

DÉBORAH NAVA SORATTO

**ADIÇÃO DE NANO E MICROCELULOSE EM ADESIVO TANINO-
FORMALDEÍDO PARA PRODUÇÃO DE PAINÉIS OSB**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: Benedito Rocha Vital

Coorientadora: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro

VIÇOSA - MINAS GERAIS

2019

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

Soratto, Déborah Nava, 1987-
S713a Adição de nano e microcelulose em adesivo
2019 tanino-formaldeído para a produção de painéis OSB / Déborah
Nava Soratto. – Viçosa, MG, 2019.
83 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Benedito Rocha Vital.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 69-83.

1. Painéis de tiras de madeira orientadas. 2. Materiais nanoestruturados. 3. Celulose. 4. Taninos. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia Florestal. Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal. II. Título.

CDO adapt. CDD 22. ed. 634.9862

DÉBORAH NAVA SORATTO

**ADIÇÃO DE NANO E MICROCELULOSE EM ADESIVO TANINO-
FORMALDEÍDO PARA PRODUÇÃO DE PAINÉIS OSB**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 07 de outubro de 2019.

Assentimento:



Déborah Nava Soratto
Autora



Benedito Rocha Vital

Aos meus pais Jeraldo e Salete.
Aos meus irmãos Thamy e Júnior.
À minha sobrinha Lorena.
Ao André.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Jeraldo Soratto e Salete Nava Soratto, por todo amor, pelo apoio incondicional, por serem sempre tão presentes em minha vida e por nunca medirem esforços para me ajudar.

Aos meus irmãos Thamy Soratto Spanholi e Jeraldo Soratto Júnior, a minha sobrinha Lorena e meu cunhado Duni, pelo amor, apoio e alegrias compartilhadas.

Ao André, pelo amor dedicado, por toda paciência nos momentos de distância, pelas palavras de ânimo e sensatez.

Ao meu orientador Benedito Rocha Vital, pela orientação, por todo ensinamento, disposição, apoio e paciência na realização do projeto.

À minha coorientadora Angélica de Cássia Oliveira Carneiro, que sempre esteve disposta a me auxiliar, acompanhando tudo, trazendo ideias, sugestões e questionamentos relevantes que muito contribuíram com o trabalho.

Aos membros da banca Ana Márcia Ladeira Carvalho, Juliana Jerásio Bianche e Paula Gabriela Surdi, pelas correções e sugestões na tese.

Aos funcionários do Laboratório de Painéis e Energia da Madeira e Laboratório de Propriedades da Madeira, Bráulio, Edna Mendes, Éder, Fernanda, Francisco Bizerra, Lawrence, Leila, Oswaldo e Sálvio (Moiado), por toda contribuição.

Aos amigos e colegas do LAPEM e LPM, Larissa, Fabiana, Juliana Ceccato, Márcia, Miguel, Mateus, Matheus, Thais, Walter, Bruna, Amélia, Welliton, Jéssica, Laura, Reginaldo, Wagner e Diego, pelos momentos de ajuda, pelas conversas e descontração no café.

Ao Luiz Eduardo da UFLA, pela doação da celulose nanofibrilada.

À TANAC SA, pela doação dos taninos em pó.

À GPC Química, pela doação do adesivo fenol-formaldeído.

Ao Departamento de Zootecnia pela madeira e liofilização da celulose.

Ao Núcleo de microscopia e funcionários pela assistência nas análises das celulosas.

Ao Professor Sukarno, pela paciência e disposição nas análises de microscopia de força atômica e difração de raio-X.

Ao Laboratório de Embalagens do Departamento de Tecnologia de Alimentos, ao Eber, Miriane, pelas análises de potencial zeta e especialmente ao Rafael, pelas análises de ATR-FTIR.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, especialmente Alexandre e Dilson, sempre muito prestativos e gentis para ajudar.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal.

À Universidade Federal de Mato Grosso do Sul e aos amigos do Campus CPCS, especialmente a amiga Meire, pelo apoio.

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

OBRIGADA!

RESUMO

SORATTO, Déborah Nava, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2019. **Adição de nano e microcelulose em adesivo tanino-formaldeído para produção de painéis OSB.** Orientador: Benedito Rocha Vital. Coorientadora: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.

Os taninos são polifenóis utilizados na síntese de adesivo tanino-formaldeído, o qual pode ser empregado para a produção de painéis OSB (*Oriented Strand Board*) com a justificativa de menor emissão de formaldeído, ser extraído de fontes renováveis, principalmente resíduos, a exemplo das cascas de *Acácia mearnsii*. No entanto, estes adesivos apresentam características, como elevada massa molecular, alta viscosidade e reatividade que acarretam linha de cola fraca. Para reparar problemas relacionados ao desempenho dos adesivos, a adição de nano e micromateriais à base de celulose pode ser uma alternativa visto, especialmente, suas características de resistência mecânica. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da adição de nano e microcelulose ao adesivo tanino-formaldeído, em diferentes percentuais, nas propriedades reológicas do adesivo e nas propriedades físicas e mecânicas dos painéis OSB. As adições ao adesivo tanino-formaldeído foram realizadas em diferentes percentuais: 1, 3 e 5% de celulose nanocristalina (CNC), 3, 6 e 9% de celulose microcristalina (CMC) e 0,5, 1,0 e 1,5% de celulose nanofibrilada (CNF). Foram produzidos painéis OSB com os adesivos tanino-formaldeído (TF) e fenol-formaldeído. O experimento foi analisado isoladamente de acordo com o tipo de celulose adicionada ao adesivo TF. O teor de sólidos dos adesivos reduziu após a adição de CNC, CMC e CNF, assim como também ocorreu com o tempo de gelatinização. Quanto à viscosidade dos adesivos, a inclusão de CNC e CMC ocasionou redução e a CNF aumentou esta característica. Os espectros ATR-FTIR (Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada) variaram pouco em função das adições de nano e microceluloses aos adesivos TF. A adição de 5% de CNC reduziu 2,2% da absorção de água e 10,9% o inchamento em espessura dos painéis OSB. As menores adições de CMC e CNF resultaram em menor teor de umidade de equilíbrio higroscópico, absorção de água e inchamento em espessura. As adições de 3, 3 e 0,5% de CNC, CMC e CNF, respectivamente, resultaram em acréscimos de 8,9, 3,3 e 4,6% no MOE (módulo de elasticidade) dos painéis OSB. A inclusão de 3% de CNC ao adesivo TF aumentou em

11,5% a resistência à tração perpendicular dos painéis. A inclusão de CMC no adesivo TF não afetou significativamente a resistência à tração perpendicular, da mesma forma ocorreu com a adição de 0,5% de CNF. Os painéis com as adições de 3 e 5% de CNC e os menores percentuais de CMC e CNF no adesivo TF proporcionaram as melhores propriedades físicas e mecânicas dos painéis OSB.

Palavras-chave: OSB. Nanocelulose. Taninos.

ABSTRACT

SORATTO, Déborah Nava, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2019. **Addition of nano and microcellulose in tannin-formaldehyde adhesive for production of OSB panels.** Adviser: Benedito Rocha Vital. Co-adviser: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.

Tannins are polyphenols that can be used for the production of tannin-formaldehyde adhesive and can be used to produce Oriented Strand Board (OSB) with the justification of producing lower formaldehyde emissions, being extracted from renewable sources, and especially waste, which are the shells of *Acacia mearnsii*. However, these adhesives have characteristics, such as high reactivity, that cause weak glue line. To repair adhesive-related problems in general, they have been added to cellulose-based adhesives, nano and micromaterials. The objective of this work was to evaluate the effect of the addition, in different percentages, of nano and microcellulose to the tannin-formaldehyde adhesive, the characteristics of the adhesives and the physical and mechanical properties of OSB panels. Additions to the tannin-formaldehyde adhesive were performed in different percentages, such as 1, 3 and 5% of CNC (nanocrystalline cellulose), 3, 6 and 9% of CMC (microcrystalline cellulose) and 0.5, 1.0 and 1.5% CNF (nanofibrillated cellulose). The experiment was analyzed separately according to the type of cellulose added to the TF. The solids content of the adhesives decreased by 10.42, 5.22 and 22.51% after the addition of CNC, CMC and CNF, respectively, as well as with gelatinization time. Regarding the viscosity of the adhesives, the inclusion of CNC and CMC caused a reduction and the CNF increased this characteristic. ATR-FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Attenuated Total Reflectance) spectra varied little as a function of the additions of nano and microcelluloses to TF adhesives. The addition of 5% CNC reduced 2.2% water absorption and 10.9% thickness swelling of OSB panels. Lower CMC and CNF additions resulted in lower hygroscopic equilibrium humidity, water absorption and thickness swelling. The additions of 3, 3 and 0.5% of CNC, CMC and CNF, respectively, resulted in increases of 8.9, 3.3 and 4.6% in the MOE (modulus of elasticity) of OSB panels. The inclusion of 3% of CNC in the TF adhesive caused an 11.5% increase in the perpendicular tensile strength of the panels. The inclusion of CMC in the TF adhesive did not significantly affect the perpendicular tensile strength as well as the 0.5% CNF addition. The panels with the additions of 3 and 5% of CNC

and the lowest percentages of CMC and CNF in the TF adhesive had the best physical and mechanical properties.

Keywords: OSB. Nanocellulose. Tannins.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 12 |
| 2. OBJETIVOS | 15 |
| 2.1 Objetivo Geral | 15 |
| 2.2 Objetivos específicos..... | 15 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 16 |
| 3.1 Painéis OSB..... | 16 |
| 3.2 Adesivos à base de taninos | 18 |
| 3.3 Micro e nanocelulose..... | 22 |
| 3.4 Adição de nano e microcelulose em adesivos | 24 |
| 4. MATERIAL E MÉTODOS | 28 |
| 4.1 Caracterização das celuloses | 28 |
| 4.1.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) | 28 |
| 4.1.2 Microscopia de força atômica (MFA)..... | 29 |
| 4.1.3 Índice de cristalinidade | 29 |
| 4.1.4 Potencial zeta | 30 |
| 4.2 Preparação dos adesivos | 30 |
| 4.2.1 Preparo dos aditivos à base de celulose | 30 |
| 4.3 Caracterização dos adesivos | 31 |
| 4.3.1 Teor de sólidos | 31 |
| 4.3.2 Viscosidade | 31 |
| 4.3.3 pH..... | 32 |
| 4.3.4 Tempo de gelatinização..... | 32 |
| 4.3.5 Tempo de trabalho..... | 32 |
| 4.3.6 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (ATR – FTIR)..... | 32 |

| | |
|--|----|
| 4.4 Painéis OSB..... | 33 |
| 4.4.1 Produção dos painéis OSB | 33 |
| 4.4.2 Propriedades dos painéis OSB | 34 |
| 4.5 Delineamento experimental..... | 34 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 35 |
| 5.1 Caracterização das nano e microceluloses | 35 |
| 5.2 Propriedades dos adesivos..... | 42 |
| 5.2.1 Teor de sólidos | 42 |
| 5.2.2 Viscosidade | 44 |
| 5.2.3 pH..... | 46 |
| 5.2.4 Tempo de gelatinização..... | 47 |
| 5.2.5 Tempo de trabalho..... | 48 |
| 5.2.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (ATR-FTIR) | 50 |
| 5.3 Propriedades físicas dos painéis OSB | 57 |
| 5.3.1 Densidade aparente e umidade de equilíbrio higroscópico dos painéis | 57 |
| 5.3.2 Absorção de água e Inchamento em espessura dos painéis | 59 |
| 5.4 Propriedades mecânicas dos painéis OSB | 62 |
| 5.4.1 Módulo de ruptura e Módulo de elasticidade..... | 62 |
| 5.4.2 Tração perpendicular..... | 65 |
| 6. CONCLUSÕES | 68 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 69 |

1. INTRODUÇÃO

A demanda por produtos de madeira reconstituída é crescente no Brasil e no mundo, e segundo dados da FAO (*Food and Agriculture Organization* - FAO, 2019), entre 2013 e 2017 houve um aumento de 29,5% na produção mundial de painéis de OSB (*Oriented Strand Board*), enquanto no Brasil houve um crescimento de 223,4% na exportação destes painéis.

Os painéis do tipo OSB são formados por flocos de formato retangular do tipo “strand” e estas são dispostas em camadas com orientação predominantemente perpendiculares entre si, o que lhe confere maior resistência nas direções longitudinal e transversal. Esta orientação, também, o torna dimensionalmente mais estável quando comparados aos painéis MDP e MDF. Os painéis OSB são utilizados, principalmente, na construção civil, e as suas propriedades físicas e mecânicas variam de acordo com a espécie de madeira, a geometria das partículas, o tipo e a quantidade de adesivo, aditivos, e também pelos parâmetros de prensagem.

Segundo Mantanis et al. (2018) para a produção dos painéis de madeira reconstituída (aglomerado e MDF – *médium density fiberboard*), utiliza-se predominantemente o adesivo ureia-formaldeído (UF), e de acordo com Grunwald (2017) citado por Mantanis et al. (2018), os adesivos fenol-formaldeído (FF), melamina-ureia-fenol-formaldeído (MUFF) e diisocianato de metileno polimérico (PMDI) representam aproximadamente de 2 a 3% da quantidade utilizada. No entanto, para a produção de painéis OSB, o PMDI é o principal adesivo aplicado na indústria europeia, e volumes mínimos de produtos à base de taninos são oferecidos no mercado (STROOBANTS e GRUNWALD, 2014; MANTANIS et al., 2018).

Segundo Silva et al. (2013) o custo com adesivo é alto em relação ao custo total de produção dos painéis, e vale salientar ainda que, os adesivos atualmente mais utilizados têm problemas relacionados à emissão de formaldeído. De acordo com Ruffing et al. (2010), nos EUA vários sistemas de classificação de edifícios ecológicos têm utilizado os termos “materiais de baixa emissão” e “materiais renováveis” para classifica-los de acordo com os materiais de construção e adesivos utilizados no processo construtivo.

Dessa forma, várias pesquisas têm sido realizadas buscando-se matérias-primas alternativas para a síntese de adesivos para produção de painéis OSB. E neste esforço,

estão em primeiro plano os adesivos obtidos de matérias-primas naturais, dentre os quais destacam-se os taninos vegetais.

Os taninos são classificados em duas classes, os hidrolisáveis, que, segundo Carneiro et al. (2009) são pouco reativos com formaldeído, e os condensados que consistem em cadeias de flavan-3-ol como constituintes oligoméricos ligadas, principalmente, por ligações entre C4-C8 ou C4-C6. De acordo com Carneiro et al. (2009) os taninos condensáveis são utilizados para a produção de adesivos, pois são quimicamente mais estáveis e economicamente mais viáveis.

Segundo Cui et al. (2015), os taninos condensados são utilizados como substitutos do fenol na síntese de adesivos. No entanto, faz-se necessário melhorar algumas de suas propriedades, e conseqüentemente também a baixa resistência à absorção de água e o inchamento em espessura dos painéis, seja durante a extração, preparo ou pela simples adição de substâncias a sua composição.

Neste contexto, visando aumentar a resistência mecânica e à umidade dos adesivos tânicos, a adição de nano e micromateriais de celulose destaca-se como alternativa sustentável, principalmente pelo caráter sustentável. De acordo com estudos dedicados a estes materiais, é possível encontrar diversas formas para designar os nanomateriais de celulose. O termo *whiskers*, ou nanocristais de celulose (CNC), são utilizados para definir a celulose nanocristalina, na forma de bastonetes com diâmetro entre 2-20 nm e comprimento entre 100 e 600 nm (ABDUL KHALIL et al., 2012) e a microcristalina (CMC) com comprimento entre 10 e 50 µm (ATTA-OBENG et al., 2012). A celulose microfibrilada (CMF) e a nanofibrilada (CNF) normalmente abrangem os diâmetros de 25 a 100 nm, e 5 a 30 nm, respectivamente, e comprimento maior que 1000 nm, obtido pela desintegração das fibras de celulose (SEHAQUI et al., 2011; ABDUL KHALIL et al., 2012; GAMELAS et al., 2015).

A celulose em nano ou microescala pode ter uma vantagem em comparação com as partículas de madeira devido à sua maior relação resistência/peso. O menor tamanho e a maior proporção de celulose podem ser vantajosos durante a integração destes materiais com o sistema adesivo e podem resultar em melhor eficiência do reforço (ATTA-OBENG et al., 2012). Além disso, os nanocristais de celulose podem funcionar como uma barreira física à penetração de água, devido ao seu elevado grau de cristalinidade (MACHADO et al., 2014).

A adição de micro e nanomateriais derivados de celulose já foi realizada em diversas formulações adesivas, como nas pesquisas desenvolvidas por Richter et al.

(2009), Veigel et al. (2012), Mahrtdt et al. (2016), Ayrilmis et al. (2016), Park et al. (2017), Ferreira (2017), Boschetti (2017), Damásio et al. (2017) e Mesquita et al. (2019). Estes autores e colaboradores adicionaram micro ou nano frações de celulose a diferentes adesivos, com diversos intuitos, principalmente, para aumentar a resistência mecânica e reduzir a absorção de água e o inchamento em espessura. Porém, em adesivos à base de taninos, apenas Cui et al. (2015) pesquisaram a adição de CNF (nanofibras de celulose), evidenciando uma lacuna importante para testar outras formas de adição de celulose aos adesivos tânicos com o intuito de melhorar seu desempenho.

Diante dos estudos com outros adesivos, a utilização das nano e micro frações de celulose pode contribuir para melhorar a qualidade dos adesivos à base de taninos, e aumentar, por exemplo, a resistência à umidade e/ou resistência mecânica, de modo a torná-los mais competitivos perante aos adesivos provenientes de fontes não renováveis, tais como PMDI e os fenólicos para produção de OSB.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito da adição de celulose nanocristalina, celulose microcristalina e celulose nanofibrilada, em diferentes percentuais ao adesivo tanino-formaldeído para produção de painéis OSB.

2.2 Objetivos específicos

Caracterizar as celulosas nanocristalina, microcristalina e nanofibrilada utilizadas como aditivos;

Obter as propriedades dos adesivos tanino-formaldeído em função das adições de celulose nanocristalina, celulose microcristalina e celulose nanofibrilada;

Obter e interpretar os espectros dos adesivos tanino-formaldeído, em função das adições de celulose nanocristalina, celulose microcristalina e celulose nanofibrilada, por meio de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (ATR-FTIR);

Obter as propriedades físicas e mecânicas dos painéis OSB produzidos com os adesivos em função das adições de celulose nanocristalina, celulose microcristalina e celulose nanofibrilada e compará-las com as normas de comercialização.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Painéis OSB

Os painéis OSB (*Oriented Strand Board*) são produzidos a partir de partículas de madeira do tipo “strand”, orientadas em camadas, geralmente aderidas com adesivo à prova d’água e consolidadas pela prensagem a quente (CLOUTIER, 1998). No Brasil, os painéis OSB são produzidos com flocos de madeira de *Pinus* sp. (FERRO et al., 2015).

Segundo Goodwin et al. (2019) os painéis OSB são utilizados principalmente na construção civil e são denominados como o principal material de construção residencial e comercial, especialmente na América do Norte. O OSB, como material de construção, tem sido amplamente empregado para cobertura de telhados, piso inferior, revestimento de paredes e vigas I em construção residencial e comercial (JIN et al., 2014; YE et al., 2018).

A demanda por materiais de madeira reconstituída é crescente no Brasil e no mundo, e de acordo com Grand View Research (2019) a previsão é que até 2025 o mercado de painéis OSB global atinja 32,89 bilhões de dólares. Este potencial está relacionado à possibilidade de utilização de toras com diâmetros de 8 a 10 cm como matéria-prima, também às propriedades físicas e mecânicas, como estabilidade dimensional, uniformidade e alta resistência à flexão. Além disso, possui características ambientais benéficas, incluindo bom desempenho de isolamento térmico e baixo consumo de energia para produção.

Segundo a FAO (*Food and Agriculture Organization*, 2019) os três países maiores produtores de OSB no mundo são EUA, Canadá e Alemanha, e os dois primeiros produzem 65% do total consumido no mundo. Contudo, o maior crescimento na produção deste tipo de painel ocorreu na China, ao produzir em 2017 mais do que quatro vezes a quantidade observada em 2013. O Brasil, no momento, tem produção voltada para o mercado externo e exportou 65% da sua produção em 2017, com um crescimento de 223,4% nas exportações entre 2013 e 2017.

Diante do constante crescimento da produção e consumo dos painéis OSB, é importante considerar o custo da sua produção. Solt et al. (2019) citam que, em relação ao custo final do painel, as matérias primas utilizadas representam de 40 a 60% do custo total do produto e os adesivos utilizados na produção tem um custo de

aproximadamente 30 a 50% do valor dos materiais. Portanto, considerando que o adesivo é aplicado entre 2 a 14% sobre a matéria seca de madeira, pequenas alterações na sua quantidade podem afetar o preço final do painel.

Um dos adesivos comumente utilizados na fabricação de painéis OSB é o fenol-formaldeído. Segundo Iwakiri (2005), este adesivo apresenta coloração marrom-avermelhada, teor de sólidos na faixa de 47%, pH entre 11 e 13, viscosidade de 300-600 cP, temperatura de cura 130-150 °C e tempo de armazenagem de 4 a 5 meses à temperatura de 20 °C.

A produção do adesivo fenol-formaldeído ocorre por condensação do formaldeído com o fenol, em que acontece o aparecimento de pontes de metileno e metileno-éter, formando macromoléculas tridimensionais de elevada estabilidade à hidrólise (TEODORO e LELIS, 2005). Segundo Marra (1992) a formação do adesivo se dá em dois estágios, primeiro ocorre a adição do formaldeído com o fenol para a formação do monometilofenol, que reage com ele mesmo, por condensação, e forma moléculas grandes em condições de temperatura e pH ideais, na segunda etapa.

O adesivo fenol-formaldeído tem bons resultados para uso e qualidade final dos produtos, pois tem excelentes propriedades de ligação e por isso é largamente utilizado. No entanto, este adesivo possui algumas limitações como consumo de energia (calor) para cura, o alto preço no mercado (matéria-prima derivada do petróleo), a cor escura, a não biodegradabilidade e a emissão do formaldeído, componente tóxico ao homem e ao meio ambiente (BERTOLINI et al., 2013; DIAS e LAHR, 2004; SHAHID et al., 2014).

Segundo Solt et al. (2019) desde a década de 1970, as emissões de formaldeído foram percebidas como um problema para a indústria de painéis e recentemente um regulamento europeu denominado European CLP (classificação, rotulagem e embalagem) entrou em vigor em 2016, classificando o formaldeído como um composto cancerígeno da categoria 1B. Em vista das restrições futuras, é necessário o desenvolvimento de outros adesivos que sejam potenciais substitutos para a indústria de painéis.

Estão sendo feitos esforços nesse setor para alcançar uma produção mais limpa e as pesquisas vem sendo focadas no desenvolvimento de adesivos alternativas não baseadas em recursos fósseis (GONZÁLEZ-GARCÍA et al., 2011 ; FERRO et al., 2015 ; ZENG et al., 2016 ; SOUZA et al., 2018). Diante das necessidades de desenvolvimento de formulações adesivas que atendam as necessidades citadas, os

adesivos a base de tanino podem ser uma alternativa viável como observado por Jahanshahi et al. (2012); Matsumae et al. (2019); Ping et al. (2011).

3.2 Adesivos à base de taninos

Os taninos são os componentes mais abundantes extraídos da biomassa, após celulose, hemiceluloses e lignina (ARBENZ e AVÉROUS, 2016). Estão presentes em altas concentrações em diversas espécies, como *Schinopsis balansae* (madeira de quebracho), *Acacia mearnsii* (casca de mimosa preta), *Pinus radiata* e *Pinus nigra* (espécie de pinheiro), *Quercus* spp. (casca de carvalho) e *Castanea sativa* (madeira de castanheiro) e também são encontrados em quantidades consideráveis em sementes (HOYOS-MARTÍNEZ et al., 2019). O papel dos taninos nas plantas inclui proteção contra a luz (raios UV e radicais livres) e defesa no caso de diferentes ameaças biológicas (animais, insetos, fungos e bactérias) (TONDI et al., 2013). Eles também são conhecidos como agentes protetores de algumas plantas da seca, através de mecanismos moleculares (PIZZI e CAMERON, 1986).

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 substituinte nos adesivos fenólicos para diversas aplicações (CHUPIN et al., 2015; JAHANSHAEI et al., 2012; RAMIRES e FROLLINI, 2012). De modo geral, estes compostos vegetais polifenólicos podem ser classificados em duas categorias principais: taninos condensados (ou poliflavonóides) e taninos hidrolisáveis. Os taninos condensados são oligoméricos, enquanto os taninos hidrolisáveis são não poliméricos (PIZZI, 2008).

