

**UFRRJ**  
**INSTITUTO DE FLORESTAS**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS**  
**AMBIENTAIS E FLORESTAIS**

**DISSERTAÇÃO**

**Colagem de chapas de madeira aglomerada com adesivos à base de  
taninos da casca de *Pinus oocarpa* Schiede ex Schldl.**

**Rodrigo Ribeiro de Almeida**

**2010**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE FLORESTAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS E FLORESTAIS**

**COLAGEM DE CHAPAS DE MADEIRA AGLOMERADA COM ADESIVOS À  
BASE DE TANINOS DA CASCA DE *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl.**

**Rodrigo Ribeiro de Almeida**

*Sob a orientação do Professor*  
**Dr. Roberto Carlos Costa Lelis**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Área de Concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais

Seropédica, RJ  
Agosto de 2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE FLORESTAS**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS E FLORESTAIS**

**RODRIGO RIBEIRO DE ALMEIDA**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Área de Concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 27/08/2010

---

Roberto Carlos Costa Lelis. Prof. Dr. UFRRJ

---

Carlos Eduardo Camargo de Albuquerque. Prof. Dr. UFPR

---

Alexandre Monteiro de Carvalho. Prof. Dr. UFRRJ

**A Deus.**

**Aos meus estimados pais Aristotelino de Almeida Carvalho e Otaviana Ribeiro de Almeida**

**Aos meus irmãos Ricardo Ribeiro de Almeida e Evandro Machado Leitão.**

**À minha filha Nathália Araújo Ribeiro de Almeida.**

**A minha noiva Elizângela Barreto de Souza.**

Dedico

## **AGRADECIMENTOS**

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro pela oportunidade.

Ao Prof. Dr. Roberto Carlos Costa Lelis, que como orientador, colaborou em todos os aspectos para a realização deste trabalho, demonstrando paciência, interesse e amizade na tarefa de orientação.

À Empresa DURATEX pela doação das cascas de pinus utilizadas no trabalho.

Ao Prof. Edvã Oliveira Brito, que concedeu o Laboratório de Painéis de Madeira.

Ao Prof. Heber dos Santos Abreu pela cessão do Laboratório de Química da Madeira.

Aos amigos José Carlos Ferreira Batista, Diego, Vanessa Kunz e Kallil Charles Castro pela valiosa colaboração que foi de fundamental importância para o processo de desenvolvimento deste trabalho, principalmente pela paciência nas minhas reclamações, sinceridade, companheirismo e amizade verdadeira.

Aos meus queridos irmãos Ricardo e Evandro, pelo carinho incondicional, companheirismo, amizade e colaboração.

Aos meus queridos pais, minha eterna gratidão pela vida, amor, carinho e apoio moral. Um obrigado seria muito pouco!

## **BIOGRAFIA**

RODRIGO RIBEIRO DE ALMEIDA, filho de Aristotelino de Almeida Carvalho e Otaviana Ribeiro de Almeida, nasceu na cidade de Aragarças – GO, aos dez dias de maio do ano de 1975.

Em março de 1996 ingressou no Curso de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa, onde graduou-se em maio de 2002 com o título de Engenheiro Florestal.

Iniciou em agosto de 2008 o Curso de Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

## RESUMO

ALMEIDA, Rodrigo Ribeiro. **Colagem de chapas de madeira aglomerada com adesivos à base de taninos da casca de *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl.** 2010. 50p. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010

