



LAURA LUIZA AMARAL RODRIGUES

**UTILIZAÇÃO DE NANOFIBRILAS DE
CELULOSE DE PINUS COMO REFORÇO PARA
ADESIVOS NATURAIS**

LAVRAS – MG

2023

LAURA LUIZA AMARAL RODRIGUES

**UTILIZAÇÃO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE DE
PINUS COMO REFORÇO PARA ADESIVOS
NATURAIS**

Monografia apresentada à
Universidade Federal de Lavras,
como parte das exigências do
Curso de Engenharia Florestal,
para a obtenção do título de
Bacharel.

Prof. Dr. Fábio Akira Mori

Orientador

Dra. Uasmim Lira Zidanes

Coorientadora

LAVRAS – MG

2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família por me apoiarem até aqui.

A Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela oportunidade de realizar esse estudo.

A todos do Laboratório de Química e Anatomia da Madeira pela ajuda na realização dos testes.

A todos os colegas que contribuíram em todo o processo.

RESUMO

Taninos são metabólitos secundários, fontes de fenóis naturais e renováveis, característica que proporciona alta reatividade com o formaldeído, facilitando a utilização como adesivos para madeira. Para aumentar a resistência mecânica dos materiais as nanofibrilas de celulose (NFCs) estão sendo estudadas. Desta forma, o objetivo foi avaliar a eficiência da adição das NFCs, de pinus, no reforço dos adesivos naturais a base de taninos, quanto as propriedades dos adesivos. Os taninos utilizados para a produção do adesivo foram extraídos da casca de *Myrcia splendens* (Sw) DC, cumatê preto, proveniente da floresta amazônica. As polpas branqueadas de celulose de Pinus sp. foram doadas pela indústria de papel e celulose. Para obtenção de NFCs a polpa passou num agitador mecânico (Grinder). Os adesivos foram produzidos misturando os taninos, paraformaldeído, NFCs e água, respeitando as proporções de teor de sólidos de 50%. As NFCs foram adicionadas em concentrações de, 2,5%, 5%, 7,5% e 10%. O agente catalisador paraformaldeído, foi adicionado com o valor fixo de 5% do total do teor de sólidos. As propriedades dos adesivos analisadas foram a viscosidade, o tempo de gel, o pH e o teor de sólidos, seguindo as normas vigentes. Todos os adesivos estudados estão na faixa de pH adequada. Os adesivos com reforço de diferentes proporções de NFCs apresentaram menor tempo de gel que o adesivo controle. Em relação a viscosidade apenas o adesivo com 5% de NFCs apresentou alta discrepância comparado aos demais possuindo uma maior viscosidade. E o teor de sólidos de todos os adesivos foram acima de 40%, que é o valor mínimo exigido para um processo de colagem de qualidade. Mecanicamente o adesivo com 10% de NFCs apresentou melhores resultados. Na análise de FTIR o adesivo com 7,5% de NFCs se mostrou melhor enquanto na análise de TGA o adesivo com 2,5% de NFCs apresentou uma massa residual maior. O presente trabalho contribui com informações para a caracterização de adesivos de taninos

reforçados com NFCs e com a possibilidade de produzir adesivos à base de taninos mais resistentes a esforços mecânicos com o objetivo de ampliar a utilização desses adesivos.

Palavras-chave: Adesivos para madeira; Cumatê-preto; Taninos; FTIR; TGA.

ABSTRACT

Tannins are secondary metabolites, sources of natural and renewable phenols, a characteristic that provides high reactivity with formaldehyde, facilitating their use as adhesives for wood. To increase the mechanical strength of materials, cellulose nanofibrils (CNFs) are being studied. Thus, the objective was to evaluate the efficiency of the addition of pine CNFs to strengthen natural tannin-based adhesives, regarding the properties of the adhesives. The tannins used to produce the adhesive were extracted from the bark of *Myrcia splendens* (Sw) DC, black cumatê, from the Amazonian Forest. The bleached *Pinus* sp. pulp was donated by Companhia de Papel e Celulose Klabin (Brazil). To obtain CNFs the pulp passed through a mechanical agitator (Grinder). The adhesives were produced by mixing the tannins, paraformaldehyde, CNFs and water, respecting the proportions of 50% solids content. CNFs were added at concentrations of, 2.5%, 5%, 7.5% and 10%. The catalyzing agent, paraformaldehyde, was added at a fixed value of 5% of the total solid content. The adhesives properties analyzed were viscosity, gel time, pH and solid content, following the current standards. All adhesives studied are in the appropriate pH range. The adhesives with reinforcement of different proportions of CNFs showed shorter gel time than the control adhesive. Regarding viscosity, only the adhesive with 5% CNFs showed a high discrepancy compared to the others, having a higher viscosity. And the solid content of all adhesives was above 40%, which is the minimum value required for a quality bonding process. Mechanically, the adhesive with 10% NFCs showed better results. In the FTIR

analysis, the adhesive with 7.5% NFCs performed better, while in the TGA analysis, the adhesive with 2.5% NFCs exhibited a higher residual mass. The present work contributes with information for the characterization of tannin adhesives reinforced with CNFs and the possibility of producing tannin-based adhesives more resistant to mechanical stress with the aim of expanding the use of these adhesives.

Keywords: Wood adhesives; Cumatê-preto; Tannins; FTIR; TGA.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estrutura química de taninos hidrolisável (a) e de taninos condensados (b).....	10
Figura 2. Taninos de Cumatê preto.....	12
Figura 3. Obtenção de Nanofibrila de celulose pelo processo mecânico Grinder.....	13
Figura 4. Nanofibrilas de celulose de Pinus sp. obtida pelo processo mecânico Grinder.....	14

SUMÁRIO

RESUMO	4
SUMÁRIO	8
PRIMEIRA PARTE	7
1. INTRODUÇÃO GERAL	7
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 Taninos vegetais	8
2.2. Nanofibrilas de celulose.....	13
2.3. Propriedade dos adesivos	17
2.4. Caracterização química(FTIR/TGA).....	20
3. CONSIDERAÇÕES GERAIS FINAIS.....	21
REFERÊNCIAS.....	22
ARTIGO – Produção de adesivos naturais para colagem de madeira com espécie florestal amazônica reforçados com nanofibrilas de celulose	31

PRIMEIRA PARTE

1. INTRODUÇÃO GERAL

Os painéis de madeira reconstituída são estruturas fabricadas através do processamento da madeira que é usinada e convertida em dimensões menores, como, fibras, partículas e lâminas. Em que essas madeiras em menores dimensões são unidas por meio de ligações adesivas. Esses painéis de madeira são fabricados em uma grande variedade de tipos e qualidade e cada vez são mais utilizados em diversas áreas (IBÁ, 2019).

Em 2020, impulsionado pela pandemia e pelo novo formato de trabalho, o home office, houve grande crescimento das vendas domésticas de painéis de madeira. Com isso, em 2021 o setor apresentou crescimento de 14,6%, um volume de 8,2 milhões de metros cúbicos. Com o modelo de teletrabalho se tornando uma realidade permanente nas empresas, o consumo de itens que proporcionasse um ambiente de trabalho adequado dentro de casa também teve um grande aumento. As vendas de MDF e MDP totalizaram 4,9 e 3,2 milhões de metros cúbicos, um aumento de 15,7% e 13,1% respectivamente. (IBÁ, 2022).

Com o grande crescimento da indústria de painéis de madeira, cresce também as pesquisas para que o processo se torne cada vez mais sustentável. Essa busca por tornar o processo mais sustentável ocorre principalmente devido ao fato de que para a produção desses painéis são consumidos uma grande quantidade de adesivos que promove a adesão das peças de madeira. Porém, os adesivos utilizados atualmente, em sua maioria são adesivos sintéticos provenientes principalmente do petróleo. Esse tipo de material, além de não ser renovável, libera uma grande quantidade de formaldeído ao ambiente, que é uma substância tóxica (PIZZI, 2016).

Visando atenuar esses impactos, diversos estudos já foram desenvolvidos em que os taninos vegetais são uma opção promissora para o desenvolvimento desses adesivos naturais (PIZZI, 2016). Taninos são metabólitos secundários encontrados principalmente em casca de árvores e que funcionam como mecanismo de defesa contra pragas e predadores. Além de ser uma substância renovável, os taninos, por terem uma alta reação com o formaldeído impedem que essa substância cancerígena seja liberada em grandes quantidades no ambiente. Por exemplo, adesivos de taninos extraídos da casca de *Pinus* emitem cerca de 0,05 mg/L de formaldeído sendo utilizados para colar painéis de madeiras, sendo que a norma europeia permite na categoria E2 a emissão de 0,3ppm de formaldeído. (LESTARI et al. 2015, GRANDINI 2014).

Um ponto negativo desses taninos é a baixa resistência a umidade, e quando comparado aos adesivos sintéticos ainda possuem uma resistência mecânica mais baixa. Uma alternativa para aumentar a resistência mecânica dos materiais em geral é a adição de nanofibrilas de celulose (NFCs), pois a celulose em menor tamanho e maior proporção podem ser vantajosos durante a integração destes materiais com o sistema adesivo, podendo gerar uma melhor eficiência de reforço (ATTA-OBENG et al., 2012). As nanofibrilas de celulose também podem funcionar como uma barreira física a penetração de água, devido ao seu elevado grau de cristalinidade (MACHADO et al., 2014).

Nesse sentido, o trabalho visou analisar a influência da adição como reforço diferentes quantidades de nanofibrilas de celulose na produção de adesivos naturais a base de taninos vegetais para colagem de madeira.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Taninos vegetais

As plantas possuem vários mecanismos de defesa, as estruturas convencionais, como os espinhos, ou as defesas químicas, como os taninos. Os taninos são polifenóis distribuídos em plantas lenhosas e herbáceas. Sua origem ocorre nos metabólitos secundários das plantas sendo encontrados na casca, na fruta, nas folhas e na madeira (SCHOFIELD et al., 2001). Possuem massa molecular variando de 300 a 20000 Daltons. Essa substância tem reconhecidamente a função de autoproteção por inibir herbívoros, pois em altas concentrações as partes das árvores tornam-se implantáveis, uma vez que deixam o material amargo ao paladar dos animais. (GRASEL, 2016) Como metabólitos secundários, os taninos são de grande interesse econômico e ecológico. Em algumas espécies a maior concentração está na casca e isso justifica seu aproveitamento no que diz respeito ao seu rendimento e comercialização.

