



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

AMÉLIA GUIMARÃES CARVALHO

**AVALIAÇÃO DE ADESIVOS À BASE DE TANINOS DE *Pinus caribaea* var.
bahamensis E DE ACÁCIA NEGRA NA FABRICAÇÃO DE PAINÉIS
AGLOMERADOS**

Prof. Dr. ROBERTO CARLOS COSTA LELIS
Orientador

SEROPÉDICA, RJ
Dezembro, 2010



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

AMÉLIA GUIMARÃES CARVALHO

**AVALIAÇÃO DE ADESIVOS À BASE DE TANINOS DE *Pinus caribaea* var.
bahamensis E DE ACÁCIA NEGRA NA FABRICAÇÃO DE PAINÉIS
AGLOMERADOS**

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.

Prof. Dr. ROBERTO CARLOS COSTA LELIS

Orientador

SEROPÉDICA , RJ
Dezembro, 2010

**AVALIAÇÃO DE ADESIVOS À BASE DE TANINOS DE *Pinus caribaea* var.
bahamensis E DE ACÁCIA NEGRA NA FABRICAÇÃO DE PAINÉIS
AGLOMERADOS**

Comissão Examinadora:

Monografia aprovada em 13 de dezembro de 2010.

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

Prof. Dr. Alexandre Miguel do Nascimento
UFRRJ / IF / DPF
Membro

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

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais volta ao seu tamanho original.”
Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus que trilhou meu caminho e que conduz meus passos;

A minha Mãe Maria Júlia, que nunca mediu esforços para que eu alcançasse cada um de meus objetivos, ao meu Pai José, meus Irmãos Olímpio Augusto e Arquimedis os quais sempre me apóiam;

A todos os Amigos da turma 2005-II com os quais cresci como pessoa e profissionalmente;

Em especial aos amigos Adriano, Alan, Amita, Guilherme, Milene, Rafael, Schweyka e Vanessa, compartilhando cada momento, desde os inúmeros fins de semanas na sala de estudos, os quais foram fundamentais à minha formação, quanto às conversas, confidências pela universidade, as dúvidas, os momentos de raiva, de alegrias ou os momentos de distração em nossos almoços, churrascos e festinhas.

A infinita paciência de Iara, Paula e Silvinha por aturarem meu falatório (até mesmo dormindo) minhas bagunças e “crises de ciúmes”, Dani Brás e Rafaela pelas inúmeras conversas e desabafos no corredor, as irmãs cearenses Nete e Netinha, a Mirtha Dandara que chegou no fim de minha estadia, mas com seu sorriso fácil e sua “inocência” facilmente conquistou minha amizade e às agregadas Mariana e Renata Medrado sem as quais o F4-105 não seria o mesmo;

Ao Professor Orientador Roberto Carlos Costa Lelis, pela confiança, paciência, e inquestionável ajuda;

Ao José Carlos, o qual além da imensurável ajuda, escutou meus desabafos minhas conquistas ou minhas reclamações, com muita atenção e carinho;

Aos Professores Alexandre Miguel e Alexandre Monteiro pelos ensinamentos durante a graduação e por aceitaram participar da banca examinadora desta monografia.

Ao “Leto” (*in memoriam*) o qual no início de minha graduação esteve sempre disposto a ajudar, muitas vezes era ele que oferecia ajuda sem antes eu pensar em pedir e hoje compartilha seu sorriso distante de nós;

Ao CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo financiamento do trabalho.

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo principal estudar a viabilidade técnica de utilização dos taninos da casca de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* e de suas misturas com taninos de acácia negra para produção de adesivo tanino-formaldeído, como fonte alternativa às resinas sintéticas. As cascas de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* foram coletadas de cinco árvores em povoamentos da Empresa Duratex, em Agudos - SP. Os taninos de acácia negra foram fornecidos pela Empresa TANAC, de Montenegro – RS. As cascas foram fragmentadas em moinho de martelo, peneiradas, sendo extraídas sob refluxo, por 2 horas, utilizando-se relação casca:licor de 1:15, em nove diferentes tratamentos. Para cada tratamento foram realizadas cinco repetições, procedendo-se as seguintes análises: teores de extrativos; teores de polifenóis nos extratos (número de Stiasny - NS), reatividade dos extratos pelo método Ultra- Violeta, teor de taninos e não-taninos e valor pH. A melhor forma de extração foi utilizada para obtenção de grandes quantidades de extratos, que foram utilizados na confecção de adesivos tânicos e nas misturas com adesivo UF e com taninos de acácia negra bem como na confecção de painéis aglomerados. A adição de sulfito de sódio proporcionou maior extração de tanino, sendo recomendável a extração com adição de 5 % de sulfito de sódio. Os resultados mostraram que tanto os taninos de acácia, quanto os da casca de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* apresentam boas propriedades de colagem. É possível a adição de solução tânica de pinus à solução tânica de acácia e também substituir parte do adesivo UF pelo tanino de acácia em até 25 % sem comprometer a qualidade da colagem. A substituição de 10 % de UF por extrato tânico, tanto de pinus quanto de acácia, não alterou os valores de IE dos painéis. É possível obter boas propriedades mecânicas com adesivos UF modificados com extratos tânicos na proporção de 10 %. Os altos valores encontrados para LI dos painéis fabricados com extratos tânicos evidenciaram o potencial desses extratos tânicos para colagem de materiais de madeira.

Palavras-chave: Polifenóis, extrativos, colagem, MDP.

ABSTRACT

This work was aimed at studying the feasibility of using tannins of the bark of *Pinus caribaea* var. *bahamensis* and their mixtures with tannins of acacia to produce tannin-formaldehyde adhesive, as alternative source to synthetic resins. The barks of *Pinus caribaea* var. *bahamensis* were collected from five trees in stands Duratex Company in Agudos – SP. The tannins of acacia were supplied by TANAC Company from Montenegro – RS. The barks were fragmented in hammer mill, sieved and extracted under reflux for 2 hours, using about bark:liquor of 1:15, in nine different treatments. For each treatment five replicates were performed, by proceeding to the following analysis: content of extract, the polyphenols in the extracts (Stiasny number-NS), reactivity of the extracts by the method Ultra – Violet, tannin content and non tannins and value pH. The best extraction was used to obtain large quantities of extracts, which were used in the manufacture of adhesives and mixtures with UF adhesive and tannins of acacia and the manufacture of particleboard. The addition of sodium sulfite gave higher extraction of tannin, which is to be extracted with the addition of 5% sodium sulfite. The results showed that both the acacia tannin, as the bark of *Pinus caribaea* var. *bahamensis* have good bonding properties. It is possible to add pine tannin solution to the solution of acacia and to replace part of the UF adhesive acacia tannin up to 25% without compromising the quality of the glue. Replacing 10% of UF by tannic extract, both pine and acacia, did not alter the values of IE of the panels. It is possible to obtain good mechanical properties with UF adhesives modified with tannin extracts at a ratio of 10%. The high values found for the LI panels containing tannin extracts showed the potential of these extracts tannin for bonding wood materials.

Keywords: Polyphenols, extract, collage, MDP.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS.....	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
3. REVISÃO DE LITERATURA	2
3.1 Extrativos Polifenólicos	2
3.2 Polifenóis Naturais (taninos) Como Fonte de Adesivo	4
3.3 Painéis Aglomerados.....	5
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	7
4.1 Obtenção do Material	7
4.2 Extração dos Polifenóis.....	7
4.3 Determinação dos Teores de Extrativos.....	7
4.4 Caracterização Química dos Taninos.....	8
4.4.1 Determinação dos polifenóis através da reação de Stiasny (WISSING, 1955)	8
4.4.2 Teor de polifenóis reativos através do método Ultra Violeta - UV (ROFFAEL, 1982).	8
4.4.3 Determinação dos teores de taninos e não-taninos	9
4.4.4 Determinação do valor pH	9
4.5 Obtenção do Tanino de Acácia Negra.....	9
4.6 Extração da Casca em Autoclave	9
4.7 Determinação das Propriedades de Colagem dos Taninos de Acácia Negra e de Pinus ...	9
4.7.1 pH.....	10
4.7.2 Tempo de formação do gel.....	10
4.7.3 Viscosidade	10
4.8 Caracterização da Resina Sintética e de Suas Modificações com Taninos de Acácia e Pinus	10
4.9 Fabricação dos Painéis Aglomerados.....	11
4.9.1 Material	11
4.9.2 Secagem das partículas	11
4.9.3 Aplicação de adesivos	11
4.9.4 Preparação do colchão de partículas	11
4.9.5 Prensagem, acondicionamento e confecção de corpos-de-prova.....	11
4.9.6 Delineamento experimental	11
4.9.7 Avaliação das propriedades físicas e mecânicas das chapas.....	12
4.9.7.1 Avaliação da densidade aparente dos painéis (NBR 14810-3, 2002)	13
4.9.7.2 Ensaio de inchamento em espessura (NBR 14810-3, 2002)	13
4.9.7.3 Ensaio de absorção de água – AA (NBR 14810-3, 2002).....	13
4.9.7.4 Ensaio de flexão estática – MOR e MOE (NBR 14810-3, 2002).....	14
4.9.8 Análise estatística.....	15
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	15