Esse trabalho teve como objetivo principal avaliar a viabilidade da utilização dos taninos da casca de *Pinus oocarpa* como adesivo para a produção de painéis aglomerados. Para a casca de *Pinus oocarpa* foram testadas nove formas de extrações de taninos (T1: Extração com água à 100°C, T2: Extração com água + 1% Uréia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ), T3: Extração com água + 5% Uréia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ), T4: Extração com água + 8% Uréia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ), T5: Extração com água + 10% Uréia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ), T6: Extração com água + 1% Sulfito de Sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), T7: Extração com água + 5% Sulfito de Sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), T8: Extração com água + 8% Sulfito de Sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) e T9: Extração com água + 10% Sulfito de Sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). Após a avaliação das propriedades químicas dos extratos tânicos optou-se por empregar a extração com água destilada sob adição de 5% de sulfito de sódio para confecção do adesivo tanino-formaldeído. Adesivos Fenol-Formaldeído e Uréia-Formaldeído foram modificados com 10% de tanino de *Pinus oocarpa* e o efeito dessa adição sobre a qualidade do adesivo foi avaliado. Foram produzidas chapas de madeira aglomerada com adesivos de tanino de *Pinus oocarpa* (TF), de Uréia-Formaldeído (UF), Fenol-Formaldeído (FF), de UF modificado com tanino de pinus e FF modificado com tanino de pinus, utilizando dois tempos de prensagem. Os painéis foram avaliados em relação à sua estabilidade dimensional (Inchamento em espessura – IE e absorção de água – AA), resistência à flexão estática (MOR e MOE) e resistência à tração perpendicular (Ligação Interna). As chapas de madeira aglomerada apresentaram boas propriedades físicas, pois todas as chapas apresentaram valores de IE que atendem a norma CS 236-66. As chapas fabricadas com adesivos sintéticos e suas modificações com tanino não apresentaram boa resistência à flexão estática. Isto se deve à baixa densidade dos painéis fabricados ( $0,43 \text{ g/cm}^3$ ). Mesmo considerando-se a baixa densidade das chapas, os valores obtidos para LI das chapas fabricadas com adesivo UF e UF modificado com tanino foram bons, pois atenderam a norma CS 236-66. Os resultados mostraram que é possível fabricar chapas de madeira aglomerada com tanino de pinus. Entretanto, é necessário fabricar chapas com densidades acima de  $0,60 \text{ g/cm}^3$  para se obter maiores valores de propriedades mecânicas e atender aos requisitos dispostos nas normas nacionais e internacionais.

**Palavras-Chave:** Polifenóis, extração, adesão

## ABSTRACT

ALMEIDA, Rodrigo Ribeiro. **Bonding of particleboards with adhesives from the bark of *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl.** 2010. 50p. Dissertation (Master in Environmental and Forest Sciences). Instituto de Florestas. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.

This work aimed to evaluate the feasibility of using tannins from the bark of *Pinus oocarpa* as an adhesive to the panel production clusters. For the bark of *Pinus oocarpa* were tested eight types of extraction of tannins (T1: Extraction with water at 100 °C, T2: Extraction with water + 1% Urea (CO (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), T3: Extraction with water + 5% Urea (CO (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), T4: Extraction with water + 8% Urea (CO (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), T5: Extraction with water + 10% Urea (CO (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), T6: Extraction with water + 1% Sodium Sulfite (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), T7: Extraction with water + 5% Sodium Sulfite (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), T8: Extraction with water + 8% Sodium Sulfite (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) and T9: Extraction with water + 10% Sodium Sulfite (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>). After assessing the chemical properties of tannin extracts was decided to employ the extraction with distilled water under the addition of 5% sodium sulphite for production of tannin-formaldehyde adhesive. Adhesives Phenol-Formaldehyde and Urea-Formaldehyde were modified with 10% tannin of *Pinus oocarpa* and the effect of addition on the quality of the adhesive was evaluated. Particleboards were produced from plywood with tannin adhesives from *Pinus oocarpa* (TF), Urea-Formaldehyde (UF), Phenol-Formaldehyde (PF), UF modified with tannin and pine tannin FF modified with pine, using two stages of pressing. The panels were evaluated to its dimensional stability (thickness swelling - IE and water absorption - AA), static bending (MOR and MOE) and internal bond (IB). The particleboards showed good physical properties, because all the boards had values of IE that meet standard CS 236-66. Particleboards made of synthetic adhesives and their changes with tannin showed good resistance to bending. This is due to the low density of the panels produced (0.43 g/cm<sup>3</sup>). Even considering the low density of the boards, the values obtained for IB plates manufactured with adhesive UF and UF modified with tannin were good, because it met the standard CS 236-66. The results showed that it is possible to manufacture particleboards with pine tannin. However, it is necessary to produce boards with densities above 0.60 g/cm<sup>3</sup> to obtain higher values of mechanical properties and meet the requirements laid down in national and international standards.