A quantidade de taninos nas plantas pode variar conforme as condições climáticas e geográficas e também podem apresentar uma composição química variada. A maioria dos vegetais são portadores de taninos. O teor e a espécie além de variar de um vegetal para outro também pode variar de uma parte para outra dentro do mesmo vegetal. As principais características dos taninos são: solubilidade em água, exceto os de elevado peso molecular, possuem a habilidade de ligar-se a proteínas, combinar-se com celulose e pectina para formar complexos insolúveis. (BATTESTIN et al., 2004).

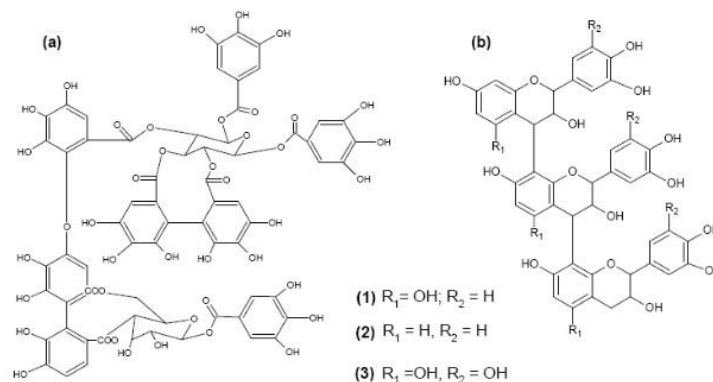
As principais características dos taninos são derivadas de sua natureza fenólica (HOYOS-MARTÍNEZ et al., 2019) e isto os torna também uma fonte potencial de produtos para a indústria química, como por exemplo nos adesivos fenólicos para diversas aplicações (CHUPIN et al., 2015; JAHANSHAEI et al., 2012; RAMIRES e FROLLINI, 2012). Os taninos possuem duas classificações podendo ser condensados ou hidrolisáveis. Os condensados encontram-se em várias famílias, mas com grandes possibilidades de alocarem-se nas plantas

lenhosas e os hidrolisáveis são comumente encontrados nas Choripetalae das dicotiledôneas lenhosas e herbáceas. (CASTEJON, 2011; POYER et al., 2014)

Essa divisão é feita de acordo com sua estrutura química. Os taninos hidrolisáveis apresentam na sua constituição monômeros de ácido gálico ou ácido elágico, que são fenóis simples, que compreendem principalmente galotaninos e elagitaninos. Enquanto os taninos condensados são polifenóis, com peso molecular variado, consistindo unidades flavonóidicas, em vários graus de condensação, podendo ser flavonoides poliméricos como catequina e galocatequina, (MORI et al., 2003; WIDSTEN et al., 2011).

Os taninos condensados representam mais de 90% da produção total mundial dos taninos comerciais e são produzidos pela extração de substâncias de madeira, casca, folhas e frutos (BROSSE; PIZZI, 2016). Esses taninos são uma das substâncias naturais mais abundantemente extraídas. Taninos são obtidos por extração com mistura de água ou água / álcool. Essa etapa de extração é muito importante, pois durante esse processo podem ocorrer alterações das características químicas do taninos. Dessa forma, a escolha do método é essencial para a qualidade e quantidade final do produto. (CARNEIRO et al., 2007). A madeira e casca, possuem a maior concentração dos taninos condensados, os utilizados para produção dos adesivos (ÖZACAR, et al., 2006; TABARSA, et al., 2010).

Figura 1. Estrutura química de taninos hidrolisável (a) e de taninos condensados (b)



Fonte: MANGRICH, A. S. et al (2003).

Essa substância possui diversas formas de serem utilizados. Têm sido atribuídas aos taninos muitas atividades fisiológicas humanas, como a estimulação das células fagocíticas e a ação tumoral, e atividades anti infectivas (LOGUERCIO, 2005). Em vários tipos de células tumorais incluindo carcinoma hepatocelular, câncer de mama, leucemia e câncer de pulmão os taninos apresentaram comportamento citotóxico (CAI et al., 2017). Devido aos complexos componentes que formam os taninos, ainda não houve um entendimento completo sobre sua ação quimio preventiva, mas alguns estudos revelaram que quanto maior o grau de galionação ou presença de monômeros de ácido gálico nas moléculas de tanino, maior é a eficácia anticancerígena (FARHAN et al., 2015; GONZALEZ et al., 2012). A ação antiparasitária também já é estudada em alguns trabalhos, como de VILLALBA et al. (2010).

Como utilização comercial os taninos já são usados no curtimento do couro a milhares de anos. Em 2016, esse segmento foi o maior em relação ao uso de taninos vegetais. No Brasil, a espécie que mais se destaca nesse setor é a Acácia

Negra (*Acacia meamsii*). A primeira plantação dessa espécie foi em 1918, no Rio Grande do Sul (CALDEIRA et al., 2011). Segundo a pesquisa de mercado da Grand View Research (2017), com o crescimento do mercado global de taninos, é esperado que em até 2025 atinja-se 3,39 bilhões de dólares de produtos comercializados.

Outra utilização comercial mais recente é na fabricação de polímeros e resinas. Um exemplo disso é a utilização de taninos condensados para a produção de adesivos naturais para a produção de painéis de madeira, pois até então são empregados principalmente adesivos sintéticos uréia formaldeído e fenol formaldeído. Os adesivos sintéticos, além de causarem grandes impactos ambientais e a saúde humana, eles possuem um elevado preço, tornando o custo de produção maior. Além de ser uma matéria-prima renovável, o uso de taninos para a produção de adesivos reduz a emissão de formaldeído. Isso acontece pois, por serem formados de estruturas poliméricas, os taninos condensados possuem maior reatividade com formaldeído que o fenol, e, por consequência, necessitam de menores quantidades de formaldeído para cura. Assim, os adesivos produzidos a partir de tanino, se adequadamente curados, produzem baixa emissão de formaldeído (PIZZI, 2006; BISANDA, 2003; JOSEPH et al., 1996)

Figura 2. Taninos de Cumatê preto



Fonte: Da autora (2023).

Portanto, os taninos destacam-se na produção de adesivos naturais por terem capacidade de reagir com o formaldeído e, pela facilidade de extração além de serem fontes de fenóis naturais e renováveis (CARNEIRO, et al., 2012). As pesquisas recentes têm como objetivo maximizar a conversão do formaldeído com o uso de taninos de origem renovável, a fim de eliminar a fração residual deste componente, devido à sua toxicidade, e ao mesmo tempo otimizar as propriedades de aplicação final do adesivo, tais como viscosidade, tempo de secagem do filme e resistência à umidade e à degradação (LI et al., 2016; CHEN et al., 2017).

Espécies com potencial tânico ainda são pouco estudadas principalmente espécies de biomas como o amazônico (Figura 2). Um exemplo é a espécie do cumatê preto (*Myrcia splendens* (Sw) DC). Essa árvore cuja casca é rica em taninos (Figura 2) é utilizada para tingir e conferir resistência às cuias de tacacá, impermeabilizar a madeira das embarcações, protegendo assim, evitando ataques de xilófagos (MUSEU PARAENSE EMÍLIO GOELDI, 2009). Essa espécie apesar de amplamente utilizada pela população local, na área da pesquisa científica as informações são escassas.

2.2. Nanofibrilas de celulose

Atualmente o estudo e a aplicação da nanotecnologia são uma realidade que crescem cada vez mais. Esse tópico foi mencionado pela primeira vez em 1959 pelo seu precursor Richard P. Feynman; em 1974 o professor Norio Taguchi referiu pela primeira vez o termo 'Nanotecnologia' e, mais tarde, em 1981, foi apresentada uma definição mais precisa do que é a nanotecnologia por Drexler (Ramakrishna et. al., 2005; Figueiredo, 2006). Diversas indústrias no mundo fazem o uso da nanotecnologia que consiste em produzir estruturas atômicas estáveis, com pelo menos uma dimensão inferior a 100 nanômetros, possíveis de

serem manipuladas a fim de darem origem a melhores materiais com melhores performances (Pacheco-Torgal, Jalali, 2011).

Quando se compara com os materiais de escala aumentada, os materiais de escala manométricas possuem melhores propriedades na qualidade e na eficiência e por isso prometem revolucionar a indústria. É das tecnologias emergentes a mais multidisciplinar, já aplicada em inúmeras áreas tais como materiais de embalagem, indústria farmacêutica, cosmética, tintas, eletrônica, medicina, materiais plásticos, entre muitas outras (Besbes, Vilar, Boufi, 2011; Chauhan, Chakrabarti, 2012)

A indústria de celulose, apesar de em menor escala, também fazem uso da nanotecnologia. A celulose pode ser sintetizada por bactérias sob condições de culturas específicas produzidas por criaturas marinhas ou obtidas através das plantas (Eichhorn et. al., 2010). A celulose é o polímero mais abundante no planeta, dado o seu uso industrial generalizado na era atual, mas também no passado para cordas, velas, papel, madeira para habitação e muitas outras aplicações.

A madeira é o material natural mais explorado que contém a celulose (EICHHORN et al., 2010). No Brasil, a transformação da matéria prima florestal em celulose tem como fontes principais as florestas plantadas das espécies de *Pinus sp.* e *Eucaliptus sp.*, responsáveis por mais de 98% da produção nacional (BRACELPA, 2016). Para a produção de celulose oriundas dessas fontes, a madeira é colhida, descascada e cortada em pequenos pedaços que são submetidos a processos mecânicos e físicos (Figura 3).

Figura 3. Obtenção de Nanofibrila de celulose pelo processo mecânico Grinder



Fonte: Da autora (2023).

