



CAROLINA APARECIDA DOS SANTOS

**ADESIVO A BASE DE TANINO DE *MYRACRODRUON*
URUNDEUVA PARA PRODUÇÃO DE PAINÉIS LAMINADOS**

**LAVRAS - MG
2021**

CAROLINA APARECIDA DOS SANTOS

**ADESIVO A BASE DE TANINO DE *MYRACRODRUON URUNDEUVA* PARA
PRODUÇÃO DE PAINÉIS LAMINADOS**

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

Orientador

Prof. Dr. José Benedito Guimarães Junior

Co-orientador

Prof. Dr. Mario Guimarães Junior

Co-orientadora

Prof. Dra. Thaís Brito Sousa

**LAVRAS – MG
2021**

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

Santos, Carolina Aparecida dos.

Adesivo a base de tanino de *Myracrodruon urundeuva* para produção de painéis laminados / Carolina Aparecida dos Santos. - 2021.

52 p.

Orientador(a): José Benedito Guimarães Júnior.

Coorientador(a): Mario Guimarães Júnior, Thaís Brito Sousa.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras,
2021.

Bibliografia.

1. Extração. 2. Cascas. 3. Fonte renovável. I. Guimarães Júnior, José Benedito. II. Júnior, Mario Guimarães. III. Sousa, Thaís Brito. IV. Título.

CAROLINA APARECIDA DOS SANTOS

**ADESIVO A BASE DE TANINO DE *MYRACRODRUON URUNDEUVA* PARA
PRODUÇÃO DE PAINÉIS LAMINADOS**

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

APROVADA em 09 de abril de 2021.

Dr. José Benedito Guimarães Júnior – UFLA

Dr. Thiago de Paula Protásio – UFRA

Dr.^a Flávia Maria Silva Brito – ESALQ/USP.

Orientador

Prof. Dr. José Benedito Guimarães Junior

Co-orientador

Prof. Dr. Mario Guimarães Junior

Co-orientadora

Prof. Dra. Thaís Brito Sousa

LAVRAS – MG

2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me proporcionado viver este sonho e ter me dado forças para nunca desistir.

Aos meus pais, Vitor e Letícia, pelo amor, confiança e por sonharem junto comigo.

Aos meus avós, Elidia e João, por todo apoio, carinho e amor. E os demais familiares, pelo apoio e as orações.

Aos meus amigos, que sempre me apoiaram a buscar os meus sonhos e viveram este comigo.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Benedito e aos meus coorientadores Prof. Dr. Mário Guimarães Junior e Thaís Brito de Sousa, por todos os ensinamentos, confiança e dedicação. Muita gratidão a vocês.

Aos meus amigos da UEPAM, que me acompanharam, auxiliaram e pela amizade. Muito obrigada!

À Universidade Federal de Lavras pela oportunidade proporcionada.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais.

E por fim, a todos que participaram desta etapa da minha vida.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo uma nova empregabilidade para as cascas da espécie *Myracrodruon urundeuva*, que é popularmente conhecida como aroeira, produzindo adesivos tânicos das cascas de aroeira e comparando-os com o adesivo sintético fenol formaldeído. As extrações dos taninos foram feitas com 2,4% de hidróxido de sódio e em solução aquosa. Parâmetros básicos dos adesivos foram determinados, tais como: viscosidade, teor de sólidos, pH e gel time. Foram avaliadas as propriedades físicas e mecânicas dos painéis, além do teste de combustibilidade para avaliar a resistência a combustão dos painéis. Os resultados mostram que a elevada viscosidade dos adesivos tânicos está associada a presença de compostos não tânicos e o gel time comprovou a reatividade dos taninos com o formaldeído e, que apesar do teor de sólidos estarem mais baixo, as propriedades mecânicas estão de acordo com a literatura. Todos os tratamentos atingiram o valor mínimo de 1,0 MPa exigido pela norma EN 314-2 (1993) para o teste de cisalhamento à seco. Conclui-se então que os adesivos à base de tanino de aroeira mostraram grande potencial para utilização, sendo uma alternativa ao fenol formaldeído.

Palavras-chave: Extração. Cascas. Fonte renovável. Emissão de formaldeído. Substância cancerígena.

ABSTRACT

This work aimed at a new employability for the peels of the species *Myracrodruon urundeuva*, which is popularly known as aroeira, producing tannic adhesives from the aroeira peels and comparing them with the synthetic phenol formaldehyde adhesive. The tannins were extracted with 2.4% sodium hydroxide and in aqueous solution. Basic parameters of the adhesives were determined, such as: viscosity, solids content, pH and gel time. The physical and mechanical properties of the panels were evaluated, in addition to the combustibility test, to evaluate the combustion resistance of the panels. The results show that the high viscosity of tannic adhesives is associated with the presence of non-tannic compounds and the gel time proved the reactivity of tannins with formaldehyde and that despite the solids content being lower, the mechanical properties are in accordance with the literature. All treatments reached the minimum value of 1.0 MPa required by the standard EN 314-2 (1993) for the dry shear test. It is concluded that the adhesives based on mastic tannin showed great potential for use, being an alternative to formaldehyde phenol.

Keywords: Extraction. Shells. Renewable source. Formaldehyde emission. Carcinogenic substance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação entre taninos e formaldeído.....	20
Figura 2 - Processos de caracterização dos adesivos.....	33
Figura 3 - Estágios do fogo ao longo da combustão	35
Figura 4 - Valores médios para extrativos(%), lignina(%), holocelulose (%) e cinzas (%) da madeira de Pinus oocarpa.....	37
Figura 5 - Variação da massa com o tempo	44
Figura 6 - Variação da temperatura com o tempo de combustão.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores médios para pH, teor de sólidos (%), viscosidade (cP) e gel time (segundos) dos adesivos da casca de Myracrodruon urundeuva e fenol formaldeído.....	37
Tabela 2 - Valores médios de absorção de água em 2 e 24 horas, umidade e densidade básica dos painéis compensados.....	39
Tabela 3 - Valores médios de módulo de elasticidade (MOE) e módulo de ruptura (MOR) em flexão estática, nos sentidos (\perp)paralelo e (//)perpendicular às fibras.....	40
Tabela 4 - Porcentagens de falha na linha de cola do teste de resistência ao cisalhamento à seco.....	42

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

COV's – Compostos Orgânicos Voláteis

cm – Centímetros

FF – Fenol Formaldeído

GL – Gay Lussac

INPM – Instituto Nacional de Pesos e Medidas

MDF – Placa de Fibra de Média Densidade

me - Mesh

mL – Mililitro

mm – Milímetro

MOE – Módulo de Elasticidade

MOR – Módulo de Ruptura

MPa – Mega Pascal

NaOH – Hidróxido de Sódio

OSB – Tiras de Madeira Orientada

pH – Potencial Hidrogeniônico

TF – Tanino formaldeído

Ton – Tonelada

UEPAM – Unidade Experimental de Painéis de Madeira

Sumário

PRIMEIRA PARTE	11
1.1 Objetivo geral.....	12
1.2 Objetivos específicos.....	12
2 REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1 Painéis Laminados.....	13
2.2 Adesivos à base de formaldeído.....	14
2.3 Adesivo natural de tanino.....	15
2.4 Produção do adesivo natural de tanino.....	19
3 CONSIDERAÇÕES FINAIS	22
REFERÊNCIAS	23
SEGUNDA PARTE – ARTIGO	27
1 INTRODUÇÃO	29
2 MATERIAL E MÉTODOS	31
2.5 Caracterização dos adesivos.....	33
2.6 Produção e avaliação dos painéis.....	34
2.7 Teste de Combustibilidade.....	34
2.8 Delineamento experimental e Análise estatística dos dados.....	36
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4 CONCLUSÃO	46
AGRADECIMENTOS	47
REFERÊNCIAS	47

PRIMEIRA PARTE

1. INTRODUÇÃO

Os painéis compensados geralmente podem ser utilizados em ambientes internos e externos, sendo diferenciados pelo adesivo utilizado, que podem ser o fenol formaldeído e ureia formaldeído (BIANCANIELLO et al., 2017). O consumo de painéis compensados tem desempenhado um papel dominante na indústria de compósitos de madeira e representa cerca de 50% de todos os produtos de painéis de madeira (LUO et al., 2017).

O adesivo de fenol-formaldeído é produzido sinteticamente a partir de recursos não renováveis, como o petróleo e gás natural. Isso cria a necessidade de pesquisar adesivos de fonte renovável com a mesma qualidade como adesivos sintéticos (CARVALHO et al, 2014). Os painéis de madeira confeccionados com resinas sintéticas são considerados como um dos principais produtos emissores de formaldeído (SCHUELER et al., 2019).

O formaldeído é um agente de reticulação muito reativo usado na preparação, configuração e cura de adesivos (SOLT et al.,2019). Classificado como cancerígeno humano, sua liberação para o ambiente ocorre principalmente durante a formulação do adesivo e na produção de painéis de madeira, podendo haver liberação de resíduos nos produtos de madeira após a sua fabricação (FERREIRA et al., 2019), o que torna essas resinas sintéticas uma grande ameaça para saúde do consumidor (KIM, 2009).

No Brasil, atualmente, não existe um padrão que especifique uma quantidade máxima de emissão permitida de formaldeído no ambiente interior não fabril, de tal maneira, os materiais de construção e de decoração também não são fiscalizados quanto à emissão de formaldeído (INMETRO, 2020).

Para a produção dos painéis, os adesivos provenientes de matérias-primas renováveis têm sido uma alternativa considerável. Após a crise do petróleo no início do ano 1970 e 2000, ocorreu o aumento do preço do petróleo e alta demanda de energia associado à produção de polímeros sintéticos, que levou ao uso de recursos renováveis como madeira, casca de árvore e cascas de nozes etc. Entre as alternativas possíveis, o tanino é um excelente recurso renovável (TAHIR; HALIP; LEE, 2019).

Devido a sua estrutura polifenólica, os taninos têm uma variedade de usos reais e potenciais. Suas principais aplicações são: adesivo de madeira, composto de moldagem fenólica, revestimentos, conservante de madeira, curtimento de couro, encapsulamento de liberação lenta, espuma de poliuretano, fenólicos monoméricos e seus derivados (TAHIR;

HALIP; LEE, 2019). Particularmente, os taninos condensados possuem alta reatividade com o formaldeído (CARVALHO et al., 2014).

Myracrodruon urundeuva Allemão é uma espécie arbórea pertencente a família Anacardiaceae, comumente conhecida como “Aroeira.” Sua ocorrência natural se estende em regiões como o Nordeste, Sudeste e Centro-Oeste do Brasil para a região Chaco da Bolívia, Paraguai e Argentina (LORENZI, 1992; SATIN; LEITÃO FILHO, 1991; SOUSA et al., 2020). A madeira desta espécie é muito apreciada devido a sua alta durabilidade e dificuldade de degradação (LORENZI, 1992; ALMEIDA et al., 1998). Contudo, a madeira de alta qualidade tem levado à exploração desenfreada de árvores de aroeira no Brasil, colocando-as em risco de extinção (MARTINELLI; MORAIS, 2013).

Essa espécie vem sendo muito explorada em função das propriedades químicas, biológicas e medicinais. Em virtude da presença, na casca, de grandes quantidades de taninos, tem sido muito utilizada na indústria de curtimento de couros e medicina popular nordestina no tratamento de doenças dermatológicas, ginecológicas e como cicatrizante natural (VASCONCELOS et al., 2012).

O objetivo deste estudo é produzir adesivos tânicos das cascas de aroeira, das quais foram extraídas hidróxido de sódio visando obter um maior rendimento também em água. Essa nova empregabilidade para as cascas, são uma alternativa para a conservação da espécie, pois espera-se o favorecimento para novos plantios e ajuda na exploração ambiental das cascas e da madeira.

1.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar uma nova empregabilidade para as cascas de aroeira, sendo extraído o tanino das cascas em água e em hidróxido de sódio e aplicados na produção de painéis compensados de *Pinus oocarpa*.

1.2 Objetivos específicos

- a) Produzir e caracterizar adesivos a base de taninos, extraídos em solução aquosa e NaOH (hidróxido de sódio), provenientes da casca de *Myracrodruon urundeuva*;
- b) Avaliar os efeitos dos adesivos nas propriedades dos painéis;
- c) Caracterizar os adesivos à base de tanino e comparar com o FF;
- d) Verificar a resistência a combustão dos painéis.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Painéis Laminados

Devido a escassez de madeira de qualidade e características necessárias a indústria de madeira serrada e pouca acessibilidade daquelas de origem certificada devido ao elevado valor de mercado, a produção e comercialização de produtos como os painéis de madeira: os compensados, aglomerados e chapas de fibras apresentam-se como uma alternativa viável na indústria florestal (BRITO, 2015).

