

ANGÉLICA DE CÁSSIA OLIVEIRA CARNEIRO

**EFEITO DA SULFITAÇÃO DOS TANINOS DE *E. grandis* e
E. pellita PARA PRODUÇÃO DE CHAPAS DE FLOCOS**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2002

ANGÉLICA DE CÁSSIA OLIVEIRA CARNEIRO

EFEITO DA SULFITAÇÃO DOS TANINOS DE *E. grandis* e
E. pellita PARA PRODUÇÃO DE CHAPAS DE FLOCOS

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

APROVADA:

Prof. Ricardo Marius Della Lucia
(Conselheiro)

Prof. Alexandre Santos Pimenta
(Conselheiro)

Prof. Fábio Akira Mori

Pesq. Ana Márcia M. L. Carvalho

Prof. Benedito Rocha Vital
(Orientador)

Aos meus pais, Guido Quintão Carneiro e Véneria Maria de Oliveira.

Aos meus irmãos e sobrinhos.

Ao Iedenir Simas.

À eterna amiga Adriana de Freitas.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, pela força espiritual lançada sobre mim.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de realização do curso.

À FAPEMIG, pela concessão da bolsa.

Ao professor Benedito Rocha Vital, pela orientação, dedicação e amizade.

Aos funcionários do Laboratório de Painéis e Energia da Madeira, Aristeu, Hésio e “Maninho”, pela amizade e pelo carinho.

À amiga Elisabeth Oliveira, pela amizade e pela ajuda constante.

Aos professores Alexandre Pimenta, Luiz Henrique Mendes, Vany Pépetua e Fábio Akira.

Aos funcionários e amigos do Laboratório de Propriedades Físicas e Mecânicas da Madeira, Osvaldo, Cristóvão, José Magalhães, e ao professor Ricardo Marius Della Lucia.

Aos amigos Mauro, Célio, Ana Márcia, Gilberto, Cláudia Ieda, Maurício, Kátia, Ieda e Claudenir, pela ajuda constante e pela amizade.

À empresa CAF, pela doação das cascas para a realização desta pesquisa.

Às minhas irmãs Matildes, Marta, Tereza e Nádia, pelo incentivo e pela paciência durante a realização deste trabalho.

Aos acadêmicos de Engenharia Florestal Emerson e Rodrigo, que muito contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos os demais estudantes, professores e amigos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

ANGÉLICA DE CÁSSIA OLIVEIRA CARNEIRO, filha de Guido Quintão Carneiro e Venéria Maria de Oliveira Carneiro, nasceu em 23 de dezembro de 1974, em Viçosa-MG.

Realizou o ensino fundamental e o ensino médio em Viçosa.

Em março de 1995, ingressou no curso de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa. Em outubro de 2000, iniciou o Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal em nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, obtendo o título de mestre em agosto de 2002.

CONTEÚDO

	Página
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1. A matéria-prima -“taninos”	3
2.2. Ocorrência e espécies produtoras de taninos	6
2.3. Principais aplicações dos taninos	7
2.4. Impacto ambiental.....	8
2.5. Química dos taninos	9
2.6. Métodos de extração de taninos	5
2.7. Métodos para quantificar os taninos condensados	17
2.8. Síntese dos adesivos taninos-formaldeído (T-F)	19
2.8.1. Propriedades dos adesivos	21
2.8.2. Limitações relativas aos adesivos T-F de Eucalyptus sp ..	23
2.8.3. Possibilidades para melhorar as propriedades dos adesivos à base de taninos de eucalipto.....	24
2.9. Análise de adesivos por calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	28
3. MATERIAL É MÉTODOS.....	31
3.1. Extração dos taninos.....	31
3.2. Sulfitação dos taninos.....	33
3.3. Tempo de gelatinização.....	33

3.4. Análise da viscosidade dos adesivos.....	34
3.5. Produção dos adesivos.....	34
3.6. Análises por calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	34
3.7. Produção das chapas.....	34
3.7.1. Preparação dos flocos	34
3.7.2. Produção das chapas de flocos	35
3.8. Delineamento experimental.....	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1. Rendimento gravimétrico em taninos.....	39
4.2. Propriedades dos adesivos de taninos e de uréia.....	44
4.3. Análise por calorimetria diferencial exploratória.....	46
4.4. Avaliação das chapas produzidas.....	49
4.4.1. Densidade.....	49
4.4.2 - Umidade de equilíbrio.....	50
4.4.3 - Propriedades mecânicas.....	54
4.4.3.1. Tração perpendicular.....	56
4.4.3.2. Resistência à flexão estática.....	59
4.4.3.3. Arrancamento de parafuso.....	65
4.4.4 – Propriedades físicas avaliadas.....	68
4.4.4.1. Expansão Linear.....	78
5. RESUMO E CONCLUSÕES.....	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	84
APÊNDICE.....	88

RESUMO

CARNEIRO, Angélica de Cássia Oliveira, M.S., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2002. **Efeito da sulfitação dos taninos de *E. grandis* e *E. pellita* para produção de chapas de flocos.** Orientador: Benedito Rocha Vital. Conselheiros: Ricardo Marius Della Lucia e Alexandre Santos Pimenta.

A obtenção de maior variedade de produtos de madeira está diretamente ligada ao desenvolvimento de adesivos, que podem ser produzidos de derivados do petróleo ou a partir de fontes renováveis. O uso de compostos fenólicos advindos de fontes renováveis é uma alternativa para substituir os adesivos de uréia e os adesivos fenólicos derivados do petróleo, comumente utilizados na confecção de chapas, mas que apresentam alguma toxicidade e alto custo. Por outro lado, para que as fontes naturais, por exemplo os taninos, possam ser utilizados pela indústria madeireira é necessário melhorar as suas propriedades tecnológicas. O presente trabalho teve como objetivo principal avaliar o efeito da sulfitação dos taninos das cascas de eucalipto para produção de chapas de flocos. Os taninos foram extraídos com água quente, com adição de 4,5% de sulfito de sódio, durante 3 horas, à temperatura de 70 e 100°C, para *E. grandis* e *E. pellita*, respectivamente, por apresentarem maior rendimento em taninos. Para produção dos adesivos os taninos foram reagidos com ácido acético e sulfito de sódio, por um período de 90 minutos; esta reação foi necessária para redução da viscosidade do adesivo. Constatou-se que a sulfitação ácida dos taninos reduziu a viscosidade dos adesivos tânicos provavelmente devido à hidrólise de gomas hidrocoloidais de peso molecular relativamente alto e à clivagem das ligações interflavonóides. Técnicas de DSC (calorimetria diferencial exploratória) foram utilizadas para determinar os parâmetros cinéticos dos adesivos, no qual

verificou-se que os adesivos tânicos de *E. pellita* obtiveram valores de entalpia menores que os dos adesivos tânicos de *E. grandis*. Constatou-se também que os adesivos de taninos apresentaram bandas largas de polimerização e altas temperaturas de pico. Para avaliar a qualidade dos adesivos, foram produzidas em laboratório chapas de flocos de *E. grandis* W. Hill ex Maiden e *Pinus elliottii*, utilizando 8% de adesivo de tanino sulfitado extraído das cascas de *E. grandis* e *E. pellita*, em cinco níveis de substituição (0, 25, 50, 75 e 100%) de adesivo de uréia-formaldeído nos adesivos de taninos modificados. Para efeito de comparação, foram fabricadas também chapas com 10% de adesivos tânicos. As propriedades das chapas foram determinadas segundo a norma ASTM D-1037 (1993). As propriedades das chapas produzidas apenas com adesivo à base de taninos estão acima do mínimo exigido pela normal comercial ANSI/A 208.1-93, com exceção das propriedades que exigem resistência à umidade. Os resultados obtidos demonstraram a potencialidade do uso dos taninos de eucalipto para produção de adesivos para uso em chapas de composição, para aplicação em interiores, onde a resistência à umidade não é exigida. Em razão destes resultados, recomendam-se medidas e, ou, tratamentos que visem a redução de absorção de água pelas chapas, como o uso de parafina para impermeabilizar a superfície, e também a incorporação do adesivo de tanino nos adesivos à base de fenol, uma vez que estes adesivos são resistentes à umidade.

ABSTRACT

CARNEIRO, Angélica of Cássia Oliveira, M.S., Universidade Federal de Viçosa, August of 2002. **Effect of sulfitation of the tannins of *E. grandis* and *E. pellita* for production of flakeboards.** Adviser: Benedito Rocha Vital. Committee Members: Ricardo Marius Della Lucia and Alexandre Santos Pimenta.

The production of a larger variety of wood products depends on development adhesives that can be fabricated from petroleum components or from renewable sources. The use of renewable phenolic adhesives is an alternative the urea adhesives, and others derived petroleum, adhesives commonly used in the composition board making, but that present some toxicity and high cost. On the other hand, the use of adhesives originating from of natural sources, as for instance the tannins, depends on development of adhesives with better properties. This work had as main objective to modify the tannins of the eucalyptus bark chemically for the production of adhesives that could be use in the fabrication of flakeboards. The tannins were extracted with hot water, with addition of 4,5% of sulfite of sodium, for three hours, at the temperature of 70 and 100°C, respectively for *E. grandis* and *E. pellita*, these conditions resulted in larger amount of extracts. For the adhesives production the tannins were reacted with acetic acid and sulfite of sodium, for a period of ninety minutes, this reaction was necessary to reduce of the viscosity of the adhesive. It was observed that the acid sulfitation of the tannins probably reduced the molecular weight and consequently their viscosity. Techniques of DSC (Calorimetric exploratory differential) were used to determine the kinetic parameters of the adhesives. It was observed that the tannics adhesives of *E. pellita* showed smaller enthalpy values than the adhesives tannics

of *E. grandis*. Laboratory flakeboards of *E. grandis* W. Hill Ex. Maiden and *Pinus elliottii*, were produced using 8% of sulfited *E. grandis* and *E. pellita* bark tannins with five substitution levels (0, 25, 50, 75 and 100%) as relate a to the adhesive of commercial urea. For comparison it was also manufactured, boards with 10% of adhesives tannic. Boards properties were determined according to the norm ASTM D-1037 1993. It was observed that boards properties fabricate with tannins adhesives were lisher the minimum than establishe by commercial normal ANSI/A 208.1-93, except for the humidity properties. Results demonstrated the potential *Eucalyptus* tannins for production of adhesives for interior composition boards, where the resistance to the humidity is not critical. Based these results, measures and/or treatments are recommended to seek the reduction of absorption of water, Is is also suggested the substitution of the tannin adhesive in the phenol base, since these adhesives are resistant to the humidity.

1. INTRODUÇÃO

A importância da colagem, no caso da madeira e seus derivados, baseia-se principalmente em razões econômicas e tecnológicas. Somente o desenvolvimento de adesivos especiais, aliado a uma tecnologia específica de colagem, possibilitou o melhor aproveitamento da matéria-prima madeira, a eliminação de propriedades indesejáveis e a criação de produtos com propriedades até superiores à do material original (KEINERT & WOLF, 1984).

Os adesivos utilizados atualmente são predominantemente resinas sintéticas, que por causa de sua fácil manipulação e suas excelentes propriedades substituíram as colas naturais anteriormente utilizadas. A substituição de madeira maciça por seus derivados continua crescendo, conseqüentemente cresce também o consumo de adesivos sintéticos. Deve-se ressaltar que atualmente mais de 70% dos produtos derivados da madeira consomem algum tipo de adesivo.

Um dos adesivos mais importantes é o de uréia-formaldeído (UF), uma vez que aproximadamente 90% das chapas produzidas no mundo são feitas tendo essa resina como base. Em termos quantitativos, seguem depois o fenol-formaldeído (FF), a melamina (MF) e o resorcinol-formaldeído (RF). A qualidade da linha de cola aumenta na seqüência UF, MF, FF, RF. Na mesma ordem aumenta também o preço, com exceção da resina MF, que é mais cara que a FF. Uma cola de alto preço é a RF, que custa de quatro a cinco vezes mais que a FF.

A matéria-prima dos adesivos amino-plásticos e também a dos fenoplasticos são o petróleo, o gás natural ou o carvão mineral (SKEIST, 1990). Num futuro não muito distante, prevê-se que essas matérias-primas se tornem cada

vez mais escassas e, portanto, atinjam preços cada vez mais elevados, aumentando o interesse de sua substituição por recursos renováveis. Adicionalmente, existe uma alta demanda do fenol e uréia para outras finalidades, principalmente para plásticos, pesticidas e adubos químicos (SANTANA & PASTORE Jr., 1989).

A maior parte da uréia produzida atualmente é utilizada para fabricação de fertilizantes, para os quais a demanda é cada vez maior (SANTANA & PASTORE Jr., 1989). Quanto ao fenol, este é obtido do petróleo, através dos intermediários benzenos, tolueno ou cumeno (KEYNERT & WOLF, 1984). Esses intermediários se prestam também para a síntese de defensivos agrícolas. Segundo GARRO-GALVEZ (1997), o custo dos adesivos fenólicos aumentou cerca de 35% desde 1994, sendo o grande responsável por este aumento o Bisfenol A, insumo básico para os policarbonatos e discos compactos. Portanto, a pesquisa em substituição de matérias-primas fósseis por recursos renováveis tornou-se uma necessidade econômica e estratégica da indústria de produtos de madeira.

Dentre os recursos renováveis fenólicos, os taninos possuem fundamental importância, devido principalmente à sua alta reatividade com o formaldeído. Os taninos são polifenóis de alto peso molecular encontrados na casca de todas as coníferas e folhosas examinadas até hoje, estando também presentes com frequência na madeira (PIZZI & MITTAL, 1994).

O presente trabalho teve como objetivo principal avaliar o efeito da sulfitação nas propriedades adesivas dos taninos das cascas de *E. grandis* e *E. pellita* utilizados para produção de chapas de flocos. Como objetivos específicos pretendeu-se, 1) determinar o rendimento gravimétrico dos taninos; 2) substituir parcialmente ou totalmente os adesivos de uréia; 3) analisar os adesivos modificados por calorimetria exploratória diferencial (DSC) para determinar as faixas de temperatura em que ocorrem as reações de cura dos adesivos e também estudar a cinética dessas reações em comparação com os adesivos de uréia convencionais; 4) avaliar as propriedades físicas e mecânicas das chapas produzidas e; 5) comparar formulações de adesivos tânicos com a do adesivo comercial de uréia-formaldeído.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. A matéria-prima -“taninos”

Os taninos, como classe individual, têm sido os compostos fenólicos mais estudados em ecologia química, depois dos fenóis totais, que têm merecido maior atenção. O termo taninos tem uso extensivo e longamente estabelecido, mas a definição exata desses constituintes vegetais não é simples. Segundo WATERMAN & MOLE (1994), provavelmente a definição mais aceitável é a de Bate-Smith & Swain (1962), que classificam 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". De modo mais simples, pode-se dizer que taninos são substâncias com sabor adstringente e que têm capacidade de curtir o couro (VICKERY & VICKERY, 1981). Segundo HASLAM (1966), "polifenóis vegetais" seria a forma mais correta para definir esta classe de compostos secundários, porém nem todos os polifenóis são taninos (WATERMAN & MOLE, 1994).

O termo tanino é utilizado para definir duas classes distintas de compostos químicos de natureza fenólica: os taninos hidrolisáveis e os taninos condensados. O primeiro grupo está presente em extratos de cascas e madeiras das árvores de *Terminalia*, *Phyllanthus* e *Caesalpinia*, dentre outros gêneros, e constituem-se de misturas de fenóis simples, como pirogalol e ácido elágico, e também de ésteres do ácido gálico ou digálico com açúcares, principalmente glucose (HERGERT, 1989).

Os taninos hidrolisáveis, apesar de apresentarem comportamento químico similar ao dos fenóis substituídos, possuem certas propriedades indesejáveis, como baixa reatividade com formaldeído, baixo caráter nucleofílico e limitada produção mundial, o que os impedem que sejam efetivamente utilizados para produção de adesivos fenólicos (PIZZI, 1983).

Por outro lado, os taninos condensados possuem esqueleto de carbono do tipo $C_6C_3C_6$, com alto peso molecular, solúveis em álcool e insolúveis em éter, benzeno ou tolueno. Os taninos condensados são oxidados em condições alcalinas e instáveis na presença de luz (COLODETTE, 2000).

Os taninos condensados constituem mais de 90% da produção mundial de taninos comerciais, ultrapassando a marca de 350.000 t/ano (HERGERT, 1989), sendo adequados para produção de adesivos fenólicos dos pontos de vista químico e econômico (PIZZI & MITTAL, 1994). Os taninos condensados e os flavonóides que lhes dão origem são conhecidos por sua larga distribuição, estando presentes na casca de todas as folhosas e coníferas examinadas até hoje (HERGERT, 1989). Ainda estão freqüentemente presentes, no cerne de várias essências florestais (HASLAM, 1966; PORTER, 1988). As espécies florestais mais utilizadas para produção comercial de taninos são as cascas de acácia-negra (*Acacia mearnsii*) e o cerne do quebracho (*Schinopsis sp.*). Do gênero *Eucalyptus* podem ser citadas as espécies *astringens*, *wandoo* (HASLAM, 1966), *grandis* (MORI, 2000), dentre outras.

As pesquisas sobre os adesivos de taninos foram iniciadas na década de 50 na Austrália, Indonésia, Índia, Venezuela e nos Estados Unidos. Porém, o crescente interesse no desenvolvimento das resinas a partir de fontes naturais ocorreu somente após a crise do petróleo (DALTON, 1950).

Em 1950, Dalton apresentou extensivo trabalho sobre as propriedades adesivas dos extrativos de seis espécies, incluindo taninos comercial de acácia-negra e extrativo de casca ou lenho de espécies de *Callitris* e *Eucalyptus*.

Em 1964 foram iniciadas as pesquisas com adesivos de taninos, utilizando-se casca de acácia. Desde então, uma série de resinas foi desenvolvida para fabricação de painéis de madeira, vigas laminadas e juntas denteadas (SAAYMAN, 1976).

Os taninos de quebracho (*Schinopsis sp.*) foram introduzidos no mercado europeu como constituinte único ou parcial de adesivo para fabricação de compensados e aglomerados (DRLJE, 1975).

FECHTAL & RIEDL (1993) formularam adesivos à base de taninos a partir da casca de *E.astringens* e *E.sideroxylon* e mostraram que estes são adequados para produção de chapas de partículas para uso interno, onde não é necessário resistência a água.

No Brasil, SANTANA et al. (1979) formularam adesivos à base de taninos de acácia-negra provenientes das plantações do Sul do País. Foram feitos compensados de três lâminas da espécie *Virola sp.* Constatou-se que o conteúdo de formaldeído, a quantidade de cola aplicada, o conteúdo de umidade da lâmina e o tempo de secagem apresentaram influência significativa na qualidade de resistência da cola, em ordem crescente de importância.

BARBOSA (1990) modificou quimicamente taninos de acácia-negra (*Acacia mearnsii*) com a introdução de segmentos de éster adípico entre os grupos hidroxilas das macromoléculas compactas dos taninos. Foi confirmado o melhoramento das propriedades mecânicas em chapas de madeira compensada preparadas com adesivos à base de tanino modificado-formaldeído.

MORI (1997) produziu chapas de madeira com adesivos de taninos da casca de *E. grandis* e obteve resultados promissores, desde que estes fossem submetidos a alguma modificação química para melhorar a sua viscosidade, reatividade e aplicabilidade. MORI (2000) formulou adesivos à base de taninos modificados de *E. grandis* e *E. urophylla* e encontrou resultados satisfatórios quanto à resistência ao cisalhamento e à porcentagem de falha na madeira, sendo estes comparáveis ao adesivo fenólico comercial e de taninos de acácia-negra comercial.

SILVA (2001) desenvolveu adesivo à base de taninos modificados com ácido clorídrico e sulfito anidro de sódio a partir da casca de *E. pellita* e obteve resultados similares aos dos adesivos fenólicos comerciais e com baixa viscosidade, estes adequados para uso em compensados.

Atualmente, os adesivos de taninos de espécies de acácia-negra (*Acacia mearnsii*) são usados comercialmente na Austrália e em outros países, na

fabricação de compensados de uso exterior e no assoalhamento com chapas de aglomerados.

2.2. Ocorrência e espécies produtoras de taninos

Os taninos podem estar presentes em todas as partes da planta (raiz, folhas, frutos, cascas e madeira). No tecido vivo vegetal estão presentes sobretudo em soluções no interior dos vacúolos de células parenquimáticas. Na casca, geralmente, ocorrem nas células corticais (BROWN et al., 1952). Quando a célula envelhece e perde seu conteúdo protoplasmático, os taninos são absorvidos na parede celular e no tecido morto, onde se acumulam em quantidades consideráveis (DOAT, 1978).

Por outro lado, frutos verdes apresentam alta concentração de taninos hidrolisáveis, que decresce à medida que eles amadurecem (ZUCKER, 1983).

Nos vegetais, esses compostos têm a função de defesa e proteção. Em virtude de sua adstringência, eles impedem o ataque de herbívoros às partes da planta. Graças à sua comprovada atividade antimicrobiana, acredita-se que os taninos atuem na proteção do vegetal contra o ataque de microorganismos patogênicos. Os taninos têm muita importância nos processos fisiológicos de nutrição das plantas e dos animais, e sua participação nas reações químicas pode interferir na disponibilidade dos nutrientes para as plantas (ZUCKER, 1983).

O conteúdo de taninos presentes nos vegetais pode ser influenciado por dois fatores: ambientais e inerentes à natureza do próprio vegetal. Para a acácia-negra, espécie com alto teor de taninos, o conteúdo é mais elevado nas cascas da base do tronco, decrescendo em direção ao topo da árvore. Também para esta espécie, temperatura e altitude são fatores a serem considerados; em temperaturas inferiores a 20°C e em altitudes acima de 2.000 m há maior produção de taninos (CAMILLO et al., 1998).

Como descrito anteriormente, os taninos ocorrem em várias partes da planta, no entanto são extraídos principalmente da casca ou do cerne de algumas espécies. Suas propriedades também variam bastante entre diferentes espécies, ou dentro da mesma espécie, dependendo de qual tecido vegetal os taninos são

extraídos (MORI, 1997). No Quadro 1 está o rendimento em taninos de diversas espécies.

Quadro 1 – Principais fontes naturais de taninos condensados (HASLAM, 1966)

Família	Espécie (ocorrência)	Rendimento (%)
Myrtaceae	<i>Eucalyptus astringens</i> (casca)	40 – 50
	<i>Eucalyptus wandoo</i> (casca e cerne)	12 – 15
Leguminosae	<i>Acacia catechu</i> (cerne)	15
	<i>Acacia mollissima</i> (casca)	35 – 40
Anacardiace	<i>Schinopsis balansae</i> (cerne)	20 – 25
	<i>Schinopsis lorentzii</i> (cerne)	16 – 17
Rhizophorace	<i>Rhizophora candelaria</i> (casca)	25 – 30
	<i>Rhizophora mangle</i> (casca)	20 – 30
Fagaceae	<i>Castanea sativa</i> (casca)	8 – 14
	<i>Quercus robur</i> (casca)	12 – 16
Pinaceae	<i>Picea abies</i> (casca)	5 – 20
	<i>Pinus sylvestris</i> (casca)	16
	<i>Larix decidua</i> (casca)	5 – 20

2.3. Principais aplicações dos taninos

Segundo BARBOSA (1990), o Brasil é um dos grandes produtores mundiais de taninos de acácia-negra (*Acacia mearnsii*). Em 1988, foi produzido um total de 35.000 toneladas de produtos à base de taninos, sendo uma boa parte utilizada como agente tanante.

Os taninos são utilizados devido à sua ação dispersante e desfloculante; 40% dos taninos produzidos são usados na perfuração de poços de petróleo ou como tônicos adstringentes (DOAT, 1978). Sua ação desfloculante torna-os adequados também para fabricação de pisos e azulejos ou, ainda, como quelantes de micronutrientes e no tratamento de águas, como seqüestrante de O₂ e dispersante. Apresentam também utilidade farmacológica, e em consequência

de sua adstringência várias espécies de vegetais que contêm taninos são corretamente utilizadas na medicina popular para o tratamento de infecções intestinais. Entretanto, seu uso mais antigo tem sido na indústria de couro, onde, por suas propriedades de precipitar proteínas, têm sido usados para transformar a pele em um produto imputrescível (FECHTAL, 1984).

Como adesivos para madeira, eles têm apresentado grande potencialidade, tanto para uso exterior e interior (PIZZI & MITTAL 1994). Para o uso exterior, eles precisam ser resistentes à umidade e às intempéries. Os adesivos à base de taninos-formaldeído têm aplicações na colagem de chapas de partículas, compensados (cura quente) e laminados.

2.4. Impacto Ambiental

Segundo SIMÃO (1992), o eucalipto, em virtude de seu rápido crescimento nas mais variadas condições de solo e clima e das múltiplas possibilidades de utilização de sua madeira, tem se tornado a essência florestal mais usada no Brasil, principalmente por indústrias carvoeira, madeireiras e de celulose e papel. Assim, as atividades dessas empresas levam à produção de grande quantidade de resíduos, destacando-se os materiais provenientes do descascamento das toras das árvores (cascas), o que gera problemas para a empresa, como por exemplo, a ocupação de áreas, os aspectos estéticos e, sobretudo, o alto risco de incêndio.

Assim sendo, as cascas de *Eucalyptus sp.* são um subproduto ou mesmo um resíduo para a maioria das indústrias madeireiras, trazendo problemas de descarte e de ordem ambiental e econômica, uma vez que várias milhares de toneladas de resíduo de casca são produzidas anualmente pelas indústrias que consomem madeira de eucalipto.

Segundo MIRANDA (2000), o Estado de Minas Gerais possui uma área reflorestada de aproximadamente 1.700.000 ha, com grande diversidade de espécies de eucalipto. Em plantações de *E. urophylla* com produção de 489 m³/ha, são produzidos 49,42 m³/ha de casca, aproximadamente 10% do volume total.

A maioria das indústrias de celulose e, hoje, as grandes serrarias que utilizam a madeira de eucalipto para produtos sólidos descascam suas toras nas próprias instalações. Normalmente, partes deste resíduo são utilizadas em caldeiras para geração de vapor e o restante é despejado no ambiente, devido à grande quantidade acumulada, ou seja, o volume gerado de casca é muito maior do que aquele necessário pelas fábricas.

Segundo MORI (1997), uma alternativa de uso para o volume de casca excedente nas fábricas seria a extração de taninos para produção de adesivos para madeira; posteriormente as cascas, após a extração, poderiam ser queimadas nas caldeiras ou também serem utilizadas em compostagem. Essas cascas também poderiam ser utilizadas para produção de chapas de composição.

2.5. Química dos taninos

O termo taninos é utilizado para definir duas classes distintas de compostos químicos de natureza fenólica: os taninos hidrolisáveis e os taninos condensados. Os taninos hidrolisáveis compreendem os taninos gálicos e os taninos elágicos. Os primeiros decompõem-se em ácido gálico e açúcares, quando submetidos a reações de hidrólise, enquanto os segundos formam ácido elágico e açúcares sob as mesmas condições (PIZZI, 1983).