**Key words:** polyphenol, extraction, adhesion



## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b>	Exemplos de algumas fontes de tanino e seus respectivos rendimentos em taninos.	6
<b>Tabela 2.</b>	Descrição de tratamentos para confecção das chapas de madeira aglomerada.	23
<b>Tabela 3.</b>	Valores médios e comparação de médias para teores de extrativos, teores de polifenóis (NS), % de taninos, de não taninos e reatividade nos diferentes tratamentos com a casca.	28
<b>Tabela 4.</b>	Valores médios para viscosidade (VISC), tempo de formação de gel (TFG) e pH. dos extratos tânicos da casca de <i>Pinus oocarpa</i> , dos adesivos UF e FF e de suas modificações com tanino de pinus.	30
<b>Tabela 5.</b>	Comparação dos valores médios da densidade aparente das chapas fabricadas.	32
<b>Tabela 6.</b>	Valores médios do inchamento em espessura (IE) das chapas, após 2 horas e 24 horas de imersão em água para os diferentes tratamentos.	33
<b>Tabela 7.</b>	Valores médios de absorção de água (AA) das chapas, após 2 horas e 24 horas de imersão em água para os diferentes tratamentos.	34
<b>Tabela 8.</b>	Comparação dos valores médios para o Módulo de Ruptura (MOR) e Módulo de Elasticidade (MOE) das chapas fabricadas com adesivos Uréia-Formaldeído (UF), Uréia-Formaldeído modificado com tanino de pinus (TUF) e à base de taninos de <i>Pinus oocarpa</i> (TF).	36
<b>Tabela 9.</b>	Valores médios de Ligação interna (LI) de chapas fabricadas com adesivo Uréia-Formaldeído (UF), Uréia-Formaldeído modificado com tanino de pinus (TUF) e adesivo puro à base de taninos de <i>Pinus oocarpa</i> (TF), para os diferentes tratamentos.	38
<b>Tabela 10.</b>	Valores médios do inchamento em espessura (IE) das chapas fabricadas com adesivo FF, FF modificado com tanino de pinus e TF, após 2 horas e 24 horas de imersão em água.	39

- Tabela 11.** Valores médios de absorção de água (AA) das chapas fabricadas com adesivo FF, FF modificado com tanino de pinus e Tanino puro (TF), após 2 horas e 24 horas de imersão em água. 40
- Tabela 12.** Comparação dos valores médios para o Módulo de Ruptura (MOR) e módulo de elasticidade (MOE) das chapas fabricadas com adesivo Fenol-Formaldeído (FF), Fenol-Formaldeído modificado com tanino de pinus (TFF) e adesivo à base de taninos de *Pinus oocarpa* (TF), ensaiadas à flexão estática. 41
- Tabela 13.** Valores médios de ligação interna (LI) das chapas fabricadas com adesivo Fenol-Formaldeído (FF), FF modificado com tanino de pinus (TFF) e adesivo Tanino-Formaldeído (TF). 42

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Estrutura do flavonóide de tanino	05
<b>Figura 2.</b>	Extração sob refluxo para os diferentes tratamentos	15
<b>Figura 3.</b>	Disposição dos corpos-de-prova nas chapas	24

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>4</b>
2.1 Extrativos polifenólicos.....	4
2.2 Taninos como fontes de adesivo (Adesivo Tanino-Formaldeído - TF).....	6
2.3 Chapas de Madeira Aglomerada.....	9
2.3.1 <i>Definição e Histórico</i> .....	9
2.4 Sobre algumas variáveis que afetam as propriedades de chapas aglomeradas.....	10
2.4.1 <i>Densidade e geometria das partículas</i> .....	11
2.4.2 <i>Espécies</i> .....	12
2.4.3 <i>Tempo de prensagem</i> .....	13
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>14</b>
3.1 Obtenção das cascas de <i>Pinus oocarpa</i> var. <i>oocarpa</i> .....	14
3.2 Extração dos Taninos .....	14
3.3 Determinação das propriedades dos extratos.....	15
3.3.1 <i>Determinação dos teores de extrativos</i> .....	16
3.3.2 <i>Caracterização química dos polifenóis (taninos)</i> .....	16
3.3.2.1 <i>Determinação dos polifenóis através da reação de Stiasny</i> .....	16
3.3.2.2 <i>Determinação da reatividade</i> .....	17
3.3.3 <i>Determinação dos teores de taninos e não-taninos</i> .....	17
3.3.4 <i>Determinação do valor pH</i> .....	17
3.4 Extração em Autoclave.....	17
3.5 Propriedades dos extratos tânicos da casca de <i>Pinus oocarpa</i> .....	18
3.5.1 <i>Determinação da viscosidade</i> .....	18
3.5.2 <i>Determinação do teor de sólidos</i> .....	19
3.5.3 <i>Determinação do tempo de formação de gel</i> .....	19
3.5.4 <i>Determinação do pH</i> .....	19
3.6 Determinação das propriedades dos adesivos Uréia-Formaldeído (UF), Fenol-Formaldeído (FF) e de suas modificações com extrato tânico da casca de <i>Pinus oocarpa</i> ...	20
3.7 Manufatura das chapas de madeira aglomerada .....	20
3.7.1 <i>Material</i> .....	20
3.7.2 <i>Determinação da massa específica aparente da madeira de <i>Pinus caribaea</i></i> .....	21
3.7.3 <i>Secagem das partículas</i> .....	21
3.7.4 <i>Aplicação de adesivos</i> .....	21
3.7.5 <i>Preparo do colchão de partículas</i> .....	22
3.7.6 <i>Prensagem, acondicionamento e confecção de corpos-de-prova</i> .....	22
3.7.7 <i>Delimitação Experimental</i> .....	22
3.7.8 <i>Avaliação das Propriedades Físicas e Mecânicas das chapas</i> .....	24
3.7.8.1 <i>Avaliação da densidade aparente dos painéis</i> .....	24
3.7.8.2 <i>Ensaio de Inchamento em Espessura (NBR 14810-3, 2002)</i> .....	25

