

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
CURSO DE ENGENHARIA FLORESTAL

**Avaliação das propriedades de colagem de taninos de *Pinus oocarpa* e de suas misturas
com taninos de acácia negra e uréia-formaldeído**

Monique de Moura Gurgel

Orientador: Prof. Dr. Roberto Carlos Costa Lelis

Seropédica, RJ
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
CURSO DE ENGENHARIA FLORESTAL

**Avaliação das propriedades de colagem de taninos de *Pinus oocarpa* e de suas misturas
com taninos de acácia negra e uréia-formaldeído**

Monique de Moura Gurgel

Monografia apresentada ao Curso de
Engenharia Florestal, como requisito
parcial para a obtenção do Título de
Engenheiro Florestal, Instituto de
Florestas da Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro

Orientador: Prof. Dr. Roberto Carlos Costa Lelis

Seropédica, RJ
2008

Avaliação das propriedades de colagem de taninos de *Pinus oocarpa* e de suas misturas com taninos de acácia negra e uréia-formaldeído

Monique de Moura Gurgel

Monografia aprovada em: 23/07/2008

Prof. Dr. Roberto Carlos Costa Lelis (Orientador)
DPF/IF/UFRRJ

Prof. Dr. Alexandre Monteiro de Carvalho
DPF/IF/UFRRJ

Prof^ª.M.Sc. Natália Dias de Souza
DPF/IF/UFRRJ

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter-me concedido a oportunidade de cursar uma faculdade pública de qualidade e por ter estado sempre do meu lado.

A minha mãe, por ser o mais perfeito exemplo de determinação e força de vontade, por estar sempre me dando a mão quando eu mais preciso, por ter sofrido junto comigo nas horas em que eu pensei que não ia dar conta, por me ajudar em todos os sentidos, por ter me dado o melhor de si. Obrigado pelo amor incondicional.

Ao meu pai, pelo grande esforço que faz em função do meu bem-estar e da minha felicidade, muitas vezes abrindo mão da sua própria, pelo amor e carinho que tem por mim.

Aos meus padrinhos Ângela Maria e Wilson por terem me incentivado e acreditarem em mim a vida toda.

Ao meu querido orientador e professor Roberto Carlos Costa Lelis, pela paciência, carinho e disponibilidade. Aos professores Acácio, Alexandre Monteiro, Edvá, Heber, Maeda, Márcio, Natália e Tokitika, que de alguma forma me ajudaram, deram conselhos e orientações.

A todos do laboratório, ou “queimadinho”, em especial ao técnico José Carlos pelo carinho e grande ajuda prestada, até mesmo nos finais de semana. As amigas Flávia e Nayara por fazerem os dias de trabalho mais engraçados. Sem tais, seria tudo mais difícil e cansativo.

A amizade de todos da turma mais eclética e ao mesmo tempo divertida da floresta.

A todas as veteranas mais simpáticas e carinhosas que eu conheci, obrigada pelas alegres “reuniõezinhas”.

Ao meu amigo Rodrigo Capitano, por estar sempre pronto para escutar a pior tragédia do mundo e a mais recente novidade da minha vida, e claro, sempre com uma opinião sensata a respeito.

A minha linda amiga Sílvia Helena, por sempre ter me abrigado nas horas em que voltar para casa seria quase que impossível. Pelas conversas mais que animadoras que me faziam rir até no dia seguinte, pela sinceridade e espontaneidade de todos os momentos.

Ao meu amigo Tiago por te feito a tensão de prova mais “light”, sempre me confortando. Pelas conversas mais que necessárias da internet. Obrigada pelo positivismo e pelo humor crítico e divertido.

A mais bela flor de maracujá, pela sua presença sempre marcante e primordial no meu jardim.

A minha grande amiga e companheira Juliana, pelo carinho, compreensão, paciência, pelos momentos mais engraçados vividos na Rural. E por ser uma pessoa única e inesquecível em minha vida.

Avaliação das propriedades de colagem de taninos de *Pinus oocarpa* e de suas misturas com taninos de acácia negra e uréia-formaldeído

RESUMO

Após a crise do petróleo, houve a necessidade de pesquisar novas fontes mais baratas para a substituição de adesivos que são hoje empregados nas indústrias de painéis. Uma fonte renovável que se destaca é o tanino, oriundo como exemplo da casca de pinus e acácia negra. Este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de utilização de taninos da casca de *Pinus oocarpa*, da casca de acácia negra e das misturas de pinus com acácia e uréia-formaldeído como fonte de adesivo para colagem de madeira. As cascas de pinus foram extraídas com água sob adição de diferentes concentrações de sulfito de sódio (Na_2SO_3), sob refluxo por duas horas utilizando-se relação licor:casca de 15:1. Após as extrações, foram determinados os teores de extrativos, teores de polifenóis nos extratos (número de Stiasny), reatividade, teor de taninos e não-taninos e pH. O tratamento que apresentou melhor rendimento foi o escolhido para extração de taninos em grande quantidade. Foram preparadas soluções de tanino de acácia negra e *P.oocarpa* a 45% e de acácia e pinus nas proporções de 90:10; 80:20 e 70:30, sendo estas avaliadas quanto a viscosidade, tempo de formação de gel e pH. O adesivo uréia-formaldeído foi modificado com soluções de tanino da casca de pinus nas proporções de 70:30, 80:20 e 90:10 e as suas propriedades de colagem também foram avaliadas. Os resultados mostraram que a extração de taninos com adição de 8 % de sulfito de sódio mostrou-se mais eficiente, uma vez que os extratos apresentaram altos teores de taninos e baixos percentuais de não-taninos. A substituição de tanino de acácia por *P.oocarpa* é possível, além da substituição parcial de UF pelo tanino de pinus nas proporções de até 30%.

Palavras chave: tanino, *P.oocarpa*, acácia negra.

Evaluation of glueing properties of tannins from *Pinus oocarpa* and their mixtures with tannins of wattle and urea-formaldehyde

ABSTRACT

After the crisis of the petroleum, there was the need to research new cheaper sources for the substitution of resins that are used today in the industries of panels. A renewable source that detaches is the tannin, proceeding as example of pinus and wattle. Therefore, the main purpose of this work was to evaluate the potential of utilization of tannins of the bark from *Pinus oocarpa*, bark wattle and of the mixtures from pinus with wattle and urea-formaldehyde as adhesive source for wood glueing. The barks of pinus were extracted with water under addition of sodium sulphite (Na_2SO_3), under reflux for two hours using the rate liqueur: bark: of 15:1. After the extractions, the extractive contents, the polyphenol contents in the extracts (Number of Stiasny) and reactivity, the tannin yield, the no-tannin yield and pH were also determinated. The treatment that had the best yield of tannin was chosen for the extraction of tannins. Tannin solutions of tannin of wattle (45%), of the bark from *P.oocarpa* (45%) and from wattle:pinus in the ratio of 90: 10; 80:20 and 70: 30 were prepared and their properties viscosity, gel time and pH were determined. The resin UF and their modifications with bark from *P.oocarpa* (90:10; 80:20 and 70:30) was evaluated second the glueing properties. In agreement with the results, the following verifications were revealed: the extraction of tannins with addition of 8% of sodium sulphite was shown more efficient, once the extracts presented high tannin yield and low no-tannin yield. The substitution of wattle tannin for *P.oocarpa* is possible, besides partial substitution of UF from the pinus tannin, in proportions up to 30%.