Os taninos hidrolisáveis são misturas de fenóis simples (ácido elágico ou gálico) (AROSO et al., 2017). Como o nome indica, os taninos hidrolisáveis podem ser hidrolisados por ácidos/bases fracos para produzir carboidratos e ácidos fenólicos. Segundo Shirmohammadli et al. (2018), devido às estruturas macromoleculares, encurtadas ou alteradas pelas técnicas de extração utilizadas, ao baixo nível de substituição de fenol e à baixa nucleofilicidade, o fornecimento mundial de taninos hidrolisáveis é menor e têm preços mais altos. Assim, de acordo com os autores, eles parecem despertar um interesse químico e econômico mais limitado, embora tenham sido relatados usos em adesivos para madeira. No entanto, são amplamente utilizados no processamento de couro, e atuam como uma substância antimicrobiana e antiviral.

Diferente dos taninos hidrolisáveis, os taninos condensados correspondem a cerca de 90% da produção mundial, com aproximadamente 200 mil toneladas/ano, e são as substâncias naturais mais abundantemente extraídas (PIZZI, 2003 citado por SHIRMOHAMMADLI et al., 2018; PIZZI, 2008 citado por MISSIO et al., 2017). Segundo Shirmohammadli et al. (2018) as principais unidades repetidas de taninos condensados (também conhecidos como proantocianidinas ou flavonóides) incluem: catequina e epicatequina (taninos do tipo procianidinas), prodelfinidinas, profisetinidinas e prorobinetidinas (Figura 1).

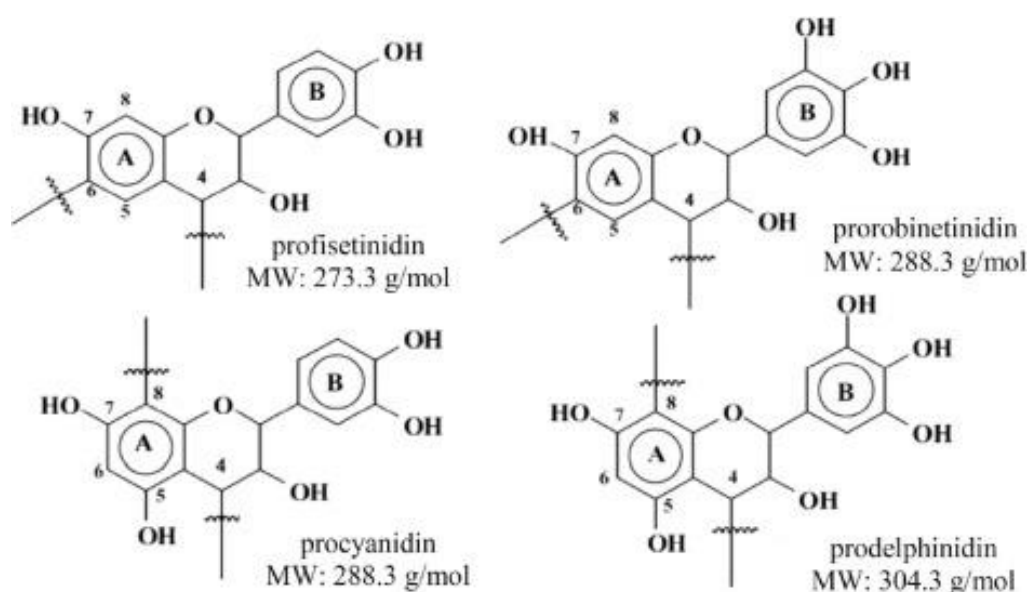


Figura 1. Estruturas principais dos taninos flavonoides. MW: massa molecular (SHIRMOHAMMADLI et al., 2018).

A casca de *Acacia mearnsii*, comumente conhecida como acácia negra ou mimosa, é a fonte mais importante de taninos condensados disponíveis comercialmente (DUVAL e AVÉROUS, 2016). O robinetinidol é a unidade monomérica básica deste extrato que polimeriza em uma rede ramificada para formar um oligômero de prorobinetinidina (PIZZI, 1994). De modo geral, os taninos condensados combinam atividades antioxidantes e antifúngicas (ABU ZARIN et al., 2016) com considerável reatividade química para aldeídos, proteínas e outros reagentes (PIZZI, 2008). Devido a esta última característica, os taninos condensados são considerados matéria-prima adequada para a síntese de adesivos (SANTIAGO-MEDINA et al., 2016).

De acordo com Ping et al. (2011), os adesivos de taninos condensados com formaldeído têm sido utilizados industrialmente desde os anos 1970 para colagem de produtos a base de madeira e atualmente existem fábricas na África do Sul, Austrália e dois países da América do Sul (VALENZUELA et al., 2012), sendo um destes o Brasil, com a TANAC SA. Além disso, SHIRMOHAMMADLI et al. (2018) relataram que existem fábricas na Europa e no Japão, onde são usados adesivos à base de taninos para painéis de madeira.

Segundo Hemmilä et al. (2013), as ligações entre as unidades de taninos hidrolisáveis são menos resistentes à umidade e os taninos condensados são compostos de unidades ligadas por ligações mais resistentes à umidade. Entre as espécies mais utilizadas para este fim, o extrato industrial de Acácia mimosa (*Acacia mearnsii*) é o mais conveniente para a síntese de novos materiais, porque a árvore tem rápido crescimento, os taninos são extraídos da casca que pode conter até 45% da substância (MONTEIRO et al., 2005). Além disso, os polímeros à base desta espécie são menos quebradiços e mais facilmente manipulados do que os outros taninos condensados (PIZZI, 1994).

Os taninos condensados são oligômeros constituídos por unidades de repetição de flavonóides, principalmente C4-C6 ou C4-C8 entre si. Devido à sua natureza fenólica, podem sofrer algumas das reações típicas do fenol, como a reação com formaldeído (Figura 2) ou outros aldeídos, em condições ácidas e alcalinas. A reação de adição de formaldeído produz grupos hidroximetil principalmente nos locais C8 ou C6 livres (PIZZI, 1994), e Ping et al. (2011) relataram que a cura do adesivo ocorre com a reação dos flavonóides poliméricos com o formaldeído por policondensação, envolvendo seu anel A (mais reativo).

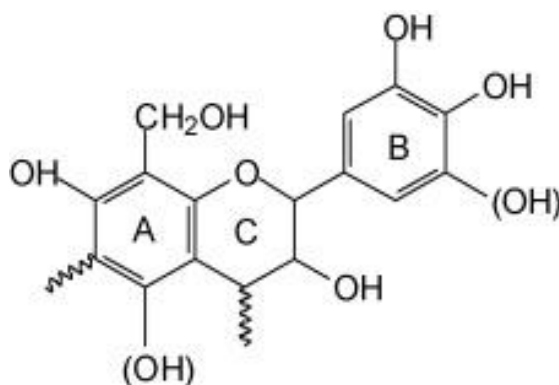


Figura 2. Estrutura geral do flavonóide ligada nas posições 4 e 6 com outras moléculas de flavonóides e hidroximetil substituído na posição 8 (TONDI e PIZZI, 2009).

Diversos fatores influenciam a qualidade do extrato tânico e posteriormente o adesivo produzido, como por exemplo, o solvente utilizado para extração (água quente, sulfito ou bissulfito de sódio, entre outros), a temperatura, o pH e o tempo, e além disso a escolha do plano de extração e seus parâmetros deve levar em consideração a espécie e a finalidade (SHIRMOHAMMADLI et al., 2018).

A qualidade do adesivo também pode ser influenciada pela forma de condensação entre as moléculas, que pode ocorrer por reações de autocondensação (regiões alcalinas ou ácidas na ausência de endurecedores externos), policondensação com aldeídos ou não aldeídos (glioxal, álcool fúrfurílico e hexamina) e também por copolimerização quando utilizados em conjunto com outro adesivo sintético, seja para reduzir a emissão de formaldeído do sintético ou para melhorar a resistência à água do adesivo tânico (SHIRMOHAMMADLI et al., 2018).

Uma das principais vantagens da utilização de taninos para a produção de adesivos, além da redução do uso de matérias-primas não renováveis, é a redução da emissão de formaldeído. Por serem formados de estruturas poliméricas, os taninos condensados possuem maior reatividade com formaldeído do 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).

No entanto, os adesivos à base de taninos apresentam algumas limitações descritas por Carneiro et al. (2009) tais como a elevada reatividade com o formaldeído, elevada viscosidade, e, por consequência aplicabilidade dificultada e baixa resistência da linha de cola. Segundo os autores os problemas citados são causados pela presença de substâncias não tânicas no extrato, como açúcares e gomas, a forma e tamanho da molécula tânica que causam redução da sua mobilidade, que se torna cada vez menor à medida que prossegue a policondensação, e a presença do anel éter na estrutura flavonóide, que é hidrofóbico e acarreta aumento na viscosidade dos adesivos.

Sendo assim, melhorias nas propriedades reológicas dos adesivos e consequente aumento da resistência mecânica e à umidade, redução das emissões de formaldeído e os custos de produção mais baixos para os painéis de madeira são objetivos que podem ser alcançados com o uso de aditivos (LENGOWSKI et al., 2019). Nesse contexto, observou-se que o emprego de nano e microcelulose como aditivo a adesivos de outra natureza, além do tanino-formaldeído, para colagem de

painéis é promissor (LIU et al., 2014; MAHRDT et al., 2016; LENG et al., 2017a; LENG et al., 2017b; MESQUITA et al.; 2019).

3.3 Micro e nanocelulose

A celulose é amplamente distribuída nas plantas superiores, e a madeira, que é composta por até 50% deste componente, é a mais importante fonte de matéria-prima para as micro e nano celulose. Além disso, também ocorre em plantas de culturas anuais, animais marinhos (por exemplo, os tunicados), algas, fungos, bactérias e invertebrados (KLEMM et al., 2011).

É o polissacarídeo mais abundante na terra, com aproximadamente 10⁹ toneladas produzidas por ano (URRUZOLA et al., 2014). É um polímero altamente ordenado de cadeias de celobiose (D-glucopiranosil- β -1, 4-D-glucopiranosose) agregado por numerosas ligações de hidrogênio intermoleculares fortes entre grupos hidroxila de macromoléculas adjacentes, formando microfibrilas de celulose. Estas ocorrem em domínios cristalinos separados por regiões menos ordenadas, chamadas de regiões amorfas, que são pontos potenciais para ataques químicos e bioquímicos. As partes cristalinas e amorfas são encontradas em fibras de celulose nativa em razões variáveis, em função das espécies vegetais, das condições de crescimento ou da parte da planta. Por essas razões, as propriedades dos nanocristais de celulose dependem em grande parte da fonte de celulose (BRAS et al., 2011).

A celulose como componente químico é obtida da madeira por meio do processo de polpação química, sendo um biopolímero utilizado extensamente pela humanidade, seja na sua forma natural ou derivada (LENGOWSKI et al., 2019). A nano ou microcelulose pode ser obtida a partir de processos químicos ou por desintegração mecânica. A produção de nanocristais, por exemplo, utiliza da remoção das regiões amorfas e preservação da estrutura altamente cristalina (WU et al., 2012) e pode ocorrer por hidrólise ácida, tratamento enzimático, homogeneização a alta pressão e trituração (AULIN et al., 2012).

As rotas de síntese de celulose podem produzir diferentes tipos de derivados, tais como: celulose nanocristalina (CNC) ou o mesmo material com nomenclaturas como nanocristais de celulose, nanocelulose cristalina e *whiskers*; celulose nanofibrilada (CNF); celulose microcristalina (CMC) e celulose microfibrilada (CMF). A nano e microcelulose extraídas possuem diferentes comprimentos, larguras,

proporções, propriedades da superfície, cristalinidades e reologias, dependendo da matéria-prima e dos métodos de isolamento (WANG et al., 2019), que influenciam na sua aplicação.

De acordo com Lengowski et al. (2019), a CNC é um material muito cristalino, extraído pela hidrólise das regiões amorfas presentes ao longo das fibras celulósicas, por meio de um processo químico de hidrólise ácida ou enzimática, seguida de agitação mecânica da suspensão dos nanocristais em água. O processo mais comum é por hidrólise ácida com ácido sulfúrico. E segundo Boschetti (2017) o tipo de ácido, o tempo e a temperatura de reação influenciam nas propriedades de suspensão das nanopartículas, por exemplo, na carga superficial e estabilidade da suspensão e rendimento. Ao final do processo de extração são realizadas etapas de purificação, diálise e separação das partículas por centrifugação (BOSCHETTI, 2017), e com isso é possível separar celulose micro e nanocristalina.

Para a obtenção de CNF utiliza-se de processo mecânico de desfibrilamento ou uma combinação entre tratamento químico/enzimático com processamento mecânico. O material produzido fica semelhante a emaranhados de fibras (WANG et al., 2012).

A CNC exibe formas alongadas de bastonetes cristalinos e tem flexibilidade muito limitada em comparação com as nanofibrilas de celulose, porque contém baixo percentual de regiões amorfas (BRINCHI et al., 2013). Podem ter dimensões variáveis, com diâmetro de 2 a 20 nm, e comprimento entre 100 nm a micrômetros. As partículas são 100% celulósicas e altamente cristalinas (entre 54 e 88%) (MOON et al., 2011). O grau de cristalinidade, a diversidade dimensional e a morfologia dependem da fonte do material celulósico e das condições de preparação (HABIBI et al., 2010), bem como da técnica utilizada para mensuração das dimensões.

Quando isolada e preparada, a CNC tem excelentes propriedades físico-mecânicas, ópticas, magnéticas, elétricas e condutimétricas, abrangendo uma ampla gama de usos, diferentes dos obtidos por materiais vistos em escala macroscópica (LENGOWSKI et al., 2019). Algumas características da CNC que justificam o seu uso crescente em diversos polímeros são a alta relação comprimento/diâmetro, resistência mecânica e rigidez, alta área superficial, baixa densidade e alta hidrofiliabilidade (ZHOU et al., 2016) e devido ao arranjo cristalino predominante, a CNC possui alta resistência mecânica, sendo o módulo de elasticidade estimado entre 50 e 145 GPa (LIU et al., 2014; LU et al., 2014; TANPICHAI et al., 2012; LAHIJI et al., 2010; SAKURADA et al., 1962 ; NISHINO et al., 1995).

Embora os valores determinados para a celulose nanofibrilada sejam mais baixos devido às regiões amorfas em maior percentual e à degradação mecânica do material durante o processamento, as fibrilas à base de celulose também podem ser consideradas para utilização como material de reforço, especialmente pela baixa densidade deste material, alta área superficial, resistência mecânica, e renovabilidade (VEIGEL et al., 2011; BHATNAGAR e SAIN, 2005; HABIBI et al., 2010). Os diâmetros da CNF produzida apenas por processo mecânico abrangem uma ampla faixa de vários nanômetros a quase um micrômetro e o processo mecânico combinado com um produto químico, ou pré-tratamento enzimático resultam em CNF com diâmetro relativamente homogêneo entre 5 - 60 nm (LENGOWSKI et al., 2019) e segundo Hubbe et al. (2017) essas características a tornam uma matriz flexível e forte. Segundo Iwamoto (2009), o processo de obtenção causa um aumento na superfície externa permitindo maior área de contato e melhor ligação entre as fibrilas, aumentando as propriedades de resistência. Viana et al. (2019) citaram que as nanofibras de celulose são hidrofílicas, com alta capacidade de formar fortes ligações de hidrogênio interfibrilares e produzem um material com alta densidade e propriedades de resistência.

3.4 Adição de nano e microcelulose em adesivos

Devido aos problemas ambientais, recentemente as pesquisas são cada vez mais dedicadas à criação de sistemas totalmente biodegradáveis e sustentáveis, que, segundo Abdul Khalil et al. (2012), são denominados de “compostos verdes”. Este termo é utilizado para indicar compostos com matriz polimérica à base de materiais biológicos. Como consequência desta tendência, segundo Garcia et al. (2016) nos últimos anos houve um aumento no número de publicações e patentes focadas em nanopartículas celulósicas, o que evidencia a importância deste assunto. Os autores observaram que a média de publicações sobre este tópico no período de 2010 a 2016 foi de 2500 documentos/ano, entre 2005 e 2010 foi de 1000 a 1500 documentos/ano e menos de 500 documentos/ano até 2000.

Ainda, segundo Garcia et al. (2016), a maioria dos trabalhos pioneiros publicados na área tratava da preparação e caracterização de nanocelulose (cristalinidade, grau de polimerização, morfologia), e atualmente a maior parte dos documentos publicados tratam do efeito da aplicação dessas nanoestruturas em

nanocompósitos (morfologia, mecânica/comportamento térmico), papéis (revestimento, adição a granel), em formulações de base aquosa (modificador de reologia, alimentos, cosméticos) ou mesmo em aplicações médicas.

A partir desta tendência, iniciaram-se os estudos com adição de nano e microcelulose em adesivos para madeira e painéis reconstituídos, principalmente com o intuito de melhorar as propriedades físicas e mecânicas destes materiais. Os trabalhos realizados com adição de nano e microcelulose aos adesivos para madeira e painéis reconstituídos estão apresentados na Tabela 1, em ordem cronológica.

Tabela 1. Estudos publicados sobre adição de nanocristais de celulose e outros derivados de celulose aos adesivos para madeira e painéis reconstituídos

| Derivado de celulose | Adesivo | Ano | Autores |
|-----------------------------|--|------------|-------------------|
| CNC, CMC, CNF | Diversos | 2019 | Lengowski et al. |
| CNF | Gluten e Zeína | 2019 | Oh et al. |
| CNC | Ureia-formaldeído | 2019 | Mesquita et al. |
| CNC | Ureia-formaldeído | 2018 | Mesquita et al. |
| CNF | Polycup TM + Kymene TM | 2017 | Amini et al. |
| CNC e CMC | Ureia-formaldeído | 2017 | Boschetti |
| CNF | Polyvinyl acetato – PVA | 2017 | Chaabouni e Boufi |
| CNC | Ureia-formaldeído | 2017 | Damásio et al. |
| CNC | Ureia-formaldeído | 2017 | Ferreira |
| CNF | Sem adesivo/Processo úmido | 2017a | Leng et al. |
| CNF | Sem adesivo/Processo úmido | 2017b | Leng et al. |
| CMF | Ureia-formaldeído | 2017 | Park et al. |
| CMF | Ureia-formaldeído | 2016 | Ayrilmis et al. |
| CMC | Ureia-formaldeído | 2016 | Mahrtdt et al. |
| CNF | Tanino-formaldeído | 2015 | Cui et al. |
| CMC | Ureia-formaldeído | 2015 | Kwon et al. |
| CNC | Lignina-fenol-formaldeído | 2015 | Liu et al. |
| CMC | Fenol-formaldeído | 2012 | Atta-Obeng et al. |
| CNC | Polyvinyl acetato – PVA | 2012 | Kaboorani et al. |
| CNF | Ureia-formaldeído e melamina-ureia-formaldeído | 2012 | Veigel et al. |

| | | | |
|-----|-------------------|------|---------------|
| CNF | Ureia-formaldeído | 2011 | Veigel et al. |
|-----|-------------------|------|---------------|

Segundo Veigel et al. (2011) ao realizar a adição de fibras ao adesivo, a linha de ligação adesiva curada pode ser considerada como um polímero reforçado com fibras, influenciada pelo diâmetro das fibras adicionadas. Desta forma, também se observa que a maioria das pesquisas realizadas com nano e microcelulose, apresentadas na Tabela 1, consideravam o reforço como um dos objetivos principais dos seus estudos.

A incorporação de nanofibras e nanocristais de celulose é promissora, uma vez que os painéis de partículas resultaram em melhor desempenho (ATTA-OBENG et al., 2012; VEIGEL et al., 2012; ZHANG et al., 2011). Damásio et al. (2017) observaram aumento na resistência ao cisalhamento, tanto em ensaio seco quanto em ensaio úmido, do adesivo UF após adição de CNC, independente do percentual adicionado. Mahrtdt et al. (2016) e Veigel et al. (2012) verificaram melhor desempenho das propriedades mecânicas (ligação interna e módulo de ruptura) de painéis reforçados com CNF e CMF. Veigel et al. (2012) também observaram melhor desempenho das propriedades físicas após a inclusão de CNF. Leng et al. (2017a) obtiveram maior resistência à flexão em painéis de partículas com adição de CNF e Leng et al. (2017b) observaram melhor desempenho para absorção de água usando pelo menos 15% de CNF em painéis de partículas.

Além das melhorias relacionadas às propriedades dos painéis, a adição de nano e microcelulose pode também reduzir a emissão de formaldeído livre dos painéis após a fabricação. Zhang et al. (2011), verificaram uma redução de aproximadamente 53% de emissão de formaldeído ao incluir 1,5% de CNC tratada com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) em adesivo UF.

Entre os estudos relacionados acima, grande parte deles foi limitado a adição de baixos percentuais de nano e microcelulose. Isso porque ao incluir estes materiais nas formulações adesivas, foram observadas mudanças importantes nas propriedades reológicas dos adesivos, especialmente relacionadas à sua viscosidade. Veigel et al. (2012), por exemplo, adicionaram, no máximo, 3% de CNF ao adesivo ureia-formaldeído e 1% ao adesivo melamina-ureia-formaldeído, pois percentuais maiores dificultariam a aplicação e também a formação de linha de cola satisfatória. O mesmo efeito aconteceu em outros estudos, variando na magnitude do efeito, porém, sempre

aumentando a viscosidade (DAMÁSIO et al., 2017; FERREIRA, 2017; CUI et al., 2015).

Além dos efeitos nas propriedades dos adesivos e dos painéis, Missio et al. (2018) estudaram a interação entre CNF e taninos (Figura 3). Segundo os autores, espera-se que várias interações ocorram entre a superfície da celulose e as moléculas fenólicas do tanino. Essas interações podem ser diferentes nos níveis molecular ou macromolecular. De acordo com Ejima et al. (2013), as porções básicas de taninos, os fenóis, apresentam significativa capacidade de ligação com H, permitindo que ele interaja com praticamente qualquer substrato hidrofílico. Além disso, Missio et al. (2018) também cita a possibilidade de interação eletrostática, pois a carga superficial dos taninos é positiva e das nanofibrilas de celulose é negativa.

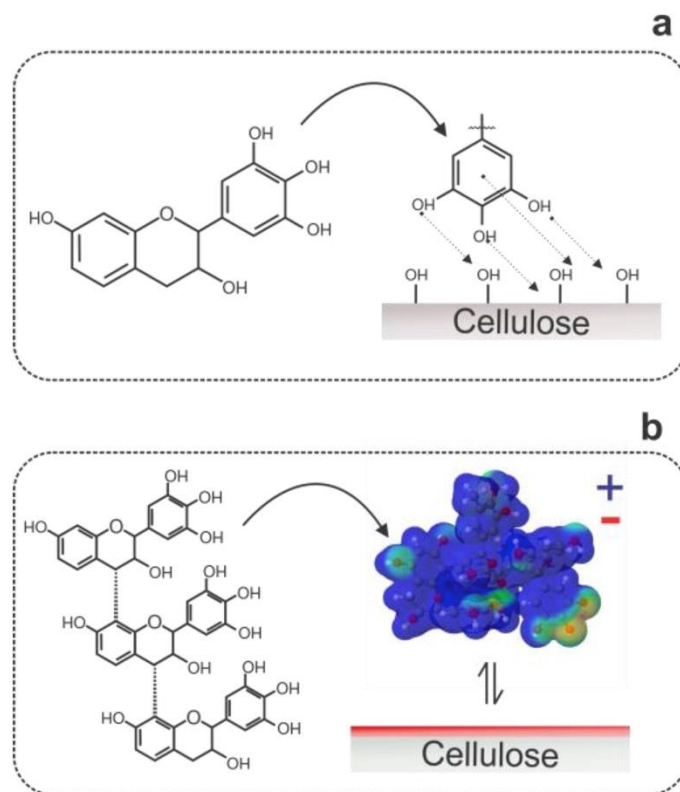


Figura 3. Interações que podem ocorrer entre as unidades básicas de tanino (a) ou as macromoléculas de tanino (b) e a superfície de celulose hidrofílica com carga negativa (MISSIO et al., 2018).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Caracterização das celuloses

Os aditivos utilizados neste estudo, tendo como base a celulose, foram: 1) celulose nanocristalina (CNC); 2) celulose microcristalina (CMC); 3) celulose nanofibrilada (CNF). A CNC em pó foi adquirida do *Process Development Center*, da Universidade de Maine, em Orono, EUA, proveniente de polpa celulósica originada de um mix de espécies de coníferas. A CMC em pó foi obtida da indústria Merck KGaA denominada 2330.