Outros materiais vegetais também contêm uma grande quantidade de celulose, incluindo cânhamo, linho, juta, rami e algodão. A celulose representa cerca de $1,5 \times 10^{12}$ toneladas da produção anual total de biomassa, e é considerada uma fonte quase inesgotável de matéria-prima (KLEMM et al., 2005).

Propriedades inesperadas e atraentes para aplicação e uso podem ser observadas ao diminuir o tamanho de um material para nanoescala. A celulose não é uma exceção à regra. A nanocelulose pode ser usada em diversas aplicações, tais como: reforço em polímeros, aumento da resistência mecânica de papel cartão, liberação lenta de fármacos, cosméticos, aditivos de revestimento, embalagens de alimentos, biomedicina e barreira para gases (Abdul Khalil et al., 2014). Além disso, a superfície altamente reativa da celulose resultante da alta densidade de grupos hidroxilas é ampliado nesta escala. (DUFRESNE, 2017). O uso de nanoestruturas a partir de matérias primas renováveis e biodegradáveis, como fibras lignocelulósicas, apresentam benefícios ecológicos e ambientais, além de apresentarem excelentes propriedades mecânicas e vantagens econômicas (EL NASCHIE, 2006).

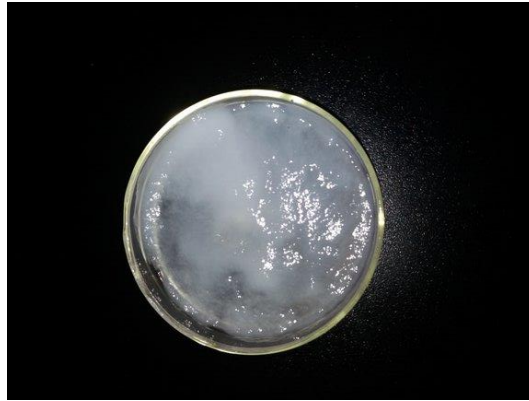
As nanofibrilas de celulose (Figura 4) têm entre 5-50 nm de largura e 1–5 µm de comprimento, possuem entre 50–70% de cristalinidade e uma área de superfície extremamente alta (Goncalves et al., 2021).

Consoante a origem da celulose, as nanofibrilas apresentam características diferentes. Isso é devido as dimensões das fibras, a composição e estrutura da parede celular e com a quantidade de celulose, hemicelulose e lignina presentes. A porcentagem desses três últimos elementos difere de acordo com o tipo de planta e entre as espécies. (ISOGAI et al. 2011).

Diversos são os setores que estão cada vez mais utilizando as nanofibrilas de celulose. Isso se dá pelas suas propriedades e porque sua obtenção é a partir de fontes naturais. São utilizadas, por exemplo, no campo da engenharia de biomateriais como reforço em compósitos por suas propriedades mecânicas superiores e transparência (JONOOBI et al., 2015). Devido à sua capacidade de renovação, dimensões em nanoescala e boa resposta mecânica ao estresse, começou a ser utilizada para a produção de nanocompósitos com algumas propriedades melhoradas (HABIBI et al. 2010).

Para a obtenção das nanofibrilas de celulose existem variáveis fontes e técnicas de produção, que podem ser combinadas entre si. Isto resulta num grande espectro de NFC que podem ser produzidas com dimensões e propriedades distintas e que, por sua vez, têm diferentes aplicações (NUNES 2014).

Figura 4. Nanofibrilas de celulose de Pinus sp. obtida pelo processo mecânico Grinder



Fonte: Da autora (2023).

O interesse pelas nanofibrilas de celulose se dá essencialmente em tirar partido das zonas cristalinas deste material, uma vez que promovem elevado dureza e resistência. É por este fato que se procura desestruturar as fibras pelas zonas amorfas até obter as nanofibrilas com elevada cristalinidade (ALILA et al, 2013). Portanto, começa a ser estudada sua adição aos adesivos naturais pois têm forte potencial para reforço mecânico quando incluída em uma matriz de polímero (CHAABOUNI; BOUFI, 2017).

Segundo Missio et al. (2018), além dos efeitos positivos nas propriedades dos adesivos e nos painéis, espera se que várias interações ocorram entre a superfície da celulose e as moléculas fenólicas dos taninos. Essas interações podem ser diferentes nos níveis molecular ou macromolecular. Portanto, o estudo da adição dessas substâncias para a produção de adesivos naturais se torna cada vez mais importantes.

2.3. Propriedade dos adesivos

Durante o processo de adesão, o adesivo deve umedecer as fibras. Logo após, deve fluir de modo controlado durante a prensagem e por fim adquirir forma sólida. Uma boa ligação requer íntimo contato entre o adesivo e a fibra. Isso é realizado usando pressão e aquecimento, transferindo fluxo através dos pontos de ligação, enquanto deforma a madeira para conseguir melhor contato entre a superfície. A adesão ou colagem pode ser entendida como um fenômeno que provê um mecanismo de transferência de tensões entre a madeira e a resina, através de processos moleculares. O emprego dessas tensões e temperatura permite a fabricação de chapas com larguras muitas vezes superiores ao diâmetro da árvore que fornece a matéria prima. A adesão entre as fibras da madeira e o adesivo depende de interação físico-química. (CAMPOS, LAHR, 2004).

O uso de adesivos pelo homem tem registros de mais de dois mil anos antes de Cristo. Ainda segundo Campos e Larh (2004), os egípcios foram um dos primeiros povos a usarem adesivos. Eles empregavam a goma arábica retirada de essências florestais e, resinas de algumas árvores, bem como do ovo e da borracha. Uma cola feita com pasta de farinha foi usada para confeccionar os primeiros papiros compostos por lâminas finas, justapostas e coladas.

As principais propriedades analisadas nos adesivos são, teor de sólidos, viscosidade, tempo de gel e pH. Segundo Mendoza (2010) o teor de sólidos é a quantidade de sólidos resinosos presentes no adesivo. O adesivo é formado por compostos sólidos e líquidos voláteis. Quando ocorre a evaporação dos líquidos acontece a polimerização do adesivo formando a linha de cola, que é responsável pela ligação entre os substratos e transferência de tensões geradas no sistema madeira–linha de cola– madeira. (Mendoza, 2017).

Essa propriedade é muito importante no processo de colagem da madeira, pois a partir dela que é possível saber a quantidade de adesivo efetivamente forma a linha de cola. Porém, sua quantidade pode prejudicar o mesmo processo de colagem, tanto pela escassez material sólido na linha de cola e também se em

excesso pode causar deformações na peça (ALMEIDA, 2009). Com a solidificação do adesivo, os sólidos adquirem novas propriedades e ocorre a coesão (Mendoza, 2017).

A viscosidade é mensurada como uma resistência ao fluxo, e pode ser interpretada para revelar muitas propriedades do adesivo, como sua natureza molecular e composição, sendo assim uma grandeza importante para os adesivos. Segundo Almeida (2009) menciona que a fluidez de um líquido está relacionada com sua viscosidade e que essa propriedade pode determinar o tempo de validade de um adesivo. Adesivos com maiores viscosidades terão características como: maior dificuldade na aplicação, menor umectação na superfície, e conseqüentemente uma menor penetração no substrato madeira. Adesivos com menor viscosidade facilita muito a pulverização de uma resina e assim irá ter propriedades de maior penetração na madeira, podendo inclusive formar linha de cola faminta. Além de uma melhor molhabilidade na superfície que será colada (MARRA, 1992).

Para a análise do tempo de gel pode se prever o tempo de cura do adesivo. É definido como o período desde a preparação do adesivo para a sua utilização até o ponto de endurecimento ou fase gel, quando este atinge a sua máxima elasticidade (DESAI et al., 2003; MARRA, 1992). Ou seja, o tempo de gelatinização expressa a velocidade de polimerização do adesivo em uma determinada temperatura (SORATTO, 2019). O tempo de gel pode refletir variações de reatividade nas formulações adesivas (CARNEIRO, 2006).

O pH é um parâmetro que interfere tanto na reatividade quanto na viscosidade dos adesivos. O pH é um fator importante durante o processo de colagem, uma vez que pode interferir no processo de cura de uma resina (ROFFAEL e DIX, 1994). A influência do pH sobre a solidificação da junta de cola é significativa. O adesivo não deve ultrapassar os limites de, no mínimo, 2,5 e no máximo 11, pois

pode-se ocasionar a degradação das fibras da madeira (ALMEIDA et al., 2014; MARRA, 1992).

2.4. Caracterização química(FTIR/TGA)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier é uma importante técnica de análise química usada por pesquisadores. Esse modelo de análise pode ser usado para diversos tipos de amostras, como líquidos, fibras e gases (FAN et al., 2012).

A espectroscopia de infravermelho convencional, obtêm se o espectro varrendo o comprimento de onda usando se um interferômetro. A transformada de Fourier é então aplicada aos dados coletados, convertendo os do domínio do tempo para o domínio da frequência, resultando em um espectro de infravermelho. A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier tem algumas vantagens com relação a convencional, entre elas o fato de que a velocidade de aquisição dos dados é muito mais rápida. Além disso, tem uma maior sensibilidade permitindo a detecção de concentrações mais baixas de amostras, oferecendo também uma melhor resolução espectral.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier é a análise que fornece evidências da presença de grupos funcionais (aminas, amidas, anéis aromáticos, álcoois, fenóis, entre outros) presentes na estrutura de uma substância, ou seja é usada para obter as estruturas químicas dos adesivos. Esse método registra componentes necessários usando um único instrumento. Fornece dados consistentes com o método regulatório, simplifica bastante o processo e fornece uma resolução segundo a segundo, gerando o gráfico com os picos em pouco tempo de análise do equipamento (GIERCZAK et al., 2017).

Outra importante análise química realizada são as análises termogravimétricas (TGA). Esse tipo de análise pode ser usado na determinação

de reações de decomposição e na análise de estabilidade térmica (ZATTERA et al. 2005). O TGA pode ser realizado de duas maneiras. Em uma atmosfera oxidante (oxigênio), podendo se chegar a combustão no final do processo e pode ser realizada em atmosfera inerte (N₂ ou CO₂), que ocorre sem combustão, mas desprendimento de umidade e voláteis, além de possíveis reações químicas e físicas (PINHEIRO et al. 2006).