5.1 Avaliação dos Teores de Extrativos, das Propriedades Químicas, dos Teores de Taninos e de Não-taninos da Casca de <i>Pinus caribaea</i> var. <i>bahamensis</i>	15
5.2 Avaliação das Propriedades dos Extratos Tânicos da Casca de Pinus, de Acácia Negra e de Acácia Negra e Suas Modificações com Taninos de Pinus.....	16
5.3 Avaliação das Propriedades dos Extratos Tânicos da casca de pinus, do adesivo UF e de suas modificações com tanino de pinus e tanino de acácia.....	16
5.4 Avaliação das propriedades físicas e mecânicas dos painéis aglomerados.....	17
5.4.1 Densidade dos painéis	17
5.4.2 Inchamento em Espessura (IE) e Absorção em Água (AA).....	18
5.4.3 Resistência à flexão estática.....	19
5.4.4 Avaliação da resistência à tração perpendicular ou Ligação Interna	19
6. CONCLUSÕES	20
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	21

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Disposição dos corpos-de-prova nas chapas.....	13
------------------	--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Descrição dos tratamentos para confecção dos painéis aglomerados.....	11
Tabela 2.	Valores médios para teores de polifenóis (NS), reatividade, teores de extrativos, teores de taninos, não-taninos e pH dos extratos da casca de <i>Pinus caribaea</i> var <i>bahamensis</i> para os diferentes tratamentos*.....	15
Tabela 3.	Valores médios da viscosidade, do tempo de formação de gel e pH para extratos tânicos de pinus, acácia e das misturas de acácia:pinus.....	16
Tabela 4.	Valores médios da viscosidade, do tempo de formação de gel e pH para extratos tânicos de pinus, resina UF e das misturas de UF:pinus.....	16
Tabela 5.	Valores médios da Densidade aparente dos painéis aglomerados fabricados com os diferentes adesivos.....	17
Tabela 6.	Valores médios de Inchamento em Espessura (IE) dos painéis fabricados para os diferentes tratamentos.....	17
Tabela 7.	Valores médios de Absorção em Água (AA) dos painéis fabricados para os diferentes tratamentos.....	18
Tabela 8.	Valores médios de MOR e MOE (kgf/cm^2) dos diferentes painéis confeccionados.....	19
Tabela 9.	Valores médios de Ligação Interna (kgf/cm^2) dos diferentes painéis confeccionados.....	19

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da indústria de chapas de madeira teve grande impulso através do surgimento dos adesivos sintéticos, sendo empregado inicialmente somente os adesivos à base de uréia-formaldeído. Ainda hoje, a maior parte das chapas de aglomerados é produzida com uréia-formaldeído. Essa resina possui alta reatividade, porém apresenta resistência contra umidade muito limitada (ROFFAEL,1982). Portanto, painéis de madeira fabricados com resinas UF são indicados para locais com baixa umidade relativa, ou seja, ambientes interiores (SELLERS et al., 1995). Com o crescente emprego das chapas em áreas exteriores, tornou-se necessário utilizar novos adesivos, que suportassem condições climáticas extremas. Para esse fim, obteve-se bons resultados com o adesivo à base de fenol-formaldeído.

Apesar das chapas produzidas com colas fenólicas serem resistentes à umidade, o alto custo do fenol após a crise do petróleo na década de setenta foi motivo para novas pesquisas, a fim de se encontrar matérias-primas alternativas para a produção de adesivos resistentes à umidade a um custo menor. Dentre os novos materiais, surgiram os isocianatos e os adesivos de tanino (SAMPLAIC, 1983; DEPPE & ERNST, 1971). De acordo com Carneiro et al. (2004), o custo do adesivo pode chegar a até 50% do preço total do produto final. Outro motivo para a substituição de adesivos comerciais por adesivos naturais é devido ao problema da emissão de substâncias tóxicas – formaldeído para a atmosfera, como apresentado por MARGOSIAN (1990).

Segundo Gonçalves et al. (2003), nos últimos anos vários materiais têm sido pesquisados para substituir as resinas sintéticas na fabricação desses painéis, com destaque para o tanino, polifenol obtido de várias fontes renováveis, como, por exemplo, da casca de *Acacia mearnsii*, pinus e da madeira do cerne de quebracho.

Os polifenóis (taninos) obtidos da casca ou da madeira de algumas espécies florestais, a exemplo da *Acacia mearnsii* e do *Schinopsis* sp, apresentam grande potencial para substituir os adesivos sintéticos. No entanto, o tanino oriundo da casca da *A.mearnsii*, ainda é o mais utilizado e desponta como sendo o mais promissor. Indústrias na África já utilizam resinas a base de tanino na confecção de chapas aglomeradas. No Brasil, em especial no Rio Grande do Sul, também são produzidas e utilizadas resinas à base de tanino formaldeído para a produção de aglomerados (HILLIG et al., 2002).

Atualmente, existem poucos trabalhos no Brasil envolvendo o aproveitamento de tanino da casca de pinus para fabricação de adesivo. O trabalho de Ferreira (2004) foi o primeiro no Brasil evidenciando o potencial de extração das cascas de diferentes espécies de pinus plantados no Brasil.

Para Lelis (2001), pesquisas que busquem matérias-primas alternativas para a indústria de painéis são importantes porque o custo da aquisição de resinas sintéticas representa um componente de peso no custo total do produto.

Gay et al. (2001), retratam o surgimento dos painéis de madeira através da necessidade de inovar a aplicação e o uso da madeira como matéria-prima. Os painéis de madeira surgiram como consequência da busca, feita pelo homem, por novos meios de utilizar e aproveitar a madeira, explorando ao máximo o potencial desse material.

O painel de aglomerado é formado a partir da redução da madeira em partículas. Após a obtenção das partículas de madeira, estas são impregnadas com resina sintética e, arrançadas de maneira consistente e uniforme, formando colchão. Esse colchão, pela ação controlada do calor, pressão e umidade, adquire a forma definitiva e estável denominada aglomerado. O painel de aglomerado pode ser pintado ou revestido com vários materiais, destacando-se

papéis impregnados com resinas melamínicas, papéis envernizáveis e lâminas ou folhas de madeira natural. É um produto amplamente empregado na fabricação de móveis, em função de suas características tecnológicas, custo competitivo e escala de produção (IWAKIRI et al., 2005).

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivo principal estudar a viabilidade técnica de utilização dos taninos da casca de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* para produção de adesivo tanino-formaldeído, como fonte alternativa às resinas sintéticas, produzindo adesivos com qualidades similares às resinas sintéticas.

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar os teores de extrativos, de polifenóis e rendimento em taninos das cascas de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, extraídas com água e água sob adição de diferentes concentrações de sais;
- Avaliar algumas propriedades dos extratos tânicos como reatividade e valor pH;
- Extrair taninos da casca de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* em autoclave e avaliar as suas propriedades de colagem;
- Determinar as propriedades do adesivo UF e suas modificações com extrato tânico da casca de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* e tanino de *Acacia mearnsii*;
- Determinar as propriedades de adesivos à base de taninos de acácia negra e de suas modificações com extrato tânico da casca de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*;
- Fabricar painéis aglomerados com adesivos à base de tanino da casca de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* (adesivo tanino-formaldeído), adesivo sintético (UF) e suas modificações com o tanino da casca de pinus e adesivos à base de taninos de acácia modificados com taninos de pinus;
- Avaliar as propriedades físicas e mecânicas dos painéis fabricados.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Extrativos Polifenólicos

Os taninos polifenólicos de alto peso molecular são encontrados na casca de todas as coníferas e folhosas examinadas até hoje, estando também presentes com frequência na madeira (PIZZI & MITTAL, 1994). Taninos são substâncias que têm um uso extensivo e longamente estabelecido, mas a definição exata desses constituintes vegetais não é simples. Segundo Waterman & Mole (1994), provavelmente a definição mais aceitável seja a de Bate-Smith & Swain (1962), que classificaram os taninos vegetais como “compostos fenólicos solúveis em água, tendo peso molecular entre 500 e 3.000 e que, ao lado de reações fenólicas usuais, têm a propriedade de precipitar alcalóides, gelatinas e outras proteínas”.