Para produção de adesivos são utilizados os taninos condensados. Esses taninos constituem-se de uma mistura de flavonóides polimerizados chamados genericamente de proantocianidinas, apresentando em sua estrutura um núcleo aromático hidroxilado que possui, diante do formaldeído, reatividade similar à do resorcinol (PIZZI & SCHARFETTER, 1978).

Os taninos condensados podem ser definidos como polímeros de pesos moleculares variados, formados por unidades flavonóides. Esses polímeros, em diversos graus de condensação, estão invariavelmente associados com seus precursores 3-flavonóis ou catequinas e 3,4-flavanodióis ou leucoantocianidinas, outros flavonóides análogos, carboidratos, gomas e traços de aminoácidos (PIZZI, 1983). Conforme o número de unidades flavonóides, em grau variável de oxidação, os taninos condensados são distribuídos em monoflavonóides,

diflavonóides, triflavonóides e taninos condensados propriamente ditos, os quais apresentam um maior grau de complexidade molecular (BARBOSA, 1990).

Os monoflavonóides constituem o mais estudado grupo de substâncias fenólicas presentes em extratos tânicos devido, principalmente, às estruturas relativamente mais simples dessas substâncias (LEWIS & LANTZY, 1989). Os flavonóides estão presentes nos tecidos (folhas, cascas, madeira ou frutos) de praticamente todas as famílias de plantas conhecidas (YAZAKI & AUNG, 1988). Os monoflavonóides englobam 3,4-flavanodióis (leucoantocianidinas), 3-flavonóis (catequinas), dihidroflavonóides (flavonóis), flavanonas, auronas, chalconas e as 3-coumaranonas, representando as classes mais importantes de flavonóides análogos (HASLAM, 1966). Desses compostos citados, somente os 3,4-flavonodióis e alguns 3-flavonóis são os precursores dos taninos condensados. Segundo BARBOSA (1990), com exceção dos 3-flavonóis e 3,4-flavonodióis, os demais monoflavonóides possuem um grupamento carbonila na posição 4 do anel heterocíclico, o que os impede de participar de autocondensação e, portanto, de chegar ao dímero e outros produtos de maior peso molecular. Além disto, a presença de grupo carbonila na posição 4 do anel heterocíclico reduz o carácter nucleofílico do anel aromático condensado, dificultando reações nas demais posições.

A estrutura básica dos taninos condensados, de modo geral, corresponde a copolímeros de condensação, cujas estruturas podem ser do tipo resorcinólico ou floroglucinólico no anel A e pirogalol ou catecol no anel B. O tipo resorcinólico é aquele que possui apenas uma hidroxila ligada ao carbono 7 no anel A, enquanto o tipo floroglucinólico possui hidroxilas nos carbonos 5 e 7. O anel B tipo catecol possui duas hidroxilas ligadas, respectivamente, aos carbonos 3' e 4', enquanto o anel B pirogalol 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'. Estes fenóis são encontrados nos produtos da hidrólise dos taninos condensados, como pode ser visto na Figura 1.

A estrutura básica das unidades flavonóides está representada na Figura 1, com a numeração dos carbonos nos anéis A e B e no anel eterocíclico.

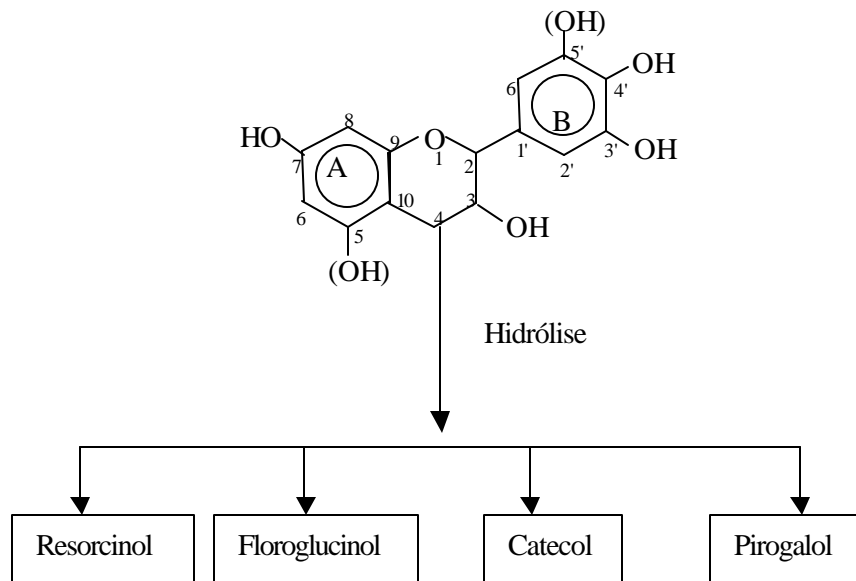


Figura 1 - Estrutura química dos monoflavonóides (BARBOSA, 1990).

Em extratos da casca de acácia-negra os taninos são formados por unidades flavonóides com quatro possíveis combinações de anéis A resorcinólicos e floroglucinólicos com anéis B tipo catecol e pirogalol. Nos taninos de acácia-negra, 70% das unidades flavonóides condensadas apresentam o padrão anel A resorcinólico e anel B tipo pirogalol. O segundo tipo em importância apresenta anel A resorcinólico e anel B tipo catecol. Esse segundo tipo compreende 25% em peso dos taninos da casca. Outros dois tipos ocorrem em menores quantidades, por volta de 3% dos taninos, apresentando, respectivamente, os tipos floroglucinol (anel A) - pirogalol (anel B) e floroglucinol (anel A) - catecol (anel B).

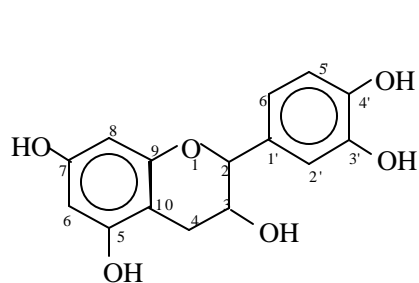
As mesmas combinações de anel A com anel B presentes nos taninos de acácia-negra são observadas também em extratos tânicos dos quebrachos, conforme informa PIZZI (1994). Essas estruturas condensadas (flavonóides básicos) constituem em torno de 60 a 85% do extrato da casca de acácia-negra, o restante, cerca de 15-40%, constitui a parte não-tânica do extrato aquoso,

formado na sua maioria por carboidratos, iminoácidos e gomas hidrocoloidais (PIZZI, 1983).

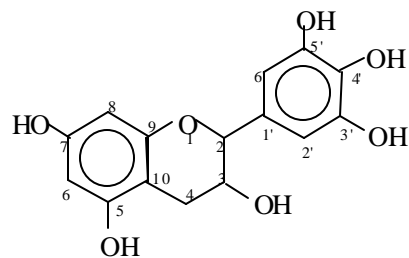
Padrões similares também podem ser encontrados nos taninos da casca de *Pseudotsuga menziesii*. Estruturas bem diferentes são encontradas nos taninos da casca do gênero *Pinus*, exceto para o *Pinus ponderosa*, e apresentam unidades flavonóides com tipos de anel A e anel B totalmente distintos daqueles citados anteriormente. As outras espécies de *Pinus* estudadas, como *radiata*, *elliottii*, *taeda*, *aleppensis*, *patula*, *pinaster*, dentre outras, apresentam apenas dois tipos principais como unidades componentes dos taninos condensados. O tipo principal é representado por monoflavonóides com anel A floroglucínico e anel B tipo catecol (catequina). O outro padrão (afzelequina), presente em pequenas quantidades, apresenta anel A floroglucínico e anel B fenólico (PIZZI, 1983).

A formação de diflavonóides, assim como a dos triflavonóides e dos taninos condensados propriamente ditos, ocorre através de autocondensação da posição 4 do anel pirânico com as posições 6 ou 8 do anel benzênico a ele condensado. Segundo HEMINGWAY et al. (1989), a presença de grupos hidroxilas favorece a autocondensação dos flavonóides, o que ocorre devido à ativação das posições 6 e 8, que são fortes centros nucleofílicos. Deste modo, a catequina e a galocatequina são mais reativas em condensações dos centros nucleofílicos 6 e 8 do que a leuofisetinidina e a leucorobinetidina (Figura 2). A Figura 2 mostra os principais monoflavonóides encontrados nos taninos condensados.

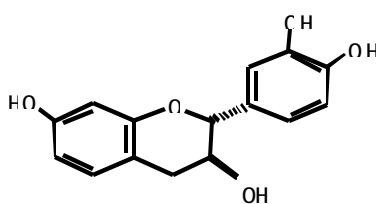
3 - FLAVONÓIS



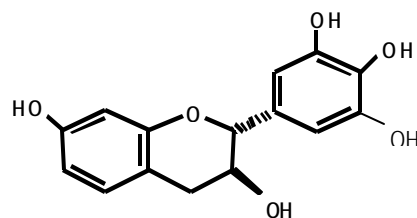
Catequina



(+) - Galocatequina



(-) Fisetinidol



(-) Robinetinidol

Figura 2 - Principais monoflavonóides encontrados nos taninos condensados (BARBOSA, 1990).

Continuação figura 2...

3,4 - FLAVONODIÓIS

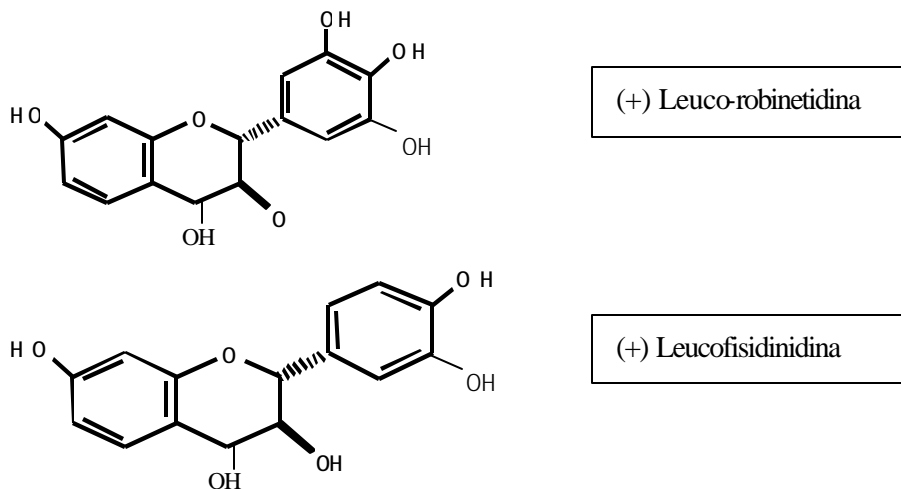


Figura 2 - Principais monoflavonóides encontrados nos taninos condensados (BARBOSA, 1990).

As posições 6 e 8 do anel A possuem funções nucleofílicas, enquanto um eletrófilo é gerado pelo carbocátion na posição 4 de unidades 3,4-flavonodióis. Assim, a condensação natural desses compostos resulta em macromoléculas com cerca de dez unidades monoméricas. Para acácia-negra isso equivale ao peso molecular numérico médio de 1250; para o quebracho o peso molecular médio é de aproximadamente 1780; e para o *Pinus* o valor alcançado é de 3500 (PIZZI, 1983). MORI (2000) encontrou peso molecular numérico médio para *E. grandis* em torno de 645, utilizando a técnica de cromatografia por exclusão de tamanho. Vale salientar que essa grande variação é provavelmente causada pela ação do ar, da luz, do calor, de enzimas, do pH do meio biológico durante a formação desses taninos, e do tempo de estocagem, ou seja, por diferentes fatores do meio.

2.6. Métodos de extração de taninos

Diferentes métodos e solventes podem ser utilizados para extração dos taninos da casca ou madeira, porém a extração em nível industrial requer métodos mais simples e mais baratos. A extração de taninos de espécies vegetais é uma etapa importante, uma vez que os taninos, durante a extração, podem sofrer variações ou rearranjos nas suas propriedades e estrutura. A qualidade dos taninos varia, em ampla escala, com o tipo de extração empregada, por isto as condições de extração devem ser padronizadas e otimizadas, objetivando a produção de extratos com propriedades ajustadas à síntese de adesivos (PIZZI, 1983).

Normalmente as extrações são feitas colocando os materiais vegetais moídos dentro de autoclaves, em temperaturas que variam desde 25 até 150°C. Na extração, determinadas temperatura e pressão são mantidas constantes durante todo o processo, a fim de que possa obter um extrato com características adequadas para produção de adesivos. Geralmente, a extração é feita com o enriquecimento do extrato, ou seja, fazendo repetições das extrações com o mesmo extrato (PIZZI, 1994).

Quando os taninos são extraídos, diversos componentes não-tânicos também o são. Logo, ao extrair uma família de compostos com um determinado tipo de solvente, outros tipos de compostos são extraídos juntos.

Quadro 2 – Grupos químicos obtidos da casca ou do cerne das árvores, quando extraídos por diversos solventes (HEMINGWAY et al., 1989).

Solventes					
Grupo químico	Tolueno	Éter etílico	Etanol	Água quente	Álcali
Ceras e graxas	X	X	X		X
Flavonóis		X	X	X	X
Taninos			X	X	X
Açúcares			X	X	X
Pectinas				X	X
Xilanas					X
“Cinzas”				X	
Lignina					X
Ác. polifenólicos					X

O método mais comum para extração dos taninos é a utilização da água como solvente, principalmente devido a fatores econômicos. Existem espécies em que somente a água é utilizada na extração. Em outras espécies, para melhorar a extração e a qualidade dos taninos, são adicionadas à água diferentes concentrações de sais, como sulfito de sódio, metabissulfito, uréia, bicarbonato de sódio ou a soda cáustica (PIZZI, 1994).

A temperatura de extração da água varia de espécie para espécie. Para acácia, as temperaturas de 94 a 100°C são utilizadas. Em quebracho, *Pinus* e pecan empregam-se temperaturas inferiores a 70°C, e para o gênero *Eucalyptus* as temperaturas de extração normalmente utilizadas são de 70 e 100°C, dependendo da espécie. No entanto, vale ressaltar que o uso de temperaturas superiores a 100°C, para a maioria das espécies já estudadas, não melhora o rendimento em material fenólico e pode favorecer a extração de materiais não fenólicos (PIZZI, 1994; CARNEIRO & VITAL, 1999).

CHEN (1991) constatou que a adição de hidróxido de sódio e de alguns sais, como sulfito de sódio e carbonato de sódio, em várias concentrações e temperaturas, auxiliou na remoção dos extrativos da casca de várias espécies, como *Pinus* e carvalho, do sul dos Estados Unidos. Ele observou, também, que baixas temperaturas de extração favorecem a produção de altas quantidades de material fenólico.

Os taninos também podem ser extraídos com solventes orgânicos, como etanol, metanol ou acetona, ou, ainda, sem sofrerem alterações químicas nas suas estruturas, com uma mistura metanol/água na proporção 80:20 v/v à temperatura ambiente, durante 24 horas (YAZAKI et al., 1990). Contudo, somente a utilização do metanol como solvente torna baixo o rendimento na extração, portanto a mistura com algum outro tipo de solvente torna o rendimento da extração maior e geralmente mistura-se à água (HERGERT, 1989).

MORI (1997) verificou que a extração de taninos de casca de *E. grandis* deve ser feita em temperatura inferior a 100°C, uma vez que as altas temperaturas são umas das grandes responsáveis pela retirada de produtos não-tânicos. Segundo CARNEIRO & VITAL (1999), a quantidade de materiais não-tânicos aumenta à medida que a temperatura de extração se eleva, e este

aumento de substâncias não-tânicas traz como conseqüências o aumento significativo na viscosidade do adesivo e uma linha de cola de baixa resistência.

CARNEIRO & VITAL (1998), estudando temperatura, tempo e sal extrator, verificaram que para extração de taninos da casca de *Eucalyptus grandis* a melhor temperatura foi de 70°C, com tempo de extração de 3 horas. Os autores verificaram que quando a casca foi previamente extraída com tolueno a temperatura de 100°C foi a que mostrou o melhor rendimento em taninos, pelo fato de a extração prévia retirar vários compostos não-tânicos.

2.7. Métodos para quantificar os taninos condensados

A extração aquosa de taninos de cascas ou madeiras de essências florestais envolve a retirada concomitante de outros grupos de compostos, portanto, ao ser obtido um determinado extrato, é necessário saber que porcentagem dos sólidos extraídos corresponde à de taninos condensados. Antigamente utilizavam-se métodos colorimétricos como a reação com vanilina e também reações com cloreto férrico. A determinação do conteúdo em taninos condensados pelo teste Vanilina/H₂SO₄ permite determinar com precisão o teor de taninos condensados do tipo proantocianidinas em extratos de cascas ou madeira (HERGET, 1989). Neste teste, os taninos condensados reagem com a vanilina, em meio ácido, gerando produtos coloridos que apresentam máxima absorção na região de 500 nm (HILLIS & URBACH, 1959), contrariamente à maioria dos compostos fenólicos naturais.

Hoje são utilizados, basicamente, três métodos: o método do pó-de-couro, a reação de Stiasny e o método por espectrofotometria de ultravioleta (UV). O método do pó-de-couro, apesar de ser um processo muito antigo, ainda é empregado para curtumes e indústrias produtoras de extratos tanantes. Este método consiste em determinar qual a porcentagem de material (sólidos absorvidos) que reage com a pele, reproduzindo o processo de transformação da pele em couro (PIZZI, 1983).

Através da reação de Stiasny é possível quantificar gravimetricamente qual a porcentagem dos sólidos de um extrato tânico que efetivamente corresponde à de

taninos condensados capazes de reagir com formaldeído. A reação de Stiasny é o índice mais adequado para quantificação de taninos em extratos destinados à produção de adesivos. A partir do método originalmente proposto por Stiasny, Yazaki e colaboradores adaptaram uma rotina mais rápida para determinar o teor de taninos condensados em extratos tânicos. Os mesmos pesquisadores demonstraram que o método UV apresenta forte correlação com o chamado índice ou número de Stiasny, de forma que a partir deste método podem ser estimados com segurança o número de Stiasny e, conseqüentemente, o teor de taninos condensados em extratos vegetais. Segundo os autores, o método de quantificação de taninos condensados por espectrofotometria de UV é mais simples e de mais rápida execução, quando comparado com a reação de Stiasny, sendo o método UV especialmente recomendado para estudos silviculturais ou *screening*, situações em que grandes números de análises são normalmente requeridos.

No Quadro 3 está o rendimento gravimétrico em taninos e não-taninos, obtidos pela reação de Stiasny.

Quadro 3 - Rendimento em taninos após extração aquosa, a partir de casca de *E. grandis*, com tempo de extração de 3 horas, relação casca/licor (15:1) (CARNEIRO & VITAL, 1999).

Tratamentos	Temp. °C	Rend. em Sólidos (%)	Rend. em Taninos (%)	Rend. em Substâncias Não-tânicas (%)	Índice de Stiasny (%)
Água pura	70	11,73	9,29	2,44	79,17
Água pura	100	15,31	11,85	3,45	77,43
Água + 3% uréia	70	18,56	16,94	1,61	91,30
Água + 3% uréia	100	21,43	18,40	3,02	85,87
Água + 3% sulfito	70	18,59	13,17	5,42	70,83
Água + 3% sulfito	100	27,72	19,24	8,48	69,41
Água+1,5% sulf/uréia	70	16,98	13,40	3,58	78,91
Água+1,5% sulf/uréia	100	24,28	18,62	5,65	76,70

2.8. Síntese dos adesivos taninos-formaldeído (T-F)

Para síntese dos adesivos são utilizados os taninos condensados. Esses taninos constituem-se de uma mistura de flavonóides polimerizados chamados genericamente de proantocianidinas, que possuem em sua estrutura um núcleo aromático hidroxilado e, diante do formaldeído, reatividade similar à do resorcinol (PIZZI & SCHARFETTER, 1978). Ao reagir os taninos com o formaldeído, ocorrem hidroximetilações nas posições reativas do anel resorcinólico ou floroglucinólico, que no anel A são C₆ ou C₈ (PIZZI & MITTAL, 1994). Com a aplicação de calor e pressão esses grupamentos reagem entre si, originando ligações metilênicas.

Entretanto, devido ao tamanho das moléculas de taninos, há a tendência de que as elas se tornem imóveis com a formação de pequeno número de ligações metilênicas, resultando em linha de cola fraca e quebradiça. Tal fato ocorre porque as ligações metilênicas planas fornecidas pelo formaldeído são muito curtas em relação à distância entre os sítios ativos nas moléculas de taninos. A Figura 3 mostra as posições reativas dos taninos, assim como a reação com o formaldeído.

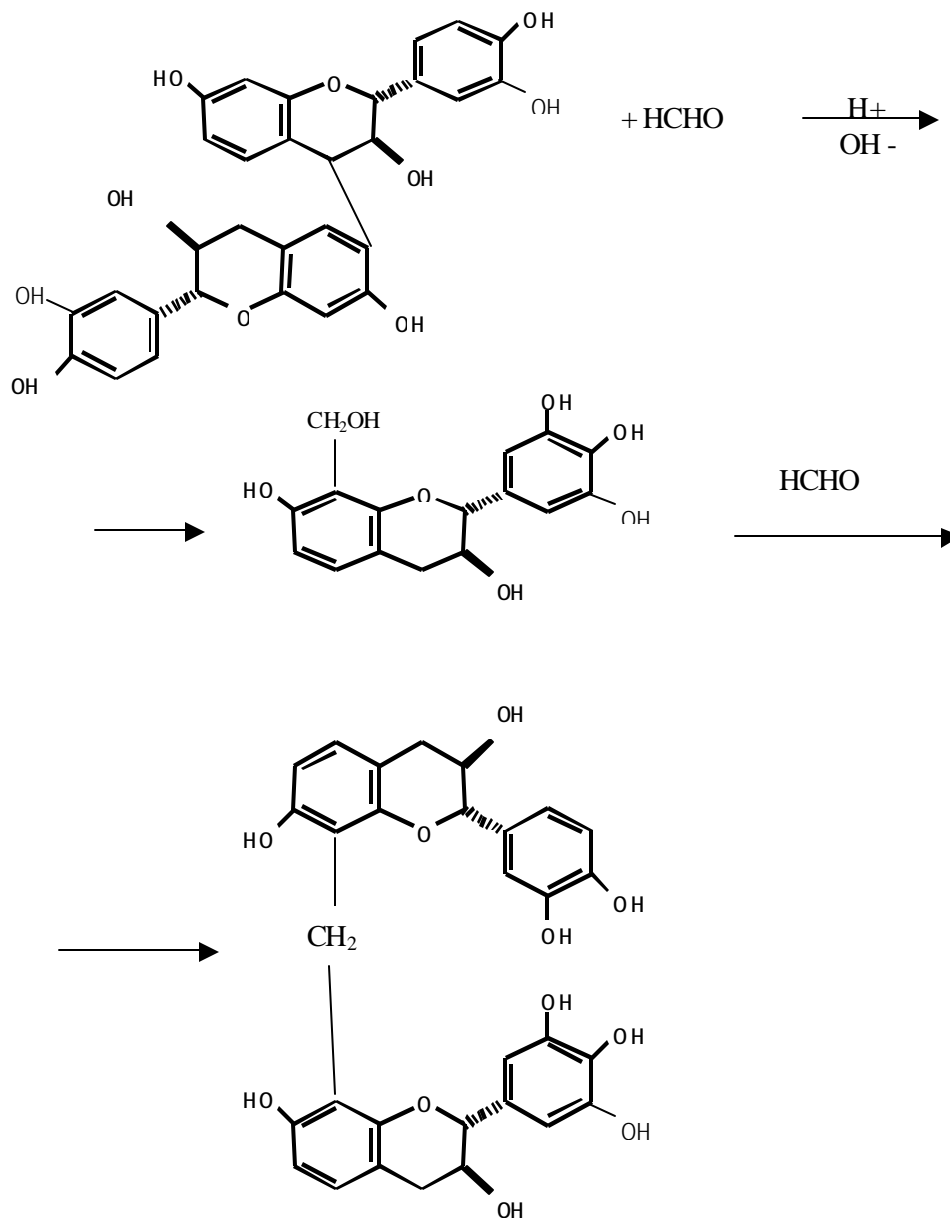


Figura 3 - Reação entre taninos condensados e formaldeído (BARBOSA ,1990).

Conforme discutido anteriormente, a reatividade dos taninos com formaldeído é quase comparável à reatividade do resorcinol. Essa alta reatividade

decorre do anel A dos taninos, que pode ser resorcinólico ou floroglucinólico, podendo atingir, em condições similares, velocidade de reação de 10 a 15 vezes maior que a da reação do fenol com o formaldeído. A alta reatividade dos taninos dificulta a formação de resóis, ou seja, pré-polímeros aquosos (meio alcalino) com grupos metilol reativos. Sendo assim, a tecnologia de produção de adesivos fenólicos não pode ser extrapolada para produção de adesivos à base de taninos.

Os resóis tânicos não são estáveis, e só permitem o armazenamento por tempo muito curto. Por isto, até o momento da colagem os taninos são estocados sob a forma de pó ou de suspensões aquosas concentradas, permanecendo não reativos até que seja feita a mistura com o agente ligante ou endurecedor, que podem ser paraformaldeído, formaldeído ou hidroximetilenotretamina. Não há necessidade, portanto, de produzir pré-polímeros semelhantes aos resóis fenólicos convencionais, ou seja, os taninos são compostos por oligômeros tridimensionais com pesos moleculares variados, o material por si só, constitui uma mistura de pré-polímeros prontos para policondensação com o agente ligante. Por serem formados de estruturas poliméricas, os taninos condensados, quando utilizados em misturas adesivas, necessitam de baixas quantidades de formaldeído para cura, e podem formar linhas de cola altamente resistentes à ação das intempéries (PIZZI, 1983).

2.8.1. Propriedades dos adesivos

Os adesivos para produtos de madeira, para sua melhor utilização, devem atender às principais propriedades de acordo com o seu uso final.

Principais propriedades:

a) **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).

b) **Tempo de cura ou tempo de gelatinização:** o tempo de cura do adesivo é outro fator muito importante, uma vez que taxas de cura muito rápidas comprometem a aplicação e resistência das chapas.

c) **Teor de sólidos:** o teor de sólidos deve ser alto suficiente para colar, porém não pode ser tão alto a ponto de tornar-se muito viscoso, uma vez que a porcentagem de adesivo necessário baseia-se no peso dos sólidos secos da resina.

Quadro 4 – Algumas propriedades dos principais adesivos para madeira

Adesivo/ Propriedade	Viscosidade (cP)	pH	Teor de Sólidos (%)	Tempo de Gelatinização
Uréia-formaldeído	200-600	8	61,4	55 s
Fenol-formaldeído	950	9,12	48,0	344 s
Resorcinol	500-800	6,9-7,2	54	4-6 h
Tanino de acácia (*)	1580	4,90	48,0	115 s
Tanino de <i>E. grandis</i> (*)	400-6000	3,1	41,0	98 s

Fonte: ALBA QUÍMICA, 1986, exceto para os adesivos de taninos.