Key word: tannin, *P.oocarpa*, wattle.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	2
3. REVISÃO DE LITERATURA	2
3.1 Taninos.....	2
3.2 Adesivos Sintéticos	3
3.3 Adesivos Naturais.....	4
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	5
4.1 Obtenção da Casca de <i>Pinus oocarpa</i>	5
4.2 Extração dos Taninos	5
4.3 Determinação dos Teores de Extrativos	5
4.4 Caracterização Química dos Polifenóis (Taninos).....	5
4.4.1 Reação de Stiasny.....	6
4.4.2 Método ultra violeta (UV)	6
4.5 Determinação dos teores de taninos e não-taninos	6
4.7 Obtenção de Tanino de Acácia negra.....	7
4.8 Extração da Casca de <i>P. oocarpa</i> em Autoclave.....	7
4.9 Determinação das Propriedades dos Extratos Tânicos	7
4.9.1 Determinação da viscosidade	7
4.9.2 Determinação do teor de sólidos.....	8
4.9.3 Determinação do tempo de formação de gel.....	8
4.9.4 Determinação do pH.....	8
4.10 Determinação da Propriedade do Adesivo Sintético Uréia-Formaldeído (UF) e de suas Modificações com Extrato Tânico da Casca de <i>Pinus oocarpa</i>	8
4.10.1 Determinação da viscosidade	8
4.10.2 Determinação do teor de sólidos.....	8
4.10.3 Determinação do tempo de formação de gel	9
4.10.4 Determinação do pH.....	9
4.11 Análise Estatística	9
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	9
5.1 Avaliação do Teor de Polifenóis (número de Stiasny – NS), da Reatividade e do pH dos Extratos Tânicos da Casca de <i>Pinus oocarpa</i>	9
5.2 Avaliação dos Teores de Extrativos, Taninos e Não-taninos dos extratos da casca de <i>Pinus oocarpa</i>	10
5.3 Avaliação das Propriedades da Solução Tânica de Acácia negra, da Casca de <i>P.oocarpa</i> e de suas misturas	11
5.3.1 Análise da viscosidade.....	11
5.3.2 Análise do tempo de formação de gel.....	12
5.3.3 Análise do pH.....	13
5.4 Avaliação das Propriedades do adesivo uréia-formaldeído (UF) e de suas Modificações com Soluções de Taninos da Casca de <i>Pinus oocarpa</i>	14
6. CONCLUSÕES	14
7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	15
ANEXOS	18

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Valores médios dos teores de extrativos (%), teores de taninos e não-taninos (%) dos extratos da casca de <i>P.oocarpa</i>	10
Figura 2. Valores da viscosidade média para os diferentes tratamentos.	12
Figura 3. Valores médios de tempo de formação de gel (seg) – TFG para os diferentes tratamentos	13
Figura 4. Valores médios do pH para os diferentes tratamentos.....	13

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Valores médios do Número de Stiasny (NS), Reatividade e pH para os diferentes tratamentos.9
- Tabela 2.** Valores médios para teor de extrativo, número de Stiasny, tanino e não-tanino para os diferentes tratamentos.10
- Tabela 3.** Teores de extrativos, tanino e não-tanino, número de Stiasny e suas variações percentuais em relação à extração com água pura.....11
- Tabela 4.** Valores médios para teor de sólidos, viscosidade, tempo de formação de gel e pH do adesivo uréia-formaldeído e de suas modificações com os extratos de *P.ocarpa*.....14

1. INTRODUÇÃO

Na fabricação de painéis de madeira são empregados em larga escala os adesivos sintéticos Uréia-Formaldeído (UF) e Fenol-Formaldeído (FF). Segundo ROFFAEL (1982), os adesivos mais utilizados na indústria madeireira são à base de Uréia-Formaldeído, por apresentarem alta reatividade e baixo custo. Contudo, estes adesivos não são resistentes quando expostos à umidade.

Com o crescimento do uso de painéis em ambientes externos, houve necessidade de se utilizar adesivos que suportassem condições climáticas extremas; para isso, os adesivos à base de Fenol-Formaldeído se mostraram satisfatórios. Apesar dos painéis confeccionados com adesivo FF serem resistentes à umidade, o custo da matéria-prima (fenol) após a crise do petróleo em 1973, foi motivo para o desenvolvimento de novas pesquisas a fim de se encontrar e aprimorar a utilização de fontes naturais que se adaptassem ao uso que atualmente é empregado às resinas sintéticas. Uma destas fontes são os taninos (SAMPLAIC, 1983).

Nos países em desenvolvimento, como o Brasil, o custo da cola é muito elevado em relação ao custo total das chapas, variando em torno de 32 % (SELLERS, 2001). Dentre os materiais pesquisados para substituição de adesivos sintéticos na fabricação de chapas de madeira aglomerada e compensados, destaca-se o tanino, obtido de várias fontes renováveis, como por exemplo, da casca de acácia negra (*Acacia mearnsii*), pinus (*Pinus radiata*) e da madeira do cerne de quebracho (*Schinopsis* sp).

Taninos são polifenóis de alto peso molecular, solúveis em água e que possuem a capacidade de precipitar proteínas, além de constituírem uma substância amplamente distribuída entre as plantas; na casca de algumas espécies a concentração pode atingir até 40%, permitindo assim a sua exploração comercial (PASTORE JUNIOR, 1977). Outras espécies florestais possuem também taninos, mas em menores proporções.

Desde os primórdios, taninos vêm sendo empregados para transformar a pele animal em couro curtido, devido sua ação adstringente de retirar a água do interior das fibras, contraírem tecidos orgânicos moles e impedir a sua putrefação (GONÇALVES & LELIS, 2001). Mas sua utilização para fabricação de adesivos é recente e são obtidos pela reação de flavonóides poliméricos naturais (taninos condensados) com formaldeído, denominados então Tanino-Formaldeído, (PIZZI, 1994). Em alguns países, como Austrália e África do sul, os taninos já são usados em escala comercial. Pesquisas envolvendo tanino como base na fabricação de colas para madeira, iniciou-se na década de cinquenta, porém mais efetivamente a partir da década de oitenta. (PRASETYA & ROFFAEL, 1991).

No Brasil, são poucos os trabalhos envolvendo tanino de *Pinus* (FERREIRA, 2004). Esse gênero possui grande potencial para exploração de taninos, uma vez que é muito difundido nos reflorestamentos pelo Brasil.

A casca de *Pinus* é um resíduo para a maioria das indústrias madeireiras, trazendo problemas de descarte de ordem ambiental e econômica. Várias toneladas de resíduo de casca são produzidas anualmente pelas indústrias que consomem madeira de reflorestamentos (BORGES et al., 1993).

Um possível uso alternativo para essas cascas seria a extração de taninos para produção de adesivos de madeira e posterior queima para geração de energia.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o potencial de utilização de taninos da casca de *Pinus oocarpa* e suas misturas com taninos de acácia e com o adesivo uréia-formaldeído, como fontes de adesivos para colagem de madeira.

Os objetivos específicos foram:

- Verificar, através da otimização das condições de extração com diferentes produtos químicos, a melhor forma de extração dos taninos da casca de *Pinus oocarpa*;
- Avaliar as propriedades técnicas de soluções de taninos de acácia negra e da casca de *P.oocarpa*;
- Avaliar as propriedades técnicas de colagem de soluções de mistura de taninos de acácia negra e da casca de *P.oocarpa*, nas proporções de 70:30, 80:20 e 90:10;
- Verificar a viabilidade de substituição do adesivo uréia-formaldeído (UF) por tanino da casca de *P.oocarpa* nas proporções de 70:30, 80:20 e 90:10.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Taninos

Os taninos são enquadrados em um grupo de substâncias que ocorrem em diversas plantas superiores, em diferentes quantidades e que têm o poder de transformar pele animal em couro (GNAMM, 1933). São substâncias polifenólicas, obtidas geralmente da madeira e da casca de certas folhosas, visto que as coníferas, com exceção de suas cascas, apresentam pequena quantidade de tanino.

Além da ação tanante, os polifenóis vegetais apresentam outras propriedades, agindo como dispersante e desfloculante, empregados para facilitar perfurações em poços de petróleo; também quelantes de micronutrientes e como fármacos (POSER & GOSMANN, 1990).

Os taninos são classificados em hidrolisáveis e condensados, onde os primeiros são misturas de fenóis simples como o pirogalol e ácido elágico e de açúcares esterificados, principalmente a glicose, com ácidos gálicos e digálicos, sofrendo hidrólise ácida, alcalina ou enzimática.

Os taninos condensados são formados por unidades de flavonóide (flavan 3-4 diol e flavan 3-ol) em diferentes graus de condensação, não sofrem hidrólise e se precipitam com formaldeído e ácido clorídrico, segundo a reação de Stiasny (WISSING, 1955).

