



MICHELE LOPES MEDINA

**QUALIDADE DE PAINÉIS COMPENSADOS PRODUZIDOS
COM ADESIVOS TÂNICOS DE *Anadenanthera peregrina*,
EXTRAÍDOS EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE
BISSULFITO DE SÓDIO**

**LAVRAS-MG
2023**

MICHELE LOPES MEDINA

**QUALIDADE DE PAINÉIS COMPENSADOS PRODUZIDOS COM ADESIVOS
TÂNICOS DE *Anadenanthera peregrina*, EXTRAÍDOS EM DIFERENTES
CONCENTRAÇÕES DE BISSULFITO DE SÓDIO**

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

Prof. Dr. José Benedito Guimarães Júnior

Orientador

Prof^a. Dr^a. Caroline Junqueira Sartori

Coorientadora

Prof. Dr. Fábio Akira Mori

Coorientador

Prof^a. Dr^a. Thaís Brito Sousa

Coorientadora

**LAVRAS-MG
2023**

Ficha catalográfica

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

Medina, Michele Lopes.

Qualidade dos painéis compensados produzidos com adesivos tânicos de *Anadenanthera peregrina*, extraídos em diferentes concentrações de bissulfito de sódio / Michele Lopes Medina. - 2023.

67 p. : il.

Orientador(a): José Benedito Guimarães Junior.

Coorientador(a): Caroline Junqueira Sartori, Fábio Akira Mori, Thaís Brito Sousa.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2023.

Bibliografia.

1. Bioadesivos. 2. Sulfitação. 3. Taninos. I. Guimarães Junior, José Benedito. II. Sartori, Caroline Junqueira. III. Mori, Fábio

MICHELE LOPES MEDINA

**QUALIDADE DE PAINÉIS COMPENSADOS PRODUZIDOS COM ADESIVOS
TÂNICOS DE *Anadenanthera peregrina*, EXTRAÍDOS EM DIFERENTES
CONCENTRAÇÕES DE BISSULFITO DE SÓDIO**

**QUALITY OF PLYWOOD PANELS PRODUCED WITH TANIC ADHESIVES
FROM *Anadenanthera peregrina*, EXTRACTED IN DIFFERENT
CONCENTRATIONS OF SODIUM BISULFITE**

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

Aprovada em 14 de julho de 2023.
Dr. José Benedito Guimarães Junior UFLA
Dr^a. Flávia Maria Silva Brito USP
Dr^a. Tatiane Kelly Barbosa de Azevêdo UFRN

Prof. Dr. José Benedito Guimarães Junior
Orientador

Prof^a. Dr^a. Caroline Junqueira Sartori
Coorientadora

Prof. Dr. Fábio Akira Mori
Coorientador

Prof^a. Dr^a. Thaís Brito Sousa
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2023**

A Deus, por sempre ter me dado força e sabedoria.

A minha mãe, por sempre me apoiar e me amar.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, por ter me permitido chegar até aqui! Encerrando mais este ciclo, lembro-me de todo meu trajeto acadêmico e não consigo deixar de acreditar que Ele sempre esteve presente, cuidando de tudo.

Agradeço à minha família, em especial, minha mãezinha, que sempre foi meu porto-seguro e o motivo de não eu não desanimar.

Aos meus amigos do Instituto Federal de Minas Gerais- São João Evangelista (IFMG-SJE), que vieram partilhar essa experiência da Pós-graduação comigo e que fizeram essa etapa mais leve e feliz.

As minhas colegas de casa, em especial, Laís, que hoje considero mais que uma simples colega, mas uma amiga para a vida toda.

À Grazielle, que contribuiu muito nesse processo, me ajudando em todo meu experimento.

Aos meus professores, que sempre me ensinaram com maestria.

Ao coordenador do programa, Paulo Hein, que sempre tratou a todos com humildade e humanidade.

Ao meu orientador, José Benedito, por toda paciência e conhecimento repassado.

À minha coorientadora, Carol, que me incentivou e me deu todo suporte necessário, para que pudesse vir para Lavras. Obrigada por sua amizade e paciência de sempre.

Aos meus coorientadores, Thaís Brito e Fábio Akira, por todo conhecimento repassado, toda paciência e suporte.

À Universidade Federal de Lavras e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, por toda a estrutura e oportunidade de realização deste trabalho.

À CAPES, pela bolsa concedida.

Enfim, a todos àqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho e para o tão sonhado título de mestre.

MUITO OBRIGADA!

RESUMO

Para aumentar o rendimento da extração e melhorar as propriedades dos adesivos tânicos na colagem de painéis compensados, podem ser aplicadas diferentes concentrações de sais e a este processo, dá-se o nome de sulfitação. O presente trabalho teve o objetivo de avaliar a qualidade de painéis compensados produzidos com adesivos tânicos de cascas de *Anadenanthera peregrina* (angico vermelho), extraídos nas concentrações de 0, 3, 5% de bissulfito sódio (NaHSO_3), com relação a massa seca da casca. Os extratos foram levados em banho-maria a uma temperatura de 70°C por 2 horas, depois foram filtrados em peneira de 200 mesh e em cadinho de porosidade número 2, a fim de reter particulados finos. Em seguida, foram colocados em refratário e levados à estufa com circulação forçada de ar a 40°C . Após este processo, o material obtido foi macerado em almofariz e pistilo para que fosse transformado em pó. Posteriormente, os adesivos foram produzidos com um teor de sólidos de 45% e 6% de paraformaldeído. Os adesivos foram testados em painéis compensados, produzidos em triplicata, com lâminas de $30 \times 30 \times 10 \text{cm}$. Foram realizadas análises dos taninos, dos adesivos e dos painéis. O rendimento gravimétrico dos taninos foi realizado para avaliar seu uso como adesivo. Foram feitas também, análises de FTIR e TGA dos taninos extraídos nas diferentes concentrações de NaHSO_3 . Os adesivos foram caracterizados quanto à viscosidade, tempo de gel, teor de sólidos e pH. Os painéis foram avaliados nos seguintes aspectos: umidade na base seca, densidade aparente, absorção total de água, módulo de ruptura e elasticidade à flexão estática (paralelo e perpendicular à grã da capa), ensaio de cisalhamento a seco na linha de cola e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os taninos extraídos de cascas de *Anadenanthera peregrina*, sob diferentes concentrações de NaHSO_3 , alcançaram elevados Índices de Stiasny e os adesivos produzidos, apresentaram boas propriedades físico-químicas, sendo que, a viscosidade dos adesivos reduziu à medida que aumentou a concentração de bissulfito. Porém, para as propriedades dos painéis compensados, os melhores resultados foram para os adesivos tânicos extraídos em 0 e 3% de NaHSO_3 , tornando-os assim, uma alternativa promissora à substituição dos adesivos comerciais.

Palavras-chave: Bioadesivos. Sulfitação. Taninos.

ABSTRACT

To increase the extraction yield and improve the properties of tannic adhesives in the bonding of plywood panels, different concentrations of salts can be applied and this process is called sulfitation. This study aimed to evaluate the quality of plywood panels produced with tannic adhesives from the bark of *Anadenanthera peregrina* (red angico), extracted at concentrations of 0, 3, 5% of sodium bisulfite (NaHSO_3), in relation to the dry mass of the shell. The extracts were taken in a water bath at a temperature of 70°C for 2 hours, then filtered through a 200 mesh sieve and into a number 2 porosity crucible, in order to retain fine particles. Then, they were placed in a refractory and taken to an oven with forced air circulation at 40°C . After this process, the material obtained was macerated in a mortar and pestle to turn it into powder. Subsequently, the adhesives were produced with a solids content of 45% and 6% paraformaldehyde. The adhesives were tested on plywood panels, produced in triplicate, with $30 \times 30 \times 10$ cm sheets. Analyzes of tannins, adhesives and panels were carried out. The gravimetric yield of tannins was performed to evaluate its use as an adhesive. FTIR and TGA analyzes of tannins extracted at different concentrations of NaHSO_3 were also performed. The adhesives were characterized in terms of viscosity, gel time, solids content and pH. The panels were evaluated in the following aspects: humidity on a dry basis, apparent density, total water absorption, modulus of rupture and elasticity to static bending (parallel and perpendicular to the grain of the layer), dry shear test in the glue line and microscopy scanning electronics (SEM). The tannins extracted from the bark of *Anadenanthera peregrina*, under different concentrations of NaHSO_3 , reached high Stiasny Indexes and the adhesives produced, presented good physical-chemical properties, and the viscosity of the adhesives reduced as the concentration of bisulfite increased. However, for the properties of plywood panels, the best results were for tannic adhesives extracted in 0 and 3% NaHSO_3 , thus making them a promising alternative to replace commercial adhesives.

Keywords: Natural: Adhesives. Sulfitation. Tannins.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Elos de conexão entre adesivo e dois substratos – madeira.....	17
Figura 2 – Estrutura unitária dos taninos condensados.....	23
Figura 3 – Sítios reativos dos taninos condensados. Sítio nucleofílico (verde), anel C heterocíclico (vermelho), grupos hidroxilas (azul).....	27
Figura 4 - Reação de sulfitação do tanino flavan-3-ol.....	28
Figura 5 - Espectro ATR-FTIR de taninos de <i>A. peregrina</i> extraídos em diferentes concentrações de NaHSO ₃	42
Figura 6 - Curvas TGA dos taninos de <i>A.peregrina</i> extraídos nas concentrações de 0, 3 e 5% de NaHSO ₃	45
Figura 7 - Curvas DTGA dos taninos de <i>A.peregrina</i> extraídos nas concentrações de 0, 3 e 5% de NaHSO ₃	45
Figura 8 - Gráfico do Módulo de Elasticidade dos Painéis Compensados.....	51
Figura 9 - Gráfico do Módulo de Ruptura dos Painéis Compensados.....	52
Figura 10 - Gráfico de Cisalhamento a Seco dos Painéis Compensados.....	54
Figura 11 - Imagens de MEV da superfície fraturada da madeira após teste de cisalhamento a seco, em que A= junta colada com adesivo tânico extraído em 0% de NaHSO ₃ ; B=Junta colada com adesivo tânico extraído em 3% de NaHSO ₃ ; C= Junta colada com adesivo tânico extraído em 5% de NaHSO ₃ e D= Junta colada com adesivo fenol-formaldeído.....	56
Figura 12 - Imagens de MEV onde as setas pretas indicam resíduos de cola nas juntas coladas com diferentes adesivos, em que A= junta colada com adesivo tânico extraído em 0% de NaHSO ₃ ; B=Junta colada com adesivo tânico extraído em 3% de NaHSO ₃ ; C= Junta colada com adesivo tânico extraído em 5% de NaHSO ₃ e D= Junta colada com adesivo tânico extraído em fenol-formaldeído.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentrações de NaHSO ₃ utilizadas para a extração de taninos da casca de <i>Anadenanthera peregrina</i>	33
Tabela 2 - Esquema de produção dos painéis compensados	36
Tabela 3 - Rendimento gravimétrico em taninos, extraídos a partir das cascas de angico vermelho (<i>Anadenanthera peregrina</i>)	38
Tabela 4 - Resumo das características do espectro FTIR dos taninos de <i>Anadenanthera peregrina</i>	42
Tabela 5 - Propriedades físico-químicas dos adesivos utilizados na produção dos compensados.....	45
Tabela 6 - Médias de umidade e densidade aparente dos painéis compensados.....	48
Tabela 7 - Médias de absorção em água dos painéis compensados.....	49

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1 <i>Anadenanthera peregrina</i>	14
2.2 Adesivos para madeira.....	15
2.4 Adesivos naturais	20
2.4.1 Taninos e Formas de Uso.....	20
2.4.2 Extração de Taninos Condensados.....	24
2.4.3 Taninos em formulação de adesivo.....	28
2.5 Painéis compensados de madeira.....	29
2.6 Painéis compensados colados com bioadesivos.....	30
3 METODOLOGIA	32
3.1 Coleta das cascas de <i>A. peregrina</i>	32
3.2 Rendimento gravimétrico em taninos	32
3.2.1 Extração dos taninos	32
3.2.2 Determinação do teor de sólidos e do rendimento em sólidos.....	33
3.2.3 Reação de <i>Stiasny</i> e quantificação de taninos condensados	34
3.2.4 Formulação do tanino em pó.....	34
3.3 Formulação dos adesivos	35
3.3.1 Propriedade dos adesivos	35
3.4 Obtenção das lâminas	35
3.4.1 Fabricação dos painéis compensados	36
3.4.2 Testes de resistência física e mecânica dos painéis compensados	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 Quantificação dos taninos das cascas de <i>A. peregrina</i>	38
4.1.1 Análise de FTIR dos taninos condensados extraídos de cascas de <i>A. peregrina</i>	40
4.1.2 Análise Termogravimétrica dos taninos condensados extraídos de cascas de <i>A. peregrina</i>	43
4.2 Propriedades físico-químicas dos adesivos tânicos e do fenol-formaldeído	45
4.3 Avaliação das propriedades físicas dos painéis compensados colados com diferentes adesivos.....	47
4.3.1 Umidade e densidade aparente dos painéis compensados.....	47
4.3.2 Absorção em água	49

4.4 Avaliação das propriedades mecânicas dos painéis compensados produzidos com diferentes adesivos.....	50
4.4.1 Ensaio de flexão estática	50
4.4.2 Ensaio de cisalhamento a seco na linha de cola	52
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	54
5 CONCLUSÃO.....	57
REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

A indústria de painéis de madeira, utiliza quase que exclusivamente, adesivos baseados principalmente, na reação do formaldeído com o fenol, ureia e melamina. Esses adesivos são produzidos sinteticamente a partir de recursos não renováveis, como petróleo e gás natural e, apesar de apresentarem alta eficiência na colagem, possuem efeito negativo na saúde humana e no meio ambiente (HEMMILA *et al.*, 2017; DAS *et al.*, 2020).

A necessidade de substituir os adesivos sintéticos por resinas ambientalmente aceitáveis, levou a uma intensa busca por adesivos derivados de materiais naturais e não tóxicos, pois a substituição a partir de recursos biológicos permite tanto uma redução no uso de derivados de petróleo, quanto menor emissão de formaldeído. Os taninos têm sido foco de interesse em diversas pesquisas dessa área, pois além de serem compostos naturais, são ricos em fenóis, o que é um indicativo do potencial de substituição aos adesivos sintéticos (PIZZI; MITTAL, 2010; SARIKA *et al.*, 2020).

Os taninos estão distribuídos dentro do reino vegetal, podendo ser encontrados em diversas partes das plantas, como folha, frutos, sementes e raízes. No entanto, atualmente para obtenção de taninos comerciais para aplicação industrial, são normalmente extraídos das cascas, devido ao maior rendimento (CHUPIN *et al.*, 2015; AZEVÊDO *et al.*, 2017).

Dentre as espécies produtoras de taninos no Brasil, encontra-se a *Anadenanthera peregrina*, popularmente conhecida como angico vermelho. Essa é uma árvore da família Fabaceae que apresenta crescimento relativamente rápido e madeira muito densa. Juntando isso ao fato da sua ampla distribuição no território brasileiro, especialmente no Cerrado, *A. peregrina* apresenta grande potencial para diversas aplicações. Deste modo, a extração de seus taninos a nível comercial é uma alternativa economicamente viável, pois agregando valor à sua casca, maiores retornos deste resíduo poderiam ser obtidos (LORENZI, 1998) (SARTORI *et al.*, 2014).

Do ponto de vista comercial, quase não são usados adesivos à base de taninos não modificados, pois para extração em larga escala eles podem apresentar aspectos indesejáveis, devido à variabilidade de sua estrutura e composição química, como baixo rendimento na extração ou adesivos com alta viscosidade. Deste modo, o processo de extração permanece como um dos principais desafios para sua valorização (SOUSA *et al.*, 2019).

A extração de taninos não é feita em um único protocolo, podendo também variar os procedimentos. Um dos métodos comumente usados é a sulfitação, onde adiciona-se água quente e um sal inorgânico, de forma que haja o enriquecimento sucessivo do extrato. Este

método altera as propriedades físicas e químicas dos extratos tânicos, proporcionando aumento no rendimento em taninos, além de reduzir a viscosidade dos adesivos (PIZZI *et al.*, 2017; (MARTÍNEZ *et al.*, 2019).

Com base no exposto, o presente trabalho teve o objetivo de avaliar qualidade de painéis compensados produzidos com adesivos tânicos de cascas de *Anadenanthera peregrina*, extraídos nas concentrações de 0, 3 e 5% de bissulfito sódio (NaHSO_3), em relação a massa seca da casca.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 *Anadenanthera peregrina*

Popularmente conhecida como angico-vermelho, a *Anadenanthera peregrina* é uma espécie florestal pertencente à família Fabaceae. Este gênero é endêmico da América Latina e do Caribe e de acordo com Altschul (1964), ele é composto por duas espécies: *Anadenanthera colubrina* e *Anadenanthera peregrina*. Dentro de cada espécie é possível encontrar duas variedades distintas, sendo que *A. peregrina* é composta por *A. peregrina* var. *peregrina* e *A. peregrina* var. *falcata* e *A. colubrina* inclui as variedades *A. colubrina* var. *colubrina* e *A. colubrina* var. *cebil*.

Nos herbários e nas atividades de campo é comum o equívoco entre ambas as espécies, pois seus padrões de crescimento, folhas, flores, frutos e caules são muito semelhantes. Para diferenciá-las é indicado fazer um exame de suas flores e botões, porque a identificação precisa é obtida somente por meio da observação das glândulas nas anteras de *A. colubrina*, onde encontram-se ausentes em *A. peregrina* (ALTSCHUL, 1964).