Segundo Gnammm (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).

Trata-se de substâncias polifenólicas que aparecem em quase todas as plantas superiores em diferentes quantidades. Os taninos 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). A *Acacia mearnsii* é cultivada em várias regiões no Rio Grande do Sul e apresenta aproximadamente 28% de taninos na sua casca (TANAC, 2005).

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

Segundo Doat (1978), nos Estados Unidos, 40 % do consumo total de taninos é destinado ao controle de certas argilas, que são indesejáveis na perfuração de poços de petróleo. A aplicação de taninos tornaria estas argilas inativas, facilitando o afloramento do petróleo no respectivo poço. Sendo, também, empregados no tratamento de água de abastecimento e residuárias (SILVA, 1999), na fabricação de tintas e adesivos e, em virtude de suas propriedades antisépticas, vêm sendo testados contra organismos xilófagos (COUTO, 1996; GONZÁLEZ LOREDO, 1996; SHIMADA, 1998). Assim, como já são conhecidas as ações antitumorais e anticarcinogênica, taninos têm efeitos inibidores de tumores, pela formação de radicais livres estáveis, inibem a peroxidação de lipídios e outras substâncias. 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 sob determinado valor de pH (GONÇALVES, 2000).

De acordo com Hemingway (1989) 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 hidrolizáveis 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 hidrolizáveis 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 e 40 % da massa seca da casca de muitas espécies (HERGERT 1962), tais valores podem tornar este produto economicamente viável para a exploração industrial considerando-se a gama de utilizações possíveis.

O termo tanino é utilizado para definir duas classes distintas de compostos químicos de natureza fenólica: os taninos hidrolizáveis e os taninos condensados (BISANDA, 2003). Para Metche (1980), os taninos hidrolizáveis 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).

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 sob condições normais de colagem e prensagem (PRASETYA & ROFFAEL, 1991).

3.2 Polifenóis Naturais (taninos) Como Fonte de Adesivo

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. Isso se dá em razão da grande rapidez com que os polifenóis se ligam ao formaldeído, possibilitando, assim, a sua utilização na indústria de painéis de madeira sob condições normais de colagem e prensagem (PRASETYA & ROFFAEL, 1991). 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. Com as resinas à base de Tanino-Formaldeído (TF) podem ser fabricadas chapas de madeira aglomerada com boas propriedades tecnológicas (ROFFAEL & DIX, 1994).

De modo geral os taninos hidrolisáveis não apresentam importância na fabricação de adesivos, ao contrário dos taninos condensados. Mais de 90% dos taninos obtidos industrialmente são 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 hexametileno tetramina. 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.

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). 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. A sulfitação é um processo bastante utilizado na extração de tanino, e os taninos obtidos são solúveis em água, apresentando também menores viscosidades (PIZZI, 1994).

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.

3.3 Painéis Aglomerados

A produção do aglomerado foi uma forma encontrada pelos alemães para viabilizar a utilização de resíduos de madeira. Devido à redução na disponibilidade de resina, tendo em vista a prioridade de uso de petróleo para finalidade militar, a produção deste painel foi paralisada logo a seguir. Ao fim da guerra, em 1946, o processo de desenvolvimento foi retomado nos Estados Unidos, com aperfeiçoamentos de equipamentos e processos produtivos. A partir da década de 1960, houve grande expansão em termos de instalações industriais e avanços tecnológicos, que culminaram no desenvolvimento de chapas estruturais tipo Waferboard e OSB em meados da década de 1970 (REMADE, 2003).

Os painéis de madeira aglomerada começaram a ser produzidos no Brasil em 1966, pela Placas do Paraná S.A., instalada na cidade de Curitiba-PR. Na condição de um produto novo no mercado brasileiro, o aglomerado passou por períodos de questionamento, principalmente, quanto às limitações técnicas, como alta absorção de água e inchamento em espessura, usinabilidade de bordos e problemas quanto à fixação de parafusos. No decorrer do tempo, foram incorporadas novas tecnologias, como uso de parafina, controle do gradiente de densidade e sistemas de parafusamento mais eficientes, visando minimizar tais problemas, tornando, o aglomerado uma das principais matérias-primas para o setor moveleiro brasileiro (ABIMCI, 1999).

Os painéis de madeira reconstituída passaram a ter seu consumo largamente incrementado, no Brasil, a partir da metade da década de 1990, quando os fabricantes de aglomerado e chapa de fibra investiram em modernização e ampliação de suas plantas, implantaram fábricas com produtos novos ou outros investidores vieram se juntar aos já existentes (BNDES, 2008). Atualmente, o aglomerado é uma das principais matérias-primas para o setor moveleiro brasileiro e sua produção em 2009 foi de 2.488.915m³ (ABIPA, 2010).

Em 2009, os painéis reconstituídos mantiveram os níveis de produção de 2008, estimado em 5,3 milhões de m³. Da mesma forma, o consumo doméstico seguiu o nível de 2008, totalizando 5,3 milhões de m³ em 2009. A estabilidade da produção e do consumo do produto é alentadora, tendo em vista as dificuldades enfrentadas pelo setor moveleiro, um dos principais consumidores do produto, com a crise econômica. Os investimentos anunciados e em andamento antes do período crítico da crise foram mantidos. O mercado dos painéis de madeira reconstituída é voltado ao consumo doméstico, suprimindo as demandas de setores específicos. No final de 2009, os fabricantes de painéis de madeira reconstituída tiveram um novo estímulo, com o corte do Imposto sobre Produtos Industrializados (IPI) para os móveis de madeira, válido até meados de 2010 (10% para 0%) e estabilização posterior (patamar de 5%) (ABRAFLOR, 2010).

Segundo Iwakiri (2005), a partir dos diversos elementos de madeira, com formas e dimensões variadas, podem-se gerar novos produtos de madeira através da sua reconstituição,

utilizando métodos e processos adequados para cada tipo de produto e finalidade de uso. Os painéis de madeira podem ser definidos como produtos compostos de elementos de madeira como lâminas, sarrafos, partículas e fibras, obtidos a partir da redução da madeira sólida, e reconstituídos através de ligação adesiva.

Essa definição é reforçada de acordo com a visão do BNDES (2008), que descreve os painéis como estruturas fabricadas com madeiras em lâminas ou em diferentes estágios de desagregação, que são aglutinadas pela ação de pressão e temperatura, com uso de resinas em alguns casos. Esse tipo de produto substitui a madeira maciça em diferentes usos, como na fabricação de móveis e pisos. Os painéis surgiram, principalmente, para atender a uma necessidade gerada pela escassez e pelo encarecimento da madeira maciça.

A madeira de pinus é a principal matéria-prima utilizada na produção de painéis aglomerados no Brasil. Em função da sua baixa densidade, os painéis produzidos apresentam alta razão de compactação, influenciando suas propriedades físico-mecânicas. De acordo com Maloney (1993) e Moslemi (1974), a razão de compactação é o termo utilizado para definir a relação entre a densidade do painel e a densidade da madeira utilizada na sua produção. Um aumento da densidade do painel, em geral, provoca aumento da resistência à flexão e da resistência à tração. Muitos pesquisadores, como Kollmann et al. (1975) e Haselein (1989), têm encontrado uma relação linear e positiva entre a densidade da chapa e as propriedades de resistência à flexão (módulos de ruptura e de elasticidade).

Kim et al. (2003) avaliaram as propriedades físicas e mecânicas de chapas aglomeradas confeccionadas com tanino obtido de pinus e acácia negra. Os resultados foram satisfatórios, sendo afirmado pelos autores que a temperatura da prensa e o tempo de prensagem são fatores limitantes na utilização dos tipos de adesivos naturais aplicados para as propriedades avaliadas.