Dentre estes dois tipos, os mais importantes são os condensados, constituem mais de 90% da produção mundial de taninos comerciais ultrapassando a marca de 350.000 ton/ano (GUANGCHENG et al., 1991). Estes, geralmente se apresentam como polímeros, tendo um grau de condensação médio variando de 4 a 12 unidades flavonóides. Em taninos de acácia podem ser repetidos de 2 a 11 vezes, com um grau de condensação médio de 4-5, ou mais de 30 vezes como ocorre em pinus, com um grau de condensação médio de 10-11 (PIZZI & MITTAL, 1994). Os extrativos da casca de acácia-negra e da madeira do quebracho são os mais importantes taninos condensados produzidos industrialmente.

O tipo de extração empregada para a produção de tanino influencia na qualidade do mesmo. Portanto, as condições de extração podem ser otimizadas objetivando a produção de extratos com propriedades adequadas à síntese de adesivos. A extração industrial dos taninos é feita normalmente com água quente em presença de baixas concentrações de sais capazes de melhorar a eficiência do processo em termos de quantidade e qualidade dos taninos extraídos. Os sais mais utilizados são sulfito, bisulfito e carbonato de sódio (PIZZI, 1983; CHEN, 1991; citado por TOSTES, 2003).

De acordo com PIZZI & MITTAL (1994), a extração aquosa de taninos condensados na presença de sulfito de sódio é chamada de sulfitação e pode ser executada com água

quente ou fria. É um processo bastante utilizado na extração do tanino, pois os taninos obtidos são solúveis em água e apresentam também menores viscosidades.

Em algumas espécies de pinus podem aparecer polifenóis na forma de flobafenos, forma esta altamente condensada e insolúvel em água. Na extração da casca com soluções alcalinas diluídas ou através da adição de sulfito ou bisulfito, os anéis pirano dos polifenóis, são em parte divididos formando grupos de ácidos carboxílicos e sulfônicos. Com isso, a solubilidade dos flobafenos é aumentada consideravelmente (ROUX et al., 1975). Sob estas condições de extração, é importante ressaltar que uma grande parte de componentes não-fenólicos são solubilizados, principalmente carboidratos, que podem atuar negativamente no processo de fabricação dos adesivos.

DEPPE (1979) e WEISSMANN & AYLA (1980) concluíram que as extrações em água quente da casca de alguns pinus de regiões quentes como *P. radiata* e *P. brutia* forneceram teores de 25% a 30% de tanino; os extrativos apresentaram também altos teores de taninos condensados. Na casca de *Picea abies* pode-se encontrar até 15% de tanino. Em algumas espécies provenientes de manguezais o teor pode chegar a 35% e no caso de madeira de quebracho (*Schinopsis balansae*) o teor de tanino varia de 30% a 35% (ROFFAEL & DIX, 1994).

TAHIR et al. (2002) constataram que a adição de sulfito de sódio ao processo de extração aumentou a reatividade dos polifenóis de *Rhizophora mucronata*, *Pinus radiata*, acácia, quebracho e castanheiro.

3.2 Adesivos Sintéticos

Os adesivos utilizados pelas indústrias que fabricam painéis de madeira são predominantemente sintéticos, devido às suas características que promovem uma manipulação mais simplificada e de fácil obtenção, além das propriedades desejáveis para cada emprego.

A resina uréia-formaldeído é a combinação desses dois compostos químicos que geram em polímeros lineares e ramificados, ligados tridimensionalmente, quando a resina se encontra curada (PIZZI & MITTAL, 1994).

Os adesivos uréia-formaldeído perdem sua resistência quando estão sob a ação da umidade por tempo relativamente curto. Dessa forma, exposições contínuas a ambientes com alto teor de umidade, temperaturas iguais ou superiores a 65°C podem provocar mau desempenho das peças, afetando-as negativamente (SAMPLAIC, 1983). A matéria-prima utilizada na produção desta resina não contém benzeno ou componentes aromáticos. Como resultado, estas resinas apresentam baixo custo quando comparadas com a maioria das outras resinas sintéticas (GONÇALVES, 2000). Sendo assim, são os adesivos preferidos na indústria de produtos de madeira. Mais de 85% das chapas aglomeradas no mundo são fabricadas com resina à base de uréia-formaldeído. Entretanto, devido à possível toxidez do formaldeído, restrições vêm sendo impostas à utilização dos adesivos uréicos em produtos de madeira para interiores (SCHROEDER & THOMPSON, 1990).

A resina fenólica é um produto da reação do fenol com o formaldeído. Estes polímeros vêm sendo empregados na colagem de produtos estruturais de madeira adequados para o uso exterior. Somando-se a isso, os painéis de madeira fabricados com a resina fenol-formaldeído não apresentam problema de emissão de formaldeído (GONÇALVES, 2000).

O aumento do preço do petróleo e o crescimento da produção das indústrias de painéis de madeira fazem com que o custo da matéria-prima e produtos necessários para a confecção de resinas continue a aumentar, levando em conta que as resinas são partes essenciais nesse processo.

3.3 Adesivos Naturais

O desenvolvimento de adesivos à base de polifenóis naturais (taninos) começou na década de cinquenta com os trabalhos de DALTON (1950, 1953) e PLOMLEY et al. (1957). O objetivo principal era substituir os fenóis sintéticos, obtidos do petróleo, por fenóis naturais com estruturas semelhantes.

O tanino representa um dos melhores substitutos para os adesivos fenólicos porque o adesivo dele derivado é também, em grande parte, resistente à umidade. Desde a década de oitenta o interesse no emprego de polifenóis naturais como adesivos em chapas de madeira aglomerada e compensados vem crescendo.

A utilização comercial de adesivos de tanino, extraídos da casca de *Pinus radiata*, em chapas de partículas no Chile existe desde 1994. O adesivo de tanino no Chile é composto de 90% de tanino da casca de *Pinus radiata*, 5% de isocianato e 5% de uréia. O teor de tanino do extrato depende do processo de extração e da matéria-prima, podendo conter quantidades substanciais de carboidratos, sendo comum a utilização de adesivos com níveis de aplicação de resina em torno de 10% a 15%, baseado no peso seco dos painéis de fibras (SELLERS, 2001).

DIX et al. (1997) mostraram que é possível fabricar MDF com tanino da casca de *Picea abies*. Os taninos foram obtidos através da extração da casca com água e/ou sulfito e depois misturados com o tanino comercial do quebracho. As chapas apresentaram propriedades suficientes para serem utilizadas em ambiente úmido.

LONG (1991) estudando tanino da madeira de quebracho encontrou resultados que mostraram bom desempenho do adesivo na confecção de MDF e compensados. ROFFAEL et al. (2000), analisando tanino da madeira de abeto revelaram que a substituição parcial do tanino de quebracho, atualmente utilizado na Alemanha para confecção de MDF, por 60% do tanino de abeto, pode ser viável na produção de MDF de uso exterior, podendo também ser empregado integralmente na confecção de MDF de uso interior.

A qualidade da resina tanino-formaldeído é avaliada através das determinações do tempo de formação de gel, viscosidade e valor pH. O tempo de formação de gel é extremamente dependente do pH, sendo que a reação de polimerização do tanino com o formaldeído ocorre necessariamente em uma faixa de pH ácida. A acidez da madeira surge principalmente através da liberação de íons H⁺ livres e pela presença limitada de ácidos orgânicos nos extrativos e polissacarídeos não celulósicos, também pela presença de fenóis simples e polifenóis complexos. A descoloração da madeira, a capacidade de colagem das chapas de fibras ou partículas, a fixação de preservativos, os tratamentos na superfície da madeira e a corrosão de metais em contato com a madeira estão associados com o valor de pH (BALABAN, 2001).

A viscosidade dos extratos é influenciada pela sua concentração, sendo que ocorre aumento muito rápido em concentrações acima de 50%. Comparados com resinas sintéticas, os extratos tânicos são mais viscosos nas concentrações normalmente requeridas em adesivos (PIZZI & MITTAL, 1994).

O grau de condensação, que varia para as diferentes espécies (idade e local de crescimento das árvores), tem também grande influência na viscosidade da solução de extrativos e no entrelaçamento das unidades de tanino (DIX & MARUTZKY, 1982). Alguns componentes químicos como açúcares presentes nos extrativos podem influenciar a viscosidade da resina, modificando a sua qualidade (HILLIS, 1981).