A CNF em suspensão foi obtida a partir de fibras comerciais de celulose de eucalipto por desfibrilação mecânica em SuperMasscolloider Masuko Sangyo (MKCA6-3, Masuko Sangyo Co., Ltd) operado a 1500 rpm, com abertura de 0,01 mm entre os discos. A suspensão foi preparada em água destilada e mantida por 48 h e subsequentemente passada pelo desfibrilador por 30 vezes para obter a suspensão de CNF (ARANTES et al., 2017; BUFALINO et al., 2015; TONOLI et al., 2016).

4.1.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A morfologia das celuloses (CNC, CMC e CNF) foi realizada por meio de imagens obtidas em microscópio eletrônico de transmissão - MET (modelo Libra 120, Zeiss e modelo EM 109, Zeiss) a 80 kV. Para tanto, as celuloses em solução (0,3 g/L) foram sonicadas por 10 minutos a 16 kHz (Soni-tech ultrasonic cleaning, SONI-TOP 412), e depois depositada uma gota sobre os *grids* de cobre de 300 mesh recobertos com Formvar (0,5% em clorofórmio). A solução de acetato de uranila (2%), utilizada como contraste, foi gotejada sobre o material para facilitar a observação das estruturas.

O comprimento e o diâmetro dos nano e microcristais de celulose foram mensurados com 100 medidas, utilizando-se o programa Image Pro-Plus 4.5. Além destes parâmetros, obteve-se a razão de aspecto por meio da relação entre o comprimento e a largura das nano e microceluloses.

4.1.2 Microscopia de força atômica (MFA)

A análise morfológica dos nanocristais foi realizada por meio de microscopia de força atômica (MFA). Para tanto, em lâminas de mica foram depositadas as suspensões das celuloses sonicadas (por 10 minutos), e posteriormente essas foram secas em estufa a ± 100 °C por 3 minutos. Depois, as lâminas foram ligadas a um disco de AFM (Atomic Force Microscope), e as imagens da topografia dos nanocristais foram obtidas no microscópio de varredura por sonda (NT-MDT/Ntegra Prima) e mensurados automaticamente utilizando o software Nova NT-MDT SPM versão 1.0.

4.1.3 Índice de cristalinidade

A fim de avaliar o índice de cristalinidade dos aditivos à base de celulose (I_c), as amostras de CNC, CMC e CNF foram caracterizadas por difração de raio-X, seguindo procedimentos descritos na literatura (BROWNING, 1967; FENGEL e WEGENER, 1989). Como as amostras de CNF estavam em solução foi necessário liofilizá-las primeiramente, e para tanto utilizou-se em um liofilizador de bancada.

A técnica de difração de raio-X utiliza o espalhamento coerente da radiação X através de estruturas organizadas (cristais), o que permite realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura e sua fração cristalina (CANEVAROLO, 2004; JACOMASSI, 2010). As análises foram realizadas à temperatura ambiente em difratômetro *X-ray Diffraction System*, modelo X' Pert PRO (PANalytical), utilizando filtro de Ni e radiação Co- $k\alpha$ ($\lambda=1,78890$ Å), variação angular de 5 a 40° (2θ), velocidade de 3°/min, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA.

Para o cálculo do I_c utilizou-se o *software* Origin 8.0 e a equação 1 descrita por Segal et al. (1959).

$$I_c (\%) = \left[\frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \right] \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde, I_{002} = intensidade máxima de difração, em $2\theta \approx 22-23^\circ$, atribuída às regiões cristalinas da amostra e; I_{AM} = intensidade mínima, em $2\theta \approx 18-19^\circ$, atribuída às regiões não cristalinas, quando se usa um difratômetro com tubo de cobre (radiação Cu- $K\alpha$, $\gamma= 1,524$ Å).

4.1.4 Potencial zeta

Os potenciais zeta das celuloses foram determinados pela técnica de espalhamento de luz dinâmico por meio da mobilidade eletroforética (Zetasizer nano series, MALVERN INSTRUMENTS). As CNC, CMC e CNF em solução (0,5 g/L) foram sonicadas, por 10 minutos, a 20 kHz (Soni-tech ultrasonic cleaning, SONI-TOP 412), e posteriormente acondicionadas (± 3 mL) em cubeta de vidro, a 20 °C para a leitura no equipamento.

4.2 Preparação dos adesivos

O adesivo comercial fenol-formaldeído, com denominação resina fenólica STD, utilizado como testemunha para comparação com os demais, foi fornecido pela empresa GPC Química SA, localizada no município de Araucária, Paraná. As características do produto, de acordo com documento fornecido com laudo, foram: viscosidade a 25 °C igual a 123 cP, teor de sólidos igual a 51,5%, pH igual a 12,3, e tempo de gel a 121 °C igual a 750 s.

Os taninos, em forma de pó, com denominação *Phenotam AP*, extraídos da espécie *Acacia mearnsii*, foram doados pela empresa TANAC SA, localizada no município de Montenegro, Rio Grande do Sul. As características do produto, de acordo com documento fornecido com laudo, foram: umidade de 4,5 – 6,5%, viscosidade a 25°C de 250 – 750 cP, pH de 6,5 – 7,2 e gel-time com paraformaldeído de 60 a 120 s.

O preparo do adesivo tânico, antes da inclusão dos aditivos (CNC, CMC e CNF), foi o mesmo para todos os tratamentos. Para tanto, misturou-se os taninos em pó com água na proporção de 52:48 (massa:massa), em agitador mecânico (Marconi/MA259) na velocidade de 3000 rpm durante 10 minutos.

4.2.1 Preparo dos aditivos à base de celulose

A CNC e a CMC foram preparadas em suspensão com água destilada nos percentuais de 40 e 50% de sólidos, respectivamente.

A CNF estava em suspensão, de aproximadamente 1,7% em água destilada, desde a obtenção, logo, não foi necessária a adição de água.

Antecedendo a adição das celuloses no adesivo à base de taninos, os três aditivos (CNC, CMC e CNF), em suspensão, foram sonicados a fim de evitar que as partículas ficassem aglomeradas. Após o banho de ultrassom, os aditivos à base de celulose foram adicionados ao adesivo tânico, em percentuais específicos para a CNC (1%, 3% e 5%), para a CMC (3%, 6% e 9%) e para a CNF (0,5%, 1,0% e 1,5%), os quais foram baseados no teor de sólidos da solução de taninos com água destilada.

Foram utilizados percentuais distintos para cada tipo de aditivo à base de celulose, pois os efeitos sobre a viscosidade do adesivo foram diferentes, o que limitou a quantidade máxima a ser adicionada.

Após a inclusão dos aditivos à base de celulose, as formulações foram mantidas sob agitação, com rotação de 2000 rpm por 5 minutos.

Por último, foram adicionados 10% (sobre o teor de sólidos) de formaldeído PA a 37%.

4.3 Caracterização dos adesivos

O teor de sólidos, viscosidade e pH dos adesivos tânicos foram obtidos sem a adição de formaldeído, enquanto que o tempo de gelatinização, tempo de trabalho e ATR – FTIR foram obtidos com a adição de formaldeído, em solução PA de 37% sobre o teor de sólidos das formulações.

4.3.1 Teor de sólidos

O teor de sólidos foi obtido de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D 1490-01 (ASTM, 2013), evaporando-se a água das amostras, com 1 g de adesivo, em estufa, à 103 ± 2 °C até atingirem massa constante, em três repetições.

4.3.2 Viscosidade

A viscosidade dos adesivos foi determinada segundo a norma ASTM D 1084-97 método B (ASTM, 1998). Utilizou-se um viscosímetro Brookfield-LV com spindler 3 e velocidade de 12 rpm, em amostras de aproximadamente 200 mL, em três repetições.

4.3.3 pH

A determinação do pH foi realizada em pHmetro digital (Digimed, DM-2P), a temperatura de 25 °C, utilizando-se soluções tampão padronizadas. Utilizou-se aproximadamente 200 mL dos adesivos em três repetições, segundo a norma E70-07 (ASTM, 2015).

4.3.4 Tempo de gelatinização

O tempo de gelatinização foi obtido em amostras de 1 g de adesivo, que foram colocadas em tubos de ensaio de 15 cm de altura e 2 cm de diâmetro, cujo interior foi mergulhado um bastão de vidro. O conjunto tubo-bastão contendo adesivo foi aquecido em banho de glicerina à temperatura de 180 °C, registrando-se o tempo transcorrido para a polimerização do adesivo, conforme a norma D 2471-99 (ASTM, 1999).

4.3.5 Tempo de trabalho

O tempo de trabalho dos adesivos tânicos foi determinado com o auxílio de cronômetro, acionado após a adição do formaldeído e a viscosidade mensurada em intervalos de 10 minutos, com a última leitura realizada quando os adesivos atingiram valores iguais ou superiores a 2000 cP (BIANCHE, 2014).

4.3.6 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (ATR – FTIR)

Os espectros ATR-FTIR foram obtidos com auxílio de um FTIR Thermo Nicolet 6700 (Thermo Scientific, Waltham, MA, EUA), equipado com acessório de reflectância total atenuada, na faixa de número de onda de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , utilizando 32 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} para cada espectro.

O formaldeído dos adesivos tânicos foi adicionado 5 minutos antes do início das leituras dos espectros, logo esses foram gerados a partir dos adesivos não polimerizados.

4.4 Painéis OSB

Para a produção dos flocos foram coletadas árvores de *Pinus* sp. no município de Viçosa, Minas Gerais. A densidade básica média da madeira foi igual a $0,4 \text{ g/cm}^3$, determinada de acordo com a norma NBR 11941 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT, 2003). As toras foram desdobradas em tábuas de 23 mm de espessura que, posteriormente foram seccionadas em blocos com 90 mm na direção das fibras. Estes blocos foram submersos em água até completa saturação e em seguida processados em picador a discos com as facas ajustadas para gerar flocos com dimensões médias finais de, aproximadamente, $23 \times 90 \times 0,3 \text{ mm}$ (largura x comprimento x espessura). Os flocos foram secos em estufa com circulação de ar forçada, em temperatura de $45 \text{ }^\circ\text{C}$, até a umidade de 3% na base massa seca.

4.4.1 Produção dos painéis OSB

Para cada tratamento foram produzidos três painéis OSB com densidade nominal de $0,6 \text{ g/cm}^3$ e espessura de 12 mm.

Foi aplicado à massa de flocos 8% de adesivo tanino-formaldeído ou fenol-formaldeído (testemunha), com base na massa seca dos flocos, por meio de aspersão, em encoladeira do tipo tambor giratório. Após a aspersão do adesivo, o material foi levado à caixa formadora, com as dimensões de $40 \times 40 \text{ cm}$, para a orientação dos flocos em três camadas perpendiculares (25%/50%/25% da massa total de flocos). O colchão de flocos formado foi prensado em prensa hidráulica (INCO/PHC), à temperatura de $180 \text{ }^\circ\text{C}$, pressão de 32 kgf/cm^2 , durante 8 minutos.

Após a prensagem, os painéis foram condicionados em ambiente à 65% de umidade relativa e $23 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura, até atingirem massa constante. Posteriormente, foram esquadrejados retirando-se 3 cm de cada extremidade. Feita a regularização das bordas, os corpos-de-prova foram preparados conforme as normas EN 323/1993, EN 322/1993, EN 317/1993, EN 310/1993 e EN 319/1993, e mantidos em câmara climática na temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $65 \pm 3\%$, até massa constante.

4.4.2 Propriedades dos painéis OSB

Para determinação das propriedades físicas e mecânicas foram seguidas as especificações das normas europeias EN. Foi determinada a densidade (EN 323/1993), o teor de umidade de equilíbrio higroscópico (base seca) (EN 322/1993), inchamento em espessura (EN 317/1993), absorção de água, módulo de elasticidade e módulo de ruptura à flexão estática (EN 310/1993) e resistência a tração perpendicular (EN 319/1993). Posteriormente, os resultados foram comparados com as especificações da norma EN 300/2006.

4.5 Delineamento experimental

O experimento foi analisado isoladamente, de acordo com o tipo de celulose (CNC, CMC e CNF) adicionada ao adesivo tanino-formaldeído. Esses foram analisados segundo delineamento inteiramente casualizado, sendo avaliados dentro de cada grupo quatro adesivos TF (tanino-formaldeído) (sem e com os três percentuais de cada celulose) e um FF (fenol-formaldeído).

Os testes de Shapiro-Wilk e Cochran foram realizados para verificar a normalidade e testar a homogeneidade das variâncias dos dados, respectivamente.

Os dados foram submetidos à análise de variância pelo teste F, e as médias dos tratamentos, de acordo com as adições de celulose, foram comparadas pelo teste Tukey. O teste Dunnett foi utilizado para identificar diferenças entre os adesivos tânicos e fenol-formaldeído (considerado testemunha). Considerou-se para todas as análises o nível de significância de 5%.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das nano e microceluloses

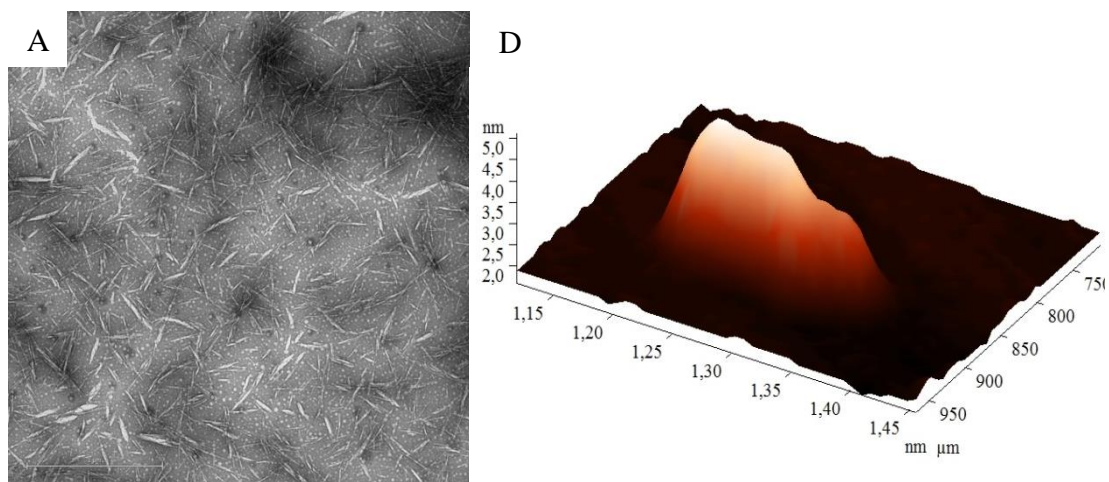
Na Tabela 2 são apresentados os valores médios das propriedades das celulosas utilizadas como aditivos para o adesivo tanino-formaldeído.

Tabela 2. Valores médios das propriedades das celulosas

| Propriedades | CNC | CMC | CNF |
|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Comprimento | 169,25 nm | 197,08 nm | - |
| Diâmetro | 8,558 nm | 18,789 nm | 12,188 nm |
| Razão de aspecto | 19,78 | 10,49 | - |
| Índice de Cristalinidade, % | 77,29 | 84,42 | 36,47 |
| Potencial Zeta, mV | - 49,90 | - 33,50 | - 40,97 |

*CNC = celulose nanocristalina, CMC = celulose microcristalina, CNF = celulose nanofibrilada.

Ao avaliar as imagens da MET e MFA, e ao traçar o perfil em 3D, notou-se que as partículas de CNC possuem formato de agulha, cujas dimensões são em escala nanométrica (Figuras 4A e 4D).



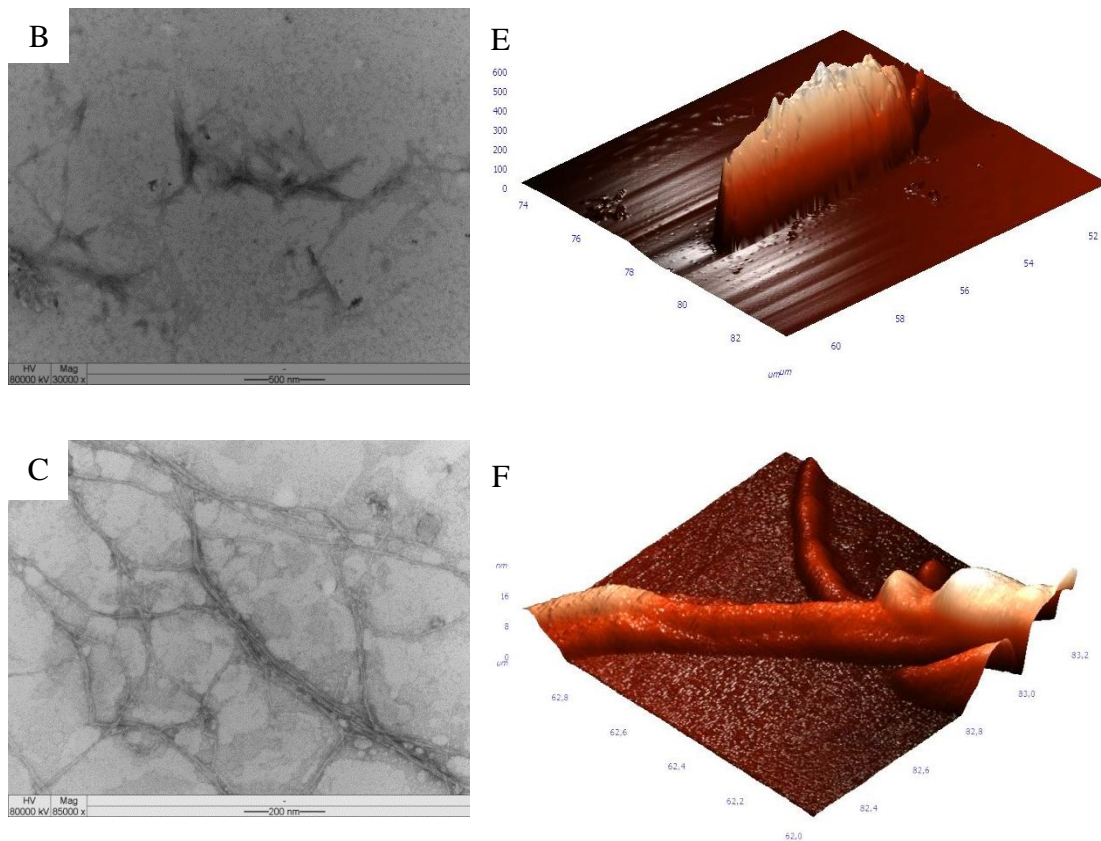


Figura 4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) das celuloses: CNC (A) – 8000x, CMC (B) – 30000x e CNF (C) 85000x. Microscopia de força atômica (MFA): CNC (D), CMC (E) e CNF (F).

As partículas de CMC são micropartículas com formatos diversos, com maior incidência de formas semelhantes a bastonetes, e em alguns pontos aglomerados de partículas. A tendência à formação de aglomerados, de acordo com Santos e Tavares (2013), ocorre devido a presença dos grupos hidroxílicos na superfície da CMC (Figura 4B e 4E).

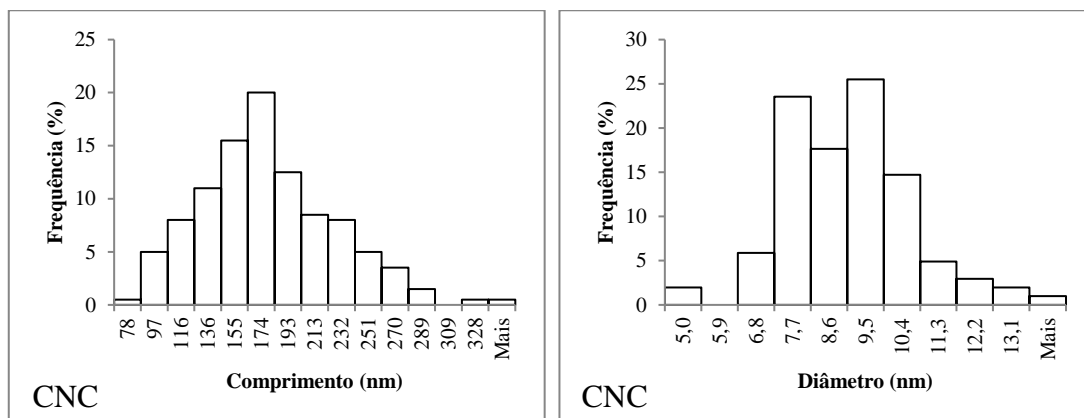
Verificou-se em MET e MFA que a CNF possui partículas de formato alongado, organizadas em feixes e também com partes individualizadas, a qual tem estrutura de uma nanorrede, formada devido ao entrelaçamento das nanofibrilas (DEMUNER, 2017). Este entrelaçamento também resulta em comprimento indefinido das unidades, porém, a CNF é nomeada como tal, pois, ao avaliar o diâmetro das partículas, estas apresentaram medidas de grandeza em nanoescala, por isto a designação como celulose nanofibrilada (Figura 4 – C e F).

Ao avaliar os comprimentos e diâmetros das celuloses, para a CNC mensurada através das imagens de MET, observou-se uma média de 169,25 nm de comprimento e 8,56 nm de diâmetro. O comprimento das CNC variou entre 78 - 347 nm, e 48% das

partículas tiveram comprimento entre 155 - 193 nm (Figura 5). Para o diâmetro, as CNC variaram de 5,0 – 14,0 nm, e 67% da população mensurada possuía diâmetro de 7,7 e 9,5 nm (Figura 5).

As dimensões das partículas de CMC foram, em média, 197,08 nm e 18,79 nm, para comprimento e diâmetro, respectivamente. Neste material, observou-se comprimento variável entre 106,92 e 353,64 nm, sendo que mais de 59% da população de partículas encontrava-se entre 181 e 230 nm (Figura 5). O diâmetro, das partículas de CMC variou entre 7,53 e 38,34 nm, sendo que 69% estavam com esta dimensão entre 15 e 23 nm (Figura 5).

De modo geral, as CNF's possuem comprimento alongado, comumente em escala micrométrica, e o diâmetro em escala nanométrica – *i.e.* menor ou igual a 100 nm (MANOCHA et al., 2006; DUFRESNE, 2008; SEHAQUI et al., 2011; LAVORATTI, 2015). Para este material, foi mensurado apenas o diâmetro, pois as partículas possuem comprimento em escala micrométrica e indeterminado, porque, de modo geral encontram-se organizadas em feixes ou pequenos aglomerados, e menos frequentemente individualizadas. O diâmetro médio da CNF foi de 12,19 nm, e as partículas variaram entre 4,85 e 26,39 nm, com 70% do total mensurado com diâmetros entre 8,0 e 14,0 nm (Figura 5).



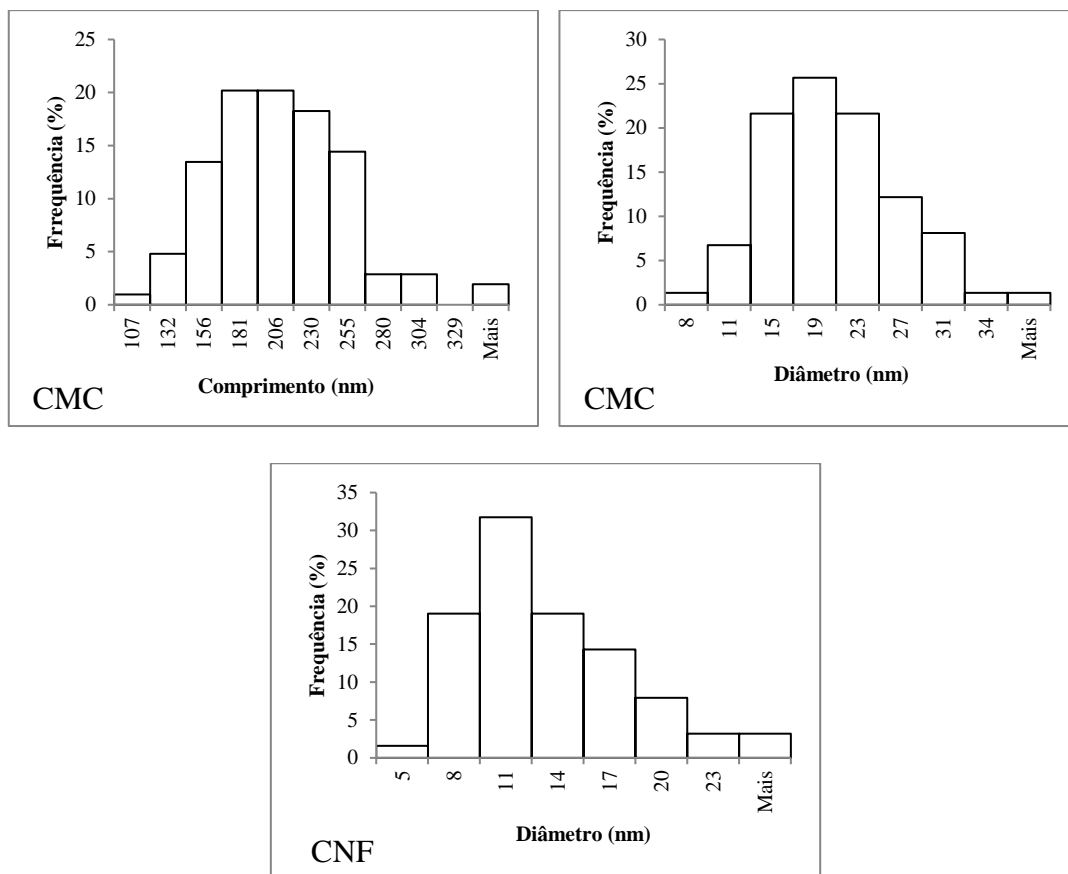


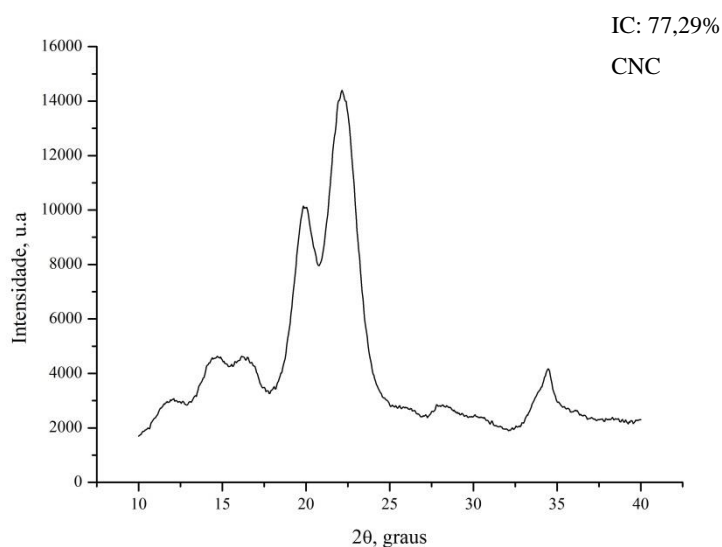
Figura 5. Distribuição do comprimento e diâmetro: celulose nanocristalina (CNC), celulose microcristalina (CMC) e celulose nanofibrilada (CNF).