A tecnologia empregada na produção de painéis aglomerados agrega uma série de vantagens, tais como: (i) eliminação do fator anisotrópico da madeira sólida; (ii) propriedades físicas e mecânicas mais homogêneas; (iii) eliminação de fatores redutores da resistência da madeira, como nós, inclinação da grã e lenho juvenil, entre outros; (iv) adequação das propriedades dos painéis através do controle dos parâmetros do processo; (v) menores exigências em termos de qualidade da madeira, como diâmetro da tora, forma do fuste, defeitos, etc; (vi) menor custo de produção, decorrente dos requisitos de qualidade da madeira e automação do processo produtivo (MALONEY, 1993; MOSLEMI, 1974).

A qualidade do painel aglomerado depende das interações entre inúmeras variáveis, como a espécie, a massa específica, o tipo e quantidade de resina, a geometria de partículas, a umidade do colchão e o ciclo de prensagem, entre outras (KELLY, 1977). Para OKINO et al. (2007), com a crescente demanda por madeira reflorestada e painéis reconstituídos, pelos mercados doméstico e internacional, torna-se primordial a melhoria da qualidade desses produtos.

Os países importadores do aglomerado (MDP) brasileiro incluem principalmente um total de dezoito países, dentre os quais se destacam os países sul americanos. A Argentina, a Colômbia, a Bolívia, o Paraguai e o Peru, importaram juntos 19.578 m³ deste produto em 2009, correspondente a 94% do total das exportações brasileiras (ABRAFLOR 2010).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Obtenção do Material

As cascas foram coletadas em povoamentos de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, na Fazenda Monte Alegre, localizada em Agudos, São Paulo. Foram escolhidas aleatoriamente, cinco árvores, em dois talhões, com diâmetro à altura do peito (DAP) variando de 15 à 40 centímetros. A seguir, as árvores foram marcadas e suas cascas 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, Departamento de Produtos Florestais, Instituto de Florestas, para ser fragmentado em moinho de martelo, peneirado e armazenado em sacos. Esse material foi utilizado nas extrações para obtenção dos taninos. As partículas que passaram pela peneira de 1,68 mm e ficaram retidas na de 0,48 mm foram utilizadas nas extrações para obtenção de polifenóis.

4.2 Extração dos Polifenóis

As cascas sofreram 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 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.

Em cada tratamento foram realizadas cinco repetições. Os tratamentos foram esquematizados a seguir:

T1: Água

T2: Água + 1% de uréia

T3: Água + 5% de uréia

T4: Água + 8% de uréia

T5: Água + 10% de uréia

T6: Água + 1% Na₂SO₃

T7: Água + 5% Na₂SO₃

T8: Água + 8% Na₂SO₃

T9: Água + 10% Na₂SO₃

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

4.3 Determinação dos Teores de Extrativos

Após cada extração, foi separada uma alíquota de 10 ml para determinação da massa de extrativos totais. Esta foi colocada em uma placa de petri, previamente tarada, em estufa à $105^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$, 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 10 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 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 Determinação dos polifenóis através da reação de Stiasny (WISSING, 1955)

Após cada extração foi separado uma alíquota de 50 ml para determinação do teor de polifenóis pela reação de Stiasny. A alíquota de 50 ml foi colocada em um balão de fundo chato, adicionando-se a seguir 5 ml de ácido clorídrico concentrado e 10 ml de formaldeído (37%). O balão foi levado para manta térmica e sob refluxo por um período de 30 minutos. Posteriormente, o material foi filtrado em cadinho de vidro sinterizado sob vácuo e o precipitado foi lavado com água destilada quente e levado à estufa a 105 + 3° C até obtenção do peso seco.

O Número de Stiasny (teor de tanino condensável) foi determinado de acordo com a seguinte fórmula:

$$NS = \frac{PT}{PE} \times 100$$

Sendo:

NS = Número de Stiasny (%)

PT = Peso seco do tanino (g)

PE = Peso seco do extrato (g)

4.4.2 Teor de polifenóis reativos através do método Ultra Violeta - UV (ROFFAEL, 1982).

A determinação dos polifenóis reativos foi feita com base na reação de Stiasny. O procedimento é o mesmo da reação de Stiasny (item 4.4.1). Para a determinação dos polifenóis reativos foi utilizado 50 ml do extrato aquoso ao qual foi adicionado 5 ml de ácido clorídrico e 10 ml de formaldeído, colocado sob refluxo por 30 minutos. Após o resfriamento a solução foi filtrada em cadinho de vidro sinterizado e o filtrado foi utilizado para determinação da absorbância em espectrofotômetro à 280nm.

Para o cálculo da reatividade dos polifenóis também foi utilizado o filtrado do extrato aquoso que não sofreu tratamento com ácido clorídrico e formaldeído. Dada a alta concentração de polifenóis do extrato, precedeu-se a diluição da mesma.

O cálculo da reatividade foi feito através da leitura no comprimento de onda de 280nm, levando-se em consideração a diluição.

$$R = \frac{Aa - Ad}{Aa} \times 100$$

R = Reatividade em %

Aa = Absorbância do extrato antes da reação de Stiasny

Ad = Absorbância do extrato após reação de Stiasny

4.4.3 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, convertendo-se o resultado em percentagem. A diferença entre teor de extrativo e tanino forneceu a percentagem de não-taninos.

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

$$\text{Não tanino} = \text{Ext.} - \text{Tanino}$$

Onde:

Tanino = Tanino no extrato (%);

NS = Número de Stiasny (%);

Ext. = Extrativos totais (%);

Não taninos = Não taninos no extrato (%).

4.4.4 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.

4.5 Obtenção do Tanino de Acácia Negra

O tanino utilizado recebe o nome comercial de Phenotan M e foi fornecido pela Empresa TANAC (Montenegro - RS)

4.6 Extração da Casca em Autoclave

O melhor tratamento obtido no item 4.2 foi escolhido para extração de taninos em grandes quantidades. O material foi extraído em autoclave por 2 horas, à temperatura de $103 \pm 2^\circ\text{C}$, utilizando-se uma relação licor/madeira igual a 24:1. Após a extração, o material foi filtrado a vácuo utilizando-se cadinho de vidro sinterizado. O extrato aquoso foi concentrado através de um evaporador sendo posteriormente seco à temperatura de 60°C . 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 resinas sintéticas.

4.7 Determinação das Propriedades de Colagem dos Taninos de Acácia Negra e de Pinus

Na análise das propriedades do tanino, foram confeccionadas soluções de tanino a 45% e estas tiveram as seguintes propriedades químicas analisadas, segundo LELIS (1995).

4.7.1 pH

O pH dos extratos aquosos foram determinados através de pH-metro, após 4 min de contato com o filtrado.

4.7.2 Tempo de formação do gel

O tempo de formação de gel expressa a velocidade de formação de ligações tridimensionais que tornam a estrutura polimérica rígida. Em um tubo de ensaio foram colocados 10g de uma solução de extrato a 45%. Em seguida, foi adicionada uma solução de formaldeído a 37% (catalisador) na proporção de 20% sobre o teor de sólidos contidos na solução de extrato e para UF e suas modificações com taninos de pinus e acácia foi adicionado 2 % de solução de sulfato de amônio a 24 % (base teor de sólidos). A mistura foi então 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 atingisse a fase gel expressa o tempo de formação de gel.

4.7.3 Viscosidade

A viscosidade é uma variável muito importante, pois está diretamente ligada à sua distribuição adequada entre as partículas. Está relacionada com teor de sólidos, peso molecular, temperatura ambiente e tempo de armazenamento da resina. Quanto maior o teor de sólidos e maior o tempo de armazenamento, maior será a viscosidade; em contrapartida, quanto maior a temperatura ambiente, menor será a viscosidade (MOSLEMI, 1974).

Após preparo e homogeneização da solução de tanino a 45 %, a viscosidade foi determinada utilizando-se copo Ford (Universal) ASTM D-1200. Aproximadamente 140 ml de solução de tanino foram colocadas no copo e o tempo necessário para o escoamento da solução pelo copo foi registrado. O valor da viscosidade foi obtido de acordo com a seguinte fórmula:

$$V = (3,82 \times t - 17,28) \times d, \text{ onde:}$$

V= viscosidade expressa em cp;

t = tempo de escoamento (em segundos)

d= densidade da solução tânica em g/cm³.

4.8 Caracterização da Resina Sintética e de Suas Modificações com Taninos de Acácia e Pinus

Foram determinadas as propriedades da resina UF e da resina modificada com tanino de acácia e pinus. A modificação da resina sintética foi feita pela substituição de parte da resina por uma solução de extrato tânico a 45%. Para cada resina foram determinadas as seguintes propriedades: viscosidade, tempo de formação de gel e pH.