Os painéis de madeira podem ser conceituados como produtos oriundos da desagregação da madeira, tais como: fibras, partículas, flocos, folhas, lâminas e farrapos, obtidos a partir da redução da madeira sólida, aglutinados com resina, sob ação da pressão e temperatura. A indústria de painéis é de expressiva importância para a economia brasileira, pois sua aplicação inclui os setores moveleiros e de construção civil (IWAKIRI, 2005; BIAZUS et al., 2010).

Os painéis de madeira compensada são constituídos de laminas, geralmente em número ímpar, cruzadas entre si para dar estabilidade as peças (IWAKIRI, 2005; BERGMAN et al., 2010; BRITO, 2015). Eles podem ser produzidos em uma grande variedade de tipos e qualidade, podendo ser utilizados em diversas áreas, como indústria moveleira, construção civil e naval, e embalagens (SILVA et al., 2012). Podem ser produzidos também como uso geral, industrial, decorativo e estrutural/naval, em função do tipo de adesivo e lâminas utilizadas na sua composição. O compensado estrutural/naval caracteriza-se pela utilização de lâminas finas em grande número de camadas com colagem a base de resina fenol-formaldeído, o que confere aos painéis alta resistência mecânica e resistência à umidade (BALDWIN, 1995; SELLERS, 1985; TSOUMIS, 1991).

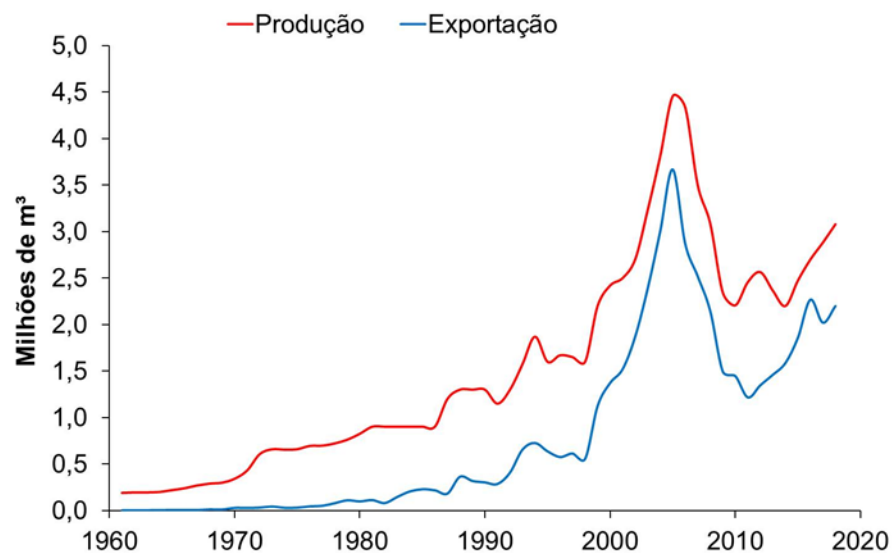
Os painéis compensados para usos de fins decorativos, são produtos compostos a base de madeira laminada, normalmente usados em aplicações onde a aparência de qualidade é crítica, por exemplo, em armários, móveis, acessórios e painéis de parede e teto. Esses painéis consistem em um material de núcleo sobreposto com materiais decorativos na face e no fundo, que geralmente são folheados de madeira fina (BURNARD et al., 2018).

A classificação dos painéis compensados é de acordo como o uso exterior e interior, diferenciados principalmente em função do tipo de resina utilizada. O compensado de uso exterior é definido como painel produzido com adesivo a prova d'água, apresentando características de alta resistência mecânica e destinado a aplicações que requerem alta resistência a umidade do ambiente e ao contato direto com a água (ALBINO et al., 2011).

As aplicabilidades desse tipo de painel são as mais variadas, como na construção civil para aplicações estruturais ou para pisos, forros, paredes, esquadrias, portas, telhados, andaimes, formas de concreto. Outras aplicações podem ser em construções de barcos e fabricação de móveis (partes estruturais e decorativas), instrumentos musicais, embalagens industriais, caixas e outros (BORTOLETTO JUNIOR; GARCIA, 2004).

Nos últimos anos, o compensado tem enfrentado períodos de grande competitividade, gerada pelo avanço de outros painéis de madeira no mercado, como o MDF (*Medium Density Fiberboard*). Por esse motivo, torna-se importante estudos que venham a melhorar a competitividade. Outro fato, é que os setores de construção civil e movelaria são exemplos de áreas de crescente investimentos em todo o país. Com o crescimento de novos empreendimentos imobiliários, ligado à compra de casas próprias, aumentou o consumo e a produção de materiais do ramo de construção civil e moveleira, consequentemente aumentando o consumo de painéis compensados (LOPES, 2014).

Figura 1 – Brasil: Produção e exportação de painéis compensados



Fonte: FAO, 2020.

2.2 Adesivos à base de formaldeído

A primeira resina sintetizada foi a fenol-formaldeído no ano de 1929, em seguida a ureia-formaldeído foi sintetizada em 1931. A melanina formaldeído no final dos anos 30 e a resorcina-formaldeído em 1943 (IWAKIRI, 2005). O problema associado aos adesivos é sua origem não renovável, a presença de solventes e compostos orgânicos voláteis em suas composições,

juntamente com seu caráter tóxico e carcinogênico. Em particular, os adesivos à base de formaldeído são considerados substâncias perigosas e têm sido relacionados a problemas de saúde humana tanto para exposições de curto como de longo prazo devido à emissão de formaldeído (TANG et al., 2009).

A uréia-formaldeído, sintetizada no início na década de 30, apresenta uma ampla aplicação na indústria moveleira em todo o mundo, na colagem de madeira sólida e compostos particulados e laminados em geral. Em mais de 90% dos painéis de madeira, se utiliza esse tipo de resina, tendo em vista o seu baixo custo em relação as outras resinas. Fenol-formaldeído foi comercializado na década de 30 e tem como característica principal a alta resistência à umidade, sendo considerada como de uso exterior. Sua utilização se destina principalmente a produção de compensados a prova d'água, painéis de fibras, painéis aglomerados estruturais dos tipos “*waferboard*” e “OSB” (IWAKIRI, 2005).

Uma classificação de adesivos de madeira tem sido proposta, onde os adesivos de madeira são classificados não apenas de acordo com seu comportamento químico, mas também seu comportamento mecânico (KUNNIGER et al., 2019). O formaldeído pode ser produzido por hidrólise da resina e é gradualmente liberado para o ambiente circundante (Tang et al., 2011). Os problemas provocados pela emissão de formaldeído ao ambiente e ao homem são alvos crescentes de pesquisa, devido aos efeitos prejudiciais que podem provocar, por isso é tão necessário o estudo desse tema.

Com isso, o mundo tem buscado fontes alternativas para a produção de adesivos utilizando matéria-prima renovável (CARVALHO et al., 2014). Depois de usados em ambientes fechados, os painéis a base de madeira emitirão formaldeído e COVs (Compostos Orgânicos Voláteis) considerados uma das principais causas de degradação da qualidade do ar interno. No entanto, existem poucas informações sobre a influência do processo de fabricação, incluindo matérias-primas e técnicas de fabricação de formaldeído (HE et al., 2012). Os adesivos que não incluem formaldeído em sua composição são: resina de isocianato, resinas epoxi e alguns produtos naturais como tanino, lignina e proteína de soja (TANG et al., 2011).

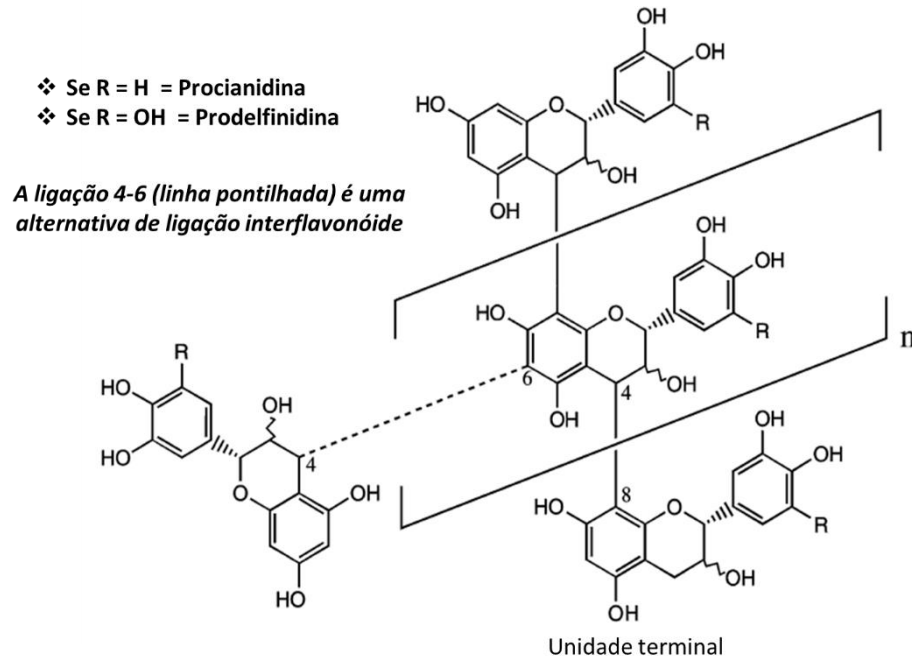
2.3 Adesivo natural de tanino

Os taninos são historicamente classificados em dois grupos: hidrolisáveis ou não hidrolisáveis (condensados). Com base em suas características estruturais, no entanto, uma classificação em quatro grupos principais é preferível: galotaninos, elagitaninos, taninos complexos e taninos condensados (ARBENZ; AVEROUS, 2015). Os taninos hidrolisáveis

apresentam certas propriedades indesejáveis, como a baixa reatividade com o formaldeído, baixo caráter nucleofílico e limitada produção mundial, o que os impedem de serem utilizados na produção de adesivos fenólicos. Em contrapartida, os taninos condensados que representa cerca de 90% da produção mundial de taninos comerciais, são tanto do ponto de vista químico quanto econômico, mais relevante na preparação dos adesivos. Os taninos condensados e seus precursores, os flavonoides, são conhecidos por possuírem uma larga distribuição na natureza e particularmente pela expressiva concentração encontrada, tanto na madeira quanto na casca de várias espécies (PIZZI, 2003).

Taninos condensados, como mostra a Figura 2, são constituídos por unidades C6, C3 e C6 do flavanóide sistema, composto por dois anéis aromáticos, unidos por um anel de pirano. As propriedades químicas dos taninos condensados são amplamente determinadas por três fatores: (1) o padrão de hidroxilação na unidade de flavanol; (2) a estereoquímica nos três centros quirais presentes no anel heterocíclico; e (3) a localização da ligação interflavonóide (TAHIR et al., 2019).

Figura 2 – Modelo estrutural de tanino condensado



Fonte: Scholfield et al. 2001.

A elevada reatividade com o formaldeído decorre do anel A, resorcinólico ou floroglucinólico, podendo atingir, em condições similares, velocidade de reação de 10 a 50 vezes maior que a da reação do fenol com o formaldeído (PIZZI, 2003). Eles também são

encontrados em quantidades consideráveis em várias sementes (cacau, guaraná, kola, areca) e folhas (hamamelis, chá verde). No entanto, várias árvores e arbustos contêm quantidades significativas de taninos (BACELO et al., 2016). Além disso, segundo (ARBENZ; AVEROUS, 2015), depois da celulose, hemicelulose e lignina, os taninos são os compostos mais abundantes extraídos da biomassa, folhas, raízes, casca, sementes, madeira e frutos.

O rendimento, pureza e composição dos extratos dependem normalmente de vários parâmetros, como a fonte vegetal, técnica empregada, tempo de extração e temperatura. Assim, a extração de taninos a partir de resíduos vegetais é um processo que constitui um ponto crucial para sua reutilização, valorização e sua produção sustentável (BACELO et al., 2016).

O formaldeído é geralmente o aldeído usado na preparação, ajuste e cura de adesivos a base de tanino. É normalmente adicionado à solução de extrato de tanino no pH necessário, preferencialmente em sua forma polimérica de para-formaldeído, que é capaz de despolimerização razoavelmente rápida sob condições alcalinas (KIM, 2009).

