



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

Extração de taninos da casca de *Pinus oocarpa* Var. *oocarpa* e avaliação de suas propriedades de colagem

Flávia Cristiana da Silva

Seropédica, RJ
Dezembro 2009



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

Flávia Cristiana da Silva

Extração de taninos da casca de *Pinus oocarpa* Var. *oocarpa* e avaliação de suas propriedades de colagem

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
Dezembro 2009

Extração de taninos da casca de *Pinus oocarpa* Var. *oocarpa* e avaliação de suas propriedades de colagem

Flávia Cristiana da Silva

Monografia aprovada em 21/12/2009

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

Prof. Dr. Edvã Oliveira Brito
DPF/IF/UFRRJ

Prof. M.Sc. Fabrício Gomes Gonçalves
IFET-MG

DEDICATÓRIA

Dedico esta monografia à DEUS o
todo poderoso e fiel.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois só ele é digno de toda honra e glória e me deste muitas oportunidades; seu amor é infinito, reconheço sua criação, em especial as florestas e seus recursos. Poderoso Deus sempre conservaste-me a vida e deste-me forças para vencer as lutas de cada dia, fôlego de vida toda manhã.

Aos meus pais, por todas as oportunidades que me foram dadas. Pela determinação, amor e carinho que ambos têm por mim, por estarem me apoiando e ajudando a todo instante, pelas orações e súplicas a Deus nos quais faziam e fazem para que Deus esteja sempre me abençoando. Por terem me incentivado e acreditarem em mim a vida toda. Enfim, por me ajudar em todos os sentidos. Obrigada pelo grande amor e força para comigo.

Aos meus irmãos Fagner e Fabrícia por acreditarem no meu sucesso e me darem força de fazer-me acreditar que sou capaz de conquistar todos os meus sonhos, basta lutar.

Ao meu querido Orientador e Professor, Doutor Roberto Carlos Costa Lelis, pela compreensão, incentivo, amizade e disponibilidade até mesmo nos momentos mais difíceis. Aos professores Acácio, Alexandre Monteiro, Edvã e Tokitika, dos quais levo um pouco em forma de conhecimento técnico e moral que de alguma forma me ajudaram, deram conselhos e orientações principalmente ao Acácio pelo carinho e paciência.

A todos do “Pavilhão Prof. Waldemir João Hora”, em especial ao técnico José Carlos pelo carinho e grande ajuda prestada, até mesmo nos finais de semana. Às amigas Nayara e Monique pela grande amizade que se consolidou nestes últimos tempos, e a sua fundamental parceria neste projeto, pois foram muito prestativas. Estarão guardadas para sempre no meu coração.

Ao meu, grande amigo Quemes pelo carinho, compreensão, paciência, principalmente nos momentos mais difíceis vividos nessa etapa final de Rural.

A todos amigos de minha turma, que é muito capacitada, sábia, inteligente e muito engraçada que neste período de formação, estiveram presentes e jamais serão esquecidos.

E as minhas queridas e amigas de quarto que me apoiaram nessa reta final, a Fernanda, a Kelly e a Priscila por fazerem os dias convividos mais engraçados.

“... Instruir-te-ei e ensinar-te-ei o caminho que deves seguir; guiar-te-ei com os meus olhos...”

Salmos 32:8

Extração de taninos da casca de *Pinus oocarpa* Var. *oocarpa* e avaliação de suas propriedades de colagem

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de extração e de utilização de taninos da casca de *Pinus oocarpa* var. *oocarpa*, e de suas misturas com resina Fenol-Formaldeído como fonte de adesivo para colagem de madeira. As cascas foram extraídas com água, com água sob adição de diferentes concentrações de sulfito de sódio (Na_2SO_3) e com metanol/água, 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 *P.oocarpa* a 45%, sendo avaliadas as propriedades: viscosidade, tempo de formação de gel e pH. O adesivo Fenol-Formaldeído foi modificado com soluções de tanino da casca de pinus nas proporções de 70:30, 80:20 e 90:10, sendo também avaliadas as propriedades de colagem. Os resultados mostraram que a extração de taninos com adição de 5 % 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 adesivo Fenol-Formaldeído por taninos da casca de *Pinus .oocarpa* é possível somente até 10%.

Palavras chave: tanino, *P.oocarpa*, fenol-formaldeído .

Extraction of tannins from the bark of *Pinus oocarpa* Var. *oocarpa* and evaluation of their adhesive properties

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the potential for extraction and use of tannins of the bark of *Pinus oocarpa* var. *oocarpa*, and their mixtures with phenol-formaldehyde resin as adhesive source for wood glueing. The barks were extracted with water, with water under addition of different concentrations of sodium sulphite (Na_2SO_3) and methanol/water under reflux for two hours using the rate liqueur:bark of 15:1. After the extractions, the extractive content, the polyphenols contents in the extracts (Stiasny number), the reactivity, the tannin yield and no-tannin yield and pH were determined. The treatment that had the best yield of tannin was chosen for extraction of tannins in large quantities. Tannin solutions of the bark of *Pinus .oocarpa* (45%) were prepared and their properties viscosity, gel time and pH. Phenol-Formaldehyde adhesive was modified with solutions of tannin of the bark of pine in the proportions of 70:30, 80:20 and 90:10, and the properties of glueing were also evaluated. The results showed that the extraction of tannins with the addition of 5% sodium sulfite was more efficient, since the extracts showed high levels of tannins and low percentages of non-tannins. The substitution of Phenol-Formaldehyde adhesive by tannins of *Pinus oocarpa* bark is possible only up to 10%.