4.9 Fabricação dos Painéis Aglomerados

Os painéis foram produzidos utilizando-se adesivo à base de tanino de *Pinus caribaea* (TF), de Uréia-Formaldeído (UF), de UF modificado com tanino de pinus (TUF_{pinus}), de tanino de acácia (TUF_{Acácia}) e de UF modificado com tanino de acácia.

4.9.1 Material

Os painéis foram fabricados utilizando-se madeira de *Pinus caribaea* var. *caribaea*, proveniente de plantios localizados na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Os troncos foram cortados em discos, sendo os mesmos picados manualmente, obtendo-se os cavacos. Os cavacos foram moídos em moinho de martelo, obtendo-se assim as partículas.

4.9.2 Secagem das partículas

As partículas foram secas ao ar livre até atingirem o teor de umidade próximo a 5 %. O controle da secagem é importante, pois uma grande variação de umidade de partículas poderá gerar, ou seja, a delaminação dos painéis durante a prensagem.

4.9.3 Aplicação de adesivos

Após a pesagem das partículas nas quantidades adequadas foi feita a aplicação de adesivo por meio de aspersão, com o auxílio de uma pistola de ar comprimido em um aplicador do tipo tambor rotativo, obtendo-se uma distribuição uniforme do adesivo sobre as superfícies de todas as partículas.

4.9.4 Preparação do colchão de partículas

Na formação do colchão foi empregado um orientador ou formador de partículas de madeira com dimensões de 40cm x 40cm x 20 cm.

Realizou-se uma pré-prensagem manual para evitar a perda de partículas na borda do colchão no momento do transporte para a prensa e facilitar o fechamento da mesma. Em seguida, o colchão foi acondicionado na prensa hidráulica.

4.9.5 Prensagem, acondicionamento e confecção de corpos-de-prova

A prensagem foi realizada em prensa de pratos planos e horizontais com aquecimento elétrico. Após prensados, os painéis foram esquadrejados e acondicionados em sala de climatização com umidade relativa de $65 \pm 5\%$ e temperatura de $20 \pm 3^\circ\text{C}$, até atingir a umidade de equilíbrio.

Após o acondicionamento dos painéis, foram efetuados os cortes para retirada dos corpos-de-prova segundo a norma NBR 14810-3 (2002).

4.9.6 Delineamento experimental

A Tabela 1 apresenta o delineamento experimental na confecção dos painéis aglomerados.

Tabela 1. Descrição dos tratamentos para confecção dos painéis aglomerados.

Tratamento	Adesivo	T.P (min)	N.C
T1	Uréia-Formaldeído (UF)	9	04
T2	Tanino de <i>Pinus caribaea</i> Var. <i>bahamensis</i> a 45%	9	04
T 3	UF + Tanino de Pinus (90:10)	9	04
T 4	Tanino de <i>Acacia mearnsii</i> a 45%	9	04
T 5	Tanino de acácia + Tanino de pinus (90:10)	9	04
T 6	UF + acácia a 45% (90:10)	9	04

TP = Tempo de prensagem em minutos; NC = Número de chapas.

Os parâmetros do processo de produção das chapas foram:

- Dimensão das chapas: 40 x 40 x 1,27 cm
- Densidade da chapa: 0,70 g/cm³
- Pressão: 30 Kg/cm²
- Tempo de fechamento: 45 s
- Umidade das partículas: 5 %
- Conteúdo de resina (% base peso seco): 10%
- Tempo de prensagem: 9 min
- Temperatura de prensagem: 180 °C
- Endurecedor: Para TF: 20% solução de formaldeído a 37%; para UF e suas modificações com taninos de pinus: 2 % de solução de sulfato de amônio a 24 % (base teor de sólidos).

4.9.7 Avaliação das propriedades físicas e mecânicas das chapas

Os ensaios físicos e mecânicos realizados nos painéis fabricados foram os de Densidade Aparente, Inchamento em Espessura (IE) e Absorção de Água (AA) após a imersão em água por 2 horas e 24 horas, Resistência à flexão estática (Módulo de Ruptura – MOR e Módulo de Elasticidade – MOE) e Resistência à tração perpendicular ao plano dos painéis (Ligação Interna – LI).

A Figura 1 ilustra a disposição de retirada de corpos-de-prova dos painéis para os diferentes ensaios.

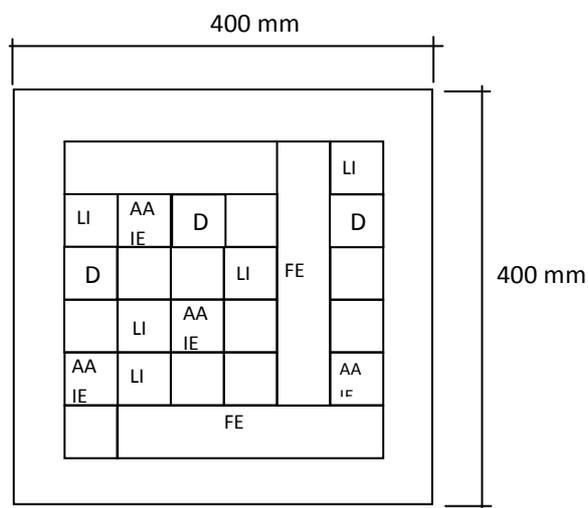


Figura 1. Disposição dos corpos-de-prova nas chapas

FE = Flexão Estática (250 x 50 mm); **AA, IE e D** = Absorção de Água, Inchamento em Espessura e Densidade (50 x 50 mm); **LI** = Ligação Interna (50 x 50 mm).

4.9.7.1 Avaliação da densidade aparente dos painéis (NBR 14810-3, 2002)

Após a umidade de equilíbrio adquirida em sala de climatização, foram determinados os volumes e as massas dos corpos-de-prova. O cálculo da densidade aparente foi feito com base na relação da massa pelo volume.

4.9.7.2 Ensaios de inchamento em espessura (NBR 14810-3, 2002)

Para a determinação do inchamento em espessura (IE), cada corpo-de-prova foi marcado no centro e a espessura nesse ponto foi medida com um micrômetro. Logo após, os corpos-de-prova foram imersos em água por um período de 2 horas e medidos novamente. Realizado esse procedimento, os corpos-de-prova foram imersos em água até 24 horas, procedendo-se novas medições. O Inchamento em espessura após 2 e 24 horas foi calculado de acordo com a fórmula a seguir:

$$IE = \frac{EF - EI}{EI} \times 100$$

Sendo

IE = Inchamento em Espessura (%)

EF = Espessura final (cm)

EI = Espessura Inicial (cm)

4.9.7.3 Ensaios de absorção de água – AA (NBR 14810-3, 2002)

Para a determinação de absorção de Água (AA), os corpos-de-prova foram pesados e imersos em água por 2 horas, sendo a seguir pesados. Após a pesagem, os corpos-de-prova foram novamente imersos em água até 24 horas, realizando-se assim nova pesagem. A absorção em água após 2 e 24 horas foi calculada de acordo com a fórmula abaixo:

$$AA = \frac{Mf - Mi}{Mi} \times 100$$

Sendo:

AA = Absorção de Água (%)

Mf = Massa final (g)

Mi = Massa inicial (g)

4.9.7.4 Ensaios de flexão estática – MOR e MOE (NBR 14810-3, 2002)

Os ensaios foram efetuados em máquina de ensaio marca Contenco UMC 300. Foram utilizados 8 corpos-de-provas para cada tratamento. As fórmulas de MOR e MOE podem ser visualizadas abaixo:

$$MOR = \frac{3 F_{m\acute{a}x} L}{2 l e^2}$$

Sendo:

MOR = Módulo de ruptura (kgf/cm²);

F_{máx} = Carga máxima (kgf);

L = Comprimento do vão (cm);

l = Largura real da amostra (cm);

e = Espessura real da amostra (cm).

$$MOE = \frac{F_{LP} L^3}{4 l e^3 dlp}$$

Sendo:

MOE = Módulo de elasticidade (kgf/cm²);

F_{LP} = Carga do limite de proporcionalidade (kgf/cm²);

L = Comprimento do vão (cm);

l = Largura real da amostra (cm);

e = Espessura real da amostra (cm);

dlp = deformação no limite de proporcionalidade (cm).