3.7.8.3 Ensaio de Absorção de Água – AA (NBR 14810-3, 2002).....	25
3.7.8.4 Ensaio de Flexão Estática – MOR e MOE (NBR 14810-3, 2002).....	26
3.7.8.5 Ensaio de Tração Perpendicular (Ligação Interna) (NBR 14810-3, 2002).....	26
3.7.9 Análise Estatística .....	27
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>28</b>
4.1. Avaliação dos teores de extrativos, das propriedades químicas, dos teores de taninos e de não-taninos da madeira de Pinus oocarpa.....	28
4.2. Avaliação das Propriedades dos extratos tânico da casca de Pinus oocarpa, dos adesivos sintéticos e de suas modificações.....	30
4.3 Massa Específica aparente da madeira de pinus.....	32
4.4 Avaliação das propriedades físicas e mecânicas das chapas .....	32
4.4.1 Avaliação da Densidade Aparente dos Chapas Aglomeradas .....	32
4.4.2 Chapas fabricadas com adesivo Uréia-Formaldeído (UF), Tanino-Formaldeído (TF) e adesivo UF modificado com tanino de pinus (TUF) .....	33
4.4.2.1 Avaliação do Inchamento em Espessura (IE) e Absorção de Água (AA).....	33
4.4.2.2 Avaliação da flexão estática (MOR e MOE) e tração perpendicular ao plano das chapas (Ligação Interna – LI) das chapas fabricadas com adesivo Uréia-Formaldeído (UF), Tanino-Formaldeído(TF)e UF modificado com tanino de pinus(TUF).....	36
4.4.3 Chapas fabricadas com adesivo Fenol-Formaldeído (FF), Tanino-Formaldeído (TF) e adesivo FF modificado com tanino de pinus (TFF) .....	39
4.4.3.1 Avaliação do Inchamento em Espessura (IE) e Absorção de Água (AA).....	39
4.4.3.2 Avaliação da flexão estática (MOR e MOE) e tração perpendicular ao plano dos painéis (Ligação Interna – LI) das chapas fabricadas com adesivo Fenol-Formaldeído (FF), Tanino-Formaldeído e adesivo FF modificado com tanino de pinus. ....	40
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>43</b>
<b>6. RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>44</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>45</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Chapas de madeira aglomerada podem ser produzidas em uma grande variedade de tipos e qualidade, dependendo da matéria-prima utilizada e tipos de aplicação. Melhoramentos na fabricação de chapas de madeira aglomerada mostram que as chapas são ideais não só para a fabricação de móveis, mas também que podem ser empregadas em outras áreas, através de variações na escolha das principais matérias-primas (madeira e adesivo), condições de fabricação etc. Mediante o emprego de fungicidas e substâncias que protegem contra o fogo, aumenta-se ainda mais a área de emprego das chapas (ROFFAEL, 1982). As chapas podem ser empregadas nas mais variadas áreas, como indústria de construção, indústria de móveis, construção naval, construções para agricultura, construções industriais e em embalagens.

Na indústria de painéis de madeira são empregados em grande parte os adesivos sintéticos uréia-formaldeído (UF) e fenol-formaldeído (FF). Os adesivos à base de uréia-formaldeído (UF) são, ainda hoje, os mais utilizados na indústria madeireira, porém, apresentam resistência à umidade muito limitada (ROFFAEL, 1982). Segundo MOUBARIK et al. (2010), aproximadamente 6 bilhões de toneladas de adesivo uréia-formaldeído (UF) são produzidos por ano mundialmente.

Com o crescente emprego de painéis de madeira em áreas exteriores, tornou-se necessário utilizar novos adesivos, que suportassem condições climáticas extremas. Para esse fim, os adesivos à base de fenol-formaldeído apresentaram bons resultados. Apesar dos painéis produzidos com adesivos fenólicos serem resistentes à umidade, o alto custo do fenol após a crise do petróleo foi motivo para novas pesquisas, a fim de se encontrar matérias-primas alternativas para a produção de adesivos resistentes à umidade. Dentre os novos materiais surgiram os isocianatos e os adesivos de tanino (SAMLAIK, 1983; DEPPE & ERNST, 1971).