(*) – Estimativas experimentais.

No Quadro 5 estão as composições e algumas propriedades de três tipos de extratos tânicos produzidos em escala industriais.

Quadro 5 - Propriedades de três tipos de extratos tânicos industriais (PIZZI, 1994).

Propriedades	Origem dos Extratos		
	<i>Pinus</i>	Noz pecan	Acácia-negra
Conteúdo fenólico (%)	80	87	80
Grau de polimerização médio	6 – 8	8 - 10	4 – 5
PH	4,8	5,6	4,2
Teor de gomas hidrocoloidais (%)	5 – 8	0	3 – 6
Teor de açúcares simples (%)	3 – 5	6,9	3 – 5
Viscosidade (25°C) a 40% de sólidos (cP)	230	520	150
Extensão da sulfitação na extração (%)	2,5	2,5 - 5,0	0,0
Tempo de gelatinização a 100°C (s)	55	40	557
Tipo de taninos	Floroglucínico	Floroglucínico	Resorcinólico

2.8.2. Limitações relativas aos adesivos T-F de *Eucalyptus sp.*

Enquanto os taninos de acácia já são prosperamente utilizados para produção industrial de adesivos para chapas de partículas de uso exterior, os taninos de eucalipto ainda não são utilizados para este fim, devido à dificuldade de manuseio quando usados sozinhos e à baixa resistência à água (PIZZI, 1994).

Contudo, os adesivos à base de taninos-formaldeído apresentam algumas limitações. Os extratos de taninos contêm, além de substâncias fenólicas ativas, outras substâncias como traços de amino e iminoácidos e, principalmente, açúcares e gomas de alto peso molecular.

MORI (2000), estudando a casca de três espécies de eucaliptos, detectou por cromatografia gasosa a presença de ácido gálico e glucose. A presença de glucose não é interessante, uma vez que é um componente não-tânico e contribui para a diminuição da qualidade da colagem.

Pesquisas mostram que à medida que aumenta a quantidade de açúcares e gomas a resistência da linha de cola diminui (PIZZI & MITAL, 1994). Na reação

entre o tanino e o formaldeído, as moléculas tânicas, relativamente grandes, são unidas entre si por ligações metilênicas; sendo estas moléculas grandes, ocorrem poucas ligações e, portanto, pouca mobilidade das moléculas devido à sua forma e ao seu tamanho, que vai se tornando cada vez menor à medida que prossegue a policondensação, causando o aumento da viscosidade. Este fenômeno é responsável por uma linha de cola fraca e quebradiça, o que se deve ao fato de os sítios disponíveis ficarem menos acessíveis à formação de ligações metilênicas e essas formadas serem consideradas demasiadamente curtas para fazer ligações efetivas com todas as moléculas tânicas envolvidas, resultando em uma polimerização incompleta (KEINERT & WOLF, 1984).

No geral, os adesivos à base de taninos de eucalipto apresentam alta viscosidade e vida útil de trabalho curta, o que acarreta problemas de aplicação industrial. Entretanto, as características de viscosidade e linha de cola fraca e quebradiça podem ser modificadas e os problemas, pelo menos em parte, solucionados, através das possibilidades apresentadas a seguir.

2.8.3. Possibilidades para melhorar as propriedades dos adesivos à base de taninos de eucalipto

I) Sulfitação dos taninos

A sulfitação dos taninos é uma das mais antigas e utilizadas reações na química de flavonóides, podendo ser útil na preparação dos adesivos à base de taninos. A sulfitação diminui a viscosidade dos extratos tânicos e também aumenta sua solubilidade em água (PIZZI & MITTAL, 1994).

A extração aquosa de taninos condensados em presença de sulfito de sódio é chamada sulfitação, e pode ser executada com água quente ou fria. O mais comum é que seja adicionado à água de extração o sulfito ou o bissulfito de sódio. A sulfitação dos taninos também pode ser feita com os taninos reduzidos a pó. A Figura 4 mostra a reação de sulfitação dos taninos condensados.

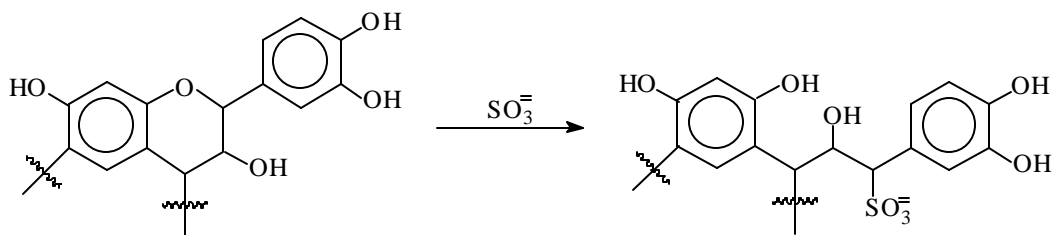


Figura 4 - Sulfitação dos taninos condensados.

Segundo FECHTAL & RIEDL (1993), com a sulfitação podem ser obtidos taninos mais solúveis em água e extratos com viscosidades mais baixas. Esses dois efeitos se devem basicamente a:

a. Eliminação do grupamento éter no anel eterocíclico, que é hidrofóbico. Em função desse caráter hidrofóbico, as soluções aquosas de taninos não se constituem em soluções verdadeiras, mas em suspensões hidrocoloidais, em que parte das moléculas de taninos se hidrata, enquanto outra parte tende a repelir a hidratação.

b. Introdução de grupamentos sulfonato e outra hidroxila nas unidades flavonóides, aumentando o seu caráter hidrofílico.

c. Decréscimo da rigidez das moléculas de taninos, do impedimento estérico e do número de ligações de hidrogênio intermoleculares através da abertura do anel eterocíclico, o que acarreta aumento do número de sítios sujeitos à hidratação.

d. Hidrólise dos açúcares e das gomas hidrocoloidais e hidrólise das ligações interflavonóides.

Com a sulfitação, os anéis A (resorcinólicos ou floroglucinólicos) das unidades flavonóides têm o seu caráter nucleofílico sensivelmente aumentado.

FECHTAL & RIEDL (1993) sulfitaram taninos da casca de *E. astringens* e *E. sideroxilon* com 15% de sulfito anidro de sódio e concluíram que a sulfitação dos extratos tânicos reduziu a viscosidade dos adesivos em níveis adequados para produção de chapas de partículas. A Figura 5 mostra as curvas de viscosidade em relação ao teor de sólidos antes e após a sulfitação.

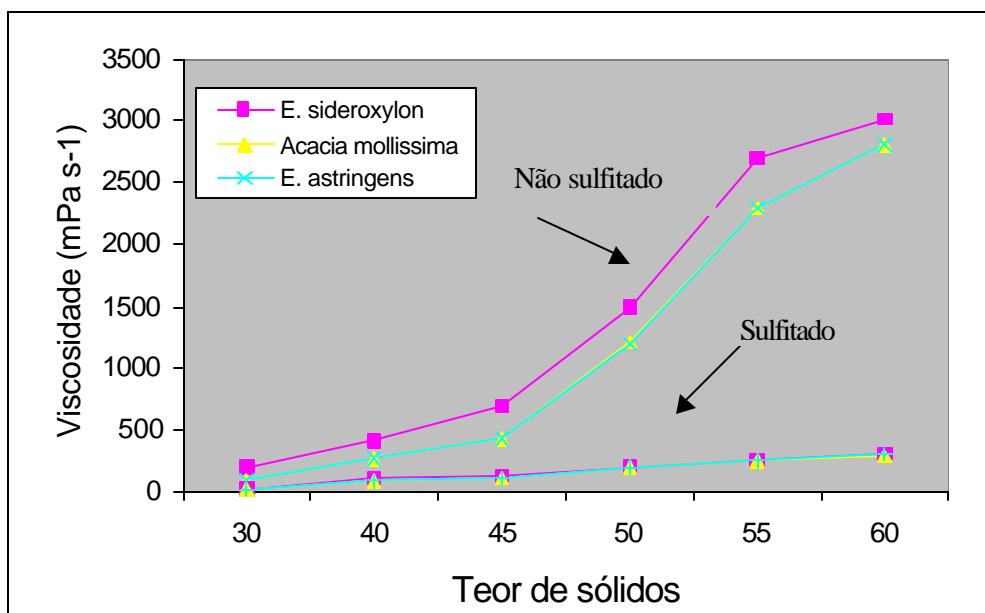


Figura 5 – Curvas de viscosidade antes e após a sulfitação dos taninos (FECHTAL & RIEDL, 1993).

Segundo CARNEIRO & VITAL (2000) a sulfitação dos taninos de *E. grandis* em meio aquoso, por um período de 90 minutos e com 3% de sulfito de sódio, diminui consideravelmente a viscosidade dos adesivos, o que torna os adesivos à base de taninos satisfatórios quanto à aplicabilidade.

II) Hidrólise ácida dos taninos

Este tipo de hidrólise permite reduzir a viscosidade do extrato tânico, pois hidrolisa gomas hidrocoloidais de alto peso molecular e açúcares, permitindo o rompimento das ligações interflavonóides e a abertura do anel eterocíclico da unidade flavonóide (PIZZI, 1983).

A hidrólise torna-se o componente flavonóide de menor tamanho molecular, assim as moléculas ficam com maior mobilidade e os extratos tânicos ficam livres de gomas, o que reduz a viscosidade dos adesivos. Conseqüentemente, a adesão química torna-se mais eficiente entre as moléculas polifenólicas e o agente ligante, formaldeído ou paraformaldeído (SOWUNMI et al., 1996, 2000).

MORI (2000), verificou que os adesivos de *E. saligna* e *E. urophylla* ficaram com viscosidade menor após a reação de sulfitação ácida, viscosidade esta comparada com a dos adesivos de acácia-negra. Essa diminuição na viscosidade melhorou a reatividade dos taninos diante do paraformaldeído e também a aplicabilidade deste adesivo na madeira. CARNEIRO & VITAL (2000), estudando tempo de reação, porcentagem de sulfito anidro e pH, verificaram que os adesivos de taninos de eucalipto com pH igual a 2 apresentaram os piores resultados, enquanto os adesivos produzidos com pH igual a 3 melhoraram as propriedades dos adesivos.

III) Utilização de “quebradores” de ligação de hidrogênio

A composição do extrato tânico influencia a viscosidade, que aumenta bastante quando a concentração do extrato ultrapassa 50%. A adição de pequenas quantidades de compostos aromáticos de baixo peso molecular que atuam como agentes de “quebra” das ligações de hidrogênio, tais como fenol, acetato de fenila e naftaleno, permite reduzir a viscosidade das soluções de tanino (PIZZI & SCHARFETTER, 1978).

IV) Utilização de retardantes de reação de cura

Segundo BARBOSA (1990), o aumento da estabilidade do adesivo de taninos pode ser conseguido pela ação de agentes retardadores da reação de cura, como álcoois que formam hemiacetais com o aldeído fórmico, retardando o início da reação. O metanol é o álcool que possui maior eficiência no prolongamento da vida útil desses adesivos. Com o aquecimento durante a prensagem, o aldeído é novamente liberado e o efeito retardante do álcool é anulado (PIZZI & SCHARFETTER, 1978).

V) Utilização de agente furânico como plastificante

Segundo BARBOSA (1990), a adição de furfural em formulações adesivas confere mais elasticidade à linha de cola. Quando associado ao formaldeído, o furfural age como agente ligante capaz de preencher lacunas estruturais maiores que aquelas que podem ser preenchidas pelas ligações metilênicas planas fornecidas pelo formaldeído. Conseqüentemente, o furfural contribui também para o aumento do grau de condensação do polímero, atuando como elemento de separação entre as cadeias flavânicas de modo mais eficiente que as pequenas moléculas de formaldeído. O grupamento furânico também participa, efetuando a ligação cruzada na cadeia molecular (PIZZI & SCHARFETTER, 1978).

Considerando que as fontes de furfural são também renováveis, o uso deste reagente se encaixa perfeitamente no esforço de se produzir formulações adesivas, economizando-se recursos fósseis.

2.9. Análise de adesivos por calorimetria diferencial exploratória (DSC)

A técnica de DSC ou calorimetria diferencial exploratória (*differential scanning calorimetry*) tem sido extensivamente utilizada na determinação de parâmetros cinéticos de reações de diversos tipos em experimentos isotérmicos ou dinâmicos. Os adesivos fenólicos convencionais têm sido estudados pela técnica de DSC, e também formulações adesivas à base de taninos foram caracterizadas (FECHTAL e RIEDL, 1993).

Segundo GARRO-GALVEZ & RIEDL (1997), os parâmetros de análises de entalpia das reações de taninos com formaldeído são analisadas por *softwares* que utilizam os métodos de Borchardt-Daniels, Ozawa ou outros equivalentes. Esses métodos descrevem a influência do tempo e da temperatura na reatividade e o programa calcula a energia de ativação, a energia entálpica, o fator pré-exponencial, a ordem de reação e a constante em um experimento simples com variação de temperatura programada. Os métodos assumem que a reação ocorre de acordo com as enésimas ordens cinéticas e que a influência da temperatura na reatividade segue uma expressão do tipo Arrhenius.

Assim, a taxa de reação ($d\alpha/dt$) é diretamente proporcional à taxa de geração de energia na forma de calor (dH/dt), de acordo com a equação: $d\alpha/dt = (dH/dt)/\Delta H$, em que ΔH é a área total sob a curva, correspondendo ao calor exotérmico, que é bem conhecido e pode ser usado para quantificar a extensão da reação de cura.

Com base nas informações fornecidas por DSC, os parâmetros de reação podem ser calculados a partir da seguinte equação:

$$d\alpha/dt = k_0 \exp(-E_a/RT)(1 - \alpha)^n$$

em que, k_0 é o fator pré-exponencial (S-1), E_a é a energia de ativação (kJ/mol), R é a constante dos gases (8,31 J/mol.k), T é a temperatura absoluta (°K), α é a extensão da reação e n é a ordem da reação. Normalmente, variando-se as condições de síntese, varia-se também a exigência de energia para cura de um adesivo fenólico. Mantidas constantes as outras propriedades, a formulação que apresenta a menor energia de ativação é selecionada. Isto significa que essa formulação requer um nível mínimo de energia e tempo de prensagem para atingir o estado termofixo, o que é determinante para uso em condições industriais. As análises térmicas permitem a tomada de decisão na escolha e no uso de formulações adesivas que apresentem as menores energias de ativação, o que implica menor consumo de energia.

Durante a colagem, os resóis fenólicos passam por uma série de modificações, que incluem evaporação de água livre e formaldeído residual, evaporação de água de reação e também a reação entre oligômeros com a formação de pontes metilênicas, culminando com a cura, que é o ponto onde se forma o retículo polimérico rígido. De acordo com CHRISTIANSEN & GOLLOB (1985), as análises de resóis por DSC devem ser conduzidas com as amostras contidas em cápsulas de aço inoxidável seladas, para que sejam suprimidas as endotermas de vaporização da água e do formaldeído, endotermas estas que mascaram os picos exotérmicos relativos à cura do adesivo. Conforme mostrado por esses autores, os adesivos fenólicos convencionais apresentam picos exotérmicos largos na faixa de 139 a 151°C, que correspondem à formação do retículo polimérico tridimensional por meio de ligações metilênicas entre os oligômeros do adesivo.

A propriedade dos adesivos denominada tempo de gelatinização (*gel time*) pode refletir variações de reatividade em formulações adesivas, todavia não pode ser utilizada para prever o desempenho de um determinado adesivo na colagem de madeira, nem servir como base de inferência sobre a natureza das reações de polimerização que ocorrem durante a cura do adesivo. A comparação dos tempos de gelatinização com as temperaturas dos picos nos termogramas de DSC não mostra relação aparente. De acordo com GARRO-GALVEZ & RIEDL (1997), isso se deve ao fato de o teste para obtenção do tempo de gelatinização ser feito em condições isotérmicas e é fortemente afetado pelas propriedades reológicas e pelo peso molecular do adesivo, enquanto os termogramas de DSC são obtidos em condições não isotérmicas ou exploratórias (da temperatura ambiente até 200-250°C).

MORI (2000), estudando os parâmetros cinéticos obtidos por DSC, constatou que os adesivos de taninos de eucaliptos apresentaram altas temperaturas de cura com bandas largas de polimerização, começando a partir da temperatura de 100°C.

SOWUNMI et al. (2000) utilizaram a técnica de DSC para comparar a efetividade da extensão da hidrólise dos taninos, monitorando a resposta de cura relativa da reação do formaldeído com os taninos hidrolisados e não hidrolisados, e verificaram que a energia de ativação dos taninos hidrolisados foi menor que a energia de ativação dos taninos não hidrolisados.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Os taninos para confecção dos adesivos foram extraídos de cascas de *E. grandis*, provenientes dos plantios da Universidade Federal de Viçosa – Viçosa-MG, com idade de 20 anos, e das cascas de *E. pellita*, oriundos da Cia. Agrícola Florestal Santa Bárbara, em Bom Despacho-MG, com idade de 17 anos.

As cascas foram moídas em moinho martelo e, em seguida, peneiradas, recolhendo-se a fração que passou na peneira de 60 mesh, retida na de 40 mesh. Depois de peneiradas, as cascas foram acondicionadas em sacos plásticos. O teor de umidade médio das cascas foi de 15%.

3.1. Extração dos taninos

A extração dos taninos foi feita em autoclave à temperatura de 70 e 100°C, por um período de 3 horas, nos seguintes tratamentos: água pura, água + 1,5% sulfito de sódio, água + 3% sulfito de sódio e água + 4,5% sulfito de sódio, para obtenção do rendimento gravimétrico em taninos. Utilizou-se uma relação licor/casca de 20:1 para *E. grandis* e de 30:1 para *E. pellita*, tendo todas as extrações sido feitas em duplicata.

Após as extrações o extrato foi filtrado, empregando-se uma peneira com malha de 1,0 mm². A solução obtida ficou em repouso por 24 horas, e o sobrenadante foi recolhido e novamente filtrado em uma flanela e, posteriormente, em funil de vidro sinterizado de porosidade igual a 1. Foram feitas extrações dos taninos, para serem quantificadas com centrifugação e sem

centrifugação. A centrifugação dos extratos tânicos foi realizada no sentido de precipitar as substâncias não-tânicas suspensas no extrato, substâncias estas que acarretam aumentos significativos na viscosidade dos adesivos e, conseqüentemente, uma linha de cola fraca. Para centrifugação, depois de filtrado em funil de vidro sinterizado, os extratos foram centrifugados com velocidade de 4000 rpm e temperatura de 15°C, por 10 minutos. O filtrado final, cerca de 1500 ml, foi concentrado até um volume de 150 ml, para determinação do índice de Stiasny.

O peso do extrato concentrado foi determinado, e deste foram retiradas duas amostras de 5 g para determinação do teor de sólidos. O teor de sólidos foi determinado ao evaporar a água das amostras, até peso constante, a uma temperatura de 103°C.

O índice de Stiasny foi determinado pelo método utilizado por MORI (1997). Portanto, a cada amostra de 20 g retirada do extrato concentrado foram adicionados 10 g de água destilada, 4 ml de formaldeído (37% m/m) e 2 ml HCl 10 N. Essa mistura foi aquecida durante 30 minutos, sob refluxo. Após o término da reação, o extrato foi filtrado em funil de vidro sinterizado de porosidade 3 e colocado em uma estufa à temperatura de 103°C, até peso constante. Depois de obtido o peso seco do precipitado calculou-se o índice de Stiasny, empregando-se a seguinte fórmula.

$$I = (P2/P1) \times 100$$

em que: I: índice de Stiasny (%);

P1: peso total de sólidos em 20 g de extrato; e

P2: peso seco do precipitado tanino-formaldeído.

O rendimento em porcentagem de sólidos foi obtido ao multiplicar o teor de sólidos de cada tratamento pelo peso em 150 ml de extrato. Para obtenção do rendimento gravimétrico em taninos (%), multiplicou-se o rendimento em sólidos pelo respectivo índice de Stiasny de cada tratamento. O rendimento em componentes não-tânicos foi obtido pela diferença entre o rendimento em sólidos e o rendimento em taninos (%).

Depois de avaliar o melhor rendimento em taninos, pelo rendimento gravimétrico, realizou-se a extração de taninos da casca de *E. grandis* e *E. pellita* em quantidade suficiente para elaboração de adesivos, assim como para determinação de suas propriedades, como pH, viscosidade, tempo de gelatinização e teor de sólidos.

Esses extratos foram distribuídos em bandejas de alumínio e levados à estufa a uma temperatura de 70°C, até secagem total. Depois os taninos foram moídos até uma granulometria de 100 mesh, para posterior produção do adesivo.

3.2. Sulfitação dos taninos

Em um balão de reação foram colocados, sob aquecimento e agitação mecânica constante, os seguintes reagentes: 50 g de taninos (peso seco), 50 g de água destilada, 2,5 ml de ácido acético concentrado e 5% de sulfito de sódio. Depois, essa mistura foi mantida sob refluxo durante 90 minutos. Para sulfitação dos taninos de *E. pellita*, utilizaram-se 75 g de água, uma vez que a viscosidade dos adesivos dessa espécie foi mais elevada, impossibilitando a sua utilização na pistola pneumática. O pH dos adesivos foram medidos após adição do agente ligante.

3.3. Tempo de gelatinização

O tempo de gelatinização foi obtido com amostras de 10 g de taninos sulfitados, que foram colocadas em tubos de ensaio de 15 cm de altura e 2 cm de diâmetro, em cujo interior foi mergulhado um bastão de vidro de ponta curva. O conjunto tubo-bastão foi mergulhado em um banho de glicerina à temperatura de 170°C, o tempo foi contado a partir da imersão do tubo de ensaio na glicerina e o cronômetro foi desligado no momento em que a amostra endureceu sob agitação. Utilizou-se a temperatura de 170°C, pelo fato de as chapas terem sido prensadas a esta temperatura.

3.4. Análise da viscosidade dos adesivos

A viscosidade dos adesivos foi obtida por um viscosímetro Thomas Stormer, utilizando-se aproximadamente 100 ml em três repetições.

3.5. Produção dos adesivos

Para produção dos adesivos foram utilizados os taninos sulfitados, aos quais se adicionou 10% de formaldeído (massa seca de formaldeído em relação à massa seca de taninos). Os adesivos tânicos foram utilizados puros e também misturados com 25, 50 ou 75% de adesivo uréico.

3.6. Análises por calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As medidas termoanalíticas foram obtidas com um aparelho DSC 50 da Shimadzu. Os dados experimentais foram analisados por um programa fornecido no aparelho, contendo o modelo cinético de Ozawa. As amostras foram acondicionadas em cápsulas de aço inoxidável capaz de resistir a pressões de vapor da ordem de 25 bar, com fluxo de nitrogênio de 50 ml/minuto. Calibrações de temperatura e entalpia foram estabelecidas com Índio. Foram analisadas 8 mg de amostra líquida, sendo os termogramas obtidos da temperatura ambiente até 250°C, com taxa de aquecimento de 5, 10 e 15°C/minuto. Após a corrida das três temperaturas, foram obtidos os parâmetros cinéticos.

3.7. Produção das chapas

3.7.1. Preparação dos flocos

Para produção dos flocos foram utilizadas madeiras de *Pinus elliottii* e *E. grandis*. As toras foram seccionadas em toretes e, posteriormente, em blocos de 2,5 cm de espessura, 7 cm de largura e 20 cm de comprimento. Esses blocos ficaram mergulhados em água por cerca de cinco dias e transformados em flocos,

com espessura média de 0,55 mm, 2,5 cm de largura e 7 cm de comprimento, em um moinho de facas. Para produção dos flocos de *E.grandis* os blocos, depois de imersos em águas, foram levados para autoclave de laboratório por um período de 90 minutos, à temperatura de 100°C. Essa etapa foi necessária para facilitar o corte dos flocos, uma vez que a madeira de *E.grandis* é mais densa.

Em seguida os flocos foram secos ao ar e depois classificados em peneira de 0,84 mm, para retirada dos finos, sendo depois levados à estufa a $45 \pm 2^\circ\text{C}$, até que seu teor de umidade atingisse $3 \pm 0,5\%$, e em seguida acondicionados em sacos plásticos de polietileno. As densidades das madeiras de *Pinus* e eucalipto foram determinadas de acordo com VITAL (1984), e foram iguais a 0,40 e 0,50 g/cm^3 , respectivamente.

3.7.2. Produção das chapas de flocos

Foram produzidas chapas de flocos com dimensões finais de 40 X 40 X 1,00 cm das madeiras de *Pinus* e de *E. grandis*, tendo como meta uma densidade de 0,56 g/cm^3 para as chapas de madeira de *Pinus* e 0,70 g/cm^3 para as chapas de madeira de eucalipto.

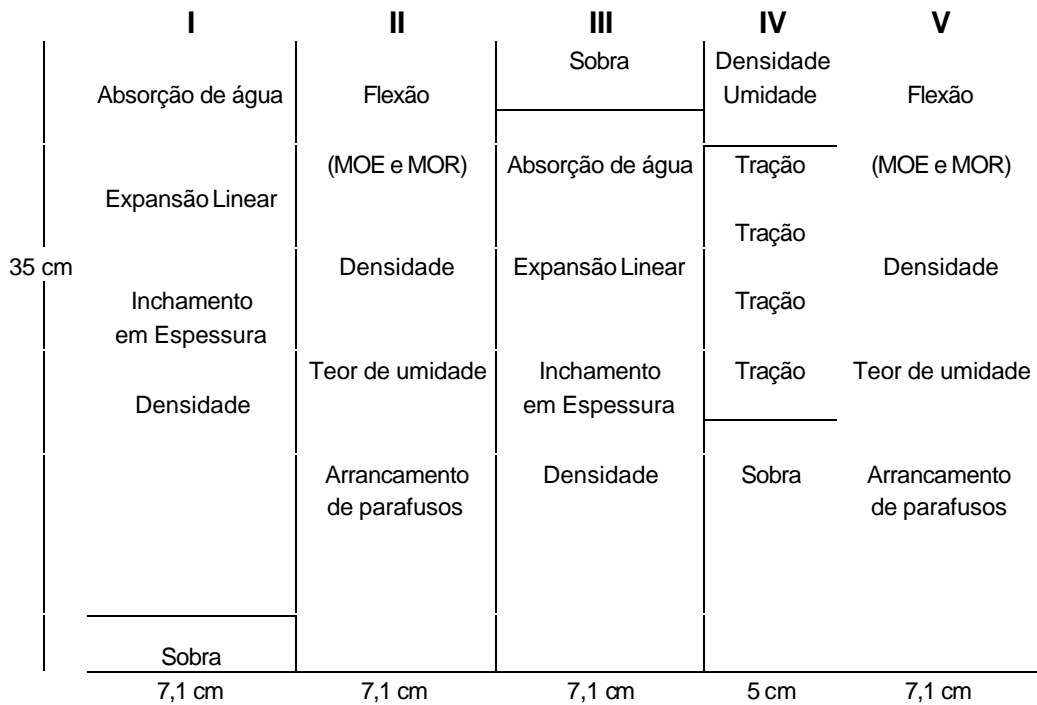
A massa de flocos foi calculada com base no peso seco da madeira, na densidade do material utilizado, na densidade final desejada e na taxa de compactação de 1,4, considerando ainda 10% de perdas no processo de produção e um teor de umidade para os flocos de 3%.