4.9.7.5 Ensaios de tração perpendicular (Ligação Interna) (NBR 14810-3, 2002)

Os ensaios de tração foram efetuados em máquina de ensaio da marca Contenco UMC 300, sendo as informações obtidas através de leitura direta na máquina. A Ligação Interna (LI) pode ser obtida através da fórmula abaixo:

$$LI = \frac{F_{m\acute{a}x}}{A}$$

Sendo:

LI = Ligação interna (kgf/cm²);
 F_{máx} = Carga máxima (kgf);
 A = Área real da amostra (cm²).

4.9.8 Análise estatística

O delineamento utilizado foi o inteiramente casualizado. Os dados referentes a cada ensaio avaliado foram submetidos à análise de variância. Havendo rejeição da hipótese da nulidade, foi aplicado o teste Scott-Knott, ao nível de 5% de significância para comparação entre as médias.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação dos Teores de Extrativos, das Propriedades Químicas, dos Teores de Taninos e de Não-taninos da Casca de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*

Os valores médios das propriedades químicas dos extratos, dos teores de taninos e não-taninos obtidos para os diferentes tratamentos na extração da casca da espécie *Pinus caribaea* var. *bahamensis* estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores médios para teores de polifenóis (NS), reatividade, teores de extrativos, teores de taninos, não-taninos e pH dos extratos da casca de *Pinus caribaea* var *bahamensis* para os diferentes tratamentos*.

Tratamentos	NS (%)	Reatividade (%)	Teor de extrativos (%)	Teor de tanino (%)	Teor de não_tanino (%)	pH
T1 água	75,2 d	89,2 a	10,2 f	7,6 f	2,5 bc	3,35
T2 água+uréia 1%	84,2 cd	86,7 a	12,3 ef	10,2 e	2,0 bc	4,5
T3 água+uréia 5%	96,0 ab	88,6 a	15,6 cd	14,9 d	0,6 bc	6,6
T4 água+uréia 8%	99,0 a	92,3 a	17,7 c	17,5 c	0,1 c	7,2
T5 água+uréia 10%	97,8 a	91,8 a	17,1 cd	16,7 cd	0,3 bc	6,8
T6 água+Na ₂ SO ₃ 1%	86,5 bc	84,3 a	14,4 de	12,4 e	1,9 bc	3,5
T7 água+Na ₂ SO ₃ 5%	88,6 bc	95,4 a	25,2 b	22,2 b	2,9 b	5,6
T8 água+Na ₂ SO ₃ 8%	80,9 cd	93,8 a	34,2 a	27,5 a	6,6 a	6,6
T9 água+Na ₂ SO ₃ 10%	80,9 cd	94,8 a	37,0 a	29,9 a	7,0 a	6,7

* = Médias seguida pela mesma letra, dentro de uma mesma coluna, não diferem entre si ao nível de 95 % de probabilidade, pelo teste tukey

As maiores médias de teores de polifenóis (NS) nos extratos foram encontradas com a adição de 5%, 8% e 10% de uréia, diferindo das demais. Não houve diferença significativa na reatividade nos diferentes tratamentos. Os valores de NS para a extração com água pura ficaram próximos aos encontrados por TEODORO et al. (2003), que foi de 75 % para casca de *Pinus caribaea* var. *caribaea*.

A adição de sulfito ou uréia solubilizou maiores quantidades de extrativos. Porém, as maiores percentagens de extrativos foram encontradas nas extrações com sulfito. Por outro lado, apesar do maior rendimento em extrativo, houve também maior extração de açúcares solúveis (não-taninos) presentes na casca. Os valores de teores de extrativos encontrados na extração com sulfito de sódio ficaram abaixo dos valores encontrados por FERREIRA (2004) em extrações com 5% de sulfito de sódio com cascas de *Pinus oocarpa*.

Os maiores teores de taninos foram obtidos com 8 % e 10 % de uréia e sulfito. Entretanto, a adição de sulfito possibilitou a obtenção de maiores percentuais de taninos. Os teores de taninos encontrados nas extrações com 5 % de sulfito de sódio ficaram abaixo dos valores encontrados por FERREIRA (2004) em extrações com 5 % de sulfito de sódio para casca de *Pinus oocarpa*, que foram de 31,6 %. Os extratos apresentaram grande acidez, sendo que a adição de uréia e sulfito de sódio favoreceu naturalmente para aumento do valor pH.

5.2 Avaliação das Propriedades dos Extratos Tânicos da Casca de Pinus, de Acácia Negra e de Acácia Negra e Suas Modificações com Taninos de Pinus

Os resultados das propriedades de colagem das misturas dos extratos tânicos de acácia, pinus e suas misturas estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores médios da viscosidade, do tempo de formação de gel e pH para extratos tânicos de pinus, acácia e das misturas de acácia:pinus.

Tratamento	Viscosidade (cP)	Tempo formação de gel (min)	Teor de Sólidos (%)	pH
Tanino pinus	341,1 a	1,17 b	42,3 c	5,33
Tanino acácia	142,7 c	2,18 a	42,2 c	6,47
Acácia:pinus 90:10	180,1 b	0,82 c	43,5 a	6,68
Acácia:pinus 80:20	190,2 b	0,87 c	43,1 b	6,6
Acácia:pinus 75:25	196,8 b	0,85 c	43,5 a	6,57

* = Médias seguida pela mesma letra, dentro de uma mesma coluna, não diferem entre si ao nível de 95 % de propabilidade, pelo teste tukey

Percebe-se que os extratos tânicos da acácia negra apresentaram menores valores de viscosidade do que os extratos da casca de pinus, sendo esta diferença significativa. Ao contrário, o tempo de formação de gel foi menor para o extrato de pinus, em comparação com o extrato de acácia negra. Essas diferenças são importantes no processo de colagem, pois regulam o tempo operacional de utilização destes extratos tânicos em um processo de colagem em nível industrial.

A modificação do extrato de acácia com solução de extrato de pinus não causou diferença significativa nos valores de viscosidade e tempo de formação de gel. 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).

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). O extrato tânico da casca de pinus mostrou-se mais ácido, em comparação com os demais tratamentos.

5.3 Avaliação das Propriedades dos Extratos Tânicos da casca de pinus, do adesivo UF e de suas modificações com tanino de pinus e tanino de acácia

Os resultados das propriedades de colagem das misturas dos extratos tânicos da casca de pinus, do adesivo UF e de suas modificações com tanino de pinus e de acácia estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Valores médios da viscosidade, do tempo de formação de gel e pH para extratos tânicos de pinus, resina UF e das misturas de UF:pinus.

Tratamento	Viscosidade (cP)		Tempo formação de gel (min)		Teor de Sólidos (%)		pH
tanino pinus	341,7	a	1,1	e	42,3	f	5,3
uréia MDP	267,1	c	2,6	a	69,7	a	8,1
UF:pinus 90:10	284,4	bc	2,2	a	61,8	c	7,1
UF:pinus 80:20	301,5	b	2,1	b	59,2	d	6,9
UF:pinus 75:25	357,9	a	1,9	bc	57,9	e	6,8
UF:acácia 90:10	292,2	bc	2,0	bc	62,4	b	7,5
UF:acácia 80:20	299,9	b	1,6	cd	59,5	d	7,0
UF:acácia 75:25	302,8	b	1,4	de	58,1	e	6,9

* = Médias seguida pela mesma letra, dentro de uma mesma coluna, não diferem entre si ao nível de 95 % de propabilidade, pelo teste tukey

Observa-se que tanto para o tanino de pinus quanto para o tanino de acácia, a adição de maiores percentuais desses taninos ao adesivo UF contribuiu para obtenção de maiores valores de viscosidade, sendo a diferença significativa para as percentuais de substituição de 20 % e 25 %. Os valores encontrados para as misturas de UF e tanino de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* foram bem inferiores aos encontrados por GURGEL (2008) em misturas de UF e *Pinus oocarpa* que foram de 588 a 686 cP nas proporções 90:10, 80:20 e 70:30.

Da mesma forma que a viscosidade, o tempo de formação de gel do adesivo UF modificado com tanino foi influenciado pela adição de tanino. Ao contrário da viscosidade, houve diminuição do tempo de formação de gel com adição de taninos ao adesivo UF. Essa diminuição foi mais acentuada na adição do tanino de acácia.

5.4 Avaliação das propriedades físicas e mecânicas dos painéis aglomerados

5.4.1 Densidade dos painéis

A Tabela 5 mostra os valores médios encontrados para a densidade aparente dos painéis, após climatização à 20 °C e 65 % UR.