Nos países em desenvolvimento o custo da cola é muito alto em relação ao custo total das chapas, uma vez que quase todas as matérias-primas para fabricação de adesivos são oriundas de derivados do petróleo. Pesquisas que visam substituir em parte ou totalmente os atuais adesivos sintéticos são fundamentais para que se possa produzir a um custo menor.

Dentre os materiais pesquisados para substituição de adesivos sintéticos na fabricação de painéis de madeira, destaca-se o tanino, polifenol obtido de várias fontes renováveis, como por exemplo da casca de acácia negra (*Acacia mearnsii*), *Pinus radiata* e da madeira do cerne de quebracho (*Schinopsis* sp). O tanino é substância amplamente distribuída entre as plantas; na casca de algumas espécies a concentração pode atingir até 40%, permitindo assim a sua exploração comercial (PASTORE JUNIOR, 1977).

Os taninos são utilizados para curtir couro desde a antigüidade; contudo, sua utilização para fabricação de adesivos é recente. Porém, em alguns países, tais como Austrália e África do Sul, os taninos são utilizados como adesivos em escala comercial (PIZZI, 1983).

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

O tanino vem sendo utilizado industrialmente em vários países da Europa como Alemanha e Finlândia (ROFFAEL & DIX, 1989). Os adesivos de tanino-formaldeído são também amplamente utilizados na África do Sul e Austrália na fabricação de chapas de madeira aglomerada (PIZZI & STEPHANOU, 1994; AYL & WEISMANN, 1982).

No Brasil, trabalhos envolvendo taninos como adesivo para madeira foram iniciados na década de setenta e início de oitenta (COPPENS, 1979; COPPENS et al., 1980; SANTANA et al., 1979, 1981).

Dentre as espécies botânicas, o gênero *Pinus* possui grande potencial para exploração de taninos, uma vez que é muito difundido em reflorestamentos pelo Brasil. A casca de *Pinus* é um resíduo para a maioria das indústrias madeireiras, trazendo problemas de descarte de ordem ambiental e econômica. Várias toneladas de resíduo de casca são produzidas anualmente pelas indústrias que consomem madeira de reflorestamentos (BORGES et al., 1993).

Um possível uso alternativo para essas cascas seria a extração de taninos para produção de adesivos de madeira, sendo que o resíduo obtido depois da extração poderia ser

queimado para geração de energia.

Assim, o objetivo geral desse trabalho foi avaliar a possibilidade de utilização de taninos da casca de *Pinus oocarpa* var. *oocarpa* como adesivos para colagem de chapas de madeira aglomerada. Os objetivos específicos foram:

- Verificar, através de otimização das condições de extração com diferentes produtos químicos, a melhor forma de extração dos taninos da casca;
- Avaliar as propriedades técnicas de colagem dos taninos obtidos;
- Avaliar a viabilidade de misturas de adesivos uréia-formaldeído (UF) e fenol-formaldeído (FF) com taninos da casca nas proporções 90:10; 80:20 e 70:30;
- Fabricar e avaliar as propriedades de chapas de madeira aglomerada com adesivo à base de tanino de *Pinus oocarpa* (TF);
- Fabricar e avaliar as propriedades de chapas de madeira aglomerada com adesivos UF e UF modificado com extratos tânicos de *Pinus*;
- Fabricar e avaliar as propriedades de chapas de madeira aglomerada com adesivo FF e FF modificado com extratos tânicos de *Pinus*;
- Verificar a influência de diferentes tempos de prensagem na qualidade das chapas fabricadas.



## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Extrativos polifenólicos

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

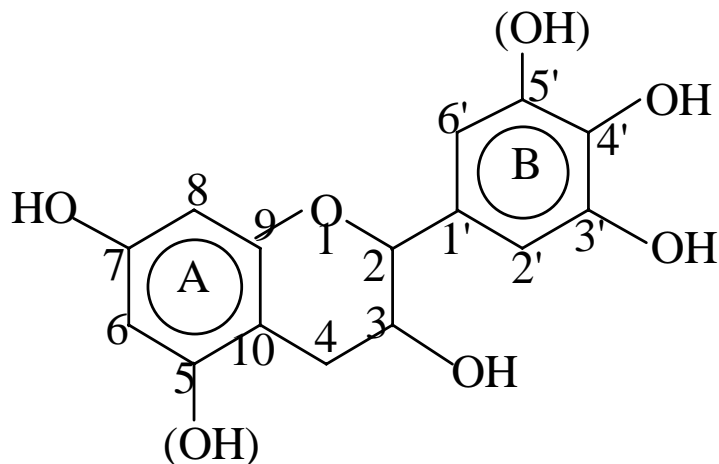
Os taninos são encontrados em quase todas as plantas superiores, em diferentes quantidades. Os taninos são obtidos geralmente da madeira e da casca de certas folhosas, já que as coníferas, com exceção de suas cascas, apresentam pequena quantidade de tanino. Na casca de *Picea abies* pode-se encontrar até 15% de tanino. Em algumas espécies provenientes de manguezais, o teor pode chegar a 35% e no caso de madeira de quebracho (*Schinopsis balance* Engl.), o teor de tanino varia de 30% a 35% (ROFFAEL & DIX, 1994). Esses valores podem tornar este produto economicamente viável para a exploração industrial considerando-se a gama de utilizações possíveis.

Segundo sua estrutura química, os taninos são classificados em dois grandes grupos: taninos hidrolisáveis derivados de esqueletos (C<sub>6</sub> e C<sub>1</sub>)<sub>n</sub> e taninos condensados, ou protocianidinas, derivados de esqueletos (C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)<sub>n</sub>. Os taninos hidrolisáveis apresentam na sua constituição monômeros de ácido gálico (tanino gálico) ou ácido elágico (tanino elágico), enquanto os taninos condensados são formados pela polimerização de unidades de catequina (PAIVA et al., 2002).

Os compostos polifenólicos de algumas cascas e madeiras possuem grande poder de ligação. Essas substâncias podem formar um adesivo através da condensação com formaldeído (GONÇALVES, 2000).

A Figura 1 mostra a estrutura flavonóide que constitui o principal monômero dos

taninos condensados (PIZZI & MITTAL, 1994).



**Figura 1.** Estrutura do flavonóide de tanino

O anel A da Figura 1 pode ser resorcinólico ou floroglucinólico. É resorcinólico quando apresenta uma hidroxila no C<sub>7</sub> e é floroglucinólico quando apresenta duas hidroxilas, uma no C<sub>5</sub> e outra no C<sub>7</sub> (KEINERT & WOLF, 1984). O anel B é do tipo catecol quando possui duas hidroxilas ligadas, respectivamente, aos carbonos 3' e 4', e o anel B é pirogalol quando possui hidroxilas ligadas aos carbonos 3', 4' e 5'. Em alguns taninos pode ocorrer o anel B fenólico, que possui apenas uma hidroxila ligada ao carbono 3'.

Os taninos condensados são utilizados como substitutos de resinas sintéticas devido a sua característica de precipitar-se com formaldeído, formando assim um polímero de estrutura rígida (GONÇALVES & LELIS, 2000). A reação do tanino com o formaldeído se apresenta como fundamento para o seu emprego como adesivo, já que assim surgem policondensados de alto peso molecular (ROFFAEL & DIX, 1994).

Os extrativos da casca de acácia negra e da madeira do quebracho são os mais importantes taninos condensados produzidos industrialmente. Os taninos condensados constituem mais de 90 % da produção mundial de taninos comerciais, ultrapassando a marca de 350000 t/ano (GUANGCHENG et al.,1991).

Na Tabela 1 são mostradas as principais fontes comerciais de taninos e seus respectivos rendimentos em taninos em percentagem.

**Tabela 1.** Exemplos de algumas fontes de tanino e seus respectivos rendimentos em taninos

Família	Espécie	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 mearnsii</i> (casca)	35 – 40
Anacardiaceae	<i>Schinopsis balansae</i> (cerne)	20 – 25
	<i>Schinopsis lorentzii</i> (cerne)	16 – 17
Rhizophoraceae	<i>Rhizophora candelaria</i> (casca)	25 – 30
	<i>Rhizophora mangle</i> (casca)	20 – 30
Pinaceae	<i>Picea abies</i> (casca)	5 – 20
	<i>Pinus sylvestris</i> (casca)	16
	<i>Larix decidua</i> (casca)	5 – 20

Fonte: HASLAM (1966)

O grau de condensação, que varia para as diferentes espécies (idade e local de crescimento das árvores), tem também grande influência na viscosidade da solução de extrativos e no entrelaçamento das unidades de tanino (DIX & MARUTZKY, 1982).