Além das dimensões das partículas, também se obteve a razão de aspecto da CNC e CMC (Tabela 2). Para obter esta propriedade, são necessárias as medidas médias de comprimento e diâmetro das celulosas, e por este motivo não foi possível realizar o cálculo da razão para a CNF. Todavia, as celulosas nanofibriladas, de modo geral, possuem elevada relação de aspecto (maior que 100), definida como a razão entre o comprimento e o diâmetro (HENRIKSSON et al., 2008; MOON et al., 2011). Devido a essa característica bem como a sua morfologia, essas CNF conseguem formar uma rede de fibras rígida (LAVOINE et al., 2012), com propriedades mecânicas relevantes.

A razão de aspecto da CNC foi 89% maior do que a razão obtida para a CMC, e este resultado pode estar relacionado intrinsecamente com o tipo de fonte, condição e preparação dos cristais em nanoescala, fazendo com que tenham maiores ou menores comprimentos e diâmetros, dependendo do tratamento aplicado. Desta forma, esta diferença se explica, pois a CNC é proveniente de um mix de espécies de coníferas, enquanto a CMC foi obtida de fibras de celulose de algodão, além dos tratamentos

para a sua obtenção. É importante determinar esta razão, pois o aspecto alongado e diâmetros menores geram razões maiores, e quanto maior a razão de aspecto, maior o potencial de reforço do material quando utilizado como aditivo em nanocompósitos, pois, segundo Rabello (2000), quanto maior a razão de aspecto, maiores a resistência à tração e o módulo de elasticidade. Segundo Moraes et al. (2016) pequenas quantidades de nanocristais de celulose podem aumentar a resistência de bionanocompósitos, e podem gerar melhores desempenhos, quando submetidos a algum estresse ou esforço mecânico (ROSA et al., 2010). Quanto maior for a razão de aspecto, melhor é a potencialidade de reforço do CNC e estabilidade térmica do nanocompósito no qual foi inserido (SAMIR et al., 2005).

Os índices de cristalinidade das CNC, CMC e CNF foram calculados a partir da deconvolução das curvas dos difratogramas de raio-X (Figura 6). O maior índice de cristalinidade foi obtido com a celulose microcristalina, seguida da celulose nanocristalina e celulose nanofibrilada, os quais são resultantes de processos de hidrólise (Figura 6 – CNC e CMC) e desfibrilação mecânica (Figura 6 – CNF). Estes resultados são condizentes com os processos para a sua obtenção, e de acordo com Chen et al. (2015), há uma tendência de aumento do grau de cristalinidade em maiores tempos de hidrólise e concentração de ácido, podendo chegar em até 98% em nanopartículas.



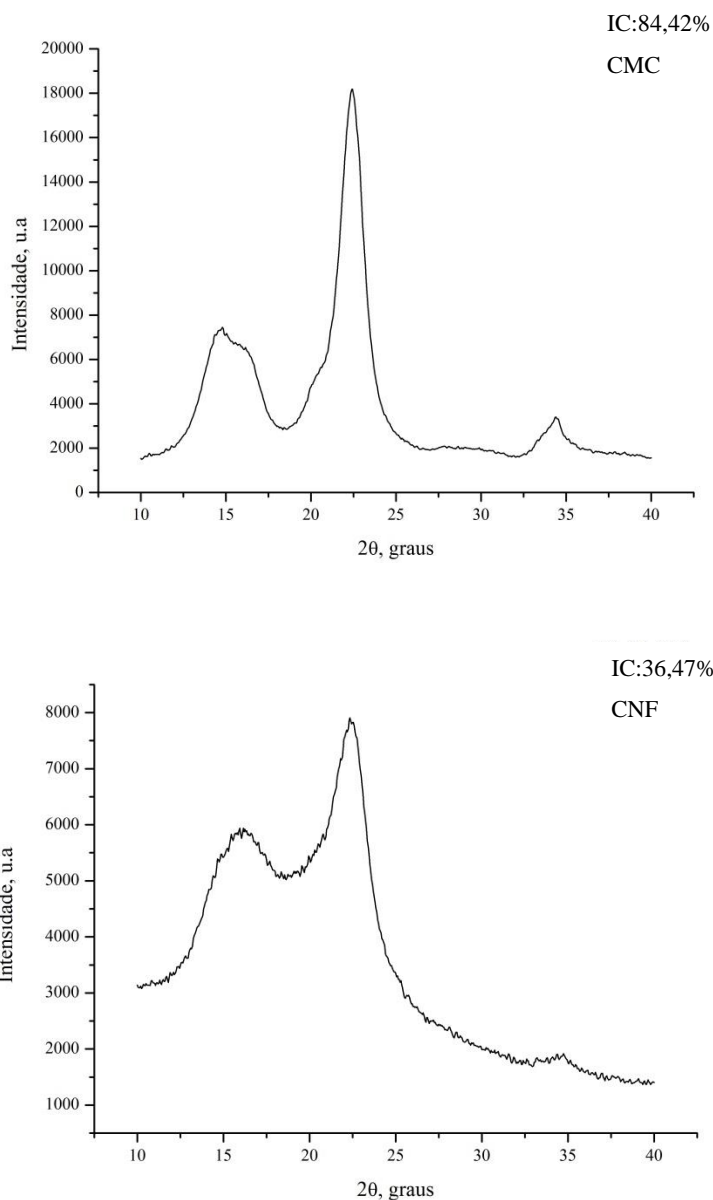


Figura 6. Difratoogramas de raio-X da celulose nanocristalina (CNC), celulose microcristalina (CMC) e celulose nanofibrilada (CNF).

De acordo com Bondeson et al. (2006), os maiores ou menores índices de cristalinidade podem ser explicados pela hidrólise parcial das regiões amorfas e pela degradação parcial da estrutura cristalina dos nanocristais e microcristais ocorrida durante a hidrólise.

A CNC (Figura 6) resultou em pico cristalino dividido em dois picos, um de menor amplitude (I_{101}), localizado em $19,85^\circ$, e outro de maior intensidade (I_{002}) localizado a $22,15^\circ$, cujos valores são típicos da estrutura da celulose de tipo II (Yue,

2011). A celulose do tipo II pode ser obtida por regeneração (solubilização seguida de recristalização) ou mercerização (tratamento alcalino) a partir da celulose tipo I (BOSCHETTI, 2017). Quimicamente, esta celulose do tipo II, é considerada mais reativa do que a celulose do tipo I, pois possui maior número de ligações de hidrogênio (LIU e HU, 2008).

A CMC (Figura 6) resultou em um pico cristalino localizado em $22,45^\circ$ e alo amorfo em $18,35^\circ$, com um gráfico com a curva semelhante a obtida por Boschetti (2017), típico de celulose do tipo I, que é a celulose mais abundante na natureza e é denominada como nativa.

Para este estudo, entre os principais efeitos das diferenças entre a celulose tipo I e II é a interação hidrofóbica, que é mais fraca na celulose II do que na celulose I (LANGAN et al., 2001, KROON-BATENBURG e KROON, 1997). Isto ocorre, pois a estrutura cristalina monoclinica com duas cadeias antiparalelas na célula unitária (celulose II) (LANGAN et al., 2001), é caracterizada por ligações de hidrogênio, onde a força hidrofóbica entre as cadeias e as ligações de hidrogênio intermoleculares (LANGAN et al., 2001) são os principais fatores que conferem resistência à quebra da estrutura da celulose (WADA et al., 2010). Por outro lado, a celulose tipo I possui cadeias paralelas ligadas principalmente por forças Van der Waals (LANGAN et al., 2001, KROON-BATENBURG e KROON, 1997).

O índice de cristalinidade obtido para a CNF (Figura 6), neste estudo, pode ser considerado baixo em comparação aos relatados em outros trabalhos, que variaram entre 40 e 55%, como observado por Hoeger et al. (2013) e Sanchez et al. (2016), e menor, também, do que no estudo de Demuner (2017) que obteve índices de cristalinidade próximos a 80% para CNF.

Estes resultados são influenciados e variam de acordo com a forma de obtenção das fibrilas de celulose. Por exemplo, Lengowski et al. (2013) obtiveram em amostras de celulose, após tratamentos ácidos, alcalinos e mecânicos, nanoceluloses com índices de cristalinidade de aproximadamente 80% em amostras preparadas com microprocessador, até índices de cristalinidade de 26,67% e amorfas, preparadas em moinho de bolas. Kumar et al. (2014) verificaram redução no índice de cristalinidade e justificaram o resultado pela presença de compostos cromóforos.

Ainda, nota-se na Tabela 2 que o potencial zeta das celulosas foi observado na seguinte ordem: CNC, CNF e CMC, do maior para o menor, em módulo. Todos os potenciais zeta das partículas de celulose deste estudo encontram-se fora do intervalo

de -30 mV a $+30$ mV, o que indica boa estabilidade destes materiais em suspensão (BHATTACHARJEE, 2016).

O potencial zeta é utilizado para estimar as cargas superficiais que causam repulsão entre as partículas, fazendo com que a suspensão seja mais estável em meio aquoso, não ocorrendo aglomerações entre as partículas (LU et al., 2014). Assim, a alta capacidade de dispersão na água é indicada por valores elevados de potencial zeta, enquanto valores mais baixos indicam baixa estabilidade de dispersão (TONOLI et al., 2012; LU et al., 2014). Como os valores em módulo encontrados nesse estudo foram maiores que 25 mV, a suspensão pode ser considerada estável (MIRHOSSEINI et al., 2008). Especificamente, na produção de nanomateriais de celulose busca-se maximizar as forças repulsivas entre elas, a fim de evitar agregados que comprometam sua capacidade como agente de reforço em matrizes poliméricas (RÉFEGA, 2010).

Missio et al. (2018) mapearam o potencial eletrostático do estado macromolecular de extratos tânicos de *Acacia mearnsii* na conformação de equilíbrio (polimerização linear típica da prorobinetinidina) e verificaram uma estrutura com carga superficial positiva, com algumas áreas negativas isoladas. Assim, observaram que além da ligação de hidrogênio e quadrupolar, as interações eletrostáticas foram favorecidas entre os taninos e as superfícies de CNF com carga negativa.

5.2 Propriedades dos adesivos

5.2.1 Teor de sólidos

Observa-se que todos os adesivos tânicos tiveram, significativamente, teores de sólidos menor que o adesivo testemunha (fenol-formaldeído) (Figura 7). A adição de CNC, CMC e CNF ao adesivo tanino-formaldeído também reduziu significativamente o teor de sólidos. Os adesivos fenol-formaldeído e tanino-formaldeído sem aditivos tiveram teor de sólidos igual a $48,4\%$ e $46,4\%$, respectivamente, e foram similares aos obtidos em outros estudos (BIANCHE et al., 2017; SOZIM et al., 2019).

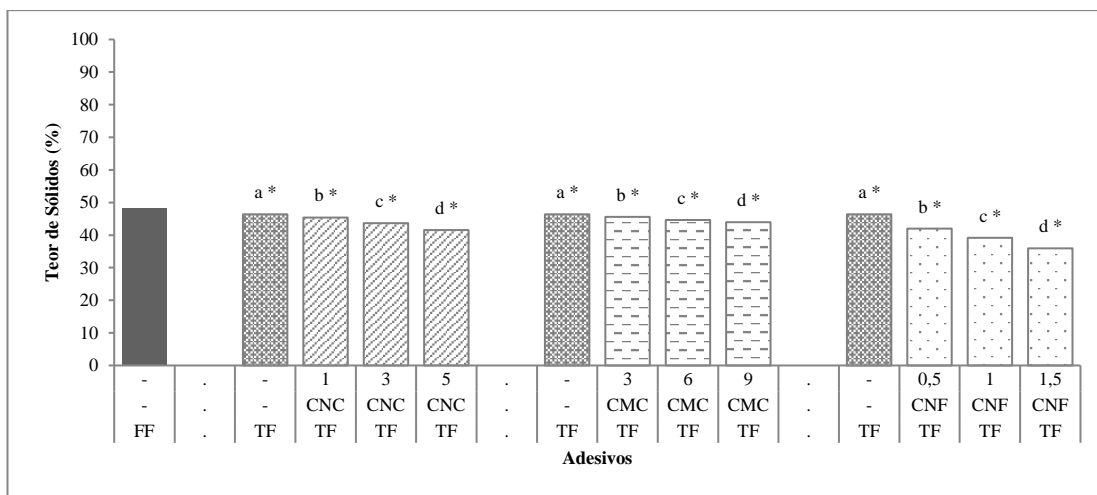


Figura 7. Valores médios de teor de sólidos dos adesivos FF – Fenol-formaldeído, TF – Tanino-formaldeído e TF formulados com adição de CNC, CMC e CNF.

Nas colunas agrupadas, médias com letras iguais não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Colunas com * as médias diferem significativamente da testemunha pelo teste Dunnet, a 5% de probabilidade.

Nota-se, na Figura 7, que quanto maior o percentual de adição das nano e microceluloses, menores foram as médias de teores de sólidos dos adesivos. Para as adições dos percentuais máximos de CNC, CMC e CNF, por exemplo, observaram-se reduções de 10,42%, 5,22% e 22,51%, respectivamente, no teor de sólidos. Esse comportamento era comum, pois os materiais adicionados estavam dispersos em água antes de sua inclusão ao adesivo TF. Kwon et al. (2015) e Veigel et al. (2012) também observaram este efeito sobre o teor de sólidos.

No adesivo com adição de CNF, foi observado o maior percentual de diferença, com redução média de 22,51% entre os valores médios de teor de sólidos dos adesivos TF e TF com 1,5% de CNF, devido a menor concentração em suspensão da celulose nanofibrilada (1,7% de concentração) e conseqüentemente maior volume de água,

Veigel et al. (2012) observaram que a adição de 3% de CNF ao adesivo ureia-formaldeído, reduziu o teor de sólidos que era de 66% para 26,3%, e esta modificação quase triplicou as médias de viscosidade e tempo de gelatinização.

O fabricante do adesivo tânico em pó sugere formulação entre 48 – 52% de sólidos, para obter viscosidades entre 250 – 750 cP. Neste estudo obteve-se, para o adesivo TF, teor de sólidos próximo ao sugerido, porém, após a adição das celuloses, o mesmo foi significativamente reduzido em todos os tratamentos. Isto pode prejudicar a adesão entre os flocos de madeira, além de aumentar o consumo de adesivo para a produção dos painéis, pois a quantidade utilizada se baseia na massa dos sólidos

resinosos, aumentar o tempo de prensagem, reduzir produtividade e resistência dos painéis e ainda acarreta em risco de explosão do painel na prensagem devido a quantidade de água adicionada.

5.2.2 Viscosidade

As viscosidades de todos os adesivos contendo TF diferiram significativamente do FF (Figura 8). Os valores médios de viscosidade dos adesivos FF e TF foram iguais a 122 cP e 250 cP, respectivamente, e são semelhantes ao indicado no laudo dos fabricantes. É importante ressaltar que, de modo geral, os adesivos TF apresentaram maior viscosidade do que os adesivos FF. Isto, provavelmente, ocorreu devido a características específicas dos extratos tânicos, como o tamanho da molécula, a presença de gomas hidrocoloidais de alto peso molecular e açúcares, bem como a presença de ligações interflavonóides e anel heterocíclico (PIZZI, 1983).

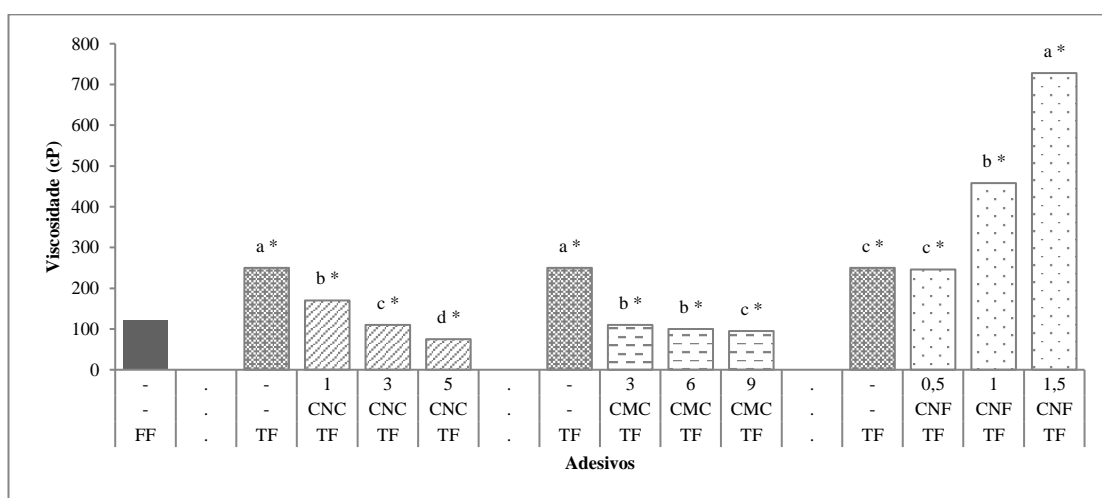


Figura 8. Valores médios de viscosidade (cP) dos adesivos FF – Fenol-formaldeído, TF – Tanino-formaldeído e TF formulados com adição de CNC, CMC e CNF.

Nas colunas agrupadas, médias com letras iguais não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Colunas com * as médias diferem significativamente da testemunha pelo teste Dunnett, a 5% de probabilidade.

De modo geral, a adição das nano e microceluloses alterou significativamente a viscosidade dos adesivos TF. Ao avaliar os percentuais mínimos de adição das celuloses, as adições de 1% de CNC e 3% de CMC ocasionaram reduções na viscosidade do adesivo de 32% e 56%, respectivamente, e a exceção ocorreu com adição de 0,5% de CNF ao TF, a qual não diferiu significativamente do adesivo TF puro. Para os percentuais máximos de adição, ocorreu redução de 70% e 62% e

aumento de 291% na viscosidade, com inclusão de 5% de CNC, 9% de CMC e 1,5% de CNF, respectivamente.

Normalmente, a adição destas nano e microceluloses ocasiona aumento na viscosidade dos adesivos (DAMÁSIO et al., 2017; FERREIRA, 2017; BOSCHETTI, 2017; CUI et al., 2015; LIU et al., 2014; ATTA-OBENG, 2011), devido as suas propriedades emulsificantes, em decorrência dos grupos hidroxilas que interagem em sua superfície e também ao tamanho nanométrico que resulta em elevada área superficial. No entanto, neste estudo não se observou essa tendência para a CNC e CMC, provavelmente devido à quantidade de água adicionada juntamente com os aditivos, a qual foi utilizada com o objetivo de favorecer a dispersão das partículas e também proporcionar formulações adesivas com viscosidades adequadas para aplicação por aspersão.

Observa-se na Figura 8, aumento da viscosidade dos adesivos TF produzidos com CNF. Segundo Cui et al. (2015), a elevada viscosidade observada nos adesivos com a presença das nanofibras pode ser resultado de uma forte rede de ligações de hidrogênio entre a CNF e de sua interação com as moléculas de taninos. Os autores justificaram pelo baixo índice de cristalinidade dos CNF, indicando percentual maior de regiões amorfas, as quais possibilitam facilmente ligações com grupos hidroxilas, o que ocasiona ao aumento da viscosidade da suspensão com água. No entanto, cabe salientar que os autores não observaram impacto significativo da adição de CNF no tempo de gelatinização, evidenciando que as reações de reticulação, ou seja, condensação, não foram significativamente afetadas. Neste estudo a proporção foi de 1,7% de CNF na suspensão, e isso refletiu nas características dos adesivos formulados com a adição deste nanomaterial.

Além das características superficiais das celuloses e seus índices de cristalinidade, o potencial zeta também pode afetar a viscosidade dos adesivos, pois maiores ou menores valores de carga superficial podem gerar a aglomeração ou repulsão entre as partículas em solução. Quando o potencial zeta é maior (em módulo), há maior estabilidade coloidal (BHATTACHARJEE, 2016), a repulsão entre as partículas é maior, e estas acabam ficando disponíveis para realizar ligações com os materiais disponíveis. No entanto, quando o potencial é baixo ou encontra-se dentro do intervalo -30 mV e +30 mV, o que pode ser atribuído à presença de lignina e hemiceluloses (SIQUEIRA et al., 2009), estas partículas tendem a permanecer

aglomeradas, sem realizar ligações com moléculas diferentes disponíveis e não aumentam a viscosidade do material.

Gindl-Altmatter e Veigel (2015) verificaram em seus estudos, com ureia-formaldeído, que o tempo de polimerização do adesivo não foi prolongado devido à presença de nanocelulose, porém, o aumento da viscosidade, causado pela adição de nanocelulose, pode ocasionar problemas na pulverização e impregnação dos mesmos na madeira. Sabendo que a viscosidade é um fator limitante na definição de uso e aplicação do adesivo, e também nas funções de movimentação e mobilidade dos adesivos na madeira, é importante verificar esta propriedade e realizar ajustes para que a adição de materiais para melhoria do adesivo não elevem a viscosidade demasiadamente, visto que pode limitar a aplicação do adesivo e o desempenho satisfatório do mesmo.

5.2.3 pH

Observou-se diferença significativa entre o pH do adesivo FF e os demais adesivos deste estudo (Figura 9).

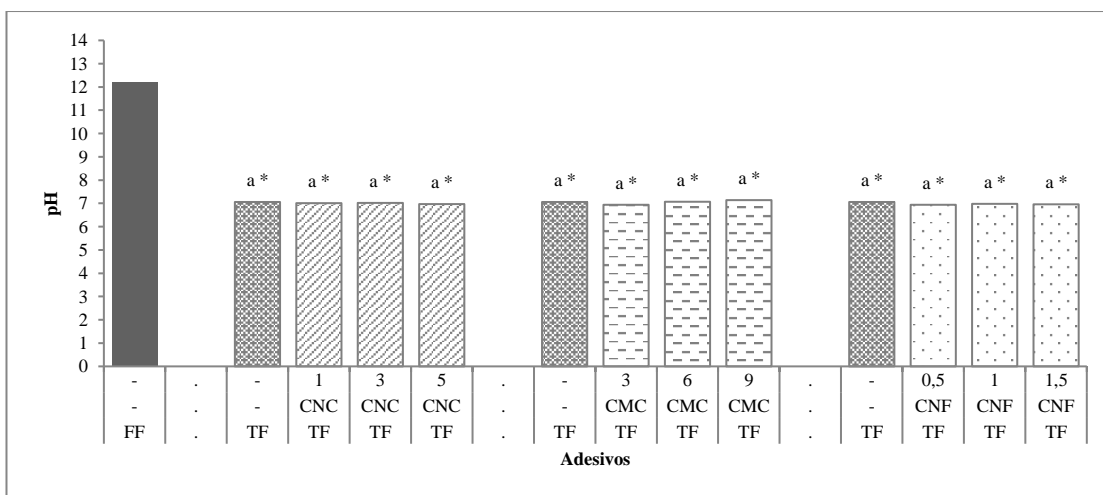


Figura 9. Valores médios de pH dos adesivos FF – Fenol-formaldeído, TF – Tanino-formaldeído e TF formulados com adição de CNC, CMC e CNF.