Key word: tannin, *P.oocarpa*, phenol-formaldehyde.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	2
3. REVISÃO DE LITERATURA	2
3.1 Taninos	2
3.2 Adesivos Sintéticos	4
3.3 Adesivos Naturais.....	5
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	6
4.1 Obtenção da Casca de <i>Pinus oocarpa</i>	6
4.2 Extração dos Taninos	7
4.3 Determinação dos Teores de Extrativos	7
4.4 Caracterização Química dos Polifenóis (Taninos).....	7
4.4.1 Teor de polifenóis pela reação de Stiasny	7
4.4.2 Método ultra violeta (UV)	8
4.5 Determinação dos teores de taninos e não-taninos	8
4.6 Determinação do valor pH.....	8
4.7 Extração da Casca de <i>P. oocarpa</i> em Autoclave	9
4.8 Determinação das Propriedades dos Extratos Tânicos	9
4.8.1 Determinação da viscosidade..	9
4.8.2 Determinação do teor de sólidos.....	9
4.8.3 Determinação do tempo de formação de gel	10
4.8.4 Determinação do pH.....	10
4.9 Determinação da Propriedade do Adesivo Sintético Fenol-Formaldeído (FF) e de suas Modificações com Extrato Tânico da Casca de <i>Pinus oocarpa</i>	10
4.10 Análise Estatística	10
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	11
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>	11
5.2 Avaliação dos Teores de Extrativos, Taninos e Não-taninos dos extratos da casca de <i>Pinus oocarpa</i>	12
5.3 Avaliação das Propriedades da Solução Tânica da Casca de <i>P.oocarpa</i> do adesivo fenol- formaldeído (FF) e de suas misturas com tanino da casca de <i>Pinus</i>	13
5.3.1 Análise da viscosidade.....	13
5.3.2 Análise do tempo de formação de gel.....	14
5.3.3 Análise do pH	14
6. CONCLUSÕES.....	15
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	15
ANEXOS.....	19

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do flavonoide de tanino.....	4
Figura 2. Valores médios dos teores de extrativos (%), rendimento em taninos e não-taninos (%) dos extratos da casca de <i>P. oocarpa</i>	12
Figura 3. Valores da viscosidade média para os diferentes tratamentos.	13
Figura 4. Valores médios de tempo de formação de gel (seg) – TFG para os diferentes tratamentos	14
Figura 5. Valores médios do pH para os diferentes tratamentos.....	14

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores médios do Número de Stiasny (NS), Reatividade e pH para os diferentes tratamentos..	11
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

1. INTRODUÇÃO

Na indústria de painéis de madeira são empregados em grande parte adesivos sintéticos como Uréia-Formaldeído (UF) e Fenol-Formaldeído (FF). Os adesivos à base Uréia-Formaldeído (UF) são ainda hoje os mais utilizados na indústria madeireira, porém, apresentam resistência à umidade muito limitada (ROFFAEL, 1982).

Nos países em desenvolvimento, o custo do adesivo é muito alto em relação ao custo total das chapas, uma vez que quase todas as matérias-primas para fabricação de adesivos são oriundas de derivados do petróleo. Segundo DEPPE & ERNST (1991) um fabricante de aglomerados no Brasil tem que pagar duas ou três vezes mais pela resina sólida fenol do que um fabricante da Europa ocidental. Devido a isso, tornam-se necessárias também novas pesquisas a fim de se encontrar matérias-primas alternativas para a produção de adesivos. Nesse esforço estão em primeiro plano as resinas obtidas de matérias-primas naturais. Pesquisas que visam substituir em parte ou totalmente os atuais adesivos sintéticos são fundamentais para que se possa produzi-lo a um custo menor.

Com o crescente emprego de painéis de madeira em áreas exteriores, tornou-se necessário utilizar novos adesivos, que suportassem condições climáticas extremas. Para esse fim, os adesivos à base de Fenol-Formaldeído mostraram-se eficientes. Apesar das chapas produzidas com adesivos fenólicos serem resistentes à umidade, o alto custo do fenol após a crise do petróleo foi motivo para novas pesquisas, a fim de se encontrar matérias-primas alternativas para a produção de adesivos resistentes à umidade. Dentre os novos materiais surgiram os isocianatos e os adesivos de tanino (SAMPLAIC, 1983; DEPPE & ERNST, 1971). Este último, um polifenol natural obtido de várias fontes renováveis, como por exemplo da casca de acácia negra (*Acacia mearnsii*), *Pinus radiata* e da madeira do cerne de Quebracho (*Schinopsis sp*). O tanino é 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). Os taninos são utilizados para curtir couro desde a antiguidade; contudo, sua utilização para fabricação de adesivos é recente. Porém, em alguns países, tais como Austrália e África do sul, os taninos são utilizados como adesivos em escala comercial (PIZZI, 1983).

O interesse no emprego de polifenóis naturais como adesivos em chapas de madeira aglomerada e compensados vem crescendo efetivamente desde a década de oitenta. Isso se dá, entre outras coisas, em razão da grande rapidez com que os polifenóis se ligam ao formaldeído, possibilitando, assim, a sua utilização na indústria de chapas de madeira aglomerada e de compensados sob as condições normais de colagem e prensagem (PRASETYA & ROFFAEL, 1991).

O tanino vem sendo utilizado industrialmente em vários países da Europa como Alemanha e Finlândia (ROFFAEL & DIX, 1989). As colas de Tanino-Formaldeído são também amplamente utilizadas na África do sul e Austrália na fabricação de chapas de madeira aglomerada (PIZZI & STEPHANOU, 1994; AYLÀ & WEISMANN, 1982).

O emprego de polifénóis vegetais como adesivos pode ser de interesse em países como o Brasil, haja visto que os produtos químicos fundamentais para a fabricação de resinas convencionais como Uréia-Formaldeído e Fenol-Formaldeído são relativamente caros. No Brasil, trabalhos envolvendo taninos como adesivo para madeira foram iniciados na década de setenta e início de oitenta (COPPENS, 1979; COPPENS et al., 1980; SANTANA et al., 1979). Entretanto, somente recentemente esse tema obteve destaque novamente (GONÇALVES, 2000; TOSTES, 2003).