## 2.2 Taninos como fontes de adesivo (Adesivo Tanino-Formaldeído - TF)

Desde a década de oitenta o interesse no emprego de polifenóis naturais (taninos) como adesivos em chapas de madeira aglomerada e compensados vem crescendo efetivamente. Isso se dá em razão da grande rapidez com que os polifenóis se ligam ao formaldeído, possibilitando, assim, a sua utilização na indústria de painéis de madeira sob condições normais de colagem e prensagem (PRASETYA & ROFFAEL, 1991). A reação do tanino com o formaldeído se apresenta como fundamento para o seu emprego como adesivo já que, assim, surgem policondensados de alto peso molecular. Com as resinas à base de tanino-formaldeído (TF) podem ser fabricadas chapas de madeira aglomerada com boas propriedades tecnológicas (ROFFAEL & DIX, 1994) e pode-se conseguir uma colagem resistente à umidade. Dessa forma, é possível o emprego do painel fabricado com

tanino em áreas exteriores.

O tanino pode ser também utilizado em combinação com amido degradado por ácidos ou enzimas. O amido modificado promove a diminuição da viscosidade do adesivo e aumenta a sua vida útil. Sob determinadas condições de colagem, chapas de madeira aglomerada do tipo V100 (colagem resistente à alta umidade) e V20 (colagem não resistente à umidade), podem ser fabricadas usando uma combinação de tanino e amido (DIX et al., 1997).

De modo geral, os taninos hidrolisáveis não apresentam importância na fabricação de adesivos, ao contrário dos taninos condensados. Mais de 90% dos taninos obtidos industrialmente são taninos condensados. As unidades de flavonóides que compõem os taninos condensados são de diferentes estruturas e graus de condensação. Os taninos se apresentam em geral como polímeros e o grau de condensação médio varia de 4 a 12 unidades flavonóides. Entretanto, o grau de condensação depende do tipo e da origem do tanino e tem uma grande influência na viscosidade da solução de extrativos e no entrelaçamento das unidades de tanino (DIX & MARUTZKY, 1982).

Uma pressuposição importante para o emprego de extrativos vegetais como adesivo para painéis de madeira é seu teor de componentes fenólicos reativos. Na determinação do teor de polifenóis emprega-se a reação de Stiasny, isto é, a precipitação dos taninos do tipo flavanol através de condensação com formaldeído em meio ácido (ROFFAEL & DIX, 1994).

A utilização dos extratos como adesivo só é possível se houver uma reação dos mesmos com um produto ligante (formaldeído, por exemplo), já que eles próprios não apresentam nenhuma capacidade de ligação. O formaldeído prende-se aos átomos de carbono do anel A sob a formação de grupos metilol. Esses grupos metilol são capazes de reagir promovendo a ligação entre as moléculas de tanino através da formação de grupos metilênicos (DIX & MARUTZKY, 1987).

Para obtenção de composições adesivas, os taninos condensados podem ser misturados com paraformaldeído, formaldeído ou hexametilenotetramina. Até o momento da colagem, os taninos são estocados sob a forma de pó ou suspensões aquosas concentradas, permanecendo não reativos até que seja feita a mistura com o agente ligante ou endurecedor. Além da reatividade, o grau de condensação dos taninos apresenta uma

grande importância na fabricação de adesivos, já que influencia a viscosidade da solução com extratos e a ligação (entrelaçamento) das moléculas de tanino. O grau de condensação varia para as diferentes espécies sendo também influenciado pela idade e local de crescimento das árvores (ROFFAEL & DIX, 1994).

A qualidade da colagem com taninos é influenciada pelos componentes químicos não fenólicos presentes nos extrativos como açúcares, aminoácidos, pectinas, etc. (WEISSMANN, 1985; HILLIS, 1981). Esta qualidade também é influenciada pelos produtos químicos utilizados na extração (GONÇALVES, 2000).

Os componentes não fenólicos, principalmente as gomas, podem influenciar a viscosidade da resina de tanino-formaldeído e as propriedades ligantes do adesivo (HILLIS, 1981). De acordo com HEMINGWAY (1978), o processo de colagem piora com o aumento do teor de carboidratos no extrativo da casca.

A caracterização de adesivos de bases sintéticas ou naturais ocorre através da determinação da viscosidade e do tempo de formação de gel. Normalmente, a viscosidade de soluções de tanino é bem maior do que a viscosidade de resinas fenólicas de mesma concentração. O tempo de formação de gel é uma medida importante para se conhecer a vida útil da mistura de adesivos (LELIS, 1995).