Nas colunas agrupadas, médias com letras iguais não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Colunas com * as médias diferem significativamente da testemunha pelo teste Dunnet, a 5% de probabilidade. “ns” – não significativo.

Verificou-se amplitude de aproximadamente 1,7% entre os valores médios de pH para os adesivos TF, evidenciando que o pH é uma característica pouco

influenciada pela adição de partículas derivadas de celulose. Como apontado também por Lengowski et al. (2019), a adição de nanocelulose aos adesivos, de modo geral, afeta as suas propriedades físico-químicas, com exceção do pH.

Ressalta-se que é importante que os aditivos não causem efeito sobre o pH, pois algumas alterações poderiam causar mudanças indesejáveis em outras propriedades dos adesivos. Por exemplo, Carneiro (2006) ao estudar adesivos tânicos verificou que a redução do pH das moléculas de taninos, por hidrólise ácida, ocasionou redução da viscosidade, porém, aumentou o tempo de gelatinização e o tempo de trabalho.

Além disso, Wang et al. (2016) e Wang et al. (2010) sugerem que é importante para a qualidade da colagem que o pH ideal do adesivo utilizado não exceda o intervalo de 2,5 a 11,0, pois além destes limites os adesivos podem causar a degradação das fibras da madeira em contato na área de adesão.

5.2.4 Tempo de gelatinização

O tempo de gelatinização expressa a velocidade de polimerização do adesivo em uma determinada temperatura. Para o adesivo TF, sem adição de nano e microcelulose, o tempo médio foi de 79 s, e para o adesivo FF foi igual a 70 s (Figura 10).

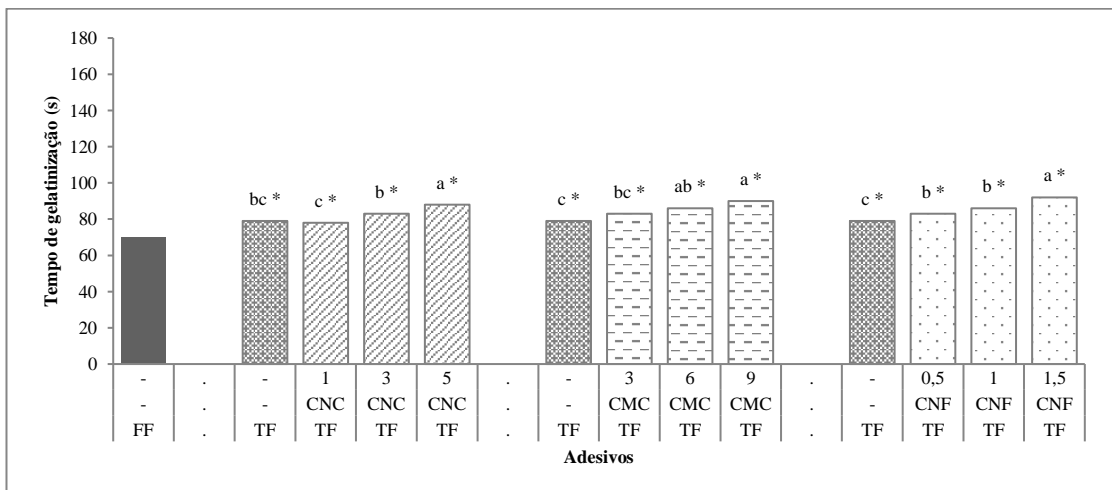


Figura 10. Valores médios de tempo de gelatinização dos adesivos FF – Fenol-formaldeído, TF – Tanino-formaldeído e TF formulados com adição de CNC, CMC e CNF.

Nas colunas agrupadas, médias com letras iguais não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Colunas com * as médias diferem significativamente da testemunha pelo teste Dunnett, a 5% de probabilidade.

Os valores médios observados de tempo de gelatinização de todos os adesivos TF diferiram significativamente do adesivo FF. O adesivo TF, por exemplo, resultou em um tempo 13% maior do que o tempo do adesivo FF. Segundo Pizzi (1983) e Fechtal e Riedl (1993), de modo geral, os adesivos tânicos necessitam de maior tempo de polimerização que o adesivo fenol-formaldeído, possivelmente pela baixa formação de pontes metilênicas, provocada por algum impedimento estérico entre moléculas e, ou, pela presença de compostos não-tânicos no extrato.

O tempo de gelatinização pode refletir variações de reatividade nas formulações adesivas (CARNEIRO, 2006). Ao avaliar os tempos de gelatinização, considerando a adição das nano e microceluloses ao adesivo TF, observou-se, para os três diferentes materiais adicionados, que houve efeito significativo dos mesmos e nos maiores percentuais utilizados neste estudo, foram obtidos acréscimos de 26%, 29% e 31% nos tempos de gelatinização, para CNC, CMC e CNF, respectivamente. De modo semelhante, Cui et al. (2015), também observaram aumento do tempo de gelatinização do adesivo tanino-formaldeído ao adicionar 1 e 3% de CNF.

Este efeito pode estar relacionado com a adição de água utilizada para dispersão dos aditivos à base de celulose, que, de modo geral, resultou em redução do teor de sólidos e da viscosidade, e aumento no tempo de gelatinização. Esses resultados corroboram com os observados por Park et al. (1999) e Kwon et al. (2015) que citam que baixo teor de sólidos nos adesivos pode retardar a cura dos mesmos e também refletir em tempos de gelatinização mais longos.

5.2.5 Tempo de trabalho

A fim de determinar o efeito da adição das celulosas sobre o tempo para manuseio e aplicação dos adesivos tanino-formaldeído após a inclusão de formaldeído, determinaram-se os tempos de trabalho dos adesivos (Figura 11). O adesivo FF não foi avaliado, pois o mesmo é monocomponente, e seu tempo de trabalho é igual a sua validade.

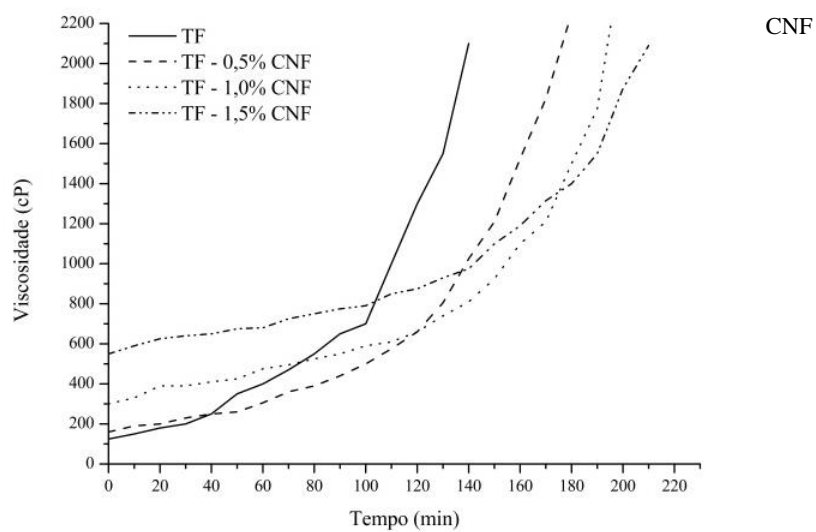
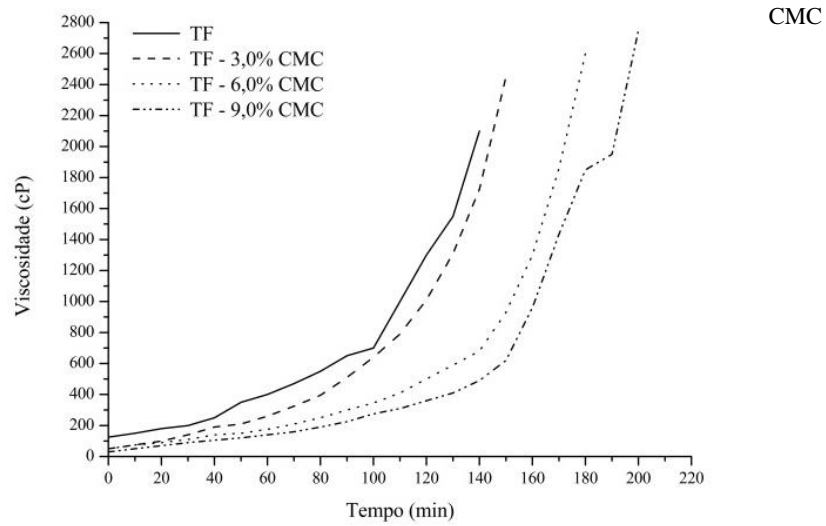
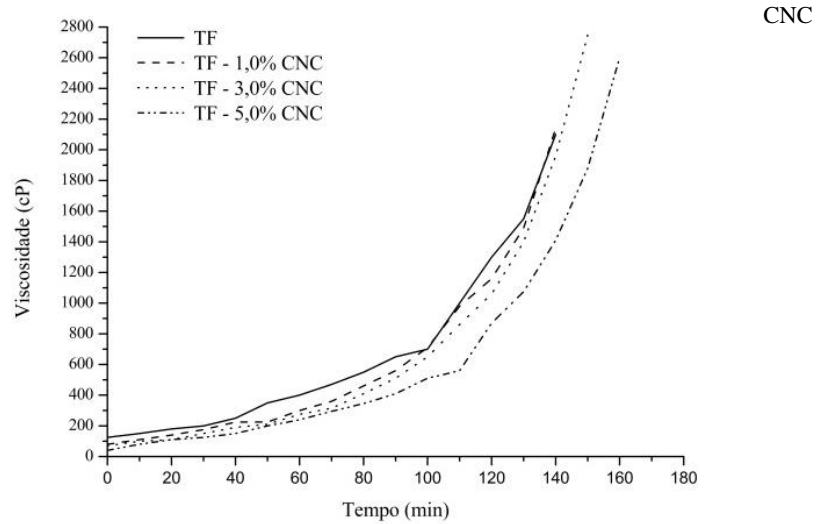


Figura 11. Evolução da viscosidade ao longo do tempo de trabalho dos adesivos TF – Tanino-formaldeído e TF formulados com adição de CNC, CMC e CNF.

Observou-se que quanto maior o percentual de nano e microcelulose adicionada, maiores foram os tempos de trabalho, independente do tipo de aditivo celulósico. O adesivo TF sem adições ultrapassou a viscosidade de 2000 cP aos 140 minutos, enquanto os adesivos que continham celulose gastaram, em média, 14%, 43% e 50% mais tempo quando se adicionou 5% de CNC, 9% de CMC e 1,5% de CNF, respectivamente.

A hipótese para o aumento dos tempos de trabalho é o retardo nas reações de condensação devido a adição de água nas formulações dos adesivos com a inclusão das celuloses. Uma exceção ocorreu com a adição de CNF (Figura 11), pois mesmo com o aumento da viscosidade inicial com a inclusão de maiores percentuais de celulose nanofibrilada, ainda assim, o tempo de trabalho foi superior, provavelmente devido ao teor de sólidos e tempo de gelatinização influenciados pela proporção de água e índice de cristalinidade do material.

Segundo Ferreira (2017), o tempo de trabalho se refere à viabilidade de se trabalhar com o adesivo até o aumento excessivo da viscosidade. Neste estudo, todos os adesivos gastaram mais duas horas para atingir a viscosidade de 2000 cP. Vale ressaltar que o tempo de trabalho se refere ao tempo de vida útil do adesivo, após a sua preparação e, de modo geral, o tempo de trabalho dos adesivos não deve ser longo, pois isso poderia demandar um maior tempo de prensagem (BIANCHE et al., 2017). Em contrapartida, a obtenção de um tempo de trabalho curto acarreta em problemas de aplicação e de polimerização rápida do adesivo, provocando queda na resistência da linha de cola (CARNEIRO, 2006), pois podem ser prejudicadas as funções de movimento e mobilidade pela pré-cura.

5.2.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (ATR-FTIR)

A análise ATR-FTIR foi empregada para obter as estruturas químicas dos adesivos. Os espectros no infravermelho e as marcações das principais bandas dos adesivos fenol-formaldeído, tanino-formaldeído e tanino-formaldeído com adições de celulose, estão apresentados na Figura 12. Na Tabela 3 são descritas as principais bandas observadas nos espectros de cada adesivo, bem como o embasamento utilizado para reconhecimento.

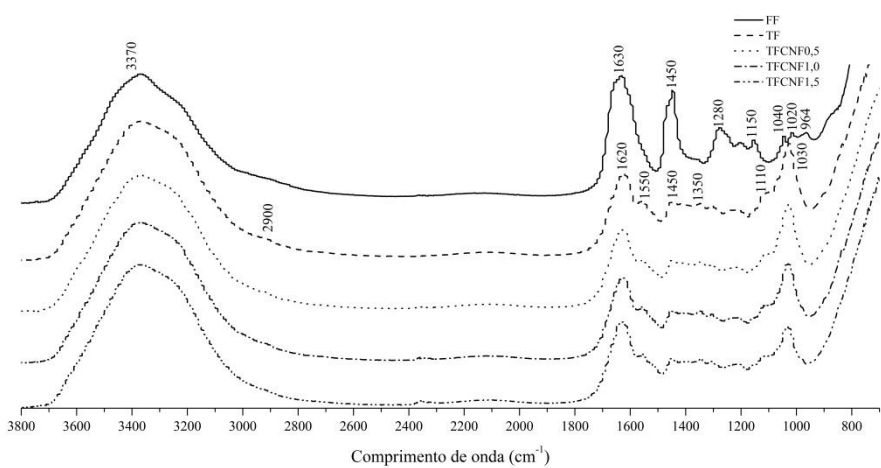
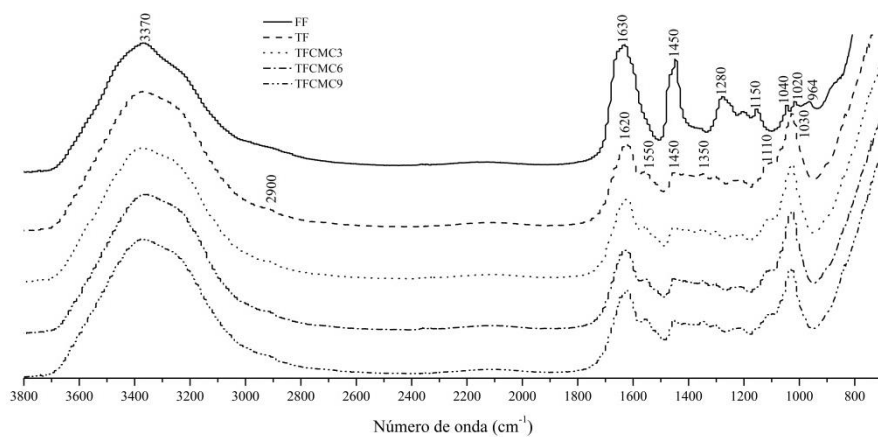
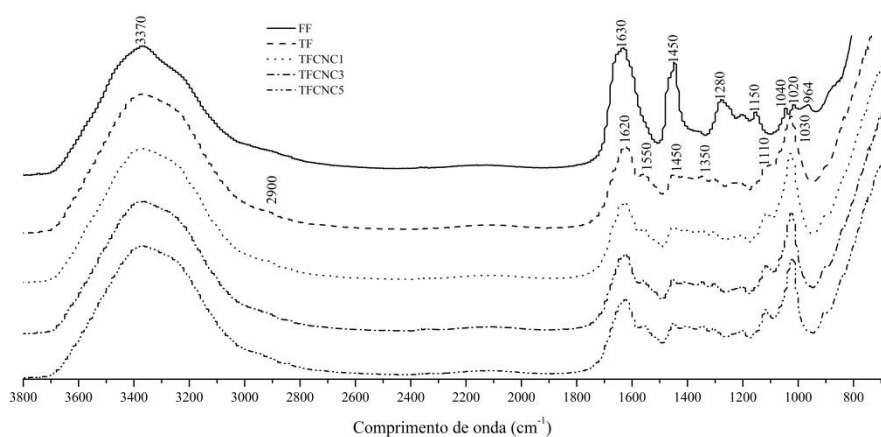


Figura 12. Espectros ATR-FTIR dos adesivos FF - Fenol-formaldeído, TF - Tanino-formaldeído e TF formulados com adição de CNC, CMC e CNF.

Tabela 3. Atribuição das bandas ATR-FTIR das amostras de FF - Fenol-formaldeído, TF - Tanino-formaldeído e TF formulados com adição de CNC, CMC e CNF

| Número de onda (cm ⁻¹) | Atribuições correspondentes | Referências | Fenol-formaldeído | Tanino-formaldeído |
|------------------------------------|--|---|-------------------|--------------------|
| 3370 | Banda larga de vibração axial de ligações O-H | ROMANZINI et al., 2012; LU et al., 2014; LIU et al., 2014; BARBOSA, 2007; KIZILKAN e OZKARAMAN, 2013; KIM e KIM, 2003 | x | x |
| 2900 | Vibrações típicas de estiramento simétrico de hidrocarbonetos alifáticos, CH e CH ₂ | RICCI et al., 2015; KIM e KIM, 2003; SAAD et al., 2014; KIZILKAN e OZKARAMAN, 2013 | | x |
| 1630 e 1620 | Vibrações de dupla ligação dos núcleos benzeno, C=C | KIZILKAN e OZKARAMAN, 2013; POLJANSEK et al., 2006; GRASEL et al., 2016; TONDI e PETUTSCHNIGG, 2015; KIM e KIM, 2003; SAAD et al., 2014; | x | x |
| 1550 | Vibrações aromáticas, alongamento C=C-C | TONDI e PETUTSCHNIGG, 2015; SAAD et al., 2014; GRASEL et al., 2016 | | x |
| 1450 | Vibração das ligações C=C de anel aromático, pontes metileno -CH ₂ | BARBOSA, 2007; KIZILKAN e OZKARAMAN, 2013; PELIN et al., 2016; | x | x |

| | | | |
|-----------------------|---|--|---|
| | | POLJANSEK et al., 2006; GRASEL et al., 2016; MISSIO et al., 2018; SAAD et al., 2014 | |
| 1350 e 1300 | Ligações C-O; Ligações C-H; Ligações éter ; Alongamento simétrico para metileno | GRASEL et al., 2016; MISSIO et al., 2018; RICCI et al., 2015 | x |
| 1280 | Deformação estiramento assimétrico C-O no plano, característica de compostos fenólicos | POLJANSEK et al., 2006; BARBOSA, 2007 | x |
| 1150 | Deformação estiramento assimétrico C-H no plano, característica de compostos fenólicos; Vibrações éter metileno -C-O-C- | POLJANSEK et al., 2006; BARBOSA, 2007; KIZILCAN e OZKARAMAN, 2013; | x |
| 1110 e 1030 | Ligações C-O e C-C alifáticas, e C aromáticas; Alongamento dos carboidratos em C-O e C-O-C | SEPPERER et al., 2019; MISSIO et al., 2018; TONDI e PETUTSCHNIGG, 2015; SAAD et al., 2014 | x |
| 1040, 1020, 964 | Vibrações ligações O- H; Vibrações de ligações C-H fora do plano | POLJANSEK et al., 2006; | x |

Observou-se nos espectros de todos os adesivos uma primeira banda larga de absorção em 3370 cm^{-1} , atribuída à vibração axial da ligação dos grupos O-H presentes nos adesivos FF e TF e também nos aditivos celulósicos (CNC, CMC e CNF). Os

adesivos TF e os TF aditivados com CNC, CMC e CNF tiveram intensidade nesta banda ligeiramente maior do que o adesivo FF. Segundo Kim e Kim (2003), este pico largo é característico dos alongamentos de OH do núcleo benzeno e do grupo metilol presente nos extratos tânicos. Estes grupos também ocorrem no adesivo FF, e para as celulosas são derivados das ligações O-H. Ainda, para os adesivos tânicos, esta primeira banda pode ser afetada pelo processo de extração dos polifenóis (taninos). Ajuong e Breese (1998) relataram um valor de 3350 cm^{-1} quando foi utilizado tolueno, 3328 cm^{-1} com etanol e etanol:tolueno 2:1 (v:v), e 3370 cm^{-1} para extração com água.

A banda de 2900 cm^{-1} é relacionada ao estiramento de hidrocarbonetos alifáticos, e segundo Ricci et al. (2015), podem exibir picos na região espectral entre 3000 e 2850 cm^{-1} . Segundo Kim e Kim (2003), esse pico ocorre devido aos estiramentos de CH do núcleo de benzeno, as pontes de metileno (CH_2) e éter dimetileno (CH_2OCH_2) do adesivo à base de tanino e a unidade de metileno (CH_2) do endurecedor (formaldeído). Ainda, para a polimerização completa, as ligações éter metileno são rearranjadas para formar ligações de metileno. Dentro desta banda há uma separação, onde o pico encontra-se entre 2970 e 2929 cm^{-1} para grupos metil e entre 2920 e 2780 cm^{-1} , para substituintes metileno (RICCI et al., 2015), que é o caso deste estudo. As cadeias de celulose também apresentam sinais nesta região do espectro, devido ao estiramento simétrico das ligações C-H (REDDY e RHIM, 2014).

Observa-se que as principais mudanças ocorridas nos espectros e a maioria dos picos foram os presentes na região de comprimento de onda abaixo de 1630 cm^{-1} , e, de acordo com Ricci et al. (2015), no intervalo entre 1800 e 400 cm^{-1} estão presentes as bandas com identificação mais complexa e a impressão digital dos compostos deste estudo analisados com esta técnica.

As bandas 1630 e 1620 foram observadas nos adesivos FF e TF (com e sem aditivos), respectivamente, e são típicas para compostos que possuem ligações aromáticas como o fenol. Além da vibração em 1620 cm^{-1} , também se observou alongamentos de dupla ligação aromática (C=C-C) em 1550 cm^{-1} , o que pode, segundo Grasel et al. (2016), diferenciar os extratos tânicos condensados dos hidrolisáveis.

A banda de 1450 cm^{-1} está presente em todos os espectros dos adesivos, porém, com diferentes intensidades. Esta região do espectro, para os compostos deste estudo, pode representar pontes metilênicas ($-\text{CH}_2$) presentes no adesivo FF (KIZILCAN e OZKARAMAN, 2013; PELIN et al., 2016) e TF (TONDI e PETUTSCHNIGG, 2015; MISSIO et al., 2018) e também pode ser relacionada às vibrações de alongamento do

anel aromático (fenólicas) do FF (POLJANSEK et al., 2006) e TF (SAAD et al., 2014; GRASEL et al., 2016; MISSIO et al., 2018). As ligações C-H presentes nessa região do espectro podem estar relacionadas a reação do formaldeído com o fenol. Poljansek et al. (2006) verificaram no espectro do formaldeído um sinal em 1428 cm^{-1} correspondente as ligações C-H desta molécula, e ao entrar em contato com o fenol mudou para 1447 cm^{-1} devido a adição de formaldeído no anel aromático. Wang et al. (2017), ao avaliarem espectros de celulose, verificaram que sinais presentes nesta região são provenientes da vibração da banda cristalina da celulose, no entanto, para o presente estudo, não foram observadas diferenças entre os espectros nesta região que possam ser relacionadas a presença de nano e microcelulose devido aos diferentes percentuais de adição.

As bandas 1350 e 1300 cm^{-1} dos espectros de TF (com e sem aditivos) são referentes a diversas ligações químicas, tais como a vibração de ligações C-O, que pode estar relacionada ao pirano, típico de anéis C flavonóides e é um sinal com baixa intensidade quando comparado ao sinal dos taninos hidrolisáveis devido a ausência de ligações éster nos taninos condensados (GRASEL et al., 2016).

Além de ligações C-O, as ligações C-H e éter, que, de acordo com Missio et al. (2018), podem ser observadas entre $1440 - 1400\text{ cm}^{-1}$ e $1390 - 1290\text{ cm}^{-1}$, a primeira pode estar relacionada a presença das partículas de celulose e a segunda apresenta sinal fraco devido ser derivada da presença de poucas ligações éter.

A banda 1280 cm^{-1} do espectro do adesivo FF corresponde às deformações no estiramento assimétrico de C-O (POLJANSEK et al., 2006). Ainda sobre a banda de 1350 cm^{-1} , Saad et al. (2014), verificaram que a banda em 1370 cm^{-1} era relativa a vibração de estiramento fenólico da deformação -OH e alifática de -CH em grupos metila.

Shankar e Rhim (2016) observaram picos entre 1270 e 1100 cm^{-1} e concluíram que estes eram referentes ao estiramento do C-O-C das ligações glicosídicas da celulose, porém, neste estudo não houve mudança nos espectros, na região citada, após a adição de celulose.