Anadenanthera peregrina apresenta grande dispersão pelo território brasileiro, estando presente nos domínios fitogeográficos da Amazônia, Caatinga, Cerrado e Mata Atlântica, ocorrendo naturalmente no Norte (Roraima, Pará, Amazonas e Acre), Nordeste (Paraíba e Bahia), Centro-Oeste (Mato Grosso, Goiás, Distrito Federal e Mato Grosso do Sul), Sudeste (Minas Gerais, São Paulo e Rio de Janeiro) e Sul (Paraná) (MORIM, 2015).

Essa é uma espécie colonizadora, sendo comum na vegetação secundária, principalmente na fase de capoeirão; contudo, ocorre também em formações primárias (DURIGAN *et al.*, 1997; CARVALHO, 2003) Possui hábito decíduo além de ser heliófila, sendo estas, característica dos estágios iniciais e médio de sucessão. Pode também ser encontrada no interior de florestas primárias densas, tanto em solos argilosos e férteis, como em afloramentos basálticos (LORENZI, 2002). Possui expressiva regeneração natural, podendo sobreviver em solos secos, úmidos, rasos, compactados, mal drenados e até mesmo encharcados. Seu crescimento é consideravelmente rápido, podendo alcançar, quando em excelentes condições, produtividades de até 25,55 m³ ha⁻¹. Ano⁻¹, com altura variando de 14 a 22 metros (CARVALHO, 2003).

A.peregrina possui uma madeira muito densa, equivalente a 1,08 g/cm³, com boa resistência mecânica, além de ser muito durável. Portanto, pode ser empregada para construção civil, confecção de móveis, bem como para lenha e carvão (LORENZI, 1998).

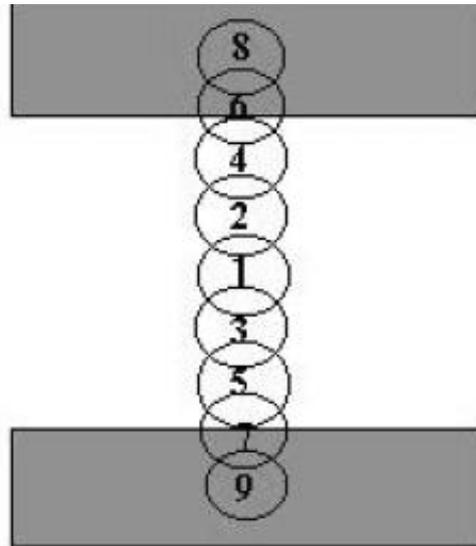
Seu tronco é geralmente tortuoso, com fuste que pode chegar no máximo a 8 metros de comprimento. Apresenta copa ampla, aberta e com folhagem esparsa. Sua casca, característica marcante desta espécie, é grossa, com espessura de até 40 mm, de coloração preta ou marrom escura, dura, profundamente gretada e fissurada (LORENZI, 2002), sendo um dos principais produtos não madeireiros advindos do Cerrado, pois é rica em compostos fenólicos, como por exemplo os taninos, composto natural que pode ser usado para diversas finalidades. Assim, sua utilização promove um maior aproveitamento dos resíduos dos processos madeireiros, além de proporcionar um maior valor agregado à esta espécie (AFONSO, 2008).

2.2 Adesivos para madeira

Os adesivos são substâncias aderentes capazes de manter unidos dois ou mais componentes de madeira em suas superfícies. Eles transferem e distribuem as cargas entre os componentes, aumentando assim a resistência e a rigidez dos novos produtos. No processo de colagem, além do adesivo, existem mais dois conceitos fundamentais a saber, que são, “adesão e aderente”. A adesão é um fenômeno físico e químico que fornece um mecanismo de interação entre superfícies sólidas. Já o aderente, ou substrato é o termo usado para sólidos unidos pelos adesivos (FRIHART, 2005; DE MENDONZA *et al.*, 2017).

Na colagem do substrato ocorrem interações entre duas peças com o adesivo, sendo que estes transferem e distribuem as cargas entre os componentes, aumentando assim, a resistência e a rigidez dos produtos derivados de madeira. Essa interação abrange vários princípios, podendo ser caracterizada por nove elos numa cadeia, à qual, cada elo é responsável por uma ação particular do adesivo, como é possível ver na Figura 1 (HUNT *et al.*, 2018).

Figura 1 – Elos de conexão entre adesivo e dois substratos – madeira.



Legenda: 1 – filme de adesivo; 2 e 3 – camada de ligação intra-adesivo; 4 e 5 – interface adesivo/aderente; 6 e 7 – subsuperfície do aderente; 8 e 9 – aderente ou substrato. Fonte: Marra, 1992.

A transferência de tensão de uma parte de madeira para outra depende da força dos elos em uma corrente imaginária, por meio da junta colada com adesivo. Como a madeira é um material poroso, os adesivos podem mover-se para os espaços vazios em sua superfície e então penetrar para que a colagem seja eficaz. A penetração do adesivo desempenha um papel importante no processo de adesão da madeira. O padrão para excelentes ligações é que a madeira se solte da junta adesiva e que a resistência da colagem seja igual à resistência da madeira maciça (FRIHART, 2005).

De acordo com Marra (1992), na formação da ligação entre substrato e adesivo, o adesivo realiza cinco processos importantes, sendo: fluidez; transferência; penetração; umedecimento; e mobilidade. Os movimentos do adesivo na formação da ligação irão variar em magnitude, conforme a disposição celular do substrato. Assim, para cada situação forma-se uma linha de cola diferente, podendo estas serem classificadas como, faminta, normal, não ancorada ou pré-endurecida, podendo influenciar no processo de colagem (IWAKIRI, 2005; HUNT *et al.*, 2018).

2.2.1 Propriedades dos adesivos

A colagem eficiente da madeira está relacionada a um conjunto de fatores, sendo as propriedades reológicas dos adesivos cruciais para o bom funcionamento do sistema durante e após sua aplicação nos compósitos de madeira. A viscosidade; teor de substâncias sólidas; pH

e tempo de formação de gel, são as características físicas e químicas que mais influenciam na colagem (MARRA, 1992).

A viscosidade exerce grande influência no umedecimento, fluxo e penetração do adesivo, sendo importante durante o processo de fabricação. Deste modo, ela deve ser mantida dentro dos padrões estabelecidos para cada tipo de cola e/ou painel, para que a colagem seja eficiente, pois é dependente de vários fatores, como tipo de adesivo; tipo e quantidade de solvente; idade da mistura adesiva, bem como temperatura (HUNT *et al.*, 2018).

As diferenças na viscosidade do adesivo resultam em diferentes interações com as características de utilização. Com relação à qualidade da colagem, cabe ressaltar que não são desejáveis valores extremos de viscosidade. Quando a viscosidade do adesivo é alta, a distribuição uniforme do adesivo sobre a madeira é difícil, ocorrendo insuficiente penetração na estrutura da madeira, prejudicando a umectação e podendo originar linha de cola espessa. Entretanto, adesivos com baixa viscosidade têm maior penetração e sua absorção pela madeira também é maior, sendo que em situações extremas pode resultar em linha de cola faminta ou de absorção excessiva pela madeira (IWAKIRI, 2005).

O tempo de trabalho está relacionado ao tempo de vida útil do adesivo, que se estende desde a sua preparação até a fase de gel, em que este atinge a sua máxima rigidez. Ele se relaciona à reatividade do adesivo, o que influencia no tempo de prensagem, sendo que, quanto mais longo o tempo de trabalho, maior será o tempo de prensagem, do mesmo modo, também não pode ser muito curto, pois isso dificulta a aplicação e o espalhamento do adesivo na madeira, em função da sua rápida polimerização, o que diminui a resistência da linha de cola. O aumento de temperatura neste processo, pode diminuir o tempo de trabalho e, por conseguinte, o tempo de cura dos adesivos (FRIHART, 2012; IWAKIRI, 2005).

O teor de sólidos é uma propriedade de grande importância para uma boa colagem da madeira, sendo definido como, a quantidade de sólidos presente no adesivo, sendo formado de substâncias sólidas e líquidas voláteis, compostas de solventes orgânicos. Seu processo de formação consiste primeiramente, na etapa de prensagem a quente, onde é formada a linha de cola, uma vez que a água e outros materiais voláteis evaporam, ocorrendo a “cura” do material (MARRA, 1992).

A temperatura afeta a taxa de transição do estado líquido para sólido, reduzindo assim, o tempo de prensagem do painel. Após a solidificação do adesivo, os sólidos adquirem propriedades diferentes e assumem um novo papel. Durante a colagem, ocorre a coesão. Ao fazer isso, eles se tornam mecanismos de união entre duas superfícies, adquirindo, então, resistência e durabilidade. A quantidade total de sólidos pode prejudicar a colagem, tanto pela

escassez de material sólido na linha de cola, quanto pelo excesso de materiais que podem causar deformações na peça colada (FRIHART, 2012; IWAKIRI, 2005).

O pH também é uma propriedade muito importante na colagem de madeira. Para tal propriedade é importante considerar tanto o pH do adesivo, quanto do substrato. O adesivo não deve ultrapassar a faixa de pH de 2,5 a 11, pois isso pode acarretar degradação das fibras da madeira, ou em uma formação excessiva de espuma na mistura, quando se encontra abaixo de 2,5. Deste modo, cada tipo de adesivo deve ser produzido com um pH específico e destinado a produzir uma determinada solubilidade, velocidade e grau de solidificação (IWAKIRI, 2005).

O incremento dos rendimentos de extração está relacionado com a alteração do pH. Os valores de pH alcalino são relatados para aumentar a porcentagem de extratos, devido à quebra parcial de anéis de pirano em flobafenos (compostos derivados de taninos). Pesquisas mostram que até mesmo a mudança do pH de valores neutros para ligeiramente alcalinos pode levar a maiores rendimentos de extração (MARTÍNEZ *et al.*, 2019).

Os adesivos podem ser classificados a partir de diferentes parâmetros como: origem dos componentes primários; temperatura de cura; resistência à umidade e composição química (HUNT *et al.*, 2018). Para a colagem de madeira, os adesivos podem ser classificados em: naturais e sintéticos.

Os adesivos naturais são divididos a partir de sua origem, seja animal ou vegetal, sendo obtidos principalmente a partir de taninos, celulose, caseína, albumina, gomas naturais e amidos. Por serem de origem natural não são prejudiciais ao meio ambiente, além de apresentarem baixo custo, comparado aos demais (ANTOV *et al.*, 2020).

2.3 Adesivos sintéticos

Os adesivos sintéticos são classificados em termofixos, termoplásticos e elastômeros. Os adesivos termoplásticos são adesivos resistentes somente a mudanças físicas, podendo ser modificados pela ação do calor ou solventes, sendo o poli acetato de vinila (PVAc) e “hot melt”, os mais usados para colagem de madeiras (PIZZI; MITTAL, 1994). Contudo, os termofixos, quando aquecidos, apresentam modificações químicas e físicas irreversíveis, que os tornam rígidos e insolúveis, por meio de reações de policondensação. Os principais adesivos termofixos usados na colagem de madeira são: ureia-formaldeído, fenol-formaldeído, melamina-formaldeído e resorcina-formaldeído. Juntos, estes adesivos correspondem a 90% de todos empregados em processos de colagem de madeira (FRIHART, 2005).

A ureia-formaldeído é caracterizada por uma mistura de reações entre a ureia e o formaldeído, sendo a reação entre estes dois compostos químicos denominada complexa. Possui

coloração branca ou bronzeada, com linha de união incolor, podendo ser encontrada tanto na forma de pó, quanto líquida. É um adesivo que pode ser usado para diversas finalidades, possuindo ampla aplicação na indústria madeireira, sendo que, em painéis de madeira, atualmente é o mais empregado, tendo em vista seu baixo custo em relação aos demais adesivos. Porém, a ureia-formaldeído é mais indicada para peças de madeira que são protegidas da umidade, deste modo é ideal para uso interno. Para melhorar a resistência à umidade, a ureia pode ser misturada à melamina ou outras resinas mais duráveis (PIZZI; MITTAL, 2015).

Os adesivos fenólicos são produtos da poli condensação da reação do fenol com formaldeído. Eles foram os primeiros polímeros sintéticos verdadeiros a serem desenvolvidos comercialmente e sua principal característica é a capacidade de fornecer resistência à água, intempéries e alta temperatura à linha de cola da junta colada, a um custo relativamente baixo. Deste modo, podem ser empregados na produção de compensados à prova d'água, painéis de fibras duras, painéis aglomerados estruturais e *Oriented Strand Board* (OSB) (IWAKIRI, 2005).

Os adesivos fenólicos são produzidos por meio de reações químicas de diversos fenóis com o formaldeído, podendo gerar adesivos do tipo “resol” ou “novolak”. Os do tipo novolak são obtidas por catálise ácida, com deficiência de formaldeído. Estes não possuem grupos metilol reativos em suas moléculas e, portanto, sem agentes de endurecimento, são incapazes de condensar com outras moléculas de novolak, sob aquecimento. Os resóis são obtidos como resultado de catálise alcalina e excesso de formaldeído. O aquecimento faz com que as moléculas reativas de resol se condensem para formar moléculas grandes, sem adição de um endurecedor. Os adesivos fenol-formaldeído apresentam coloração marrom avermelhado, sendo os novolaks de cor mais clara que os resols. Os resóis são amarelo-escuros, laranja-avermelhados ou acastanhados, mesmo quando feitos com matérias-primas puras. Eles apresentam teor de sólidos entre 48 e 51%, pH entre 11 a 13, viscosidade entre 300 a 600 cp, temperatura de cura entre 130°C a 150°C e podem ser armazenados por 4 a 5 meses em temperatura ambiente. Por serem resistentes à umidade, seu custo é considerado alto, quando comparado à uréia-formaldeído. Como alternativa para um adesivo resistente à umidade e de baixo custo, existe disponível no mercado o fenol-melamina-ureia-formaldeído (PIZZI, 2017).

A melamina-formaldeído é um adesivo de uso intermediário entre a ureia e o fenol, pois apresenta maior resistência à umidade que o primeiro e possui uma cura mais rápida em relação ao segundo. Por ser considerado de alto custo, este adesivo pode ser usado como fortificante em até 40% com a ureia-formaldeído. Apresenta coloração variando de branco a bronzeado e linha de ligação incolor (FRIHART, 2005).

A resorcina-formaldeído é um adesivo utilizado na produção de vigas laminadas, construções navais e aviação. Por ter uma alta resistência à umidade, apresenta um alto custo de mercado. Esta resina possui cura a frio, com a presença de um catalisador. Tem coloração marrom; teor de sólidos entre 53 e 55%; pH entre 6,9 a 7; viscosidade entre 500 a 800 cp e pode ser armazenada por até um ano em temperatura ambiente (IWAKIRI, 2005).

2.4 Adesivos naturais

O emprego de produtos de base biológica nos ramos industriais pode tornar a economia mais sustentável e diminuir a dependência por combustíveis fósseis. De acordo com a *European Biomass Industry Association* (2019), estes produtos são derivados de matérias-primas renováveis, como alguns grupos vegetais, deste modo, auxiliam na redução de CO₂ do planeta, além de serem atóxicos e apresentarem características inovadoras.

Pesquisas que buscam matérias-primas alternativas para a indústria de painéis de madeira são importantes, pois muitos dos materiais utilizados possuem algum fator limitante, como toxicidade, durabilidade ou alto custo. (HEMMILA *et al.*, 2017).

Muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas visando a descoberta de produtos naturais que tenham potencial de substituição dos compostos fósseis. Na Indústria madeireira grande parte destes estudos estão voltados para os adesivos naturais. Atualmente, utiliza-se como matéria-prima para essa classe de adesivos a lignina; amido; óleo de mamona; cardanol; soja e taninos (ANTOV *et al.*, 2020), podendo haver variação nos métodos de produção dos adesivos e métodos de extração da matéria-prima, como no caso dos taninos.

A busca e desenvolvimento de adesivos alternativos oriundos de fontes renováveis é uma necessidade, assim, pode-se destacar o potencial de utilização dos taninos como substitutos às resinas sintéticas, pois estes são compostos orgânicos, naturais, não tóxicos e biodegradáveis, que se precipitam com o formaldeído, formando, assim, um polímero de estrutura rígida. Esta classe de adesivo pode ser denominada tanino-formaldeído (TF) (PIZZI; MITTAL, 1994).

2.4.1 Taninos e Formas de Uso

Os taninos são polifenóis naturais, de alto peso molecular, variando de 500 a 20000 Daltons. Eles são considerados a quarta classe de componentes mais abundante no reino vegetal, depois da celulose, hemiceluloses e lignina, estando amplamente divididos dentro desse reino. Eles podem ser encontrados em coníferas, folhosas e até mesmo em algumas plantas marinhas, geralmente estando localizados em cascas, caules, folhas, sementes e frutos (PIZZI; MITTAL, 1994; CUONG *et al.*, 2019; LIAO *et al.*, 2019).

Os taninos são compostos do metabolismo secundário vegetal, sendo importantes nas interações entre a planta e seu ecossistema. Nas plantas, esses compostos têm a função de defesa e proteção, causando adstringência em muitos frutos e outros produtos vegetais, impedindo o ataque de herbívoros. O efeito adstringente ocorre devido a precipitação de glicoproteínas salivares, o que causa a perda do poder lubrificante (ANTOV *et al.*, 2020).