Fabricaram-se chapas com 8% de adesivo à base de uréia (Cascamite PB 2346 ALBA-Química). Foram fabricadas também chapas com 8% de adesivo tânico, ao qual foram adicionados 25, 50 e 75% de uréia, bem como chapas com 8 e 10% de adesivo de tanino puro.

A mistura dos flocos com o adesivo foi realizada em misturador rotativo, utilizando-se uma pistola pneumática para pulverização do adesivo. O tempo médio de aplicação dos adesivos foi de 5 minutos. Os flocos pulverizados com o adesivo foram pesados, para cada repetição, e levados à caixa formadora. Os colchões de flocos foram formados manualmente, utilizando-se uma caixa de madeira com dimensões de 40 x 40 cm, onde os flocos foram distribuídos

uniformemente. As chapas foram produzidas em prensa de laboratório marca INCO, empregando-se pressão de 32 kgf/cm² e temperatura de prensagem de 170°C, durante 8 min30.

Depois de prensadas, as chapas foram condicionadas à temperatura ambiente, até que atingissem umidade de equilíbrio. Após esse período as chapas foram lixadas e esquadrejadas em serra circular, ficando com dimensões finais de 35 x 35 e 1,0 cm de espessura. Os corpos-de-prova para os testes mecânicos e físicos foram retirados das chapas de acordo com a Figura 6 e as suas propriedades foram determinadas segundo a norma ASTM D-1037 (1993).



Posição I e III – Inchamento em espessura, absorção da água e expansão linear.

Posição II e V – Resistência à flexão estática e arrancamento de parafuso.

Posição IV – Tração perpendicular.

Posição I, II, III, IV e V – Densidade.

Posição II e V – Umidade.

Figura 6 - Posições nas chapas para retirada dos corpos-de-prova.

Os valores médios observados foram comparados com os valores mínimos exigidos pela norma comercial ANSI/A – 208.1-1993 e pelas normas CSA 0437-93 e DIN 68 761 (1) – 1961 (SANTANA & PASTORE, 1981), para absorção e inchamento, uma vez que a norma ANSI/A não traz estas especificações. Os valores exigidos por estas normas podem ser observados no Quadro 6.

Quadro 6 – Propriedades requeridas para chapas de composição

Classificação	Inchamento em Espessura			Expansão Linear (%)	Absorção em Água Tolerância (%)		Flexão Estática		Tração \perp (Mpa)	Arrancamento de Parafuso (N)	
	Tolerância média do painel (%)				2 h	24 h	MOE (MPa)	MOR (MPa)		Face	Borda
	Amb.	2 h	24h								
H – 1	NE	NE	NE	NE	NE	NE	2400	16,5	0,9	1800	1320,5
H - 2	NE	NE	NE	NE	NE	NE	2400	20,5	0,9	1900	1550
H – 3	NE	NE	NE	NE	NE	NE	2750	23,5	1,0	2000	1550
M – 1	NE	NE	NE	0,35	NE	NE	1725	11,0	0,4	NE	NE
M – S	NE	NE	NE	0,35	NE	NE	1900	12,5	0,4	800	800
M – 2	NE	6*	15*	0,35	10**	15**	2250	14,5	0,45	900	900
M – 3	NE	NE	NE	0,35	NE	NE	2750	16,5	0,55	1000	1000
LD – 1	NE	6	15	0,35	10	15	550	5,0	0,10	NE	NE
LD – 2	NE	NE	NE	0,35	NE	NE	1025	5,0	0,15	550	NE

H – Alta densidade (superior a 800 kg/m³).

M – Média densidade (640 – 800 kg/m³).

MS – Densidade média especial (Propriedades físicas entre M-1 e M-2).

LD – Baixa densidade (menor que 640 kg/m³)

NE – Não-especificado.

* Norma DIN 68m761 (1) – 1961 (SANTANA & PASTORE, 1981) e ** norma CSA 0437-1993.

Fonte: Adaptado do “Wood Particleboard”

3.8. Delineamento experimental

O experimento foi analisado em duas etapas. Na primeira etapa aplicou-se a regressão múltipla, para verificar o efeito da fonte dos taninos e a composição do adesivo nas propriedades, considerando dois tipos de madeira utilizada para produção das chapas. Adotou-se nível de 5% de probabilidade. A escolha do melhor modelo foi baseada na significância estatística dos coeficientes da

regressão, do coeficiente de determinação (R^2) e da análise dos resíduos, para detectar uma possível inadequação do modelo. A fonte de tanino foi tratada como uma variável "Dummy", sendo designado o valor 1 para o *Eucalyptus grandis* e 0 para o *Eucalyptus pellita*.

Na segunda etapa, o efeito do teor de adesivo para cada tipo de tanino foi avaliado por análise de variância (ANOVA)

A seguir estão listados os tratamentos empregados para produção das chapas.

- T1 – Adesivo de tanino *E. grandis*, 8% de adesivo, chapa de *Pinus*.
- T2 – Adesivo de tanino *E. grandis*, 10% de adesivo, chapa de *Pinus*.
- T3 – Adesivo de tanino *E. grandis*, 8% de adesivo, chapa de eucalipto.
- T4 - Adesivo de tanino *E. grandis*, 10% de adesivo, chapa de eucalipto.
- T5 – Adesivo de tanino *E. pellita*, 8% de adesivo, chapa de *Pinus*.
- T6 – Adesivo de tanino *E. pellita*, 10% de adesivo, chapa de *Pinus*.
- T7 – Adesivo de tanino *E. pellita*, 8% de adesivo, chapa de eucalipto.
- T8 - Adesivo de tanino *E. pellita*, 10% de adesivo, chapa de eucalipto.
- T9 - Adesivo (25% uréia + 75% de tanino *E. grandis*), chapa de *Pinus*.
- T10 - Adesivo (25% uréia + 75% de tanino *E. pellita*), chapa de *Pinus*.
- T11 - Adesivo (25% uréia + 75% de tanino *E. grandis*), chapa de eucalipto.
- T12 - Adesivo (25% uréia + 75% de tanino *E. pellita*), chapa de eucalipto.
- T13 - Adesivo (50% uréia + 50% de tanino *E. grandis*), chapa de *Pinus*.
- T14 - Adesivo (50% uréia + 50% de tanino *E. pellita*), chapa de *Pinus*.
- T15 - Adesivo (50% uréia + 50% de tanino *E. grandis*), chapa de eucalipto.
- T16 - Adesivo (50% uréia + 50% de tanino *E. pellita*), chapa de eucalipto.
- T17 - Adesivo (75% uréia + 25% de tanino *E. grandis*), chapa de *Pinus*.
- T18 - Adesivo (75% uréia + 25% de tanino *E. pellita*), chapa de *Pinus*.
- T19 - Adesivo (75% uréia + 25% de tanino *E. grandis*), chapa de eucalipto.
- T20 - Adesivo (75% uréia + 25% de tanino *E. pellita*), chapa de eucalipto.
- T21 - Adesivo (100% uréia), chapa de *Pinus*.
- T22 - Adesivo (100% uréia), chapa de eucalipto.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Avaliação do efeito da centrifugação, da temperatura e da porcentagem de sal extrator (sulfito de sódio) no rendimento gravimétrico dos taninos

Quadro 7 - Rendimento em taninos e substâncias não-tânicas após extração aquosa, a partir de casca de *E. grandis*, extraídos a 70 e 100°C, com tempo de extração de 3 horas, relação licor/casca (20:1), sem centrifugação

Tratamentos	Temp. °C	Rend. em Sólidos (%)	Rend. em Taninos (%)	Rend. em Substâncias Não-tânicas (%)	Índice de Stiasny (%)
Água pura	70	17,60	12,88	4,72	73,20
Água pura	100	21,55	15,59	5,96	72,35
Água + 1,5% sulfito	70	22,65	14,27	8,38	63,01
Água + 1,5% sulfito	100	22,23	13,81	8,42	62,15
Água + 3% sulfito	70	25,20	16,39	8,81	65,07
Água + 3% sulfito	100	26,74	17,29	9,45	64,67
Água + 4,5% sulfito	70	26,09	18,60	7,49	71,25
Água + 4,5% sulfito	100	26,84	18,47	8,37	68,84
Água + 4,5% sulfito (Decantado)	70	23,24	17,12	6,12	73,70

Pode-se observar pelo Quadro 7, com exceção do tratamento com 3% de sulfito de sódio à temperatura de 70°C, que o aumento na porcentagem do sal extrator (sulfito de sódio) acarretou aumento no rendimento dos sólidos totais em todos os tratamentos, tanto na temperatura de 70°C, quanto na temperatura de 100°C. Para ambas as temperaturas a inclusão de sulfito de sódio na solução

extratora ocasionou decréscimo no índice de Stiasny em relação ao tratamento com água pura.

Por outro lado, entre os tratamentos com a adição de sulfito de sódio constatou-se que tanto para as extrações a 70°C como para 100°C ocorreu um acréscimo no índice de Stiasny à medida que se aumentou a porcentagem de sulfito de sódio na solução extratora, o que é interessante para produção dos adesivos, pois quanto maior este índice, menor é a porcentagem de substâncias não-tânicas presentes nos extratos, uma vez que a presença destas substâncias acarreta problemas de viscosidade e resistência da linha de cola.

Nota-se, para as extrações a 70°C, que a adição do sulfito de sódio ocasionou aumento em taninos em torno de 9,74, 21,41 e 30,75%, respectivamente, para 1,5, 3,0 e 4,5% de sulfito de sódio, em relação à extração apenas com água. Portanto, a extração que apresentou o maior rendimento em taninos foi a extração com 4,5% de sulfito de sódio, na temperatura de 70°C, com 18,60% de taninos e índice de Stiasny igual a 71,25%.

Quadro 8 - Rendimento em taninos e substâncias não-tânicas após extração aquosa, a partir de casca de *E. grandis*, extraídos a 70 e 100°C, com tempo de extração de 3 horas, relação licor/casca (20:1), após centrifugação

Tratamentos	Temp. °C	Rend. em Sólidos (%)	Rend. em Taninos (%)	Rend. em Substâncias Não-tânicas (%)	Índice de Stiasny (%)
Água pura	70	18,65	13,93	4,72	74,73
Água pura	100	20,01	14,81	5,2	74,02
Água +1,5% sulfito	70	22,49	15,37	7,12	68,38
Água +1,5% sulfito	100	21,21	13,63	7,58	64,29
Água + 3% sulfito	70	22,60	15,75	6,85	69,73
Água + 3% sulfito	100	24,43	16,28	8,15	66,66
Água + 4,5% sulfito	70	22,66	17,05	5,61	75,26
Água + 4,5% sulfito	100	26,03	18,22	7,81	70,03

Analisando o Quadro 8 constata-se que o índice de Stiasny dos taninos centrifugados foi superior àquele obtido sem centrifugação, para todos os tratamentos. Tal fato ocorreu porque a centrifugação provocou a deposição de

materiais não-tânicos no fundo do cadinho de vidro, diminuindo assim a quantidade de substâncias não-tânicas na hora da reação com formaldeído. Observou-se também um pequeno aumento no rendimento de sólidos totais à medida que a porcentagem de sulfito de sódio na extração aumentou. Em relação aos extratos centrifugados, pode-se observar que houve ligeira queda no rendimento em sólidos totais em relação aos extratos não-centrifugados, o que provavelmente se deve à deposição destes sólidos no cadinho de vidro após a centrifugação.

O tratamento que apresentou o melhor rendimento em taninos foi a extração a 70°C, com 4,5% de sulfito de sódio. Portanto, os taninos foram extraídos das cascas de *E. grandis*, para elaboração dos adesivos a partir desta metodologia de extração e posterior decantação dos extratos, no qual simulou-se a deposição de substâncias não-tânicas, devido à não disponibilidade de uma centrífuga em escala maior. Os extratos decantados apresentaram um índice de Stiasny de 73,10%.

Quadro 9 - Rendimento em taninos e substâncias não-tânicas após extração aquosa, a partir de casca de *E. pellita*, extraídos a 70 e 100°C, com tempo de extração de 3 horas, relação licor/casca (30:1), sem centrifugação

Tratamentos	Temp. °C	Rend. em Sólidos (%)	Rend. em Taninos (%)	Rend. em Substâncias Não- tânicas (%)	Índice de Stiasny (%)
Água pura	70	6,31	4,58	1,75	72,54
Água pura	100	8,86	6,46	2,40	73,01
Água +1,5% sulfito	70	9,42	6,54	2,88	69,40
Água + 1,5% sulfito	100	10,60	7,07	3,53	66,73
Água + 3% sulfito	70	9,73	7,07	2,66	72,69
Água + 3% sulfito	100	13,09	8,88	4,21	67,84
Água + 4,5% sulfito	70	10,96	7,99	2,97	72,99
Água + 4,5% sulfito	100	15,76	11,38	4,38	72,19
Água + 4,5% sulfito (Decantado)	100	14,67	10,67	4,00	72,77

Para a espécie de *E. pellita*, observa-se pelo Quadro 9 que quando a temperatura e a porcentagem de sulfito de sódio aumentaram também aumentou

o rendimento em sólidos totais. O índice de Stiasny comportou-se da mesma maneira que na espécie *E. grandis*, com maiores índices para os tratamentos com 70°C, e em relação à porcentagem de sal extrator ocorreu acréscimo à medida que a porcentagem de sulfito de sódio aumentou. Os taninos extraídos apenas com água obtiveram os melhores índices de Stiasny em ambas as temperaturas de extração, porém não foram utilizados para produção dos adesivos devido ao seu baixo rendimento em taninos, o que salienta que cada espécie comporta-se de maneira diferente ao método de extração, não existindo portanto um método único de extração para todas as espécies.

Quadro 10 - Rendimento em taninos e substâncias não-tânicas após extração aquosa, a partir de casca de *E. pellita*, extraídos a 70 e 100°C, com tempo de extração de 3 horas, relação licor/casca (30:1), após centrifugação

Tratamentos	Temp. °C	Rend. em Sólidos (%)	Rend. em Taninos (%)	Rend. em Substâncias Não- tânicas (%)	Índice de Stiasny (%)
Água pura	70	6,43	4,82	1,61	74,82
Água pura	100	8,25	6,43	1,82	78,07
Água +1,5% sulfito	70	7,81	5,84	1,97	74,78
Água +1,5% sulfito	100	10,26	7,12	3,14	69,47
Água + 3% sulfito	70	6,06	4,63	1,43	76,38
Água + 3% sulfito	100	11,75	8,31	3,44	70,74
Água + 4,5% sulfito	70	10,32	8,01	2,31	77,65
Água + 4,5% sulfito	100	15,52	11,45	4,07	73,80

Através do Quadro 10, pode-se observar o mesmo efeito da centrifugação sobre os extratos tânicos, como foi verificado para a espécie de *E. grandis*, ou seja, os extratos centrifugados obtiveram um índice de Stiasny superior àqueles não-centrifugados, em ambas as temperaturas de extração.

Observa-se, ainda, que à medida que a temperatura de extração aumentou o rendimento em sólidos totais também aumentou, com exceção do tratamento com 3% de sulfito de sódio. Este ganho foi ainda maior à medida que a porcentagem de sulfito de sódio na extração aumentou. Observa-se que quando a

temperatura elevou-se para 100°C, o índice de Stiasny diminuiu, com exceção do tratamento com água pura.

Para os extratos de *E. pellita* extraídos a 100°C e depois centrifugados, constatou-se um aumento de 25% em rendimento em sólidos após a adição de 1,5% de sulfito de sódio, assim como aumento de 15% após a adição de 3% de sulfito de sódio. O tratamento com 4,5% de sulfito de sódio resultou em um ganho de 33% em relação ao tratamento com 3%. Os índices de Stiasny dos tratamentos água pura e água +4,5% de sulfito de sódio foram superiores ao do tratamento com 1,5 e 3%. O rendimento em sólidos totais do tratamento com 4,5% de sulfito de sódio foi maior em relação à água pura. Portanto, foram extraídos taninos em quantidade suficiente para elaboração dos adesivos de *E. pellita* a partir de extrações feitas a 100°C, com 4,5% de sulfito de sódio, e posterior decantação dos extratos, na qual tentou reproduzir o efeito da centrífuga, devido à ausência de uma em escala maior. Os extratos decantados obtiveram índice de Stiasny de 72,77%.

4.2. Propriedades dos adesivos de taninos e de uréia-formaldeído

Quadro 11 – Propriedades dos adesivos utilizados na produção das chapas

Tipo de Adesivo	pH	Teor de Sólidos (%)	Tempo de Gelatinização (s)	Viscosidade (cP)
Uréia/formaldeído	8	61,35	55	250
Tanino não-sulfitado ¹	5,20	51,00	21	>6000
Tanino não-sulfitado ²	6,63	49,70	19	>6000
Adesivo 1	4,94	43,61	53	427
Adesivo 2	5,46	54,72	76	498
Adesivo 3	5,22	49,93	107	447
Adesivo 4	5,09	47,03	52	430
Adesivo 5	5,65	39,80	64	520
Adesivo 6	6,23	52,08	83	596
Adesivo 7	6,01	50,30	118	563
Adesivo 8	5,95	44,80	48	541

em que:

1 = tanino de *E. grandis* e 2 = tanino de *E. pellita*.

Adesivo 1 – 100% de adesivo de tanino modificado (sulfitado) *E. grandis*.

Adesivo 2 – 25% de adesivo de tanino *E. grandis* + 75% uréia.

Adesivo 3 – 50% de adesivo de tanino *E. grandis* + 50% uréia.

Adesivo 4 – 75% de adesivo de tanino *E. grandis* + 25% uréia.

Adesivo 5 – 100% de adesivo de tanino modificado (sulfitado) *E. pellita*.

Adesivo 6 – 25% de adesivo de tanino *E. pellita* + 75% uréia.

Adesivo 7 – 50% de adesivo de tanino *E. pellita* + 50% uréia.

Adesivo 8 – 75% de adesivo de tanino *E. pellita* + 25% uréia.

Observa-se, pelo Quadro 11, que as propriedades dos taninos das duas espécies estudadas foram alteradas pelas reações químicas, principalmente em relação à viscosidade, que foi bastante reduzida. Tal fato indica que provavelmente a sulfitação ácida dos taninos promoveu a hidrólise de carboidratos, e de gomas hidrocoloidais de peso molecular relativamente alto e também o rompimento das ligações interflavonóides (C₄-C₆ ou C₄-C₈) das unidades poliméricas dos taninos. A presença destas gomas de alto peso

molecular é responsável pela alta viscosidade característica do extrato tânico (PIZZI, 1994). MORI (2000) encontrou valores de viscosidade para *E. grandis* acima de 6000 cP, mesmo após a sulfitação ácida dos taninos. Pelo Quadro 11, nota-se que os valores de viscosidade das duas espécies estudadas ficaram bem abaixo dos valores encontrados por MORI (2000), sendo a viscosidade destes iguais a 427 e 520 cP para *E. grandis* e *E. pellita*, respectivamente.

Portanto, a viscosidade dos adesivos dos taninos originais foi reduzida a um nível aceitável para produção de chapas.

Os teores de sólidos e o pH dos adesivos de taninos fortificados com uréia aumentaram na mesma proporção em que se aumentou a quantidade de uréia adicionada, o que era de se esperar, uma vez que os adesivos à base de uréia-formaldeído possuem teor de sólidos em torno de 61% e pH igual a 8. Observa-se que o teor de sólidos dos adesivos tânicos de *E. pellita* foi menor que o dos adesivos tânicos de *E. grandis*, o que foi devido à maior proporção de água adicionada neste tanino para reação de sulfitação. A adição foi necessária para adequar a viscosidade destes adesivos ao bico da pistola pneumática.

Os adesivos com 50% de cada constituinte apresentaram os maiores tempos de gelatinização à temperatura de 170°C, com 107 e 118s respectivamente, para *E. grandis* e *E. pellita*, o que significa que estes adesivos possuem reatividade menor que a das demais formulações, implicando menor velocidade de cura do adesivo. Observa-se também que o tempo de gelatinização dos adesivos modificados foi maior que o dos adesivos à base de taninos não-modificados, o que demonstra que a alta reatividade dos taninos com o formaldeído foi diminuída com a reação química.

Os adesivos 1 e 5 apresentaram os menores valores de pH e tempo de gelatinização relativamente baixo, ou seja, a reação dos taninos com o formaldeído processou-se de forma mais rápida, provocando a cura em menor tempo, obtendo valores menores de tempo de gelatinização em pH mais ácido.

4.3. Análise por calorimetria diferencial exploratória - DSC

No Quadro 12 estão os parâmetros cinéticos dos adesivos à base de taninos das duas espécies estudadas e dos adesivos com os diferentes níveis de substituição da uréia no adesivo tânico.

Quadro 12 – Parâmetros cinéticos dos adesivos obtidos por DSC. Ea: energia de ativação, ΔH : entalpia, T: temperatura de pico e N: ordem de reação

Adesivos	DH (J/g)	Temp.°C	Ea (KJ/mol)	N
Uréia	172,46	136,44	76,91	2,7
1	169,85	199,91	76,14	0,5
2	480,30	193,24	115,28	0,6
3	302,84	177,58	84,59	1,9
4	207,49	170,58	61,51	2,0
5	147,75	191,71	69,70	1,0
6	360,44	191,68	65,75	0,7
7	271,73	188,44	105,48	0,7
8	131,71	173,50	67,70	1,8

em que:

Adesivo 1 – 100% de adesivo de tanino modificado *E. grandis*.

Adesivo 2 – 25% de adesivo de tanino *E. grandis* + 75% uréia.

Adesivo 3 – 50% de adesivo de tanino *E. grandis* + 50% uréia.

Adesivo 4 – 75% de adesivo de tanino *E. grandis* + 25% uréia.

Adesivo 5 – 100% de adesivo de tanino modificado *E. pellita*.

Adesivo 6 – 25% de adesivo de tanino *E. pellita* + 75% uréia.

Adesivo 7 – 50% de adesivo de tanino *E. pellita* + 50% uréia.

Adesivo 8 – 75% de adesivo de tanino *E. pellita* + 25% uréia.

Analisando o Quadro 12, pode-se verificar que os adesivos à base de taninos de *E. pellita* tiveram valores de entalpia menores que os adesivos à base de taninos *E. grandis*. Essa diferença provavelmente foi ocasionada pelo fato de os adesivos à base de tanino de *E. pellita* estarem com o teor de sólidos menor que o de *E. grandis*, ou pelo tipo de anel A da unidade flavonóide, que desses eucaliptos podem ser diferentes, podendo ser resorcinólico ou floroglucinólico, e

uma vez sendo floroglucinólico a reação com o formaldeído se processou de forma mais rápida. Durante o aquecimento de 0 a 250°C, os adesivos passam por uma série de modificações que incluem evaporação de água livre e formaldeído residual, evaporação de água de reação, e também reação entre os oligômeros com a formação de ligações metilênicas, culminando com a cura, que é o ponto onde se forma o retículo polimérico rígido. Deste ponto de vista, provavelmente os adesivos de taninos de *E. pellita* formaram o menor número de ligações metilênicas devido à menor quantidade de sólidos para reagir, ocasionando menor extensão de cura e, conseqüentemente menor entalpia.

Constatou-se ainda que os menores valores de entalpia encontrados foram para os adesivos 5 e 8, ambos com tanino de *E. pellita* na sua constituição.

Pode-se observar que entre os adesivos formulados com tanino-uréia os valores de entalpia e de temperatura de pico aumentaram à medida que se aumentou a porcentagem de uréia na composição do adesivo, o que se deve provavelmente ao aumento do número de ligações cruzadas e interações entre os dois adesivos. Os adesivos 2 e 6, ambos com 75% de uréia +25% de taninos, obtiveram os maiores valores de entalpia, ou seja, estes adesivos precisam de maior absorção de energia para que ocorra a reação química necessária à cura.

O adesivo comercial à base de uréia forneceu a menor temperatura de pico (T) e também baixa energia de ativação, o que implica menor gasto de energia. Dentre os adesivos formulados com taninos puros ou taninos + uréia, verifica-se que o adesivo 4 (75% tanino *E. grandis* + 25% de uréia) apresentou a menor temperatura de cura (170,58°C) e a menor energia de ativação (61,51 kJ/mol).

Segundo BACELAR (2000), a ordem de reação (N) é uma classificação pelo número de moléculas que atuam sobre a velocidade da reação. Nota-se então pelo Quadro 12 que entre os adesivos tânicos fortificados com uréia-formaldeído os adesivos com 75% de tanino + 25% de uréia em sua formulação, foram os que apresentaram os maiores valores de ordem de reação, 2,0 e 1,80 para *E. grandis* e *E. pellita*, respectivamente, o que indica que estes adesivos possuem o maior número de moléculas, atuando na velocidade de reação. Nota-se também que, de modo geral, a ordem de reação (N) aumenta com a elevação dos valores de pH dos adesivos, tendo o adesivo à base de uréia-formaldeído o

maior valor de pH (pH = 8) e o maior valor de N (2,7). Vale ressaltar que a ordem de reação é uma medida conseguida apenas em nível experimental, não sendo, portanto, possível apresentar quais os tipos de ligações que estão sendo quebradas e quais estão sendo formadas.

Observa-se uma relação entre o tempo de gelatinização, o pH e os valores de entalpia para os adesivos com apenas taninos em sua formulação, em que os adesivos com menores valores de pH apresentaram menores valores de entalpia e tempo de gelatinização relativamente baixos.

A Figura 7 representa curva característica de DSC do adesivo 2, que contém em sua formulação: 25% adesivo de tanino *E. grandis* + 75% de adesivo de uréia, no qual pode ser observado a entalpia da reação e a temperatura de pico. Observa-se também que este adesivo apresenta dois picos de cura, o primeiro a 120°C e o segundo a 193°C, o que indica que primeiro houve polimerização do adesivo à base de uréia-formaldeído e depois a cura do adesivo de tanino. Tal fato evidencia, pelo menos em parte, que este adesivo pode apresentar valor de entalpia elevado.