No Brasil, trabalhos envolvendo taninos de pinus ainda são incipientes. Possivelmente, o primeiro trabalho que abordou taninos de pinus no Brasil foi o de FERREIRA (2004) que trabalhou com oito espécies de pinus plantados no Brasil. A autora mostrou que *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* apresentaram potencial para fornecimento de taninos para colagem de madeira.

Dentre as espécies botânicas, o gênero *Pinus* 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, sendo que o resíduo obtido depois da extração poderia ser queimado para geração de energia.

2. OBJETIVOS

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

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar o processo de extração de tanino da casca de *Pinus oocarpa* com adição de sulfito de sódio e metanol;
- Avaliar as propriedades de colagem de adesivos produzidos com taninos da casca de *Pinus oocarpa*;
- Verificar a viabilidade de utilização de taninos da casca ao adesivo Fenol-Formaldeído (FF) nas proporções de 80:20 e 90:10;

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Taninos

Taninos são compostos polifenólicos de alto peso molecular, utilizados para diferentes finalidades, como por exemplo para curtimento de couro e produção de adesivos (MORI, 2000). Segundo GNAMM (1933) os taninos compreendem um grupo de substâncias que ocorrem em diversas plantas superiores, em diferentes quantidades e que têm o poder de transformar pele animal em couro. O processo é devido à associação dos grupos hidroxilas dos taninos com as ligações peptídicas dos aminoácidos presentes na proteína animal chamado colágeno (HASLAM, 1966). Além da ação tanante, as soluções de tanino possuem outras finalidades, como por exemplo, fabricação de azulejos e pisos; facilitar perfurações de poços petrolíferos; ter ação dispersante e desfloculante; entre outras (POSER & GOSMAN, 1990). Os compostos polifenólicos de algumas cascas e madeiras possuem um grande poder de ligação. Essas substâncias podem formar uma resina através da condensação com o formaldeído a um valor pH específico (GONÇALVES, 2000).

De acordo com HEMINGWAY (1978) as plantas apresentam uma habilidade natural de defesa contra os seus inimigos naturais, e esta capacidade de defesa estaria ligada a presença dos taninos. Os taninos hidrolisáveis seriam responsáveis pela defesa das plantas contra os herbívoros e os taninos condensáveis iriam assegurar a defesa contra microorganismos patogênicos (ZUCKER, 1983). Quanto à ação dos taninos hidrolisáveis sobre os herbívoros, METCHE (1980), relatou que estes compostos estariam implicados no processo digestivo destes animais, dificultando-o em decorrência da complexação dos taninos com certas proteínas ligadas a produção de enzimas digestivas.

Os taninos podem ainda atingir entre 2 % a 40 % da massa seca da casca de muitas espécies (HERGERT, 1989). Tais valores podem tornar este produto economicamente viável para a exploração industrial considerando-se a gama de utilizações possíveis.

De acordo com KHAN & ZAMAN (1961) a utilização de taninos em artefatos de couros remonta à antiguidade, considerando que os arqueólogos encontraram artigos em couro datados de 10.000 AC, mostrando traços de taninos. Segundo POURRAT (1980), somente à partir do final do século XVII os taninos tiveram uma atuação especial para esta finalidade.

Os taninos são substâncias polifenólicas que aparecem em quase todas as plantas superiores em diferentes quantidades; são obtidos geralmente da madeira e da casca de certas folhosas, já que as coníferas, com exceção de suas cascas, apresentam pequena quantidade de tanino. 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 balance* Engl.) o teor de tanino varia de 30% a 35% (ROFFAEL & DIX, 1994).

Em algumas espécies de pinus, os polifenóis podem aparecer na forma de flobafenos, forma esta altamente condensada e insolúvel em água. Na literatura há informações de que a casca pode conter também grande quantidade de componentes não fenólicos (DIX & MARUTZKY, 1982). Segundo ROUX et al. (1975), na extração da casca com soluções alcalinas fracas ou na presença de sulfito e bisulfito, os anéis piranos dos polifenóis são em parte separados através da formação e deposição de grupos carboxílicos e ácidos sulfônicos. Com isso, a solubilidade dos flobafenos é aumentada consideravelmente.

Segundo PIZZI (1983), o termo “tanino” tem sido usado frequentemente para definir duas classes diferentes de compostos químicos de natureza fenólica, ou seja, os taninos hidrolisáveis e os taninos condensáveis. Para METCHE (1980), os taninos hidrolisáveis podem ser considerados como poliésteres da glucose, podendo ser classificados em duas categorias: (a) os galotaninos, que por hidrólise ácida liberam o ácido gálico e seus derivados; (b) os elagitaninos, que por hidrólise liberam o ácido elágico, ácido valônico, sendo o ácido elágico o mais importante.

Numa linguagem genérica, PIZZI (1983) afirma que os taninos condensados consistem de unidades de flavonóides, denominados de flavan-3-ols (catechin) e flavan 3-4 diols (leucoantocyanidins). Apresentam diferentes graus de condensação (dependem do tipo e da origem do tanino), 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, que geralmente se apresentam como polímeros, tendo um grau de condensação médio variando de 4 a 12 unidades flavonóides.

A Figura 1 mostra a estrutura flavonóide que constitui o principal monômero dos taninos condensados (PIZZI & MITTAL, 1994).