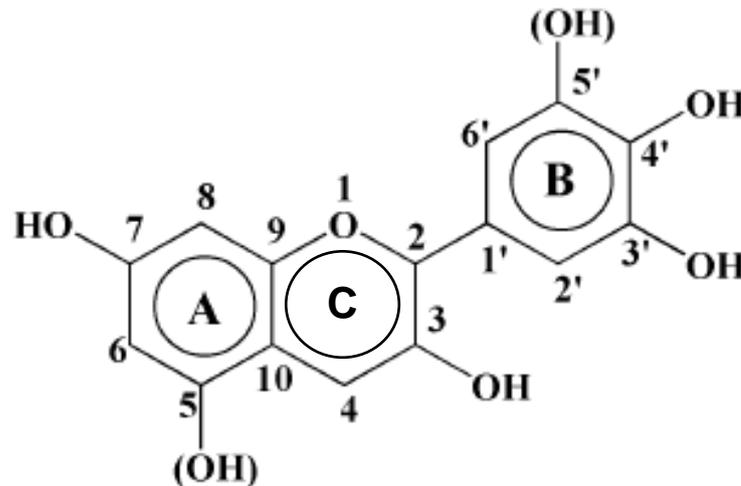
Os taninos são facilmente encontrados em locais de crescimento das árvores, ou seja, floema e xilema secundários, indicando desta forma, a influência exercida no crescimento desses tecidos. Em geral, a quantidade de tanino é maior na casca, em comparação com as outras partes de uma árvore, ou seja, folhas, madeiras e frutos. Em uma planta vascular, eles são produzidos por uma organela derivada do cloroplasto e localizada fisicamente nos vacúolos ou cera superficial das plantas. Esses locais de armazenamento mantêm os taninos ativos contra predadores de plantas, mas também impedem que alguns taninos afetem o metabolismo da planta enquanto o tecido vegetal estiver vivo (DAS *et al.*, 2020).

As principais características dos taninos estão relacionadas à sua natureza fenólica. Assim, estes compostos são muito reativos quimicamente, formando pontes de hidrogênio intra e intermoleculares. A ligação entre taninos e proteínas acontece, supostamente, por meio destas pontes entre os grupos fenólicos dos taninos e determinados sítios das proteínas, concedendo uma duradoura estabilidade a estas substâncias (MARTÍNEZ *et al.*, 2019).

De acordo com a composição estrutural, os taninos podem ser divididos em hidrolisáveis, condensados e complexos, onde o primeiro é caracterizado por baixa reatividade com o formaldeído, o que ocasiona um baixo rendimento na extração, não sendo interessantes para a indústria de adesivos. Os taninos complexos possuem alta massa molar, onde suas unidades de catequina se ligam aos galotaninos ou elagitaninos por meio de uma ligação CC. Estes taninos possuem estruturas químicas difíceis de serem identificadas, deste modo ainda necessitam de estudos para conhecer suas propriedades. Os taninos condensados não contêm resíduos de açúcar em sua estrutura e são mais resistentes à hidrólise que os demais. Eles correspondem a 90% da produção mundial, possuindo mais de 4000 mil compostos identificados, sendo os mais promissores dentro das classes destes compostos. Na indústria de adesivos para madeira eles são um dos principais focos de pesquisa, isso devido a sua capacidade de precipitar com o formaldeído, formando assim uma estrutura polimérica rígida (OKUDA; ITO, 2011; SANTIAGO *et al.*, 2018; DAS *et al.*, 2020).

Os taninos condensados são compostos de oligômeros ou polímeros de unidades flavonoides contendo dois anéis fenólicos (A e B) e um anel pirano (C), como é possível observar na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura unitária dos taninos condensados.



Fonte: Adaptado de Brosse; Pizzi (2017).

Os taninos condensados são oligômeros de polihidroxi-flavan-3-ol ligados principalmente por ligações CC entre os anéis A das unidades de flavanol e os anéis de pirano de outras unidades de flavanol. Eles são formados principalmente pela polimerização de flavonóides em diferentes formas de ligação, como C4-C8, C4-C6 e C2-O-C7. O anel B geralmente não participa de reações, então sua reatividade é atribuída principalmente pela estrutura do anel A. De acordo com a presença/ausência do sítio C5 do anel A, as unidades estruturais dos taninos condensados podem ser divididas resorcinol-A e floroglucinol-A. Assim, sua estrutura polifenólica se assemelha ao fenol-formaldeído, sugerindo possível substituição dos adesivos fenólicos por adesivos a base de taninos (PIZZI; MITTAL, 2017; SHIRMOHAMMADLI *et al.*, 2018)

O tanino é um biofenol com excelentes propriedades, podendo ser amplamente utilizado na indústria como matéria-prima verde e sustentável. Seus principais usos são devido a sua natureza fenólica; suas propriedades antioxidantes; e seu poder tanante. Sua habilidade de se complexar com proteínas tem grande significado, não só em relação à fisiologia das plantas, mas também para diversas indústrias, como a de curtimento de couro, alimentícia e farmacêutica. Atualmente, também vem sendo usado no tratamento de água e na fabricação de adesivos naturais para madeira. Assim, sua composição química permite seu uso em diversos

produtos como substituto de componentes não renováveis e de menor sustentabilidade em termos de produção (SHIRMOHAMMADLI *et al.*, 2018; ARAUJO *et al.*, 2021).

O curtimento é uma das fases mais importantes na transformação de peles em couro e, como o próprio nome sugere, é feito classicamente com taninos. O uso deste composto em artefatos de couro se dá desde a antiguidade e, ainda nos tempos atuais, é a maior utilização de taninos de origem vegetal (SHIRMOHAMMADLI *et al.*, 2018).

Na indústria alimentícia, os taninos estão presentes em bebidas de consumo humano, nas quais são responsáveis pelo sabor adstringente de vinhos, sucos, chás entre outras. Na medicina tradicional são empregados como remédios para o tratamento de diarreia, hipertensão arterial, reumatismo, hemorragias, feridas, queimaduras, problemas estomacais, problemas renais e processos inflamatórios em geral (BUENO *et al.*, 2016).

Os taninos possuem potencial para serem usados em substituição de compostos químicos no tratamento de água, pois atuam em sistemas de partículas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre estas partículas, sendo este processo responsável pela formação de flocos e consequente sedimentação. Produtos comerciais à base de taninos estão disponíveis no mercado e são usados para erradicar a matéria coloidal suspensa, como argila e matéria orgânica (SHIRMOHAMMADLI *et al.*, 2018; IBRAHIM; YASER, 2019). No Brasil a TANAC S.A, situada no Rio Grande do Sul, é uma empresa que extrai taninos de acácia negra para comercialização. Esta possui uma linha específica para tratamento de água, denominada de TANFLOC.

A utilização em formulações de adesivos já é a segunda aplicação industrial mais importante para os taninos vegetais, internacionalmente. O forte afastamento das resinas sintéticas à base de formaldeído tem favorecido o interesse pelo uso de taninos, pois eles apresentam propriedades semelhantes às das resinas comerciais, além de possuir a capacidade de se ligar com o formaldeído. Alguns estudos se concentraram no desenvolvimento de resinas totalmente livres de formaldeído, combinando taninos com outros materiais de base biológica, por exemplo, proteínas (JORGE *et al.*, 2001; PIZZI, 2019).

O caráter fenólico dos taninos os torna uma fonte potencial de produtos na indústria química, também, como substitutos às resinas fenólicas para diversas aplicações. Essa abundância na natureza e variedade de aplicações têm incentivado uma tendência crescente nas pesquisas relacionadas aos taninos nos últimos 20 anos (CHUPIN *et al.*, 2015).

Existem diversos estudos que buscam novas aplicações para os taninos, porém, muitos ainda caminham a passos lentos. Como exemplo destes estudos, pode-se citar: espumas para isolante térmico ou acústico; adesivos para caixas de papelão ondulado; adesivos para ligar o

teflon ao aço e ao alumínio; plásticos duros usados como matrizes para rebarbadoras abrasivas, discos e pastilhas de freio automotivo; resinas epóxi; e, tintas férricas. Muitas destas aplicações estão puramente em fase experimental e precisam ser colocadas em perspectiva com relação a possíveis avanços, desvantagens existentes e potencial futuro (PIZZI, 2019).

2.4.2 Extração de Taninos Condensados

Os taninos estão amplamente difundidos no mundo vegetal, podendo ser encontrados em diferentes partes das plantas, porém, para obtenção em larga escala, eles são normalmente extraídos das cascas, a fim de diminuir resíduos da indústria madeireira, bem como, aumentar o rendimento da extração. É possível extrair taninos de diferentes plantas, mas nem todas apresentam eficiência e alto rendimento de extração. Isso depende principalmente das espécies vegetais, bem como, do tipo de solvente utilizado ou dos aditivos adicionados ao solvente (SHIRMOHAMMADLI *et al.*, 2018; MARTÍNEZ *et al.*, 2019).

Considerando a diversidade de aplicações dos taninos, pesquisas relacionadas a este produto têm crescido cada vez mais. Entretanto, devido à sua natureza heterogênea, o processo de extração permanece como um dos principais desafios para sua valorização. Em v das variações qualitativas e quantitativas nas diferentes espécies e sabendo da complexidade dos compostos fenólicos, torna-se muito importante o estudo de solventes que apresentem eficiência na extração, a fim de encontrar propriedades satisfatórias para suas utilidades, aperfeiçoando sua produção, bem como reduzindo custos (DAS *et al.*, 2020).

O procedimento de extração dos taninos é relativamente simples, porém é importante que os métodos de extração sejam realizados com cuidado, controlando com precisão os parâmetros de operação, pois eles possuem alto risco de reagir com outros componentes, comprometendo assim, sua qualidade. A extração de taninos não é feita em um único protocolo, podendo também, variar os procedimentos, sendo que a qualidade varia de acordo com a metodologia realizada. Assim, as condições de extração devem ser otimizadas, tendo em vista a produção de taninos com propriedades adequadas à síntese de adesivos (MARTÍNEZ *et al.*, 2019; DAS *et al.*, 2020).

Em geral, os taninos são extraídos por água quente ou fria e podem ser usados diferentes tipos de solventes para aumentar a eficiência e o rendimento da extração. O tempo de duração da extração deve ser adequado, sendo que longa duração de extração produz maior quantidade de taninos. A estrutura celular da planta é destruída com o tempo nos solventes e o rendimento da extração de tanino é aumentado, no entanto, a qualidade pode diminuir com o tempo. A

relação solvente-sólido é outro fator importante que governa o processo de extração de taninos (HUSSAIN *et al.*, 2020).

A temperatura também influencia na extração, o que pode ter impacto no volume total de taninos. Porém, a temperatura irá variar de acordo com as matérias-primas, processo de extração, tempo e tamanho das partículas. O uso de temperaturas mais elevadas não favorece a maior retirada de material fenólico, mas sim, induz a uma modificação estrutural dos taninos, o que em parte pode prejudicar a performance do adesivo produzido (DAS *et al.*, 2020).

Existem dois métodos que possibilitam a extração dos taninos. O primeiro, determina o conteúdo de taninos no extrato, sendo usado para o curtimento de couro. O segundo, determina o conteúdo de material fenólico que reage com o formaldeído e este é de grande interesse na quantificação de taninos condensados em extratos vegetais para produção de adesivos (PIZZI; MITTAL, 1994).

O emprego dos extratos na produção de adesivo só é possível se houver uma reação dos mesmos com um produto ligante, como por exemplo o formaldeído, pois eles sozinhos não apresentam nenhuma capacidade de ligação. Os taninos possuem classes de fenóis altamente reativos com o formaldeído indicando seu grande uso na preparação ou modificação de resinas nas indústrias de painéis de madeira (MARTÍNEZ *et al.*, 2019).

O rendimento em sólidos identifica a porcentagem de sólidos extraídos das cascas da espécie, fornecendo uma previsão da quantidade de sólidos que se encontram disponíveis para a ocorrência da reação com o formaldeído, cuja, a quantificação dos taninos que reagem, é verificada pelo número de *Stiasny* e então uma proporção não tanina da amostra pode ser calculada (SARTORI *et al.*, 2014).

Para a aplicação de extratos vegetais como adesivo para painéis de madeira é importante avaliar o teor de componentes fenólicos reativos. Essa avaliação pode ser feita por meio reação de *Stiasny*, que é baseada na quantidade de substâncias total que reage com o formaldeído em meio ácido. Quanto maior esse índice, menor será a porcentagem de substâncias não tânicas presentes nos extratos. Devido ao processo de extração, o tanino extraído contém diferentes tipos de impurezas, incluindo minerais, estilbenos e açúcares. Deste modo, estes compostos são indesejáveis na produção de adesivos, pois eles podem formar uma linha de cola fraca, além de adesivos com alta viscosidade. Portanto, maiores índices de *Stiasny* resultam em linha de cola mais forte (CARNEIRO *et al.*, 2006; SARTORI *et al.*, 2014; SHIRMOHAMMADLI *et al.*, 2018).

A extração deve ser realizada em autoclave, utilizando material moído, à pressão atmosférica. Normalmente, adiciona água quente e um sal inorgânico, de forma que haja o

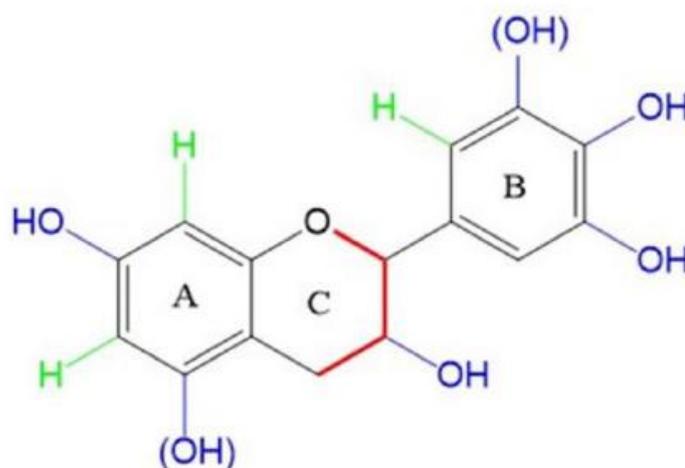
enriquecimento sucessivo do extrato. Os sais mais usados são o sulfito de sódio (Na_2SO_3), o carbonato de sódio (Na_2CO_3), o hidróxido de sódio (NaOH), dissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) e bissulfito de sódio (NaHSO_3) e, a este método é dado o nome de sulfitação, sendo um dos mais antigos e usuais processos de extração de taninos. Ele é especialmente indicado para a produção de extratos tânicos destinados à síntese de adesivos fenólicos (PIZZI, 1983; SHIRMOHAMMADLI *et al.*, 2018).

2.4.2.1 Sulfitação de taninos condensados

A sulfitação ou sulfonação é uma das mais antigas reações de modificação dos taninos, alterando as propriedades físicas e químicas dos extratos. A reação proporciona melhora da solubilidade em água dos taninos, o que ajuda reduzir a viscosidade (PIZZI, 1983; BROSSE; PIZZI, 2017).

A reatividade dos taninos depende da posição dos grupos hidroxila e para entender a reação de sulfitação dos taninos condensados é necessário compreender sua reatividade nas diferentes posições. Os taninos condensados possuem estrutura química complexa, pois contêm três sítios com diversas atividades (sítio nucleofílico anel C heterocíclico e grupos hidroxila), que podem ser observados na Figura 3.

Figura 3 – Sítios reativos dos taninos condensados. Sítio nucleofílico (verde), anel C heterocíclico (vermelho), grupos hidroxilas (azul).



Fonte: Adaptado de Brosse; Pizzi (2017).

Os anéis nucleofílicos são ativados devido à contribuição da densidade eletrônica do átomo de oxigênio para o anel. Assim, eles são muito reativos à substituição aromática

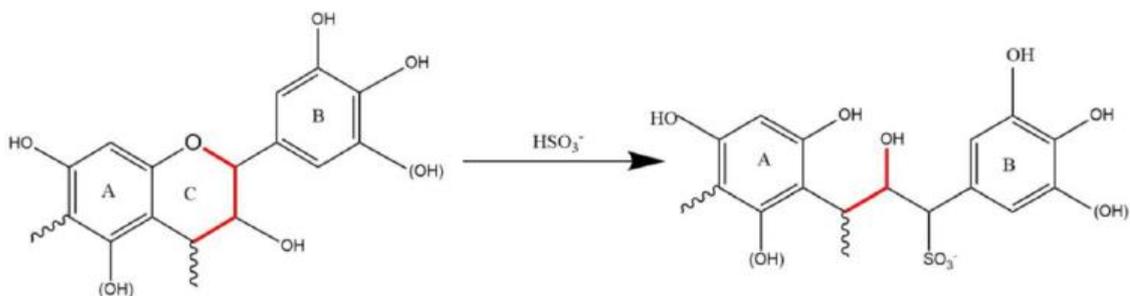
eletrofílica. O anel C heterocíclico pode ser aberto e alterar a estrutura química e as propriedades dos taninos, alcançando assim o objetivo da modificação. Os grupos hidroxila são grupos ativos, onde diferentes modificações podem obter derivados taninos com outras propriedades, como serem mais ativos ou com maior solubilidade em solventes (ARBENZ; AVEROUS, 2015).

A sulfitação causa a hidrólise da ligação éter benzílico e conseqüentemente abre o anel heterocíclico do flavonoide; por esta introdução de um grupo sulfônico na estrutura do flavonoide e a abertura do anel heterocíclico, consegue-se uma menor viscosidade das soluções de tanino (BROSSE; PIZZI, 2017).

Existem duas maneiras de obter taninos sulfitados. Uma delas é adicionar bissulfito de sódio (NaHSO_3) ou sulfito de sódio (Na_2SO_3) após a obtenção do extrato com os métodos tradicionais de água fervente. A outra é tratar diretamente o material vegetal homogeneizado com solução fervente de bissulfito ou sulfito. Este último geralmente tem rendimentos de extrato mais altos. Extratos com tratamento de grupos sulfito pode ser dissolvidos diretamente em água fria, enquanto os extratos obtidos pelo método tradicional de extração com água são solúveis apenas em água morna (VENTER et al., 2012; DUNKY, 2021).

De acordo com a Figura 4 é possível observar a reação de sulfitação, onde a abertura do anel C é decorrente da hidrólise sulfonada. Os grupos hidroxila fenólicos introduzidos são grupos polares e isso contribui para o aumento da solubilidade em água e diminuição da viscosidade do extrato (VENTER et al., 2012).

Figura 4 - Reação de sulfitação do tanino flavan-3-ol.



Fonte: Venter *et al.* (2012).