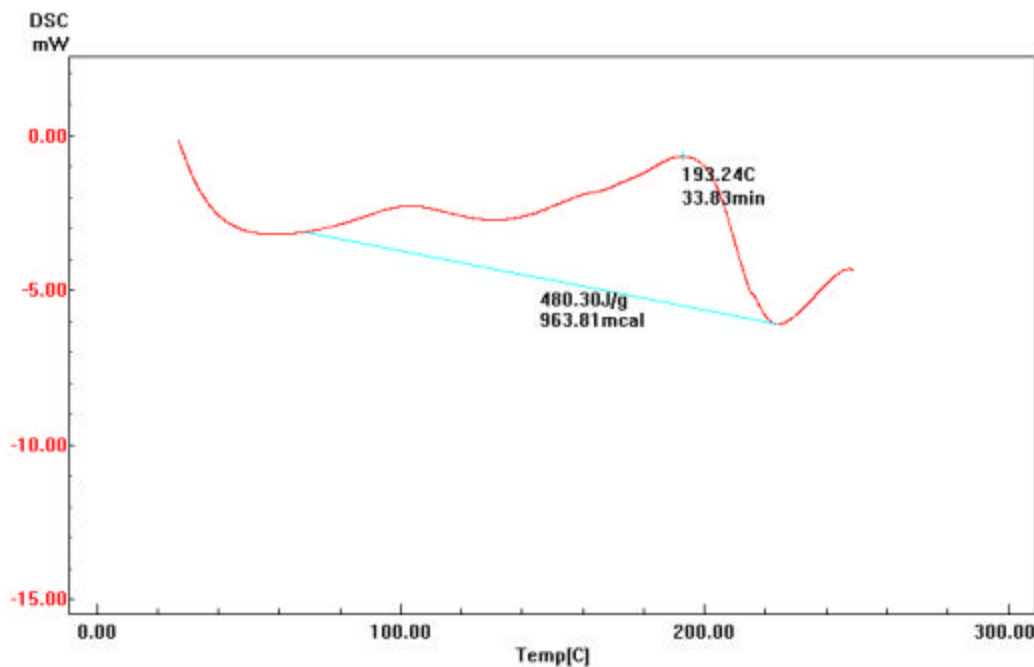


Figura 7 – Termograma do adesivo 2 (25% de taninos *E. grandis* + 75% de uréia)

4.4. Avaliação das chapas

4.4.1. Densidade

Os valores médios das densidades determinadas nas chapas estão listados no Quadro 13. As chapas foram produzidas tendo como meta a densidade igual $0,56 \text{ g/cm}^3$ para chapas de *Pinus* e $0,70 \text{ g/cm}^3$ para as chapas de eucalipto.

Quadro 13 – Valores médios de densidade (g/cm^3) em chapas de *Pinus* e eucalipto

Tratamento	Tipo de Adesivo	CAD (%)	Teor de Adesivo (%)	Espécie de Madeira	Densidade (g/cm^3)
1	<i>E. grandis/uréia</i>	100/0	8	<i>Pinus</i>	0,57
2	<i>E. grandis/uréia</i>	100/0	10	<i>Pinus</i>	0,58
3	<i>E. grandis/uréia</i>	100/0	8	Eucalipto	0,67
4	<i>E. grandis/uréia</i>	100/0	10	Eucalipto	0,70
5	<i>E. pellita/uréia</i>	100/0	8	<i>Pinus</i>	0,57
6	<i>E. pellita/uréia</i>	100/0	10	<i>Pinus</i>	0,56
7	<i>E. pellita/uréia</i>	100/0	8	Eucalipto	0,69
8	<i>E. pellita/uréia</i>	100/0	10	Eucalipto	0,67
9	<i>E. grandis/uréia</i>	75/25	8	<i>Pinus</i>	0,57
10	<i>E. pellita /uréia</i>	75/25	8	<i>Pinus</i>	0,58
11	<i>E. grandis/uréia</i>	75/25	8	Eucalipto	0,70
12	<i>E. pellita /uréia</i>	75/25	8	Eucalipto	0,67
13	<i>E. grandis/uréia</i>	50/50	8	<i>Pinus</i>	0,57
14	<i>E. pellita /uréia</i>	50/50	8	<i>Pinus</i>	0,60
15	<i>E. grandis/uréia</i>	50/50	8	Eucalipto	0,67
16	<i>E. pellita /uréia</i>	50/50	8	Eucalipto	0,69
17	<i>E. grandis/uréia</i>	25/75	8	<i>Pinus</i>	0,56
18	<i>E. pellita /uréia</i>	25/75	8	<i>Pinus</i>	0,58
19	<i>E. grandis/uréia</i>	25/75	8	Eucalipto	0,68
20	<i>E. pellita /uréia</i>	25/75	8	Eucalipto	0,67
21	Uréia	100	8	<i>Pinus</i>	0,56
22	Uréia	100	8	Eucalipto	0,68

em que: CAD = composição adesivo.

A densidade média das chapas fabricadas com madeira de eucalipto foi inferior à desejada, provavelmente devido à aplicação de uma taxa de compressão menor que a necessária. É importante ressaltar (Quadro 13) a homogeneidade das densidades das chapas.

Os valores médios de densidade não foram significativos pelo teste F, a 5% de probabilidade.

4.4.2. Umidade de equilíbrio

A umidade de equilíbrio higroscópico da madeira e derivados varia em função da temperatura e umidade relativa do ar. Conforme o teor de umidade dos painéis se altera, eles se expandem ou se contraem. As tolerâncias dimensionais no processo de fabricação são muito estreitas, pois mudanças excessivas no teor de umidade podem originar mudanças dimensionais não aceitáveis, resultando em fendas ou empenamentos, quando da utilização final do produto.

Segundo a TAFISA/S.A. para umidades relativas de 30, 65 e 90% o teor de umidade de equilíbrio deve variar de: 3 a 6%, 8 a 11% e 15 a 18% respectivamente.

No Quadro 14 estão os valores médios do teor umidade de equilíbrio das chapas após condicionamento em temperatura ambiente ($\pm 25^{\circ}\text{C}$), obtidos no experimento.

Quadro 14 – Valores médios do teor de umidade de equilíbrio em chapas produzidas com madeira de *Pinus elliottii* e *E. grandis*

<i>Pinus elliottii</i>				<i>E. grandis</i>			
Trata- Mento	CAD (%)	Fonte Tanino	Umidade (%)	Trata- mento	CAD (%)	Fonte Tanino	Umidade (%)
1	100T	<i>E. grandis</i>	10,1	3	100T	<i>E. grandis</i>	11,5
5	100T	<i>E. pellita</i>	11,3	7	100T	<i>E. pellita</i>	12,0
9	25U/75T	<i>E. grandis</i>	11,1	11	25U/75T	<i>E. grandis</i>	10,8
10	25U/75T	<i>E. pellita</i>	10,8	12	25U/75T	<i>E. pellita</i>	10,9
13	50U/50T	<i>E. grandis</i>	10,3	15	50U/50T	<i>E. grandis</i>	9,8
14	50U/50T	<i>E. pellita</i>	10,5	16	50U/50T	<i>E. pellita</i>	10,4
17	75U/25T	<i>E. grandis</i>	10,4	19	75U/25T	<i>E. grandis</i>	9,8
18	75U/25T	<i>E. pellita</i>	9,5	20	75U/25T	<i>E. pellita</i>	10,1
21	100U	-----	10,0	22	100U	-----	9,3

em que: U = adesivo de uréia-formaldeído e T = adesivo de tanino-formaldeído

CAD = composição adesivo.

A análise de regressão indica efeitos significativos dos tratamentos. As equações estão apresentadas no Quadro 15. Os valores estimados pelas equações estão na Figura 8.

Quadro 15 - Sumário das equações da regressão de umidade de equilíbrio, para as chapas produzidas com madeira de *Pinus* e eucalipto

Espécie	Intercepto	CAD	ESPTAN	CAD ²	CAD ³	R2
Pinus	10,92	- 1,0	---	---	---	0,37
Eucalipto	11,86	- 3,63	- 0,29	1,34	---	0,92

Em que:

CAD = composição adesivo (0, 25, 50, 75 e 100% de substituição do adesivo de uréia).

ESPTAN = fonte de tanino, em que para *Eucalyptus grandis* ESPTAN é igual a 1 e para *Eucalyptus pellita* ESPTAN é igual a 0.

Conforme pode ser observado no Quadro 14, a umidade de equilíbrio foi inversamente proporcional à composição do adesivo. Para os tratamentos feitos com madeira de eucalipto os taninos de *E. grandis* proporcionaram umidades de equilíbrio significativamente menores do que aqueles observados para *E. pellita*. Nota-se ainda (Quadro 14) que os tratamentos feitos apenas com adesivos de

taninos em sua formulação (T1, T3, T5 e T7) atingiram o equilíbrio em umidade superior ao daqueles produzidos com a mistura dos dois adesivos, o que se deve, provavelmente, ao fato de os adesivos de taninos estarem mais hidrofílicos em relação aos adesivos de uréia.

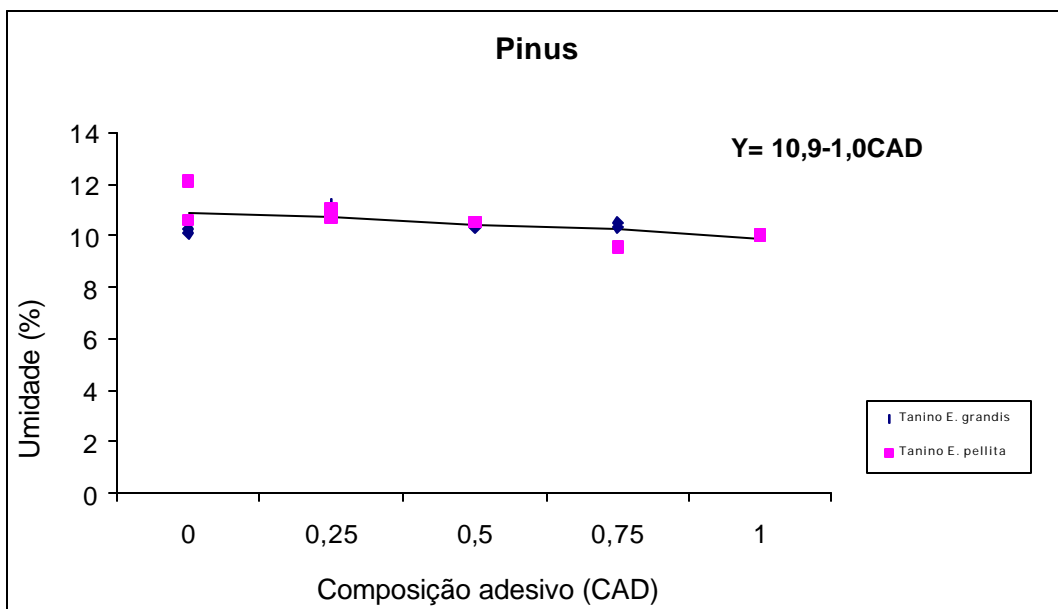
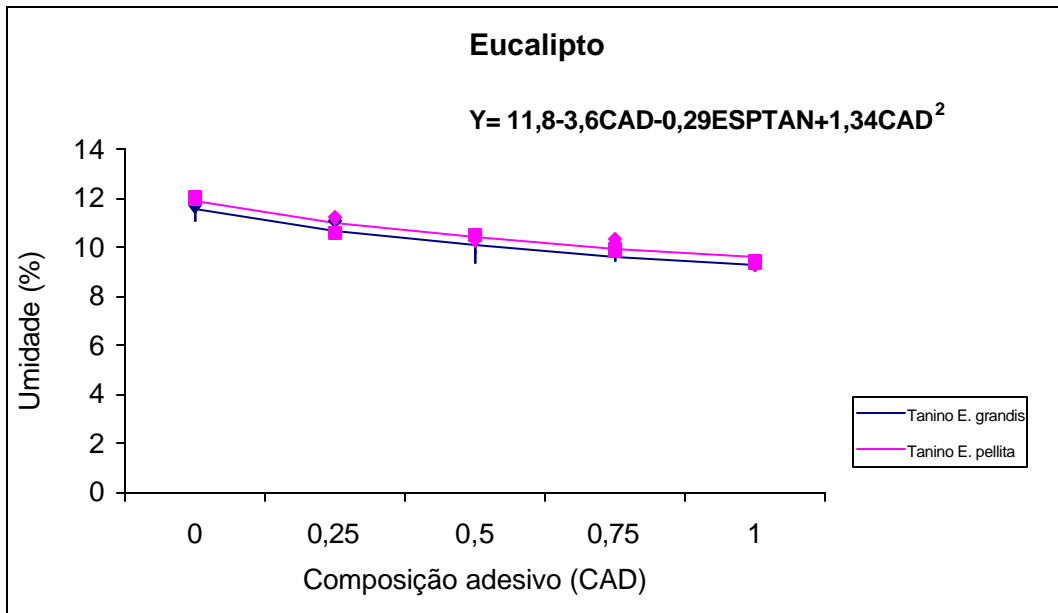


Figura 8 – Valores observados e estimados da umidade de equilíbrio para as chapas produzidas com madeira de *Pinus* e eucalipto.

Quadro 16 – Comparações entre os valores médios de umidade em chapas produzidas com madeira de *Pinus elliottii* e *E. grandis*, contendo 8 e 10% de adesivos tânicos e 8% de adesivo de uréia-formaldeído

<i>Pinus elliottii</i>				<i>E. grandis</i>			
Trata- Mento	Teor Adesivo (%)	Fonte Tanino	Umidade (%)	Trata- mento	Teor Adesivo (%)	Fonte Tanino	Umidade (%)
6	10	<i>E. pellita</i>	11,75 A	7	8	<i>E. pellita</i>	12,00 A
2	10	<i>E. grandis</i>	11,40 A	8	10	<i>E. pellita</i>	12,00 A
5	8	<i>E. pellita</i>	11,35 A	4	10	<i>E. grandis</i>	11,95 A
1	8	<i>E. grandis</i>	10,15 A	3	8	<i>E. grandis</i>	11,50 A
21	8	“Uréia”	10,00 A	22	8	“Uréia”	9,35 B
CV =			1,3	CV =			4,3

As médias seguidas de uma mesma letra não diferem entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

Observa-se pelo Quadro 16 que os teores de umidade de equilíbrio das chapas produzidas com adesivos de taninos modificados e madeira de *Pinus* foram estatisticamente iguais aos das chapas produzidas com o adesivo comercial de uréia (T21). Nota-se também que não houve diferenças significativas quanto à fonte de tanino e à porcentagem de adesivo utilizada nestes tratamentos. Para as chapas produzidas com madeira de *E. grandis*, os tratamentos com adesivos de taninos modificados de *E. pellita* e *E. grandis* não diferiram entre si, mas diferiram estatisticamente do tratamento com o adesivo à base de uréia pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

4.4.3. Propriedades mecânicas

Os valores médios da resistência das chapas estão apresentados nos Quadros 17 e 18. O Quadro 19 mostra os coeficientes das equações obtidas por análise de regressão, bem como o coeficiente de determinação destas regressões.

Quadro 17 – Valores médios de resistência à tração perpendicular, arrancamento de parafuso e flexão estática (MOE e MOR) em chapas produzidas com madeira de *Pinus elliottii*

Tratamento	CAD (%)	Fonte Tanino	Tração (MPa)	Arrancamento Parafuso (N)	MOE (MPa)	MOR (MPa)
1	100T	<i>E. grandis</i>	0,69	1131,9	3640,90	30,87
5	100T	<i>E. pellita</i>	0,32	1210,3	3015,78	22,41
9	25U/75T	<i>E. grandis</i>	0,45	1558,2	2995,65	23,34
10	25U/75T	<i>E. pellita</i>	0,34	1190,7	3194,35	24,87
13	50U/50T	<i>E. grandis</i>	0,93	1372,0	3919,05	34,46
14	50U/50T	<i>E. pellita</i>	0,63	1788,5	3862,92	27,83
17	75U/25T	<i>E. grandis</i>	0,93	1465,1	3582,48	26,54
18	75U/25T	<i>E. pellita</i>	0,84	1504,3	4236,17	31,03
21	100U	“Uréia”	0,91	1489,6	3211,89	28,95
Norma	-	-	> 0,15	>550	> 1025	> 5

em que: U = adesivo de uréia-formaldeído e T = adesivo tanino-formaldeído.
CAD = composição adesivo.

Quadro 18 – Valores médios de resistência à tração perpendicular, arrancamento de parafuso e flexão estática (MOE e MOR) em chapas produzidas com madeira de *E. grandis*

Tratamentos	CAD (%)	Fonte Tanino	Tração (MPa)	Arrancamento Parafuso (N)	MOE (MPa)	MOR (MPa)
3	100T	<i>E. grandis</i>	0,41	1296,05	3263,27	22,97
7	100T	<i>E. pellita</i>	0,27	1141,70	2533,04	15,93
11	25U/75T	<i>E. grandis</i>	0,45	1372,00	3227,07	23,22
12	25U/75T	<i>E. pellita</i>	0,37	1455,30	2895,64	23,87
15	50U/50T	<i>E. grandis</i>	0,92	1501,85	3706,16	32,23
16	50U/50T	<i>E. pellita</i>	0,44	1249,50	3240,40	27,89
19	75U/25T	<i>E. grandis</i>	1,08	1587,60	3183,44	28,06
20	75U/25T	<i>E. pellita</i>	0,69	2156,00	2817,14	24,81
22	100U	“Uréia”	1,05	2072,70	3178,84	29,33
Norma	-	-	> 0,40	> 900	> 2250	> 14,50

em que: U = adesivo de uréia-formaldeído e T = Adesivo tanino-formaldeído.
CAD = composição adesivo.

Quadro 19 – Coeficientes da equação e coeficiente de determinação das propriedades mecânicas avaliadas, para as chapas produzidas com madeira de *Pinus elliottii* e *E. grandis*

Propriedade	Intercepto	CAD	ESPTAN	CAD ²	CAD ³	R ²
Tração (1)	0,340	0,51	0,17	----	----	0,73
Arranque (1)	1170	1096,9	----	- 798	----	0,48
MOE (1)	3301,6	- 2821,9	----	12015,9	- 9310,4	0,65
MOR (1)	24,58	8,28	1,81	- 4,56	----	0,20
Tração (2)	0,203	0,59	0,21	0,16	----	0,88
Arranque (2)	1272,2	----	----	847,7	----	0,74
MOE (2)	2710,9	1176,3	378,7	- 976,2	----	0,54
MOR (2)	18,04	23,38	2,79	- 14,32	----	0,74

em que:

1 = madeira de *Pinus* e 2 = madeira de eucalipto.

CAD = composição adesivo (0, 25, 50, 75 e 100% de substituição do adesivo de uréia).

ESPTAN = fonte de tanino, em que para *Eucalyptus grandis* ESPTAN é igual a 1 e para *Eucalyptus pellita* ESPTAN é igual a 0.

4.4.3.1. Tração perpendicular

Pelas equações apresentadas no Quadro 19 e na Figura 9, nota-se que a resistência à tração perpendicular é diretamente proporcional à composição do adesivo, ou seja, à medida que se aumenta a quantidade de adesivo de uréia na formulação aumenta-se também a resistência à tração para ambas as fontes de taninos. Os taninos de *E. grandis* são estatisticamente melhor do que os taninos de *E. pellita*.

Todas as chapas fabricadas com flocos de *Pinus* apresentaram resistência à tração superior ao mínimo exigido pela norma ANSI/A 208-1-93. Somente as chapas fabricadas com flocos de eucalipto e adesivo de taninos de *Eucalyptus pellita* (T7) e o tratamento com 25% de uréia-formaldeído + 75% de tanino de *Eucalyptus pellita* (T12) não atingiram o mínimo exigido pela norma.

De modo geral, entre os tratamentos avaliados a melhor resistência à tração perpendicular foi obtida para os tratamentos com (75% de adesivo de uréia + 25% de tanino de *E. grandis*) em sua formulação, com resistência média de 1,0 MPa.

Verifica-se que os valores médios de resistência à tração perpendicular das chapas produzidas com madeira de *Pinus* (menos densa) foram de modo geral, superiores aos das chapas feitas com madeira de eucalipto, o que provavelmente se deve à melhor taxa de compactação e ao maior contato entre os flocos da espécie *Pinus*.

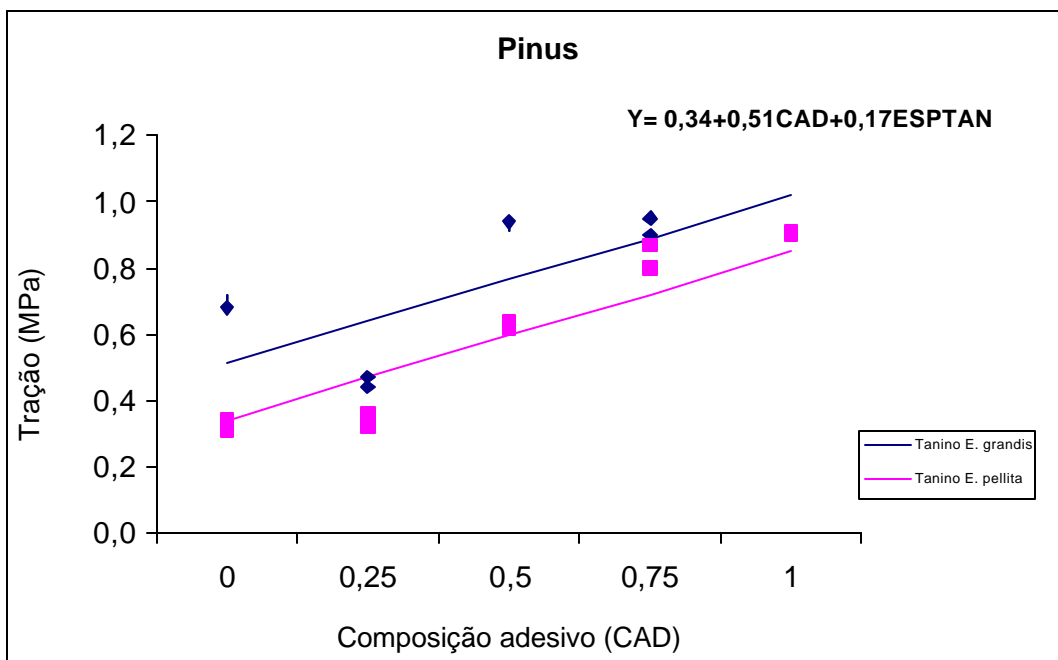
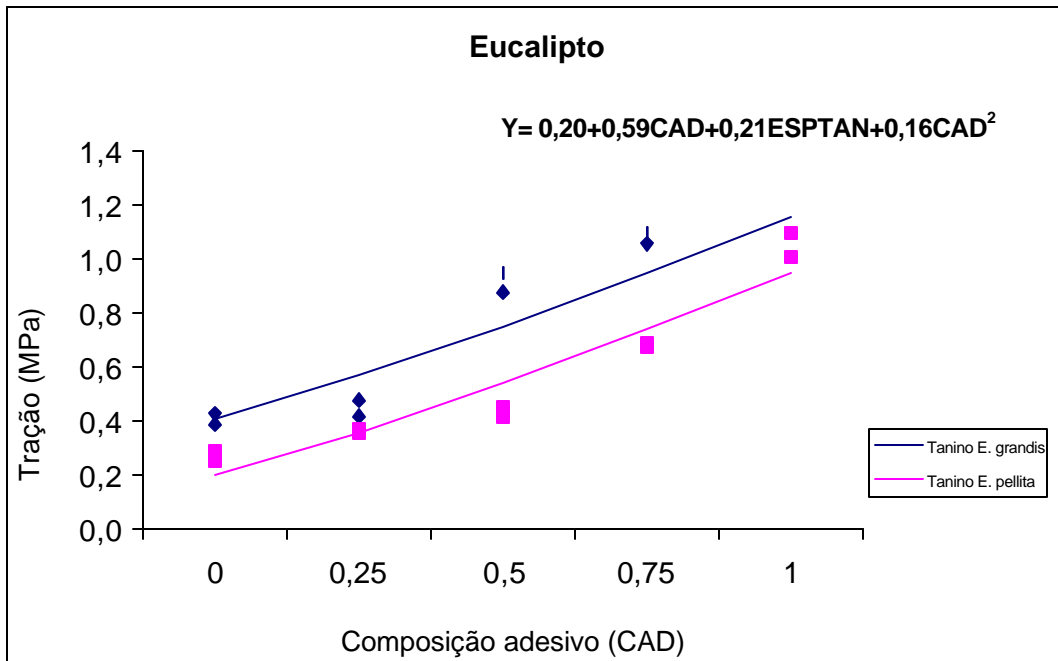


Figura 9 – Valores observados e estimados para resistência à tração perpendicular das chapas produzidas com madeira de *Pinus* e eucalipto.

Quadro 20 – Comparações entre os valores médios de resistência à tração perpendicular em chapas produzidas com madeira de *Pinus elliottii* e *E. grandis*, contendo 8 e 10% de adesivos tânicos e 8% de adesivo uréia-formaldeído

<i>Pinus elliottii</i>				<i>E. grandis</i>			
Tratamentos	Teor adesivo (%)	Fonte tanino	Tração (MPa)	Tratamentos	Teor adesivo (%)	Fonte tanino	Tração (MPa)
21	8	"Uréia"	0,90 A	22	8	"Uréia"	1,05 A
1	8	<i>E.grandis</i>	0,69 B	4	10	<i>E. grandis</i>	0,44 B
2	10	<i>E.grandis</i>	0,67 B	3	8	<i>E. grandis</i>	0,40 B
6	10	<i>E. pellita</i>	0,33 C	8	10	<i>E. pellita</i>	0,36 B
5	8	<i>E. pellita</i>	0,32 C	7	8	<i>E. pellita</i>	0,27 B
CV =			2,33	CV =			8,73

As médias seguidas de uma mesma letra, não diferem entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Conforme pode ser observado no Quadro 20, as resistências à tração perpendicular das chapas de eucalipto produzidas com o adesivo de taninos de *E. grandis* e *E. pellita* foram estatisticamente iguais. Portanto, a fonte de taninos e a quantidade de adesivo (8 e 10%) não afetaram a resistência à tração das chapas, porém elas são estatisticamente diferentes em relação à testemunha (22). No entanto, as chapas fabricadas com o adesivo de taninos foram significativamente menos resistente do que aquelas fabricadas com o adesivo à base de uréia-formaldeído.

Para as chapas produzidas com madeira de *Pinus*, os tratamentos com taninos de *E. grandis* e *E. pellita* diferiram entre si e entre a testemunha, sendo o adesivo de uréia estatisticamente melhor. Nota-se que dentro de cada fonte de tanino não houve diferença entre os dois teores de adesivos utilizados.

4.4.3.2. Resistência à flexão estática

A resistência à flexão estática é uma das mais importantes propriedades mecânicas da madeira. No ensaio de flexão, além de determinar a máxima resistência à flexão, faz-se também a determinação do módulo de elasticidade. O módulo de elasticidade fornece uma idéia da rigidez da madeira ou a sua maior

ou menor capacidade de deformar-se em função da carga aplicada no esforço de flexão. Os valores médios para resistência e módulo de elasticidade estão apresentados no Quadro 21, para chapas produzidas com adesivos puros de taninos ou uréia.