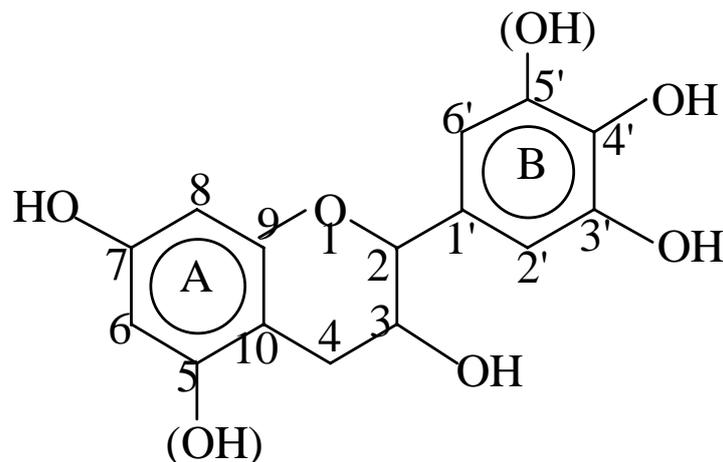


Figura 1. Estrutura do flavonóide de tanino

O anel A da Figura 1 pode ser resorcinólico ou floroglucinólico. É resorcinólico quando apresenta uma hidroxila no C₇ e floroglucinólico quando apresenta duas hidroxilas, uma no C₅ e outra no C₇ (KEINERT & WOLF, 1984). O anel B é do tipo catecol quando possui duas hidroxilas ligadas, respectivamente, aos carbonos 3' e 4', e pirogalol, quando possui hidroxilas ligadas aos carbonos 3', 4' e 5'. Em alguns taninos pode ocorrer o anel B fenólico, que possui apenas uma hidroxila ligada ao carbono 3'.

Os extrativos da casca de acácia negra e da madeira do quebracho são os mais importantes taninos condensados produzidos industrialmente. Os taninos condensados constituem mais de 90 % da produção mundial de taninos comerciais ultrapassando a marca de 350.000 t/ano (GUANGCHENG et al., 1991).

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).

As resinas mais utilizadas atualmente consistem em polímeros de uréia-formaldeído e fenol-formaldeído. A resina uréica é a mais utilizada para uso interior devido a baixa resistência à umidade e ao menor custo, e a fenólica, a mais adequada para manufatura de chapas para fins estruturais e uso exterior devido a maior durabilidade e resistência (Kelly, 1977).

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 tanino representa um dos melhores substitutos para as colas fenólicas porque o adesivo dele derivado é também resistente à umidade. Desde a década de oitenta, o interesse no emprego de polifenóis naturais (taninos) como adesivos em chapas de madeira aglomerada e compensados vem crescendo efetivamente.

Os taninos condensados são utilizados como substitutos de resinas sintéticas devido a sua característica de precipitar-se com formaldeído, formando assim um polímero de estrutura rígida (GONÇALVES & LELIS, 2000). A reação do tanino com o formaldeído se apresenta como fundamento para o seu emprego como adesivo, já que assim surgem policondensados de alto peso molecular (ROFFAEL & DIX, 1994). A rapidez com que os polifenóis se ligam ao formaldeído possibilita a sua utilização na indústria de painéis de madeira nas condições normais de colagem e prensagem (PRASETYA & ROFFAEL, 1991).

Com as resinas à base de Tanino-Formaldeído (TF) podem ser fabricadas chapas de madeira aglomerada com boas propriedades tecnológicas (ROFFAEL & DIX, 1994) e pode-se conseguir uma colagem resistente à umidade. Dessa forma, é possível o emprego do painel fabricado com tanino em áreas exteriores.

De modo geral, os taninos hidrolisáveis não apresentam importância na fabricação de adesivos, ao contrário dos taninos condensados. As unidades de flavonóides que compõem os taninos condensados são de diferentes estruturas e graus de condensação. Os taninos se apresentam em geral como polímeros e o grau de condensação médio varia de 4 a 12 unidades flavonóides. Entretanto, o grau de condensação depende do tipo e da origem do tanino e tem uma grande influência na viscosidade da solução de extrativos e no entrelaçamento das unidades de tanino (DIX & MARUTZKY, 1982).

Uma pressuposição importante para o emprego de extrativos vegetais como adesivo para painéis de madeira é seu teor de componentes fenólicos reativos. Na determinação do teor de polifenóis emprega-se a reação de Stiasny, isto é, a precipitação dos taninos do tipo flavanol através de condensação com formaldeído em meio ácido.

A utilização dos extratos como adesivo só é possível se houver uma reação dos mesmos com um produto ligante (formaldeído, por exemplo), já que eles próprios não apresentam nenhuma capacidade de ligação. O formaldeído prende-se aos átomos de carbono do anel A sob a formação de grupos metilol. Esses grupos metilol são capazes de reagir

promovendo a ligação entre as moléculas de tanino através da formação de grupos metilênicos (DIX & MARUTZKY, 1987).

Para obtenção de composições adesivas, os taninos condensados são normalmente misturados com paraformaldeído, formaldeído ou hexametilenotetramina. Até o momento da colagem, os taninos são estocados sob a forma de pó ou suspensões aquosas concentradas, permanecendo não reativos até que seja feita a mistura com o agente ligante ou endurecedor. Além da reatividade, o grau de condensação dos taninos apresenta uma grande importância na fabricação de adesivos, já que influencia a viscosidade da solução com extratos e a ligação (entrelaçamento) das moléculas de tanino. O grau de condensação varia para as diferentes espécies sendo também influenciado pela idade e local de crescimento das árvores (PIZZI & MITTAL, 1994).

A qualidade da colagem com taninos é influenciada pelos componentes químicos não fenólicos presentes nos extrativos, como açúcares, aminoácidos, pectinas, etc. (WEISSMANN, 1985; HILLIS, 1981). Esta qualidade também é influenciada pelos produtos químicos utilizados na extração (GONÇALVES, 2000). Os componentes não fenólicos, principalmente as gomas, podem influenciar a viscosidade da resina de tanino-formaldeído e as propriedades ligantes do adesivo (HILLIS, 1981). De acordo com HEMINGWAY (1978), o processo de colagem piora com o aumento do teor de carboidratos no extrativo da casca. A caracterização de adesivos de bases sintéticas ou naturais se dá pela determinação da viscosidade e do tempo de formação de gel. Normalmente, a viscosidade de soluções de tanino é bem maior do que a viscosidade de resinas fenólicas de mesma concentração. O tempo de formação de gel é uma medida importante para se conhecer a vida útil da mistura de adesivos.