Pesquisas extensas sobre o uso de taninos como substituto do fenol em formulações adesivas de madeira foram realizadas na Austrália, África do Sul, Coreia, Europa e América do Norte. O uso de taninos é de 6000 ton / ano na Austrália, 1500 ton / ano no Japão, 500 ton / ano no Zimbábue, 400 ton / ano no Chile e 1000 ton / ano na Europa. Assim, esses recursos polifenólicos de base natural têm um enorme mercado potencial para indústrias baseadas em madeira em todo o mundo (KIM, 2009; HOONG et al., 2011).

Goulart et al. (2012), produziram painéis compensados com adesivos a base de taninos obtidos das folhas e cascas da espécie *Stryphnodendron adstringens*, da mesma forma com o tanino da casca de acácia negra (*Acacia mearnsii*), o adesivo fenol formaldeído (comercial) é mistura destes. Avaliou-se apenas a resistência ao cisalhamento dos painéis produzidos, constituídos com cinco lâminas de *Araucaria angustifolia*, com gramatura de 320 g.m⁻² (linha dupla). Os adesivos de tanino apresentaram a mesma resistência ao cisalhamento, contudo, apresentaram menor resistência do que os painéis produzidos com fenol formadeído. O adesivo a base de tanino das folhas de barbatimão apresentou possibilidade de utilização apenas quando for associado com outros tipos de adesivo de tanino.

Tabarsa, Jahanshaki e Ashori (2011), produziram painéis aglomerados com resíduos de palha de trigo em quatro diferentes tipos de adesivos: fenol formaldeído, e o tanino nas porcentagens de (10%, 20% e 30%) misturados com o fenol formaldeído, sendo que o tanino foi originário da espécie *Quercus castaneifolia*. Os autores verificaram que a presença do tanino em resina FF resultou na redução das propriedades físico-mecânicas dos painéis, com exceção de tanino 10% no FF, o qual foi igual ou melhor do que aqueles produzidos somente com a

resina FF. Todavia, as propriedades mecânicas de todos os painéis atingiram o mínimo requerido para fins gerais enunciados nas normas europeias.

No estudo de Carneiro (2006), taninos extraídos das cascas de *Eucalyptus grandis* e *Anadenanthera peregrina* (angico-vermelho), foram hidrolisados e sulfitados, empregando quatro valores de pH avaliando o efeito da hidrólise ácida e da sulfitação sobre as propriedades, bem como a resistências dos adesivos de taninos. Na produção do adesivo tânico acrescentaram cerca de 10% de formaldeído em massa seca. A redução de pH da hidrólise dos taninos diminuiu a viscosidade e aumentou o tempo de gelatinação e o tempo de trabalho dos adesivos. A resistência mecânica do tanino de angico vermelho, com exceção do módulo de elasticidade, ultrapassou os valores mínimos exigidos. E em relação à absorção de água e inchamento, excedeu os valores máximos estabelecidos.

Zhang et al. (2019), utilizaram tanino de madeira de Mimosa (*Acacia mearnsii*) visando preparar um adesivo a base de tanino natural com boa resistência a água. Uma resina de álcool furfurílico-glioxal (FG), sintetizada em laboratório, foi desenvolvida como reticulador para adesivos a base de tanino e os resultados de espectroscopia de massa indicaram que o álcool furfurílico e glioxal reagiram sob condições ácidas e que os grupos -CH- (OH) - poderiam ser os envolvidos na reticulação do adesivo tanino-furfuril-glioxal (TFG).

Horito et al. (2020) buscaram utilizar cascas fibrilada da espécie *Pinus radiata* D. Don, sendo um processo mais econômico porque não requer fracionamento adicional da casca moída nem liofilização da pasta de casca fibrilada. Os adesivos foram capazes de produzir uma colagem de alta qualidade em amostras de madeira compensada.

Gadhve et al. (2020) investigaram a probabilidade de um adesivo preparado pela mistura de PVA e tanino de wattle, por meio da mistura em água. Para além disso, buscaram aumentar as propriedades e para isso utilizaram a reticulação, que foi realizada usando ácido bórico em concentrações variáveis. Verificaram então, que o adesivo preparado pela reticulação da mistura de PVA / tanino com ácido bórico era adequado para aplicação de adesivo para madeira.

Myracrodruon urundeuva é amplamente utilizada para diversos fins madeireiros e não madeireiros, como para a construção de cercas para fins medicinais (MONTEIRO et al., 2006; ALBUQUERQUE e OLIVEIRA 2007; LUCENA et al., 2007). Seu uso madeireiro se destaca por sua alta durabilidade e dificuldade de putrefação, é muito usada na construção civil como postes ou dormentes para cercas, na confecção de móveis de luxo e adornos torneados (ALMEIDA et al., 1998; LORENZI, 1992). Suas propriedades antiinflamatórias, adstringentes, antialérgicas e cicatrizantes provenientes das cascas, conferem seu uso farmacológico (VIANA

et al., 1995). Com isso, esta espécie foi utilizada no presente estudo para a produção dos adesivos tânicos.

Figura 3 – Casca da espécie *Myracrodruon urundeuva*



Fonte: Sousa, 2018 adaptado.

A aroeira é um membro da família Anacardiaceae e é encontrada em todo território do nordeste brasileiro, sul, sudeste e centro-oeste. Seu porte pode variar de acordo com a ocorrência da região, podendo atingir 30 metros de altura. Esta espécie possui altas concentrações de compostos fenólicos, especialmente taninos. Devido a sua importância na medicina e na indústria madeireira foi priorizada para conservação (VIEIRA et al., 2002).

2.4 Produção do adesivo natural de tanino

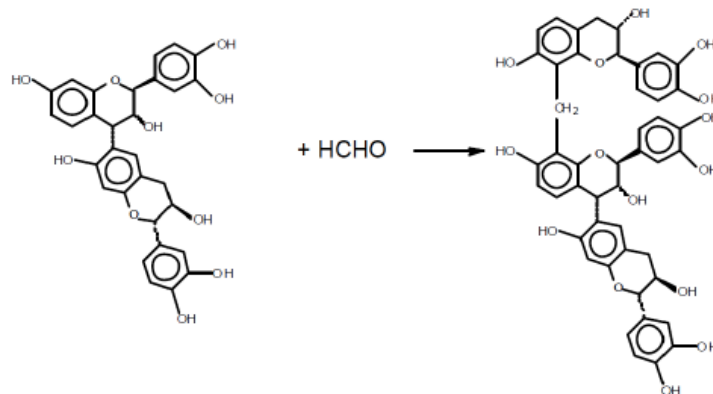
Os adesivos a base de taninos, denominados tanino-formaldeídos ou TF, são obtidos por reação de flavanóides poliméricos naturais (taninos condensados) com formaldeído. A maior dificuldade no uso de taninos em formulações adesivas decorre da elevada viscosidade desses produtos quando em solução aquosa acima exigido para colagem de madeira. Os taninos reagem com formaldeído produzindo adesivos de características que não se adequam às características desejadas para um adesivo: possuem alta viscosidade e baixa resistência a

umidade, o que é causado pela formação precoce de pontes metilênicas entre longos e rígidos polímeros de flavanóides, que imobilizam a ligação do formaldeído com o tanino (impedimentos estéricos) (FECHTAL; RIEDL, 1993).

A grande reatividade dos taninos com o formaldeído deve-se ao seu anel A resorcinólico ou floroglucinólico, que favorece a formação de taxas de reação, em igualdade de condições, 10 a 50 vezes mais rápidas do que a reação do fenol com o formaldeído. Essa característica dos taninos impossibilita a síntese de resóis, pois se eles apresentarem grupos metilol reativos condensam com outros núcleos fenólicos de taninos em muito pouco tempo. Em resumo, resóis de taninos não são estáveis e sua vida de armazenamento é muito curta. Entretanto, se o endurecedor não for adicionado, os taninos permanecem inativos e têm vida útil indefinida, seja como líquido ou pó (PIZZI, 1994).

O formaldeído pode reagir com os átomos de carbono do anel A sob a formação de grupos metilol. Esses grupos metilol são capazes de reagir promovendo a ligação entre as moléculas de tanino através da formação de grupos metilênicos (DIX; MARUTZKY, 1987).

Figura 4 - Reação entre taninos e formaldeído



Fonte: TANAC, 2012.

Por não haver a formação de resóis, até o momento da colagem os taninos são estocados sob forma de pó ou suspensões aquosas concentradas, permanecendo não reativos até que seja feita a mistura com o endurecedor. Não há necessidade, conseqüentemente, de se produzirem prepolímeros semelhantes aos resóis fenólicos convencionais. Em outras palavras, como os taninos são compostos por oligômeros tridimensionais com pesos moleculares variados, o material constitui se por si próprio em uma mistura de prepolímeros prontos para a policondensação com o endurecedor (PIZZI, 1994).

Por serem formados de estruturas poliméricas, os taninos condensados, quando utilizados em misturas adesivas, necessitam de baixas quantidades de formaldeído para a cura

e formam uma linha de cola bastante resistentes à ação de intempéries (PIZZI, 2003).

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio da revisão apresentada, foram obtidas informações relevantes para o desenvolvimento deste estudo, além da importância da produção de painéis, significativamente utilizados em movelarias, construção civil, uso decorativo, embalagens e outras situações. A demanda por painéis de madeira vem crescendo progressivamente, devido a utilização em móveis, na construção civil, uso decorativo, embalagens e muitas outras. Atrelado a esse crescimento, é necessário buscar novas fontes de adesivos naturais, isto é de origem renovável. Os taninos extraído das folhas e cascas, são uma das inúmeras alternativas de matéria-prima renovável que podemos utilizar. Desta forma, este estudo é muito promissor, visto que os taninos possuem alta reatividade com o formaldeído, sendo esta uma das características mais importantes para a realização da síntese dos adesivos para a produção de painéis de madeira reconstituída.

REFERÊNCIAS

- ALBINO, V.C.S. et al. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de painéis compensados de *Toona ciliata* M. Roem. var. *Australis*. **Cerne**, n.1, v.17, p.103-108, 2011.
- ALBUQUERQUE, U.P.; OLIVEIRA, R.F. Is the use-impact on native caatinga species in Brazil reduced by the high species richness of medicinal plants? **Journal of Ethnopharmacology**, v. 113, p. 156– 170, 2007.
- ALMEIDA, S. P. de; PROENÇA, C.E.B.; SANO, S. M.; RIBEIRO, J. F. Cerrado: espécies vegetais úteis. Planaltina, DF: **EMBRAPA-CPAC**, p. 464, 1998.
- ARBENZ, A., AVEROUS, L. Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures. **Green Chemistry**, 2015.
- BACELO, H.A.M. et al. Tannin-based biosorbents for environmental applications – A review. **Chemical Engineering Journal**, v.303, p.575-587, 2016.
- BALDWIN, R. F. **Plywood manufacturing practices**. San Francisco: Miller Freeman, 388 p. 1995.
- BERGMAN, R. et al. Wood Handbook: Wood as an Engineering Material. **USDA, Forest Service**, Forest Products Laboratory, Madison, WI. 2010.
- BIANCANIELLO, M. et al. Plywood adhesives derived from distillers' dried grains with solubles (DDGS) incorporating 2-hydroxyethyl acrylate. **Journal of Applied Polymer Science**, v.135(6), 2017.
- BIAZUS, A. et al. Panorama de mercado: painéis de madeira. **BNDES setorial**, Rio de Janeiro, n.32, p.49-90. 2010.
- BORTOLETTO JUNIOR, G.; GARCIA, J. N. Bending strength and stiffness properties of OSB and plywood panels. *Revista Árvore*, Viçosa, v. 28, n. 4, p. 563-570, 2004.
- BRITO, M.G. Resistência ao ataque de cupins em painéis compensados confeccionados com paricá (*Schizolobium amazonicum* (Huber) Ducke). **Dissertação (Ciências Florestais e Ambientais)** – Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 69 p. 2015.
- BURNARD, M.D. et al. Um método óptico para exame rápido do desenvolvimento de cheques em painéis decorativos de madeira compensada. *EUR. European Journal of Wood and Wood Products*. v.76, p. 1367–1377, 2018.
- CARVALHO, A.G. et al. Adesivos tânicos de *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville na produção de painéis aglomerados. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.38, p.195-202, 2014.
- CARNEIRO, A.C.L. Efeito da hidrólise ácida e sulfitação de taninos de *Eucalyptus grandis* W.Hill ex Maiden e *Anadenanthea peregrina* Speg., nas propriedades dos adesivos. **Tese (Doutorado em Ciência Florestal)** – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 182 p. 2006.
- DIX, B.; MARUTZKY, R. Tanninformaldehydeharze aus den Rindenextrakten von Fichte

(*Picea abies*) und Kiefer (*Pinus sylvestris*). **Holz als Roh- und Werkstoff**, Berlin, v. 45, p. 457-463, 1987.