De acordo com PIZZI & MITTAL (1994) e a citação de MORI (2000), a alta viscosidade dos extratos tânicos se deve a presença de gomas hidrocoloidais de alto peso molecular; ligações de hidrogênio e atração eletrostática entre tanino-tanino, tanino-goma e interações goma-goma e a presença de taninos de alto peso molecular. Porém, o efeito da alta

viscosidade não é bem definido. Em muitos empregos dos adesivos, como em compensados, a viscosidade não é um fator crítico e pode ser manipulado pela simples diluição da solução.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Obtenção da Casca de *Pinus oocarpa*

As cascas foram coletadas em povoamentos de *Pinus oocarpa*, na Fazenda Monte Alegre, da Empresa DURATEX, localizado em Agudos, São Paulo. Foram escolhidas cinco árvores aleatoriamente, em dois talhões, com diâmetro à altura do peito (DAP) variando de 15 à 40 centímetros. A seguir, as árvores tiveram suas cascas marcadas e removidas com auxílio de um facão, tendo como padrão a retirada das cascas do DAP até a base das árvores em pé. O material foi encaminhado ao Laboratório de Química da Madeira, do Departamento de Produtos Florestais, do Instituto de Florestas, e os mesmos foram fragmentados em moinho de martelo, peneirado e armazenado em sacos. Esse material foi utilizado nas extrações para obtenção dos taninos.

4.2 Extração dos Taninos

As cascas foram submetidas a tratamentos com produtos químicos em diferentes concentrações, com o objetivo de aumentar o rendimento da extração e também o teor de polifenóis. O material foi extraído em balão de fundo chato sob refluxo por 2 horas utilizando-se uma relação licor/casca igual a 15:1. Após a extração, o material foi filtrado a vácuo utilizando-se cadinho de vidro sinterizado. O filtrado foi separado para posterior análise. Em cada tratamento foram realizadas cinco repetições. O tratamento que apresentou melhor rendimento em taninos e menor em não-taninos foi utilizado para extração de grandes quantidades em autoclave.

Os tratamentos estão esquematizados a seguir:

T1: Extração com água

T2: Extração com água + 6% Na₂SO₃

T3: Extração com água + 8% Na₂SO₃

T4: Extração com água + 10% Na₂SO₃

Obs.: % de produto químico calculado em relação ao peso seco de casca

4.3 Determinação dos Teores de Extrativos

Após cada extração, foi separada uma alíquota de 20 ml para determinação da massa de extrativos totais. Esta foi colocada em uma placa de petri, previamente tarada, em estufa à 103° ± 2°C, até peso constante. Da diferença entre a massa da placa de petri antes e depois de ser levada à estufa com a alíquota, obteve-se a quantidade de extrativos (g) em 20 ml de solução e considerando-se a quantidade de partículas, na base seca, e o volume inicial empregados na extração, calculou-se o teor de extrativos em percentagem.

4.4 Caracterização Química dos Polifenóis (Taninos)

A partir dos extratos tânicos foram determinados os teores de polifenóis através da reação de Stiasny (WISSING, 1955; LELIS, 1995) e a reatividade dos mesmos através do método Ultra-Violeta (UV) (ROFFAEL, 1976).

4.4.1 Reação de Stiasny

Uma alíquota de 50 ml do filtrado obtido na extração dos taninos foi colocada em um balão de fundo chato, sendo adicionado a seguir 5 ml de ácido clorídrico e 10 ml de formaldeído. O material foi colocado em refluxo por 30 minutos, sendo em seguida filtrado e lavado com água destilada quente em cadinho filtrante de peso previamente conhecido. O resíduo (tanino) foi colocado em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ até obtenção de peso constante. O percentual de tanino condensado contido nos extratos ou número de Stiasny (NS) foi determinado pela razão entre a massa de tanino e a massa dos extrativos totais extrapolada para 50 ml e o resultado convertido em porcentagem, segundo a equação 1:

$$\text{NS} = \frac{\text{massa de tanino}}{\text{massa de extrativos totais}} \times 100$$

onde:

NS = Número de Stiasny (%).

4.4.2 Método ultra violeta (UV)

O filtrado do procedimento anterior (4.4.1) foi submetido ao espectrofotômetro a um comprimento de onda de 280nm para a determinação da absorbância. O extrato aquoso; que não sofreu alteração com o ácido clorídrico e formaldeído, também foi utilizado para o cálculo da reatividade dos polifenóis. O cálculo da reatividade se baseou na absorbância antes e após a reação de Stiasny, levando-se em consideração a diluição (equação 2).

$$\text{Reatividade (UV)} = \frac{(\text{Abs. antes} \times \text{Dil.}) - (\text{Abs. Depois} \times \text{Dil.})}{(\text{Abs. antes} \times \text{Dil.})} \times 100$$

onde:

UV = Ultra Violeta (%);

Abs. = Absorbância;

Dil. = Diluição.

4.5 Determinação dos teores de taninos e não-taninos

Para a obtenção do percentual de tanino na casca multiplicou-se o número de Stiasny pelo teor de extrativos totais determinados e converteu-se o resultado em porcentagem (equação 3). A diferença entre teor de extrativo e tanino forneceu a porcentagem de não-taninos.

$$\text{Tanino} = \frac{\text{NS} \times \text{Ext.}}{100}$$

onde:

Tanino = Tanino no extrato (%);

NS = Número de Stiasny (%);

Ext. = Extrativos totais (%);

4.6 Determinação do valor pH

O pH das soluções foi determinado através de pH-metro digital, da marca Handylab e modelo Schott, à temperatura ambiente, sendo o valor registrado após quatro minutos de contato do eletrodo com a solução.

4.7 Obtenção de Tanino de Acácia negra

O tanino utilizado foi fornecido pela Empresa TANAC, de Montenegro – RS com o nome comercial de Phenotan M .

4.8 Extração da Casca de *P. oocarpa* em Autoclave

A casca foi extraída em autoclave, com capacidade volumétrica de 15 litros e tampa dotada de manômetro e termômetro, no Laboratório de Tecnologia da Madeira (DPF/IF/UFRRJ), por um período de 2 horas, numa relação licor: casca igual a 15:1 sob 8% de sulfito de sódio. Após cada extração, o material foi filtrado em cadinho de vidro sinterizado, colocado em bandejas de vidro e posto em estufa a $103^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por 8 horas, para uma secagem prévia do extrato. Posteriormente, o material foi levado para estufa a 60°C até secagem completa, quando então o material foi moído obtendo-se o extrato na forma de pó. Os extratos foram utilizados na confecção de soluções tânicas a 45% para em seguida terem suas propriedades avaliadas, bem como nas misturas com tanino de acácia negra e a resina uréia-formaldeído.

4.9 Determinação das Propriedades dos Extratos Tânicos

Na determinação das propriedades dos extratos foi confeccionada uma solução de extrato tânico a 45%. As seguintes propriedades foram avaliadas: viscosidade, teor de sólidos, tempo de formação de gel e pH. Para cada análise, foram realizadas cinco repetições. Em seguida, foram avaliadas as propriedades das soluções de acácia negra a 45% modificadas com soluções de tanino da casca de *P.oocarpa* nas proporções de 70:30, 80:20 e 90:10.

4.9.1 Determinação da viscosidade

A viscosidade foi determinada através do copo-Ford Universal (ASTM D-12). Após preparo e homogeneização das soluções tânicas a 45 %, aproximadamente 115ml de solução de extrato foram colocadas no copo e o tempo necessário para o escoamento do extrato pelo copo foi registrado. O valor da viscosidade foi obtido de acordo com a equação 4:

$$\eta = 3,85 \times T - 17,28 \times DA$$

onde:

η = Viscosidade do adesivo (mPas ou cp);

DA= Densidade do adesivo (g/cm^3);

T= Tempo (segundos).

4.9.2 Determinação do teor de sólidos

Após a homogeneização da solução, peso-se uma pequena amostra determinando seu peso úmido. Após a secagem por aproximadamente 15 horas em estufa a $103^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ determina-se seu peso seco.

A determinação do teor de sólidos foi feita de acordo com a equação 5:

$$\text{TS} = \frac{\text{PS}}{\text{PU}} \times 100$$

onde:

TS = Teor de sólidos (%);

PS = Peso seco do resíduo (g);

PU = Peso úmido da solução (g).

