERGER, R. J. F.; PETUTSCHNIGG, A.; MUSSO, M. **Raman spectroscopic investigation of tannin-furanic rigid foams.** Vibrational Spectroscopy, 84, 58–66. 2016. DOI: 10.1016/j.vibspec.2016.03.005.

SAMSON, D. O. et al. **Performance of natural product-based materials as adhesives in the fabrication of mangrove wood composites.** Heliyon, 9(1), e13032. 2023. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e13032.

SINGH, P. et al. **Recent development on neem (azadirachta indica) biomass absorbent: Surface modifications and its applications in water remediation.** Chemical Physics Impact, 9, 100773. 2024. DOI: 10.1016/j.chphi.2024.100773.

SOLT, P.; KONNERTH, J.; GINDL-ALTMUTTER, W.; KANTNER, W.; MOSER, J.; MITTER, R.; VAN HERWIJNEN, H. W. G. **Technological performance of formaldehyde- free adhesive alternatives for particleboard industry.** International Journal of Adhesion and Adhesives, 94, 99–131. 2019a. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2019.04.007.

SOLT, P.; KONNERTH, J.; GINDL-ALTMUTTER, W.; KANTNER, W.; MOSER, J.; MITTER, R.; VAN HERWIJNEN, H. W. G. **Technological performance of formaldehyde- free adhesive alternatives for particleboard industry.** International Journal of Adhesion and Adhesives, 94, 99–131. 2019b. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2019.04.007.

VEGA VILLARRUEL, D.; LIRA ZIDANES, U.; LORENÇO, M. S.; UGUCIONI, J. C.; MORI, F. A. **Bio-based phenolic foams from *Anadenanthera peregrina* tannins: Synthesis, structure and performance.** International Journal of Biological Macromolecules, 321, 146215. 2025. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2025.146215.

VO, T. S. et al. **Role of citric acid in ultrasonically assisted hydroxyapatite@Fe₃O₄ functional nanohybrid formation: A detailed characterization study.** Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 10(4), 101019. 2025. DOI: 10.1016/j.jsamd.2025.101019.

WEI, Y.; LI, C. **Demethylated lignin-Fe³⁺ chelation synergistically constructs a triple-network wood adhesive with soybean protein.** International Journal of Biological Macromolecules, 337, 149601. 2026a. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2025.149601.

WEI, Y.; LI, C. **Enzymatic pretreatment synergistic covalent-ionic-hydrogen bonding triple network construction of water- and mold-resistant soy protein adhesives.** International Journal of Adhesion and Adhesives, 146, 104245. 2026b. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2025.104245.

ZHOU, Y.; XU, D.; LI, C.; PIZZI, A.; DU, G.; LEI, H. **Self-neutralizing tannin-citric acid wood adhesives.** International Journal of Biological Macromolecules, 310, 143419. 2025. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2025.143419.

ZIDANES, U. L.; DAS CHAGAS, C. M.; LORENÇO, M. S.; DA SILVA ARAUJO, E.; DIAS, M. C.; SETTER, C.; BRAZ, R. L.; MORI, F. A. **Utilization of rice production residues as a reinforcing agent in bioadhesives based on polyphenols extracted from the bark of trees from the Brazilian Cerrado biome.** International Journal of Biological Macromolecules, 254, 127813. 2024. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.127813.