Os sinais presentes em 1110 e 1030 cm^{-1} são derivados de vibrações de mais de uma forma de ligação química, e segundo Tondi e Petutschnigg (2015), de modo genérico, bandas entre 1350 e 1100 cm^{-1} representam vibrações de C-O. Os mesmos autores observaram para os taninos condensados que as bandas entre 1300 e 1200 cm^{-1} expressam vibrações do anel B, bandas entre 1200 e 1100 cm^{-1} para o anel A, e

vibrações entre 1160 e 1100 cm^{-1} são decorrentes de ligações tipo resorcinol do anel A. Saad et al. (2014) também citam que bandas de absorção entre 1225 e 1030 cm^{-1} podem ser derivados de vibrações de estiramento de C-O de holocelulose.

Nas faixas que abrangem bandas entre 1100 e 600 cm^{-1} são observadas vibrações moleculares complexas, com a presença de uma banda larga, para os adesivos TF, e que possui sobreposições de absorção de estiramentos (TONDI e PETUTSCHNIGG, 2015). Peña et al. (2006) relataram que os sinais presentes em 1030 cm^{-1} são típicos de vibrações de deformações em plano dos átomos de H do anel aromático dos adesivos à base de taninos.

Além disso, nos adesivos TF com CNF, observou-se uma redução da intensidade de absorbância na banda de 1030 cm^{-1} . Isso pode ter ocorrido pelo maior conteúdo de moléculas de água no adesivo, juntamente com a CNF, que também possui maior quantidade de ligações OH devido ao baixo índice de cristalinidade, confirmado pela banda em 3370 cm^{-1} , onde nos adesivos TF com maior percentual de CNF, obteve-se maior intensidade de absorbância.

De modo geral, a inclusão dos aditivos à base de celulose resultou em mudanças de baixo impacto sobre os espectros gerados, tanto na intensidade de absorbância quanto nas bandas, possivelmente devido aos baixos teores de adição.

Missio et al. (2018) ao estudarem a formação de filmes de nanocelulose com adição de taninos, constataram que a camada de água na superfície da celulose dificultou a possível ligação de H entre a celulose e os taninos e que não houve incorporação efetiva dos taninos na matriz de celulose, quando realizou-se apenas o processo de mistura e agitação simples. Douglass et al. (2016) verificaram que após a obtenção das nanofibras suas superfícies formaram imediatamente ligações de hidrogênio com a água. Missio et al. (2018) esperavam que houvessem várias interações entre a superfície da celulose e as moléculas fenólicas dos taninos, podendo essas ser diferentes nos níveis molecular ou macromolecular, pois segundo Ejima et al. (2013) os fenóis dos taninos tem capacidade de ligação com H, permitindo que ele interaja com praticamente qualquer substrato hidrofílico.

Missio et al. (2018) mencionaram que se esperava que o potencial zeta favorecesse as ligações entre os taninos e a celulose devido às estruturas superficiais predominantes positivas e negativas. Estes também citaram que embora várias interações físicas possam ocorrer, de modo geral, não são esperadas ligações covalentes entre os taninos e a celulose, e após realizar a incorporação de taninos na

rede de celulose, verificaram apenas poucas ou nenhuma ligação covalente entre eles, e observaram apenas a presença de poucas ligações éter no filme. No entanto, os autores afirmam que várias interações secundárias poderiam ter ocorrido entre os taninos e a celulose, tais como, forças de Van der Waals, dipolo-dipolo de curto alcance ou até múltiplas ligações H são possíveis interações na interface taninos-celulose, porém, não foram rastreadas.

Cabe mencionar que outros estudos também sugeriram que pode não ocorrer interação química entre os aditivos à base de celulose e os adesivos para madeira. Ferreira (2017) citada por Lengowski et al. (2019) verificou que ao adicionar CNC na síntese de adesivos UF não houve interações físicas entre a CNC e os demais compostos presentes no adesivo, embora tenham ocorrido mudanças nas propriedades dos adesivos. Liu et al. (2014) também não observaram reações químicas entre CNC e o adesivo lignina-fenol-formaldeído.

5.3 Propriedades físicas dos painéis OSB

5.3.1 Densidade aparente e umidade de equilíbrio higroscópico dos painéis

Observou-se com a análise de variância que a densidade aparente dos painéis não foi afetada significativamente pela adição de nano e microcelulose aos adesivos, assim como também não houve diferença significativa na densidade entre os painéis produzidos com FF e TF. O valor médio de densidade aparente dos painéis foi de 609 kg/m³, o que corresponde à razão de compactação média igual a 1,52, e foi compatível com a densidade aparente nominal planejada. É importante que não sejam observadas diferenças de densidade entre os painéis, porque a densidade da amostra é uma característica que classifica e garante uma avaliação correta dos tratamentos, pois a maioria das propriedades físicas e mecânicas é afetada por ela (MESQUITA et al., 2018).

Ainda, empregando-se a análise de variância observou-se que houve efeito dos aditivos celulósicos sobre a umidade de equilíbrio higroscópico (UEH) (Figura 13) dos painéis. Os valores médios de UEH dos painéis produzidos com os adesivos FF e TF puro não diferiram significativamente entre si. Ao comparar os adesivos TF puro aos formulados com adição de nano e microcelulose, observou-se, de modo geral, que a inclusão dos aditivos reduziu significativamente a UEH dos painéis.

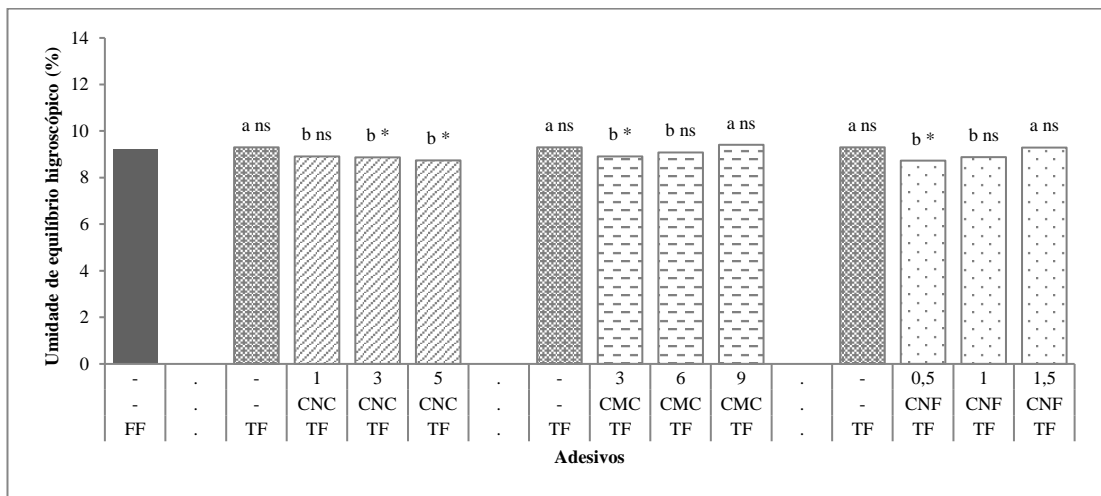


Figura 13. Umidade de equilíbrio higroscópico dos painéis OSB produzidos com adesivos FF - Fenol-formaldeído, TF - Tanino-formaldeído e TF formulados com adição de CNC, CMC e CNF.

Nas colunas agrupadas, médias com letras iguais não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Colunas com * as médias diferem significativamente da testemunha pelo teste Dunnet, a 5% de probabilidade. “ns” – não significativo.

A adição de CNC, independente do percentual, ocasionou redução significativa dos valores médios observados ao comparar o adesivo TF e TF com as adições. No percentual de 5% de adição, onde se verificou o menor valor de UEH, as médias diminuíram 6% e 4,9% quando comparadas a UEH dos adesivos TF e FF, respectivamente.

As adições de CMC e CNF aos adesivos TF resultaram em comportamento diferente da CNC na UEH dos painéis. Verificou-se que os menores teores de adição, 3% de CMC e 0,5% de CNF, foram os que resultaram em reduções de 4,2 e 6,1% nos valores médios da UEH, respectivamente, e as adições maiores, 9% de CMC e 1,5% de CNF, foram iguais ao TF sem adição e FF.

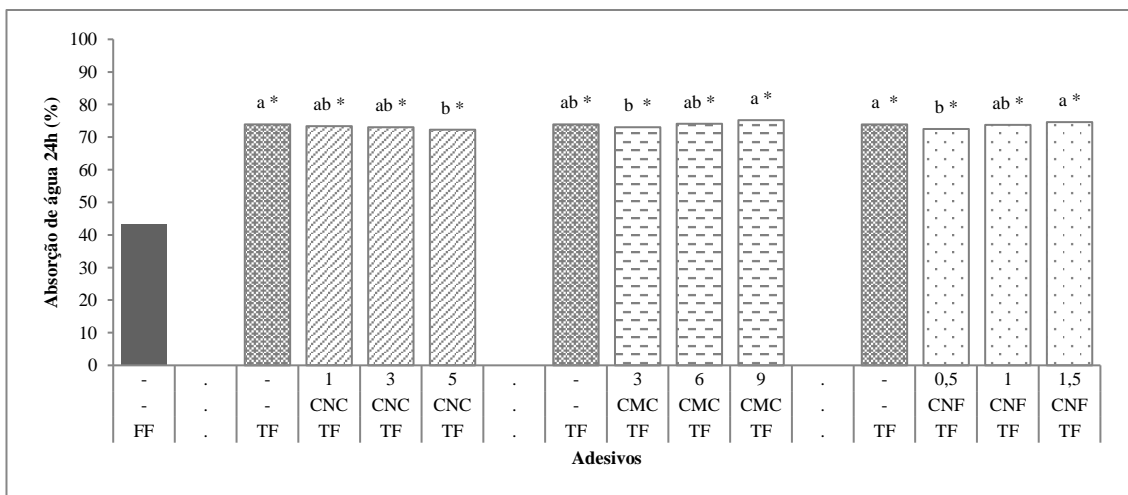
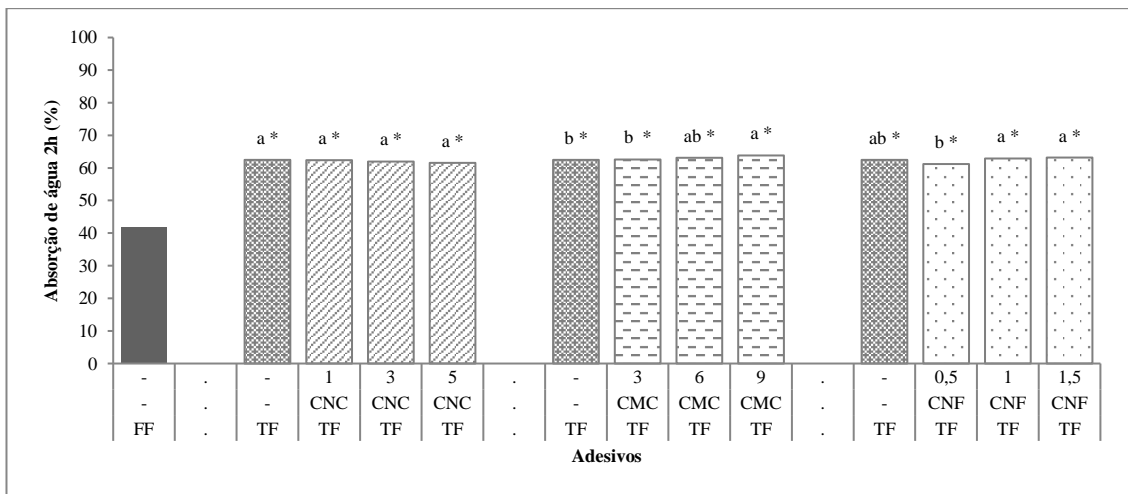
Estes resultados podem estar relacionados às características específicas de cada material. A CNC, por exemplo, possui potencial zeta alto, que resulta em menor tendência a aglomeração dos nanocristais formando boa distribuição da CNC na mistura adesiva e também predomínio de regiões cristalinas, o que pode resultar em menor interação com as moléculas de água do ambiente.

Diferentemente, na CMC foi observado o menor potencial zeta entre os aditivos de celulose, e na CNF verificou-se o menor índice de cristalinidade (36,47%), havendo, portanto, neste material o predomínio de regiões amorfas. Além disso, a

quantidade de água adicionada juntamente com as celuloses, comprovada por meio do teor de sólidos dos adesivos e da técnica ATR-FTIR com os espectros, também pode ter impedido a obtenção de melhores resultados com a CNF.

5.3.2 Absorção de água e Inchamento em espessura dos painéis

Após a imersão em água por duas e 24 horas, a absorção de água e o inchamento em espessura (Figura 14) dos painéis fabricados com o adesivo fenol-formaldeído foram significativamente menores que os produzidos com TF. Segundo Carneiro (2006) este fato se deve a presença dos grupos hidroxila da molécula tânica, que a torna hidrofílica e, conseqüentemente, faz com que o adesivo tânico não resista à umidade, por isso a necessidade de modificações do adesivo TF para aumentar a resistência destes à umidade.



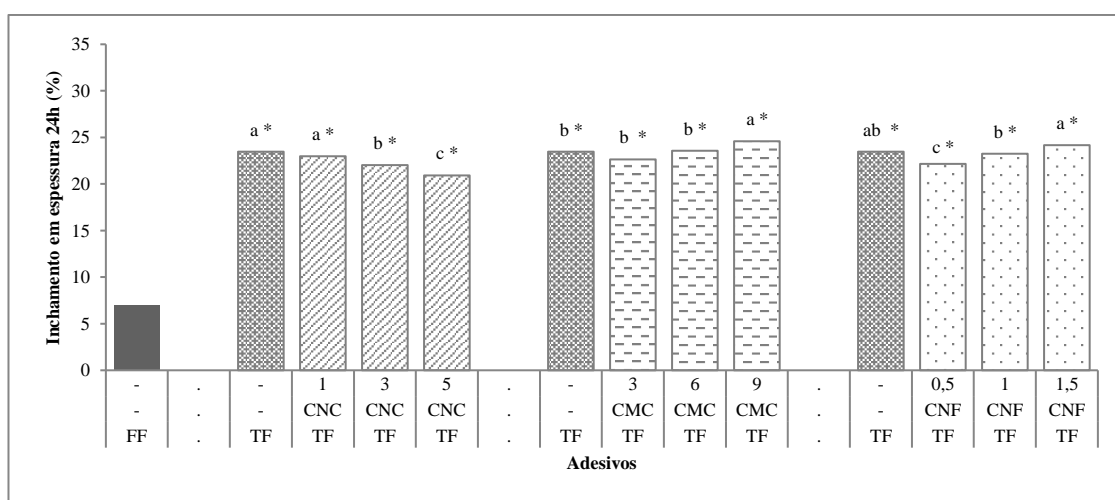
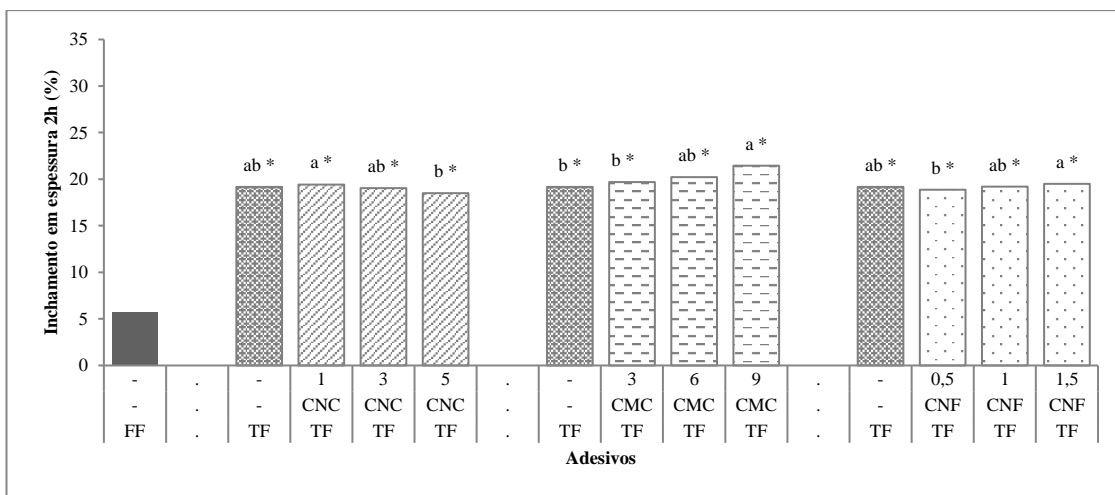


Figura 14. Absorção em água (2 e 24 horas) e inchamento em espessura (2 e 24 horas) dos painéis OSB produzidos com adesivos FF - Fenol-formaldeído, TF - Tanino-formaldeído e TF formulados com adição de CNC, CMC e CNF. Nas colunas agrupadas, médias com letras iguais não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Colunas com * as médias diferem significativamente da testemunha pelo teste Dunnet, a 5% de probabilidade. “ns” – não significativo.

Não houve efeito significativo da adição da celulose nanocristalina na absorção de água, após duas horas de imersão, em relação aos painéis produzidos apenas com adesivo tanino-formaldeído. No entanto, após 24 horas de imersão, a adição de 5% de CNC ao adesivo ocasionou redução significativa da absorção de água dos painéis e, quando comparados aos produzidos apenas com TF, observou-se um decréscimo de 2,2% na absorção.

Para o inchamento em espessura observou-se tendência semelhante à absorção de água, onde após a imersão por duas horas não houve diferença significativa entre os valores médios de inchamento em espessura dos painéis produzidos com TF puro e os produzidos com adição de 5% de CNC. Após 24 horas de imersão, os painéis

produzidos com maior teor de CNC incharam significativamente menos. Por exemplo, a adição de 5% de CNC ocasionou nos painéis um inchamento em espessura após 24 horas 10,9% menor do que o verificado nos painéis com TF sem adição de CNC.

Outros estudos também verificaram aumento da resistência à umidade com a adição de CNC aos adesivos. Damásio et al. (2017) obtiveram os melhores resultados com UF à úmido com 2% de adição de CNC, no entanto, Mesquita et al. (2018), testaram de 0 a 3% de adição, e não verificaram redução da higroscopicidade dos painéis com adição de CNC.

Para explicar os resultados satisfatórios com CNC, é fisicamente improvável que os cristais de celulose fiquem mais espessos mediante o aumento da umidade, pois, devido às propriedades intrínsecas desse tipo de material, a penetração e a difusão das moléculas de água são dificultadas nos nanocristais de celulose conforme demonstrado por Lahiji et al. (2010). Assim, é possível que em maiores percentuais de nanocristais, a maior disponibilidade das ligações de hidrogênio entre as extremidades -OH dos CNC promovam aumento das ligações efetivas de hidrogênio durante a polimerização, favorecendo menor inchamento dos painéis.

A absorção de água e inchamento em espessura, após duas e 24 horas de imersão em água, dos painéis produzidos com TF e inclusão de CMC, de modo geral, foram significativamente maiores quando se utilizou o maior percentual de adição. No entanto, os dois menores percentuais de adição, 3 e 6% de CMC, não afetaram significativamente a absorção e o inchamento quando comparados aos valores obtidos para os painéis produzidos apenas com TF. Atta-Obeng et al. (2012) realizaram a inclusão de CMC (0 e 10%) e observaram efeito negativo da adição, após 2 e 24 horas de imersão. Segundo os autores, a inclusão de CMC ao adesivo disponibiliza mais grupos hidroxila o que contribui para o inchamento em espessura. Também se deve considerar a baixa razão de aspecto deste material e o potencial zeta próximo ao limite de -30 mV.

Os valores médios de absorção de água e de inchamento em espessura dos painéis produzidos com adesivo TF e adição de 1,5% de CNF, após imersão em água por duas e 24 horas, não diferiram significativamente dos produzidos apenas com TF. Houve efeito significativo, principalmente, nos painéis produzidos com adição de 0,5% de CNF, onde se constatou decréscimo de 5,6% no inchamento em espessura dos painéis, após 24 horas de imersão em água. Veigel et al. (2012), também observaram melhores resultados após 24 horas de imersão em água do que em duas horas, sendo

que a adição de 1% de CNF proporcionou menor inchamento em espessura em relação a adição de 3%. Cui et al. (2015) produziram painéis com adesivo tânico e adição de CNF e constataram que após duas horas de imersão em água os produzidos com CNF incharam mais que os sem a adição. Também verificaram que, após a imersão dos painéis em água por 24 horas, a adição de 2% de CNF não afetou o inchamento em espessura. O aumento do inchamento em espessura com maiores percentuais de CNF pode ser explicado pela presença de um grande número de grupos hidroxilas na superfície da CNF, aumentando a cinética do inchamento do material (CUI et al., 2015) e também devido ao baixo índice de cristalinidade, que favorece as ligações com as regiões amorfas, que, neste caso, são maioria no material. No entanto, menores percentuais de adição parecem favorecer estas propriedades físicas dos painéis.

As normas utilizadas para avaliação e classificação de painéis OSB indicam absorção máxima de 10% e 15%, após duas e 24 horas de imersão, respectivamente (DIN 68m761, SANTANA e PASTORE, 1981). Verificou-se que nenhum dos painéis avaliados neste estudo resultou em médias abaixo das recomendações quanto à absorção de água.

No entanto, para o inchamento em espessura, os painéis produzidos com FF incharam, após duas horas, abaixo do valor máximo estabelecido (Norma DIN 68m761, SANTANA e PASTORE, 1981) que é de 6%. Para o inchamento em espessura, após 24 horas de imersão, todos os painéis obtiveram valores médios abaixo do indicado pela norma (EN 300, 2006), ou seja, inferior à 25%.

5.4 Propriedades mecânicas dos painéis OSB

5.4.1 Módulo de ruptura e Módulo de elasticidade

Os valores médios do módulo de ruptura (MOR) bem como do módulo de elasticidade (MOE) (Figura 15) da maioria dos painéis produzidos com TF sem e com adições de nano e microcelulose foram significativamente menores em relação aos obtidos para os painéis produzidos com FF. No entanto, os painéis produzidos com TF e adição de 3 e 5% de CNC resultaram em MOR significativamente igual aos painéis com FF, e os que receberam adesivo TF com 1 e 3% de CNC apresentaram MOE também significativamente igual aos painéis com FF.

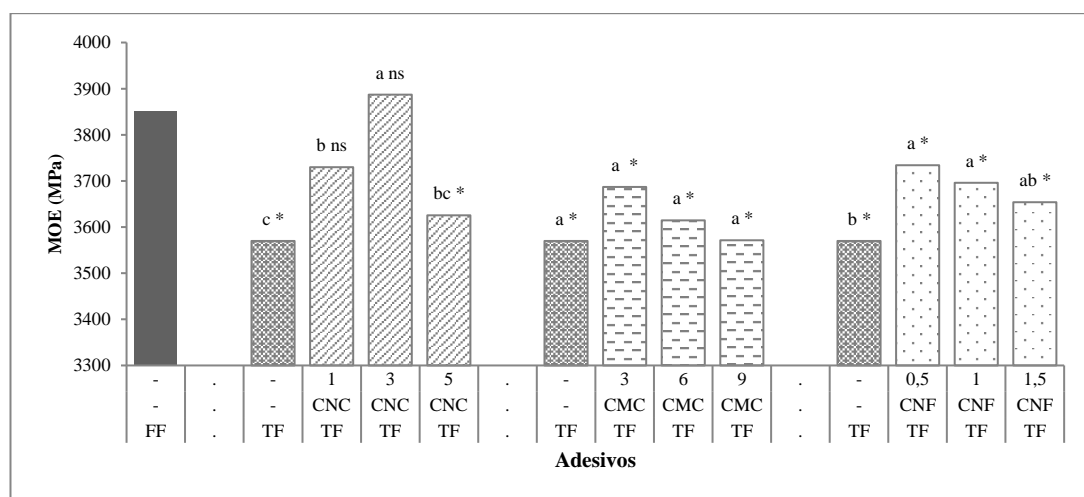
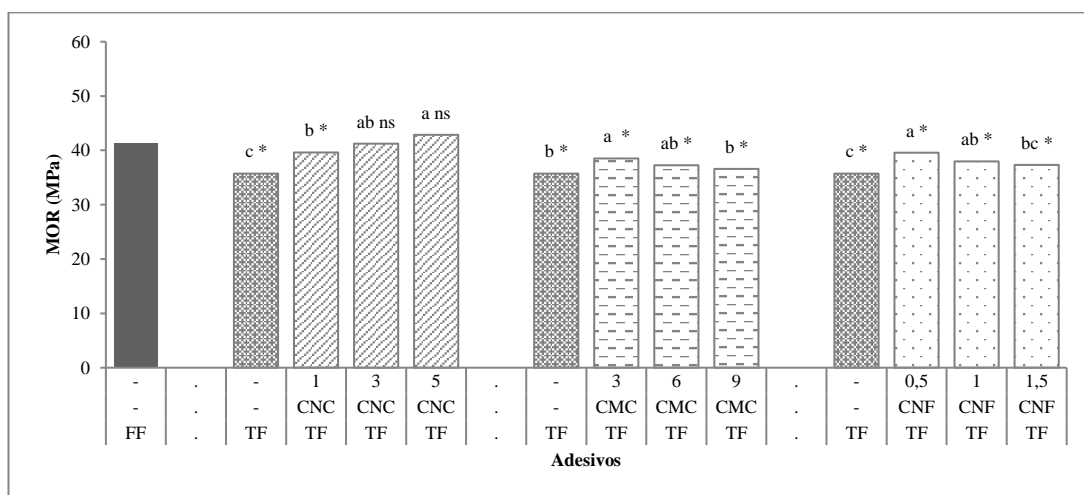


Figura 15. Módulo de ruptura e Módulo de elasticidade dos painéis OSB produzidos com adesivos FF - Fenol-formaldeído, TF - Tanino-formaldeído e TF formulados com adição de CNC, CMC e CNF.