4.9.3 Determinação do tempo de formação de gel

Uma quantidade de 10 g das soluções de tanino foi colocada em um tubo de ensaio. Em seguida, adicionou-se uma solução de formaldeído a 37% (catalisador) na proporção de 20% sobre o teor de sólidos contidos na solução do extrato. A mistura foi homogeneizada com bastão de vidro em banho-maria à temperatura de 90°C até o ponto de endurecimento. O tempo necessário para que a mistura alcance a fase gel expressa o tempo de formação de gel.

4.9.4 Determinação do pH

O pH das soluções de taninos foi determinado através de pH-metro digital, à temperatura ambiente. O valor pH foi registrado após um tempo aproximado de 4 minutos de contato do eletrodo com a solução.

4.10 Determinação da Propriedade do Adesivo Sintético Uréia-Formaldeído (UF) e de suas Modificações com Extrato Tânico da Casca de *Pinus oocarpa*

As propriedades do adesivo sintético PB 5070 (UF) e do adesivo UF modificado com tanino da casca de *Pinus oocarpa* foram avaliadas. A modificação do adesivo sintético foi feita pela substituição de parte do adesivo por uma solução de extrato tânico da casca de *P.oocarpa* a 45% na razão de 10%, 20 % e 30%. Para cada adesivo foram determinadas as seguintes propriedades: viscosidade, teor de sólidos, tempo de formação de gel e pH. As determinações foram feitas utilizando-se cinco repetições.

4.10.1 Determinação da viscosidade

A viscosidade foi determinada utilizando um copo Ford segundo a metodologia descrita no item 4.9.1.

4.10.2 Determinação do teor de sólidos

O teor de sólidos foi determinado seguindo a mesma metodologia apresentada no item 4.9.2.

4.10.3 Determinação do tempo de formação de gel

O tempo de formação de gel foi determinado de acordo com a metodologia apresentada no item 4.9.3. Foi utilizado como catalisador uma solução de sulfato de amônia a 24% na razão de 3% sobre o teor de sólidos.

4.10.4 Determinação do pH

O pH foi determinado segundo a metodologia apresentada no item 4.9.4.

4.11 Análise Estatística

Para se avaliar o efeito dos tratamentos foi utilizada a análise de variância para todos os ensaios. As análises foram feitas ao nível de 95% de probabilidade para o teste de Tukey, todas as vezes que a hipótese da nulidade foi rejeitada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação do Teor de Polifenóis (número de Stiasny – NS), da Reatividade e do pH dos Extratos Tânicos da Casca de *Pinus oocarpa*

Os resultados dos teores de polifenóis calculados através do número de Stiasny (NS), da Reatividade (UV) e pH estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores médios do Número de Stiasny (NS), Reatividade e pH para os diferentes tratamentos

Tratamentos	NS (%)	Reatividade (%)	pH
T1	84,93 a	98,80 b	3,85 c
T2	90,47 a	99,68 a	5,58 b
T3	89,72 a	99,73 a	6,42 a
T4	85,54 a	99,75 a	6,61 a

* Letras iguais, dentro de uma mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 95% de probabilidade, pelo teste de Tukey. T1 = extração com água; T2 = extração com 6% Na₂SO₃; T3=extração com 8% Na₂SO₃; T4= extração com 10% Na₂SO₃.

Os resultados revelaram que para o teor de polifenóis não houve diferença significativa entre os tratamentos, ficando em torno de 85 a 91%. Na reação de Stiasny são precipitados taninos somente do tipo flavanol através da condensação com formaldeído em meio ácido. A quantificação dos polifenóis através da absorção ultra-violeta (UV) é considerada mais eficaz que o método de Stiasny, pois considera também os polifenóis que reagem com o formaldeído sem conseguirem se precipitar. Analisando os valores médios da reatividade dos extratos pelo método UV, apenas o tratamento 1 diferiu dos demais, apresentando-se, para todos os tratamentos, acima de 90%. Ou seja, os resultados mostraram que a casca de *Pinus oocarpa* apresentou altos teores de polifenóis e que os mesmos são muito reativos.

O valor pH é de grande importância na reatividade dos taninos, pois é na faixa ácida de pH que ocorre a reação de condensação do tanino com o formaldeído ocorrendo a polimerização da resina. Os extratos obtidos no tratamento com água pura apresentaram o menor valor de pH (3,85), evidenciando o caráter ácido dos taninos. À medida que foi acrescentado maior quantidade de sulfato de sódio, houve aumento progressivo no valor pH; porém, os extratos não deixaram de apresentar caráter ácido. Os tratamentos 3 e 4 (8 e 10%

de Na₂SO₃ respectivamente) não apresentaram diferença significativa entre si, e sim em relação aos demais. FERREIRA (2004) encontrou pH na faixa ácida (pH de 5,28) para *P. oocarpa* sob extração com 5% de sulfito de sódio.

5.2 Avaliação dos Teores de Extrativos, Taninos e Não-taninos dos extratos da casca de *Pinus oocarpa*

Os resultados dos teores de extrativos (%), teores de taninos (%) e não-taninos (%) estão apresentados na Figura 1. Na Tabela 2 pode-se observar a comparação das médias para os diferentes tratamentos.

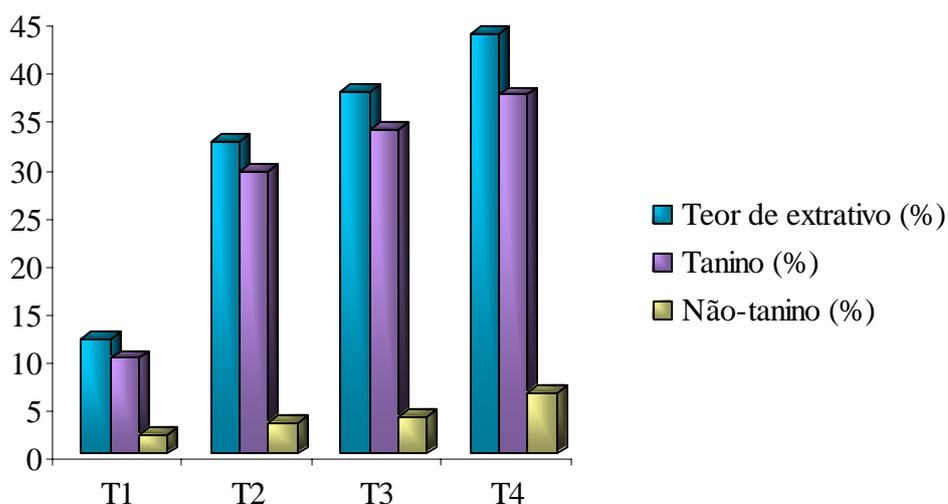


Figura 1. Valores médios dos teores de extrativos (%), rendimento em taninos e não-taninos (%) dos extratos da casca de *P. oocarpa*. T1 = extração com água; T2 = extração com 6% Na₂SO₃; T3=extração com 8% Na₂SO₃; T4= extração com 10% Na₂SO₃.

Observa-se, pela Figura 1, que com a adição de sulfito, ocorreu aumento expressivo nos teores de extrativos e de taninos. Conforme explicado por PIZZI & MITTAL (1994), o aumento do rendimento de taninos com a adição de sais é devido ao fato de tornar os taninos mais solúveis em água, ou seja, há aumento do caráter hidrofílico com a abertura do anel heterocíclico da unidade flavonóide dos taninos condensados.

Tabela 2. Valores médios para teor de extrativo, número de Stiasny, tanino e não-tanino para os diferentes tratamentos.

Tratamentos	Teor de extrativo (%)	NS (%)	Tanino (%)	Não-tanino (%)
T1	11,85 d	84,93 a	9,96 d	1,89 b
T2	32,40 c	90,47 a	29,28 c	3,12 b
T3	37,65 b	89,72 a	33,78 b	3,87 b
T4	43,65 a	85,54 a	37,32 a	6,33 a

* Letras iguais, dentro de uma mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 95% de probabilidade, pelo teste de Tukey. T1 = extração com água; T2 = extração com 6% Na₂SO₃; T3=extração com 8% Na₂SO₃; T4= extração com 10% Na₂SO₃.

Quanto maior o número de Stiasny, maior é a quantidade de taninos presentes no extrato. De acordo com a Tabela 2, o tratamento 4 apresentou os maiores valores de teores de taninos com diferença significativa em relação aos tratamentos anteriores. Por outro lado, houve aumento do rendimento em não-taninos de 334,92% em relação ao tratamento com água pura, como representado na Tabela 3.