Quadro 21 – Comparações entre os valores médios de resistência a flexão estática (MOR e MOE) em chapas produzidas com madeira de *Pinus elliottii* e *E. grandis*, contendo 8 e 10% de adesivos tânicos e 8% de adesivo uréia-formaldeído

<i>Pinus elliottii</i>					<i>E. grandis</i>				
Tratamento	Teor adesivo (%)	Fonte tanino	MOE (MPa)	MOR (MPa)	Tratamento	Teor adesivo (%)	Fonte tanino	MOE (MPa)	MOR (MPa)
2	10	<i>E. grandis</i>	3691,5 A	36,93 A	4	10	<i>E. grandis</i>	3619,7 A	26,78 AB
1	8	<i>E. grandis</i>	3640,9 A	30,87 B	3	8	<i>E. grandis</i>	3263,2 B	22,96 B
21	8	"Uréia"	3211,8 B	28,94 B	8	10	<i>E. pellita</i>	3220,5 B	25,49 AB
5	8	<i>E. pellita</i>	3015,7 B	22,40 C	22	8	"Uréia"	3178,8 B	29,33 A
6	10	<i>E. pellita</i>	2674,3 C	18,19 C	7	8	<i>E. pellita</i>	2533,0 C	15,93 C
CV (%)			1,90	5,41	CV (%)			2,55	5,59

As médias seguidas de uma mesma letra, não diferem entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

As Figuras 10 e 11 mostram os valores estimados e observados para o módulo de ruptura e o módulo de elasticidade nas chapas fabricadas com adesivos tânicos com crescente substituição por adesivos uréicos.

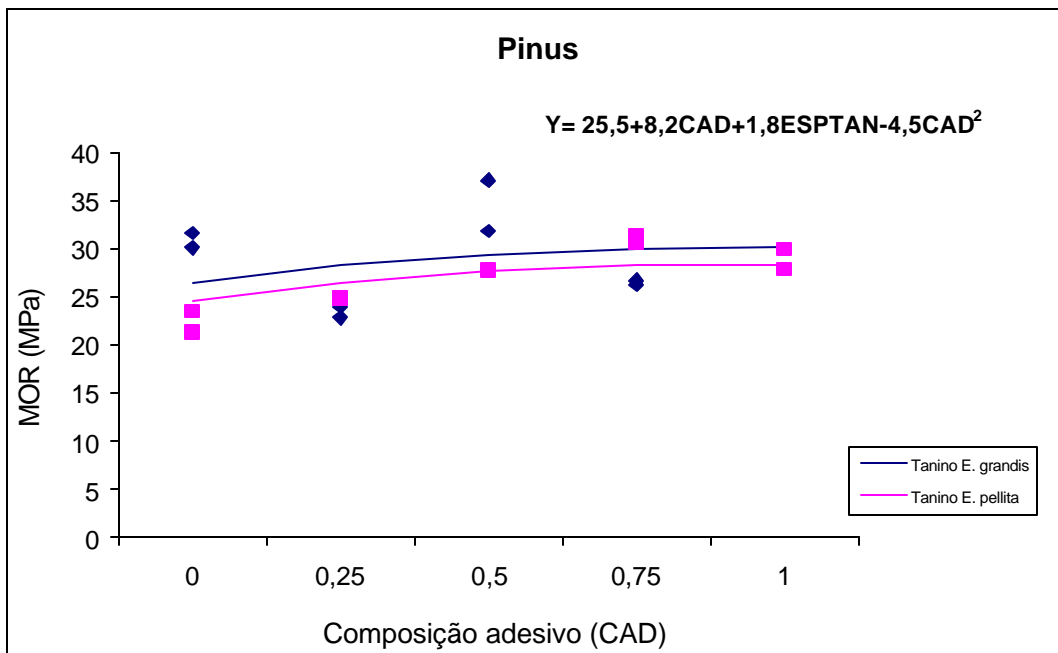
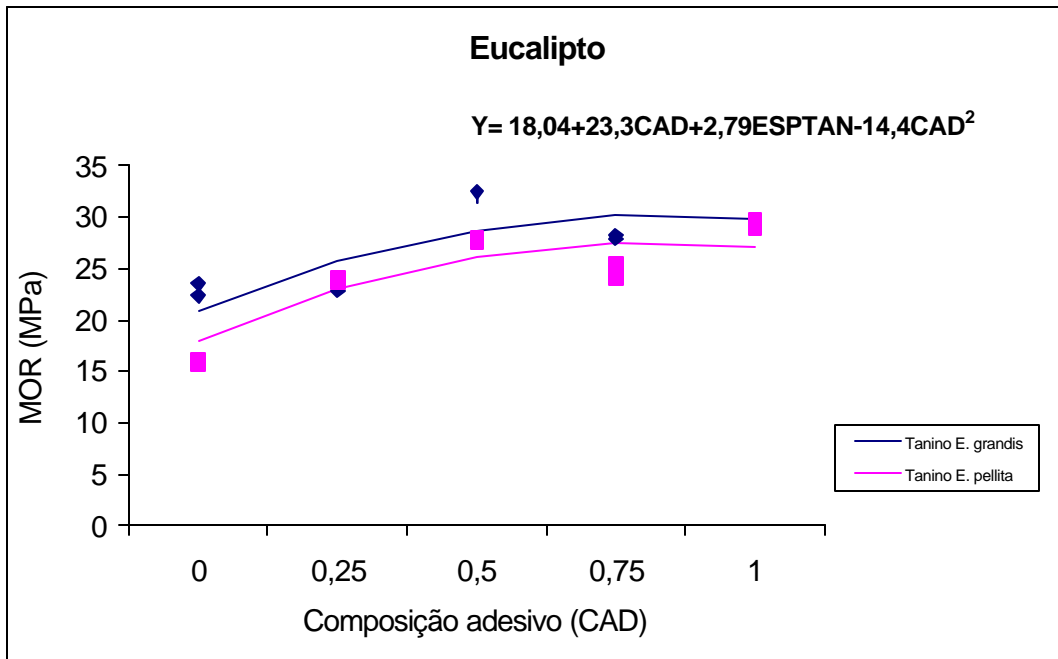


Figura 10 – Valores estimados e observados para o módulo de ruptura nas chapas produzidas com madeira de *Pinus* e eucalipto.

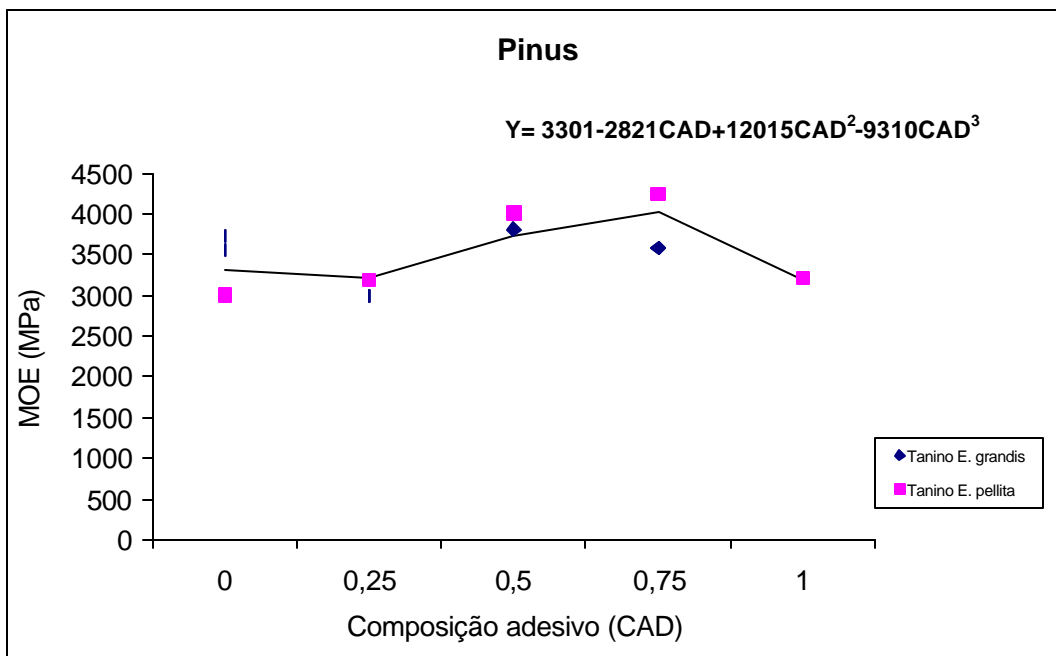
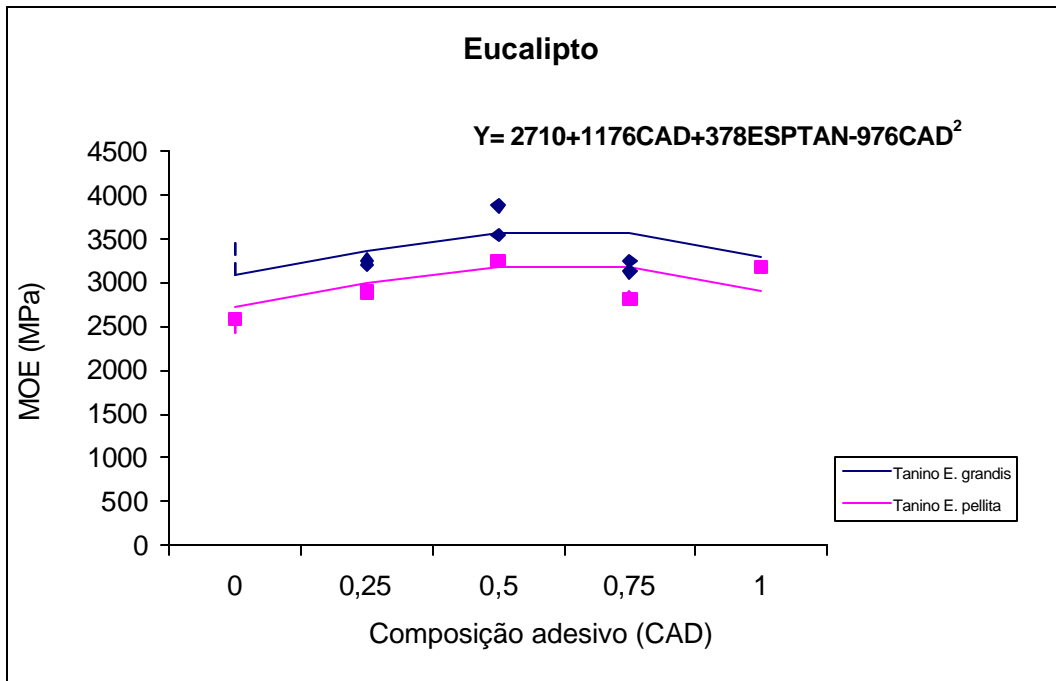


Figura 11 – Valores observados e estimados para o módulo de elasticidade nas chapas produzidas com madeira de *Pinus* e eucalipto.

Pelos Quadros 17 e 18, pode-se constatar que os valores médios de módulo de ruptura apresentados tanto pelas chapas fabricadas com madeira de *Pinus*, quanto com madeira de eucalipto, foram superiores ao mínimo exigido pela norma ANSI/A-208-1/93. As equações obtidas na regressão indicam que a fonte de tanino e a composição do adesivo afetam o módulo de ruptura. Observa-se que a composição do adesivo é diretamente proporcional ao módulo de ruptura. Nota-se que para as chapas produzidas com madeira de eucalipto, os tratamentos que obtiveram os maiores valores de (MOR) foram verificados nas chapas produzidas com adesivos de taninos de *E. grandis* em sua formulação. No entanto, para as chapas produzidas com madeira de *Pinus* apenas os tratamentos 1 (chapa fabricada com tanino de *E. grandis*) e 13 (chapa fabricada com 50% de tanino de *E. grandis* + 50% de uréia) apresentaram valores superiores aos dos adesivos à base de taninos de *E. pellita*.

De modo geral, as chapas produzidas com adesivo de taninos de *E. grandis* + 50% de uréia em sua composição apresentaram os melhores valores médios de módulo de ruptura, sendo estes superiores aos das chapas produzidas com o adesivo de uréia comercial.

Analisando os adesivos que contêm apenas taninos em sua formulação, conforme apresentado no Quadro 21, constata-se que as chapas fabricadas com adesivo de taninos *E. grandis* e madeira de *Pinus* foram estatisticamente diferentes daquelas fabricadas com adesivo de tanino *E. pellita*, sendo a fonte de tanino *E. grandis* estatisticamente melhor. O teor de adesivo das chapas fabricadas com taninos de *E. grandis* e madeira de *Pinus*, influenciaram de forma positiva o módulo de ruptura. No Quadro 21 observa-se também que, para as chapas produzidas com madeira de eucalipto, os tratamentos com 10% de adesivos foram estatisticamente iguais ao tratamento produzido com adesivo à base de uréia e estatisticamente diferentes em relação aos tratamentos com 8% de adesivo de taninos, o que mostra a influência direta do teor de adesivo quanto à resistência à ruptura.

Quanto ao módulo de elasticidade, verifica-se pelos Quadros 17 e 18 que todos os tratamentos atenderam ao mínimo exigido pela norma ANSI/A –208.1/93 para o módulo de elasticidade. Para as chapas fabricadas com *Pinus*, o maior

módulo de elasticidade foi obtido quando se utilizou adesivo com 75% de uréia-formaldeído + 25% de tanino de *E. pellita*. Para as chapas fabricadas com flocos de eucalipto o maior MOE foi obtido com as chapas com 50% de uréia-formaldeído + 50% de tanino extraído da casca de *E. grandis*. Os módulos de elasticidade observada nas chapas fabricadas com adesivos à base de uréia-formaldeído (T21 e T22) foram, de modo geral, inferiores aos módulos obtidos pelas chapas com adesivos a base de taninos de *E. grandis* em sua formulação. As chapas produzidas com madeira de eucalipto apresentaram valores de módulo de elasticidade ligeiramente maiores que os das chapas com madeira de *Pinus*.

De acordo com a análise de regressão apresentada no Quadro 19, conclui-se que o efeito dos tratamentos experimentais no módulo de elasticidade foi significativamente afetado pelas espécies de madeira utilizada para produção das chapas, em que nas chapas produzidas com madeira de eucalipto a composição do adesivo apresenta relação diretamente proporcional ao teor de adesivo de uréia-formaldeído na composição do adesivo, enquanto, para as chapas produzidas com madeira de *Pinus* esta relação é inversamente proporcional. A fonte de tanino utilizada para elaboração dos adesivos afetou de forma significativa apenas as chapas feitas com eucalipto.

Pelo Quadro 21 observa-se que os tratamentos T1 (chapa com 8% de adesivo tânico) e T2 (chapa com 10% de adesivo tânico), ambos fabricados com flocos de *Pinus* e taninos de *E. grandis*, foram estatisticamente diferentes dos tratamentos com tanino de *E. pellita*. Constata-se que os tratamentos T3 e T8 foram estatisticamente idênticos ao tratamento 22 (chapa fabricada com adesivo de uréia) e estatisticamente diferentes do tratamento 4 (chapa fabricada com flocos de eucalipto e 10% de adesivo à base de tanino de *E. grandis*). Nota-se que para chapas fabricadas com flocos de eucalipto e fonte de tanino de *E. grandis* o teor de adesivo influenciou de forma direta o módulo de elasticidade, sendo o adesivo tânico com 10% estatisticamente melhor.

4.4.3. 3. Arrancamento de parafuso

Segundo MOSLEMI (1974), a resistência ao arrancamento de parafuso é uma propriedade importante, principalmente quando os painéis são utilizados na indústria moveleira.

Os valores médios de resistência ao arrancamento de parafuso estão representados nos Quadros 17 e 18. Verifica-se que todos os tratamentos foram superiores ao mínimo estipulado pela norma ANSI/A 208.1-93, que exige para chapas de baixa densidade um valor de resistência igual ou superior a 550 N e para chapas de média densidade resistência superior a 900 N.

Os efeitos da composição do adesivo e da fonte de taninos utilizados podem ser observados pelas equações descritas no Quadro 19. Analisando os valores estimados por estas equações e pela Figura 12, observa-se que, de modo geral, à medida que se aumentou a quantidade de adesivo uréia-formaldeído na composição do adesivo aumentou-se também a resistência ao arranque, com algumas exceções quando se utilizou madeira de *Pinus*. Observa-se pelas equações de regressão que a fonte de tanino utilizado não teve efeito significativo sobre a propriedade arrancamento de parafuso, tanto para chapas produzidas com *Pinus* como para eucalipto. Dentre os adesivos formulados com tanino-uréia/formaldeído, os melhores resultados foram obtidos pelos tratamentos 14 e 20, ambos possuindo adesivos de taninos de *E. pellita* em sua formulação, em que os valores de resistência foram iguais a 1788,5 N e 2156 N, respectivamente.

A Figura 12 mostra o efeito dos valores observados e estimados para a resistência ao arrancamento de parafuso, em função da composição do adesivo e da fonte de tanino.

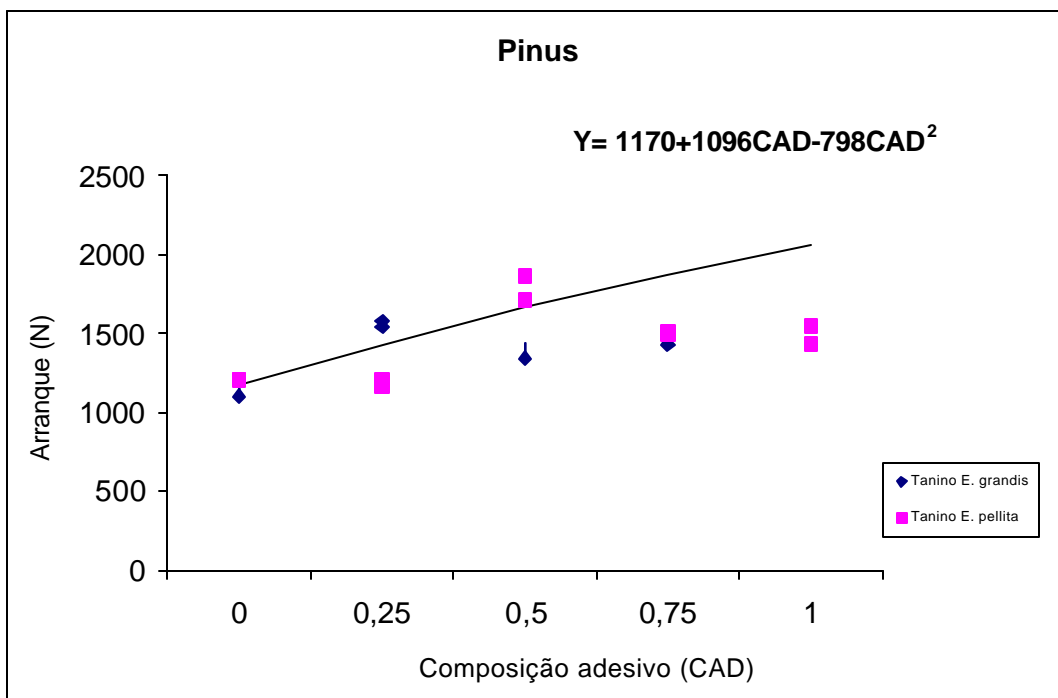
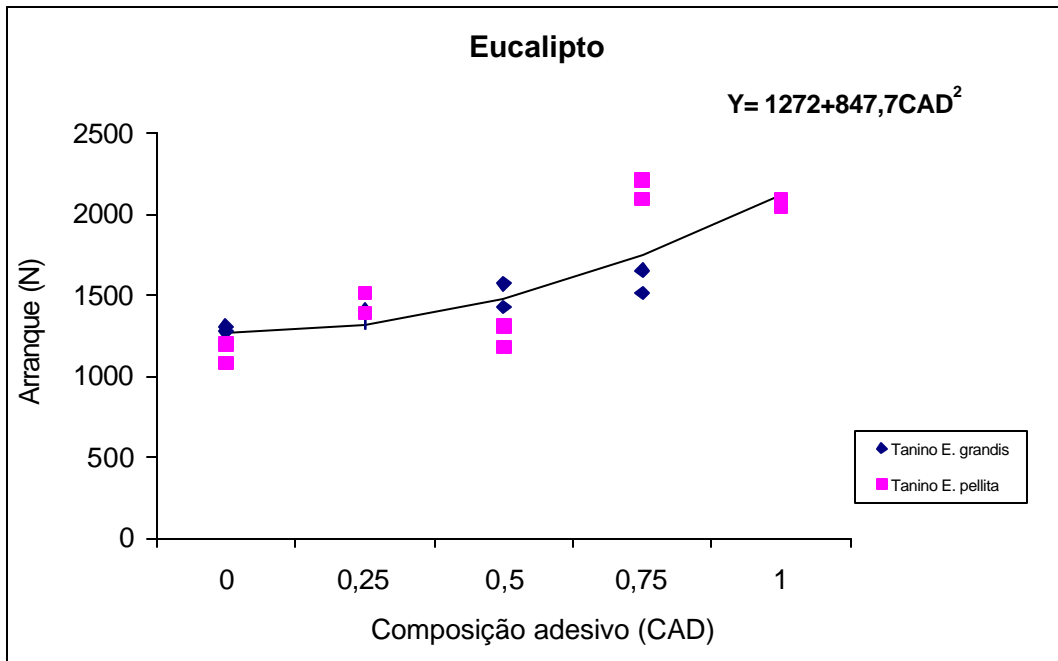


Figura 12 – Valores observados e estimados da resistência ao arrancamento de parafuso nas chapas produzidas com madeira de *Pinus* e eucalipto.

Quadro 22 – Comparações entre os valores médios de resistência ao arrancamento de parafuso em chapas produzidas com madeira de *Pinus elliottii* e *E. grandis*, contendo 8 e 10% de adesivos tânicos e 8% de adesivo uréia-formaldeído

<i>Pinus elliottii</i>				<i>E. grandis</i>			
Tratamento	Teor adesivo (%)	Fonte tanino	Arranque (N)	Tratamento	Teor adesivo (%)	Fonte tanino	Arranque (N)
6	10	<i>E. pellita</i>	1597,40 A	22	8	“Uréia”	2072,70 A
2	10	<i>E. grandis</i>	1582,70 A	4	10	<i>E. grandis</i>	1852,20 A
21	8	“Uréia”	1489,60 A	8	10	<i>E. pellita</i>	1808,10 A
5	8	<i>E. pellita</i>	1210,30 B	3	8	<i>E. grandis</i>	1296,05 B
1	8	<i>E. grandis</i>	1131,90 B	7	8	<i>E. pellita</i>	1141,70 B
CV =			4,72	CV =			4,36

As médias seguidas de uma mesma letra, não diferem entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Pelo Quadro 22, analisando os tratamentos produzidos com *Pinus*, verifica-se que estatisticamente não houve diferenças significativas a 5%, pelo teste Tukey, entre os tratamentos com adesivo à base de taninos de *E. grandis* e *E. pellita* fabricados com 8% de adesivos. Também, as chapas produzidas com o adesivo comercial de uréia e as chapas produzidas com adesivos de taninos de *E. pellita* e *E. grandis* com 10% de adesivo em sua formulação são estatisticamente idênticas. Nota-se também que as chapas fabricadas com 10% de adesivo foram estatisticamente melhores, o que indica que o teor de adesivo influenciou diretamente a resistência ao arrancamento de parafuso.

Para as chapas fabricadas com madeira de eucalipto, verifica-se que ocorreu o mesmo efeito entre eles, sendo portanto os tratamentos 4, 8 e 22 estatisticamente idênticos, e que os tratamentos 3 (chapas produzidas com 8% de adesivos e com taninos de *E. grandis*) e 7 (chapas produzidas com tanino de *E. pellita* e com 8% de adesivo) também não diferiram entre si, não ocorrendo diferença entre eles quanto à fonte de taninos. Os tratamentos com 10% de adesivo foram estatisticamente melhores que os demais tratamentos.

Observa-se, de modo geral, que as chapas produzidas com madeira de eucalipto apresentaram resistência ao arranque superior à obtida com madeira de *Pinus*.

4.4.4. Propriedades físicas

Os valores médios para inchamento em espessura, absorção de água e expansão linear em chapas produzidas com madeira de *Pinus* e eucalipto estão apresentadas nos Quadros 23 e 24, respectivamente. Os coeficientes das regressões estão no Quadro 25. As Figuras 13, 14, 15, 16 e 17 mostram o efeito dos valores observados e estimados para o inchamento em espessura e absorção de água, em função da composição do adesivo e da fonte de tanino.

Quadro 23 – Valores médios dos testes em inchamento em espessura, absorção e expansão linear em chapas produzidas com madeira de *Pinus elliottii*.

Tratamento	CAD (%)	Fonte Tanino	Inchamento ¹ (%)	Inchamento 2h (%)	Inchamento 24h (%)	Absorção 2h (%)	Absorção 24 h (%)	Expansão linear (%)
1	100T	<i>Egrandis</i>	17,62	23,71	38,44	68,79	85,04	0,149
5	100T	<i>E. pellita</i>	18,13	36,12	57,42	88,05	108,91	0,148
9	25U/75T	<i>Egrandis</i>	11,16	19,28	24,15	76,95	92,40	0,062
10	25U/75T	<i>E. pellita</i>	12,73	22,00	28,64	79,16	104,62	0,112
13	50U/50T	<i>Egrandis</i>	8,97	12,56	17,37	56,08	65,44	0,099
14	50U/50T	<i>E. pellita</i>	12,03	20,84	28,11	66,30	77,20	0,087
17	75U/25T	<i>Egrandis</i>	17,34	27,48	38,99	59,84	67,03	0,123
18	75U/25T	<i>E. pellita</i>	17,89	31,89	53,92	54,24	63,40	0,136
21	100U	“Uréia”	8,82	12,90	17,06	70,06	76,41	0,086
Norma	-	-	NE	< 6%	< 15%	< 10%	< 15%	< 0,35%

em que:

1= umidade relativa > 95%.

N.E = não-especificado.

T = adesivo tanino-formaldeído e U = adesivo de uréia-formaldeído

CAD = composição adesivo.

Quadro 24 – Valores médios dos testes em inchamento em espessura, absorção e expansão linear em chapas produzidas com madeira de *E. grandis*

Tratamento	CAD (%)	Fonte Tanino	Inchamento ¹ (%)	Inchamento 2h (%)	Inchamento 24h (%)	Absorção 2h (%)	Absorção 24 h (%)	Expansão Linear (%)
3	0	<i>Egrandis</i>	19,62	26,84	48,68	42,71	65,94	0,272
7	0	<i>E. pellita</i>	23,43	33,47	66,05	60,79	89,93	0,199
11	25U/75T	<i>Egrandis</i>	12,82	17,52	29,06	54,63	80,31	0,149
12	25U/75T	<i>E. pellita</i>	22,29	38,36	60,44	65,51	92,84	0,198
15	50U/50T	<i>Egrandis</i>	13,24	18,30	28,56	37,54	51,71	0,161
16	50U/50T	<i>E. pellita</i>	14,95	21,04	32,02	55,70	77,79	0,086
19	75U/25T	<i>Egrandis</i>	23,68	33,89	62,06	36,93	54,63	0,185
20	75U/25T	<i>E. pellita</i>	26,13	43,06	73,19	42,81	57,53	0,162
22	100U	“Uréia”	10,72	13,67	20,29	30,91	44,25	0,137
Norma	-	-	NE	< 6%	< 15%	< 10%	< 15%	< 0,35%

em que:

1= umidade relativa > 95%.