Tabela 5. Valores médios da Densidade aparente dos painéis aglomerados fabricados com os diferentes adesivos

Tratamento	Densidade Aparente (g/cm ³)*	
Painéis com adesivo UF	0,68	a
Painéis com adesivo TF de pinus	0,67	a
Painéis com adesivo UF:tanino pinus (90:10)	0,68	a
Painéis com adesivo TF acácia	0,66	a
Painéis com adesivo tanino acácia + pinus (90:10)	0,69	a
Painéis com adesivo UF:tanino acácia (90:10)	0,69	a

* Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey ao nível de 5 % de probabilidade.

Observa-se que não houve diferença significativa entre os tratamentos, não sendo necessário proceder análise de covariância nas propriedades físicas e mecânicas dos painéis fabricados, evidenciando que as chapas foram bem confeccionadas.

5.4.2 Inchamento em Espessura (IE) e Absorção em Água (AA)

Os valores médios do Inchamento em Espessura (IE) dos painéis fabricados estão na Tabela 6.

Tabela 6. Valores médios de Inchamento em Espessura (IE) dos painéis fabricados para os diferentes tratamentos

Tratamento	IE 2 h (%)		IE 24 h (%)	
Painéis com adesivo UF	30,66	c	34,84	c
Painéis com adesivo TF de pinus	37,89	b	46,17	b
Painéis com adesivo UF:tanino pinus (90:10)	29,22	c	34,59	c
Painéis com adesivo TF acácia	48,86	a	56,35	a
Painéis com adesivo tanino acácia + pinus (90:10)	44,74	a	53,77	a
Painéis com adesivo UF:tanino acácia (90:10)	32,07	bc	40,36	bc

* Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey ao nível de 5 % de probabilidade.

Os resultados do IE mostraram que os painéis fabricados com adesivos UF apresentaram os menores valores de IE após 2 horas de imersão em água. A adição de 10 % de extrato tânico, tanto de pinus quanto de acácia, ao adesivo UF não alterou os valores de IE dos painéis após 2 horas e 24 horas de imersão em água. Comparando-se os painéis fabricados com extratos tânicos de pinus e acácia, nota-se que os valores de IE foram maiores para os painéis fabricados com tanino de acácia, sendo a diferença significativa.

Os valores de IE após 2 horas dos painéis fabricados com UF modificados com extratos tânicos de pinus e acácia foram superiores aos encontrados por TOSTES (2003) trabalhando com painéis fabricados com adesivo à base de UF modificados com extratos tânicos da casca de *E. pellita* nas proporções de 10 % e 20 %. Após 24 horas, os valores encontrados pelo autor foram variaram de 32,90% a 51,45%.

Somente os painéis fabricados com adesivo UF e sua modificação com 10 % de tanino de pinus atenderam a norma CS-236-66, que estabelece valores máximos para o inchamento em espessura (%) de 35%. Entretanto, deve-se lembrar que não foi adicionado parafina à composição dos painéis, o que reduziria os valores de IE, e outros painéis atenderiam a exigência da norma.

Os valores médios da Absorção em Água dos painéis fabricados estão na Tabela 7.

Tabela 7. Valores médios de Absorção em Água (AA) dos painéis fabricados para os diferentes tratamentos

Tratamento	AA 2 h (%)		AA 24 h (%)	
Painéis com adesivo UF	87,1	ab	93,7	bc
Painéis com adesivo TF de pinus	89,2	ab	102,0	a
Painéis com adesivo UF:tanino pinus (90:10)	81,8	bc	85,4	d
Painéis com adesivo TF acácia	91,4	a	104,0	a
Painéis com adesivo tanino acácia + pinus (90:10)	83,9	abc	98,4	ad
Painéis com adesivo UF:tanino acácia (90:10)	77,0	c	87,8	cd

* Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey ao nível de 5 % de probabilidade.

Após 2 horas de imersão em água, nota-se que os painéis fabricados com adesivo UF modificado com tanino de acácia (90:10) apresentaram os menores valores de Absorção em Água (AA). A substituição de parte do adesivo UF por tanino de pinus não alterou negativamente os valores de AA após 2 horas. Não houve diferença significativa entre os valores de AA, tanto após 2 horas quanto após 24 horas, entre os painéis fabricados exclusivamente com extratos tânicos de pinus e acácia.

A adição de extratos tânicos da casca de pinus ao tanino de acácia contribuiu para diminuição dos valores de AA, mas a diferença não foi significativa.

5.4.3 Resistência à flexão estática

Os valores médios do Módulo de Ruptura (MOR) e de Módulo de Elasticidade (MOE) estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Valores médios de MOR e MOE (kgf/cm²) dos diferentes painéis confeccionados.

Tratamento	Flexão Estática			
	MOR (kgf/cm ²)		MOE (kgf/cm ²)	
Painéis com adesivo UF	93,7	a	11885	bc
Painéis com adesivo TF de pinus	102,2	a	15347	ab
Painéis com adesivo UF:tanino pinus (90:10)	98,8	a	13098	abc
Painéis com adesivo TF acácia	54,3	b	10035	c
Painéis com adesivo tanino acácia + pinus (90:10)	59,2	b	11814	bc
Painéis com adesivo UF:tanino acácia (90:10)	110,3	a	17734	a

* Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey ao nível de 5 % de probabilidade.

Os valores de MOR e MOE foram diferenciados para os diferentes tratamentos. Os painéis fabricados com os adesivos UF e suas modificações com tanino de pinus e acácia apresentaram os maiores valores de MOR, não havendo diferença significativa. Ao contrário, GONÇALVES et al. (2003) observaram uma tendência na redução de valores de MOE e MOR quando se acrescentou extrato de tanino de *Mimosa caesalpiniaefolia* ao adesivo Uréia-Formaldeído (UF). CARNEIRO et al. (2004) verificaram que a combinação de adesivos de taninos de eucalipto com adesivos UF ocasionou aumento em algumas propriedades mecânicas.

Comparando-se os painéis fabricados exclusivamente com extratos tânicos, nota-se que os valores de MOR e MOE dos painéis fabricados com extratos tânicos de pinus foram superiores aos valores encontrados nos painéis com extrato tânico de acácia.

A substituição de parte do extrato tânico de acácia por extratos de pinus contribuiu para obtenção de maiores valores de MOR e MOE, em comparação com os painéis de acácia, mas a diferença não foi significativa.

5.4.4 Avaliação da resistência à tração perpendicular ou Ligação Interna

Os valores médios encontrados para resistência à tração perpendicular dos painéis fabricados estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Valores médios de Ligação Interna (kgf/cm²) dos diferentes painéis confeccionados.

Tratamento	LI (kgf/cm²)	
Painéis com adesivo UF	10,75	a
Painéis com adesivo TF de pinus	7,04	b
Painéis com adesivo UF:tanino pinus (90:10)	10,40	a
Painéis com adesivo TF acácia	7,73	b
Painéis com adesivo tanino acácia + pinus (90:10)	7,86	b
Painéis com adesivo UF:tanino acácia (90:10)	10,76	a

* Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey ao nível de 5 % de probabilidade.

Os painéis fabricados com adesivo UF puro ou em misturas com taninos de acácia e pinus apresentaram os maiores valores de LI. A substituição de até 10 % do adesivo UF por extratos tânicos não alterou as propriedades de Ligação Interna dos painéis.

Com relação aos painéis produzidos somente com extratos tânicos de pinus e de acácia, não houve diferença significativa nos valores de LI entre os painéis. Os valores de LI encontrados para painéis fabricados com tanino de acácia ficaram próximos aos encontrados por TEODORO (2008) em aglomerados fabricados com este adesivo.

Todos os valores de LI obtidos foram superiores ao exigido pela Norma CS 236-66 para painéis de partícula, que é de 4,9 kgf/cm², do tipo 1 (colagem com UF).