Embora a abertura do anel tenha vantagens em muitos aspectos, a introdução do grupo sulfito pode aumentar a sensibilidade dos adesivos à água, caso não sejam reticulados corretamente. Uma alternativa seria a substituição dos grupos sulfitos por grupos hidróxidos, por meio da reação de substituição nucleofílica bimolar em condições altamente alcalinas. Essa reação leva a uma maior atividade dos taninos devido à introdução dos grupos hidróxidos e do anel heterocíclico de abertura em cada unidade flavonoide (PIZZI, 1979).

2.4.3 Taninos em formulação de adesivo

A aplicação de taninos como adesivos para painéis à base de madeira depende principalmente do teor de polifenóis reativos e da reatividade desses componentes ao formaldeído. Os taninos possuem classes de fenóis altamente reativos com o formaldeído indicando seu grande uso na preparação ou modificação de resinas nas indústrias de painéis de madeira. O formaldeído utilizado atua como ligante entre os taninos, favorecendo os extratos a serem utilizados como adesivos naturais (DAS *et al.*, 2020).

Um aspecto importante para o uso de taninos na produção de adesivos é o seu teor de componentes polifenólicos reativos, ou seja, o teor de taninos condensáveis presentes. O grau de condensação dos taninos apresenta uma grande importância na fabricação de adesivos, pois ele influencia a viscosidade da solução com extratos e a ligação das moléculas de tanino. Quando utilizados em misturas adesivas, os taninos condensados necessitam de baixas quantidades de formaldeído para cura e podem formar linhas de cola altamente resistentes à ação das intempéries, pois são formados de estruturas poliméricas (PIZZI, 1983; SHIRMOHAMMADLI *et al.*, 2018).

Os adesivos à base de tanino vegetal podem apresentar características de ligação interna, viscosidade e tempo de formação de gel semelhantes a ureia-formaldeído e outros adesivos comercialmente conhecidos. A reação do tanino com o formaldeído se apresenta como fundamento para o seu emprego como adesivo, já que assim surgem policondensados de alto peso molecular, proporcionando uma colagem resistente à umidade (DAS *et al.*, 2020).

De acordo com Carneiro *et al.* (2009), no Brasil, a espécie mais utilizada para produção em larga escala de adesivos é a acácia-negra, onde existe duas empresas produtoras de taninos vegetais extraídos dessa espécie, que são: SETA S.A. e TANAC S.A. Outras espécies, como por exemplo o angico vermelho, ainda não são utilizadas comercialmente para esta finalidade, devido à dificuldade de manuseio, quando usados sozinhos e à baixa resistência à água dos painéis colados.

Os adesivos à base de taninos de angico-vermelho possuem alta viscosidade e vida útil de trabalho curta, acarretando problemas para aplicação industrial. Existem algumas alternativas que visam melhorar suas propriedades. A exemplo destas alternativas destaca-se a sulfitação, que é a extração aquosa de taninos na presença de sais. Com este método podem ser obtidos taninos mais solúveis em água e extratos com viscosidade mais baixa (CARNEIRO *et al.*, 2009; VIEIRA *et al.*, 2014).

Se referindo há aspectos comerciais, quase não são usados adesivos à base de taninos não modificados. Isso se dá pelo fato de as moléculas de tanino reagirem tão rapidamente com o formaldeído que seguindo de uma baixa condensação elas não se movimentam, deste modo, não são capazes de formar pontes de hidrogênio. Por meio da modificação química, os taninos são levados à reatividade e com isso há uma melhora nas propriedades dos painéis colados com o adesivo tanino-formaldeído (PIZZI, 1994).

2.5 Painéis compensados de madeira

Por meio das diversas particularidades da madeira e utilizando métodos e processos adequados, é possível gerar novos produtos, como por exemplo os painéis de madeira. Estes são estruturas de madeira reconstituída ou processada mecanicamente, aglutinados sob pressão e temperatura controlada, podendo também, ser colados com adesivos específicos. O uso de painéis em substituição à madeira maciça tem se tornado cada vez mais comum em diversas indústrias e surgiram, principalmente, para atender à necessidade gerada pela escassez e, conseqüentemente, o alto custo da madeira (MATTOS *et al.*, 2008).

Os painéis de madeira reconstituída podem ser classificados de acordo com seu uso, em: estruturais ou não estruturais, externo ou interno e pelo tipo de madeira e materiais utilizados. Os painéis de madeira reconstituída são fabricados com base no processamento químico da madeira e os de madeira processada mecanicamente, são formados por camadas de lâminas ou sarrafos de madeira maciça (HEMMILA *et al.*, 2017).

Dentro das classes de painéis de madeira está o painel compensado, podendo este ser produzido em uma grande variedade de tipos e qualidade. Eles podem ser utilizados em diversas áreas, como indústria moveleira, construção civil, naval e automotiva.

No Brasil, a fabricação de painéis compensado tem aproximadamente 95 anos. A madeira de araucária foi a primeira a ser utilizada como matéria-prima para produção destes painéis, porém, era proveniente de floresta nativa, o que acabou gerando impacto negativo ao meio ambiente. Hoje, portanto, em sua maioria, o país produz compensado de Pinus, proveniente de florestas plantadas nas Regiões Sul e Sudeste (ABIMCI, 2019). De acordo com

a Associação Brasileira da Indústria de Madeira Processada Mecanicamente - ABIMCI (2019), em 2018, a produção nacional de compensado de Pinus atingiu recorde histórico dos últimos dez anos, com total de 2,83 milhões de m³. Isso demonstra a resiliência da indústria, visto que em 2008 foi fortemente impactada pela crise econômica mundial.

O compensado de coníferas é um produto amplamente comercializado e utilizado no mercado global. Em 2018, sua produção mundial atingiu 92,6 milhões de m³. Neste mesmo ano, o comércio internacional totalizou 7,7 milhões de m³, equivalente à venda de US\$ 3,7 bilhões. Com base no ranking mundial, a China é o país que mais produz painéis compensados, correspondendo a 75% do total mundial, em segundo lugar, estão os Estados Unidos, com 9%, e em seguida, Japão com 3% e Brasil e Canadá com 2%, cada (ABIMCI, 2019).

2.6 Painéis compensados colados com bioadesivos

A colagem de madeira desempenha grande papel na indústria de produtos florestais, sendo um fator chave para a utilização eficiente dos recursos madeireiros. Os adesivos para madeira são utilizados, principalmente, na fabricação de móveis, produtos de madeira, engenharia e construção de estruturas residenciais e comerciais. Os painéis de madeira devem ter propriedades semelhantes às da madeira serrada, mas os processos de fabricação, incluindo corte, secagem e laminação em compensado, podem alterar drasticamente as propriedades físicas e químicas de sua superfície. Deste modo, é importante conhecer e estudar as propriedades necessárias para garantir uma boa umectação e penetração do adesivo. Os painéis devem apresentar alta resistência mecânica e tolerância à umidade (FRIHART, 2012; IWAKIRI, 2005).

O teste é necessário para garantir que os materiais unidos por adesivo se mantenham juntos em um determinado ambiente de serviço durante a vida útil da estrutura. Muitos métodos estão disponíveis para testar o desempenho da colagem. Geralmente, esses métodos de teste tentam prever como as juntas coladas podem funcionar em um modo de carregamento específico (cisalhamento, tração, fluência) em uma montagem, em condições específicas de temperatura e umidade por um período específico (FRIHART, 2012).

A indústria de painéis de madeira utiliza quase que exclusivamente, adesivos derivados do petróleo. Estes são baseados na reação do formaldeído com fenol, ureia e melamina. Os painéis produzidos com estes adesivos apresentam excelentes propriedades químicas e mecânicas, porém, existem dois fatores de alto peso que impulsionam a substituição dos adesivos sintéticos por adesivos naturais, sendo: emissões de formaldeído e sustentabilidade de matérias-primas e produtos finais (HEMMILA *et al.*, 2017).

Diferentes recursos de biomassa, como lignina, amido, proteínas e taninos, vêm sendo utilizados como matéria-prima renovável para produção de adesivos para madeira. Os adesivos de base biológica fornecem soluções sustentáveis em substituição aos adesivos sintéticos, além de apresentarem eficiência na colagem, no entanto, eles possuem algumas limitações que dificultam seu uso industrial. Portanto, pesquisas vêm sendo desenvolvidas, a fim de melhorar estes problemas (ANTOV *et al.*, 2020).

3 METODOLOGIA

3.1 Coleta das cascas de *A. peregrina*

A matéria prima utilizada neste trabalho para obtenção dos taninos, foram cascas de angico vermelho (*A. peregrina*). Estas, foram obtidas em um fragmento de mata nativa, localizado no Instituto Federal de Ciência e Tecnologia de Minas Gerais *Campus* São João Evangelista (IFMG-SJE). O local de coleta possui latitude igual a (18°32' 46"), Sul e altitude de (42°45' 35"), Oeste. O clima predominante nessa região segundo a classificação de Köppen (1918) é do tipo Cwa - Tropical Continental com chuvas de verão e inverno seco, com temperaturas máxima e mínima de 26,0 °C e 13,5 °C (médias anuais), respectivamente, e índice pluviométrico médio anual de 1.377 mm.

As cascas foram retiradas de 4 árvores adultas, com DAP variando entre 30 e 40 cm e altura de 16 a 20 m. A coleta foi realizada com auxílio de facão e as dimensões reduzidas para facilitar no transporte e manejo. Posteriormente, foram acondicionadas em sacos plásticos e conduzidas ao Laboratório de Tecnologia da Madeira do IFMG, onde ficaram armazenadas ao ar livre e protegidas do Sol para redução da umidade.

Após a coleta e redução de umidade, as cascas foram transportadas para Unidade Experimental de Painéis de Madeira (UEPAM), localizada na Universidade Federal de Lavras (UFLA). Estas, foram moídas para redução das dimensões, em moinho de facas tipo Willey, depois, peneiradas em um conjunto de peneiras com aberturas de 0,0002 m e 0,0008 m, sendo utilizado para extração o material retido na peneira de 0,0008m. Em seguida, foram armazenadas em recipientes completamente fechados, protegidos da luz e umidade do ar e determinada a umidade em base seca pelo método gravimétrico.

3.2 Rendimento gravimétrico em taninos

A extração dos taninos das cascas e obtenção do rendimento gravimétrico mediante reação destes com formaldeído será descrita a seguir.

3.2.1 Extração dos taninos

As extrações seguiram a metodologia proposta por Mori *et al.* (2003), com algumas modificações. Foi utilizado um béquer de 1500 mL de água destilada, onde foram adicionados o correspondente a 100 gramas de cascas secas, relação 1:15 (m/v). Os taninos foram extraídos em água sob adição de bissulfito de sódio (NaHSO₃) em diferentes concentrações, originando assim, 3 tratamentos, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Concentrações de NaHSO₃ utilizadas para a extração de taninos da casca de *Anadenathera peregrina*.

Tratamentos	Extrações*
T0	H ₂ O
T3	H ₂ O + 3% NaHSO ₃
T5	H ₂ O + 5% NaHSO ₃

* = A percentagem de NaHSO₃ será calculada com base na massa seca das cascas.

As extrações foram realizadas em triplicatas, e foram levadas em banho-maria a uma temperatura de 70°C por 2 horas. Após o período da extração os extratos foram filtrados em funil de pano e peneira de 200 mesh e posteriormente em cadinho de vidro de porosidade nº 2, com auxílio da bomba a vácuo, a fim de reter particulados finos. Após o processo de filtragem, o material foi levado à estufa com circulação forçada de ar a 40°C ± 3°C até a secagem dos taninos. Após secos, os taninos foram macerados com o auxílio de um almofariz e pistilo.

3.2.2 Determinação do teor de sólidos e do rendimento em sólidos

De cada extrato concentrado, foram retiradas duas alíquotas de cerca de 20 gramas, para a determinação de sólidos totais, as quais foram colocadas em placas de Petri previamente taradas. Posteriormente, as placas e amostras foram levadas à estufa com circulação de ar a 103 ± 2°C até a massa constante. Assim, a quantidade total de sólidos (em gramas) em 20 g de solução pôde ser obtida pela relação entre a massa úmida inicial e a massa final após a secagem em estufa, conforme a Equação 1.

$$TST (\%) = \left(\frac{Ms}{Mu} \right) \times 100$$

Em que:

TST (%) = teor de sólidos em porcentagem;

Ms = massa da amostra seca (g);

Mu = massa úmida da amostra (g).

O rendimento em sólidos foi obtido multiplicando o teor de sólidos (g) pela massa de cada extrato.

3.2.3 Reação de *Stiasny* e quantificação de taninos condensados

Para essa reação foi concentrado o filtrado de todas as extrações de taninos até 150 mL. Foi pesado 20 gramas de extrato concentrado em um balão de fundo chato e adicionado 10 mL de água deionizada, 4 mL de formaldeído (37% m/m) e 2 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado. Cada mistura foi fervida sob refluxo durante 30 minutos. Nessas condições, os taninos formam complexos insolúveis que podem ser separados por filtração simples e para isso foi usado um cadinho de porosidade número 1. O material retido foi seco em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ durante cerca de 24 horas e então o índice de *Stiasny* pôde ser calculado, conforme a Equação 2.

$$IS = \left(\frac{m2}{m1} \right) \times 100$$

Onde:

IS= índice de *Stiasny* em porcentagem;

m1 = Massa de sólidos em 20 g de extrato; e

m2 = Massa do precipitado de tanino-formaldeído.

Para se obter o rendimento gravimétrico em taninos (%), foi multiplicado o rendimento em sólidos pelo respectivo índice de *Stiasny* de cada extrato. O rendimento em componentes não tânicos foi obtido pela diferença entre o rendimento em sólidos e o rendimento em taninos.

3.2.4 Formulação do tanino em pó

Após o procedimento de extração e rendimento gravimétrico os taninos foram secos em estufa com circulação de ar a $40^\circ\text{C} \pm 3^\circ$, durante 24 horas. Depois de secos, foram macerados com almofariz e pistilo e então, os adesivos foram formulados.

3.2.4.1 Análise de espectrometria de absorção na região do infravermelho

Para determinar os espectros de absorção na região do infravermelho, foram usadas pastilhas de KBr. Na preparação das amostras em pastilhas de KBr, o tanino-formaldeído foi ralado em pequenas partículas e peneirado com granulometria de 50 mesh. Em seguida, as partículas foram prensadas na proporção de 1:100 (adesivo/KBr).

3.2.4.2 Análise termogravimétrica

Para a análise termogravimétrica foi utilizada uma termobalança, onde foram colocados 10 mg de cada amostra, com taxa de aquecimento de 10°C min. A temperatura variou de 25°C a 900°C com fluxo de 50mL/min de nitrogênio.

3.3 Formulação dos adesivos

Os adesivos à base de tanino foram sintetizados misturando-se os taninos em pó com água, em um agitador a 4000 rpm, com 45% de sólidos totais. Após 24 horas de hidratação foi adicionado 6% de paraformaldeído em pó (agente ligante) em relação à massa seca de taninos em pó.

Além da formulação de adesivos tanino-formaldeído com diferentes concentrações de NaHSO₃, foi utilizado também o adesivo comercial fenol-formaldeído na colagem dos painéis compensados para fins comparativos.

3.3.1 Propriedade dos adesivos

As propriedades de viscosidade, gel time, teor de sólidos e pH, dos adesivos foram determinadas. Para cada propriedade foram realizadas cinco repetições. A viscosidade foi determinada utilizando-se um viscosímetro do tipo Copo Ford (Universal) e seguindo os parâmetros estipulados pela norma ASTM D-1200 (ASTM, 1994).

O teste de tempo de gel foi realizado conforme Almeida *et al.* (2010), onde foi obtido utilizando-se amostras de 5 g de adesivo de cada tratamento, colocadas em tubos de ensaio de 15 cm de altura e 2 cm de diâmetro. O conjunto tubo-bastão foi mergulhado em um banho de glicerina à temperatura de 130°C. Com o auxílio do bastão, o líquido foi constantemente agitado com movimento vertical, em função do aumento na resistência do adesivo ao atingir a “fase de gel”. O tempo de gelatinização para cada tratamento foi aquele entre a imersão do tubo na glicerina e o momento em que a amostra endureceu.

A determinação do teor de sólidos foi realizada com 1,2 g do adesivo de cada tratamento, secando na estufa à temperatura de 103 ± 2°C, por quinze horas. Antes da obtenção da massa do material seco, este manteve-se em dessecador por 15 minutos. O percentual do teor de sólidos foi calculado a partir da divisão entre a massa final pela massa inicial multiplicada por 100.

O pH dos extratos aquosos foi determinado pelo pHmetro, após 4 minutos de contato com o adesivo.

3.4 Obtenção das lâminas

As lâminas foram produzidas a partir de árvores de *Pinus oocarpa* de 18 anos de idade, advindas de um plantio dentro da Universidade Federal de Lavras. As toras de Pinus foram aquecidas em água a 66°C por 24 horas, conforme exigido pela indústria de lâminas de Pinus. As lâminas foram produzidas em torno laminador, com espessura nominal de 2 mm e guilhotinadas nas dimensões de 480 x 480 mm. Posteriormente, foram condicionadas para secagem em local coberto e secas em estufa com circulação forçada de ar, até atingirem o teor de umidade de 4%. Após isso, foram selecionadas as melhores lâminas para a produção dos painéis.

3.4.1 Fabricação dos painéis compensados

Os painéis foram produzidos com cinco lâminas cruzadas. O adesivo teve gramatura de 320 g.m⁻² (linha dupla) e o tempo de montagem foi de 10 minutos. Para cada bioadesivo e controle foram produzidos três painéis. Os parâmetros do ciclo de prensagem foram: temperatura de 150°C, pressão específica de 12 kgf.cm⁻² e tempo de prensagem de 10 minutos. A Tabela 2 demonstra o planejamento experimental para produção dos painéis.

Tabela 2 - Esquema de produção dos painéis compensados.