Tabela 3. Teores de extrativos, tanino e não-tanino, número de Stiasny e suas variações percentuais em relação à concentração de sulfito de sódio.

Tratamento	Teor de extrativo (%)	NS (%)	Tanino (%)	Não-tanino (%)
T1	11,85 (100)	84,93 (100)	9,96 (100)	1,89 (100)
T2	32,4 (273,42)	90,47 (106,52)	29,28 (293,98)	3,12 (165,08)
T3	37,65 (317,72)	89,72 (105,64)	33,78 (339,16)	3,87 (204,76)
T4	43,65 (368,35)	85,54 (100,71)	37,32 (374,7)	6,33 (334,92)

* Os valores entre parênteses significam valores em percentuais. T1 = extração com água; T2 = extração com 6% Na₂SO₃; T3=extração com 8% Na₂SO₃; T4= extração com 10% Na₂SO₃.

A presença de substâncias não-tânicas não é recomendável, uma vez que as mesmas podem interferir negativamente nas propriedades do adesivo à base de tanino. Assim tomou por base o teor de não-tanino para a escolha da extração em grande quantidade em autoclave, visto que o número de Stiasny e a reatividade dos polifenóis não diferiram significativamente nos tratamentos que foram adicionados sais, confirmado na Tabela 1. O tratamento com 10% de sulfito de sódio (T4) obteve um acréscimo de 130,16% em relação ao anterior, enquanto que o tratamento 3, um aumento de 39,68% em não-taninos em relação ao T2. Assim, a extração com água sob adição de 8% de Na₂SO₃ (T3) foi empregada para obtenção de grandes quantidades de taninos.

5.3 Avaliação das Propriedades da Solução Tânica de Acácia negra, da Casca de *P. oocarpa* e de suas misturas

5.3.1 Análise da viscosidade

A Figura 2 ilustra o resultado da viscosidade para os diferentes tratamentos.

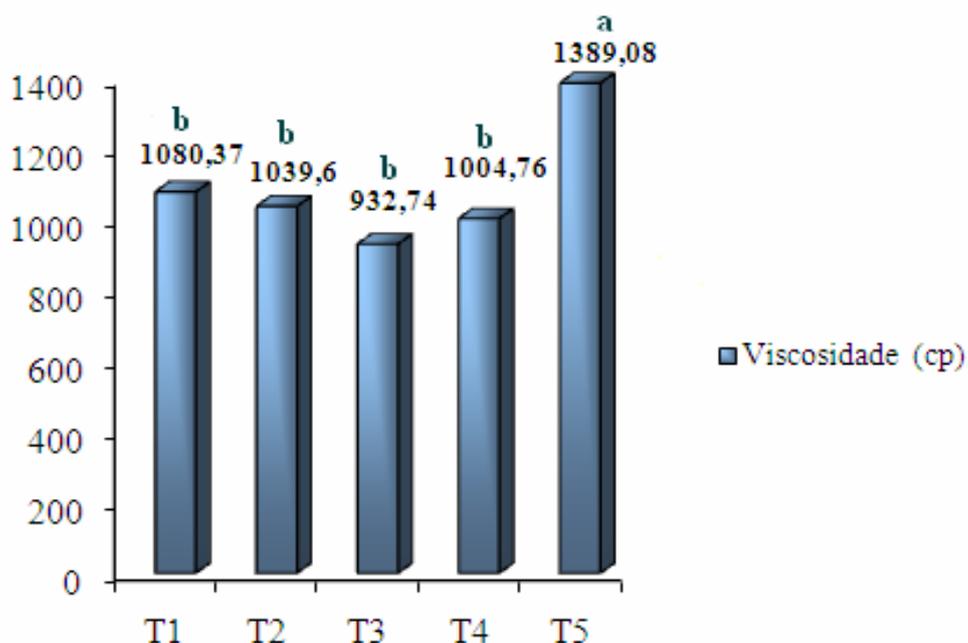


Figura 2. Valores da viscosidade média para os diferentes tratamentos. T1= acácia negra 45%; T2= *P.oocarpa* 45%; T3= acácia: pinus 70:30; T4= acácia:pinus 80:20; T5= acácia:pinus 90:10. Letras iguais não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 95% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Nota-se que o extrato à base de *P.oocarpa* apresentou menor viscosidade que o de acácia negra, porém esta diferença não foi significativa. O tratamento 5 (acácia:pinus 90:10) apresentou um aumento significativo em comparação aos demais tratamentos.

A viscosidade é uma grandeza importante para o adesivo; uma viscosidade alta prejudica a capacidade de esparramamento do adesivo, umectação e adesão (MACIEL et al., 1996). Uma baixa viscosidade facilita em muito a pulverização de uma resina; uma viscosidade maior do que 1500 centipoises dificulta a aplicabilidade do adesivo na fabricação de chapas de partículas (BRITO, 1995).

A substituição de 20 e 30% do tanino de acácia por tanino de *P.oocarpa* é possível sem alterar os valores da viscosidade.

5.3.2 Análise do tempo de formação de gel

A Figura 3 ilustra o resultado do tempo de formação de gel para os diferentes tratamentos.

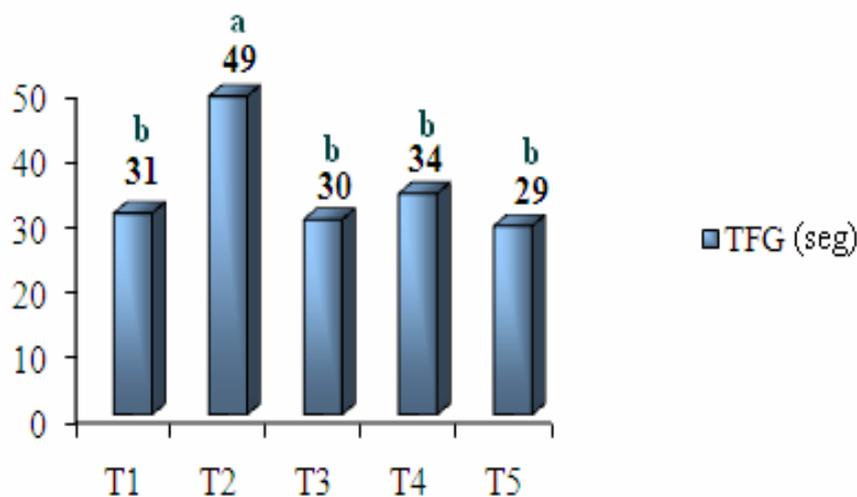


Figura 3. Valores médios de tempo de formação de gel (seg) – TFG para os diferentes tratamentos. T1= acácia negra 45%; T2= *P.oocarpa* 45%; T3= acácia: pinus 70:30; T4= acácia:pinus 80:20; T5= acácia:pinus 90:10. Letras iguais não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 95% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

As soluções de tanino de *P.oocarpa* à 45% apresentaram os maiores valores de tempo de formação de gel, sendo significativamente diferente dos demais tratamentos. A substituição de 10%, 20% e 30% da solução de tanino de acácia por tanino de pinus não alterou significativamente os valores de tempo de formação de gel. Todas as soluções mostraram-se altamente reativas, pois foram obtidos baixos valores de tempo de formação de gel.

5.3.3 Análise do pH

A Figura 4 ilustra o valor do pH para os diferentes tratamentos.