N.E = não-especificado.

T = adesivo tanino-formaldeído e U = adesivo de uréia-formaldeído

CAD = composição adesivo.

Quadro 25 - Sumário dos coeficientes das equações e dos coeficientes de determinação da regressão, para as propriedades físicas avaliadas, em chapas produzidas com madeira de *Pinus elliottii* e *E. grandis*.

Propriedade	Intercepto	CAD	ESPTAN	CAD ²	CAD ³	R2
l. espessura (1)	18,8	- 66,6	- 1,13	166,4	- 108,8	0,79
l. espessura 2h (1)	33,5	- 112,7	- 5,50	282,9	- 187,1	0,74
l. espessura 24h (1)	54,1	- 233,4	- 9,82	581,2	- 378,6	0,81
Absorção 2h (1)	84,8	- 48,0	- 5,22	----	34,2	0,58
Absorção 24h (1)	107,1	- 65,1	- 8,84	----	36,7	0,67
l. espessura (2)	24,0	- 71,8	- 3,48	197,0	- 136,0	0,65
l. espessura 2h (2)	35,5	- 95,9	- 7,87	279,7	- 200,2	0,56
l. espessura 24h (2)	66,4	- 237,7	- 12,6	642,4	- 441,7	0,62
Absorção 2h (2)	57,5	63,1	- 10,6	- 188,3	104,3	0,86
Absorção 24h (2)	85,3	70,8	- 13,1	- 250,2	145,6	0,86

em que:

1 = madeira de *Pinus* e 2 = madeira de eucalipto.

CAD = composição adesivo (0, 25, 50, 75 e 100% de substituição do adesivo de uréia).

ESPTAN = Fonte de tanino, em que para *Eucalyptus grandis* ESPTAN é igual a 1 e para *Eucalyptus pellita* ESPTAN é igual a 0.

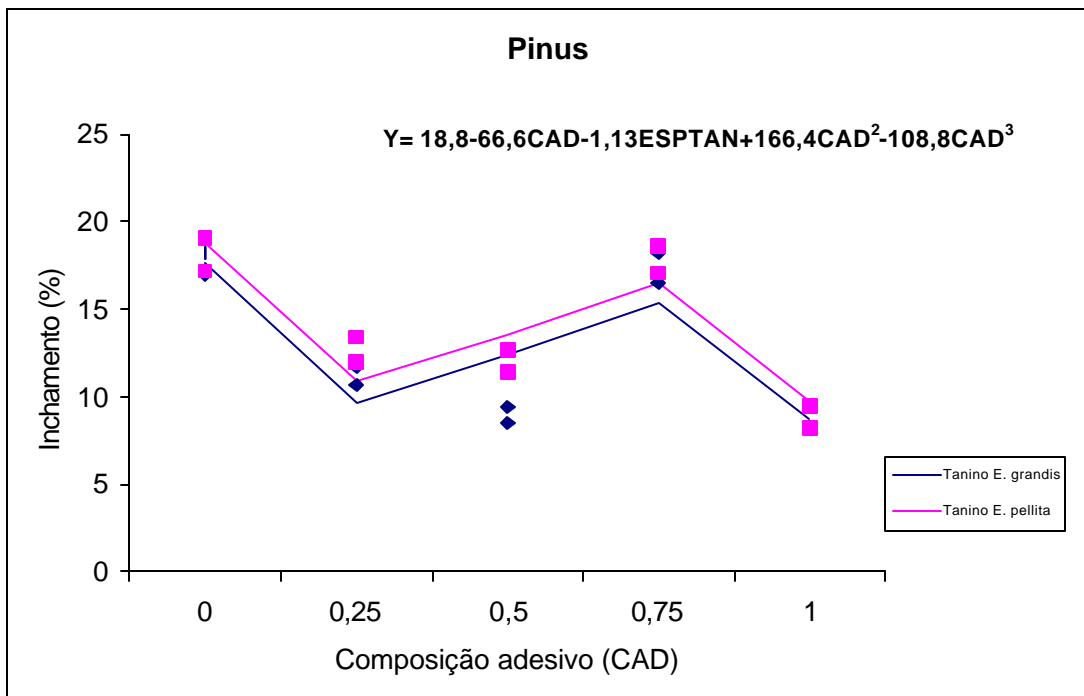
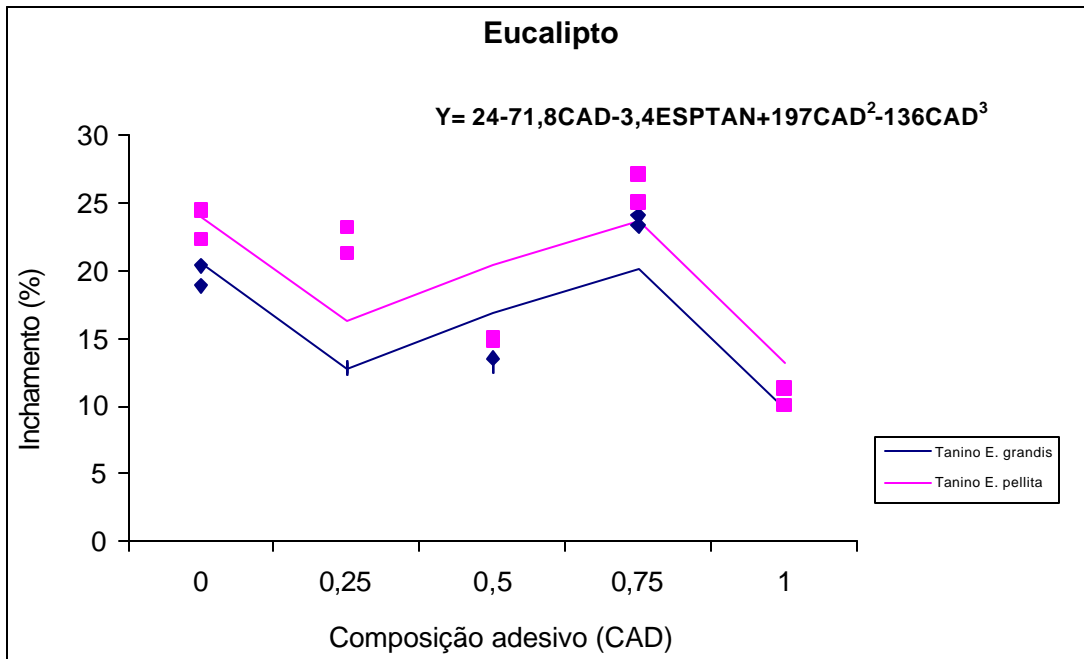


Figura 13 – Valores observados e estimados do inchamento em espessura após acondicionamento em umidade relativa >95%, em chapas produzidas com madeira de *Pinus* e eucalipto.

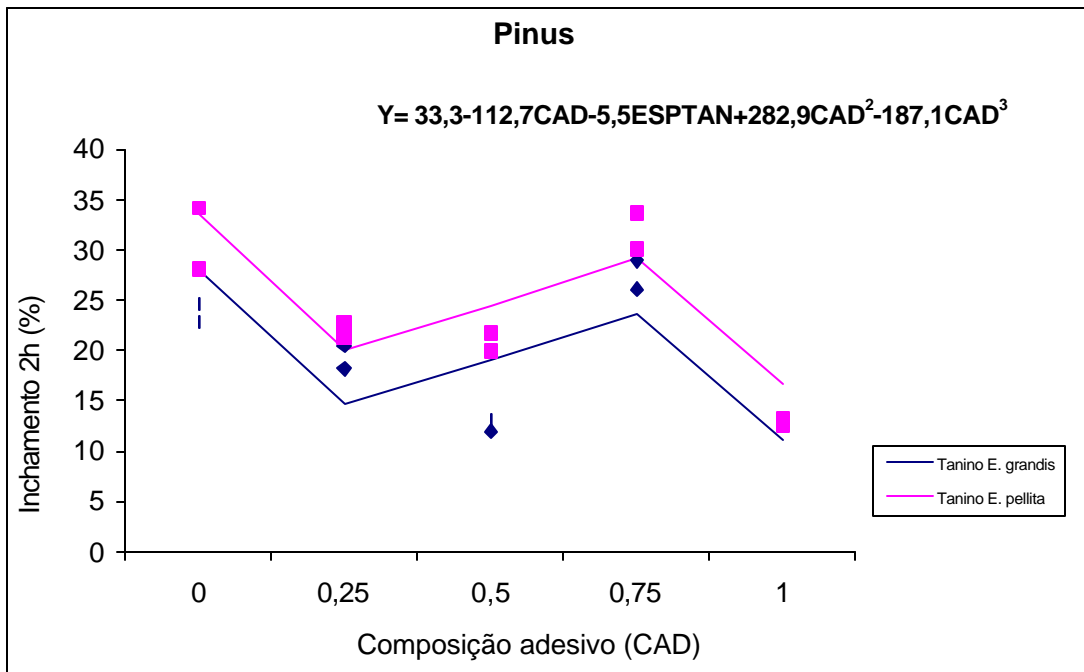
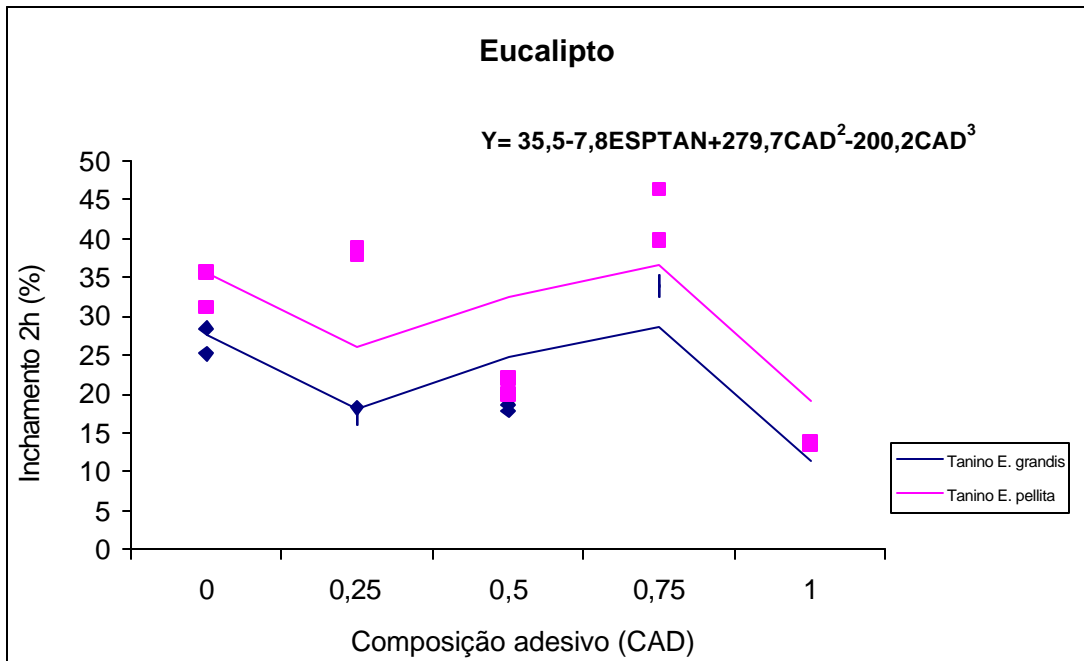


Figura 14 – Valores observados e estimados para o inchamento em espessura, após 2 horas de imersão em água, em chapas produzidas com madeira de *Pinus* e eucalipto.

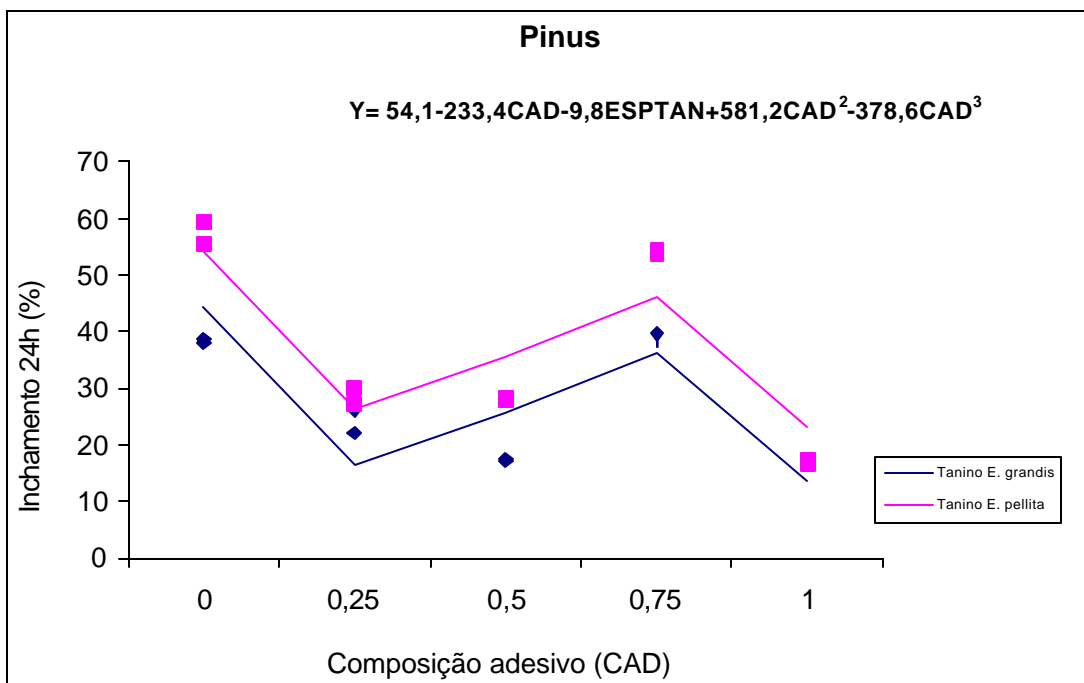
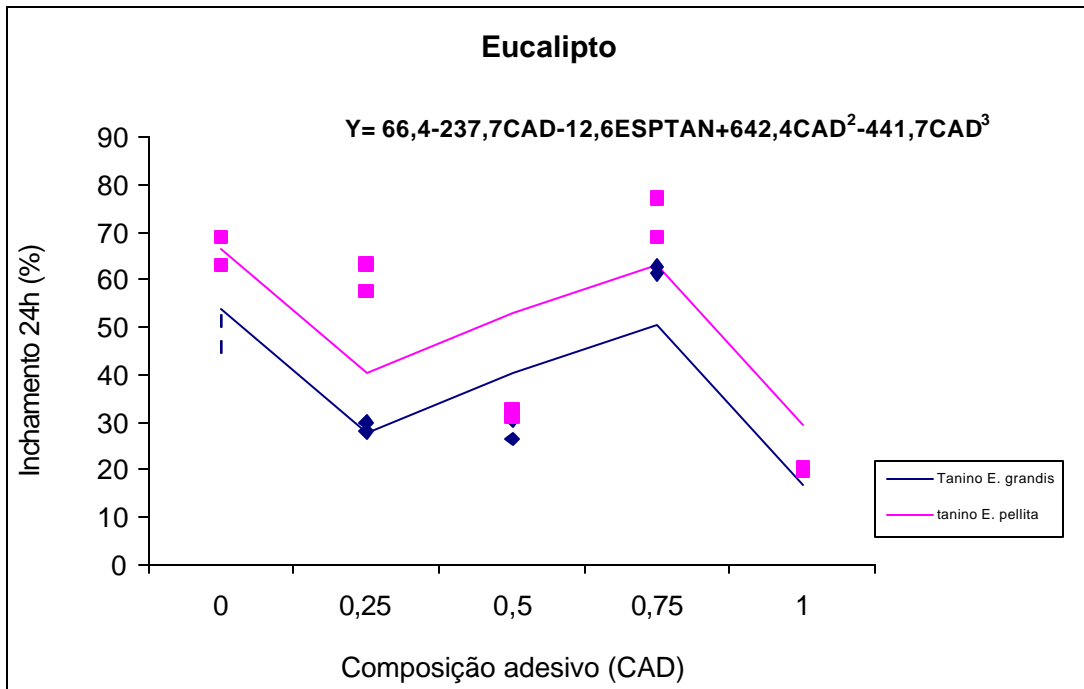


Figura 15 – Valores observados e estimados para o inchamento em espessura, após 24 horas de imersão em água, em chapas produzidas com madeira de *Pinus* e eucalipto.

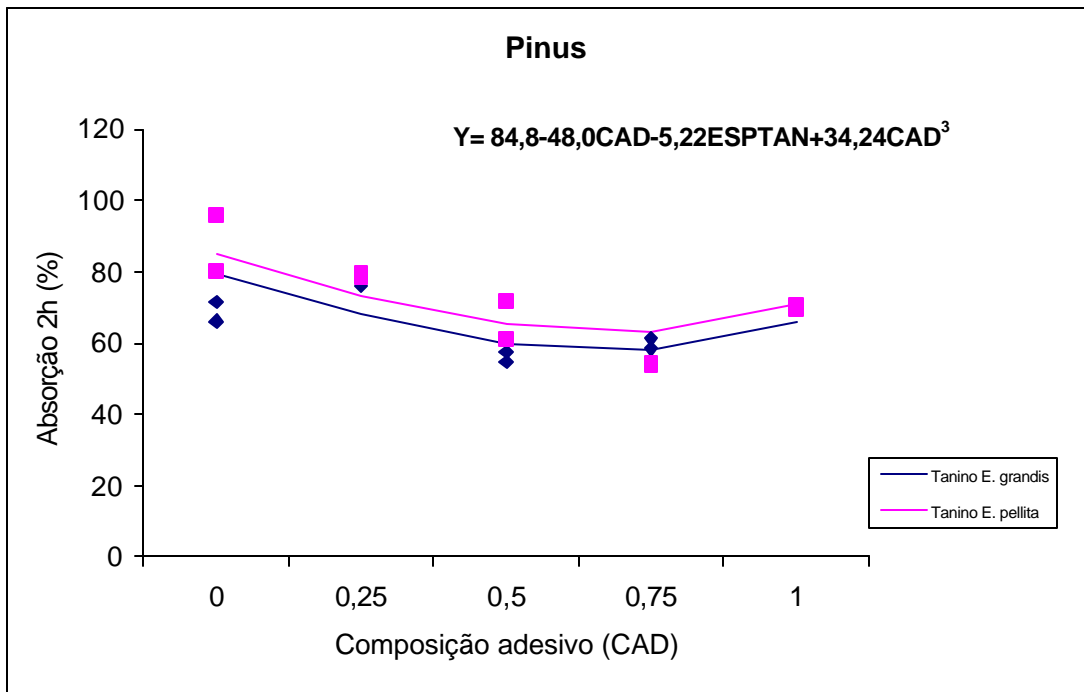
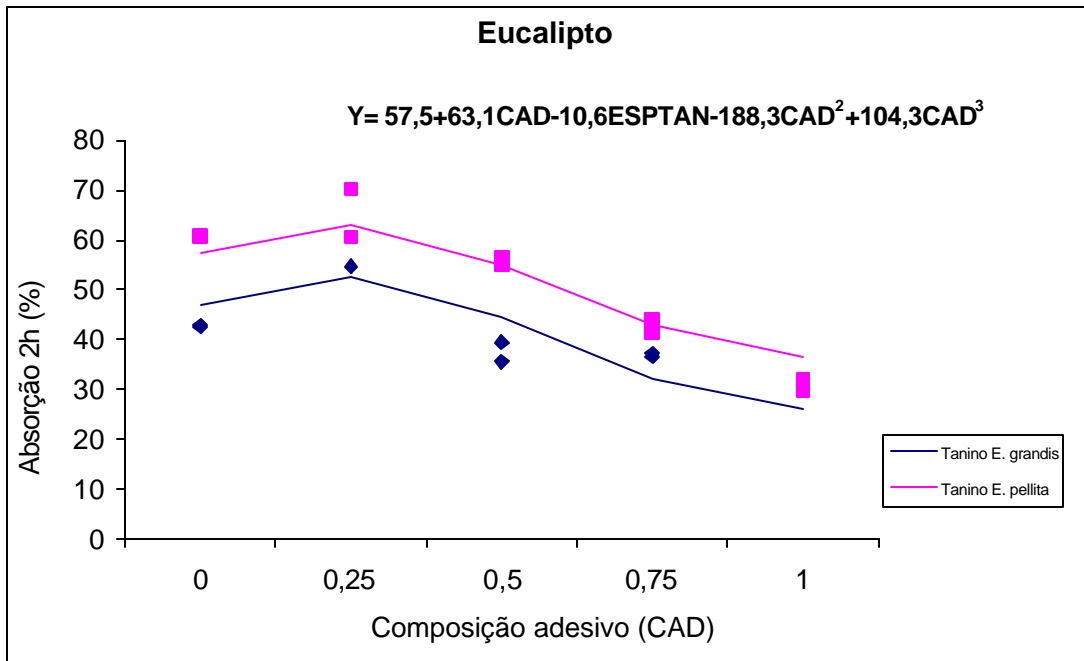


Figura 16 – Valores observados e estimados para absorção de água, após 2 horas de imersão, em chapas produzidas com madeira de *Pinus* e eucalipto.

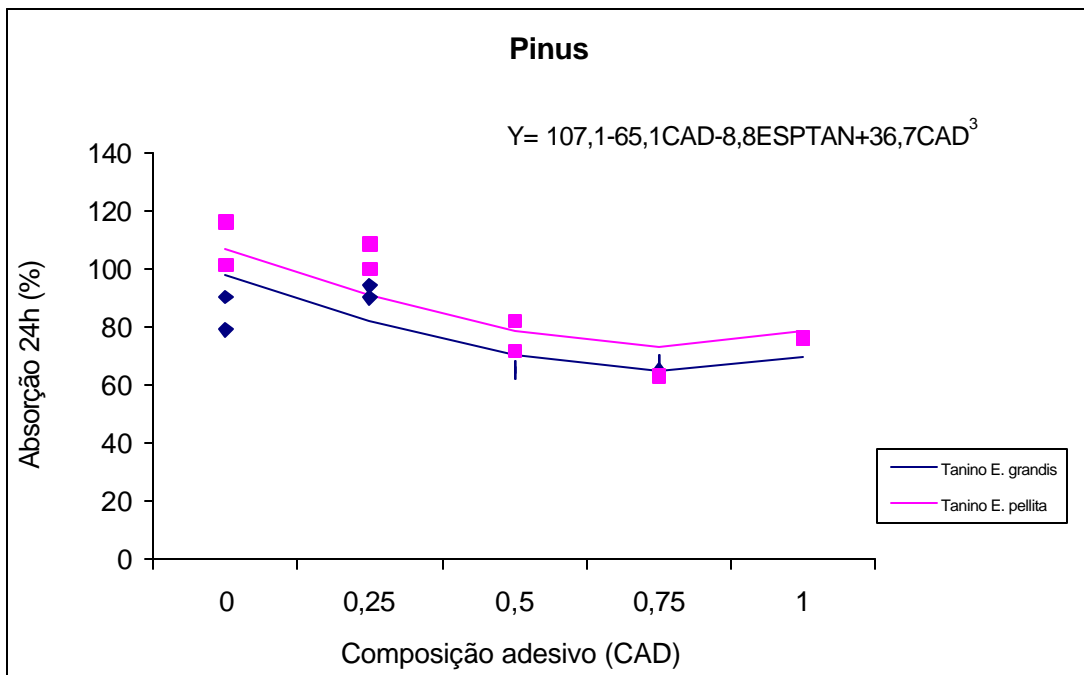
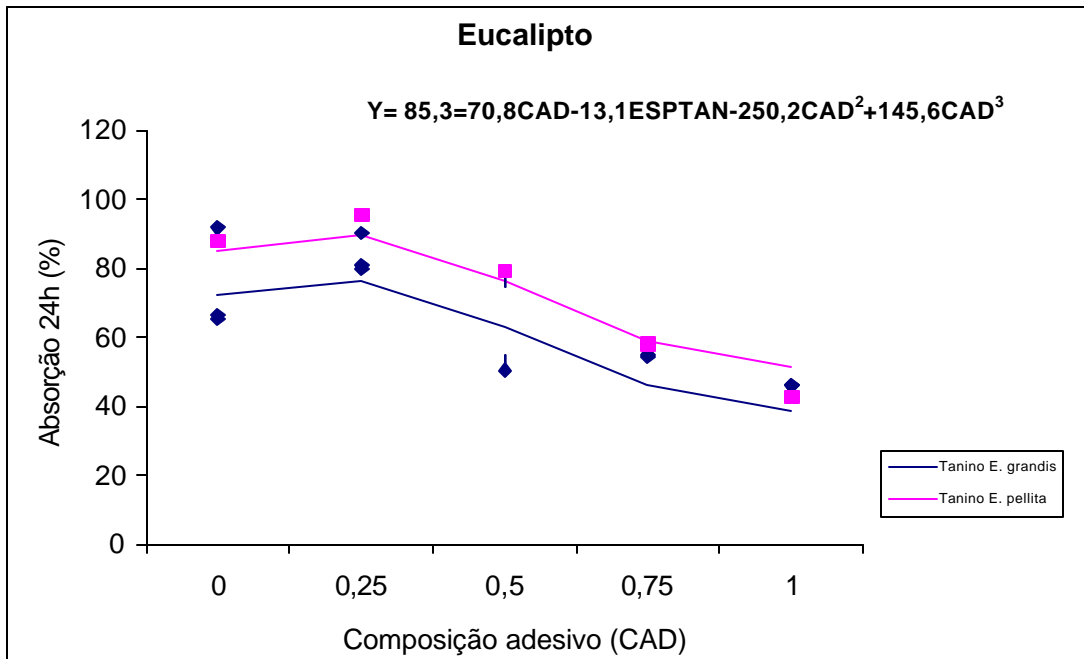


Figura 17 – Valores observados e estimados para a absorção de água, após 24 horas de imersão, em chapas produzidas com madeira de *Pinus* e eucalipto.

Todas as chapas apresentaram inchamento em espessura e absorção de água superiores àqueles permitidos pelas normas CSA 0437-93 e DIN. Os elevados valores observados neste experimento se deve, pelo menos em parte, ao fato de não ter sido utilizada parafina em emulsão no preparo das chapas.

De acordo com os resultados apresentados e pelas equações de análise de regressão, o inchamento em espessura e absorção foram, de modo geral, afetados pelo tipo de taninos utilizados nas formulações. Analisando exclusivamente os tratamentos quanto à fonte de taninos, pode-se verificar que mesmo ultrapassando os valores máximos permitidos para inchamento em espessura e absorção, após 2 e 24 horas de imersão em água, as formulações que continham adesivos de taninos de *E. grandis* incharam menos do que aquelas produzidas com taninos de *E. pellita*. É provável que a maior absorção de água pelos tratamentos com *E. pellita* seja devido à modificação química dos taninos, que os deixaram mais higroscópicos. Quando utilizou-se madeira de *Pinus*, os tratamentos com 50%/50% e 25%/75% (tanino-uréia) foram os que menos incharam e absorveram, respectivamente.