FAO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **FAOSTAT**. 2020. Acesso em: 4 jan. 2021 < <http://www.fao.org/faostat/en/#data/GF>>.

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

FERREIRA, A.M. et al. Low-cost natural binder for particle boards production: study of manufacture conditions and stability. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v.93, p. 59-63, 2019.

GADHAVE, R.V. et al. Effect of boric acid on poly vinyl alcohol- tannin blend and its application as water-based wood adhesive. **Designed Monomers and Polymers**, v.23 (1), p. 188-196, 2020.

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

HE, Z. et al. Formaldehyde and VOC emissions at different manufacturing stages of wood-based panels. **Building and Environment**, v. 47, p. 197-204, 2012.

HOONG, Y.B. et al. A new source of natural adhesive: *Acacia mangium* bark extracts copolymerized with phenol-formaldehyde (PF) for bonding Mempisang (*Annonaceae* spp.) veneers. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v.31, p.164-167, 2011.

HORITO, M. et al. Plywood adhesives using PF resin with fibrillated bark slurry from radiata pine (*Pinus radiata* D. Don): utilization of flavonoid compounds from bark and wood. **IV. Journal of Wood Science**, v. 66, 13, 2020.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA (INMETRO). Qualidade do Ar em Estabelecimentos de Uso Público e Coletivo. Acesso em: 4 jan. 2021 < <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/qualidadedoar.asp>> .

IWAKIRI, S. **Painéis de madeira reconstituída**. Curitiba: FUPEF. 2005. 247 p .

KIM, S. Environment-friendly adhesives for surface bonding of wood-based flooring using natural tannin to reduce formaldehyde and TVOC emission. **Bioresource Technology**, v.100, p. 744-748, 2009.

KONAI, N. et al. Aningre (*Aningre* ssp.) tannin extract characterization and performance as an adhesive resin. **Ind. Crop. Prod.**, v. 77, p. 225-231, 2015.

KUNNIGER, T. et al. Influence of humidity and frequency on the energy dissipation in wood adhesives. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v.92, p.99-104, 2019.

LOPES, M.F. Avaliação do comércio e da qualidade de painéis de madeira compensada na

cidade de Manaus-AM. **Dissertação (Ciências Florestais e Ambientais)**, Manaus, 74 p. 2014.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. Nova Odessa: Instituto Plantarum, p. 368, 1992.

LUCENA, R.F.P. et al. Useful plants of the semi-arid northeastern region of Brazil – a look at their conservation and sustainable use. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.125, p. 281–190, 2007.

LUO, J. et al. Determination of formaldehyde and TVOC emission behavior from interior use plywood using various post heat treatment processes. **Journal of Applied Polymer Science**, v.134 (22), 2017.

MARTINELLI, G.; MORAES, M.A. Livro vermelho da flora do Brasil. **Instituto de Pesquisas Jardim Botânico do Rio de Janeiro**, Rio de Janeiro, 2013.

MONTEIRO, J.M. et al. Use and traditional management of *Anadenanthera colubrina* (Vell.) Brenan in the semi-arid region of northeastern Brazil. **Journal Ethnobotany and Ethnomedicine**, v.2, p. 1–7, 2006.

PIZZI, A. Tannin-based wood adhesives. **Advanced wood adhesives technology**. New York: M. Dekker, p. 149-217, 1994.

PIZZI, A. Natural phenolic adhesive I: tannin. **Handbook of adhesive technology**. 2nd ed. New York. M. Dekker, p.573-587, 2003.

SANTIN, D.A. e LEITÃO FILHO, H.F. Restabelecimento e revisão taxonômica do gênero *Myracrodruon* Freire Allemão (Anacardiaceae). **Rev Bras Bot**, v.1, p. 133–145, 1991.

SCHOFIELD, P.; MBUGUA, D. M.; PELL, A. N. Analysis of condensed tannins: a review. **Animal Feed Science and Technology**, v. 91, p. 21-40, 2001.

SCHUELER, M.V.E. et al. Avaliação da emissão de formaldeído em compósitos fabricados com adição de cascas de *Pinus caribaea* var. *Caribaea*. **Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, v.10, n.2, p. 103-111, 2019.

SELLERS, T. **Plywood and adhesive technology**. New York: M. Dekker, 661 p. 1985.

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, n.4, p.511-519, 2012.

SOLT, P. et al. Technological performance of formaldehyde-free adhesive alternatives for particleboard industry. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v.94, p.99-131, 2019.

SOUSA, T. B. **Uso de tanino de espécies florestais no tratamento de água para abastecimento**. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 97p, 2015.

SOUSA, T.B., Mota, G.d., Araujo, E.d. et al. Chemical and structural characterization of *Myracrodruon urundeuva* barks aiming at their potential use and elaboration of a sustainable management plan. **Biomass Conv. Bioref**, 2020.

SOUSA, T.B. **Caracterização de cascas de espécies florestais brasileiras e usos de seus taninos na classificação da água**. Tese (Doutorado em Engenharia de Biomateriais), p. 75, 2018.

TABARSA, T. et al. Mechanical and physical properties of wheat straw boards bonded with tannin modified phenol – formaldehyde adhesive. **Composites: Part B**, Amsterdam, v.42, n.2, p. 176 – 180, 2011.

TAHIR, P.D. et al. Chapter 7 – Tannin based bioresin as adhesives. **Lignocellulose for Future Bioeconomy**. p. 109 – 133, 2019.

TANAC S.A. **Construindo o futuro todos os dias** [online]. Acesso em: 4 jan. 2021 < <http://www.tanac.com.br/PT/institucional.php?codCategoria=Menu=148&nomArea=Hist%C3%B3rico&codDado=2&menu=138>>.

TANG, L. et al. The preparation and application of a new formaldehyde-free adhesive for plywood. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v.31, p.507-512, 2011.

TANG, X. et al. Formaldehyde in China: Production, consumption, exposure levels, and health effects. **Environment International**, v.35, p.1210-1224, 2009.

TSOUMIS, G. **Science and technology of wood: structure, properties, utilization**. New York: Van Nostrand Reinhold, 494 p. 1991.

VASCONCELOS, J.N.C. et al. Indução, caracterização bioquímica e ultra-estrutural de calos de aroeira-do-sertão (*Myracrodruon urundeuva* Fr. All.). **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v.14, 2012.

VIANA, G. S. B. et al. **Aroeira-do-sertão**: estudo botânico, farmacognóstico, químico e farmacológico. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, p. 164, 1995.

VIEIRA, R.F. et al. Estratégias para conservação e manejo de recursos genéticos de plantas medicinais e aromáticas: Resultados da 1ª Reunião Técnica. Brasília, **Embrapa/IBAMA/CNPq**, 2002.

ZHANG, J. et al. Tannin-based adhesive cross-linked by furfuryl alcohol-glyoxal and epoxy resins. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v.94, p. 47-52, 2019.

SEGUNDA PARTE – ARTIGO

ADESIVO A BASE DE TANINO DE *MYRACRODRUON URUNDEUVA* PARA A PRODUÇÃO DE PAINÉIS LAMINADOS

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo uma nova empregabilidade para as cascas da espécie *Myracrodruon urundeuva*, que é popularmente conhecida como aroeira, produzindo adesivos tânicos das cascas de aroeira e comparando-os com o adesivo sintético fenol formaldeído. As extrações dos taninos foram feitas com 2,4% de hidróxido de sódio em solução aquosa. Parâmetros básicos dos adesivos, foram determinados, tais como: viscosidade, teor de sólidos, pH e gel time. Foram avaliadas as propriedades físicas e mecânicas dos painéis, além do teste de combustibilidade, para avaliar a resistência a combustão dos painéis. Os resultados mostram que, a elevada viscosidade dos adesivos tânicos está associada a presença de compostos não tânicos e o gel time comprovou a reatividade dos taninos com o formaldeído e que apesar do teor de sólidos estarem mais baixo, as propriedades mecânicas estão de acordo com a literatura. Todos os tratamentos atingiram o valor mínimo de 1,0 MPa exigido pela norma EN 314-2 (1993) para o teste de cisalhamento à seco. Conclui-se então que os adesivos a base de tanino de aroeira mostraram grande potencial para utilização, sendo uma alternativa ao fenol formaldeído.

Palavras-chave: Extração cascas. Fonte renovável. Emissão de formaldeído. Substância cancerígena.

ABSTRACT

This work aimed at a new employability for the peels of the species *Myracrodruon urundeuva*, which is popularly known as aroeira, producing tannic adhesives from the aroeira peels and comparing them with the synthetic phenol formaldehyde adhesive. The tannins were extracted with 2.4% sodium hydroxide and in aqueous solution. Basic parameters of the adhesives were determined, such as: viscosity, solids content, pH and gel time. The physical and mechanical properties of the panels were evaluated, in addition to the combustibility test, to evaluate the combustion resistance of the panels. The results show that the high viscosity of tannic adhesives is associated with the presence of non-tannic compounds and the gel time proved the reactivity of tannins with formaldehyde and that despite the solids content being lower, the mechanical properties are in accordance with the literature. All treatments reached the minimum value of 1.0 MPa required by the standard EN 314-2 (1993) for the dry shear test. It is concluded that the adhesives based on mastic tannin showed great potential for use, being an alternative to formaldehyde phenol.

Keywords: Extraction. Shells. Renewable source. Formaldehyde emission. Carcinogenic substance.

1 INTRODUÇÃO

Os painéis compensados são um material amplamente utilizado na construção civil, na indústria moveleira e também como material decorativo. A demanda contínua tem impulsionado pesquisas relacionadas a compensados, nos últimos seis anos a produção de madeira compensada aumentou 40% em todo o mundo (KAWALERCZYK et al., 2019).

Os compensados representam, nos dias de hoje, 26% da produção nacional de painéis de madeira. O consumo desse tipo de painel segue parcialmente as tendências da produção, mas como a maior parte do compensado produzido no Brasil é para exportação, seu consumo interno atual é de apenas 6% (SANQUETTA et al., 2020).

O formaldeído é um agente de reticulação muito reativo usado na preparação de adesivos. Classificado como carcinógeno humano, sua liberação para o meio ambiente ocorre principalmente durante a formulação do adesivo e na produção de painéis de madeira (SOLT et al., 2019; FERREIRA et al., 2019). No entanto, estudos vêm sendo realizados desde a década de 1980 com o objetivo de reduzir cerca de 75 a 90% a emissão de formaldeído pelas resinas sintéticas. Os painéis de madeira confeccionados com estas resinas são considerados como um dos principais produtos emissores de formaldeído (SCHUELER et al., 2019).

Nos últimos anos, câncer e doenças respiratórias como alergias e asma têm crescido significativamente, tendo como causa principal a má qualidade do ar no interior de residências, escolas, escritórios, e em outros locais onde adultos e crianças frequentam por um longo período de tempo. O formaldeído, dentre os contaminantes do ar interior, é o mais encontrado, existente principalmente em painéis de madeira. No Brasil, atualmente, não existe um padrão que especifique uma quantidade máxima de emissão permitida de formaldeído no ambiente interior não fabril, de tal maneira, os materiais de construção e de decoração também não são fiscalizados quanto a emissão de formaldeído (INMETRO, 2020).

Para a produção dos painéis, os adesivos provenientes de matérias-primas renováveis têm sido uma alternativa considerável. Após a crise do petróleo no início dos anos 1970 e 2000, ocorreu o aumento do preço do petróleo e alta demanda de energia associado a produção de polímeros sintéticos, que levou ao uso dos recursos renováveis como madeira, casca de árvore e cascas de nozes etc. Entre as alternativas possíveis, o tanino é um excelente recurso renovável (TAHIR et al., 2019).

O tanino tem sido frequentemente utilizado para compensados e aglomerados e normalmente são encontrados em folhas e cascas (KONAI et al., 2015; YUSOF et al., 2017). Os taninos podem ser divididos em duas classes diferentes de componentes químicos de

natureza fenólica: taninos hidrolisáveis e os condensados. Particularmente, os taninos condensados possuem alta reatividade com o formaldeído (CARVALHO et al., 2014), destinados a síntese de adesivos.

Devido à sua estrutura polifenólica, os taninos têm uma variedade de usos reais e potenciais. Suas principais aplicações são: adesivo de madeira, composto de moldagem fenólica, revestimentos, conservante de madeira, curtimento de couro, encapsulamento de liberação lenta, espuma de poliuretano, fenólicos monoméricos e seus derivados (TAHIR et al., 2019).