Abaixo, estão relacionadas algumas vantagens da utilização de resinas à base de Tanino-Formaldeído:

- Algumas resinas à base de Tanino-Formaldeído, como por exemplo, Tanino-Quebracho-Formaldeído, podem endurecer mais rápido do que a resina alcalina Fenol-Formaldeído. Dessa forma a capacidade de produção na fabricação de painéis é aumentada;
- As resinas Tanino-Formaldeído endurecem em meio levemente alcalino. Assim, os materiais de madeira colados com a resina não contêm quase nenhum álcali;
- Na fabricação de chapas de madeira aglomerada, as partículas não precisam estar totalmente secas. Elas podem apresentar um teor de umidade entre 7 a 8% e isso significa economia de energia na secagem;
- Os taninos são produtos naturais existentes em grande quantidade.

4. MATERIAL 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, SP. 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 Tecnologia da Madeira, do Departamento de Produtos Florestais, do Instituto de Florestas, sendo fragmentado 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 diferentes produtos químicos, procurando-se 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 + 4% Na₂SO₃

T3: Extração com água + 5% Na₂SO₃

T4: Extração com metanol/água 3:2.

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 Teor de Polifenóis pela 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 °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:

$$NS = \frac{\text{massa de tanino}}{\text{massa de extrativos totais}} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

onde:

NS = Número de Stiasny (%).

4.4.2 Reatividade pelo 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 modificação 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).

$$\text{Reatividade (UV)} = \frac{(\text{Abs.antes} \times \text{Dil.}) - (\text{Abs. depois} \times \text{Dil.})}{(\text{Abs.antes} \times \text{Dil.})} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

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 percentagem (Equação 3). A diferença entre teor de extrativo e tanino forneceu a percentagem de não-taninos (Equação 4).

$$\% \text{ Tanino} = \frac{NS \times \text{Ext.}}{100} \quad (\text{Equação 3})$$

onde:

Tanino = Tanino no extrato (%); NS = Número de Stiasny (%); Ext. = Extrativos totais (%);

$$\% \text{ NT} = \text{Ext.} (\%) - \% \text{ Tan} \quad (\text{Equação 4})$$

onde:

% NT = Não-taninos (%); Ext. = Extrativos totais (%); Tan = Teor de taninos (%).

4.6 Determinação do valor pH

O pH das soluções foi determinado através de pH-metro digital portátil, de marca Shott, sendo feitas quatro repetições, à temperatura ambiente.

4.7 Extração da Casca de *Pinus 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, sendo empregada na extração água sob adição de 5% de sulfito de sódio (base peso seco de cascas). 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 para serem utilizadas nas misturas com resina Fenol-Formaldeído.

4.8 Determinação das Propriedades dos Extratos Tânicos

Na determinação das propriedades dos extratos foi confeccionada 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.

4.8.1 Determinação da viscosidade

A viscosidade foi determinada através do copo-Ford Universal (ASTM D-1200, 1994). 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 5:

$$\eta = (3,82 \times T - 17,28) \times DA \quad (\text{Equação 5})$$

onde:

η = Viscosidade do adesivo (mPas ou cp);

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

T= Tempo (segundos).

4.8.2 Determinação do teor de sólidos

Após a homogeneização da solução, pesou-se uma pequena amostra determinando-se sua massa úmida. Após a secagem por aproximadamente 15 horas em estufa a $103^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ determinou-se sua massa seca.

A determinação do teor de sólidos foi feita de acordo com a Equação 6:

$$TS = \frac{MS}{MU} \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

onde:

TS = Teor de sólidos (%);
MS = Massa seca do resíduo (g);
MU = Massa úmida da solução (g).

4.8.3 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. O tempo necessário para que a mistura alcançasse a fase gel expressou o tempo de formação de gel.

4.8.4 Determinação do pH

O pH das soluções de taninos foi determinado através de pH-metro digital portátil, à temperatura ambiente.

4.9 Determinação da Propriedade do Adesivo Sintético Fenol-Formaldeído (FF) e de suas Modificações com Extrato Tânico da Casca de *Pinus oocarpa*

As propriedades do adesivo sintético Fenol-Formaldeído (FF) e de suas modificações com tanino da casca de pinus 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% nas proporções de 70:30, 80:20 e 90:10.

Para cada adesivo foram determinadas as seguintes propriedades: viscosidade, teor de sólidos, tempo de formação de gel e pH, seguindo os procedimentos descritos nos itens 4.8.1 a 4.8.4. As determinações foram feitas utilizando-se cinco repetições.

4.10 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	77,75 b	98,80 b	3,84 d
T2	91,68 a	99,68 a	5,35 b
T3	89,90 a	99,53 a	5,69 a
T4	91,65 a	99,53 a	4,33 c

* 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 água + 4% Na₂SO₃; T3 = extração com água + 5% Na₂SO₃; T4 = extração com metanol/água (3:2)

Os resultados revelaram que para o teor de polifenóis houve diferença significativa entre os tratamentos, ficando em torno de 78 a 92%. 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 (3,84), evidenciando o caráter ácido dos taninos. À medida que foi acrescentado maior quantidade de sulfito de sódio, houve aumento progressivo no valor pH; porém, os extratos não deixaram de apresentar caráter ácido. Todos os tratamentos apresentaram diferença significativa entre si. 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 2.