Uma curva resultante da massa da amostra surge dessa análise em função da temperatura e é chamada de curva de análise termogravimétrica. O equipamento que é usado para a análise termogravimétrica é a termo balança, que consiste em uma balança com alta precisão e que consegue medir variações de massas extremamente pequenas. A amostra que é analisada é colocada em uma célula de medição e é aquecida ou resfriada em uma atmosfera controlada, geralmente em uma faixa de temperatura que pode variar de ambiente até a algumas centenas de graus Celsius. Durante esse processo, a amostra sofre várias transformações, como perda de umidade, decomposição térmica, oxidação, entre outras reações. Essas transformações que irão resultar em variações de massa que são medidas por essa termo balança.

3. CONSIDERAÇÕES GERAIS FINAIS

Com base nos diversos estudos realizados, ficou claro que a produção de adesivos naturais com base em taninos e reforço de nanofibrilas de celulose é muito promissor. Em relação aos taninos, isso ocorre devido ao fato de que essa substância se destaca na produção de adesivos naturais por terem capacidade de reagir com o formaldeído e, pela facilidade de extração além de serem fontes de fenóis naturais e renováveis. Já em relação as nanofibrilas de celulose, o ponto de maior relevância é que pode se tirar partido das zonas cristalinas deste material, uma vez que promovem elevada dureza e resistência. É por este fato que se

procura desestruturar as fibras pelas zonas amorfas até obter as nanofibrilas com elevada cristalinidade, pois dessa forma o material tem forte potencial para reforço mecânico.

REFERÊNCIAS

ABDUL KHALIL, H. P. S.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, N.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI, R.; JAWAID, M. **Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review.** Carbohydrate Polymers, v. 99, p. 649-665, 2014. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.08.069.

ALILA S., BESBES I., VILAR M. R., MUTJÉ P., BOUFIS S. (2013). **Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): A comparative study.** Industrial Crops and Products. 41:250-259.

ALMEIDA, V.C. et al. **O USO DA FARINHA DE Orbignya speciosa NA FORMULAÇÃO DE ADESIVO PARA COMPENSADOS.** Ciência Florestal. v. 24. p. 237-242. 2014.

ALMEIDA, V. C. **Efeito da adição de carga e extensor nas propriedades do adesivo uréia-formaldeído e dos compensados de pinus e paricá.** 2009. 75p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2009 .

ATTA-OBENG, E.; VIA, B. K.; FASINA, O. **Effect of microcrystalline cellulose, species, and particle size on mechanical and physical properties of particleboard.** Wood Fiber Science, v. 44, p. 1-9, 2012.

BATTESTIN, V. et al. **Fontes e aplicações em taninos e tanases em alimentos.** Alim. Nutr.,Araraquara,v.15,n.1,p.63-72,2004

BESBES I., ALILA S., BOUFI S. (2011). **Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content.** Carbohydrate Polymers. 84:975-983.

BRACELPA - **Associação Brasileira de Celulose e Papel.** 2016. Disponível em: <http://bracelpa.org.br/>. Acesso em: 10 de maio de 2023.

BROSSE, N. PIZZI, A. **Bio-based Wood Adhesives: Preparation, Characterization, and Testing. Tannins for wood adhesives, foams and composites-Chapter 8.** 208-232p. 2016.

CAI, Y.; ZHANG, J.; CHEN, N. G.; SHI, Z.; QIU, J; HE, C.; CHEN, M. **Recent Advances in Anticancer Activities and Drug Delivery Systems of Tannins.** Medical Research Reviews, v. 37, n. 4, p. 665–701, 2017.

CALDEIRA, M. V. W., SAIDELLES, F. L. F., SCHUMACHER, M. V., DE OLIVEIRA G., T. **Biomass in Acacia mearnsii De Wild stand. Scientia Forestalis,** v. 39, n. 90, p. 133–141, 2011.

CAMPOS, C. I.; LAHR F. A. R. **Estudo Comparativo dos Resultados de Ensaio de Tração Perpendicular para MDF Produzido em Laboratório com Fibras de Pinus e de Eucalipto Utilizando Uréia-Formaldeído.** Matéria, vol. 9. 2004.

CARNEIRO, A. C. O. 2006. 158 f. **Efeito da hidrólise ácida e sulfitação de taninos de Eucalyptus grandis w. hillebrandii e Anadenanthera peregrina speg., nas propriedades dos adesivos. Tese (Doutorado em Ciência Florestal)** – Universidade Federal de Viçosa.

CARNEIRO, A.C.O. et. al. **Kinetic parameters of adhesives produced from tannin Anadenanthera peregrina and Eucalyptus grandis.** Revista Árvore,

Viçosa-MG, v.36, n.4, p.767-775, 2012. DOI: 10.1590/S0100-67622012000400018.

CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; FREDERICO, P. G. U.; MOREIRA, A. B.; AMBROZ, C. S. **Efeito do sulfito de sódio na extração de tanino da casca de *Anadenanthera peregrina***. Floresta e Ambiente, v. 14, n. 1, p. 65-69, 2007.

CASTEJON, Fernanda Vieira. **Taninos e Saponinas**. Seminário Pós-Graduação UFGO. Goiânia. 2011

CHAABOUNI, O.; BOUFI, S. **Cellulose nanofibrils/polyvinyl acetate nanocomposite adhesives with improved mechanical properties**. Carbohydrate Polymers. 64–70p. 2017.

CHAUHAN V. S., CHAKRABARTI S. K. (2012). **Use of nanotechnology for high performance cellulosic and papermaking products**. *Cellulose Chemistry and Technology*. 46:389-400.

CHUPIN, L.; CHARRIER, B.; PIZZI, A.; PERDOMO, A.; CHARRIER-EL BOUHTOURY, F. **Study of thermal durability properties of tannin–lignosulfonate adhesives**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 119, p. 1577-1585, 2015.

DESAI, S. D.; PATEL, J. V.; SINHA, V. K. **Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood**. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. v. 23. p. 393-399, 2003.

DUFRESNE, A. **Cellulose nanomaterials as green nanoreinforcements for polymer nanocomposites**. *Phil. Trans. R. Soc. A*. v. 376. p. 1-23. 2017.

EICHHORN, S. J. et al. **Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites.** Journal of Materials Science, Norwell, v. 45, n. 1, p. 1-33, Jan. 2010.

EL NASCHIE, M. S. **Nanotechnology for the developing world. Chaos, Solitons and Fractals,** v. 30, n. 4, p. 769-773, 2006. DOI: 10.1016/j.chaos.2006.04.037.

FAN, M., DAI, D., AND HUANG, B. (2012). **Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres.** In Fourier transform-materials analysis: InTech.

FARHAN, M.; ZAFAR, A.; CHIBBER, S.; KHAN, H. Y.; ARIF, H.; HADI, S. M. **Mobilization of copper ions in human peripheral lymphocytes by catechins leading to oxidative DNA breakage: A structure activity study.** Archives of Biochemistry and Biophysics, v. 580, p. 31–40, 2015.

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

GRANDINI, C. P. **Rastreamento do formol na produção de MDF e MDP a partir da madeira.** Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Rio Grande, 2014.

GRASEL et al. **Development of methodology for identification the nature of the polyphenolic extracts by FTIR associated with multivariate analysis, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,** Volume 153, 2016.

GONCALVES, J., et al. (2021), **Turbidity-based measurement of bleeding in fresh cement paste as affected by cellulose nanofibres**. *Cement and Concrete Composites*. 123:104197. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104197>

HABIBI, Y.; LUCIA, L.A.; ROJAS, O.J. **Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications**. *Chem Ver.* v. 110, p. 3479–3500. 2010.

HOYOS-MARTINEZ, P. L.; MERLE, J.; LABIDI, J.; CHARRIER-EL BOUHTOURY, F. **Tannins extraction: A key point for their valorization and cleaner production**. *Journal of Cleaner Production*, v. 206, p. 1138-1155, 2019.

IBÁ – Instituto Brasileiro de Árvores. **Painel de madeira: Produção, importação e exportação**. Disponível em: <https://iba.org/historico-de-desempenho#paineis-1>. Acesso em: 20 de março de 2019.

IBÁ – Instituto Brasileiro de Árvores. Relatório anual 2022. **Relatório Anual 2022**. Disponível em: <https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2022-compactado.pdf>. Acesso em: 24 de Junho de 2023.

ISOGAI et al. **TEMPO-oxidized cellulose nanofibers**. *Nanoscale*. 3:71-85. 2011.

JAHANSHAEI, S.; TABARSA, T.; ASGHARI, J. **Eco-friendly tannin-phenol formaldehyde resin for producing wood composites**. *Pigment & Resin Technology*, v. 41, n. 5, p. 296-301, 2012.

JONOBI, M. et al. **Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review**. *Cellulose*, v. 22, n. 2, p. 935–969, 2015.

JOSEPH, K.; VARGHESE, S.; KALAPRASAD, G.; THOMAS, S.; PRASANNAKUMARI, L.; KOSHY, P.; PAVITHRAN, C. **Influence of interfacial adhesion on the mechanical properties and fracture behavior of short sisal fiber reinforced polymer composites**. European Polymer Journal, v. 32, p. 1243-1250, 1996.

KLEMM, D. et al. **Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material**. Angew Chem Int Ed. v. 44. p. 3358-3398. 2005.

LESTARI, A. S. R. D. et al. **Glulam properties of fast-growing species using mahogany tannins adhesive**. BioResources. v. 10. 7419-7433p. 2015.

LI, C.; ZHANG, J.; YI, Z.; YANG, H.; ZHAO, B.; ZHANG, W.; LI, J. **Preparation and characterization of a novel environmentally friendly phenol – formaldehyde adhesive modified with tannin and urea**. International Journal of Adhesion and Adhesives, v. 66, p. 26–32, 2016.

LOGUERCIO, A.P.. **Atividade antibacteriana de extrato hidro-alcoólico de folhas de jambolão** (*Syzygium cumini* (L.) Skells). Ciência Rural, Santa Maria, v.35, n.2, p 366-370, 2005.