Os taninos, são um tipo de polifenóis responsáveis pela alta reatividade com o formaldeído indicando seu grande uso na preparação ou modificação de adesivos para a produção de painéis. Atualmente, as pesquisas estão procurando trocar a utilização parcial ou completa dos adesivos sintéticos, com a finalidade de produzir painéis de boa qualidade com menor emissão de formaldeído. Os taninos usados na indústria brasileira são, em sua maioria, extraídos da casca de acácia negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) (BIANCHI et al., 2015).

Myracrodruon urundeuva Allemão é uma espécie arbórea pertencente à família Anacardiaceae comumente conhecida como “Aroeira.” Sua ocorrência natural se estende em regiões Nordeste, Sudeste e Centro-Oeste do Brasil para a região Chaco da Bolívia, Paraguai e Argentina (LORENZI, 1992; SATIN E LEITÃO FILHO, 1991; SOUSA et al., 2020). A madeira desta espécie é muito apreciada devido a sua alta durabilidade e dificuldade de degradação (LORENZI, 1992; ALMEIDA et al., 1998). Contudo, a madeira de alta qualidade tem levado à exploração desenfreada de árvores de aroeira no Brasil, colocando-as em risco de extinção (MARTINELLI; MORAIS, 2013).

Essa espécie vem sendo muito explorada em função das propriedades químicas, biológicas e medicinais. Em virtude da presença, na casca, de grandes quantidades de taninos, tem sido muito utilizada na indústria de curtimento de couros e medicina popular nordestina no tratamento de doenças dermatológicas, ginecológicas e como cicatrizante natural (VASCONCELOS et al., 2012).

Uma das alternativas para a conservação da espécie está relacionada a valorização econômica da casca, o que favorece o surgimento de novos plantios e ajuda na exploração ambientalmente das cascas e da madeira (SOUSA et al., 2020). Assim, objetivou-se neste trabalho uma nova empregabilidade para as cascas desta espécie, produzindo então adesivos tânicos das cascas de aroeira e comparando-os com o adesivo sintético fenol formaldeído.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido na Unidade Experimental de Painéis de Madeira (UEPAM), no Laboratório de Adesão e Adesivos, localizado na Universidade Federal de Lavras. Foram utilizadas lâminas de *Pinus oocarpa* para produção de painéis compensados, colados com dois tipos de adesivos: fenol formaldeído e tanino, sendo este extraído com água e hidróxido de sódio. As dimensões dos painéis foram de 30 x 30 x 1 cm (comprimento x largura x espessura). Os parâmetros de prensagem utilizados para a produção dos painéis foram: temperatura de 160 °C, pressão de 4 MPa, durante 15 minutos.

2.1 Origem e coleta do material

Foram abatidas 3 árvores de aproximadamente 18 anos na Universidade Federal de Lavras (UFLA), no qual foram retirados cinco discos de cada árvore nas alturas correspondentes a 0, 25, 50, 75 e 100% da altura comercial, para a caracterização química e densidade básica. As árvores foram então seccionadas em toretes com 58 cm. Os discos foram encaminhados à Unidade Experimental de Produção de Painéis de Madeira (UEPAM) da UFLA e seccionadas em quatro partes, com o auxílio de uma serra fita, obtendo duas cunhas opostas para análise química e outras duas utilizadas para confecção dos corpos de provas com dimensões 2,5 x 2,5 x 1,5 cm para a densidade básica.

2.2 Processo de laminação das toras de pinus

As toras de 58 cm de comprimento foram submersas em tanque com água a temperatura ambiente por um período de aproximadamente 15 dias. Tal tratamento tem finalidade de alcançar o amolecimento da madeira e dos nós. Após a submersão, as toras foram aquecidas em um tanque d'água dotado de resistência elétrica a uma temperatura de 65 °C, definida em função da densidade básica, por um período de 24 horas. As lâminas foram obtidas por um torno laminador, possuindo uma espessura nominal de 2,0 mm. A lâmina contínua de cada tora foi totalmente enrolada numa bobina (suporte de metal) e conduzida a guilhotinagem. Em seguida, foram seccionadas em dimensões laterais de 300 x 300 mm. Depois de guilhotinadas, as lâminas foram empilhadas umas sobre as outras, distanciadas entre si pelo uso de separadores de madeira, para secagem a temperatura ambiente até atingirem a umidade de equilíbrio higroscópico. As lâminas foram secas em estufa de circulação de ar forçada até atingirem um teor médio de umidade de 3%, base a massa seca.

2.3 Densidade básica e caracterização química da madeira de *Pinus oocarpa*

Para a análise das propriedades químicas do material lignocelulósico foram realizados os testes em triplicatas. Foram determinados os extrativos totais, teor de lignina e o teor de cinzas de acordo com as seguintes normativas NBR 14853 (ABNT, 2010), NBR 7989 (ABNT, 2010), (NBR 13999/ABNT, 2017). O percentual de holocelulose foi obtido por meio do somatório dos teores de extrativos e lignina subtraído de 100, conforme a equação: Holocelulose (%) = 100 – (Lignina + Extrativos Totais + Cinzas) (1).

Para determinar a umidade na base seca, pesou-se aproximadamente 1,00g de matéria prima, da qual se utilizou estufa a 103 ± 2 °C para secagem do material, e por fim, foi calculado esta propriedade através da equação, conforme NBR 14810 – 1 (ABNT, 2018).

A densidade básica do pinus foi determinada de acordo com metodologia da norma NBR 11941 (ABNT, 2003). A metodologia consistiu na divisão da massa seca (Ms) pelo volume saturado (Vu), com o peso obtido diretamente obtido em uma balança de precisão e o volume através das dimensões da amostra com o auxílio de um paquímetro digital. Desta forma, a densidade básica foi calculada de acordo com a equação: $Db = Ms / Vu$ (2).

2.4 Produção do adesivo à base de tanino de aroeira

Foram coletadas cascas de 15 árvores de *Myracrodruon urundeuva* no município de Parnaguá, Piauí, Brasil. São árvores oriundas de floresta nativa, sendo selecionadas aleatoriamente e as cascas foram retiradas com um facão da parte inferior do caule até 1,3 m de altura.

As cascas foram secas em temperatura ambiente por um período de duas semanas e em seguida moídas no moinho de martelos para obter um material mais fino e uniforme. Os taninos foram extraídos adaptando a metodologia utilizada por Sousa et al. (2019). As extrações foram realizadas em banho-maria com 100 g de casca absolutamente seca e 1500 mL de água (razão licor/casca 15:1) a 70 ° C durante o período de 3 horas. Para a extração de taninos, também foi utilizado hidróxido de sódio (NaOH) em concentração equivalente a 2,4%, nas mesmas condições.

Quando a extração foi concluída, o material foi filtrado usando um filtro de pano fino, a parte retida foi descartada. O extrato obtido foi então peneirado em uma peneira de malha 200

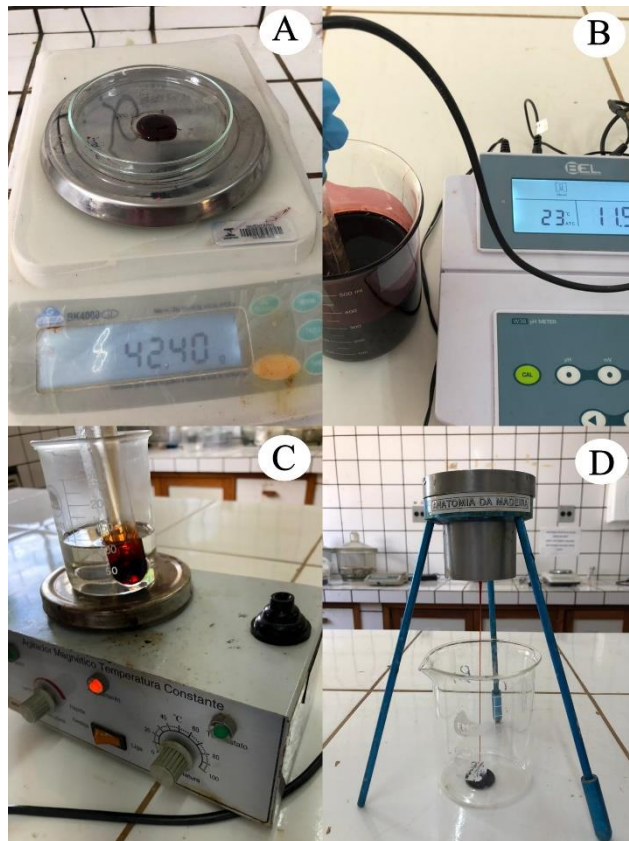
e filtrado usando uma bomba de vácuo e cadinho de vidro revestido com lã de vidro de porosidade 1. Para obtenção dos taninos em pó, o filtrado foi levado à estufa à 45°C até a evaporação de toda água e, posteriormente, macerado com auxílio de almofariz e pistilo.

Para a preparação dos adesivos, foram pesados 30 gramas do tanino em pó e adicionados 65 mL de água destilada. Posteriormente, foi deixado em repouso por um período de 24 horas. Após esse período, com ajuda de um bastão de vidro a solubilização do tanino em água foi finalizada. Por fim, foram adicionados 5 gramas de formaldeído.

2.5 Caracterização dos adesivos

Para caracterização dos adesivos, foram determinados alguns parâmetros, tais como: pH, teor de sólidos, viscosidade e gel time. Para tanto, foram seguidas as recomendações de Carvalho (2013), conforme é demonstrado na Figura 2.

Figura 5 – Processos de caracterização dos adesivos



Fonte: Da autora (2021).

A: Teor de sólidos, B: pH, C: Gel Time, D: Viscosidade

A viscosidade foi determinada utilizando um viscosímetro copo Ford (Universal) e seguindo os parâmetros estipulados pela ASTM D-1200 (ASTM, 1994). A determinação do teor de sólidos foi realizada pesando 1 g do adesivo, em seguida, secando em estufa a $103 \pm 3^\circ\text{C}$ até peso constante. Os valores de pH dos adesivos foram determinados por medidor de pH, até a estabilização.

O tempo de formação de gel expressa à velocidade de formação de ligações tridimensionais que tornam a estrutura polimérica rígida. Para cada tratamento, o tempo de gelatinização foi aquele entre a imersão do tubo de glicerina e o momento em que a amostra endureceu, sendo correspondente ao gel time do adesivo.

2.6 Produção e avaliação dos painéis

Para a produção dos painéis compensados foram utilizadas lâminas da espécie de *Pinus oocarpa*. Os adesivos utilizados foram os produzidos a base de tanino extraídos das cascas da aroeira (*Myracrodruon urundeuva*) e para os painéis testemunha o adesivo fenol formaldeído. As lâminas foram acondicionadas em estufa a uma temperatura de 100°C até atingirem umidade de aproximadamente 3%. Atingindo essa umidade necessária, estas foram colocadas em uma caixa pra formação do colchão, do qual utilizou cinco laminas cruzadas entre si e posteriormente prensados

Foram produzidos 9 painéis, sendo 3 para cada tratamento: tanino extraído com água, tanino extraído com adição de NaOH e com fenol formaldeído. As dimensões foram de 30 x 30 x 1 cm (comprimento x largura x espessura) com gramatura adesiva de 360 g/m^2 (linha dupla). E os parâmetros do ciclo de pressagem foram de 160°C e 4 MPa, por um período de 15 minutos. Os painéis foram mantidos em sala climatizada com temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de $65 \pm 3\%$, até sua estabilização de massa. Em seguida foram retirados os corpos de prova.

Foram determinadas as seguintes propriedades: densidade aparente, umidade e absorção de água (AA) após 2 e 24 horas pela norma NBR 9484 (ABNT, 2011), resistência a flexão estática paralelo e perpendicular as fibras (módulo de ruptura – MOR e módulo de elasticidade – MOE) de acordo com a norma NBR 31:000.05-001/2 (ABNT, 2001) e cisalhamento a seco segundo a EN 314-2 (1993).

2.7 Teste de Combustibilidade

O teste de combustibilidade foi realizado para analisar o comportamento dos painéis durante a combustão. A metodologia utilizada para realizar foi a proposta por Quirino e Brito (1991) e (PAULA et al., 2011). O método corresponde a um dispositivo composto por um combustor fabricado em chapa de ferro galvanizada, uma base de alumínio e madeira, um controlador de temperatura, uma balança com precisão de 5 mg e um anteparo de alumínio que envolveu o combustor para protegê-lo da interferência do vento durante a combustão. Foram utilizados quatro corpos de prova de 2,5 x 2,5 cm para cada tratamento, totalizando 12 unidades.