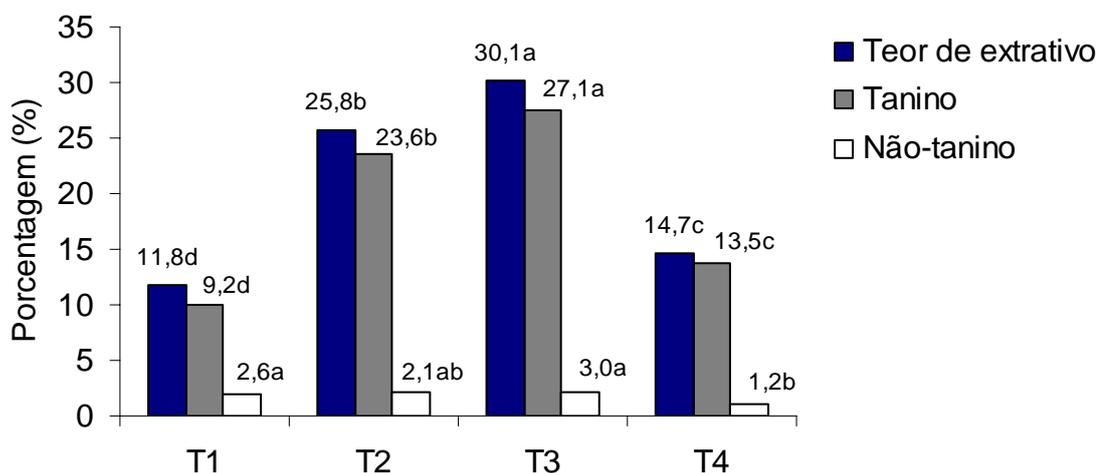


Figura 2. Valores médios dos teores de extrativos (%), rendimento em taninos e não-taninos (%) dos extratos da casca de *P.oocarpa*. T1 = extração com água; T2 = extração com água + 4% Na₂SO₃; T3=extração com água + 5% Na₂SO₃; T4= extração com metanol/água 3:2.

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

Observa-se, pela Figura 2, 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 dos mesmos tornarem os taninos mais solúveis em água, ou seja, há aumento do caráter hidrofílico com a abertura do anel eterocíclico da unidade flavonóide dos taninos condensados.

Nota-se também que o tratamento 3 apresentou os maiores valores de teores de taninos com diferença significativa em relação aos tratamentos anteriores. Por outro lado, houve ligeiro aumento do rendimento em não-taninos em relação ao tratamento com água pura, mas a diferença não foi significativa. 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.

O tratamento com metanol/água (T4) contribuiu para o aumento dos teores de taninos, mas comparando-se com sulfito de sódio (T2 e T3), os valores foram bem menores. Assim, considerando-se o maior percentual de taninos, a extração com água sob adição de 5% de Na₂SO₃ (T3) foi empregada para obtenção de grandes quantidades de taninos.

5.3 Avaliação das Propriedades da Solução Tânica da Casca de *Pinus oocarpa*, do Adesivo Fenol-Formaldeído (FF) e de suas misturas com tanino da casca de pinus

Estava prevista a análise das misturas de adesivo Fenol-Formaldeído na proporção 70:30. Entretanto, com esta mistura não foi possível avaliar as propriedades de colagem, uma vez que não se podia trabalhar o adesivo.

5.3.1 Análise da viscosidade

A Figura 3 ilustra o resultado da viscosidade para os diferentes tratamentos.

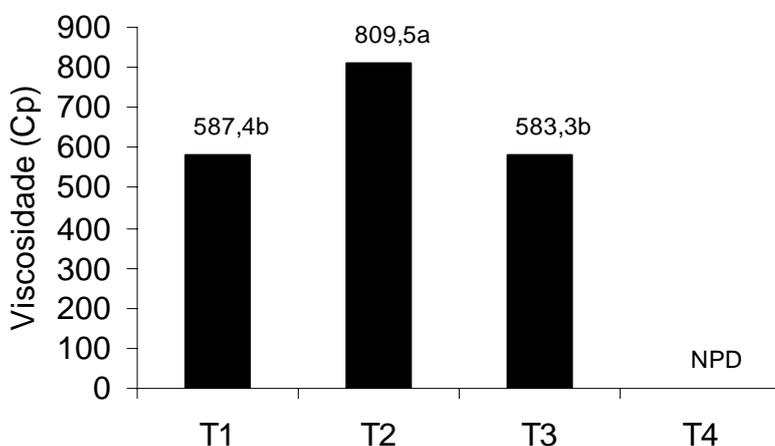


Figura 3. Valores da viscosidade média para os diferentes tratamentos. T1: Tanino de *Pinus oocarpa* (solução à 45%); T2: Adesivo FF; T3: FF:tanino pinus 90:10; T4: FF:tanino pinus 80:20.

Letras iguais não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 95% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Nota-se que o extrato tânico de *P. oocarpa* (T1) e o adesivo FF com substituição de 10% (T3) apresentaram menor viscosidade que o adesivo FF puro (T2), sendo a diferença significativa. Com o tratamento 4 (FF:tanino pinus 80:20) não foi possível determinar a viscosidade, devido a sua elevada viscosidade.

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). Assim, os tratamentos 1 a 3 apresentaram-se de forma satisfatória para emprego como adesivo em processos de fabricação de painéis de forma geral.

5.3.2 Análise do tempo de formação de gel

A Figura 4 ilustra o resultado do tempo de formação de gel para os diferentes tratamentos.