Observa-se também, pelos Quadros 23 e 24, que os valores médios de absorção em água após 2 e 24 horas de imersão, para as chapas produzidas com *Pinus*, foram superiores àqueles encontrados para as chapas produzidas com madeira de eucalipto, o que indica que as chapas feitas com madeira de *Pinus* absorveram mais água do que as fabricadas com madeira de eucalipto. Quanto ao inchamento em espessura ocorreu o contrário, com as chapas de *Pinus* apresentando menor inchamento e as de eucalipto maior inchamento.

Os Quadros 26 e 27 mostram os valores médios de inchamento em espessura (%) após imersão em água, em chapas produzidas com adesivos de taninos modificados, com adesivo uréia-formaldeído e com madeira de *Pinus elliotii* e *E. grandis*.

Quadro 26 – Comparações entre os valores médios de inchamento em espessura (%) após imersão em água, em chapas produzidas com madeira de *Pinus elliottii* e *E. grandis*, contendo 8 e 10% de adesivos tânicos e 8% de adesivo uréia-formaldeído

<i>Pinus elliottii</i>					<i>E. grandis</i>				
Trata- mento	Teor adesivo (%)	Inch. ¹ UR (%)	Inch. 2h (%)	Inch. 24 h (%)	Trata- mento	Teor adesio (%)	Inch. ¹ UR (%)	Inch. 2 h (%)	Inch. 24 h (%)
5 **	8	18,1 A	36,1 A	57,4 A	7 **	8	23,4 A	33,4 A	66,0 A
2*	10	18,0 A	23,2 B	34,0 C	3*	8	19,6 AB	26,8 AB	48,6 B
1*	8	17,6 A	23,7 B	38,4 BC	4*	10	18,2 B	21,5 B	35,5 C
6 **	10	16,3 A	28,4 AB	44,9 B	8 **	10	17,8 B	22,1 B	41,4 BC
21	8	8,8 B	12,9 C	17,0 D	22	8	10,7 C	13,6 C	20,2 D
CV (%)		6,6	7,7	5,8	CV (%)		6,2	8,0	5,9

em que: inch. = Inchamento em espessura e Inch.¹ = Inchamento UR > 95%.

* Tanino *E. grandis* e ** Tanino *E. pellita*.

As médias seguidas de uma mesma letra, não diferem entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Quadro 27 – Comparações dos valores médios de absorção (%) após imersão em água, em chapas produzidas com madeira de *Pinus elliottii* e *E. grandis*, contendo 8 e 10% de adesivos tânicos e 8% de adesivo uréia-formaldeído

<i>Pinus elliottii</i>					<i>E. grandis</i>				
Trata- mento	Teor de adesivo (%)	Fonte de tanino	ABS. 2h (%)	ABS. 24 h (%)	Trata- mento	Teor de adesivo (%)	Fonte de tanino	ABS. 2h (%)	ABS. 24h (%)
5	8	<i>E. pellita</i>	88,0 A	108,9 A	7	8	<i>E. pellita</i>	60,7 A	89,9 A
6	10	<i>E. pellita</i>	79,9 A	98,9 AB	8	10	<i>E. pellita</i>	43,6 B	69,5 B
21	8	"Uréia"	70,0 AB	76,4 ABC	3	8	<i>E. grandis</i>	42,7 B	65,9 BC
1	8	<i>E. grandis</i>	68,7 AB	85,0 BC	4	10	<i>E. grandis</i>	39,5 B	59,6 C
2	10	<i>E. grandis</i>	54,9 B	69,6 C	22	8	"Uréia"	30,9 C	44,2 D
CV(%)			7,5	6,9	CV(%)			2,4	3,2

em que: ABS. = absorção.

As médias seguidas de uma mesma letra, não diferem entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Analisando o Quadro 26, observa-se que não houve diferença entre os adesivos à base de taninos quanto ao inchamento em espessura, em condições de umidade relativa maior que 95%, para chapas de *Pinus*, sendo estes tratamentos estatisticamente piores do que o tratamento com adesivo à base de uréia. Os resultados apresentados para inchamento em espessura após 2 horas

de imersão, em chapas fabricadas com *Pinus*, indicam que não houve influência do teor de adesivo utilizado para as chapas produzidas, tanto para taninos de *E. grandis* como para *E. pellita*. No entanto, quanto à fonte de tanino estudada, constatou-se que a fonte de tanino *E. pellita* apresentou maior inchamento em espessura.

Para as chapas fabricadas com madeira de eucalipto, observa-se o efeito positivo do teor de adesivo para ambas as fontes de taninos, devendo-se ressaltar que o teor de 10% obteve os menores valores de inchamento, tanto para 2 horas quanto para 24 horas de imersão em água.

As chapas fabricadas com adesivos à base de uréia foram estatisticamente diferentes das chapas produzidas com adesivos à base de taninos, para os três tipos de inchamento em espessura avaliados. Deve-se salientar que, mesmo obtendo valores médios acima do mínimo permitido pela norma, os tratamentos com adesivos de uréia apresentaram-se estatisticamente melhores. De modo geral, os tratamentos com 8% de adesivo de taninos de *E. pellita* apresentaram os piores valores de inchamento, tanto para 2 como para 24 horas de imersão.

Os valores médios de absorção estão apresentados no Quadro 27, no qual se observa que, em absorção por 2 horas, as chapas fabricadas com madeira de *Pinus* e os tratamentos utilizando adesivos de taninos de *E. pellita* em sua formulação foram estatisticamente iguais aos tratamentos com uréia (T21), bem como as chapas fabricadas com 8% de adesivo de tanino obtido de *E. grandis*. Por outro lado, a absorção de água por 2 horas da chapa fabricada com 10% de adesivo tânico de *E. grandis* foi significativamente menor que aquelas fabricadas com o adesivo de tanino de *E. pellita*, contudo elas não diferiram da testemunha. As chapas fabricadas com madeira de eucalipto e adesivos tânicos absorveram significativamente mais água do que aquelas fabricadas com adesivos de uréia. A maior absorção foi observada para a chapa com 8% de adesivo de taninos de *E. pellita*.

Para absorção em água por 24 horas, observa-se que para as chapas feitas com madeira de *Pinus* não houve diferença significativa entre os tratamentos 5 e 6, o que indica que não houve influência do teor de adesivo, provavelmente porque, já está se trabalhando com um teor de adesivo adequado

(8%). Nota-se também que os tratamentos 1 e 2 (ambos com taninos de *E. grandis*) não diferiram entre si, porém eles diferiram dos adesivos à base de taninos de *E. pellita* sendo este estatisticamente pior, ou seja, absorve maior quantidade de água.

Em chapas feitas com madeira de eucalipto, observa-se que não houve diferenças significativas para absorção em água por 2 horas entre as chapas fabricadas com taninos de *E. pellita* com teor de adesivo de 10% e aquelas produzidas com taninos de *E. grandis*. No entanto, a chapa fabricada com tanino de *E. pellita* com 8% de adesivo diferiu significativamente daquelas fabricadas com tanino de *E. pellita* com 10% de adesivo e dos demais tratamentos, tanto para 2 e 24 horas de absorção.

Analisando exclusivamente os tratamentos com adesivos de taninos de *E. grandis*, observa-se que para absorção em 2 horas e 24 horas eles foram estatisticamente idênticos, ou seja, não ocorreram diferenças quanto ao teor de adesivo aplicado.

Segundo a maioria dos pesquisadores, quanto maior for a quantidade de adesivo, menor será a absorção. Porém, esta característica não foi verificada em todos os tratamentos, certamente pelo fato de já estar se trabalhando com um teor adequado de adesivo (8%), pela diferença de densidade entre as duas madeiras utilizadas e também pela higroscopicidade dos adesivos de taninos.

4.4.4.1. Expansão linear

Segundo SANTANA & PASTORE (1981), a estabilidade dimensional é uma das mais importantes propriedades dos painéis colados de madeira, dada à necessidade de se manter no mínimo possível, as variações dimensionais desse material em praticamente todas as suas aplicações. Para verificar a estabilidade das chapas produzidas, determinou-se a expansão linear (medida no plano da chapa), cujos resultados podem ser observados nos Quadros 23 e 24. Pela análise de regressão, concluiu-se que não houve efeito da composição de adesivo e da fonte de taninos sobre a expansão linear das chapas. Certamente este fato é devido ao elevado coeficiente de variação observado no experimento.

Os valores médios de expansão linear mostram que todos os tratamentos atenderam às especificações exigidas pela norma ANSI/A.1.208.93, que permite uma expansão linear máxima de 0,35%. Observa-se pelos Quadros 23 e 24 que as chapas produzidas com adesivos puros de taninos modificados e as chapas produzidas com 75% de adesivo de uréia + 25% de adesivo de tanino foram os tratamentos que obtiveram as maiores variações em expansão. As chapas produzidas com madeira de *Pinus* apresentaram-se ligeiramente mais estáveis que as chapas de madeira de eucalipto.

No Quadro 28 estão as análises de variância para as chapas produzidas com flocos de *Pinus* e adesivos puros de taninos modificados e uréia-formaldeído para a propriedade expansão linear. No Quadro 29 estão as análises de variância para as chapas fabricadas com flocos de eucalipto e adesivos puros de taninos modificados e uréia-formaldeído.

Quadro 28 – Resultados de análise de variância e teste F para o teste de expansão linear, para chapas produzidas com madeira de *Pinus elliottii*

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamento	4	0,7124x10 ⁻²	0,1781x10 ⁻²	0,537 *****
Resíduo	5	0,1658x10 ⁻²	0,3316x10 ⁻²	

CV = 43,07 % (coeficiente de variação).

***** não-significativo a 5% de probabilidade.

Quadro 29 – Resultados de análise de variância e teste F para o teste de expansão linear, para chapas produzidas com madeira de *E. grandis*

FV	GL	SQ	QM	F
Tratamento	4	0,3362x10 ⁻¹	0,8405x10 ⁻²	0,749 *****
Resíduo	5	0,5609x10 ⁻¹	0,1121x10 ⁻¹	

CV = 52,74 % (coeficiente de variação).

***** não-significativo a 5% de probabilidade

Os valores médios da propriedade expansão linear não foram significativos pelo teste F, a 5% de probabilidade. Certamente este fato é devido ao elevado coeficiente de variação observado no experimento.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo principal modificar quimicamente os taninos da casca de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus pellita* para produção de formulações adesivas destinadas à fabricação de chapas de flocos. Os taninos foram extraídos com água quente, com adição de 4,5% de sulfito de sódio, durante 3 horas, à temperatura de 70 e 100°C, para *E. grandis* e *E. pellita*, respectivamente. Para produção dos adesivos, os taninos foram reagidos com ácido acético e sulfito de sódio, por um período de 90 minutos, esta reação foi necessária para redução da viscosidade do adesivo. Portanto constatou-se, que a sulfitação ácida dos taninos reduziu a viscosidade dos adesivos tânicos, provavelmente pela redução do peso molecular. Técnicas de DSC (calorimetria diferencial exploratório) foram utilizadas para determinar os parâmetros cinéticos dos adesivos, em que se verificou que os adesivos tânicos de *E. pellita* apresentam menores valores de entalpia.

Foram produzidas em laboratório chapas de flocos de *E. grandis* W. Hill ex Maiden e *Pinus elliotii*, utilizando 8% de adesivo puro de taninos sulfitado extraído das cascas de *E. grandis* e *E. pellita*, e também foram fabricadas chapas com adesivos à base de uréia, quatro níveis de substituição (25, 50 e 75 e 100%) nos adesivos tânicos. Para efeito de comparação, foram fabricadas também chapas com 10% de adesivos tânicos.

As propriedades das chapas foram determinadas segundo a norma ASTM D-1037 de 1993. Observou-se que as propriedades das chapas produzidas apenas com adesivo à base de taninos estão acima do mínimo exigido pela

norma comercial ANSI/A 208.1-93, com exceção das propriedades de resistência à umidade.

A combinação dos adesivos tânicos de eucalipto com os adesivos à base de uréia-formaldeído ocasionou aumento em algumas propriedades mecânicas.

Os resultados demonstram a potencialidade do uso dos taninos de eucalipto para produção de adesivos para uso em chapas de composição, para aplicação em interiores, onde a resistência à umidade não é exigida.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, as seguintes conclusões podem ser apresentadas.

- *E. pellita* e *E. grandis* apresentaram os melhores rendimentos em taninos (10,67 e 17,20%, respectivamente), na extração com 4,5% de sulfito, sendo a espécie *E. pellita* na temperatura de 100°C e *E. grandis* na temperatura de 70°C.
- A sulfitação ácida provavelmente reduziu o peso molecular dos taninos e, conseqüentemente, a viscosidade dos adesivos, ficando em nível compatível com o preparo dos adesivos para produção de chapas.
- Por meio dos parâmetros cinéticos, conclui-se que os adesivos de taninos apresentaram altas temperaturas de pico e com larga banda de polimerização. Os taninos de *E. pellita* apresentaram menor valor de entalpia.
- As propriedades das chapas de flocos, em quase sua totalidade, foram superiores àquelas estabelecidas pela norma ANSI/A 208.1-93. Cabe ressaltar que o tanino *E. grandis* apresentou melhor comportamento em quase todas as propriedades avaliadas.
- Os resultados deste trabalho indicam que os adesivos de taninos apresentam potencial para substituir parcial ou totalmente os adesivos à base de uréia.

Recomendações:

Em razão destes resultados, recomendam-se medidas e, ou, tratamentos que visam a redução de absorção de água pelas chapas, como o uso de parafina para impermeabilizar a superfície, e também a substituição do adesivo de taninos

nos adesivos à base de fenol, uma vez que estes adesivos são resistentes à umidade.

Recomenda-se também uma análise química completa dos extratos tânicos e dos taninos modificados para elucidar vários efeitos que possam ter ocorrido com eles mesmo durante a reação. Para tanto, necessita-se caracterizar, identificar e quantificar os compostos tânicos e não-tânicos presentes. Técnicas de GPC, HPLC, CG-MS e RMN-C13 poderão ser utilizadas para análise destes compostos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBA QUÍMICA E A INDÚSTRIA NACIONAL – I.º **Seminário técnico de desenvolvimento e aperfeiçoamento profissional**. São Paulo, 1986.

AMERICAN NATIONAL STANDARD. **Mat-formed wood particleboard: specification ANSI/A 208.1.1993**. Gaithersburg: National Particleboards Association, 1993. 9p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) - **Annual Book of ASTM Standards**: Philadelphia: ASTM, v.04.09, 1993.

BARBOSA, A.P., **Modificação química de taninos de acácia negra (*Acácia mearnsii*) para aplicação como adesivos**. Rio de Janeiro, UFRJ, IMA, 1990.

BARCELAR, C.S., **Efeito da variação do pH e da temperatura de síntese no desempenho de adesivo à base de creosoto vegetal desmetilado-formaldeído**. Tese de mestrado – UFV – 2001 – 43p.

BROWN, H. P., PANSIN, A.J., FORSAITH, G. C. **Textbook of wood technology**. New York: McGraw-Hill, 1952, v.2, p.736-744.

CAMILLO, S.B.A., SCHNEIDER, P.R., SILVA, M.C.M., FRIZZO, S.M.B. Determinação do ponto de amostragem para a obtenção da concentração média de tanino em acácia. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v.8, p.109-113, 1998.

CARNEIRO, A .C.O, VITAL, B.R., **Reatividade dos taninos da casca de *Eucalyptus grandis* para produção de adesivos**. Revista CERNE, v.7, 2001.

CARNEIRO, A .C.O, VITAL, B.R., **Aproveitamento dos taninos como matéria prima para produção de adesivos para fabricação de chapas de flocos**. **Anais: VIII Simpósio de Iniciação Científica da UFV – 1998**. p.353.

- CARNEIRO, A .C.O, VITAL, B.R., **Extração e modificação dos taninos para produção de adesivos. Anais: IX Simpósio de Iniciação Científica da UFV – 1999.** p.181.
- CHEN, C. M., Effects of extractions on reaction of bark extracts with formaldehyde, **Holzforschung**, Berlin, vol. 45, n. 1, p. 7-11, 1991.
- CHRISTIANSEN, A.W. & GOLLOB, L. Differential scanning calorimetry of phenol-formaldehyde resols. **Journal of Applied Polymer Science**, 30:2279-2289, 1985.
- COLODETTE, J.L., Tecnologia de celulose e papel.: Módulo I – Tecnologia e química da madeira – Apostila Química da Madeira. UFV – Viçosa. 2000.
- CSA: Canadian Standarts Association. OSB an Waferboard. Ontario:CSA 0437 – 93, 1993. 18p.
- DALTON, L. K. Tannin-formaldehyde resins as adhesives for wood. **Forest Wood Australian Journal**, v.1, p.54-70, 1950.
- DOAT, J. Les tanins dans les bais tropicaux. **Revue Bais et Forêts des Tropiques**, n.182, p.37-55, 1978.
- DRLJE, R. M. The extract of quebrach as material for adhesives of panels based in wood. In: FAO. **World consultation on wood based panel**. New Delhi: 1975. p.6.
- FECHTAL, M. & RIEDL, B. Use of Eucalyptus and Acacia molissima bark extract-formaldehyde adhesives in particleboard manufacture. **Holzforschung**, v.47, n.4, p.349-357, 1993.
- FECHTAL, M. Étude comparative de la teneur en tanin de l'écorce des eucalyptus: *E. camaldulensis*, *E. gomphocephala* et *E. sideroxylon*. **An. Rech. For. Maroc.**, v.2A, n.1404, p.213-238, 1984.
- GARRO-GALVEZ, J.M. & RIEDL, B. Pyrogallol-formaldehyde thermosetting adhesives. **Journal of Applied Polymer Science**, v.65: 399-408,1997.
- HASLAM, E. **Chemistry of vegetable tannins**. Academic Press, New York, 1966. 177p.
- HEMINGWAY, R.W. et al. Eds. **Adhesives from renewable resources**, American Chemical Society, Washington D.C., 1989.

- HERGERT, H.L. Condensed tannins in adhesives: introduction and historical perspectives. In: HEMINGWAY, R.W. et al. Eds. **Adhesives from renewable resources**. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1989. p. 155-171. (ACS Symposium).
- HILLIS, W. E., Urbach, G., **Reaction of polyphenols with formaldehyde**, Journal of Applied Chemistry, New York, vol.9, p.665-673, 1959
- KEINERT Jr. S., & WOLF, F. **Alternativas de adesivos à base de Taninos para madeira** FUPEF, Curitiba, 1984. 25-27 p. (Série Técnica).
- LEWIS, N.G. & LANTZY, T. **Lignin in adhesives: introduction and historical perspective**. IN: HEMINGWAY, R.W. et al. Eds. **Adhesives from renewable resources**, American Chemical Society, Washington D.C., p. 13-16, 1989.
- MIRANDA, G.M. **Análise econômica de dois sistemas de descascamento de madeiras de eucaliptos**. Viçosa, MG: UFV, 2000. 39p. Tese de Mestrado – Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- MORI, F.A. **Uso de Taninos da casca de *Eucalyptus grandis* para produção de adesivos de madeira**. Universidade Federal de Viçosa, Tese de mestrado, 1997. 32-47p.
- MORI, F.A. **Caracterização Parcial dos Taninos da Casca e dos Adesivos de Três Espécies de Eucaliptos**. Universidade Federal de Viçosa, Tese de doutorado, 2000.
- MOSLEMI, A. A. **Particleboard**. Southern Illinois University Press, Carbondale. V.1, 1974.
- PIZZI, A. & SCHARFETTER, H. **The chemistry and development of tannin-based adhesives for exterior plywood**. Journal of Applied Polymer Science, 22:1745-1761, 1978.
- PIZZI, A., MITTAL, K.L. **Handbook of adhesive technology**. New York: Marcell Dekker, 1994. 680p.
- PIZZI, A. **Advanced wood adhesives technology**. New York: Marcell Dekker, 1994. 289p.
- PIZZI, A. **Wood adhesives: Chemistry and technology**. New York: Marcell Dekker, 1983. 364p.
- PORTER, L.J. **Flavans and proanthocyanidins**. IN: HARBORNE, J.B. Ed. The flavonoids: advances in research since 1980. Chapman and Hall, New York, 1988. 621 p.

- SAAYMAN, H. M., Wood adhesives from wattle bark extract, **Forest Products Journal**, Madison, vol.26, n.16, p.27-33, 1976.
- SANTANA, A. E., COPPENS, H. A., PASTORE JÚNIOR, F. **Adesivo de tanino-formaldeído para fabricação de compensados e aglomerados para uso exterior**. Brasília. Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal, 1979.19p (Série técnica, 2)
- SANTANA, M. A. E., PASTORE J. F; **Adesivo de tanino-formaldeído para aglomerados**. Brasília. Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal, 1981. (Série técnica, 2)
- SILVA, R. V. **Uso de taninos da casca de três espécies de eucalipto na produção de adesivos para madeira** – Viçosa: UFV, 2001. 46p.
- SIMÃO, J.B.P. **Efeito de diferentes inóculos na compostagem de cascas de eucalipto em sistema de medas**. Viçosa, 1992. 48p. Tese (M.S.) – Universidade Federal de Viçosa.
- SKEIST, I. Ed. **Handbook of adhesives**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990, 779p.
- SOWUNMI, S.; EBEWELE, RO.; CONNER, A.H.; RIVER, B.H. Fortified mangrove tannin-based adhesive. **Journal of Applied Polymer Science**, v.62:577-584, 1996.
- SOWUNMI, S.; EBEWELE, RO.; PETERS. O; CONNER, A.H.; differential scanning calorimetry of hydrolysed mangrove tannin. **Polymer International**, 49:574-578, 2000.
- YAZAKI, Y. & AUNG, T. Alkaline extraction of *Pinus radiata* bark and isolation of aliphatic carboxylic acids. **Holzforschung**, 42:357-360, 1988.
- YAZAKI, Y; ZHENG, G. Searle, S.D. Extractive yields and polyflavonoid contnt of acacia mearnsii barks in Australia. **AUSTRALIAN FORESTRY**, v.53, n.3, pg. 148-153, 1990.
- VICKERY, M.L. & VICKERY, B. 1981. **Secondary plant metabolism**. The McMillan Press Ltd, London.
- VITAL, B. R.; Métodos de determinação da densidade da Madeira. Boletim técnico, Sociedade de Investigações florestais. Viçosa, 1984, 21p.
- ZUCKER, W.U. Tannins: does structure determine function? a ecological perspective. **American Naturalist**, v.121, n.3, p.335-365, 1983.
- WATERMAN, P.G. & MOLE, S. analysis of phenoloc plant metabolites. **Blackwell Scientific Publications**, London. 1994 .

APÊNDICES

APÊNDICE A

Quadro 1A: Rendimento em taninos e em não-taninos após extração aquosa, a partir de casca de *E. grandis* extraídos a 70°C, com tempo de extração de 3 horas, relação licor/casca (20:1), após centrifugação

Tratamentos	Temp. °C	Rend. em Sólidos (%)	Rend. em Taninos (%)	Rend. em não-Taninos (%)	Índice de Stiasny (%)
Água pura	70	18,65	13,93	4,72	74,73
Água pura (resíduo)	70	1,28	0,056	1,22	4,43
Água +1,5% sulfito	70	22,49	15,37	7,12	68,38
Água +1,5% (resíduo)	70	1,13	0,042	1,08	3,74
Água + 3% sulfito	70	22,60	15,75	6,85	69,73
Água + 3% (resíduo)	70	1,45	0,066	1,38	4,63
Água + 4,5% sulfito	70	22,66	17,05	5,61	75,26
Água + 4,5% (resíduo)	70	1,90	0,080	1,82	4,25
Água + 4,5% (decant.)	70	23,24	17,12	6,12	73,70

Quadro 2A: Rendimento em taninos e em não-taninos após extração aquosa, a partir de casca de *E. grandis*, extraídos a 100°C, com tempo de extração de 3 horas, relação licor/casca (20:1), após centrifugação

Tratamentos	Temp. °C	Rend. em Sólidos (%)	Rend. em Taninos %	Rend. em não-Taninos (%)	Índice de Stiasny (%)
Água pura	100	20,01	14,81	5,2	74,02
Água pura (resíduo)	100	0,420	0,005	0,417	0,012
Água +1,5% sulfito	100	21,21	13,63	7,58	64,29
Água +1,5% (resíduo)	100	0,81	0,34	0,46	0,42
Água + 3% sulfito	100	24,43	16,28	8,15	66,66
Água + 3% (resíduo)	100	0,95	0,35	0,60	0,36
Água + 4,5% sulfito	100	26,03	18,22	7,81	70,03
Água + 4,5% (resíduo)	100	0,97	0,52	0,44	0,54

Quadro 3A: Rendimento em taninos e em não-taninos após extração aquosa, a partir de casca de *E. pellita*, extraídos a 70°C, com tempo de extração de 3 horas, relação licor/casca (30:1), após centrifugação

Tratamentos	Temp. °C	Rend. em Sólidos (%)	Rend. em Taninos %	Rend. em não Taninos (%)	Índice de Stiasny (%)
Água pura	70	6,43	4,82	1,61	74,82
Água pura (resíduo)	70	0,23	0,0075	0,22	3,25
Água +1,5% sulfito	70	7,81	5,84	1,97	74,78
Água +1,5% (resíduo)	70	0,23	0,0077	0,222	3,33
Água + 3% sulfito	70	6,06	4,63	1,43	76,38
Água + 3% (resíduo)	70	0,23	0,008	0,22	3,81
Água + 4,5% sulfito	70	10,32	8,01	2,31	77,65
Água + 4,5% (resíduo)	70	0,24	0,014	0,226	5,82

Quadro 4A: Rendimento em taninos e em não-taninos após extração aquosa, a partir de casca de *E. pellita*, extraídos a 100°C, com tempo de extração de 3 horas, relação licor/casca (30:1), após centrifugação

Tratamentos	Temp. °C	Rend. em Sólidos (%)	Rend. em Taninos %	Rend. em não Taninos (%)	Índice de Stiasny (%)
Água pura	100	8,25	6,43	1,82	78,07
Água pura (resíduo)	100	0,34	0,021	0,32	6,06
Água +1,5% sulfito	100	10,26	7,12	3,14	69,47
Água +1,5% (resíduo)	100	0,33	0,015	0,31	4,67
Água + 3% sulfito	100	11,75	8,31	3,44	70,74
Água + 3% (resíduo)	100	0,45	0,02	0,43	4,17
Água + 4,5% sulfito	100	15,52	11,45	4,07	73,80
Água + 4,5% (resíduo)	100	1,16	0,054	1,10	4,66
Água + 4,5% (decantado)	100	14,67	10,67	4,0	72,77