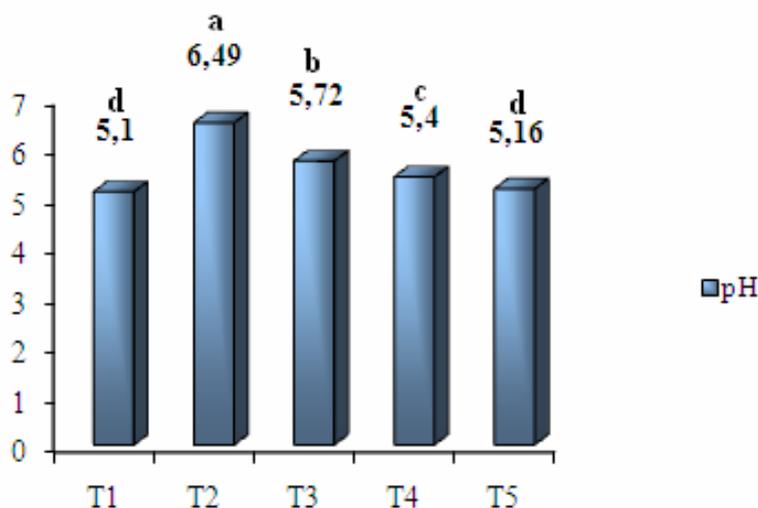


Figura 4. Valores médios do pH para os diferentes tratamentos. T1= acácia negra 45%; T2= *P.oocarpa* 45%; T3= acácia: pinus 70:30; T4= acácia:pinus 80:20; T5= acácia:pinus 90:10. Letras iguais não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 95% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

O pH é um fator importantíssimo durante o processo de colagem, uma vez que pode interferir no processo de endurecimento de uma resina (ROFFAEL & DIX,1994). Com base nos dados obtidos, observa-se que os extratos tânicos de acácia pura e com 10% de extrato de pinus tiveram pH mais ácido e muito próximo, não diferenciando entre si. A substituição de 20% e 30% de solução de acácia por solução de *P. oocarpa* alterou significativamente o pH.

5.4 Avaliação das Propriedades do adesivo uréia-formaldeído (UF) e de suas Modificações com Soluções de Taninos da Casca de *Pinus oocarpa*

Na Tabela 4 são apresentados os valores médios para teor de sólidos, viscosidade, tempo de formação de gel e pH do adesivo uréia-formaldeído e de suas modificações com o extrato tânico de pinus.

Tabela 4. Valores médios para teor de sólidos (TS), viscosidade (VISC), tempo de formação de gel (TFG) e pH do adesivo uréia-formaldeído e de suas modificações com os extratos de *P. oocarpa*.

Tratamento	TS (%)	VISC (cp)	TFG	pH
Uréia:Pinus 70:30	59,76 c	686,25 a	2` 22" a	7,33 c
Uréia:Pinus 80:20	61,87 b	596,14 b	2` 00" a	7,40 b
Uréia:Pinus 90:10	64,92 a	588,93 b	1` 38" a	7,48 a

* Letras iguais, dentro de uma mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 95% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

O tratamento com substituição de 30% de solução de pinus apresentou diferença significativa no valor de viscosidade quando comparado com 20% e 10% . O teor de sólido da Uréia: Pinus 70:30 foi diferente dos demais e contribuiu para um aumento na viscosidade. Segundo a literatura, a viscosidade depende do peso molecular do extrato, do teor de componentes não-fenólicos e do teor de sólidos (PIZZI, 1980).

O tempo de formação de gel aumentou com a adição do extrato de *Pinus oocarpa*, embora a diferença tenha sido pequena.

6. CONCLUSÕES

- ❖ Os taninos extraídos da casca de *P. oocarpa* utilizando-se sulfito de sódio mostraram-se altamente reativos, possibilitando sua utilização como adesivo para colagem de painéis de madeira e de materiais de madeira;
- ❖ A adição de taninos da casca de *P. oocarpa* em soluções de tanino de acácia negra alterou as suas propriedades químicas, mas em níveis aceitáveis para a confecção de adesivos. Dessa forma, é viável a adição de tanino de *P. oocarpa* ao tanino de acácia negra para confecção de adesivos;
- ❖ A substituição parcial da resina UF pelo tanino extraído da casca de *P. oocarpa* nas proporções de até 30% se apresenta como alternativa para a produção de adesivo, pois os resultados se mostraram satisfatórios.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BALABAN, M.; UCAR, G. The correlation of wood acidity to its solubility by hot water and alkali. **Holz als Roh – und Werkstoff**. V.59, p.67 – 70, 2001.
- BORGES, A. S., CINIGLIO, G., BRITO, J. O. Considerações energéticas e econômicas sobre resíduos de madeira processada em serrarias. IN: **Congresso Florestal Brasileiro**, Sociedade Brasileira de Engenheiros Florestais, 1993. P. 603-605.
- BRITO, E. O. **Produção de chapas de partículas de madeira a partir de maravalhas de Pinus elliottii Engelm. Var. elliottii plantado no sul do Brasil**. 1995. 123f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal), Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- CHEN, C. M. Effects of extractions on reaction of bark extracts with formaldehyde. **Holzforchung**, V. 45, n. 1, p. 7-11, 1991.
- DALTON, L. K. Tannin-formaldehyde resins as adhesives for wood. **Australian J. Appl. Sci.** V. 1, p. 54 – 70, 1950.
- DALTON, L.K. Resins from sulphited tannins as adhesives for wood. **Australian J. Appl. Sci.** 4: 136-145, 1953.
- DEPPE, H.-J. **Tanninharze als Klebstoffe in der Spanplattenherstellung**. 37. Sitzung der technischen Kommission der FESYP, Frankfurt, 1979.
- DIX, B. MARUTZKY, R. Untersuchungen zur Gewinnung von Polyphenole aus Nadelholzrinden. **Holz als Roh- und Werkstoff** 41: 45-50, 1982.
- DIX, B.; LOTH, F.; ROFFAEL, E. **Verleimungen von Holzwerkstoffen mit Stärke-Tannin-Klebstoffen**. IN: **Klebstoffe für Holzwerkstoffe und Faserformteile**. Neue Entwicklungen, Applikationen und Analysetechniken. WKI-Workshop, Braunschweig, 1997.
- FERREIRA, E.S. **Utilização dos Polifenóis da Casca de Pinus para Produção de Adesivos para Compensados**. 2004. 79f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.
- GNAMM, H. **Die Gerbstoffe und Gerbmittel**. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH. 2. Aufl. Stuttgart, 1933.
- GONÇALVES, C. A. **Utilização do tanino da madeira de *Mimosa caesalpiniaefolia* Bentham (Sabiá) como matéria prima alternativa para a produção de adesivos**. 2000. 100f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) – Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.
- GONÇALVES, C. A.; LELIS, R. Teores de tanino da casca e da madeira de cinco leguminosas arbóreas. **Floresta e Ambiente**, Seropédica-RJ, V.8,n.1, p 167-173,2001.
- GUANGCHENG, Z.; YUNLU, L; YAZAKI,Y. Extractive yields, Stiasny values and polyflavonoid contents in barks from six acacia species in Australia. **Australian Forestry**. V.54, p.154 -156, 1991.

HILLIS, W. E. **Natural Polyphenols (Tannins) as a Basis for Adhesives**. Second Weyerhaeuser science Symp.: Phenolic Resins. Chemistry and Application, 171-187, 1981.

LELIS, R.C.C. **Zur Bedeutung der Kerninhaltsstoffe obligatorisch verkernter Nadelbaumarten bei der Herstellung von feuchtbeständigen und biologisch resistenten Holzspanplatten, am Beispiel der Douglasie (Pseudotsuga menziesii Mirb. Franco)**. Dissertation an der Forstlichen Fakultät der Universität Göttingen, Alemanha 1995, 251f. (Tese de Doutorado).

LONG, R. Quebracho based polyphenols for use in wood panel adhesive system. **Holz als Roh – und Werkstoff**. V.49, p.485 – 487, 1991.

MACIEL, A. DA S.; ANDRADE, A. M. DE; ALBUQUERQUE, C. E. C. DE. Procedimentos para a extração e utilização de fenóis de alcatrão na produção de adesivos fenólicos. **Floresta e Ambiente**, n° 3, p. 86-95, 1996.

MORI, F. A. **Caracterização parcial dos taninos da casca e dos adesivos produzidos de três espécies de Eucaliptos**. 2000. 73f. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

PASTORE JUNIOR, F. **Produção de adesivos à base de tanino**. Comunicação técnica n°19, PRODEPEF, Brasília, BR, 1977.

PIZZI, A. Tannin-Based Adhesives. **Journal Macromol. Scienc-** Ver. Macromol Chem. C. v. 18, (2), p.247-315, 1980.

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

PIZZI, A. Natural phenolic adhesives I: Tannin. IN: **Handbook of adhesive technology**. Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong, 680p, 1994.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. Marcel Dekker, New York, 347-358, 1994.

PLOMLEY, K. F.; GOTTSTEIN, J. W.; HILLS, W. R. Tannin-formaldehyde adhesives. **CSIRO Aust. For. Prod. Newsl**. V.234, p.6 – 8, 1957.