Tratamentos	Repetições	Lâminas
T0	3	5
T3	3	5
T5	3	5
FF	3	5

Legenda: T0= 0% NaHSO₃; T3= 3% NaHSO₃; T5= 5% NaHSO₃; FF= Fenol-Formaldeído. Fonte: Do Autor (2023).

3.4.2 Testes de resistência física e mecânica dos painéis compensados

Os corpos de prova foram retirados dos painéis e climatizados a 22 ± 2°C com umidade relativa de 65 ± 5%. O módulo de ruptura e elasticidade à flexão estática (paralelo e perpendicular à grã da capa) foram determinados de acordo com a norma europeia EN 310/1993. O cisalhamento a seco na linha de cola foi determinado conforme a norma EN 314-1/1993. A densidade aparente, umidade na base seca (UBS) e absorção total de água foram determinadas conforme a norma NBR 9484 (ABNT, 2011).

3.4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras dos corpos-de-prova da linha de cola dos painéis colados foram submetidas à análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após os ensaios destrutivos, com o objetivo de avaliar a morfologia da região de fratura. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro no BALTEC e depositadas em uma câmara de vácuo antes da observação.

3.8 Análise estatística

As médias obtidas para a quantificação dos taninos e para as propriedades físicas e mecânicas dos painéis compensados foram analisadas por meio do teste de Scott-Knott a 0,005 de probabilidade, a fim de verificar o desempenho dos adesivos produzidos com taninos nas concentrações de 0, 3 e 5% de NaHSO₃.

Para as propriedades físico-químicas dos adesivos utilizados na produção dos painéis, foi realizada estatística descritiva com valores médios.

As curvas TGA e DTGA foram analisadas por meio de gráficos e as imagens de MEV por fotografias digitais.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Quantificação dos taninos das cascas de *A. peregrina*

Os valores médios de Rendimento em Sólidos (RS), Índice de Stiasny (IS), Teor de Taninos Condensados (TTC) e Teor de Compostos não Tânicos (TNT), estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Rendimento gravimétrico em taninos, extraídos a partir das cascas de angico vermelho (*Anadenanthera peregrina*).

Tratamentos	RS (%)	IS (%)	TTC (%)	TNT (%)
T0	11,36 A	86,51 C	9,82 A	1,53 A
T3	24,70 C	79,50 C	19,60 C	5,09 B
T5	31,55 D	80,59 C	25,43 D	6,13 B

Legenda: *As médias em colunas seguidas por letras diferentes são estatisticamente diferentes pelo teste de Scott- Knott a 95% de probabilidade. Fonte: Do Autor (2023).

O rendimento em sólidos indica a porcentagem de sólidos extraídos das espécies vegetais. Para *A. peregrina*, o RS variou de 11,36 a 31,55%, sendo todos os tratamentos diferentes estatisticamente. É possível observar na tabela, que à medida que aumentou a concentração de bissulfito de sódio (NaHSO_3), mais sólidos foram extraídos. Esse resultado está de acordo com a descritiva de Pizzi; Mittal (1994), que falam que o RS é diretamente proporcional à quantidade de sal adicionado à extração, pois a adição de sal torna os taninos mais solúveis em água, aumentando assim, seu caráter hidrofílico com a abertura do anel heterocíclico da unidade flavonoide dos taninos.

Sartori *et al.* (2018), ao extraírem taninos da casca de dois híbridos de *Eucalypto urophylla*, com adição de 5% de sulfito de sódio, em relação a massa seca da casca, obtiveram aumento significativo no rendimento da extração, quando comparado a extração em água pura. Neste trabalho, o tanino extraído com 5% de bissulfito de sódio apresentou um aumento de quase três vezes no RS, comparado ao tanino extraído em água pura.

Sousa *et al.* (2019), ao extraírem taninos de cascas de *A. peregrina* em diferentes tempos e concentrações de sulfito de sódio, encontraram para o tempo de duas horas de extração e 3% de sal, médias menores para o RS (10,86%; 20,36%), que as obtidas neste trabalho (11,36%; 24,70%). Souza *et al.* (2020), ao extraírem taninos de *Acacia mangium* em água pura,

encontraram 15,1% para o RS, enquanto, Araujo *et al.* (2020), encontraram 25,5%, para taninos de *Myrcia eximia*, extraídos em água pura e 35,0% para a extração em 3% sulfito de sódio, estando essas médias acima das encontradas neste trabalho.

Os taninos possuem classes de fenóis altamente reativos com o formaldeído, indicando seu potencial de uso na preparação ou modificação de adesivos para madeira. O Índice de Stiasny corresponde ao percentual de taninos condensados existentes no extrato e pode ser obtido por meio da reação com formaldeído e o ácido clorídrico. Esse índice é considerado o parâmetro mais relevante na determinação do uso de um extrato como adesivo (CHUPIN *et al.*, 2013).

De acordo com a Tabela 3, todos os valores para o IS foram iguais estatisticamente e ficaram dentro padrão estabelecido para a utilização em adesivos tânicos, como sugere Yazaki e Collins (1994), quando falam que apenas valores acima de 65% são viáveis para essa finalidade. Assim, valores altos são desejados, pois indicam a fração de taninos que será polimerizada na ligação, além de ser um indicativo de adesivos com menos substâncias não tânicas presentes no extrato (CARNEIRO *et al.*, 2006).

Silva *et al.* (2022), encontraram um IS de 83,4% ao extraírem tanino de *Mimosa tenuiflora* em água pura. Para *Myrcia eximia*, Araújo *et al.* (2020), encontraram um maior IS para a extração em 3% de sulfito de sódio, que em água pura. Sousa *et al.* (2019), observaram que maiores quantidades de sulfito de sódio adicionadas à extração, fizeram o IS diminuir, porém neste trabalho não houve nenhuma diferença estatisticamente significativa em relação às proporções de bissulfito adicionadas em água.

Paes *et al.* (2013), extraíndo taninos em cascas de *Anadenanthera columbrina*, encontraram valores menores aos obtidos neste trabalho para *A. peregrina*, sendo obtidos uma média de 68,3% para extração em água pura e 64,52% em 3% de Na₂SO₃. De acordo com Mota *et al.* (2017), a composição química das cascas de ambas as espécies são semelhantes, assim, a diferença encontrada para o IS pode ter ocorrido em função do período de coleta das cascas, uma vez que Paes *et al.* (2010), constatou que o Índice de Stiasny variou com as fenofases da planta e posições no tronco.

O teor de taninos condensados indica a proporção de taninos presente nos materiais analisados. Os teores de tanino condensado deste trabalho ficaram na faixa de 9,82 a 25,43, sendo a maior média encontrada, para o tratamento com 5% de Na₂SO₃, estando este valor próximo ao da *Acacia mearnsii* (média de 28%), espécie essa, utilizada para extração comercial de taninos no Brasil (TANAC S.A *et al.*, 2009). Porém, Sousa *et al.* (2020), diz que baixas doses de sal extrator à um curto período de extração não é suficiente para extrair tanino em

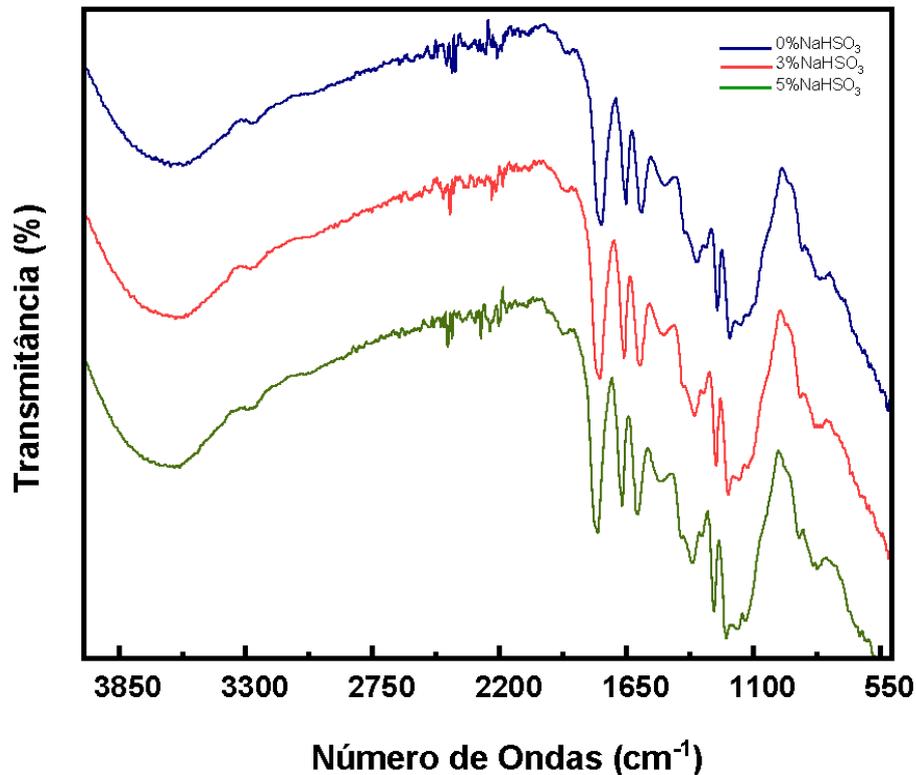
larga escala, do mesmo modo que, longo tempo de extração somado a alta concentração de sal extrator, pode depreciar a qualidade do tanino, além de extrair mais compostos não tânico.

Para melhor aproveitamento dos taninos na extração é importante obter uma relação dos maiores teores de taninos e menores porcentagens de resíduos, ou seja, não taninos. Os compostos não tânico podem ser prejudiciais na produção de adesivos para madeira, pois eles podem formar uma linha de cola mais fraca, além de adesivos com alta viscosidade, sendo estes fatores limitantes para um bom desempenho na colagem (CARNEIRO *et al.*, 2009). Neste trabalho a extração de taninos em água pura possibilitou um menor teor de compostos não tânico, diferentemente dos taninos extraídos em 3 e 5% de NaHSO₃, que obtiveram médias maiores.

4.1.1 Análise de FTIR dos taninos condensados extraídos de cascas de *A. peregrina*

O uso em larga escala dos taninos em processos industriais exige a caracterização desses compostos por métodos não destrutivos, que sejam rápidos e confiáveis e que permitam, principalmente, a caracterização de suas propriedades físico-químicas. Nesse contexto, a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), tem sido uma das técnicas instrumentais mais aplicadas, pois ela oferece dados consistentes em um processo simplificado, gerando gráficos com boa qualidade de resolução em um curto tempo de análise (RICCI *et al.*, 2015; GIERCZAK *et al.*, 2017). Na Figura 5 estão apresentadas as curvas de FTIR dos taninos de *Anadenanthera peregrina*, extraídos nas concentrações de 0, 3 e 5% de NaHSO₃.

Figura 5 - Espectro ATR-FTIR de taninos de *A. peregrina* extraídos em diferentes concentrações de NaHSO₃.



Fonte: Do Autor (2023).

Ao analisar a Fig. 5, é possível dizer que não houve grandes diferenças entre as curvas dos taninos extraídos nas diferentes concentrações de NaHSO_3 , porém, os espectros ATR-FTIR observados no espaço espectral entre 4000 e 500 cm^{-1} , permitiram identificar bandas específicas típicas das moléculas que constituem os extratos tânicos, mudando apenas a intensidade, bem como o deslocamento em algumas bandas com o aumento de bissulfito nos taninos. Sartori *et al.* (2018), ao comparar extratos tânicos de Eucalipto, extraídos em 0 e 5% de Na_2SO_3 , observaram que as bandas dos taninos extraídos em água pura tinham maior intensidade que as bandas extraídas em 5% de bissulfito. Lopes *et al.* (2021), comparam espectros de taninos de *Mimosa tenuiflora*, extraídos em 0 e 5% de NaHSO_3 e também observaram pequenos aumentos de intensidade das bandas dos extratos tânicos em relação ao sal extrator.

Na Tabela 4 é possível observar um resumo das principais bandas encontradas neste trabalho, para os taninos de *A. peregrina*.

Tabela 4 - Resumo das características do espectro FTIR dos taninos de *Anadenanthera peregrina*.

0% NaHSO₃	3% NaHSO₃	5% NaHSO₃	Atribuição de Banda
3553	3551	3590	Estiramento de OH
3255	3252	3256	Estiramento de OH
1759	1769	1771	Estiramento C=O
1698	1703	1707	Estiramento C=O
1649	1657	1663	Estiramento C=C aromáticos
1621	1629	1631	Estiramento C=C
1581	1587	1593	Estiramento C=C
1478	1493	1499	Estiramento C=C aromáticos
1342	1348	1360	Vibrações de Estiramento C=C
1252	1262	1266	Estiramento dos grupos C-O-C do anel de pirano
978	979	983	Flexão no plano C-H aromático

Fonte: Do Autor (2023).

A região de 3700 a 3000 cm^{-1} é atribuída como vibração de estiramento OH em estruturas fenólicas e alifáticas. Os taninos naturais exibem uma distribuição do grau de polimerização variando de monômeros simples, a oligômeros com frações de altos graus de polimerização e, a forma da banda de alongamento OH indica a ocorrência deste processo. Os grupos OH fornecem aos taninos propriedades únicas de antioxidação, redução e antirradicais além de também sofrerem ligações de hidrogênio intra e intermoleculares para minimizar a energia do sistema e aumentar sua estabilidade (BULUT; OZACAR, 2009; RICCI *et al.*, 2015).

Soto *et al.* (2005), sugerem que os picos entre 1400 e 2000 cm^{-1} mostram a natureza aromática da estrutura. A região de 1800 a 1680 cm^{-1} é significativa para a análise qualitativa, pois pode indicar a presença de flavonóides ou oxidação de alguns grupos OH das moléculas de flavanol, como consequência do processo de extração. As bandas de 1760 a 1700 cm^{-1} são de alongamento C=O na estrutura. As bandas próximas de 1717 cm^{-1} são atribuídas a ligações C=O-C, sendo a interação da catequina imersa em uma matriz polimérica (TORREGGIANI *et al.*, 2008).

As bandas entre 1620 e 1400 cm^{-1} são ocupadas, principalmente por movimentos vibracionais de grupos C=C nos anéis aromáticos, com vários picos variando de forte a médio, onde sua intensidade pode ser afetada pelo alongamento da ligação inter flavonoide C4C8, durante o processo de condensação em proantocianidinas. A região 1626 cm^{-1} pode ser atribuída ao monômero da catequina (SOCRATES, 2000; KIM, 2003).

A região de 1450 a 900 cm^{-1} com sua estrutura complexa pode ser considerada a mais significativa para a descrição dos substituintes dos anéis. Geralmente, é caracterizada por bandas de padrão típico, resultante da combinação de flexão aromática de C-H e deformação de C-O e C-OH. A região 1285 cm^{-1} é considerada um padrão de reconhecimento para flavonoides e taninos, ocorrendo apenas em compostos à base de flavonol (OZACAR *et al.*, 2008; TORREGGIANI *et al.*, 2008).

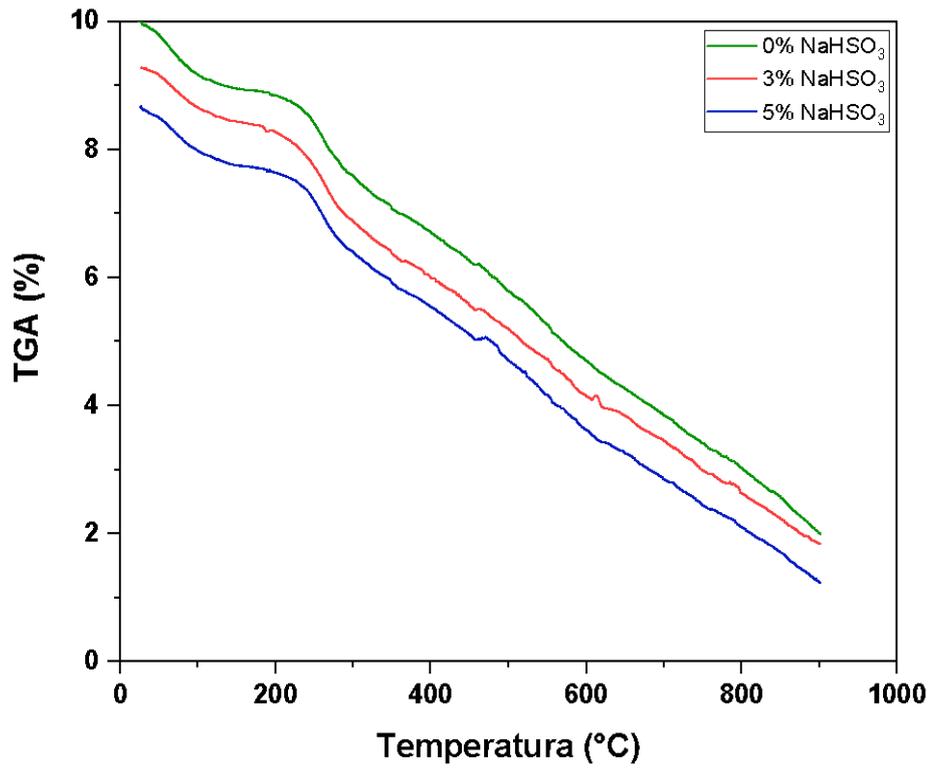
A região de 1225 a 950 cm^{-1} relaciona-se à flexão no plano C-H aromático. As bandas existentes nessa região são afetadas tanto pelo número, quanto posição de substituintes e indicam a presença de constituintes de taninos monoméricos. A região entre 900 e 740 cm^{-1} está relacionada com oscilações de OH e álcoois aromáticos, além de curvatura fora do plano aromático (SOCRATES, 2000; RICCI *et al.*, 2015).