Primeiramente, as bases e o combustor foram colocados sobre a balança. O combustor foi carregado com os corpos de prova. O anteparo foi colocado em seguida e por último o medidor de temperatura. A ignição ocorreu com a combustão de 20g de álcool (92,8° INPM; 96°GL) que foram depositados em uma placa de alumínio localizada sobre a base de metal e abaixo da grelha. A Figura 3, mostra a sequência de estágios do fogo.

Figura 6 - Estágios do fogo ao longo da combustão



Fonte: Da autora (2021).

A cada minuto eram registradas as leituras de massa e temperatura do sistema, sendo avaliadas as variações de perda de massa e temperatura ao longo do tempo de cada tratamento.

2.8 Delineamento experimental e Análise estatística dos dados

O delineamento utilizado para avaliação das propriedades, foi composto por 3 tratamentos (fenol formaldeído, tanino extraído em água, tanino extraído em NaOH). Foi considerado como fator principal os tipos de adesivos utilizados na produção dos painéis compensados. O teste de média utilizado foi o Scott-Knott, em nível de 95% de confiança.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Controle de qualidade dos painéis compensados

A classificação da qualidade das lâminas após a secagem natural foram de acordo com as normas ABNT, NBR ISO 2426-1 e 2426-3 (ABNT, 2006a e ABNT, 2006b) e os parâmetros de qualidade definidos no catálogo técnico da ABIMCI (ABIMCI, 2002). Ambas definem parâmetros de qualidade do compensado por meio da qualidade das lâminas de face e contraface que, neste caso, foram utilizados para classificação de cada lâmina utilizada para produção dos painéis. Por ser a mais difundida, a denominação utilizada na classificação foi a do catálogo técnico da ABIMCI, que define as classes de qualidade em A, B, C+, C e D.

Figura 7 – Secagem e classificação das lâminas

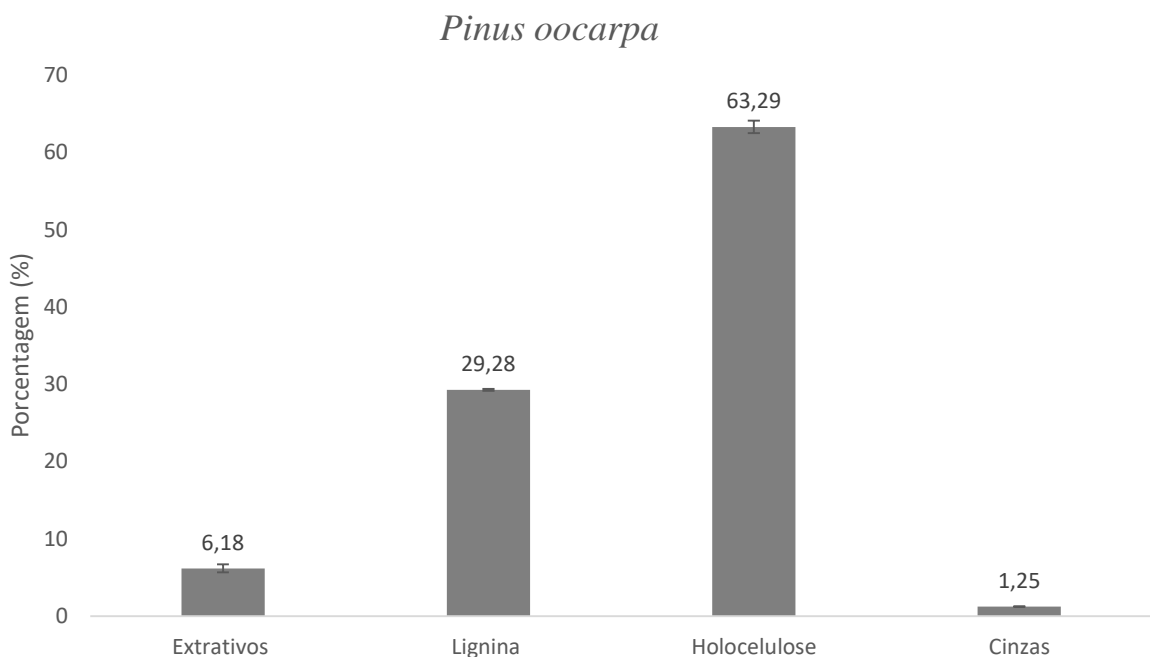


Fonte: Da autora (2021).

3.2 Caracterização da madeira de *Pinus oocarpa*

Os valores médios encontrados para densidade básica e umidade na base seca, são respectivamente $0,62 \text{ g/cm}^3$ e $5,32\%$. Na Figura 4 encontra-se os valores da composição química da madeira em estudo.

Figura 8 - Valores médios para extrativos(%), lignina(%), holocelulose (%) e cinzas (%) da madeira de *Pinus oocarpa*



Fonte: Da autora (2021).

A madeira de *Pinus oocarpa* do estudo pode ser considerada de média densidade segundo (IWAKIRI, 2005), pois a faixa de variação se encontra de $0,40$ a $0,70 \text{ g/cm}^3$, correspondendo a um dos principais parâmetros de qualidade da madeira, sendo definida pela relação entre a massa da madeira seca e o seu volume saturado. O valor obtido neste estudo foi superior aos resultados de Oliveira et al. (2017) que encontraram densidade básica de $0,41 \text{ g/cm}^3$ e no estudo de Matos et al. (2019), que relataram $0,53 \text{ g/cm}^3$, para a mesma espécie de pinus e mesma idade de 18 anos. Entretanto, outros fatores podem explicar a variação, tais como parâmetros de prensagem utilizados, tipo de adesivo e gramatura.

Pinati et al. (2018) trabalharam com a mesma espécie de madeira. Obtiveram valores médios de $0,47 \text{ g/cm}^3$ e $10,69\%$, para densidade básica e umidade sendo, portanto, inferiores

aos encontrados no presente estudo.

O teor médio de holocelulose obtido para a madeira de pinus correspondeu a 63,29%, estando na faixa estipulada por Ludwing (2018), que estabelece uma faixa variação entre 50 e 85% para a holocelulose a mesma espécie. No mix de pinus (*P. taeda* e *P. elliotti*) do estudo de Gorski (2014) obteve um teor de 63,09%, sendo próximo ao estudo.

No estudo de Rios et al. (2016) os valores para a análise química da madeira de *Pinus oocarpa* são semelhantes. As mesmas foram obtidas neste estudo, apresentando teores de extrativos, lignina e holocelulose de 6,92%, 27,54% e 64,22% respectivamente. Gorski (2014) obteve valores médios de 4,22% e 32,35% para os teores de extrativos e lignina respectivamente. O mesmo autor, explica que elevados teores de extrativos podem ocasionar estouros dos painéis no final da prensagem, interferência no processo de cura e consumo do adesivo, além de proporcionarem baixa resistência na linha de cola.

O teor de cinzas do estudo apresentou diferença quando comparados ao estudo de Rios et al. (2016) que apresentaram 0,62%, e do estudo de Matos et al. (2019) que encontraram um teor de 0,15% para a madeira de Pinus. Segundo Soares et al. (2017), altos teores deste componente podem bloquear sítios reativos de adesão, afetando a qualidade da colagem e o desempenho mecânico do painel.

Desse modo, os valores de lignina, extrativos, holocelulose se enquadraram na literatura, apesar de alguns estudos se diferir os teores. Já o teor de cinzas, se apresentou mais elevado do que a literatura, indicando que esta possui um teor de compostos inorgânicos mais elevado quando comparado com o de outras madeiras.

3.3 Caracterização dos adesivos

Na Tabela 1 encontra-se os valores da caracterização dos adesivos à base de tanino extraído da aroeira e também do fenol formaldeído.

Tabela 1 - Valores médios para pH, teor de sólidos (%), viscosidade (cP) e gel time (segundos) dos adesivos da casca de *Myracrodruon urundeuva* e fenol formaldeído.

Adesivos	Teor de Sólidos (%)	pH	Gel Time (s)	Viscosidade (cP)
T1	61,52 ± 1,61 A	11,65 ± 0,26 A	466,66 ± 10,69 A	1802,13 ± 10,06 A
T2	28,08 ± 0,19 B	6,71 ± 0,14 B	148,00 ± 20,00 B	> 6000,00 ± 0,00 B
T3	12,68 ± 0,03 C	4,53 ± 0,03 C	213,00 ± 5,00 C	120,75 ± 42,86 C

Nota: Valores de letra diferente se diferem estatisticamente pelo teste Scott Knott a 5% de significância. T1= Fenol formaldeído; T2= Tanino extraído com NaOH; T3= Tanino extraído com água.

Houve diferença estatística entre os três adesivos analisados em todas as propriedades

em estudo. Analisando os adesivos, quando se realizou a análise através do copo Ford para determinar a viscosidade, o adesivo a base de tanino de aroeira extraído com hidróxido de sódio não conseguiu passar por essa caracterização, devido sua elevada viscosidade, acima de 6000 cP.

O adesivo fenol formaldeído (T1), conforme a Tabela 1, apresentou teor de sólidos de 61,52%, pH de 11,65, gel time de 466,66 segundos e viscosidade de 1802,13 cP. Comparando ao estudo de Goulart et al., (2012), que avaliaram misturas diferentes de taninos e o fenol formaldeído para produção de compensados, encontraram viscosidade de 547 cP, teor de sólidos de 51,24, tempo de gelatinização de 344 segundos e pH de 11,89 para o adesivo fenol formaldeído. Portanto, os resultados de viscosidade, gel time e teor de sólidos foram acima dos valores relatados por Goulart et al. (2012), e isso pode ser justificado pelo tempo de armazenamento do adesivo em laboratório. O pH pode ser classificado como alcalino e foi compatível com o resultado reportado na literatura.

Geralmente, observa-se elevada viscosidade de soluções de tanino, associada com a presença compostos não tânicos como gomas de alto peso molecular (VITAL et al., 2004), sendo que essa característica da solução de tanino geralmente é mais elevada do que a de outras resinas sintéticas, como o fenol formaldeído (T1). O extrato tânico da espécie em estudo apresenta compostos não tânicos com grau de pureza (Índice de Stiasny) variando entre 65 a 70%. Araujo et al., (2021), obtiveram para o Índice de Stiasny de barbatimão e cumatê valores acima de 90%, evidenciando assim viscosidade inferior a que foi obtida no presente estudo.

Os valores de pH tiveram caráter diferentes, um sendo básico e ácido, de acordo com a Tabela 1. O tanino extraído somente com água (T3) apresentaram valores inferiores, do que os outros adesivos. Os adesivos dos tratamentos T2 e T3 apresentaram caráter ácido, mesmo que o extraído com o sal esteja bem próximo de ser considerado neutro. Em relação ao fenol formaldeído (T1) o caráter foi classificado como básico ou alcalino. A análise do pH é feita a fim de observar a reatividade dos taninos, pois a acidez influencia diretamente na reação do tanino condensado com o formaldeído (Vieira et al, 2011).

Em relação a outras espécies florestais, os adesivos apresentaram valor de pH superior. Quando observamos o pH do tanino extraído com hidróxido de sódio, os valores foram próximos do estudo de Carvalho et al. (2016), que obtiveram para o barbatimão (4,9) e para acácia (5,3). Comparando os adesivos do tratamento T2 e T3 com o T1 houve uma grande diferença dos resultados, que pode ter sofrido interferência no endurecimento do adesivo. Essa diferença do pH já era esperada devido aos sais utilizados para a extração que aumentarem o pH.

Cunha et al., (2019), observaram que os taninos diminuem o tempo de gelatinização. De fato, os valores dos adesivos tânicos de casca de aroeira do estudo, apresentaram valores inferiores ao testemunhado, mostrando que houve muita reatividade entre os taninos e o formaldeído, o que promove a cura mais rápida. É importante também ressaltar a diferença entre as extrações, uma vez que Pizzi (1994) evidencia que quanto maior o pH, menor será o tempo de gelatinização, pois a reação entre os taninos com o formaldeído será mais rápida. Em comparação com adesivos oriundos da casca de barbatimão (56 segundos) e de acácia (103 segundos) determinados por Carvalho et al. (2016), os valores foram superiores.

3.4 Caracterização física e mecânica dos painéis compensados

Na Tabela 2 encontram-se os valores médios de densidade aparente (g/cm^3), umidade (%) e absorção de água (AA2H e AA24H) dos painéis compensados produzidos com os três tipos de adesivos estudados.

Tabela 2 - Valores médios de absorção de água em 2 e 24 horas, umidade e densidade básica dos painéis compensados.