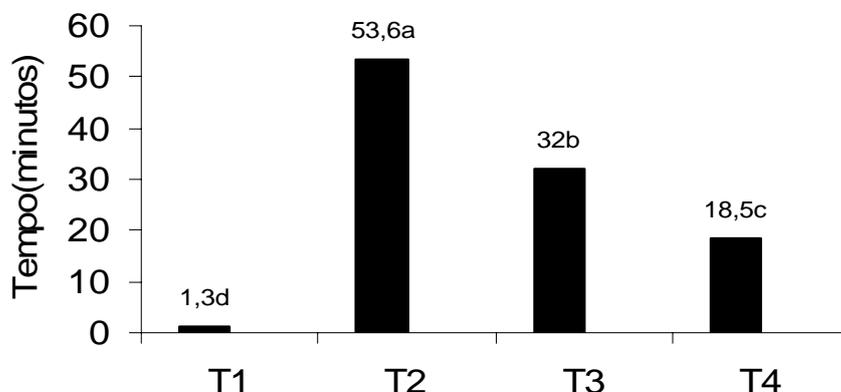


Figura 4. Valores médios de tempo de formação de gel (seg)-TFG para os diferentes tratamentos. T1: Tanino de *Pinus oocarpa* (solução à 45 %); T2: Adesivo de FF; T3: FF:tanino pinus 90:10; T4: FF: tanino pinus 80:20.

Letras iguais não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 95% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

O tratamento com tanino de *P. oocarpa* (solução à 45%) apresentou o menor valor de tempo de formação de gel, mostrando-se altamente reativo, pois foi obtido baixo valor de tempo de formação de gel. A substituição de 10% e 20% do adesivo FF pela solução de tanino de pinus alterou significativamente os valores de tempo de formação de gel. Todos os tratamentos diferenciaram significativamente.

5.3.3 Análise do pH

A Figura 5 ilustra o valor do pH para os diferentes tratamentos.

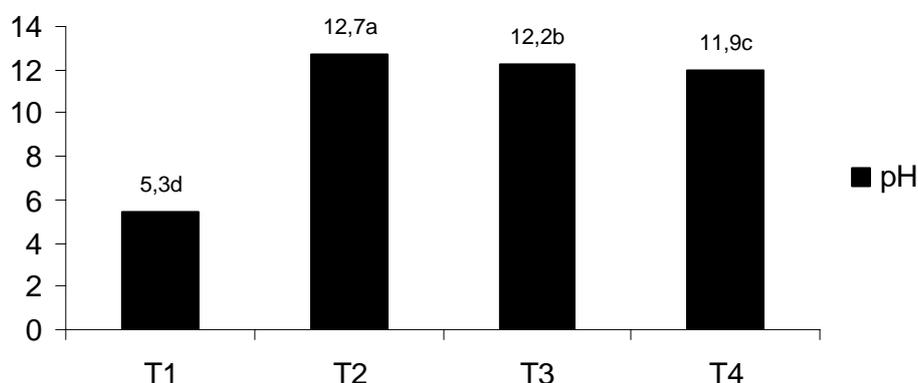


Figura 5. Valores médios do pH para os diferentes tratamentos. T1: Tanino de *Pinus oocarpa*; T2: Adesivo de FF; T3: FF:tanino pinus 90:10; T4: FF: tanino pinus 80:20.

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 pinus tiveram pH mais ácido. A substituição de 10% e 20% do adesivo FF por solução de *P.oocarpa* alterou significativamente o pH, mas os mesmos permaneceram alcalinos.

6. CONCLUSÕES

- ❖ A melhor forma de extrair taninos da casca de *Pinus oocarpa* Var. *oocarpa* é empregando-se sulfito de sódio a 5 %;
- ❖ Os taninos extraídos da casca de *P. oocarpa* com sulfito de sódio mostraram-se altamente reativos, possibilitando sua utilização como adesivo para colagem de painéis de madeira;
- ❖ Não é possível substituir o adesivo Fenol-Formaldeído por tanino da casca de *Pinus oocarpa* nas proporções de 80:20
- ❖ A adição de taninos da casca de *P.oocarpa* ao adesivo Fenol-Formaldeído alterou a sua propriedade química, mas em níveis aceitáveis para a confecção de adesivos até uma substituição de 10%. Dessa forma, é viável a adição de tanino de *P.oocarpa* ao adesivo fenólico para confecção de adesivos;

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Viscosity by Ford Viscosity Cup, 1994.

AYLA, C; WEISSMANN, G.: Neue Entwicklungen in der Verwendung von Tanninformaldehydharzen bei der Herstellung von Holzspanplatten. **Adhäsion**, V.11, n. 26-31, 1982.

BORGES, A. S., CINIGLIO, G., BRITO, J. O. Considerações energéticas e econômicas sobre resíduos de madeira processada em serrarias. IN: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 1993, Sociedade Brasileira de Engenheiros Florestais, **Anais...**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.

COPPENS, H. **Adesivo à base de tanino resorcinol para laminados de pinheiro do Paraná para uso exterior.** Dpq – Série Técnica nº 3, IBDF, Brasília, p.17, 1979.

COPPENS, H.; SANTANA, M.A.E. & PASTORE JUNIOR, F. Tannin-formaldehyde adhesive for exterior-grade plywood and particleboard manufacture. **Forest Product Journal**, V. 30, n.4, p.38-42, 1980.