4.1.2 Análise Termogravimétrica dos taninos condensados extraídos de cascas de *A. peregrina*

A Análise Termogravimétrica, também chamada de TGA, é uma técnica que consiste em medir a massa de uma determinada amostra em função da temperatura. Essa análise gera duas curvas, sendo uma da termogravimetria e outra da sua derivada. A curva TG apresenta a perda de massa dos taninos em relação à temperatura e sua primeira derivada (DTG) mostra a taxa correspondente à perda de massa. Assim, a TGA é realizada para caracterizar a estabilidade térmica dos taninos (HUSSIN *et al.*, 2018).

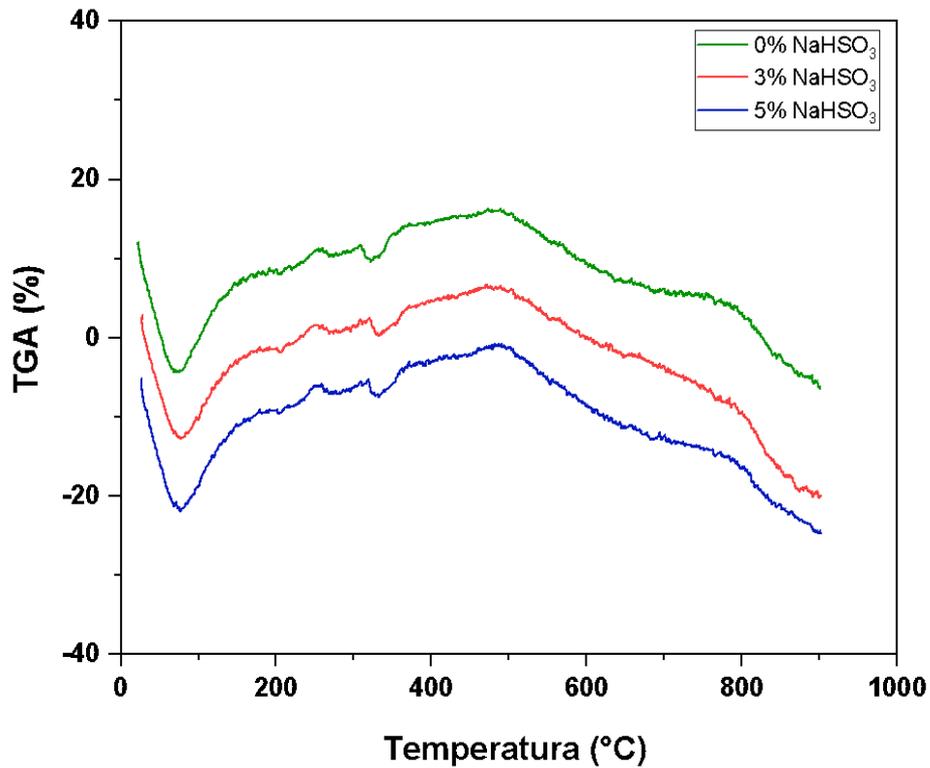
O termograma dos taninos extraídos em 0, 3 e 5% de NaHSO_3 são apresentados nas Figuras 6 e 7, onde mostram comportamento semelhante entre as curvas TG e DTG das três amostras.

Figura 6 - Curvas TGA dos taninos de *A.peregrina* extraídos nas concentrações de 0, 3 e 5% de NaHSO_3 .



Fonte: Do Autor (2023).

Figura 7 - Curvas DTGA dos taninos de *A.peregrina* extraídos nas concentrações de 0, 3 e 5% de NaHSO₃.



Fonte: Do Autor (2023).

Observando o termograma de DTGA (Fig. 7), é possível analisar cinco etapas do processo de degradação dos taninos. A primeira etapa ocorreu em 74°C; 81°C e 79°C, para 0, 3 e 5% de NaHSO₃, respectivamente, onde a perda de massa é devida à eliminação de água do material, pois de acordo com Chupin *et al.* (2015), a essa temperatura o material começa a perder umidade e não exatamente ocorre a degradação da estrutura tânica.

Entre 200 e 350°C situa-se três pequenos picos de perda de massa, que variaram de 10 a 30%, sendo que o primeiro ocorre entre 207 e 208°C, onde provavelmente, é devido a degradação dos grupos hidroxilas, éter e éster da estrutura (PENA *et al.*, 2009). O segundo pico ocorre entre 280 e 285°C e Araújo *et al.* (2021), encontraram valor semelhante (270°C) para taninos de *Myrcia eximia* em que, segundo os autores, são nestes picos onde se inicia a degradação térmica dos anéis fenólicos. No termograma de TGA (Fig.6), nota-se que a perda de massa foi menor para o tanino extraído em água pura, com 20% de perda, enquanto para 3 e 5% de bissulfito a perda foi de 22 e 25%, respectivamente. Garro Galvez *et al.* (1997), alegam que essa perda de massa é devido a descarboxilação dos taninos.

No intervalo de 327°C a 332°C ocorreu a quarta etapa do processo de degradação dos taninos e de acordo com Pena *et al.* (2009), a perda de massa nesta etapa corresponde à maior degradação dos grupos hidroxilas. Entre aproximadamente 330 e 450°C ocorre uma zona de estabilidade na degradação dos taninos, isso provavelmente, é devido a sua estrutura complexa, que torna suas ligações mais difíceis de serem quebradas.

O último pico de perda de massa ocorre entre 686 e 687°C, para ambos os tratamentos. De acordo com Tejado *et al.* (2007), a perda de massa que ocorre após 600°C é devido a decomposição dos anéis aromáticos. Chupin *et al.* (2015), diz que depois do aquecimento a essa temperatura, ainda pode haver de 45 a 60% de massa da amostra que não foi totalmente volatilizada. Neste trabalho, analisando a Fig. 6 é possível observar que após ultrapassar o valor citado, restaram 20% de massa para os taninos extraídos com 0% e 3% de bissulfito e cerca de 13% para os extraídos em 5%. Desse modo, os taninos extraídos nas três concentrações de NaHSO₃ apresentam boa estabilidade térmica até 800°C, porém passado essa temperatura, apenas as concentrações de 0 e 3% resistiram a perda de massa, o que indica alta resistência dessas formulações de taninos.

4. 2 Propriedades físico-químicas dos adesivos tânicos e do fenol-formaldeído

Os resultados das propriedades dos adesivos à base de taninos de *A.peregrina* em soluções a 45% de sólidos e do adesivo FF estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades físico-químicas dos adesivos utilizados na produção dos compensados.

Tratamentos	Teor de Sólidos (%)	pH	Gel Time (s)	Viscosidade (cP)
T0	39,84	5,73	262,2	336,946
T3	36,11	5,75	315	106,470
T5	36,69	4,53	382,2	101,849
FF	75,68	11,4	466,7	748,396

Legenda: T0= 0% NaHSO₃; T3= 3% NaHSO₃; T5= 5% NaHSO₃; FF= Fenol-Formaldeído. Fonte: Do Autor (2023).

Normalmente, o teor de sólidos de adesivos empregados na colagem de compensados fica em torno de 48% para fenol-formaldeído e 50% para os adesivos tânicos (PIZZI, 1994). Neste trabalho, o FF obteve um teor de sólidos de pelo menos duas vezes maior que o teor dos adesivos tânicos, além de também ter sido maior que os teores de sólidos encontrados na literatura para este adesivo. Observando a Tabela 5 é nítido que os adesivos tânicos ficaram com baixo teor de sólidos, porém, segundo Gonultas (2018), os adesivos tânicos são capazes de formar boa linha de cola mesmo em menores teores de sólidos, pois em altos teores a viscosidade tende a aumentar e isso pode ser observado na Tabela, pois os adesivos que ficaram com maiores teores de sólidos, também obtiveram maior viscosidade.

Carneiro *et al.* (2009), ao formularem adesivos tânicos extraídos com 3% de Na₂SO₃, encontraram um teor de sólidos de 45,5%, pH 3,2, tempo de gel de 133,3 segundos e viscosidade de 290 cP. No presente trabalho, obteve-se valores maiores, pois a formulação de adesivos tânicos extraído em 3% de NaHSO₃ apresentou teor de sólidos de 36,11%, pH 5,75, tempo de gel de 315 segundos e viscosidade de 106,470 cP. Visto que os taninos foram extraídos da mesma espécie, além de o sal extrator ter sido diferente, um dos fatores que poderia ter causado essa discrepância de valores, poderia ser a época e região de coleta das cascas, bem como, o processamento das mesmas, pois de acordo com Hoong *et al.* (2009) e Chaves *et al.* (2021), a granulometria das cascas e o ambiente, influenciam na qualidade e rendimento dos taninos.

Analisando a Tabela 5 é possível verificar o padrão de acidez do pH dos bioadesivos à base de taninos, bem como o pH tipicamente básico do fenol-formaldeído. Iwakiri (2005), diz que o pH dos adesivos devem ficar em uma faixa de 2,5 a 11, pois valores extremos podem prejudicar a colagem. O menor valor de pH encontrado foi para o adesivo tânico extraído em

5% de bissulfito de sódio (4,73). Zhang *et al.* (2010), diz que pHs muito ácidos podem criar um ambiente corrosivo ao longo da linha de cola e isso pode contribuir para a degradação do painel.

De acordo com Brosse e Pizzi (2017), o pH tem efeito predominante no tempo de gel dos adesivos e algumas literaturas também relatam que a viscosidade aumenta em pHs mais altos, a depender do tipo de tanino usado (DUNKY; 2021). Neste trabalho é possível observar essa tendência, pois à medida que o pH aumentou, os adesivos ficaram mais viscosos.

O tempo de gel dos adesivos tânicos foi mais rápido que o do adesivo comercial. Como as moléculas de tanino são geralmente grandes, a taxa de crescimento molecular em relação à taxa de ligação é alta, de modo que os adesivos de tanino geralmente tendem a ter tempos de gelificação e cura rápidos, além de vida útil mais curta do que os adesivos fenólicos sintéticos (BROSSE; PIZZI; 2017). Souza *et al.* (2020), ao comparar adesivos de *Acacia mangium* e fenol-formaldeído, obteve um tempo de gel de 240 segundos para acácia e 787 segundos para o FF, valor ainda maior ao encontrado neste trabalho. O menor tempo de gel foi obtido para a formulação do bioadesivo extraído em água pura. É possível observar que à medida que aumentou a concentração de NaHSO₃, o tempo de gel também teve aumento. No entanto, esse efeito foi contrário para a viscosidade, pois à medida que aumentou a concentração de bissulfito, a viscosidade do bioadesivo diminuiu.

De acordo com Pizzi (1994), quando se utiliza sais na extração dos taninos para produção de adesivos, ocorre a abertura do anel C da estrutura do tanino condensado e com isso, são introduzidos grupos hidroxilas fenólicos na estrutura, sendo estes, polares. Assim, ocorre um aumento da solubilidade em água e por conseguinte, a diminuição da viscosidade do extrato. Noreljaleel *et al.* (2020), também constatou a redução da viscosidade de adesivos à base de taninos de acácia, extraídos com NaHSO₃ e os autores puderam observar que ao introduzir porções de bissulfito de sódio no anel C2 dos monômeros dos taninos, obteve clivagem da ligação éter do anel C heterocíclico e isso levou à diminuição do comprimento de cadeia, contribuindo assim, na diminuição da viscosidade.

4.3 Avaliação das propriedades físicas dos painéis compensados colados com diferentes adesivos

4.3.1 Umidade e densidade aparente dos painéis compensados

Na Tabela 6 estão apresentados os valores médios de umidade e densidade aparente obtidos para cada um dos painéis produzidos com diferentes tipos de adesivos.

Tabela 6 - Médias de umidade e densidade aparente dos painéis compensados.

Tratamentos	Umidade (%)	Densidade aparente (g/cm³)
T0	5,54 A	0,79 A
T3	4,66 A	0,74 A
T5	5,41 A	0,79 A
FF	6,24 A	0,78 A

Legenda: *As médias em colunas seguidas por letras diferentes são estatisticamente diferentes pelo teste de Scott-Knott a 95% de probabilidade. Fonte: Do Autor (2023).

Levando em consideração que o compensado é um painel de uso estrutural, entender seu comportamento em relação à umidade e densidade é de extrema importância, pois altos teores de umidade e densidade fora dos padrões estabelecidos, pode comprometer as propriedades físicas e mecânicas do painel (WAGENFÜHR *et al.*, 2012).

Conforme a Tabela 6 é possível observar que as médias da umidade variaram de 4,66% a 6,24% e, densidade, de 0,74 a 0,79 g/cm³, sendo que não houve diferença estatística entre os tratamentos. Em relação ao teor de umidade de equilíbrio, todos os tratamentos ficaram abaixo do limite de 12% sugerido pela ABIMCI (2007), sendo esse dado muito importante, pois valores maiores podem comprometer o desempenho do painel.

A densidade de um painel depende de alguns fatores, como espécie florestal, umidade das lâminas e, temperatura e pressão de prensagens utilizadas para produção. Kollmann *et al.* (2020), diz que quando não são aplicadas pressões elevadas, a densidade do compensado pode ser cerca de 5% maior que o da madeira que lhe deu origem. A espécie florestal *Pinus oocarpa* apresenta densidade básica próxima a 0,45 g/cm³ (Mendes *et al.* 2015), estando a densidade dos painéis deste estudo, cerca de 40% maior que a de sua madeira de origem.

A força de ligação interna depende quase que exclusivamente de quão bom é o adesivo e de quão alta é a densidade da camada de painel de menor densidade (PIZZI; 2020). Goulart *et al.* (2012), avaliou a densidade aparente de adesivos tânicos de barbatimão e acácia, bem como, do adesivo comercial fenol-formaldeído e obteve uma variação de 0,512 e 0,579 g/cm³ entre os valores médios e Carvalho *et al.* (2016), ao comparar adesivos sintéticos (UF e FF) com adesivos à base de taninos (*S. adstringens* e *A. mangium*) para a produção de compensados, obtiveram médias entre 0,510 e 0,527 g/cm³, sendo as médias dos dois estudos inferiores às encontrados nesta pesquisa.

De acordo com Hunt *et al.* (2018), com o aumento da densidade, os coeficientes de inchamento e retração volumétrica, bem como as propriedades de rigidez e resistência, tendem

a aumentar, de modo que as mudanças de umidade geram níveis de tensão mais altos. Sabe-se, também, que a densidade influencia diretamente na penetração dos adesivos na madeira, de modo que, madeiras com menor densidade tendem a resultar em uma linha de cola fina, enquanto madeiras mais densas podem dificultar a penetração do adesivo (MARRA, 1992). Como não houve diferenças significativas entre os valores de densidade dos painéis colados com adesivos tânicos e comercial, acredita-se que a densidade dos painéis colados com adesivos tânicos esteja adequada para esta finalidade.

4.3.2 Absorção em água

Para a propriedade física de absorção em água (AA) após 2 e 24 h de imersão, foram apresentados os respectivos valores, de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7 - Médias de absorção em água dos painéis compensados.

Tratamentos	AA 2 hrs (%)	AA 24 hrs (%)
T0	24,96 A	38,41 A
T3	37,39 B	48,67 B
T5	38,35 B	49,12 B
FF	23,48 A	38,58 A

Legenda: *As médias em colunas seguidas por números diferentes são estatisticamente diferentes pelo teste de Scott-Knott a 95% de probabilidade. Fonte: Do Autor (2023).

Os valores médios de absorção em água após 2 e 24 hrs, diferiram estatisticamente entre os tratamentos. As menores médias de absorção foram para o FF (23,48; 38,58 %) e T0 (24,96; 38,41 %).

Comparando o trabalho de Setter et al. (2021), é possível observar que o tratamento com FF em 24 hrs, absorveu mais água (62,76 %), que o tratamento com FF desse trabalho (38,58 %).

Bekhata *et al.* (2020) mostraram que a absorção de água está relacionada com a densidade do painel, onde maior densidade resulta em menor número de poros e, conseqüentemente, menor absorção de água. Porém, para esse trabalho essa afirmativa é verdadeira apenas para o T0, que obteve maior densidade (0,79 g/cm³) e menor absorção de água. Já para os outros tratamentos, como por exemplo o T5, que apresentou densidade de 0,79 g/cm³, obteve-se uma das maiores médias de absorção (48,67 % em 24 hrs).

De acordo com a Tabela 7, à medida que aumentou a concentração de NaHSO₃ no tanino, obteve-se maior absorção de água nos tratamentos T3 e T5. Isso pode ser explicado,

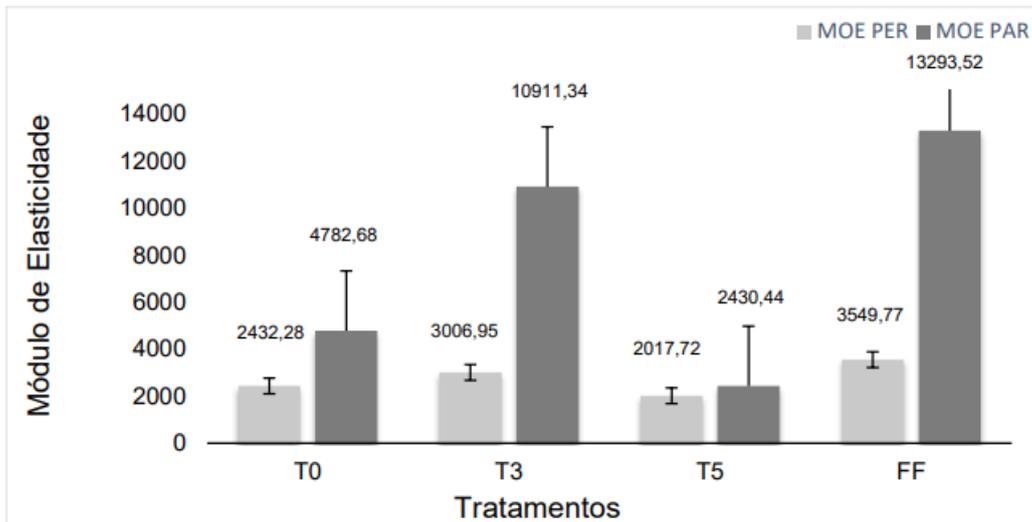
conforme Pizzi (1979), que fala que, a sulfitação aumenta a solubilidade do adesivo e, na ausência de uma reticulação adequada, ela pode ter a desvantagem de diminuir a resistência à água do painel.