Tratamentos	Densidade Aparente (g/cm^3)	Umidade (%)	AA2H (%)	AA24H (%)
T1	$0,69 \pm 0,00$ A	$11,36 \pm 0,47$ A	$28,89 \pm 2,17$ A	$49,28 \pm 6,87$ A
T2	$0,66 \pm 0,01$ A	$13,13 \pm 0,35$ B	$70,07 \pm 8,61$ B	$75,13 \pm 3,10$ B
T3	$0,72 \pm 0,07$ A	$13,70 \pm 1,12$ B	$57,77 \pm 9,80$ B	$74,50 \pm 2,94$ B

Nota: Valores de letra diferente se diferem estatisticamente pelo teste Scott Knott a 5% de significância. T1= Fenol formaldeído; T2= Tanino extraído com NaOH; T3= Tanino extraído com água.

Observa-se na Tabela 2 a densidade aparente dos painéis, que não houve diferença estatística. No estudo de Silva et al. (2012) trabalharam com painéis compensados de *Pinus taeda*. Para os painéis colados com FF obtiveram valores médios de $0,59 \text{ g/cm}^3$ e para aqueles produzidos com tanino-formaldeído o valor encontrado foi $0,58 \text{ g/cm}^3$, inferiores aos obtidos no presente estudo. Já no trabalho de Silva (2010), a densidade encontrada para os compensados com diferentes adesivos como: tanino de pinus e tanino-formaldeído (90:10 e 80:20), os valores foram de 0,67 quando substituiu 20% do fenol, na substituição de 10% foi de 0,69, sendo assim, os valores foram próximos ao do estudo.

A massa específica do painel compensado é maior do que a da madeira sólida devido a densificação do painel depender do tipo e qualidade da madeira, a quantidade de cerne e alborno presente nas lâminas, quantidade de adesivos, assim como teor de umidade e parâmetros de prensagem utilizados na manufatura (TSOUMIS, 1991).

Foram observadas diferenças significativas para as propriedades de umidade e absorção de água, conforme a Tabela 2. Os painéis produzidos com adesivo FF evidenciaram menores valores médios para estas propriedades. Os painéis produzidos com adesivos a base de tanino foram equivalentes estatisticamente e apresentaram as maiores médias. Ressalta-se que os painéis produzidos com estes taninos suportaram a imersão em água, comportamento inverso aos de outros trabalhos citados com taninos na literatura, tais como Carvalho et al. (2016). Os valores encontrados estão próximos ao observados por Silva et al. (2012) quando analisaram painéis compensados produzidos com adesivo a base de tanino de pinus e formaldeído, e encontraram para a umidade o valor médio de 11,46%. Para a absorção de água em 2 horas os autores encontraram 56,2% para os produzidos com FF e 95,3 para os painéis com adesivo tânico de pinus.

Os valores de AA24h dos painéis compensados produzidos com adesivo tânico de aroeira apresentaram-se superiores aos observados por Carvalho et al. (2016), que encontrou os valores de 57,32% e 55,88% para os painéis com FF e tanino de barbatimão respectivamente. Vale ressaltar que, quando os autores avaliaram os painéis produzidos com adesivo tânico de acácia, eles não resistiram à imersão, uma vez que os corpos de prova se delaminaram após 24h de imersão em água.

Os valores médios encontrados para o módulo de ruptura no sentido da grã paralelo e perpendicular dos painéis confeccionados com a adesivo de fenol formaldeído e com extrato de tanino extraído com hidróxido de sódio e em solução aquosa são apresentados na Tabela 3, bem como os valores de resistência ao cisalhamento à seco.

Tabela 3 - Valores médios de módulo de elasticidade (MOE) e módulo de ruptura (MOR) em flexão estática, nos sentidos (\perp)paralelo e ($//$)perpendicular às fibras.

Tratamentos	MOE //	MOE \perp	MOR //	MOR \perp	Cisalhamento (MPa)
T1	2235,81 A	7965,07 A	45,09 A	102,10 A	3,33 A
T2	2403,09 A	7016,12 B	26,60 B	43,12 B	2,04 B
T3	2771,18 B	5860,11 C	39,88 A	30,67 C	2,60 B
CV (%)	8,48	7,8	23,23	7,62	2,69

Nota: Valores de letra diferente se diferem estatisticamente pelo teste Scott Knott a 5% de significância. T1= Fenol formaldeído; T2= Tanino extraído com NaOH; T3= Tanino extraído com água.

Conforme a Tabela 4, nota-se que o MOR paralelo, dos painéis produzidos com adesivo a base de FF são estatisticamente iguais aos painéis do tratamento T3. Os painéis manufaturados

com adesivo tânico extraído em NaOH, evidenciaram menor valor médio e diferiu significativamente dos demais. Para o MOR perpendicular, nota-se que os painéis produzidos com adesivo a base de FF evidenciaram maior valor médio e diferiram dos demais tratamentos. O menor valor médio foi obtido para os painéis do tratamento T3, com redução de 70% na resistência. Os painéis do tratamento T2 evidenciaram comportamento intermediário com redução na resistência correspondente a 57,77%.

Os valores observados foram inferiores aos encontrados por Silva et al. (2012), que produziu painéis compensados com lâminas de *Pinus taeda* com adesivo tânico de *Pinus oocarpa* e fenol formaldeído a uma gramatura de 320 g/m². Obtiveram 50,2 e 69,7 MPa para o MOR // e para o MOR ⊥, os valores foram de 14,8 e 21,1 Mpa, inferiores aos obtidos no presente estudo.

Ainda de acordo com a Tabela 3, observa-se que os valores obtidos para o MOE paralelo demonstraram igualdade estatística para os painéis produzidos com adesivo FF e adesivo tânico extraído em NaOH, evidenciando menores médias. O tratamento T3 evidenciou a maior média e diferiu dos tratamentos T1 e T2. Estes valores foram inferiores aos encontrados por Iwakiri et al. (2011) ao avaliaram a qualidade de painéis compensados de *Schizolobium amazonicum*, em que os valores observados situaram-se entre 3.444 e 4.234 MPa.

Para o MOE perpendicular conforme a Tabela 3, observou que os painéis produzidos com adesivo a base de FF evidenciaram maior valor médio e todos os tratamentos se diferiram. Os valores médios de MOE perpendicular obtidos se mostraram superiores aos encontrados no estudo de Carvalho et al. (2016) que avaliou os compensados produzidos com fenol formaldeído, tanino de barbatimão e tanino de acácia, que apresentaram os valores de 2660,36 MPa, 2018,21MPa e 1338,97 MPa, respectivamente. Sendo assim, o presente estudo apresentou potencial para os dois adesivos naturais tânicos.

De acordo com a NBR 31:000.05-001/2 (ABNT, 2001) o valor mínimo requerido para MOR// é de 30,9 MPa, para MOR ⊥ é 14,0 MPa, para MOE// é 1485 MPa e para MOE ⊥ é 5223, portanto, todos os tratamentos conseguiram atingir aos valores mínimos especificados pela norma, com exceção do tratamento T2. Os resultados obtidos demonstram o potencial de utilização dos taninos para a produção de adesivos alternativos e posterior aplicação na produção de painéis compensados.

No ensaio de cisalhamento seco, os painéis compensados produzidos com o adesivo à base de tanino apresentaram baixos valores médios quando comparados com os obtidos para os painéis com adesivo fenol-formaldeído, diferindo significativamente dos painéis do tratamento 1. Para serem considerados de uso exterior, os painéis compensados devem atender às

exigências da norma EN 314-2 de 1993, que estipulam valor mínimo deve ser de 1,0 MPa, para os testes nas condições secas de falhas na madeira. Portanto, os adesivos produzidos com adesivo tânico demonstraram potencial de utilização, assim como aqueles produzidos com FF, conforme a norma utilizada.

No estudo de Goulart et al. (2012) avaliando a resistência ao cisalhamento de painéis compensados com adesivos à base de barbatimão, obtiveram valores médios entre de 1,82 MPa para os painéis produzidos com tanino da folha do barbatimão, 2,24 MPa para os produzidos com a cascas e 4,18 utilizando o adesivo fenol formaldeído para a resistência ao cisalhamento seco. Dessa forma, os valores de resistência dos adesivos tânicos do estudo estão próximos aos reportados na literatura.

Os maiores valores observados para os painéis produzidos com adesivo à base de FF, podem ser justificados pelas características do próprio adesivo tais como: pH básico, viscosidade e principalmente o tempo de gelatinização. Os painéis produzidos com os adesivos à base de tanino de aroeira, tiveram menores tempo de gelatinização, podendo assim ter promovido uma pré-cura do adesivo antes da compactação adequada do painel, resultando em baixa qualidade colagem.

Tabela 4 – Porcentagens de falha na linha de cola do teste de resistência ao cisalhamento à seco

Tratamentos	Falha na Linha de Cola (%)
T1	70,00%
T2	5,66%
T3	2,33%

T1= Fenol formaldeído; T2= Tanino extraído com NaOH; T3= Tanino extraído com água.

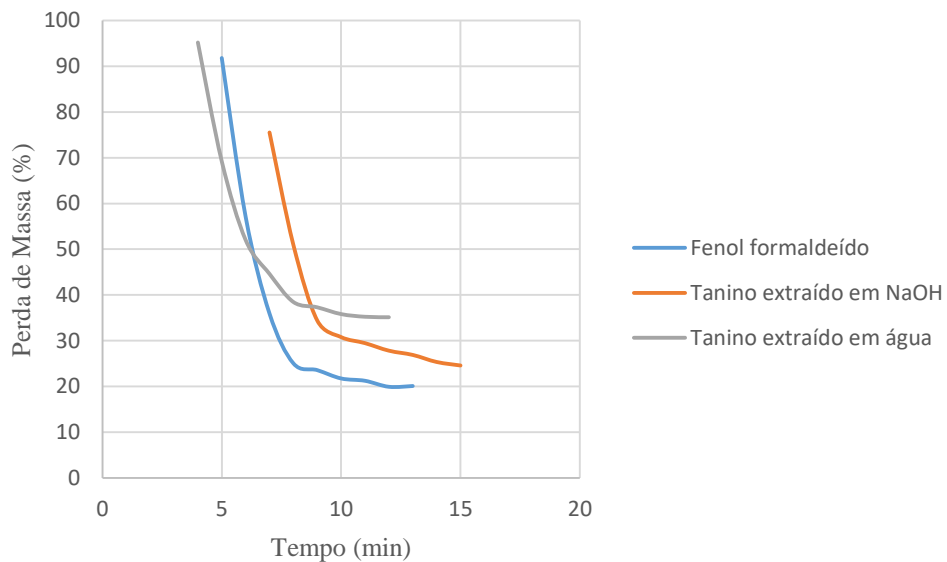
As porcentagens de falha, determinadas através da avaliação visual de cada amostra, após o teste de cisalhamento a seco, observando-se na área de ruptura do corpo de prova a proporção de linha de cola exposta em relação a ruptura ou falha na madeira para cada tipo de adesivo foram apresentadas na Tabela 4. O tratamento T1 apresentou maior porcentagem de falha e os tratamentos T2 e T3, tiveram as porcentagem reduzidas. Essas falhas referem-se à porcentagem de madeira remanescente no local da fissura, sendo que quando apresentam elevadas porcentagens indicam que a fissura ocorreu na madeira e não no ponto de contato entre a madeira com o adesivo, significando assim, que o adesivo é mais resistente que a madeira. Desta forma, os painéis do T2 apresentaram ser mais resistentes do que o T3 e os do T1 foram

os painéis controles do estudo.

Lisboa et al. (2016) apresentaram valores de porcentagem de falha na linha de cola nas condições do ensaio à seco de cisalhamento de 80% quando produziram compensados de *Pinus oocarpa* com adesivo FF. O presente estudo então, apresentou valores inferiores, do que os autores nos três tratamentos.

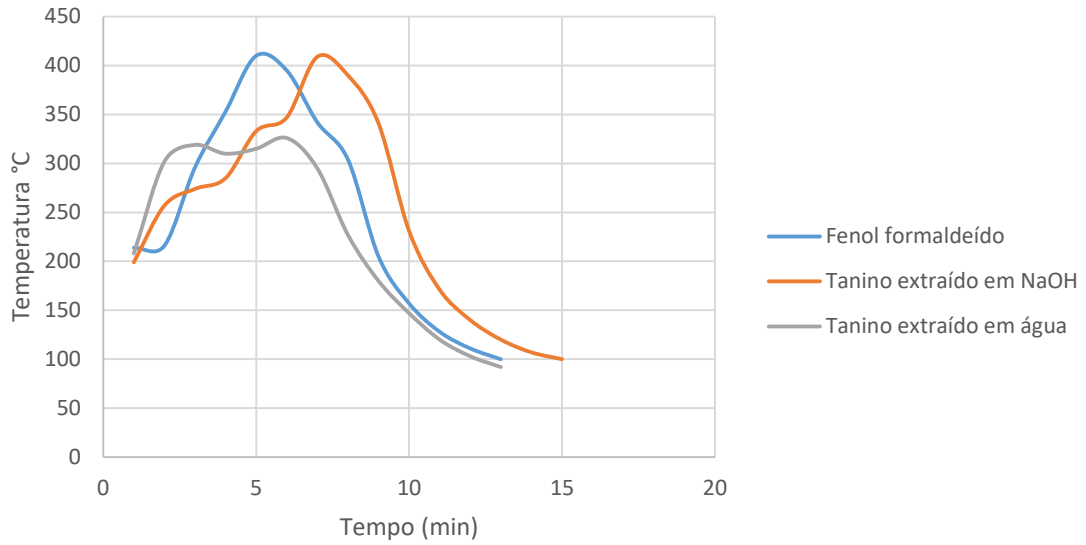
3.5 Combustibilidade dos painéis

Figura 9 - Variação da massa com o tempo



Fonte: Da autora (2021).