Nas colunas agrupadas, médias com letras iguais não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Colunas com * as médias diferem significativamente da testemunha pelo teste Dunnet, a 5% de probabilidade. “ns” – não significativo.

O MOR dos painéis produzidos com adesivo TF e adição de CNC diferiram significativamente dos produzidos apenas com adesivo TF, sendo os melhores resultados observados com adição de 3 e 5% de celulose nanocristalina. Para o MOE dos painéis, quando se adicionou 3% de CNC ao TF, houve um incremento de 8,9% nesta propriedade em relação aos painéis produzidos apenas com TF. Em adesivos de outra natureza, Kaboorani et al. (2012) produziram juntas coladas e adicionaram 1, 2 e 3% de CNC ao adesivo PVA e observaram aumento no MOE, principalmente quando se adicionou 3% de CNC. Segundo os autores, as CNC proporcionam uma matriz com

melhores propriedades mecânicas, capazes de suportar maiores cargas mecânicas. No entanto, Mesquita et al. (2019) estudaram a produção de aglomerados com adição de CNC e não verificaram aumento significativo nos valores médios do MOR e MOE com a adição de celulose nanocristalina.

A CNC, de modo geral, é um material com propriedades mecânicas superiores à maioria dos materiais disponíveis na natureza (BAGHERI et al., 2017; XIONG et al., 2012), logo, é possível que ocasione aumento de MOE e MOR. No entanto, um fator limitante pode afetar negativamente o desempenho destes materiais quando adicionados aos adesivos, são as modificações significativas na viscosidade e no teor de sólidos, as quais acabam impactando todo o processo de colagem, desde espalhamento, penetração e polimerização.

Houve efeito significativo no MOR dos painéis produzidos com adição de CMC, principalmente no menor percentual de adição (3%), o qual diferiu daqueles produzidos apenas com TF, com incremento de 7,8% na média. No entanto, para o MOE, não foram observadas diferenças significativas entre os valores médios dos painéis produzidos com TF com e sem CMC. Estes resultados podem estar relacionados às características dos microcristais, pois a CMC possui baixa razão de aspecto, e potencial zeta próximo a -30 mV. Além disso, pode ser devido às propriedades dos adesivos, que foram afetadas pela adição da CMC, por exemplo, o teor de sólidos, e também os maiores teores de adição dos microcristais podem ter ocasionado menor interação entre adesivo e flocos de madeira. A área da superfície do aditivo celulósico também pode estar relacionada a esse efeito, pois é possível que ocorra a tendência de a CMC reagir preferencialmente com o TF devido à maior área superficial, diminuindo os locais de ligação das partículas de madeira (MESQUITA et al., 2019).

Atta-Obeng et al. (2012) estudaram o efeito da adição de 10% de CMC em adesivos FF para a produção de painéis de partículas e observaram redução do MOR e MOE. Os autores explicam que as propriedades mecânicas diminuíram devido ao alto percentual de CMC adicionado, o que acarretou aumento da viscosidade, e conseqüentemente menor interação entre as partículas de madeira e o adesivo, e maior entre adesivo e CMC, o que poderia aglomerar e prejudicar a dispersão e afetar as propriedades dos painéis.

A inclusão de CNF ao adesivo TF, entre os três percentuais de adição, não afetou significativamente o módulo de elasticidade, porém, ocasionou diferenças

significativas no módulo de ruptura. De modo geral, a adição de 0,5% de CNF resultou, numericamente, nos maiores valores médios de MOR e MOE e, em relação ao adesivo TF sem adição, observaram-se incrementos de 10,8 e 4,6%, no MOR e MOE, respectivamente, do qual diferiram significativamente. Estes resultados podem ser explicados pelas propriedades da CNF e dos adesivos, pois a CNF é um material predominantemente amorfo e as nanofibrilas estavam em suspensão com água, logo, maiores percentuais de adição incluíram grande quantidade de água aos adesivos, como observado nos espectros do ATR-FTIR. Além disso, as regiões mais resistentes mecanicamente das nanoceluloses são regiões cristalinas, e a CNF deste estudo possui predominantemente regiões amorfas.

Os mesmos efeitos com celulose nanofibrilada foram observados em outras pesquisas, onde a utilização de menores teores de CNF resultou em painéis mais resistentes mecanicamente. Cui et al. (2015) estudaram os efeitos da adição de 1, 2 e 3% de CNF em adesivos tânicos e verificaram que o MOR e o MOE aumentaram ligeiramente com os dois menores percentuais, mas diminuíram significativamente com a adição de 3% de nanofibrilas. Veigel et al. (2012) investigaram o efeito da inclusão de 1 e 3% de CNF em adesivos UF para aplicação em painéis de partículas e verificaram que a adição de menor teor proporcionou melhor desempenho mecânico. Ao incluir 3% obtiveram redução da resistência mecânica abaixo dos valores das amostras controle. No mesmo estudo, os pesquisadores adicionaram 1% de CNF em adesivo melamina-ureia-formaldeído na produção de OSB e verificaram acréscimo de 16% nos valores médios do MOR quando comparado aos painéis sem CNF e relataram problemas relacionados limitação de viscosidade, teor de sólidos e tempo de gelatinização.

A resistência a flexão de todos os painéis, independente do adesivo utilizado ou do teor de celulose adicionada, foi superior aos valores mínimos estabelecidos na norma utilizada para avaliação e classificação de painéis OSB, que é de 18 MPa e 2500 MPa, para o MOR e MOE paralelos, respectivamente (EN 300, 2006).

5.4.2 Tração perpendicular

Os valores médios de resistência à tração perpendicular dos painéis produzidos com TF foram significativamente menores que os produzidos com adesivo FF (Figura 16). Segundo Cui et al. (2015), a resistência a tração perpendicular demonstra a

resistência da ligação interna dos painéis, que é uma medida direta do desempenho do adesivo. A menor resistência a tração perpendicular dos painéis produzidos com adesivo tânico, mesmo com a sulfitação, quando comparado aos painéis produzidos com FF se deve, provavelmente, às dimensões das moléculas tânicas, que reduz a sua mobilidade e limita a formação de ligações metilênicas na reação com formaldeído. Além disso, a policondensação reduz ainda mais a mobilidade das moléculas, ocasionando um aumento da viscosidade e conseqüentemente pode ocorrer a formação de linha de cola fraca e quebradiça. Isto se deve à menor acessibilidade dos sítios disponíveis à formação de ligações metilênicas que por serem curtas para fazer ligações efetivas com todas as moléculas tânicas envolvidas, resultam em polimerização incompleta (CARNEIRO, 2006). Jahanshahi et al. (2012) corroboram com a afirmação e constataram que ao substituir FF por TF há redução das resistências mecânicas devido a menor disponibilidade de formaldeído no sistema que poderia formar, caso disponível, ligações entre o adesivo e a madeira.

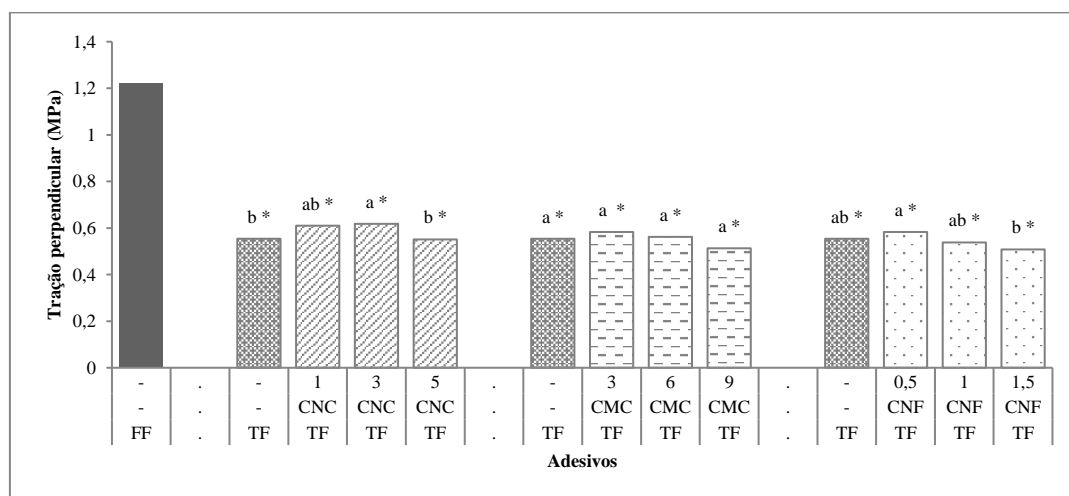


Figura 16. Resistência à tração perpendicular dos painéis OSB produzidos com adesivos FF - Fenol-formaldeído, TF - Tanino-formaldeído e TF formulados com adição de CNC, CMC e CNF.

Nas colunas agrupadas, médias com letras iguais não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Colunas com * as médias diferem significativamente da testemunha pelo teste Dunnett, a 5% de probabilidade. “ns” – não significativo.

Ao incluir 3% de CNC nos adesivos TF observou-se aumento de 11,5% na resistência a tração perpendicular dos painéis em relação aos produzidos apenas com TF. Possivelmente, os nanocristais aumentaram as ligações e a interação madeira-adesivo-madeira. No entanto, entre os valores médios obtidos com a adição de 1% e 5% de CNC, quando comparados aos painéis produzidos com TF puro, não houve

diferença significativa nesta propriedade. Liu et al. (2014) adicionaram CNC como reforço em adesivos de lignina-fenol-formaldeído, e observaram que as maiores resistências à colagem ocorreram com a adição de 0,56 a 1,11% de CNC. Damásio et al. (2017) avaliaram o efeito da adição de CNC ao adesivo UF aplicado em juntas coladas e para a adição máxima de CNC (8%) observaram aumento de 56% na resistência de colagem quando comparado ao controle. Mesquita et al. (2019) não observaram efeito positivo da adição de CNC e consideraram, como hipótese, que os efeitos de distribuição e dispersão dos adesivos foram insuficientes devido a problemas na interação com as partículas dos painéis e também relacionados a viscosidade do adesivo.

Em contrapartida, Hu et al. (2014) relataram que as ligações de hidrogênio entre as extremidades de -OH dos nanocristais promovem aumento na frequência e no número de ligações de hidrogênio entre UF-CNC e entre UF-CNC-madeira. Além disso, os nanocristais também promovem maior frequência das ligações efetivas de hidrogênio durante a polimerização do adesivo, permitindo ganhos de resistência dos painéis.

A adição de CMC nos adesivos TF não afetou significativamente a resistência à tração perpendicular dos painéis. Porém, observa-se na Figura 16, que o comportamento destes ocorreu na mesma tendência dos demais produzidos com CNC e CNF.

Independente do percentual de adição, a inclusão de CNF ao adesivo TF não ocasionou, significativamente, aumento da resistência à tração perpendicular, em relação aos painéis produzidos apenas com TF. Embora os painéis com inclusão de CNF sejam estatisticamente iguais ao com TF puro, os painéis produzidos com adição de 0,5% e 1,5% diferiram significativamente entre si. Veigel et al. (2012) verificaram a mesma tendência ao estudar a adição de CNF ao adesivo melamina-ureia-formaldeído na produção de painéis OSB. Com a adição de 1% de CNF os autores verificaram acréscimo de 15% na ligação interna, enquanto que com 3% não possibilitou a aplicação do adesivo devido à viscosidade alta. No presente estudo, a viscosidade permaneceu viável, o que permitiu a aplicação satisfatória dos adesivos formulados com CNF, apesar da redução no teor de sólidos.

A resistência à tração perpendicular de todos os painéis foi maior do que os valores mínimos estabelecidos na norma utilizada para avaliação e classificação de painéis OSB, que é de 0,3 MPa (EN 300, 2006).

6. CONCLUSÕES

A presença de nano e microcelulose nos adesivos, de modo geral, influenciou as propriedades dos adesivos tanino-formaldeído. O teor de sólidos foi reduzido com as adições e o tempo de gelatinização aumentou. O tempo de trabalho e a viscosidade foram afetados notavelmente, e esta última diminuiu com adição de CNC e CMC e aumentou com CNF.

A presença de maior quantidade de moléculas de água nos adesivos com maior percentual de aditivos foi observada pelos espectros ATR-FTIR, no entanto, estes espectros variaram pouco em função das adições das nano e microceluloses e não se observou nenhuma nova banda gerada pelos aditivos.

Quanto as propriedades físicas dos painéis OSB, quando se adicionou ao TF o maior percentual de CNC, 5%, e os menores percentuais de CMC e CNF, 3 e 0,5%, respectivamente, foram obtidos os melhores resultados.

De modo geral, as CNC, CMC e CNF foram eficientes quanto ao reforço mecânico no desempenho dos painéis OSB. Para a microcristalina e a nanofibrilada destacaram-se as menores adições, de 3 e 0,5%, respectivamente, e para a nanocristalina os melhores resultados foram obtidos com o percentual de 3%.

Sabendo dos efeitos causados pelas adições das nano e microceluloses, faz-se necessário ponderar o desempenho desejado dos painéis e os custos de produção e inclusão destes aditivos ao adesivo tanino-formaldeído.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUL KHALIL, H. P. S.; BHAT, I. U. H.; JAWAID, M.; ZAIDON, A.; HERMAWAN, D.; HADI, Y. S. Bamboo fibre reinforced biocomposites: A review. **Materials & Design**, v. 42, p. 353-368, 2012.

ABU ZARIN, M.; WAN, H. Y.; ISHA, A.; ARMANIA, N. Antioxidant, antimicrobial and cytotoxic potential of condensed tannins from *Leucaena leucocephala* hybrid-Rendang. **Food Sci. Human Wellness**, v. 5, p. 65-75, 2016.

AJUONG, E. M. A.; BREESE, M. C. Fourier transform infrared characterization of Pai wood (*Azelia africana* Smith) extractives. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 56, p. 139-142, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **D 1084-97**: Standard test methods for viscosity of adhesives. West Conshohocken: ASTM International, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **D 1490-01**: Standard test method for nonvolatile content of urea-formaldehyde resin solutions. West Conshohocken: ASTM International, 2013, 2 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **D 2471-99**: Standard test method for gel time and peak exothermic temperature of reacting thermosetting resins. West Conshohocken: ASTM International, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **E70-07**: Standard test method for pH of aqueous solutions with the glass electrode. West Conshohocken: ASTM International, 2015.

AMINI, E.; TAJVIDI, M.; GARDNER, D. J.; BOUSFIELD, D. W. Utilization of cellulose nanofibrils as a binder for particleboard manufacture. **BioResources**, v. 12, n. 2, p. 4093-4110, 2017.

ARANTES, A. C. C.; ALMEIDA, C. G.; DAUZACKER, L. C. L.; BIANCHI, M. L.; WOOD, D. F.; WILLIAMS, T. G.; ORTS, W. J.; TONOLI, G. H. D. Renewable hybrid nanocatalyst from magnetite and cellulose for treatment of textile effluents **Carbohydrate Polymers**, v. 163, p. 101-107, 2017.

ARBENZ, A.; AVÉROUS, L. **Tannins: A Resource to Elaborate Aromatic and Biobased Polymers**. In *Biodegradable and Biobased Polymers for Environmental and Biomedical Applications* (S. Kalia and L. Avérous). John Wiley & Sons, 2016, p. 97-148.

AROSO, I. M.; ARAÚJO, A. R.; PIRES, R. A.; REIS, R. L. Cork: current technological developments and future perspectives for this natural, renewable, and sustainable material. **ACS Sustain. Chem. Eng.**, v. 5, p. 11130-11146, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. CB-29: **NBR 11941**: Madeira – Determinação da densidade básica. Rio de Janeiro: 2003.

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.

AULIN, C.; SALAZAR-ALVAREZ, G.; LINDSTRÖM, T. High strength, flexible and transparent nanofibrillated cellulose–nanoclay biohybrid films with tunable oxygen and water vapor permeability. **Nanoscale**, v. 4, n. 20, p. 6622-6628, 2012.

AYRILMIS, N.; LEE, Y. K.; KWON, J. H.; HAN, T. H.; KIM, H. J. Formaldehyde emission and VOCs from LVLs produced with three grades of urea-formaldehyde resin modified with nanocellulose. **Building and Environment**, v. 97, p. 82-87, 2016.

BAGHERI, S.; JULKAPLI, N. M.; MANSOURI, N. Nanocrystalline Cellulose: Green, Multifunctional and Sustainable Nanomaterials. **Handbook of Composites from Renewable Materials**. Scrivener Publishing LLC, v. 7, p. 523-556, 2017.

BALLERINI, A.; DESPRES, A.; PIZZI, A. Non-toxic, zero-emission tannin-glyoxal adhesives for wood panels. **Holz Roh Werkst**, v. 63, p. 477-478, 2005.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Editora UFV, 2007, 188 p.

BERTOLINI, M. S.; LAHR, F. A. R.; NASCIMENTO, M. F.; AGNELLI, J. A. M. Accelerated artificial aging of particleboards from residues of CCB treated Pinus sp. and castor oil resin. **Materials Research**, v. 16, n. 2, p. 295-303, 2013.

BHATNAGAR, A.; SAIN, M. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 24, p. 1259-1268, 2005.

BHATTACHARJEE, S. DLS and zeta potential-What they are and what they are not? **Journal of Controlled Release**, v. 235, p. 337-351, 2016.

BIANCHE, J. J. **Interface madeira-adesivo e resistência de juntas coladas com diferentes adesivos e gramatura**. 2014. 85 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

BIANCHE, J. J.; TEIXEIRA, A. P. M.; LADEIRA, J. P. S.; CARNEIRO, A. C. O.; CASTRO, R. V. O.; LUCIA, R. M. D. Cisalhamento na linha de cola de *Eucalyptus* sp. colado com diferentes adesivos e diferentes gramaturas. **Floresta e Ambiente**, v. 24, 2017.

BISANDA, E. T. N. Characterisation of tannin blends for particleboard applications. **Cement & Concrete Composites**, v. 25, n. 2, p. 593-8, 2003.

BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. **Cellulose**, v. 13, p. 171-180. 2006.

- BOSCHETTI, W. T. N. 2017. 113 f. **Produção e caracterização de nanocristais e microcristais de celulose: aplicação em adesivos de ureia-formaldeído**. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa.
- BRAS, J.; VIET, D.; BRUZZESE, C.; DUFRESNE, A. Correlation between stiffness of sheets prepared from cellulose whiskers and nanoparticles dimensions. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 211-215, 2011.
- BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. **Carbohydrate Polymer**, v. 94, p. 154-169, 2013.
- BROWNING, B. L. **Methods of Wood Chemistry**. New York: Interscience Publishers, 1967.
- BUFALINO, L.; SENA NETO, A. R.; TONOLI, G. H. D.; FONSECA, A. S.; COSTA, T. G.; MARCONCINI, J. M.; COLODETTE, J. L.; LABORY, C. R. G.; MENDES, L. M. How the chemical nature of Brazilian hardwoods affects nanofibrillation of cellulose fibers and film optical quality. **Cellulose**, v. 22, p. 3657-3672, 2015.
- CANEVAROLO, S. V., **Técnicas de caracterização de polímeros**, 1º edição, São Paulo, 2004.
- CARNEIRO, A. C. O. 2006. 158 f. **Efeito da hidrólise ácida e sulfitação de taninos de *Eucalyptus grandis* w. hillexmaiden e *Anadenanthera peregrina* spg., nas propriedades dos adesivos**. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa.
- CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; FREDERICO, P. G. U.; SANTOS, R. C.; SOUSA JR, W. P. Efeito da hidrólise ácida dos taninos de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden nas propriedades dos adesivos tânicos. **Revista Árvore**, v. 33, n. 4, p. 733-739, 2009.
- CHAABOUNI, O.; BOUFI, S. Cellulose nanofibrils/polyvinyl acetate nanocomposite adhesives with improved mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 156, p. 64-70, 2017.
- CHEN, L.; WANG, Q.; HIRTH, K.; BAEZ, C.; AGARWAL, U. P.; ZHU, J. Y. Tailoring the yield and characteristics of wood cellulose nanocrystals (CNC) using concentrated acid hydrolysis. **Cellulose**, v. 22, n. 3, p. 1753-1762, 2015.
- 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.
- CLOUTIER, A. Oriented strandboard (OSB): raw material, manufacturing process, properties and use. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE PRODUTOS

SÓLIDOS DE MADEIRA DE ALTA TECNOLOGIA, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte, p. 173-185. 1998.

CUI, J.; LU, X.; ZHOU, X.; CHRUSCIEL, L.; DENG, Y.; ZHOU, H.; ZHU, S.; BROSSE, N. Enhancement of mechanical strength of particleboard using environmentally friendly pine (*Pinus pinaster* L.) tannin adhesives with cellulose nanofibers. **Ann For Sci**, v. 72, n. 1, p. 27-32, 2015.

DAMÁSIO, R. A. P.; CARVALHO, F. J. B.; CARNEIRO, A. C. O.; FERREIRA, J. C.; COLODETTE, J. L. Effect of CNC interaction with urea-formaldehyde adhesive in bonded joints of *Eucalyptus* sp.. **Scientia Forestalis**, v. 45, n. 113, p. 169-176, 2017.

DEMUNER, I. F. 2017. 84 f. **Produção e caracterização de lignocelulose nanofibrilada (LCNF) e celulose nanofibrilada (CNF) e aplicação de LCNF na manufatura de papéis de embalagem nanoestruturados**. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa.

DIAS, F. M.; LAHR, F. A. R. Alternative castor oilbased polyurethane adhesive used in the production of plywood. **Materials Research**, v. 7, n. 3, p. 413-420, 2004.

DOUGLASS, E. F.; AVCI, H.; BOY, R.; ROJAS, O. J.; KOTEK, R. A Review of Cellulose and Cellulose Blends for Preparation of Bio-derived and Conventional Membranes, Nanostructured Thin Films, and Composites. **Polymer Reviews**, v. 58, n. 1, p. 102-163, 2018.

DUFRESNE, A. Polysaccharide nano crystal reinforced nanocomposites. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 86, p. 484-494, 2008.

DUVAL, A.; AVÉROUS, L. Oxyalkylation of condensed tannin with propylene carbonate as an alternative to propylene oxide. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 6, p. 3103-3112, 2016.

EJIMA, H.; RICHARDSON, J. J.; LIANG, K.; BEST, J. P.; KOEVERDEN, M. P.; SUCH, G. K.; CUI, J.; CARUSO, F. One-Step Assembly of Coordination Complexes for Versatile Film and Particle Engineering. **Science**, v. 341, n. 6142, p. 154-157, 2013.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 300**: oriented Strand Boards (OSB) - definitions, classification and specifications, 2006.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 310**: Wood-based panels — Determination of modulus of elasticity in bending and of bending strength. Bruxelles, 1993.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 317**. Particleboards and fiberboards, determination of swelling in thickness after immersion. Brussels, 1993.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 319**: Particleboards and fibreboards — Determination of tensile strength perpendicular to the plane of the board. Bruxelas, 1993.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 322**: Wood-based panels — Determination of moisture content. Bruxelas, 1993.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 323**: Wood-based panels — Determination of density. Bruxelas, 1993.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION – FAO. Disponível em: <http://www.fao.org/3/ca5703m/ca5703m.pdf> . Acesso em: 15 de set. de 2019.

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

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Gruyter, 613 p., 1989.

FERREIRA, J. C. 2017. 119 f. **Sínteses de adesivos de ureia-formaldeído com adição de lignina kraft e celulose nanocristalina**. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa.