4.4 Avaliação das propriedades mecânicas dos painéis compensados produzidos com diferentes adesivos

4.4.1 Ensaio de flexão estática

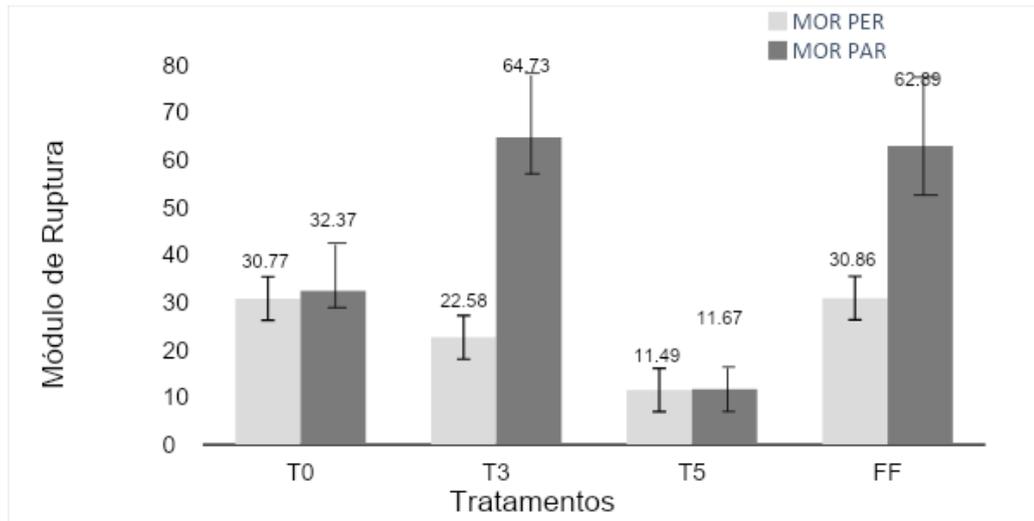
Esse ensaio é feito com o intuito de avaliar a resistência à flexão e a rigidez do painel compensado. Essas propriedades são de extrema importância quando se tem a finalidade estrutural para o painel. As Figuras 8 e 9 apresentam os valores do módulo de elasticidade (MOE) e módulo de ruptura (MOR) paralelo e perpendicular às fibras, para os painéis compensados colados com três adesivos à base de tanino de *A.peregrina* e fenol-formaldeído.

Figura 8 - Gráfico do Módulo de Elasticidade dos Painéis Compensados.



Fonte: Do Autor (2023).

Figura 9 - Gráfico do Módulo de Ruptura dos Painéis Compensados.



Fonte: Do Autor (2023).

Os resultados obtidos por meio do ensaio de flexão estática no sentido perpendicular à grã da capa mostraram que tanto MOE quanto MOR não diferiram estatisticamente entre os tratamentos. Já para o sentido paralelo, os resultados foram estatisticamente diferentes, diferindo entre T0; T5 e T3; FF. Ou seja, para todos os valores MOE e MOR, tanto paralelo, quanto perpendicular, não houve diferença estatística entre os adesivos à base de tanino de *A. peregrina*, extraídos com 3% de NaHSO₃ e a formulação de fenol-formaldeído.

De acordo com os resultados analíticos, dentre as três concentrações de NaHSO₃ usadas para extração dos taninos, os compensados colados com 3% foram os que demonstraram ser mais rígidos e menos elásticos, pois atenderam ao mínimo estipulado pela norma NBR 31:000.05-001/2 (ABNT, 2001), que estabelece valores para MOE paralelo e perpendicular de 5223; 1485 e MOR de 30,9; 14, respectivamente.

Carvalho *et al.* (2016), ao utilizarem 3% de Na₂SO₃ no tanino de Barbatimão, obtiveram um valor médio de 46,03; 3877,93 para MOR e MOE paralelos e 29,25; 2018,21 para o sentido perpendicular. Souza *et al.* (2020), usaram taninos de *Acacia mangium*, extraídos em água pura, para formulação de adesivos e obtiveram valores médios de MOR (59,40; 32,70) e MOE (6359; 1836) nos sentidos paralelo e perpendicular, respectivamente. Neste trabalho, é possível observar de acordo com as Figuras 8 e 9, que as médias do adesivo à base de tanino, extraído em 3% de NaHSO₃ foram maiores que dos trabalhos citados, sendo MOR e MOE paralelo de 64,73; 10911,34 e perpendicular de 22,58; 3006,95, entretanto, apenas a média do MOR perpendicular foi inferior à encontrada por Carvalho *et al.* (2016).

Comparando as médias da formulação de fenol-formaldeído com as da literatura, é possível prever que os valores deste trabalho foram, também, consideravelmente maiores, pois, Carvalho *et al.* (2016), encontraram valores para MOR e MOE paralelo e perpendicular, respectivamente, de 56,70; 5350,23; 38,54; 2660,36. Souza *et al.* (2020), encontraram 39,9; 3777; 14,07; 1362, e Setter *et al.* (2021), encontraram 38,92; 5520; 23,26; 4240, enquanto neste trabalho, as médias ficaram em 62,89; 13293,52; 30; 86; 3549,77. Uma hipótese para as médias terem sido maiores, pode ser a vida útil do adesivo, sendo que a resina usada neste trabalho estava com pouco tempo de fabricação.

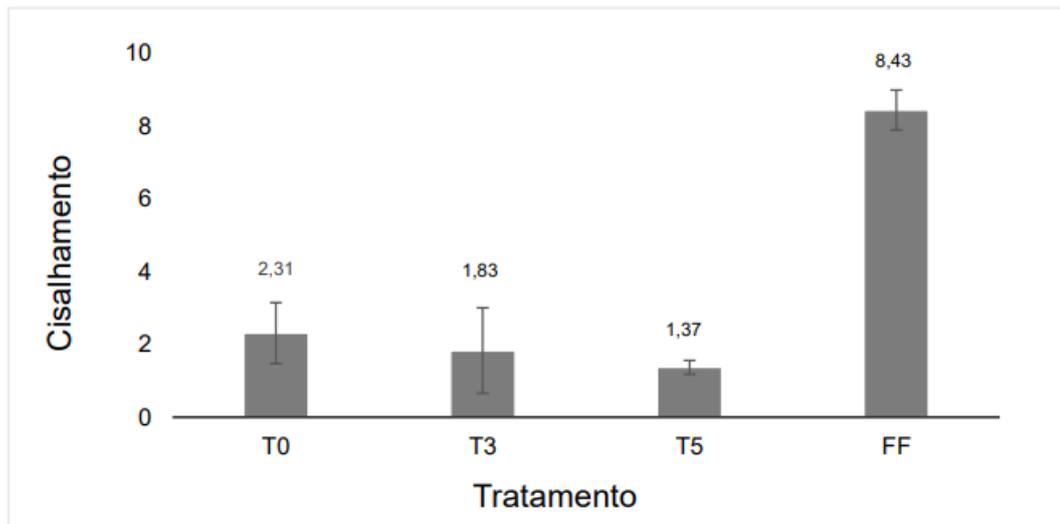
De acordo com Kretschann. (2010), a resistência à flexão estática do compensado pode ser afetada pela espécie florestal, qualidade da madeira (umidade, densidade, número de camadas, espessura do folheado) e tipo de cola. Levando em consideração que os compensados foram produzidos com a mesma espécie florestal, mesmo número de camadas e espessura e sob mesmas condições de pressão e temperatura, é possível inferir que os diferentes tipos de adesivos aplicados nos painéis tiveram influência nos resultados de flexão estática.

4.4.2 Ensaio de cisalhamento a seco na linha de cola

O ensaio de cisalhamento tem como principal objetivo avaliar a qualidade da linha de cola, além de classificar o compensado visando o destino dado ao produto final, ou seja, uso interior, intermediário ou exterior. Além da tensão de ruptura, é obtido também, o percentual de falha na madeira, avaliado de forma subjetiva e sendo um dado complementar ao ensaio.

Os adesivos à base de tanino e fenol-formaldeído foram testados quanto a resistência ao cisalhamento a seco e os resultados obtidos da linha de colagem ao esforço do cisalhamento estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 – Gráfico de Cisalhamento a Seco dos Painéis Compensados.



Fonte: Do Autor (2023).

Os valores de tensão ao cisalhamento foram significativamente diferentes entre os adesivos tânicos e o fenol-formaldeído. O menor valor foi para adesivos tânicos extraídos com 5% de NaHSO_3 , enquanto o maior, foi para o adesivo comercial. Iwakiri (2001), encontraram valores de tensão para o FF em uma faixa de 2,29 a 3,50 MPa e Setter *et al.* (2021), encontraram 1,68 Mpa; já Rhazi *et al.* (2017), obteve tensão de 4,61 Mpa, estando o valor encontrado neste trabalho, pelo menos duas vezes maior que o da literatura, usando a mesma espécie florestal, em mesmas condições de pressão e temperatura. Uma possível explicação seria que o adesivo comercial estava novo e sabe-se que a vida útil do adesivo pode influenciar na resistência à colagem.

O maior valor de tensão encontrado para os taninos foi para o adesivo extraído em 0% de bissulfito (2,31 MPa), estando este valor dentro da faixa encontrada na literatura para adesivos tânicos. Rhazi *et al.* (2017), ao utilizarem o composto tanino-lignina para formulação de adesivo, obtiveram um valor de tensão de cisalhamento de 4,22 MPa para painéis colados com o bioadesivo, enquanto Zidanes *et al.* (2020), ao usarem adesivos à base de tanino de cascas de angico vermelho, tratados com nanocelulose, obtiveram uma média de 2,10 Mpa para o cisalhamento a seco, já Jorda *et al.* (2022), obtiveram 1,74 MPa para adesivos tânicos de cascas de Quebracho. Todos os tratamentos apresentam-se coerentes em relação aos dados encontrados na literatura, e obtiveram valores superiores a 1 MPa, que é o valor mínimo requerido pela norma europeia EN 314-2 (1993b).

Analisando a Fig.10 é possível notar que mesmo os adesivos tânicos sendo iguais estatisticamente, ocorreu um decréscimo dos valores de tensão à medida que aumentou a

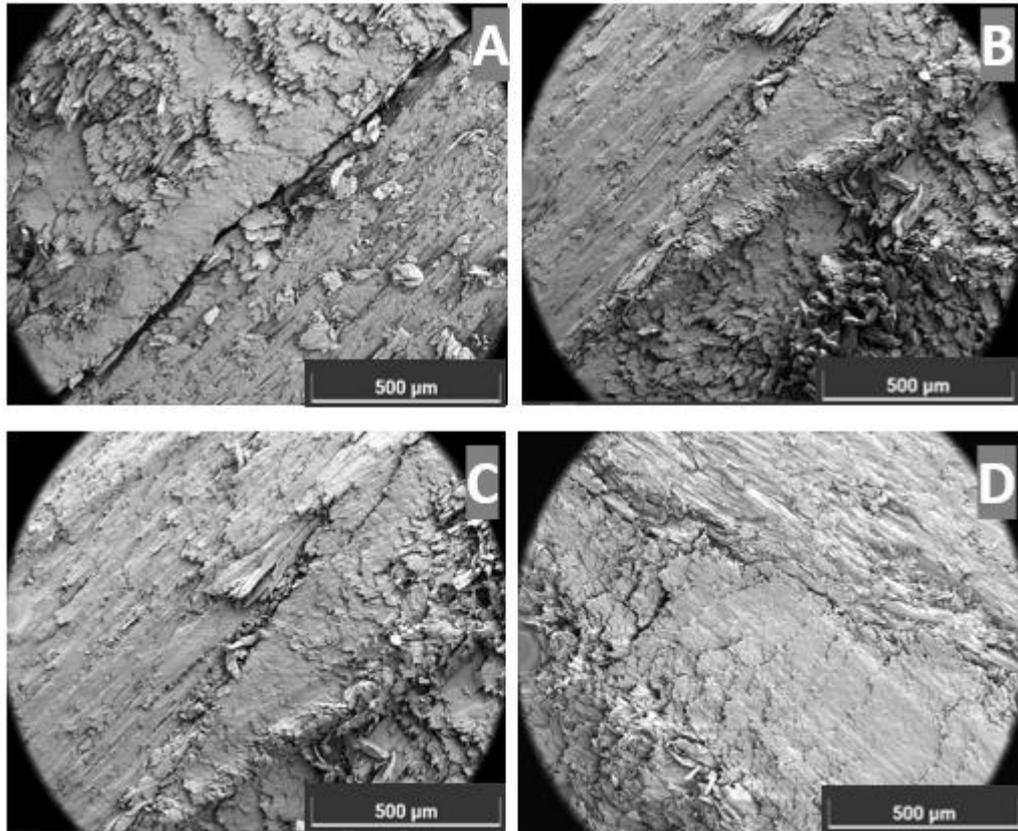
concentração de NaHSO_3 . Esse resultado está de acordo com o encontrado por Lopes et al. (2021), que ao extraírem taninos de casca de *Mimosa tenuiflora* em solução de 0% e 5% de NaHSO_3 , observaram redução na tensão de cisalhamento de quase 10%, entre os painéis produzidos com adesivos tânicos, extraídos em 0% para os extraídos em solução de 5%. Para este trabalho, a redução foi de aproximadamente, 40%. Com o processo de sulfitação dos taninos é possível manipular a viscosidade dos adesivos, porém a viscosidade não deve ter valores extremos. Na seção 4.2 foi possível observar que a média de viscosidade para T5 foi muito baixa, o que provavelmente pode ter contribuído para formação de linha de cola faminta, prejudicando assim, a resistência do painel.

Em relação a falha na madeira, as porcentagens de falha foram: T0= 28,75%; T3= 15%; T5= 35% e FF= 38,75%. A porcentagem mínima de madeira falhada é de 60% para juntas laminadas secas e outras juntas não estruturais, que pode ser visualizada no plano de cisalhamento, de acordo com a ASTM D2259. Quanto maior o percentual de falha da madeira, maior a qualidade da colagem, que está associada principalmente às características das interfaces adesivo-adesivo e adesivo-madeira. Neste trabalho, nenhum dos adesivos atingiu esses níveis estabelecidos pela norma, contudo quando analisados os requisitos de colagem da norma EN 314-2 (CEN, 1993b), tem-se que os valores de falha não precisam ser levados em consideração, pois todos os tratamentos atingiram o mínimo estabelecido por ela.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das facetas para cada tratamento são mostradas nas Figuras 11 e 12. Na Fig. 11 é possível observar a linha de colagem das juntas de madeira, coladas com adesivos tânicos sob diferentes concentrações de bissulfito de sódio e juntas coladas com a formulação fenol-formaldeído.

Figura 11 – Imagens de MEV da superfície fraturada da madeira após teste de cisalhamento a seco, em que A= junta colada com adesivo tânico extraído em 0% de NaHSO_3 ; B=Junta colada com adesivo tânico extraído em 3% de NaHSO_3 ; C= Junta colada com adesivo tânico extraído em 5% de NaHSO_3 e D= Junta colada com adesivo fenol-formaldeído.

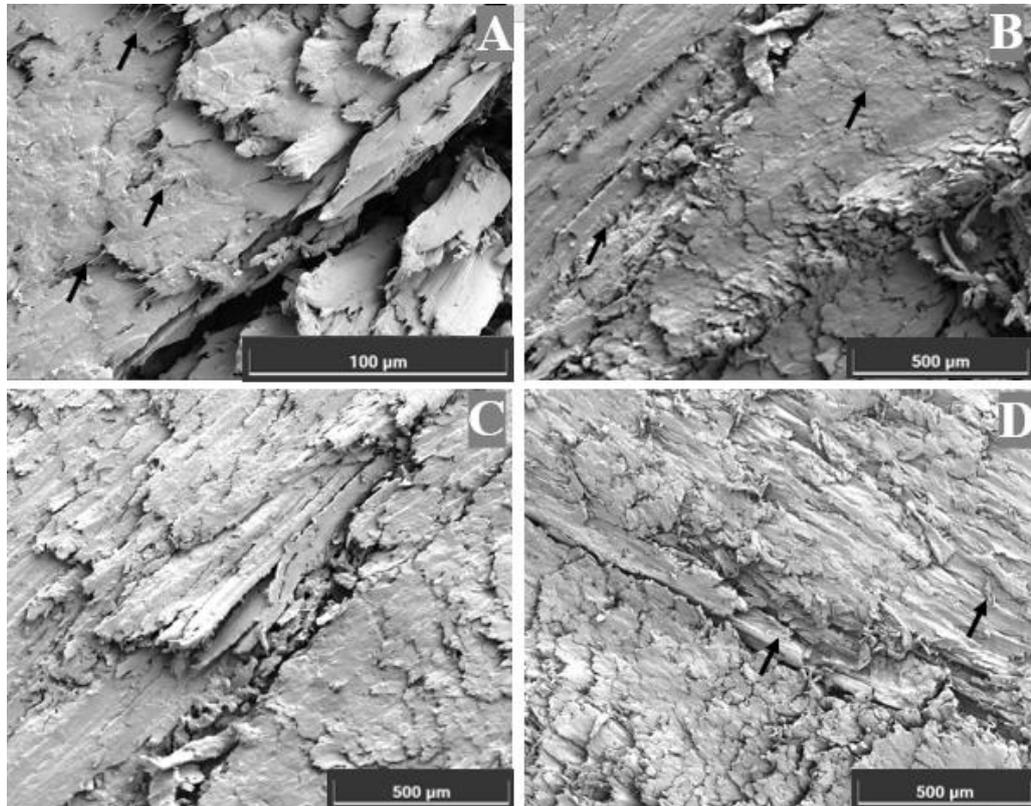


Fonte: Do Autor (2023).