- DEPPE, H. J.: ERNST, K. Isocyanate als Spanplattenbindemittel. **Holz als Roh- und Werkstoff**, V. 29, p.45-50, 1971.
- DEPPE, H. J.: ERNST, K. **Taschenbuch der Spanplattentechnik**. 3. Überarbeitete und erweiterte Auflage. DRW-Verlag, Stuttgart, 1991, 467p.
- DIX, B. MARUTZKY, R. Untersuchungen zur Gewinnung von Polyphenole aus Nadelholzrinden. **Holz als Roh- und Werkstoff**, V.41, p.45-50, 1982.
- DIX, B.; MARUTZKY, R. Tanninformaldehydharze aus den Rindenextrakten von Fichte (*Picea abies*) und Kiefer (*Pinus sylvestris*). **Holz als Roh- und Werkstoff**, V. 45, p.457-463, 1987.
- 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-RJ.
- 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-RJ.
- GONÇALVES, C. A.; LELIS, R. C. C. Avaliação do teor de tanino condensáveis de cinco de leguminosas arbóreas. IN: VI CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL SOBRE FLORESTAS, **Anais...**, Forest 2000, p. 393-394, 2000.
- 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.
- HASLAM, E. **Chemistry of vegetable tannins**. London: Academic, 1966.177p.
- HEMINGWAY, R.W. Adhesives from southern pine bark – a review of past and current approaches to resin formulation problems. **Forest Product Research Society**, Madison/Wisconsin, USA, p. 443-457, 1978.
- HERGET, H. L. **Condensed Tannins in adhesives: Introduction and historical perspectives**. IN: HEMINGWAY, R. W., CONNER, A. H., BRANHAM, S.J. **Adhesives from renewable resources**. American Chemical Society, Washington, D.C., p. 155-171, 1989.
- HILLIS, W. E. **Natural Polyphenols (Tannins) as a Basis for Adhesives**. Second Weyerhaeuser science Symp.: Phenolic Resins. Chemistry and Application, p.171-187, 1981.

- KELLY, M.W. **Critical literature review of relationships between processing parameters and physical properties of particleboards.** USDA For. Serv. Gen. Tech. Rep. FPL-10, 1977, 66 p.
- KHAN, A.A.; ZAMAN, M.B. Studies on babul tannins. **The Pakistan Journal of Forestry**, Pakistan, V. 11, n.1, p. 354-356, 1961.
- KEINERT, J.; WOLF, F. **Alternativas de adesivos à base de taninos para madeira.** Curitiba: FUPEF, 1984. 25 p. Série Técnica
- 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).
- 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.
- METCHE, M. **Tanins, nature et propriétés**, Groupe Polyphénols. Nancy. V.10, p. 11-32, 1980.
- 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 - MG.
- 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, n. 2, p.247-315, 1980.
- PIZZI, A. **Wood adhesives: chemistry and technology.** New York: Marcell Dekker, 1983, 364p.
- PIZZI, A.; STEPHANOU, A. Fast vs. Slow-reacting non modified tanin extracts for exterior particleboard adhesives. **Holz als Roh-und Werkstoff** V.52, p. 218-222, 1994.
- PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology.** Marcel Dekker, New York, 347-358, 1994.
- POSER, G. L.; GOSMANN, G. Acácia-Negra. **Ciência Hoje.** V.11, n.63, p. 68 – 70, 1990.
- POURRAT, H., 1980, **Les drogues à tanins dans la pharmacologie moderne, Groupe Polyphénols.** Nancy. v.10, p. 33-57, 1980.

PRASETYA, B.; ROFFAEL, E. Neuartige charakterisierung von natürlichen Polyphenolen hinsichtlich ihrer Vernetzbarkeit. **Holz als Roh-Werkstoffe**, V. 49, n. 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. Zur Verwertung von Rindenextraktstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Rindenpolyphenole. **Holz-Zentralblatt**, V. 115, n.113, p.2084-2085, 1989.

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

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.

SANTANA, M. A. E.; COPPENS, H.; PASTORE JUNIOR, F. NAKAMURA, R. M. **Adesivo de tanino-formaldeído para fabricação de compensado e aglomerado para uso interior e exterior**. Dpq – Série técnica n°2 – IBDF, Brasília, p. 19, 1979.

SANTANA, M. A. E.; PASTORE JUNIOR, F. **Adesivos de tanino-formaldeído para aglomerados**. DE – Série técnica n°2 – IBDF, Brasília, p.12, 1981.

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.

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 - RJ.

WEISSMANN, G. Untersuchung der Rindenextrakt von Lärchen. **Holzforschung und Holzverwertung**, V. 37, n.4, p. 67-71, 1985.

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

ZUCKER, W.V. 1983, Tannins: does structure determine function? An ecological perspective, **The American Naturalist**, Lancaster, v. 121 n. 3, p. 335-365, 1983.

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	1148,063	382,6875	494,788*	0,00000	4,264
Resíduo	16	12,37500	0,773475			
Total	19	1160,438	383,460975			

* = 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	1059,686	353,1986	835,963*	0,00000	3,541
Resíduo	16	6,760080	0,4225050			
Total	19	1066,4460	353,62110			

* = 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	9,246300	3,082100	9,978*	0,0060	24,472
Resíduo	16	4,942080	0,30888			
Total	19	14,18838	3,39098			

* = 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	676,3993	225,4664	39,801*	0,00000	2,712
Resíduo	16	90,63819	5,664887			
Total	19	767,03749	231,1309			

* = 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	1,992931	0,6643103	38,345*	0,00000	0,132
Resíduo	16	0,2771913	0,1732445E-01			
Total	19	2,270122	0,6816			

* = 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	11,14002	3,713340	107,985*	0,00000	3,861
Resíduo	16	0,5502000	0,3438750E-01			
Total	19	11,69022	3,7477			

* = 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*, e sua misturas com fenol-formaldeído.

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
Tratamento	3	1426441.	475480,2	1504,924*	0,00000	3,634
Resíduo	12	3791,395	315,9496			
Total	15	1430232,39	475796,14			

* = 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* e suas misturas.com fenol-formaldeído

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
Tratamento	3	0,2182531E+08	7275102	631,289*	0,00000	6,734
Resíduo	12	138290,5	11524,21			
Total	15	2,2 E+07	7,3 E+06			

* = 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*** e suas misturas com fenol-formaldeído

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
Tratamento	3	145,4573	48,48576	13714,298*	0,00000	0,562
Resíduo	12	0,4242500E-01	0,3535417E-02			
Total	15	145,499	48,4911			

* = significativo ao nível de 5% de probabilidade