6. CONCLUSÕES

- A casca de *Pinus. caribaea* var. *bahamensis* apresenta potencial para ser utilizada como fonte de tanino. A adição de sulfito de sódio proporcionou maior extração de tanino, sendo recomendável a extração com adição de 5 % de sulfito de sódio;

- Tanto os taninos de acácia quanto os da casca de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* apresentam boas propriedades de colagem. É possível a adição de solução tânica de pinus à solução tânica de acácia e também substituir parte do adesivo UF pelo tanino de acácia em até 25 % sem comprometer a qualidade da colagem;

- É possível adicionar 10 % de extrato tânico, tanto de pinus quanto de acácia, ao adesivo UF, sem alterar os valores de IE dos painéis após 2 horas e 24 horas de imersão em água;

- Para se atingir os valores máximos de IE recomendados pela norma CS-236-66, torna-se necessário adicionar parafina à composição dos painéis;

- É possível obter boas propriedades mecânicas com adesivos UF modificados com extratos tânicos na proporção de 10 %. Os altos valores encontrados para LI dos painéis fabricados com extratos tânicos mostraram que esses extratos apresentam grande poder de ligação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAFLOR <http://www.abraflor.org.br/estatisticas/ABRAF10-BR/capitulo03.pdf> acessado em 10 de novembro de 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE PAINÉIS DE MADEIRA., <http://www.abipa.org.br/numeros.php> acessado em 20 de novembro de 2010.

BISANDA, E.T.N; OGOLAW.O; TESH.A. J.V. **Characterisation of tannin resin blends for particle board applications**. Cement & Concrete Composites. 25 (2003) 593-598.

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**. Curitiba, UFPR, 123 p. 1995. (Tese de Doutorado).

BANCO NACIONAL DO DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL – BNDES. **Setorial: Painéis de madeira no Brasil: panorama e perspectivas**. Rio de Janeiro, n 27, p.121-156, mar. 2008.

CARNEIRO, A. C. O. et al. Propriedades de chapas de flocos fabricadas com adesivo de ureia-formaldeído e de taninos de casca de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden ou de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 28, n. 5, p. 715-724, set./out. 2004.

COPPENS, H. **Adesivo à base de tanino resorcinol para laminados de pinheiro do Paraná para uso exterior**. Dpq - série técnica n^o 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 Prod. J.** 30 (4): 38-42, 1980.

COUTO, L. C. **Potential fungicide dès extraits d écorce de barbatimão à l état brut et combines aux ions Fe^{+++} et Al^{+++}** . 1996. 262 f. Thèse (Philosophiae Doctor) Faculté de Foresterie et de Géomatique, Université Laval, Québec, 1996.

DEPPE, H. J.; ERNST, K. Isocyanate als Spanplattenbindemittel. Holz als Roh- und Werkstoff 29: 45-50, 1971.

DIX, B., MARUTZKY, R. Möglichkeiten der Verleimung von Holz mit Klebstoffen auf der Basis von natürlichen Polyphenolen. **Adhäsion** 12:4-10. 1982.

DIX, B.; MARUTZKY, R. Tannin-formaldehydharze aus den Rindenextrakten von Fichte (*Picea abies*) und Kiefer (*Pinus sylvestris*). **Holz als Roh- und Werkstoff** 45: 457-463, 1987.

DOAT, J. Les tanins dans les bois tropicaux. **Bois et Forêts des Tropiques**, Nogent, v. 182, p. 35-37, 1978.

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), UFRRJ, Seropédica – RJ, 2004.

GAY, P. *et al.* **L'Atlas du bois**. Paris: Editions de Monza, 2001.

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**. Seropédica, UFRRJ, 100 p. 2000. (Tese de Mestrado)

GONÇALVES, C. A.; LELIS, R. C. C. Avaliação do teor de tanino condensáveis de cinco de leguminosas arbóreas. **Anais...** VI Congresso e Exposição Internacional Sobre Florestas. Forest 2000. p. 393-394, 2000.

GONÇALVES, C. A.; LELIS, R. C. C.; BRITO, E. O.; NASCIMENTO, A. M. Produção de chapas de madeira aglomerada com adesivo uréia-formaldeído modificado com tanino de *Mimosa caesalpiniaefolia* Bentham (sabiá). **Floresta e Ambiente**, Seropédica-RJ, v. 10, n. 1, p. 18-26, 2003.

GONZÁLEZ LOREDO, R. F. Preservación de madera com taninos. **Madera y Bosques**, México, v. 2, n. 2, p. 67-73, 1996.

HASLAM, E. **Chemistry of vegetable tannins**. London: Academic Press, p. 177, 1966.

HASELEIN, C. R. **Análise de parâmetros para a fabricação de chapas de partículas aglomeradas de madeira de eucalipto (*Eucalyptus grandis* W. Hill ex- Maiden) e embaúba (*Cecropia sp.*)**. 1989. 75 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

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

HERGERT, H.L. Economic importance of flavonoid compounds; wood and bark. In: **The chemistry of flavonoid compounds**. New York: The Macmillan company, 1962, p. 553-595.

HILLING, E.; HASELEIN, C. R.; SANTINI, E. J. Propriedades mecânicas de chapas aglomeradas estruturais fabricadas com madeiras de pinus, eucalipto e Acácia-negra. **Revista Ciência Florestal**, Santa Maria, RS, v. 12, n. 1, p. 59-70, 2002.

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

IWAKIRI, S.; CAPRARA, A. C.; SAKS, D. C. O.; GUI SANTES, F. P.; FRANZONI, J. A.; KRAMBECK, L. B. P.; RIGATTO, P. A. Produção de painéis de madeira aglomerada de alta

densificação com diferentes tipos de resinas. *Revista Ciências Florestais*, Paraná, n.68, p.39-43, 2005.

KELLY, M. W. **A critical literature review of relationship between processing parameters and physical properties of particleboard.** Madison: U.S. for. Prod. Lab. General Technical Report, 1977. 66 p.

KIM, S. et al. Physico-mechanical properties of particleboards bonded with pine and wattle tanninbased adhesives. **Journal Adhesion Science Technology**. V. 17, n. 14, p.1863–1875, 2003.

KOLLMANN, F. F. P., KUENZI, E. W., STAMM, A. J. **Principles of wood science and technology II: wood based materials.** Berlin: Springer-Verlag Berlin, 1975. 703 p.

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

MALONEY, T. M. **Modern particleboard and dry-process fiberboard manufacturing.** San Francisco: M. Freeman, 1993. 689 p.

MARGOSIAN, R. Initial formaldehyde emission levels for particleboard manufactured in the United States. **Forest Products Journal**. (Technical note). v. 40, n. 6, p. 19-20, 1990.

METCHE, M. Tanins, nature et propriétés, Groupe Polyphénols. Nancy. v.10, p. 11-32, 1980.

MORI, C. L. S. O.; MORI, F. A.; PIMENTA, A. S.; MELO, V.M. Influência da temperatura, tipos e concentrações de sais inorgânicos no rendimento em taninos das cascas de *Eucalyptus*. **Anais...** VI Congresso e Exposição Internacional Sobre Florestas. Forest 2000. p. 408, 2000

MOSLEMI, A. A. **Particleboard.** Illinois: Southern Illinois University, 1974. v. 2, 245 p.

OKINO, E. Y. A. et al. Biodegradação de chapas de partículas orientadas de pinus, eucalipto e cipreste expostas a quatro fungos apodrecedores. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 74, p. 67-74, jul. 2007.

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

PIZZI, A. **Natural Phenolic Adhesive I: Tannin. IN: Handbook of adhesive technology.** Marcel Dekker, New York, 347-358, 1994

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**. 49: 481-484, 1991

REMADE. Revista da Madeira: **A Indústria Brasileira de Painéis de Madeira**. Edição nº 71. Maio, 2003.

ROFFAEL, E. Über die Reaktivität von wässrigen Rindenextrakten gegenüber Formaldehyd. **Adhäsion** 20 (11): 306-311, 1976.

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

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

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 nº 2 - IBDF, Brasília, p. 19, 1979.

SANTANA, M. A. E.; PASTORE JUNIOR, F. **Adesivos de tanino-formaldeído para aglomerados**. DE - Série técnica nº 2 - IBDF, Brasília, p. 12, 1981.

SBS- Sociedade Brasileira de Silvicultura. **Relatório Anual**, 2009.

SHIMADA, A. N. **Avaliação dos taninos da casca de *Eucalyptus grandis* como preservativo de madeira**. 1998. 56 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1998.

SELLERS, T.; MC SWEEN, J. R.; NEARN, W. T. La adherencia en la madera y los adhesivos. Revista VETAS. 74 -77, 1995.

SILVA, T. S. S. **Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto**. 1999. 87 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 1999.

WEISSMANN, G. Untersuchung der Rindenextrakt von Lärchen. **Holzforschung und Holzverwertung** 37 (4): 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** 58(20): 745-750, 1955.

ZAMAN, M. B; KHAN, A. A. Studies on the indigenous tannin-bearing plants of pakistan, **The pakistan journal Forestry**. Pakistan. v.11, n.2, p. 162-167, 1961.

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