MACHADO, B. A. S.; REIS, J. H. O.; SILVA, J. B. da; CRUZ, L. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. **Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol**. Química Nova, v. 37, n. 8, p. 1275-1282, 2014.

MANGRICH et al. **Química verde no tratamento de águas: Uso de coagulante derivado de tanino de *Acacia mearnsii***. Rev. Virtual Quim., 2014,6(1), 2-15.
Data de publicação na Web: 17de julho de 2013.

MARRA, A. A. **Technology of wood bonding**. New York: Van Nostrand Reinhold, 453p. 1992.

MENDOZA, Z. M. S. H. **Efeito da inclusão laminar nas propriedades de painéis aglomerados fabricados com resíduos da indústria laminadora**. 2010. 128p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, MG, 2010.

MENDOZA, Z. M. S. H. et al. **Aspectos gerais sobre adesivos para madeira**. Universidade Federal de Mato Grosso, MT, 2017.

MISSIO, A. L.; MATTOS, B. D.; FERREIRA, D. F.; MAGALHÃES, W. L. E.; BERTUOL, D. A.; GATTO, D. A.; PETUTSCHNIGG, A.; TONDI, G. **Nanocellulose-tannin films: From trees to sustainable active packaging**. Journal of Cleaner Production, v. 184, p. 143-151, 2018.

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

MUSEU PARAENSE EMÍLIO GOELDI. **Boletim. Ciênc. Nat.**, Belém, v.4, n.3, p. 231-289. 2009.

NUNES, T. F. G. **Produção, caracterização e aplicação de nanofibrilas de celulose**. Dissertação (Mestrado integrado em Engenharia Química). Universidade de Coimbra – 2014.

ÖZACAR, M. Et al. **Studies on synthesis, characterization, and metal adsorption of mimosa and valonia tannins resins**. J Appl Polym Sci. V. 102.786–797p. 2006.

PACHECO-TORGAL F., JALALIS. (2011). **Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials**. Construction and Building Materials. 25:582-590.

PINHEIRO, P. C. C.; FIGUEIREDO, F. J.; SEYE, O. **Influência da temperatura e da taxa de aquecimento da carbonização nas propriedades do carvão vegetal**. Biomassa e Energia, v.2, n. 2, p.159-168, 2006.

PIZZI, A. **Wood products and green chemistry**. Ann For Sci. V. 73. 185–203p. 2016.

PIZZI, A. **Recent Developments in Eco-Efficient Bio-Based Adhesives for Wood Bonding: Opportunities and Issues**. Journal of Adhesion Science and Technology, v. 20, p. 829-846, 2006.

POYER, Aline; SCHAEFER, Leticia; TEIXEIRA, Sirlei Dias; ROCHA, Raquel Dalla da. **Obtenção de taninos a partir do extrato hidroalcoólico de folhas e flores de Lippia alba**. Synergismus scyentifica UTFPR. v. 10, n. 1. 2014.

RAMAKRISHNA S., FUJIHARA K., TEO W., LIM T., MA Z. (2005). **An Introduction to Electrospinning and Nanofibers**. Singapura: Worls Scientific Publishing Co. Pte. Lda.

RAMIRES, E. C.; FROLLINI, E. **Tannin–phenolic resins: synthesis, characterization, and application as matrix in biobased composites reinforced with sisal fibers**. Composites Part B: Engineering, v. 43, n. 7, p. 2851-2860, 2012

ROFFAEL, E.; DIX, B. **Tannine als Bindemittel für Holzwerkstoffe**. Holz-Zentralblatt, v. 120, n. 6, p. 90-93, 1994

SORATTO, D. N., 1987- S713a 2019 **Adição de nano e microcelulose em adesivo tanino-formaldeído para a produção de painéis OSB**. Viçosa, MG, 2019.

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

VILLALBA, J. J.; PROVENZA, F. D.; HALL, J. O.; LISONBEE, L. D. **Selection of tannins by sheep in response to gastrointestinal nematode infection**. *J. Anim. Sci.*, [S.l.], v. 88, p. 2189–2198, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.2527/jas.2009-2272>.

WIDSTEN, P. et al. **Enzymatic surface functionalisation of lignocellulosic materials with tannins for enhancing antibacterial properties**. *Process Biochem.* v. ,p. 1072-1081. 2011.

ZATTERA, A. J.; BIANCHI, O.; ZENI, M. & FERREIRA, C. A. - **Polímeros**, 15, p.73 (2005).

ARTIGO – Produção de adesivos naturais para colagem de madeira com espécie florestal amazônica reforçados com nanofibrilas de celulose**Resumo**

Este trabalho apresenta um estudo da produção e avaliação de adesivos naturais para colagem de madeira com espécie florestal amazônica reforçados com nanofibrilas de celulose. Os taninos utilizados para a produção do adesivo foram extraídos da casca de *Myrcia splendens* (Sw) DC, cumatê preto, proveniente da floresta amazônica. As polpas branqueadas de celulose de *Pinus* sp. foram doadas pela Companhia de Papel e Celulose Klabin (Brasil). Para obtenção de NFCs a polpa passou num agitador mecânico (Grinder). Os adesivos foram produzidos misturando os taninos, paraformaldeído, NFCs e água, respeitando as proporções de teor de sólidos de 50%. As NFCs foram adicionadas em concentrações de, 2,5%, 5%, 7,5% e 10%. O agente catalisador paraformaldeído, foi adicionado com o valor fixo de 5% do total do teor de sólidos. As propriedades dos adesivos analisadas foram a viscosidade, o tempo de gel, o pH e o teor de sólidos. Foram realizadas também análises químicas (FTIR e TGA), como também análises da linha de cola e colagem. O presente trabalho contribuiu para que a produção de adesivos naturais com base em taninos e reforço de nanofibrilas de celulose, se tornando cada vez mais promissor. Contribuindo sobre tudo para a utilização de recursos renováveis.

Palavras chaves: Cumatê-preto; Taninos; FTIR; TGA

1. Introdução

As indústrias no geral, tem investido e trabalhado cada vez mais para que seus processos se tornem mais sustentáveis sem perder a eficiência. No setor florestal não é diferente. O setor de árvores cultivadas possui investimentos (2022-2028) de R\$60,4 bilhões em florestas, P&D, operações, modernização de fábricas ou novas unidades. Com esse aporte, os avanços sustentáveis resultaram em um grande aumento. Dentro do setor florestal, a substituição da madeira maciça por seus derivados também cresce cada dia mais. As vendas de MDF e MDP em 2021 totalizaram 4,9 e 3.2 milhões de metros cúbicos, um aumento de 15,7% e 13,1%, respectivamente quando se compara com 2020. (Ibá 2022)

Com esse aumento, o consumo de adesivos durante o processo de colagem dos painéis também aumenta. Os compensados utilizam principalmente adesivos sintéticos oriundos do petróleo e gás natural. Porém, a crescente pressão pela utilização de fontes mais renováveis e os instáveis preços dos combustíveis fósseis, existe uma grande incerteza sobre o custo e disponibilidade desse tipo de adesivo. Portanto, as preocupações com o fornecimento é um dos principais propulsores da busca por alternativas mais renováveis. (Carvalho et. al. 2016)

O adesivo mais utilizado é o de ureia formaldeído. O uso desse tipo de adesivo soma mais de 90% dos adesivos utilizados para a fabricação de painéis. Isso ocorre por serem de menor custo, facilidade de uso, possui boa solubilidade em água e é incolor, quando comparado a outros adesivos sintéticos. Mas, assim como outros adesivos sintéticos, são provenientes de fontes não renováveis, como por exemplo, o petróleo, que cada dia vem se tornando mais escasso e a preços mais elevados. Além, de liberarem substâncias danosas no ambiente (Pizzi., 2016).

Portanto, o desenvolvimento e o interesse pela substituição por adesivos provenientes de fontes naturais se tornam cada vez mais necessário. Visando atenuar os impactos ambientais e também os econômicos, os taninos vegetais mostra-se como uma opção promissora para o desenvolvimento de adesivos naturais. Segundo Waterman e Mole (1994), a definição mais aceita de o que são os taninos seja a de Bate-Smith e Swain (1962), que classificaram os taninos vegetais como “compostos fenólicos solúveis em água, tendo peso molecular entre 500 e 3.000 e que, ao lado de reações fenólicas usuais, têm a propriedade de precipitar alcalóides, gelatinas e outras proteínas”.

Os taninos possuem duas classificações, podendo ser condensados ou hidrolisáveis. Essa classificação ocorre de acordo com sua estrutura química. Os taninos hidrolisáveis, possuem certas propriedades indesejadas como a baixa reatividade com o formaldeído entre outras características que impedem efetivamente de serem usados para a produção de adesivos fenólicos. (Pizza 1983) Já os taninos condensados possuem alto peso molecular, são solúveis em álcool e insolúveis em éter, benzeno e tolueno. Além de que são oxidados em condições alcalinas e instáveis na presença de luz. (Colodette, 2000) Com isso, grande parte dos taninos comerciais são feitos com taninos condensados, sendo adequados para a produção de adesivos fenólicos dos pontos de vista químico e econômico. (Pizzi e Mittal 1994)

Uma espécie utilizada na produção de taninos é a *Myrcia splendens* da família Myrtaceae. Essa espécie tem registro de ocorrência do México até a Argentina e ocorre bastante em florestas secundárias do bioma amazônico (McVaugh 1969, Govaerts 2014). De acordo com o Instituto Brasileiro de Florestas (2019), o Bioma Amazônico chega a ocupar mais de 40% do território nacional, isso corresponde a cerca de 4.196.943 km². Segundo Araújo (2019) em algumas comunidades extrativistas da Amazônia, as cascas de diversas espécies são comercializadas, devido a seus princípios ativos e etnomedicinais.