FERRO, F. S.; ICIMOTO, F. H.; SOUZA, A. M.; ALMEIDA, D. H.; CHRISTOFORO, A. L.; LAHR F. A. R. Production of oriented strand board (OSB) with *Schizolobium amazonicum* and Castor oil based polyurethane resin. **Scientia Forestalis**, v. 43, n. 106, p. 313-320, 2015.

GAMELAS, J. A. F.; PEDROSA, J.; LOURENÇO, A. F.; FERREIRA, P. J. Surface properties of distinct nanofibrillated celluloses assessed by inverse gas chromatography. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 469, p. 36-41, 2015.

GARCÍA, A.; GANDINI, A.; LABIDI, J.; BELGACEM, N.; BRAS, J. Industrial and crop wastes: A new source for nanocellulose biorefinery. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 26-38, 2016.

GINDL-ALTMUTTER, W.; VEIGEL, S. **Nanocellulose-modified wood adhesives**. In: OKSMAN, K.; MATHEW, A. P.; BISMARCK, A. et al (eds) Handbook of green materials. World Scientific Publishing, Hackensack, p. 253-264, 2015.

GONZÁLEZ-GARCÍA, S.; FEIJOO, G.; HEATHCOTE, C.; KANDELBAUER, A.; MOREIRA, M. T. Environmental assessment of green hardboard production coupled with a laccase activated system. **Journal. Clean. Prod.**, v. 19, p. 445-453, 2011.

GOODWIN, B. K.; HOLT, M. T.; PRETESMON, J. P. Nonlinear exchange rate pass-through in timber products: The case of oriented strand board in Canada and the United States. **The North American Journal of Economics and Finance**, v. 50, 2019.

GRAND VIEW RESEARCH. OSB Market Size Worth \$32,89 Billion by 2025. Disponível em: <<http://www.grandviewresearch.com/press-release/global-oriented-strand-board>>. Acesso em: 17 de set. de 2019.

GRASEL, F. S.; FERRÃO, M. F.; WOLF, C. R. 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**, v. 153, p. 94-101, 2016.

GRUNWALD, D. Adhesives for wood-based boards. Presented in 1st Euro-Asian International Short-Course on Wood-based Composites, Karadeniz Technical University, Trabzon, Turkey. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Dirk_Grunwald2. Acesso em: 30 de set. de 2019.

GRUNWALD, D. Huntsman Polyurethanes, Belgium (personal communication). 2017.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembling, and applications. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 3479–3500, 2010.

HEMMILÄ, V.; TRISCHLER, J.; SANDBERG, D. Bio-based adhesives for the wood industry: an opportunity for the future? **Pro Ligno**, v. 9, p. 118-125, 2013.

HENRIKSSON, M.; BERGLUND, L. A.; ISAKSSON, P.; LINDSTRÖM, T.; NISHINO, T. Cellulose nanopaper structures of high toughness. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 1579-1585, 2008.

HOEGER, I.; GLEISNER, R.; NEGRÓN, J.; ROJAS, O.; ZHU, J. Mountain pine beetlekilled lodgepole pine for the production of submicron lignocellulose fibrils. **Forest Science**, v. 60, n. 3, p. 502-511, 2013.

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.

HUBBE, M.A.; FERRER, A.; TYAGI, P.; YIN, Y.; SALAS, C.; PAL, L.; ROJAS, O.J. Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: a review. **BioResources**, v. 12, n. 2143e2233, 2017.

HU, K.; KULKARNI, D. D.; CHOI, I. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 11, p. 1934-1972, 2014.

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

IWAMOTO, S. Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 9, p. 2571-2576, 2009.

JACOMASSI, F. E. 2010. 115 f. **Estudo das micropropriedades de resíduos sólidos gerados nos decantadores de estações de tratamento de água**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) – Universidade Federal de São Carlos.

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.

JIN, X.; MEDINA, M. A.; ZHANG, X. On the placement of a phase change material thermal shield within the cavity of buildings walls for heat transfer rate reduction. **Energy**, v. 73, p. 780-786, 2014.

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.

KABOORANI, A.; RIEDL, B.; BLANCHET, P.; FELIN, M.; HOSSEINAEI, O.; WANG, S. Nanocrystalline cellulose (NCC): a renewable nano-material for polyvinyl acetate (PVA) adhesive. **European Polymer Journal**, v. 48, n. 11, p. 1829-1837, 2012.

KIM, S.; KIM, H. J. Curing behavior and viscoelastic properties of pine and wattle tannin-based adhesives studied by dynamic mechanical thermal analysis and FT-IR-ATR spectroscopy. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 17, n. 10, p. 1369-1383, 2003.

KIZILCAN, N.; ÖZKARAMAN, G. *In Situ* preparation of resol/clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, p. 2966-2976, 2013.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. **Angewandte Chemi International Edition**, v. 50, p. 5438–5466, 2011.

KWON, J. H.; LEE, S. H.; AYRILMIS, N.; HAN, T. H. Tensile shear strength of wood bonded with urea–formaldehyde with different amounts of microfibrillated cellulose. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 60, p. 88-91, 2015.

KROON-BATENBURG, L. M. J.; KROON, J. The crystal and molecular structures of cellulose I and II. **Glycoconjugate Journal**, v. 14, n. 5, p. 677-690, 1997.

KUMAR, A.; SINGH, S. P.; SINGH, A. K. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from bleached pulp using a mechanical treatment method. **Tappi Journal**, v. 13, n. 5, p. 25-31, 2014.

LAHIJI, R. R.; XU, X.; REIFENBERGER, R.; RAMAN, A.; RUDIE, A.; MOON, R. J. Atomic force microscopy characterization of cellulose nanocrystals, **Langmuir**, v. 26, n. 6, p. 4480-4488, 2010.

LANGAN, P.; NISHIYAMA, Y.; CHANZY, H. X-ray structure of mercerized cellulose II at 1 Å resolution. **Biomacromolecules**, v. 2, n. 2, p. 410-416, 2001.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 735-764, 2012.

LAVORATTI, A. 2015. 79 f. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos e poliéster/nanocelulose**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade de Caxias do Sul.

LENG, W.; HUNT, J.F.; TAJVIDI, M. Effects of density, cellulose nanofibrils addition ratio, pressing method and particle size on the bending properties of wet-formed particleboard. **BioResources**, v. 12, n. 3, p. 4986-5000, 2017a.

LENG, W.; HUNT, J.F.; TAJVIDI, M. Screw and nail withdrawal strength and water soak properties of wet-formed cellulose nanofibrils bonded particleboard. **BioResources**, v. 12, n. 4, p. 7692-7710, 2017b.

LENGOWSKI, E. C.; BONFATTI JÚNIOR, E. A.; KUMODE, M. M. N.; CARNEIRO, M. E.; SATYANARAYANA, K. G. **Nanocellulose-Reinforced Adhesives for Wood-Based Panels**. In: INAMUDDIN; THOMAS, S.; KUMAR MISHRA, R.; ASIRI, A. M. (eds) Sustainable Polymer Composites and Nanocomposites. Springer, Cham, 2019.

LENGOWSKI, E. C.; DE MUNIZ, G. I. B.; NISGOSKI, S.; MAGALHÃES, W. L. E. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Scientia Forestalis**, v. 41, n. 9, p. 185-94, 2013.

LIU, Y. P.; HU, H. X-ray diffraction study of bamboo fibers treated with NaOH. **Fibers and Polymers**, v. 9, p. 735-739. 2008.

LIU, Y.; WANG, H.; YU, G.; YU, Q.; LI, B.; MU, X. A novel approach for the preparation of nanocrystalline cellulose by using phosphotungstic acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, p. 415–422, 2014.

LIU, Z.; ZHANG, Y.; WANG, X.; RODRIGUE, D. Reinforcement of lignin-based phenol-formaldehyde adhesive with nano-crystalline cellulose (NCC): curing behavior and bonding property of plywood. **Materials Science and Applications**, v. 6, p. 567-575, 2015.

LU, Q.; TANG, L.; WANG, S.; HUANG, B.; CHEN, Y.; CHEN, X. An investigation on the characteristics of cellulose nanocrystals from *Pennisetum sinese*. **Biomass and Bioenergy**, v. 70, p. 267-272, 2014.

LU, Q.; TANG, L.; WANG, S.; HUANG, B.; CHEN, Y.; CHEN, X. An investigation on the characteristics of cellulose nanocrystals from Pennisetum sinese. **Biomass and Bioenergy**, v. 70, p. 267-272, 2014.

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.

MAHRDT, E.; PINKL, S.; SCHMIDBERGER, C.; van HENWIJNEN, H. W. G.; VEIGEL, S.; GINDL-ALTMUTTER, W. Effect of addition of microfibrillated cellulose ro urea-formaldehyde on selected adhesive characteristics and distribution in particle board. **Cellulose**, v. 23, p. 571-580, 2016.

MANOCHA, L. M.; VALAND, J.; PATEL, N.; WARRIER, A.; MANOCHA, S. Nanocomposites for structural applications. **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, v. 44, p. 135-142, 2006.

MANTANIS, G. I.; ATHANASSIADOU, E. T.; BARBU, M. C.; WIJNENDAELE, K. Adhesive systems used in the European particleboard, MDF and OSB industries. **Wood Material Science & Engineering**, v. 13, n. 2, p. 104-116, 2018.

MARRA, A. A. **Technology of wood bonding: principles in practice**. New York: V. N. Reinhold, 1992. 453 p.

MATSUMAE, T.; HORITO, M.; KURUSHIMA, N.; YAZAKI, Y. Development of bark-based adhesives for plywood: utilization of flavonoid compounds from bark and wood. II. **Journal of Wood Science**, v. 65, n. 9, p. 1-9, 2019.

MESQUITA, R. G. A.; MENDES, L. M.; SANADI, A. R.; SENA NETO, A. R.; CLARO, P. I. C.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M. Urea formaldehyde and cellulose nanocrystals adhesive: studies applied to sugarcane bagasse particleboards. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 7, p. 3040-3050, 2018.

MESQUITA, R. G. A.; SANADI, A. R.; MARCONCINI, J. M.; CORREA, A. C.; CÉSAR, A. A. S.; ANDRADE, L. M. F.; LOPES, T. A.; SIMÃO, J. A.; MENDES, L. M. The effect of cellulose nanocrystals in sugarcane bagasse particleboards of pith and fibers. **Cerne**, v. 25, n. 2, p. 203-213, 2019.

MIRHOSSEINI, H.; TAN, C. P.; HAMID, N. S. A.; YUSOF, S. Effect of Arabic gum, xanthan gum and orange oil contentson [zeta]-potential, conductivity, stability, size index and pHof orange beverage emulsion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering**, v. 315, p. 47-56, 2008.

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.

MONTEIRO, J. M.; ALBUQUERQUE, U. P. D.; ARAÚJO, E. D. L.; AMORIM, E. L. C. D. Taninos: Uma abordagem da química à ecologia. **Química Nova**, v. 28, p. 892-896, 2005.

MOON, R.J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 3941-3994, 2011.

MORAES, A. S.; GOES, T. S.; HAUSEN, M.; MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; DE MENEZES, A. J.; MATTOSO, L. H. C.; LEITE, F. L. Caracterização morfológica de nanocristais de celulose por microscopia de força atômica. **Revista Matéria**, v. 21, n. 2, p. 532-540, 2016.

NISHINO, T.; TAKANO, K.; NAKAMAE, K. Elastic modulus of the crystalline regions of cellulose polymorphs. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 33, n. 11, p. 1647-1651, 1995.

OH, M.; MA, Q.; SIMSEK, S.; BAJWA, D.; JIANG, L. Comparative study of zein- and gluten-based wood adhesives containing cellulose nanofibers and crosslinking agent for improved bond strength. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 92, p. 44-57, 2019.

PARK, B. D.; AYRILMIS, N.; KWON, J. H.; HAN, T. H. Effect of microfibrillated cellulose addition on thermal properties of three grades of urea-formaldehyde resin. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 72, p. 75-79, 2017.

PARK, B. D.; RIEDL, B.; HSU, E. W.; SHIELDS, J. Differential scanning calorimetry of phenol-formaldehyde resins cure-accelerated by carbonates. **Polymer**, v. 40, n. 7, p. 1689-1699, 1999.

PELIN, G.; PELIN, C.; ŞTEFAN, A.; DINCĂ, I.; FICAI, A.; ANDRONESCU, E.; TRUŞCĂ, R. Influence of nanometric silicon carbide on phenolic resin composites properties. **Bulletin of Materials Science**, v. 39, n. 3, p. 769-775, 2016.

PEÑA, C.; LARRAÑAGA, M.; GABILONDO, N.; TEJADO, A.; ECHEVERRIA, J. M.; MONDRAGON, I. Synthesis and characterization of phenolic novolacs modified by chestnut and mimosa tannin extracts. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 4412-4419, 2006.

PING, L.; PIZZI, A.; GUO, Z. D.; BROSE, N. Condensed tannins extraction from grape pomace: Characterization and utilization as wood adhesives for wood particleboard. **Industrial Crops and Products**, v. 34, p. 907-914, 2011.

PIZZI, A. **Advanced Wood Adhesives Technology**. Marcel Dekker Inc, New York, 1994.

PIZZI, A.; CAMERON, F. A. Flavonoid tannins-structural wood components for drought-resistance mechanisms of plants. **Wood Science and Technology**, v. 20, p. 119-124, 1986.

PIZZI, A. **Tannins: principais fontes, propriedades e aplicações**. BELGACELM, M. N.; GANDINI, A. (Eds.). Monômeros, polímeros e compósitos a partir de recursos renováveis, Elsevier, Amsterdã, p. 179-199, 2008.

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

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.

POLJANSEK, I.; SEBENIK, U.; KRAJNC, M. Characterization of phenol-urea-formaldehyde resin by inline FTIR spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, p. 2016-2028, 2006.

RABELLO, M. **Aditivacão de Polímeros**. Artliber Editora, São Paulo, p. 185, 2000.

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.

REDDY, J. P.; RHIM, J.-W. Characterization of bionanocomposite films prepared with agar and paper-mulberry pulp nanocellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, p. 480-488, 2014.

RÉFEGA, R. J. M. 2010. **Nanopartículas para Aplicação Biomédica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.

RICCI, A.; OLEJAR, K. J.; PARPINELLO, G. P.; KILMARTIN, P. A.; VERSARI, A. Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in the Characterization of Tannins. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 50, n. 5, p. 407-442, 2015.

RICHTER, K.; BORDEANU, N.; LOPEZ-SUEVOS, F.; ZIMMERMANN, T. Performance of cellulose nanofibrils in wood adhesives. **Proceedings of the Swiss Bonding**, Rapperswil, p. 239-246, 2009.

ROMANZINI, D.; ORNAGHI JR, H. L.; AMICO, S. C.; ZATTERA, A. J. Preparation and characterization of ramie-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. **Materials Research**, v. 15, p. 415-420, 2012.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 1, p. 83-92, 2010.

- SAAD, H.; KHOUKH, A.; AYED, N.; CHARRIER, B.; BOUHTOURY, F. C. Characterization of Tunisian Aleppo pine tannins for a potential use in wood adhesive formulation. **Industrial Crops and Products**, v. 61, p. 517-525, 2014.
- SAKURADA, I.; NUBUSHINA, Y.; ITO, T. Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers. **Journal of Polymer Science**, v. 57, n. 165, p. 651-660, 1962.
- SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whisk-ers, their properties and their application in nanocomposites field. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 612-626, 2005.
- SANCHEZ, R.; ROBLES, J.; VICTOR, E. Isolation and characterization of lignocellulose nanofibers from different wheat straw pulps. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 92, p. 1025–1033, 2016.
- SANTANA, M. A. E.; PASTORE, J. F. Adesivo de tanino-formaldeído para aglomerados. Brasília: Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal, 1981. (Série Técnica, 2).
- SANTIAGO-MEDINA, F.; FOYER, G.; PIZZI, A.; CAILLOL, S.; DELMOTTE, L. Lignin-derived non-toxic aldehydes for ecofriendly tannin adhesives for wood panels. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 70, p. 239-248, 2016.
- SANTOS, F. A.; TAVARES, M. I. B. Preparo e caracterização de filmes obtidos a partir de poli (ácido láctico) e celulose microcristalina. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 2, 2013.
- SEGAL, L; CREELY, J. J; MARTIN, A. E; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, p. 786-794, 1959.
- SEHAQUI, H.; ALLAIS, M.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. **Composites Science and Technology**, n 71, p. 382-387, 2011.
- SEPPERER, T.; HERNANDEZ-RAMOS, F.; LABIDI, J.; OOSTINGH, G. J.; BOGNER, B.; PETUTSCHNIGG, A.; TONDI, G. Purification of industrial tannin extract through simple solid-liquid extractions. **Industrial Crops and Products**, v. 139, n. 111502, 2019.
- SHAHID, S. A.; ALI, M.; ZAFAR, Z. I. Characterization of phenol: formaldehyde resins modified with crude bio-oil prepared from *Ziziphus mauritiana* endocarps. **Bioresources**, v. 9, n. 3, p. 5362-5384, 2014.
- SHANKAR, S.; RHIM, J.-W. Preparation of nanocellulose from micro-crystalline cellulose: The effect on the performance and properties of agar-based composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 135, p. 18-26, 2016.

SHIRMOHAMMADLI, Y.; EFHAMISISI, D.; PIZZI, A. Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review. **Industrial Crops & Products**, v. 126, p. 316-332, 2018.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 2, p. 425-432, 2009.

SOLT, P.; KONNERTH, J.; GINDL-ALTMUTTER, W.; KANTNER, W.; MOSER, J.; MITTER, R.; HERWIJNEN, H. W. G. van. Technological performance of formaldehyde-free adhesive alternatives for particleboard industry. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 94, p. 99-131, 2019.

SOUZA, A. M.; NASCIMENTO, M. F.; ALMEIDA, D. H.; SILVA, D. A. L.; ALMEIDA, T. H.; CHRISTOFORO, A. L.; LAHR, F. A. R. Wood-based composite made of wood waste and epoxy based ink-waste as adhesive: a cleaner production alternative. **Journal of Cleaner Production**, v. 193, p. 549-562, 2018.

SOZIM, P. C. L.; NAPOLI, L. M.; FERRO, F. S.; MUSTEFAGA, E. C.; HILLIG, E. Propriedades de painéis aglomerados produzidos com madeiras de *Ligustrum lucidum* e *Pinus taeda*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 39, p. 1-8, 2019.

STROOBANTS, J.; GRUNWALD, D. Wood based panels with enhanced properties: What is possible with MDI today? Apresentação oral. In: 9th European Wood based Panels Symposium, 10 de outubro de 2014, Hannover, Alemanha. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/280250674>. Acesso em: 30 de set. de 2019.

TANPICHAI, S.; QUERO, F.; NOGI, M.; YANO, H.; YOUNG, R. J.; LINDSTRÖM, T.; SAMPSON, W. W.; EICHHORN, S. J. Effective young's modulus of bacterial and microfibrillated cellulose fibrils in fibrous networks. **Biomacromolecules**, v. 13, n. 5, p. 1340-1349, 2012.

TEODORO, A. S.; LELIS, R. C. C. Colagem de madeira sólida com adesivo natural à base de tanino. **Revista Universidade Rural, Série Ciências da Vida**, v. 25, n. 1, p. 55-59, 2005.

TONDI, G.; PETUTSCHNIGG, A. Middle infrared (ATR FT-MIR) characterization of industrial tannin extracts. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 422-428, 2015.

TONDI, G.; PIZZI, A. Tannin-based rigid foams: Characterization and modification. **Industrial Crops and Products**, v. 29, n. 2-3, p. 356-363, 2009.

TONDI, G.; THÉVENON, M. F.; MIES, B.; STANDFEST, G.; PETUTSCHNIGG, A.; WIELAND, S. Impregnation of Scots pine and beech with tannin solutions: effect of viscosity and wood anatomy in wood infiltration. **Wood Science and Technology**, v. 47, p. 615-626, 2013.

- TONOLI, G. H. D.; HOLTMAN, K. M.; GLENN, G.; FONSECA, A. S.; WOOD, D.; WILLIAMS, T.; ORTS, W. J. Properties of cellulose micro/nanofibers obtained from eucalyptus pulp fiber treated with anaerobic digestate and high shear mixing **Cellulose**, v. 23, p. 1239-1256, 2016.
- TONOLI, G. H.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; CAIXETA, L. A.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose micro/nanofibres from *Eucalyptus* kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 80-88, 2012.
- URRUZOLA, I.; ROBLES, E.; SERRANO, L.; LABIDI, J. Nanopaper from almond (*Prunus dulcis*) shell. **Cellulose**, v. 21, n. 3, p. 1619-1629, 2014.
- VALENZUELA, J.; von LEYSER, E.; PIZZI, A.; WESTERMEYER, C.; GORRINI B. Industrial production of pine tannin-bonded particleboard and MDF. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 70, n. 5, p. 735-740, 2012.
- VEIGEL, S.; RATHKE, J.; WEIGL, M.; GINDL-ALTMUTTER, W. Particle board and oriented strand board prepared with nanocellulose-reinforced adhesive. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 1-8, 2012.
- VEIGEL, S.; MÜLLER, U.; KECKES, J.; OBERSRIEBNIG, M.; GENDL-ALTMUTTER, W. Cellulose nanofibrils as filler for adhesives: effect on specific fracture energy of solid wood-adhesive bonds. **Cellulose**, v. 18, p. 1227-1237, 2011.
- VIANA, L. C.; MUÑIZ, G. I. B.; MAGALHÃES, W. L. E.; ANDRADE, A. S.; NISGOSKI, S.; POTULSKI, D. C. Nanostructured Films Produced from the Bleached Pinus sp. Kraft Pulp. **Floresta e Ambiente**, v. 26, n. 4, e20150191, 2019.
- XIONG, R.; ZHANG, X.; TIAN, D.; ZHOU, Z.; LU, C. Comparing microcrystalline with spherical nanocrystalline cellulose from waste cotton fabrics. **Cellulose**, v. 19, n. 4, 1189-1198, 2012.
- YUE, Y. 2011. 74 f. **A comparative study of cellulose i and ii fibers and nanocrystals**. Dissertação (Mestrado em Renewable Natural Resources) – Louisiana State University.
- YE, R.; ZHANG, C.; SUN, W.; FANG, X.; ZHANG, Z. Novel wall panels containing CaCl₂·6H₂O-Mg(NO₃)₂·6H₂O/expanded graphite composites with different phase change temperatures for building energy savings. **Energy and Buildings**, v. 176, p. 407-417, 2018.
- WADA, M.; IKE, M.; TOKUYASU, K. Enzymatic hydrolysis of cellulose I is greatly accelerated via its conversion to the cellulose II hydrate form. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 4, p. 543-548, 2010.
- WANG, L. F.; SHANKAR, S.; RHIM, J.-W. Properties of alginate-based films reinforced with cellulose fibers and cellulose nanowhiskers isolated from mulberry pulp. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 201-208, 2017.

WANG, X. M.; CASILLA, R.; ZHANG, Y.; COOPER, P.; HUANG, Z.; WANG, X. Effect of extreme ph on bond durability of selected structural wood adhesives. **Wood and Fiber Science**, v. 48, n. 4, p. 1-15, 2016.

WANG, X.; HUANG, Z.; COOPER, P.; WANG, X. M.; ZHANG, Y. CASILLA, R. The ability of wood to buffer highly acidic and alkaline adhesives. **Wood and Fiber Science**, v. 42, n. 3, p. 398-405, 2010.

WANG, Q. Q.; ZHU, J. Y.; GLEISNER, R.; KUSTER, T. A.; BAXA, U.; MCNEIL, S. E. Morphological development of cellulose fibrils of a bleached eucalyptus pulp by mechanical fibrillation. **Cellulose**, v. 19, p. 1631-1643, 2012.

WANG, Q.; YAO, Q.; LIU, J.; SUN, J.; ZHU, Q.; CHEN, H. Processing nanocellulose to bulk materials: a review. **Cellulose**, v. 26, n. 13-14, p. 7585-7617, 2019.

WU, C. N.; SAITO, T.; FUJISAWA, S.; FUKUZUMI, H.; ISOGAI, A. Ultrastrong and high gas-barrier nanocellulose/clay-layered composites. **Biomacromolecules**, v. 13, n. 6, p. 1927-1932, 2012.

ZENG, X.; LUO, J.; HU, J.; LI, J.; GAO, Q.; LI, L. Aging resistance properties of poplar plywood bonded by soy protein-based adhesive. **BioResources**, v. 11, p. 4332-4341, 2016.

ZHANG, H.; ZHANG, J.; SONG, S.; WU, G.; PU, J. Modified nanocrystalline cellulose from two kinds of modifiers used for improving formaldehyde emission and bonding strength of urea-formaldehyde resin adhesive. **BioResources**, v. 6, n. 4, p. 4430-4438, 2011.

ZHOU, J.; CHEN, J.; HE, M.; YAO, J. Cellulose acetate ultrafiltration membranes reinforced by cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 39, 2016.