Observa-se na figura 5 que os painéis produzidos com adesivo tânico extraído em água evidenciaram perda de massa próximo a 95%. Este mesmo tratamento se mostrou próximo dos painéis testemunha produzidos com fenol formaldeído. Para os painéis produzidos com tanino de aroeira com NaOH, houve uma perda menor em porcentagem de massa, tendo uma maior duração de queima de aproximadamente 15 minutos.

Figura 10 - Variação da temperatura com o tempo de combustão

Fonte: Da autora (2021).

Conforme a Figura 6, observa-se que o maior pico de temperatura (410 °C) foi obtido para os painéis produzidos com adesivo fenol formaldeído e segundo pico mais alto (409 °C) foi obtido com adesivo tânico extraído com NaOH. E os painéis feitos com tanino extraído em água obtiveram temperaturas de combustão mais baixas em relação aos demais.

Analisando as Figuras 5 e 6, é possível notar um desempenho próximo dos painéis utilizando os adesivos naturais de tanino extraído com NaOH em relação aos que utilizaram FF, mas os painéis produzidos com adesivos tânicos extraídos com NaOH foram superiores.

4 CONCLUSÃO

Os valores de lignina, extrativos e holocelulose se enquadraram na literatura, mas o teor de cinzas se apresentou mais elevado do que os estudos encontrados na literatura. Isso pode indicar que a madeira de pinus do estudo, possui um teor de compostos inorgânicos mais elevado quando comparado com o de outras madeiras.

A espécie de *Myracrodruon urundeuva* demonstrou potencial de utilização e pode ser uma alternativa para a produção de adesivos naturais, pois apesar do baixo teor de sólidos as propriedades mecânicas mostraram condizentes com a literatura e atenderam o valor mínimo exigido por norma, como no cisalhamento a seco, MOR e MOE perpendicular.

Devido os taninos terem caráter hidrofílico, já era esperado que as propriedades físicas teriam diferença, quando comparadas com o fenol formaldeído. Como a extração do tratamento 2 utilizou NaOH, que é um sal, torna-se mais suscetível a água, absorvendo mais água do que os outros tratamentos. Os materiais utilizados para produção dos painéis apresentaram características de densidade aparente e umidade adequadas para a produção de painéis compensados.

Apesar da aplicação hidróxido de sódio na extração dos taninos visando aumentar seu rendimento, os painéis não atenderam apenas ao valor mínimo de MOR //. O aumento do pH provocou a redução do tempo de gel e é provável que houve a pré cura do adesivo, no momento da montagem do painel. E o tempo de gelatinização comprova que houve reatividade dos taninos com o formaldeído.

No teste de combustibilidade, a maior perda de massa foram dos painéis produzidos com o adesivo de tanino de aroeira extraído com água. Já os painéis produzidos com tanino de aroeira extraído com NaOH tiveram menor perda de massa.

Os adesivos de tanino de aroeira extraídos da casca mostraram grande potencial para utilização, sendo uma alternativa ao fenol formaldeído que possui origem petrolífera e os taninos são de origem renovável. Além disso, a extração foi realizada nas cascas, que são resíduos e não necessita fazer abate de árvores para conseguir fazer as extrações.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais. O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE, **ABIMICI**. Compensado de Pinus – Catálogo Técnico n. 1, Curitiba, p. 24, 2002.

ALMEIDA, S. P. de; PROENÇA, C.E.B.; SANO, S. M.; RIBEIRO, J. F. Cerrado: espécies vegetais úteis. Planaltina, DF: **EMBRAPA-CPAC**, p. 464, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **ASTM D1200-94**: Test method for Viscosity. Philadelphia, 1994.

ARAUJO, E.S. et al. Quantification of the bark *Myrcia eximia* DC tannins from the Amazon rainforest and its application in the formulation of natural adhesives for wood. **Journal of Cleaner Production**, v.280, 2021.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14810**: Painéis de partículas de média densidade - Parte 2: Requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2018. 71 p.

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

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 2426-1**: Madeira compensada – classificação pela aparência superficial, Parte 1: Geral. Rio de Janeiro, 2006a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 2426-3**: Madeira compensada – classificação pela aparência superficial, Parte 3: Coníferas. Rio de Janeiro, 2006b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14853**: madeira: determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona. Rio de Janeiro, p. 3, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7989**: Pasta celulósica e madeira: determinação de lignina insolúvel em ácido. Rio de Janeiro; 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13999**: Paper, cardboard, cellulose pulp and wood - Determination of the residue (gray) after incineration at 525 °C ABNT, Rio de Janeiro , p. 5, 2017.

BIANCHI, S. et al. Characterization of condensed tannins and carbohydrates in hot water bark extracts of European softwood species. **Phytochemistry**, v.120, p. 53-

61, 2015.

CARVALHO, A.G. Adesivos tânicos de *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville em painéis de madeira reconstituída. **Dissertação (Ciência e Tecnologia da Madeira)** – Universidade Federal de Lavras, Lavras, p.95, 2013.

CARVALHO, A.G. et al. Adesivos naturais e sintéticos em painéis compensados. **Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, v.7, n.1, p.28-35, 2016.

CARVALHO, A.G. et al. Adesivos tânicos de *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville na produção de painéis aglomerados. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.38, p.195-202, 2014.

CUNHA, B.G *et al.* Potencial do uso de tanino da aroeira- vermelha (*Schinus terebinthifolius*) eem comparação a acácia negra (*Acacia mearnsii* De Willd) como adesivo para produtos a base de madeira. **XXIII Congresso de Iniciação Científica Da Universidade Federal de Pelotas**, Pelotas, 2019.

EUROPEAN STANDARDS. **EN 314-2**: Plywood – Bonding quality. Part 2: Requirements. Unided Kingdom. 1993. 12p.

FERREIRA, A.M. et al. Low-cost natural binder for particle boards production: study of manufacture conditions and stability. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v.93, p. 59-63, 2019.

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

GORSKI, L. Painéis de partículas orientadas (OSB) da madeira de *Pinus spp.* E *Eucalyptus benthamii*. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal)** – Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 146p, 2014.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA (INMETRO). Qualidade do Ar em Estabelecimentos de Uso Público e Coletivo. Acesso em: 4 jan. 2021 <<http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/qualidadedoar.asp>> .

IWAKIRI, S. **Painéis de madeira reconstituída**. Curitiba: FUPEF. 2005. 247 p.

IWAKIRI, S. et al. Avaliação da qualidade de painéis compensados produzidos com lâminas de madeira de *Schizolobium amazonicum*. **Floresta**, Curitiba, v. 41, n. 3, p. 451-458, 2011.

KAWALERCZYK, J. et al. Flour Fillers with Urea-Formaldehyde Resin in Plywood. **BioResources**, v.14, p. 6727-6735, 2019.

LISBOA, F.J.N. et al. Potencial de utilização da madeira de *Sclerolobium paniculatum*, *Myracrodruon urundeuva* e *Amburana cearensis* para produção de compensados. **Scientia Forestalis**, v.44, n.109, p. 129-139, 2016.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. Nova Odessa: Instituto Plantarum, p. 368, 1992.

LUDWING, R.L. Qualidade da madeira de *Pinus patula* Schltdl. & cham para produção de celulose. **Monografia (Curso de Engenharia Florestal)** - Universidade Federal de Santa Catarina, Curitibanos, 2018.

MARTINELLI, G.; MORAES, M.A. Livro vermelho da flora do Brasil. **Instituto de Pesquisas Jardim Botânico do Rio de Janeiro**, Rio de Janeiro, 2013.

MATOS, A.C. et al. Influência de diferentes composições de lâminas de *Schizolobium parahyba* var. *amazonicum* (Huber ex Ducke) Barneby e *Pinus oocarpa* var. *oocarpa* (Schiede ex Schltdl) para produção de compensados multilaminados. **Scientia Florestalis**, v.47, n. 124, p. 799-810, 2019.

OLIVEIRA, M.R.R. et al. Avaliação das propriedades físicas de painéis osb de *Pinus oocarpa* e *Acrocarpus fraxinifolius*. **III CBCTEM – Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira**, Florianópolis, 2017.

PAULA, L. E. R. et al. Produção e avaliação de briquetes de resíduos lignocelulósicos. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 66, p. 103-112, 2011.

PINATI, E. et al. Painéis compensados sarrafeados produzidos com *Pinus oocarpa*, *Castilla ulei* e *Acrocarpus fraxinifolius*. **Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, v. 9, n. 3, p.199-208, 2018.

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

QUIRINO, W. F.; BRITO, J. O. Características e índice de combustão de briquetes de carvão vegetal. Brasília: **IBAMA**, LPF, 1991.

RIOS, P.D. et al. Avaliação do potencial da madeira de *Pinus patula* Schltdl. & Cham para a produção de painéis de madeira aglomerada. **Scientia Florestalis**, v.44, n. 110, p. 497-508, 2016.

SANQUETTA, C.R. et al. Produção, importação, exportação e consumo aparente de painéis de madeira no Brasil entre 1961 e 2016. **Biofix Scientific Journal**, v.5, n.1, p. 44-49, 2020.

SANTIN, D.A. e LEITÃO FILHO, H.F. Restabelecimento e revisão taxonômica do gênero *Myracrodruon* Freire Allemão (Anacardiaceae). **Rev Bras Bot**, v.1, p. 133–145, 1991.

SCHUELER, M.V.E. et al. Avaliação da emissão de formaldeído em compósitos fabricados com adição de cascas de *Pinus caribaea* var. *Caribaea*. **Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, v.10, n.2, p. 103-111, 2019.

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, n.4, p.511-519, 2012.

SILVA, B.C. Avaliação da qualidade de compensados fabricados com adesivo à base de tanino de *Pinus oocarpa* e fenol formaldeído. **Monografia (Curso de Engenharia Florestal)**

– Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 33 p, 2010.

SOARES, S. S. et al. Valorização do bagaço de cana-de-açúcar na produção de painéis aglomerados de baixa densidade. **Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**. v.8, n.2, p. 64-73, 2017.

SOLT, P. et al. Technological performance of formaldehyde-free adhesive alternatives for particleboard industry. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v.94, p.99-131, 2019.

SOUSA, T. B. et al. Chemical and structural characterization of *Myracrodruon urundeuva* barks aiming at their potential use and elaboration of a sustainable management plan. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-11, 2020.

SOUSA, T.B. et al. Quantification of Tannins from Curupay Bark. **Floresta e Ambiente**, v.26, n.1, p. 1-7, 2019.

TAHIR, P.D. *et al.* Chapter 7 – Tannin based bioresin as adhesives. **Lignocellulose for Future Bioeconomy**. p. 109 – 133, 2019.

TSOUMIS, G. **Science and technology of wood: structure, properties, utilization**. New York: Van Nostrand Reinhold, 494 p. 1991.

VASCONCELOS, J.N.C. *et al.* Indução, caracterização bioquímica e ultra-estrutural de calos de aroeira-do-sertão (*Myracrodruon urundeuva* Fr. All.). **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v.14, 2012.

VIEIRA, R.F. *et al.* Estratégias para conservação e manejo de recursos genéricos de plantas medicinais e aromáticas: Resultados da 1ª Reunião Técnica. Brasília, **Embrapa/IBAMA/CNPq**, 2002.

VITAL, B. R. *et al.* Adesivos à base de taninos das cascas de duas espécies de eucalipto para produção de chapas de flocos. **Revista Árvore**, v.28, 2004.

YUSOF, M.F.M. et al. Characterization of tannin-added *Rhizophora* spp. particleboards as phantom materials for photon beams. **Industrial Crops and Products**, v.95, p. 467-474, 2017.