Dentre as espécies de Myrtaceae neotropicais, *Myrcia splendens* é a que apresenta o maior número de sinônimas botânicas, o que compreende cerca de 120 nomes (Govaerts 2014). Nessa espécie pode se encontrar de 21,5% a 29,9% de taninos condensados. (Araújo 2019)

Entretanto, existem também as desvantagens da produção desses adesivos naturais a base de taninos, a baixa resistência mecânica e a umidade são algumas delas. Uma maneira de reduzir essas desvantagens é reforçar esses adesivos com outras substâncias e a nanofibrila de celulose se tornou uma alternativa. O interesse pelas nanofibrilas de celulose se dá principalmente em tirar partido das zonas cristalinas deste material, que irá promover mais dureza e resistência. É por isso que se procura desestruturar as fibras pelas zonas amorfas até obter as nanofibrilas com elevada cristalinidade (Alila et. al., 2013).

Neste contexto, o objetivo deste projeto foi avaliar a eficiência da adição das NFCs, de pinus, no reforço mecânico e físico dos adesivos naturais. Assim, visando contribuir com as pesquisas acerca de aumentar a resistência a umidade dos adesivos naturais com possibilidade de

torná-los mais competitivos com os adesivos sintéticos nas indústrias de painéis de madeira reconstituída.

2. Materiais e métodos

2.1. Extração de taninos

Para a extração foi realizada uma adaptação da metodologia utilizada por Mori et al. (2003). Os taninos foram extraídos da casca de *Myrcia splendens*. As árvores foram encontradas no município de São João da Ponta, nordeste do Estado do Pará, Brasil, Latitude de 0° 51' 3" sul e Longitude 47° 55' 17" Oeste. As cascas foram removidas manualmente do tronco de dez árvores com diâmetro médio de 10.9 cm (medido a 1.30 m em relação ao nível do solo) e altura média total de 9.6 m.

A extração seguiu metodologia de Mori et al., (2003) utilizando 3% de Na₂SO₃ (base seca) a 70 °C por 3 h. Em uma proporção de 15: 1 licor: casca (volume: massa). Então a solução de taninos e água foi seca em estufa a 40 ° C. Em seguida, os taninos em pó foram macerados até atingir uma granulometria de 200 mesh.

2.2. Desfibrilação das fibras de celulose

Para obtenção das nanofibrilas de celulose foi aplicado o método sugerido em trabalhos anteriores (Bufalino et al., 2014, 2015; Tonoli et al., 2016). A polpa comercial de Kraft branqueada de *Pinus sp.*, foi gentilmente doada pela indústria de papel e celulose do Brasil.

As polpas foram mergulhadas em água deionizada por 72 horas. E depois passaram num agitador mecânico (Modelo 722, FISATOM) a 1000 rpm durante 10 minutos.

Posteriormente, uma suspensão das polpas a 2% (p / p) foram desfibriladas num SUPERMASSCOLLOIDER (Modelo MKCA6-2J, MASUKO SANGYO) a 1500 rpm. As suspensões obtidas do moinho foram armazenadas em refrigeradores a 5 ° C para evitar possível degradação por microrganismos.

2.3 Quantificação dos taninos condensados

Foi realizado a quantificação dos taninos condensados nas amostras dos taninos utilizados na produção do adesivo, pelo método do índice de Stiasny. Após a extração o líquido contendo taninos foi concentrado até 150 mL. Depois foi pesado 20 g de extrato concentrado em um balão de fundo chato e então adicionado 2 mL de HCl 10 N, 10 mL de água deionizada e 4 mL de formaldeído (37%).

O balão foi aquecido em chapa térmica sob refluxo por um período de 35 minutos. Após este período, a solução foi filtrada em cadinho nº 1 sob vácuo. O cadinho foi levado à estufa com circulação de ar a $105\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$ por 24 horas e posteriormente, retirado e pesado. Então, o índice de Stiasny foi calculado conforme equação em que divide o peso seco do precipitado pelo peso sólido em 20g de extrato, multiplicado por 100. E com isso o teor de taninos totais condensados foi encontrado por meio da equação em que utiliza o valor do índice de Stiasny multiplicado pelo rendimento em sólidos e esse valor foi dividido por 100.

2.4 Preparo dos adesivos

Os adesivos foram produzidos misturando os taninos com água em concentração de 50% de conteúdo sólido. As nanofibrilas de celulose foram adicionadas em relação à base seca do tanino, em concentrações de, 2,5%, 5%, 7,5% e 10%. A concentração utilizada de paraformaldeído, agente endurecedor (catalisador), foi de 5% do total do teor de sólidos. Os adesivos foram misturados em um agitador mecânico numa rotação de 100 rpm por 5 min. Assim, os adesivos prontos para o procedimento de colagem e para todas as caracterizações químicas e as análises das suas propriedades.

2.5 Propriedades dos adesivos

As propriedades dos adesivos foram analisadas de acordo com os seguintes métodos: ASTM D1582- 1994, para teor de sólidos; ABNT NBR 9393 (2015), para viscosidade; O tempo de gel foi realizado de acordo com o procedimento recomendado por Mori (1999; 2003). O pH dos

adesivos foi determinado por pHmetro (Modelo Tec-7, TECNAL). Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

2.5.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) acoplada a um acessório de reflexão total atenuada (ATR) foi realizada utilizando um espectrômetro FT-IR Varian 600-IR Series equipado com GladiATR da Pike Technologies para medições FTIR-ATR. As amostras foram varridas de 4000 a 400 cm^{-1} com 32 scans médios para cada espectro a uma resolução de 4 cm^{-1} .

2.5.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Os adesivos previamente secos e macerados serão submetidos à análise termogravimétrica em um instrumento Shimadzu DTG-60AH. As amostras serão aquecidas de 25 a 800°C em uma atmosfera de nitrogênio a uma taxa de fluxo de 50 mL/min-1, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A temperatura de degradação será determinada a partir da inflexão da linha de base na curva diferencial termogravimétrica (DTG) (Saad et al., 2014).

2.6 Colagem e análise da linha de cola

A madeira utilizada foi de *Pinus elliottii*, proveniente da fazenda da UFLA em Lavras-MG, com 20 anos de idade. Os tamanhos das amostras utilizadas na colagem foram preparados de acordo com a norma ASTM D2339 (American Society for Testing Materials., 2010).

As lâminas de madeira permaneceram em um forno ventilado até atingir um teor de umidade de 7%. Em cada lâmina, foi utilizada uma quantidade de 250 gm^{-2} de adesivo (linha dupla/duas camadas de madeira), que foi prensado a 140 °C e 7 MPa de pressão específica, por sete minutos. As amostras coladas foram condicionadas a uma temperatura de 20 ± 3 °C e umidade relativa de 65% até o equilíbrio.

A absorção de água foi determinada após 24 horas de imersão das amostras em água, de acordo com a NBR 9486 (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1986). As dimensões das amostras foram medidas em umidade de equilíbrio e após 24 horas de imersão. O teste de cisalhamento da linha de cola foi determinado de acordo com a EN 314-1 com amostras secas e úmidas.

2.7 Análise estatística

Para a análise dos resultados foi considerado um delineamento inteiramente casualizado (DIC). As análises foram realizadas através de uma avaliação das características dos adesivos à base de taninos reforçados com NFCs.

3. Resultados e discussões

3.1 Quantificação dos taninos e propriedade dos adesivos

Os taninos foram quantificados quanto aos taninos condensados totais, pois por se tratar de uma espécie ainda pouco estudada se fez necessário para indicar a qualidade da espécie na aplicação de seus taninos para produção de adesivos naturais. Os valores médios achados para o índice de Stiansny foi de 89,07% e para o teor de taninos condensados foi de 29,88%. Para teor de compostos não taninos os valores médios achados foram de 12,7%. Já para o teor de sólidos foi obtido um valor médio de 30,02%. Corroborando assim com todos os resultados encontrados da qualidade dos adesivos produzidos, confirmando a alta quantificação e qualidade tânica da espécie de cumatê preto.

A análise das propriedades dos adesivos, Tabela 1, é fundamental para determinar as características dos adesivos além de, predizer possíveis usos e aplicações. Na indústria de painéis de madeira reconstituída o teor de sólidos tem que ser de pelo menos 40%, na composição do adesivo, para garantir uma linha de cola de qualidade.

O teor de sólidos dos adesivos com 5%, 7,5% e 10% de NFC não apresentaram diferenças estatísticas entre si de acordo com o teste de *Scott-Knott*. Apesar de o adesivo com 2.5% de NFC

também não apresentar diferença estatística com o adesivo controle ele foi o único adesivo que apresentou um maior teor de sólidos em relação ao controle. Outros estudos realizados, como o de Marra (1992) e o de Pizzi e Mittal (2003), mostraram que valores igual ou superior a 40% é considerado como uma linha de cola de qualidade e todos os adesivos produzidos apresentaram valores superiores.

O teor de sólidos está relacionado com a percentagem de sítios reativos com o agente ligante. Um maior teor de sólidos do adesivo normalmente torna a linha de cola mais resistente. (Carvalho, 2016)

Segundo Iwakiri (2005) o adesivo deve manter o pH na faixa de 2,5 a 11, pois adesivos com valores de pH acima deste limite podem causar a degradação das fibras de madeira, e um pH inferior pode provocar uma formação excessiva de espuma na mistura, prejudicando sensivelmente a aplicação do adesivo.

Todos os adesivos em estudo estão na faixa adequada e apesar de apresentarem diferenças estatísticas entre si pelo teste de *Scott-Knott*, eles não apresentam grandes mudanças e, portanto, não influenciam significativamente nas outras características.

Tabela 1. Valores de média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV) das propriedades adesivas. As médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna são estatisticamente iguais pelo teste de *Scott-Knott*, com significância de 5%.

Adesivos	Teor de sólidos (%)	pH	Gel time (s)	Viscosidade (mPa.s)
Controle	43.88b	5.46c	90.66c	9486.66d
2.5%		5.42		
NFC	44.37b	b	87.33b	9266.66c
5% NFC	42.01a	5.53c	88.66b	11876.66e
7.5%				
NFC	41.31a	5.38a	87.33b	6932.66b
10% NFC	40.54a	5.45c	80.33a	5356a
CV (%)	3.01	0.11	0.99	1.25

Fonte: da Autora(2019);

O tempo de gel é uma propriedade que se relaciona com a velocidade de reação do adesivo. Todos os adesivos que foram adicionados NFC apresentaram menor tempo de gel que o adesivo controle. O adesivo com 10% de NFC foi o que apresentou menor tempo, enquanto os demais adesivos com NFC não diferenciaram entre si de acordo com o teste de *Scott-Knott*.