POSER, G. L.; GOSMANN, G. Acácia-Negra. **Ciência Hoje**. V.11, n.63, p. 68 – 70, 1990.

PRASETYA, B.; ROFFAEL, E. Neuartige charakterisierung von natürlichen Polyphenolen hinsichtlich ihrer Vernetzbarkeit. **Holz als Roh-Werkstoffe**. 49: 481-484, 1991.

ROFFAEL, E. Über die Reaktivität von wäßrigen Rindenextrakten gegenüber Formaldehyd. **Adhäsion**, V. 20, n.11, p.306-311, 1976.

ROFFAEL, E. Die Formaldehydabgabe von Spanplatten und anderen Holzwerkstoffen. DRW-Verlag, Stuttgart, 1982, 154p.

ROFFAEL, E.; DIX, B. Tannine als Bindemittel für Holzwerkstoffe. **Holz-Zentralblatt** 120 (6): 90-93, 1994.

ROFFAEL, E.; DIX, B.; OKUM, J. Use os spruce tannin as a binder in particleboards and medium density fiber (MDF). **Holz als Roh – und Werkstoff**. V.58, p.301 – 305, 2000.

ROUX, D.G.; FERREIRA, D.; HUNDT, H.K.L.; MALAN, E. Structure, stereochemistry and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application. In: **Appl. Polymer Symp.** V.28, p. 335-353, 1975.

SAMLAIC, J. Os atuais problemas e as possibilidades dos adesivos para a madeira. **Revista da Madeira**, fev./1983.

SCHROEDER, H. A.; THOMPSON, G. E. Substituting phenol in adhesive with demethylated kraft lignin. In: **International particleboard/composite materials proceedings**. Washington, p. 27-42, 1990.

SELLERS, T. Wood adhesive innovations and applications in North America. **Forest Products Journal**. V. 51, n 6, p. 12-22, 2001.

TAHIR, P.; MUSGRAVE, O.C.; ASHAARI, Z. Determination of polyphenolic content of bark extracts for wood adhesives. **Holzforschung**. V.56, n.3, p.267 – 272, 2002.

TOSTES, A. S. **Tanino da casca de *Eucalyptus pellita* F. Muel como fonte de adesivos para colagem de chapas de madeira aglomeradas**. 2003. 85f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) – Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

WEISSMANN, G.; AYLA, C. Die Verwendung von natürlichen Polyphenolen zur Herstellung von Holzleimen. **Holz als Roh- und Werkstoff** 38: 254-249, 1980.

WISSING, A. The utilization of bark II: Investigation of the Stiasny-reaction for the precipitation of polyphenols in Pine bark extractives. **Svensk Papperstidning** 58 (20): 745-750, 1955.

ANEXOS

ANOVA DOS TRATAMENTOS

Tabela 1. Resumo da análise estatística dos valores obtidos para o teor de extrativo da casca de *Pinus oocarpa* nos diferentes tratamentos.

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
Tratamento	3	2861,63	953,878	600,277*	0,00000	4,016
Resíduo	16	25,425	1,58906			
Total	19	2887,06	955,467			

* = significativo ao nível de 5% de probabilidade

Tabela 2. Resumo da análise estatística dos valores obtidos para o teor de tanino da casca de *Pinus oocarpa* nos diferentes tratamentos.

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
Tratamento	3	2233,31	744,437	741,84*	0,00000	3,631
Resíduo	16	16,056	1,0035			
Total	19	2249,37	745,44			

* = significativo ao nível de 5% de probabilidade

Tabela 3. Resumo da análise estatística dos valores obtidos para o teor de não-tanino da casca de *Pinus oocarpa* nos diferentes tratamentos.

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
Tratamento	3	52,5814	17,5271	11,212*	0,00033	32,88
Resíduo	16	25,011	1,56319			
Total	19					

* = significativo ao nível de 5% de probabilidade

Tabela 4. Resumo da análise estatística dos valores obtidos para o número de Stiasny da casca de *Pinus oocarpa* nos diferentes tratamentos.

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
Tratamento	3	120,593	40,1976	1,152*(NS)	0,35856*	6,739
Resíduo	16	558,34	34,8963			
Total	19	678,933	75,0939			

*^(NS) = Não significativo ao nível de 5% de probabilidade

Tabela 5. Resumo da análise estatística dos valores obtidos para a reatividade dos polifenóis da casca de *Pinus oocarpa* nos diferentes tratamentos.

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
Tratamento	3	3,164674	1,054891	67,371*	0,00000	0,126
Resíduo	16	0,250528	1,57E-02			
Total	19	3,415202	1,070549			

* = significativo ao nível de 5% de probabilidade

Tabela 6. Resumo da análise estatística dos valores obtidos para o pH da casca de *Pinus oocarpa* nos diferentes tratamentos.

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
Tratamento	3	23,8071	7,93571	250,101*	0,00000	3,174
Resíduo	16	0,50768	3,17E-02			
Total	19	24,3148	7,96744			

* = significativo ao nível de 5% de probabilidade

Tabela 7. Resumo da análise estatística dos valores obtidos para a viscosidade das soluções tânicas de *Pinus oocarpa*, Acácia negra e sua misturas.

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
Tratamento	4	620369,8	155092,4	12,057*	0,00004	10,412
Resíduo	20	257258	12862,9			
Total	24	877627,8	167955,3			

* = significativo ao nível de 5% de probabilidade

Tabela 8. Resumo da análise estatística dos valores obtidos para o teor de sólidos das soluções tânicas de *Pinus oocarpa*, Acácia negra e sua misturas.

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
Tratamento	4	4,439525	1,109881	2,392*	0,08493	1,569
Resíduo	20	9,280356	0,4640178			
Total	24	13,71988	1,5738988			

* = significativo ao nível de 5% de probabilidade

Tabela 9. Resumo da análise estatística dos valores obtidos para o tempo de formação de gel das soluções tânicas de *Pinus oocarpa*, Acácia negra e sua misturas.

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
Tratamento	4	6,392944	1,598236	586,293*	0,00000	0,936
Resíduo	20	5,45E-02	2,73E-03			
Total	24	6,447464	1,600962			

* = significativo ao nível de 5% de probabilidade

Tabela 10. Resumo da análise estatística dos valores obtidos para o pH das soluções tânicas de *Pinus oocarpa*, Acácia negra e suas misturas.

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
Tratamento	4	6,392944	1,598236	586,293*	0,00000	0,936
Resíduo	20	5,45E-02	2,73E-03			
Total	24	6,447464	1,600962			

* = significativo ao nível de 5% de probabilidade

Tabela 11. Resumo da análise estatística dos valores obtidos para a viscosidade das soluções tânicas de *Pinus oocarpa* com uréia-formaldeído (PB 5070).

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
Tratamento	2	29402,9	14701,4	7,545*	0,00755	7,076
Resíduo	12	23381,1	1948,42			
Total	14	52783,9	16649,9			

* = significativo ao nível de 5% de probabilidade

Tabela 12. Resumo da análise estatística dos valores obtidos para teor de sólidos das soluções tânicas de *Pinus oocarpa* com uréia-formaldeído (PB 5070).

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
Tratamento	2	67,2868	33,6434	325,29*	0,00000	0,517
Resíduo	12	1,24111	0,10343			
Total	14	68,5279	33,7468			

* = significativo ao nível de 5% de probabilidade

Tabela 13. Resumo da análise estatística dos valores obtidos para tempo de formação de gel das soluções tânicas de *Pinus oocarpa* com uréia-formaldeído (PB 5070).

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
Tratamento	2	4754,53	2377,27	2,424*(NS)	0,13057	26,069
Resíduo	12	11769,2	980,767			
Total	14	16523,7	3358,03			

*^(NS) = Não significativo ao nível de 5% de probabilidade

Tabela 14. Resumo da análise estatística dos valores obtidos para pH das soluções tânicas de *Pinus oocarpa* com uréia-formaldeído (PB 5070).

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
Tratamento	2	6,09E-02	3,04E-02	17,332	0,00029	0,566
Resíduo	12	2,11E-02	1,76E-03			
Total	14	8,20E-02	3,22E-02			

* = significativo ao nível de 5% de probabilidade