Visto que os painéis colados com fenol-formaldeído apresentaram excelentes desempenho nos testes físicos e mecânicos e, observando a Fig. 12D, é possível inferir que sua viscosidade foi adequada, não provocando uma linha de cola espessa na madeira. Porém, de modo contrário, ao analisar a Fig., 12C, nos painéis colados com adesivo tânico extraído com 5% de NaHSO_3 não foi possível observar resíduos do adesivo na madeira. Somando isso ao fato de os painéis com esse tratamento não ter apresentado bom desempenho nos testes aos quais foram submetidos, é possível que seja indicativo de formação de linha de cola fina nestes painéis, no entanto, para afirmar isso, análises complementares que permitam ver o preenchimento dos poros, como a fluorescência, precisam ser feitas.

Lopes *et al.* (2021), ao avaliarem o desempenho da colagem de adesivos tânicos de Jurema-preta, extraídos em água pura, NaOH e NaHSO_3 , obtiveram linhas de cola uniformes, porém para o adesivo tânico extraído em água pura e devido à alta viscosidade do material, foi formada linha de cola espessa. Para esse trabalho, é possível observar na Fig. 11A e 12A que as juntas coladas com adesivos tânicos, extraídos em água pura, formaram uma linha de cola uniforme. Um dos motivos de isso acontecer pode ser a espécie florestal utilizada para extração dos taninos.

Figura 12 - Imagens de MEV onde as setas pretas indicam resíduos de cola nas juntas coladas com diferentes adesivos, em que A= junta colada com adesivo tânico extraído em 0% de NaHSO_3 ; B=Junta colada com adesivo tânico extraído em 3% de NaHSO_3 ; C= Junta colada com adesivo tânico extraído em 5% de NaHSO_3 e D= Junta colada com adesivo tânico extraído em fenol-formaldeído.



Fonte: Do Autor (2023).

5 CONCLUSÃO

Os taninos extraídos de cascas de *Anadenanthera peregrina*, sob diferentes concentrações de NaHSO₃, podem ser destinados à produção de bioadesivos para madeira, devido aos elevados Índices de Stiasny. Houve também, um aumento considerável no rendimento em taninos, à medida que aumentou a concentração do sal extrator.

Os adesivos tânicos extraídos de cascas de *A. peregrina* apresentaram boas propriedades físico-químicas, sendo que a viscosidade dos adesivos reduziu com o aumento da concentração de NaHSO₃ na extração. Verificou-se que na propriedade de absorção em água, o aumento do sal extrator ocasionou maior absorção nos painéis compensados, tornando os adesivos à base de tanino, extraídos em 3 e 5% de NaHSO₃, inapropriados para uso externo. Deste modo, uma alternativa para melhorar a absorção em água dos painéis seria uma reticulação adequada dos adesivos tânicos.

Para a propriedade mecânica de flexão estática, dentre as três concentrações de NaHSO₃ usadas para extração dos taninos, os compensados colados com 3%, foram os que demonstraram ser mais rígidos e menos elásticos. Todos os adesivos tânicos atenderam ao valor mínimo estabelecido pela norma EN 314-2, de cisalhamento a seco. Dessa forma, os adesivos tânicos extraídos em 0 e 3% de NaHSO₃ são uma alternativa promissora à substituição de adesivos comerciais.

REFERÊNCIAS

ALTSCHUL, S.V.R. A taxonomic study of the genus *Anadenanthera*. **Contributions from the Gray Herbarium of Harvard University**, n. 193, p. 3-65, 1964.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D-5751**: Adhesives used for laminate joints in nonstructural lumber products. West Conshohocken, PA, 2005. 11p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM 6714**: Standard Test Methods for Sampling and Testing Brick and Structural Clay Tile1. USA, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 1200**: Test method for Viscosity by Ford Viscosity. Philadelphia, 1994.

ANTOV, P. et al. Adesivos sustentáveis de base biológica para compósitos de madeira ecológicos. Uma revisão. **Wood Res**, v. 65, n. 1, pág. 51-62, 2020.

ARAÚJO, E. S. et al. Characterisation and valorisation of the bark of *Myrcia eximia* DC. trees from the Amazon rainforest as a source of phenolic compounds. **Holzforschung**, v. 74, n. 10, p. 989-998, 2020.

ARBENZ, A.; AVEROUS, L. Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures. **Green Chemistry**, v. 17, n. 5, p. 2626-2646, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE (ABIMCI). **Estudo setorial** 2019-ano base 2018-2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE (ABIMCI). **Estudo setorial**. Curitiba, 2007. 40 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11941**. Brasília: 2003. 6 p.

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

AZEVÊDO, T. K. B. et al. Teor de taninos condensados presentes na casca de Jurema-Preta (Mimosa tenuiflora) em função das fenofases. **Floresta e Ambiente**, 24, e00026613, 2017.

BEKHTA, Pavlo; MÜLLER, Marcus; HUNKO, Ilona. Properties of thermoplastic-bonded plywood: Effects of the wood species and types of the thermoplastic films. **Polymers**, v. 12, n. 11, p. 2582, 2020.

BROSSE, N.; PIZZI, A. **Tannins for wood adhesives, foams and composites**. CRC Press, New Orleans, LA, USA, 2017.

BUENO, M. J. A. et al. **Manual de Plantas Medicinais e Fitoterápicos**. Pouso Alegre: Univás, 2016.

BULUT, E.; OZACAR, M. Rapid, facile synthesis of silver nanostructure using hydrolyzable tannin. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 48, n. 12, p. 5686-5690, 2009.

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

CARNEIRO, A. C. O et al. Efeito do sulfito de sódio na extração de tanino da casca de Anadenanthera peregrina. **Floresta e Ambiente**. Viçosa. v.14, 65-69 p. 2006.

CARNEIRO, A.C.O. et al. Propriedades de chapas de aglomerados fabricadas com adesivo tânico de angico-vermelho (Anadenanthera peregrina) e ureia-formaldeído. **Revista Árvore**, v. 33, n. 3, p. 521-531, 2009.

CARVALHO, A. G. et al. Adesivos naturais e sintéticos em painéis compensados. *Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)*, v. 7, n. 1, 2016.

CHAVES, I. L. S. et al. Taninos vegetais: Qualidade e rendimento são influenciados pelo ambiente? **SISTEMAS INTEGRADOS DE PRODUÇÃO: PESQUISA E DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIAS**, v. 1, n. 1, p. 33-52, 2021.

CHUPIN, L. et al. Characterisation of maritime pine (Pinus pinaster) bark tannins extracted under different conditions by spectroscopic methods, FTIR and HPLC. **Industrial Crops and Products**, v. 49, p. 897-903, 2013.

CHUPIN, L. et al. Study of thermal durability properties of tannin-lignosulfonate adhesives. *J. Therm. Anal. Calorim.* 119, 1577e1585. 2015.

CUONG, Dang Xuan et al. Tannins: extraction from plants. Tannins-structural properties, biological properties and current Knowledge, 2019. DAS, A. K. et al. Review on tannins: Extraction processes, applications and possibilities. **South African Journal of Botany**, v. 135, p. 58-70, 2020.

DE MENDOZA B. et al. Aspectos gerais sobre adesivos para madeira. **Multitemas**, 2017.

DUNKY, Manfred. Wood Adhesives Based on Natural Resources: A Critical Review: Part III. Tannin-and Lignin-Based Adhesives. **Progress in Adhesion and Adhesives**, v. 6, p. 383-529, 2021.

FRIHART, R. C. Wood Adhesion and Adhesives. In: ROWELL, M. R. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. Boca Raton: CRC Press, 2012. Cap. 9.

FRIHART, C.R. Wood Adhesion and Adhesives. In: ROWELL, M. R. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005. Cap. 10.

GARRO GALVEZ, J. M.; et al. **Analytical studies on tara tannins**. 1997.

GIERCZAK, C. A. et al. Measuring NMHC and NMOG emissions from motor vehicles via FTIR spectroscopy. **Atmospheric Environment**, v. 150, p. 425-433, 2017.

GÖNÜLTAŞ, O. Properties of pine bark tannin-based adhesive produced with various hardeners. **BioResources**, 2018.

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

HASLAM, E. Vegetal tannins – Lessons of a phytochemical lifetime. **Phytochemistry**, v. 68, p. 2713-2721, 2007.

HEMMILÄ, V. et al. Development of sustainable bio-adhesives for engineered wood panels– A Review. **Rsc Advances**, v. 7, n. 61, p. 38604-38630, 2017.

HERGERT, H.L. Economic importance of flavonoid compounds; wood and bark. In: The chemistry of flavonoid compounds. **New York: The Macmillan company**, 1962, p. 553-595.

HOONG, Y. B. et al. Fortification of sulfited tannin from the bark of *Acacia mangium* with phenol–formaldehyde for use as plywood adhesive. **Industrial Crops and Products**, v. 30, n. 3, p. 416-421, 2009.

HUSSAIN, I. et al. Preparation and physicochemical characterisation of polyurethane foams prepared using hydroxybutylated condensed tannins as a polyol source. **Industrial Crops and Products**, v. 154, p. 112636, 2020.

HUSSIN, M. H. et al. Production of oil palm (*Elaeis guineensis*) fronds lignin-derived non-toxic aldehyde for eco-friendly wood adhesive. **International journal of biological macromolecules**, v. 113, p. 1266-1272, 2018.

HUNT, C. G. et al. Understanding wood bonds—going beyond what meets the eye: a critical review. **Reviews of Adhesion and Adhesives**, v. 6, n. 4, p. 369-440, 2018.

IBRAHIM, A.; YASER, A. Colour removal from biologically treated landfill leachate with tannin-based coagulant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 6, p. 103483, 2019.

IWAKIRI, S. PAINÉIS DE MADEIRA RECONSTITUÍDA. Curitiba: **Fundação de Pesquisas Florestais do Paraná- FUPE**. 2005. 247p.

JORDA, J. et al. Quebracho tannin bio-based adhesives for plywood. **Polymers**, v. 14, n. 11, p. 2257, 2022.

JORGE, F. C. et al. Aplicações para as cascas de árvores e para os extractos taninosos: uma revisão. **Silva Lusitana**, p. 225-236, 2001.

KIM, Y.H. et al. Adsorption mechanism of selenite (Se^{4+}) by redox within condensed-tannin gel under concentrated hydrochloric acid solution. **Chemistry letters**, v. 36, n. 11, p. 1316-1317, 2007.

KRETSCHMANN, K. et al. The macrophage stimulating protein/Ron pathway as a potential therapeutic target to impede multiple mechanisms involved in breast cancer progression. **Current drug targets**, v. 11, n. 9, p. 1157-1168, 2010.

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

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas do Brasil**. 2. ed. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 1998. 160 p.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas do Brasil** 4ª ed. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2002. v.1

LIAO, J. et al. Dynamically cross-linked tannin as a reinforcement of polypropylene and UV protection properties. **Polymers**, v. 11, n. 1, p. 102, 2019.

MARRA, A.A. **Technology of wood bonding**. Nova York, Van Nostrand Reinhold, 1992.

MARTINEZ, P. L. D.H et al. Tannins extraction: A key point for their valorization and cleaner production. **Journal of Cleaner Production**, v. 206, p. 1138-1155, 2019.

MATTOS, R. L. G. et al. **Painéis de madeira no Brasil: panorama e perspectivas**. 2008.

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

MORIM, M. P. **Anadenanthera in Lista de Espécies da Flora do Brasil**. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. 2015.

NORELJALEEL, A. E. et al. Analysis of Commercial Proanthocyanidins. Part 6: Sulfitation of Flavan-3-Ols Catechin and Epicatechin, and Procyanidin B-3. **Molecules**, v. 25, n. 21, p. 4980, 2020.

OKUDA, T.; ITO, H. Tannins of constant structure in medicinal and food plants—hydrolyzable tannins and polyphenols related to tannins. **Molecules**, v. 16, n. 3, p. 2191-2217, 2011.

ÖZACAR, M. et al. Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, n. 1-3, p. 32-42, 2008.

PAES, J. B. et al. Taninos condensados da casca de angico-vermelho (*Anadenanthera colubrina* var. *cebil*) extraídos com soluções de hidróxido e sulfito de sódio. **Revista Caatinga**, v. 26, n. 3, p. 22-27, 2013.

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

PENA, C. et al. Mimosa and chestnut tannin extracts reacted with hexamine in solution. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 96, p. 515-521, 2009.

PIZZI, A. **Advanced wood adhesives technology**. CRC Press, 1994.

PIZZI, A. MITTAL, KL. **Handbook of adhesive technology**. New York: M. Dekker; 1994.

PIZZI, A.; MITTAL, KL. (Ed.). **Handbook of adhesive technology**. CRC press, 2017.

PIZZI, A. Phenolic resin adhesives. In: **Handbook of adhesive technology**. CRC Press, 2017. p. 223-261.

PIZZI, A. Sulphited tannins for exterior wood adhesives. **Colloid and Polymer Science**, v. 257, p. 37-40, 1979.

PIZZI, A. Synthetic Adhesives for Wood Panels: Chemistry and Technology. In: MITTAL, K.L.(Ed.). **Progress in Adhesion and Adhesives**. Massachusetts. Scrivener Publishing LLC, 2015. cap. 4, p. 85-123.

PIZZI, A. Tannins: Prospectives and actual industrial applications. **Biomolecules**, v. 9, n. 8, p. 344, 2019.

PIZZI, A.; MITTAL, KL. (Ed.). **Wood adhesives**. CRC Press, 2011.

PIZZI, A. **Wood Adhesives Chemistry and Technology**, Marcel Dekker, Nova York, 1983.

PIZZI, A. et al. Wood composites and their polymer binders. **Polymers**, v. 12, n. 5, p. 1115, 2020.

RHAZI, N. et al. Physico-mechanical properties of plywood bonded with ecological adhesives from *Acacia mollissima* tannins and lignosulfonates. **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 78, n. 3, p. 34813, 2017.

RICCI, A. et al. Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in the characterization of tannins. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 50, n. 5, p. 407-442, 2015.

SANTIAGO, S. B. et al. CONDENSED TANNINS EXTRACTED OF EUCALYPTS BARK WASTE. **Floresta**, v. 49, n. 1, p. 049-056, 2018.

SARIKA, P. R. et al. Bio-based alternatives to phenol and formaldehyde for the production of resins. **Polymers**, v. 12, n. 10, p. 2237, 2020.

SARTORI, C. J. et al. Bark characterization of a commercial *Eucalyptus urophylla* hybrid clone in view of its potential use as a biorefinery raw material. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, n. 5, p. 1541-1553, 2018.

SARTORI, C. J. et al. Teores de fenóis totais e taninos nas cascas de angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina*). **Floresta e Ambiente**, v. 21, n. 3, p. 394- 400, 2014.

SETTER, C. et al. Influence of wood species and adhesive type on the performance of multilaminated plywood. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 36, p. 50835-50846, 2021.

SILVA, B. C. et al. Qualidade de compensados fabricados com adesivos à base de tanino-formaldeído de *Pinus oocarpa* e fenol-formaldeído. **Floresta e Ambiente**, v. 19, p. 511-519, 2012.

SILVA, B. R. F. da. et al. Properties of cross-laminated timber bonded with an adhesive based on tannins from the bark of *Mimosa tenuiflora* Trees. **Revista Árvore**, v. 46, 2022.

SHIRMOHAMMADLI, Y. et al. Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review. **Industrial Crops and Products**, v. 126, p. 316-332, 2018.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts**. John Wiley & Sons, 2004.

SOTO, R. et al. Evidence of chemical reactions between di- and poly-glycidyl ether resins and tannins isolated from *Pinus radiata* D. Don bark. **Bioresource technology**, v. 96, n. 1, p. 95-101, 2005.

SOUSA, T. B. et al. Quantification of tannins from curupay bark. **Floresta e Ambiente**, v. 26, 2019.

SOUZA, J. B. de. et al. Plywood bonding with an adhesive based on tannins from *Acacia mangium* Wild. bark from trees grown in Northeastern Brazil. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 15, n. 4, p. 1-7, 2020.

TANAC S.A. **Construindo o futuro todos os dias**. Disponível em: <<https://www.tanac.com.br/sobre/unidades-de-negocios/>>. Acesso em: 02 de jun. 2023.

TEJADO, A. et al. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. **Bioresource technology**, v. 98, n. 8, p. 1655-1663, 2007.

TORREGGIANI, A. et al. Spectroscopic and pulse radiolysis studies of the antioxidant properties of (+) catechin: metal chelation and oxidizing radical scavenging. **Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering**, v. 39, n. 2, p. 265-275, 2008.

VENTER, P. B. et al. Analysis of commercial proanthocyanidins. Part 2: An electrospray mass spectrometry investigation into the chemical composition of sulfited quebracho (*Schinopsis lorentzii* and *Schinopsis balansae*) heartwood extract. **Phytochemistry**, v. 78, p. 156-169, 2012.

VIEIRA, M.C. et al. Evolução econômica do painel compensado no Brasil e no mundo. **Floresta e Ambiente**, v. 19, n. 3, p. 277-285, 2014.

WAGENFÜHR, A.; SCHOLZ, F. (Ed.). **Taschenbuch der Holztechnik**. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2012.

YAZAKI, Y.; COLLINS, P. J. Wood adhesives based on tannin extracts from barks of some pine and spruce species. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 52, n. 5, p. 307-310, 1994.

ZIDANES, Uasmim Lira et al. Preparation and characterization of tannin-based adhesives reinforced with cellulose nanofibrils for wood bonding. **Holzforschung**, v. 75, n. 2, p. 159-167, 2021.

ZHANG, Zheng et al. Effects of immobilizing sites of RGD peptides in amphiphilic block copolymers on efficacy of cell adhesion. **Biomaterials**, v. 31, n. 31, p. 7873-7882, 2010.