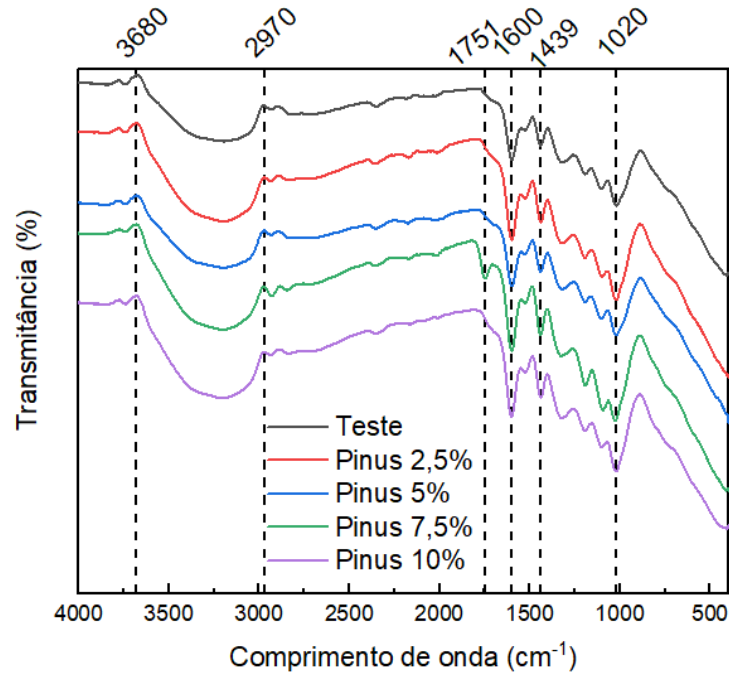
Em relação a viscosidade, o adesivo com 5% de NFC apresentou alta discrepância comparado aos demais possuindo uma maior viscosidade. Já o adesivo com 10% de NFC possuiu uma baixa viscosidade. O adesivo com 2,5% de NFC foi o que ficou mais próximo do controle. Todos os adesivos diferem entre si de acordo com o teste de *Scott-Knott*. Segundo Goulart et al (2012) o controle da viscosidade do adesivo é um fator determinante para uma boa colagem, visto que adesivos muito viscosos apresentam maiores dificuldades no espalhamento e adesivos pouco viscosos podem vir a formar uma linha de cola faminta.

Um trabalho realizado por Zidanes et al. (2023) também avaliou a substituição de compostos não renováveis por polifenóis de origem natural reforçados por nanofibrilas de celulose para a produção de adesivos. Dentre os melhores resultados obtidos foi o tratamento que adicionou se 5% de NFC de pinus com taninos de Cumatê Vermelho, onde o teor de sólidos foi de 43,21%, o ph foi de 5,98, o tempo de gel foi 91,66s e a viscosidade foi de 56.66. Os dados obtidos nesse trabalho estão próximos desses valores, o que reforça positivamente que foram bons resultados.

3.2 Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

Na Figura 3 pode ser observado o gráfico com os picos de FTIR dos adesivos naturais.

Figura 3. Gráfico de FTIR de Pinus 2,5%, 5%, 7,5%, 10% e controle.



Fonte: da Autora(2019);

Na Tabela 2, estão representados os picos do FTIR do adesivo controle, do adesivo com 2,5% de NFC, 5% de NFC, 7,5% de NFC e 10% de NFC. Podemos observar que houve bastante semelhança nas ligações das bandas dos diferentes adesivos.

O pico 1751 está presente apenas no adesivo com 7,5% de NFC, isso pode indicar uma diferenciação das ligações químicas em relação aos demais adesivos. Ele apresenta mesma ligação química que o pico 1600 que está presente em todos os adesivos, isso pode indicar que o adesivo reforçado com 7,5% de NFC apresenta uma maior quantidade de ligações C=C.

Os demais picos não se diferenciaram e estão presentes em todos os adesivos, são eles: 3680, apresentando ligação O-H vibração de alongamento; 2970, com ligação C-H alongamento vibração; 1439, com vibração de C-H e 1020, com vibração de CH₃.

Segundo Kassim et al (2011), o formato da banda de alongamento O-H, que está presente nos resultados de todos os adesivos, nos fornece informações iniciais sobre a ocorrência de um processo de polimerização. E de acordo com Marques (2020) os taninos vegetais exibem uma variação do grau de polimerizações variando de monômeros únicos, a oligômeros, a frações com alto grau de polimerização, o que resulta em uma banda larga a região espectral de 3680 a 2970.

Segundo Marques (2020) a região de alongamento C-H para compostos aromáticos ocorre na região entre 3100 e 3000 cm^{-1} , podendo estender-se até valores próximos a 2800 cm^{-1} . Nesse trabalho foram observadas pequenas bandas de vibração no pico 2970 cm^{-1} .

Segundo Silverstein (1981), a região espectral entre 1620 a 1400 cm^{-1} refere-se a movimentos vibracionais dos grupos C=C nos anéis aromáticos com várias bandas de características fortes a médias. Ricci et al. (2015) define que nos taninos condensados, há uma banda forte ou uma absorção dupla entre 1620 a 1610 cm^{-1} . Nos adesivos analisados, isso ocorreu nas bandas de vibração de 1660 cm^{-1} para todos os adesivos e para o adesivo com 7,5% de NFC ocorreu também na banda de 1751 cm^{-1} .

Tabela 2. Picos do FTIR

Controle; 2,5%; 5%; 10% NFC	7,5% NFC	Ligações químicas
3680	3680	O-H vibração de alongamento
2970	2970	C-H vibração de alongamento
-	1751	C=C vibração de alongamento
1600	1600	C=C vibração de alongamento
1439	1439	Vibração C-H
1020	1020	Vibração CH ₃

Fonte: da Autora(2019);

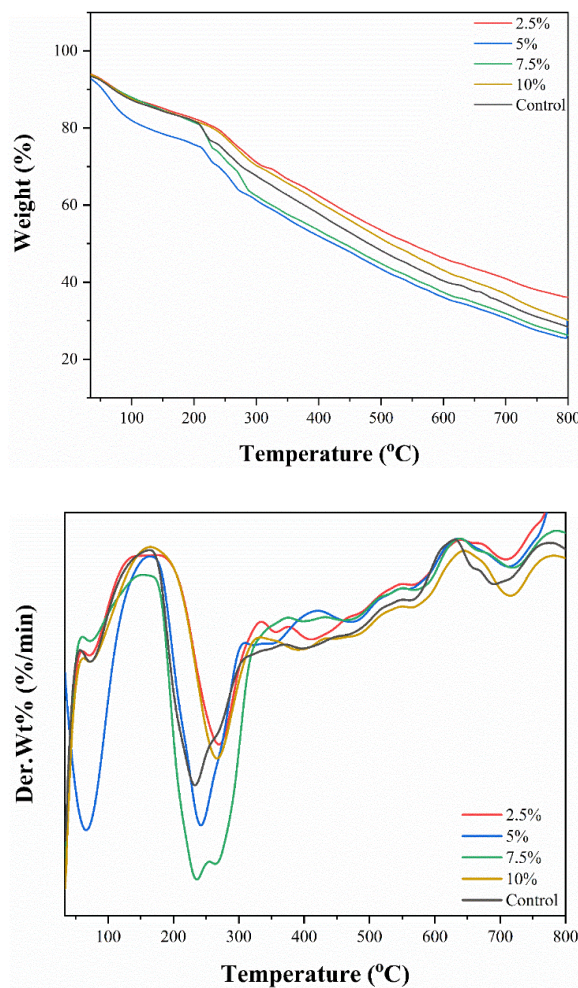
Sirvaityte (2011) atribui bandas entre 1451 e 1340 cm^{-1} a deformações vibracionais de grupos metileno e metila. Nesse estudo tivemos o pico de 1439 cm^{-1} nessa banda.

3.3. Análise termogravimétrica

A temperatura inicial de decomposição e a temperatura final de decomposição dos adesivos podem ser observadas nos termogramas de TGA e DTG na Figura 4. Inicialmente, entre 25 e 125 $^{\circ}\text{C}$, ocorreu a evaporação da água, removendo a umidade existente nas amostras. Que foi seguida pela degradação do paraformaldeído, CNFs e taninos. Sendo os taninos os últimos componentes dos adesivos a serem degradados justamente por sua estrutura polifenólica que ajuda na resistência a degradação térmica.

O ponto de fusão do paraformaldeído começou em 150-160 $^{\circ}\text{C}$, e é a mesma temperatura do início da degeneração, dessa substância nas amostras estudadas. E se confunde com o pico inicial de perda de umidade e o pico inicial de perda de celulose. A deterioração dos taninos começou a 197 $^{\circ}\text{C}$, o que também pode ser atribuída à perda de umidade e não envolve a degradação da estrutura tânica (Chupin et al. 2015; Viswanath et al. 2016). Essa perda continuou até 200 $^{\circ}\text{C}$ e, acima disso, a perda de massa menor, até atingir um novo pico de degradação térmica. Também foi observado que, em temperaturas mais altas (cerca de 350 $^{\circ}\text{C}$), os taninos possuem uma resistência específica à degradação devido ao rearranjo aromático (Lisperguer et al. 2016).

Figura 4 – Curvas de TGA e DTGA dos adesivos de Pinus 2,5%, 5%, 7,5%, 10% e controle



Fonte: da Autora(2019);

Entretanto, a degradação térmica da celulose ocorreu em temperaturas diferentes. A principal degradação térmica das CNFs foi observada entre 200 e 370 °C, corroborando com a literatura. O primeiro pico de degradação da celulose ocorreu em temperaturas mais baixas, que se refere às regiões mais acessíveis da celulose, a amorfa. O outro pico, entre 240 e 300 °C, para todas as nanopartículas de celulose, está relacionado à pirólise das regiões cristalinas da celulose (Missio et al. 2018; Tondi et al. 2008; Wang et al. 2017).

As amostras apresentaram um pico de degradação adicional a 750 °C, e não foram totalmente decompostas devido a estrutura dos taninos. Demonstrando que os taninos apresentam

uma alta resistência térmica. E isso explica o fato da adição de NFCs nos adesivos não reduzir a resistência térmica dos mesmos. Os picos das amostras no geral, mesmo os picos relacionados às reações endotérmicas e exotérmicas estavam praticamente no mesmo lugar.

As amostras dos adesivos, controle e com reforço de 5%, 7,5% e 10 % tiveram uma massa residual de cerca de 25% mesmo atingindo a temperatura de 800 °C. Enquanto que, o adesivo com reforço de 2,5% teve uma massa residual de cerca de 35%, sendo o adesivo dentre os analisados mais resistente a degradação térmica. Segundo Anris et al. (2021) a massa residual das amostras de adesivos de taninos analisadas ficou por com uma média de cerca de 30% sendo analisada temperatura de degradação de 600 °C.

3.4. Análises dos testes mecânicos

Na tabela 3 encontram-se os resultados referentes as análises de cisalhamento e da resistência da linha de cola.

Tabela 3. Avaliação mecânica da análise da linha adesiva das médias de carga máxima e do coeficiente de variação (CV)

Espécie Cumatê preto				
Adesivos	Seco		Úmido	
	Carga Máxima (MPa)	Tensão Ruptura (MPa)	Carga Máxima (MPa)	Tensão Ruptura (MPa)
Controle	1231a	2,063a	675,3a	1,0742a
2,50%	1844b	3,049b	661,3a	1,0141a
5%	2028b	3,359b	727a	1,13a
7,50%	1776b	2,965b	669a	1,042a
10%	2182b	3,669b	1611b	2,54b

Fonte: da Autora(2019);

No teste a seco o adesivo controle obteve o pior desempenho de carga máxima e de tensão de ruptura. O adesivo que apresentou maiores valores tanto no teste mecânico quanto no teste de resistência foi o adesivo com 10% de NFC. No teste úmido o adesivo com 2,5% de NFC apresentou pior rendimento no teste de resistência e também no mecânico. Já o adesivo com 10% de NFC apresentou melhores resultados.

Estatisticamente, no teste seco o adesivo com reforços de nanofibrilas de celulose não diferenciaram entre si e no teste úmido o adesivo com 10% de nanofibrilas de celulose, diferenciou se dos demais.

É importante ressaltar que em todos os testes analisados, nenhum tratamento delaminou, após permanecer na água.

Um estudo realizado por Zidanes et al (2023) analisou diversos adesivos produzido com diferentes tipos de taninos com adição de 5% de nanofibrilas de celulose. O adesivo que mostrou melhores resultados nos testes mecânicos foi o tratamento com Cumatê vermelho com 5% de NFC de Eucalipto apresentando para o teste a seco carga máxima de 2317,8Mpa e 3.7Mpa de tensão de ruptura, e 2122,2Mpa e 3,2Mpa de carga máxima e tensão de ruptura respectivamente para o teste úmido. Esses resultados se assemelham com o tratamento de 10% de nanofibrilas de celulose, o que mostra um bom potencial para esse tipo de adesivo.

4. Conclusão

Os dados obtidos nesse trabalho contribuíram significativamente para estudo futuros acerca da produção de adesivos naturais feitos com taninos e reforçados com nanofibrilas de celulose. Nos testes de cisalhamento da linha de cola o adesivo com 10% de nanofibrila de celulose apresentou os melhores resultados nos teste a seco e úmido. Nas análises químicas o adesivo com 2,5% de NFC teve uma massa residual maior, sendo considerado o melhor adesivo dentre os avaliados.

Os resultados obtidos nesse trabalho nos mostra que os adesivos naturais a base de taninos e com reforços de nanofibrilas de celulose são muito promissores. A mistura de taninos com essas nanofibrilas alterou todas as propriedades físicas, químicas e mecânicas. Portanto, o presente

trabalho contribuiu para estudos futuros e para uma possível expansão da utilização de formas mais naturais nos processos industriais.

5. Referências

Alila S., Besbes I., Vilar M. R., Mutjé P., Boufi S. (2013). Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): A comparative study. *Industrial Crops and Products*. 41:250-259.

American society for testing materials. Annual book of standards: ASTM D1582-60; Denver, 1994.

American society for testing materials. Standard Test Method for Strength Properties of Adhesives in Two-Ply Wood Construction in Shear by Tension Loading ASTM D2339-98; West Conshohocken, 2017.

American society for testing and materials. ASTM D1582: adhesives. Washington, 1994.

Araujo, E. (2019). Caracterização das cascas de duas espécies florestais da Amazônia e a produção de adesivos naturais baseados em seus taninos. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia da Madeira). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 63p.

Bufalino, L. et al. How the chemical nature of Brazilian hardwoods affects nanofibrillation of cellulose fibers and film optical quality. *Cellulose*, 3657–3672. 2015.

Bufalino, L. et al. New products made with lignocellulosic nanofibers from Brazilian amazon forest. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*; p 1–5. 2014.

Carvalho, A. G.; Zanuncio, A. J. V.; Mori, F. A.; Mendes, R. F.; Mendes, L. A. Adesivos naturais e sintéticos em painéis compensados. *Ci. Madeira*. p. 28-35, 2016.

Chupin L, Charrier B, Pizzi A, Perdomo A, Charrier-El Bouhtoury F (2015) Study of thermal durability properties of tannin-lignosulfonate adhesives. *J Therm Anal Calorim* 119:1577–1585.

Colodette, J. L. Tecnologia de celulose e papel: Módulo 1-Tecnologia e química da madeira. Apostila química da madeira. UFV – Viçosa 2000.

FAO – Food and Agriculture organizations. 2015 - Global Forest Resources Assessment 2015. Forestry Paper N. 1.

Govaerts, R., Sobral, M., Ashton, P., Barrie, F., Holst, B.K., Landrum, L.L., Matsumoto, K., Mazine, F.F., Lughadha, E.N., Proença, C., Soares-silva, L.H., Wilson, P.G. & Lucas, E. 2014. World Check-List of Myrtaceae. Facilitado pelo Royal Botanic Gardens, Kew. Disponível em: <http://apps.kew.org/wcsp/>.

IBF – Instituto Brasileiro de Florestas – Bioma Amazônico. Disponível em: <https://www.ibflorestas.org.br/bioma-amazonico>

Iwakiri, S. Painéis de madeira reconstituída. Curitiba: FUPEF, 2005.

Kassim, M. J., Hussin, M.H., Achmad, A., Dahon, N. H., Suan, T. K. e Hamdan, H. S. Determination of total phenol, condensed tannin and flavonoid contents and antioxidant activity of *Uncaria gambirextracts*. Indonesian Journal of Pharmacy, p. 50-59, 2011.

Marques, S. R. R. Potencial anticariogênico de taninos de espécies florestais. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Unidade Acadêmica Especializada em Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais, Macaíba, RN, 2020.

McVaugh, R. 1969. Flora of the Guayana Highland - Myrtaceae. Memoirs of the New York Botanical Garden 18:55-286

Missio AndréL, Mattos BD, Ferreira DdF, Magalhães WLE, Bertuol DA, Gatto DA, Petutschnigg A, Tondi G, Nanocellulose-tannin films: From trees to sustainable active packaging, Journal of Cleaner Production (2018), doi: 10.1016/j.jclepro.2018.02.205.

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. v. 10. 86-92p. 2003.

Pizzi , A. Wood adhesives: Chemistry and technology. New York: Marcell Dekker, 1983. 364p.

Pizzi, A. MITTAL, K.L. Handbook of adhesives technology. New York: Marcell Dekker, 1994. 680p.

Saad, et al. (2014) Characterization of Tunisian Aleppo pine tannins for a potential use in wood adhesive formulation. Ind Crops Prod 61:517–525. [https:// doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.07.035](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.07.035)

Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. Spectrometric identification of organic compounds; John Wiley & Sons: New York, 1981; pp 95–137.

Sirvaityte, J.; Siugzdaite, J.; Valeika, V. Application of commercial essential oils of eucalyptus and lavender as natural preservative for leather tanning industry. Revista de Chimie, v. 62, n. 9, p. 884-893, 2011.

Ricci, A.; Kenneth, J.; Olejar, G. P.; Parpinello, P. A.; Kilmartin, V. A. Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in the Characterization of Tannins, Applied Spectroscopy Reviews, 2015, DOI: 10.1080/05704928.2014.1000461

Tondi G, Pizzi A, Pasch H, Celzard A (2008) Structure degradation, conservation and rearrangement in the carbonisation of polyfavonoid tannin/furanic rigid foams - A MALDI-TOF investigation. Polym Degrad Stab 93:968–975

Tonoli, G. H. D.; Holtman, K. M.; Glenn, G.; Fonseca, A. S.; Wood, D.; Williams, T.; SA, V. A.; Torres, L.; Klamczynski, A.; Orts, W. J. Properties of cellulose micro/nanofibers obtained from eucalyptus pulp fiber treated with anaerobic digestate and high shear mixing. *Cellulose*, 1239–1256. 2016.

Vinod Viswanath, Vincent Vineeth Leo, S. Sabna Prabha, C. Prabhakumari, V.P. Potty & M.S. Jisha (2015): Thermal properties of tannin extracted from *Anacardium occidentale* L. using TGA and FT-IR spectroscopy, *Natural Product Research*.

Waterman, P.G.; Mole, S. analysis of phenolic plant metabolites. London: Blackwell Scientific Publications , 1994.

Wang LF, Shankar S, Rhim JW (2017) Properties of alginate-based films reinforced with cellulose fibers and cellulose nanowhiskers isolated from mulberry pulp. *Food Hydrocoll* 63:201–208.