Adesivos à base de taninos não modificados quase não são empregados. As moléculas de tanino reagem tão rapidamente com o formaldeído que elas não se movimentam depois de uma baixa condensação e com isso não são capazes de formar pontes de hidrogênio. Através da modificação química, os taninos são influenciados em sua reatividade e com isso há uma melhora nas propriedades dos painéis colados com resina de tanino-formaldeído (SCHÄFFER, 1992).

Abaixo, estão relacionadas algumas vantagens da utilização de resinas à base de tanino-formaldeído:

- Algumas resinas à base de Tanino-Formaldeído, como por exemplo, tanino-quebracho-formaldeído, podem endurecer mais rápido do que a resina alcalina fenol-formaldeído. Dessa forma, a capacidade de produção na fabricação de painéis é aumentada;
- As resinas Tanino-Formaldeído endurecem em meio levemente alcalino. Assim, os materiais de madeira colados com a resina não contêm quase nenhum álcali;
- Na fabricação de chapas de madeira aglomerada, as partículas não precisam estar

totalmente secas. Elas podem apresentar um teor de umidade entre 7 a 8% e isso significa economia de energia na secagem;

- Os taninos são produtos naturais existentes em grande quantidade.

## ***2.3 Chapas de Madeira Aglomerada***

### ***2.3.1 Definição e Histórico***

Chapa de madeira aglomerada, chapa de partícula ou simplesmente aglomerado é um painel fabricado de material lignocelulósico (geralmente madeira) na forma de pedaços pequenos ou partículas, combinados com resina sintética ou outro adesivo adequado, aglutinados e colados juntos sob pressão e temperatura em uma prensa quente (MALONEY, 1993; MOSLEMI, 1974; TSOUMIS, 1991).

Os aglomerados possuem uma série de vantagens em relação à madeira serrada, como mencionadas por MALONEY (1993): (i) minimização dos efeitos da anisotropia; (ii) maior uniformidade de propriedades físico-mecânicas em diferentes pontos do painel; (iii) eliminação de defeitos naturais como nós, inclinação da grã e tensões de crescimento; (iv) possibilidade de controle das propriedades físico-mecânicas do painel através das variáveis do processo produtivo como tipo e quantidade de resina, geometria de partículas, grau de densificação, entre outras; (v) menor exigência em termos de qualidade da madeira, possibilitando uso de resíduos provenientes de outras fontes de processamento; (vi) maior produção devido à tecnologia empregada e menor custo de produção.

Segundo MALONEY (1993), Ernst Hubbard publicou o primeiro trabalho sobre chapas de partículas em 1887, sob o título “*Die Verwertung der Holzabfalle*” (Utilização de resíduos de madeira), propondo a utilização de serragem e albumina de sangue sob a aplicação de calor e pressão. Em 1889, Krammer obteve uma patente alemã para um método de colagem de maravalhas planas sobre um pano de linho que eram colocados em camadas cruzadas como um compensado. Na Alemanha, em 1918, Bekman sugeriu a fabricação de uma chapa com cavacos ou pó de madeira no centro e lâminas nas superfícies. Em 1926, Freudenberg relatou sobre a utilização de maravalhas planas com os adesivos disponíveis naquela época.

Nos Estados Unidos, em 1933, Nevin recomendou a mistura de serragem grossa e maravalhas com um adesivo para posterior formação e prensagem sob a aplicação de calor. Na França, no ano de 1935, Samsonow recomendou o uso de tiras compridas feitas de lâminas para a fabricação de chapas que eram dispostas de forma cruzada, da mesma maneira que em compensados. Este foi o precursor do desenvolvimento da chapa de “flake” orientada (MALONEY, 1993).

Em 1936, Loetscher em uma patente americana forneceu dados interessantes sobre como produzir chapas de partículas em um sistema automatizado. De grande interesse foi a indústria Farley & Loetscher Manufacturing Co. que iniciou a produção de uma planta piloto em Dubuque, Iowa, baseada nesta pesquisa. Nesta planta, as partículas eram quebradas em um moinho e recebiam cola fenólica líquida em um misturador de concreto adaptado. Esta planta piloto funcionou até 1942, quando parou por encontrar dificuldades com a matéria-prima. Talvez esta seja a primeira indústria de chapas de partículas (MALONEY, 1993).

Em 1938 e 1940, a empresa Torfitwerke G.A. Haseke obteve patentes sobre métodos de produção de chapas de partículas. Esta empresa construiu em 1941 uma indústria de chapas de partículas comercial em Bremen na Alemanha, e esta tem sido vista como a primeira planta operacional. Nos anos de 1941-1943 duas indústrias de compensados na Alemanha começaram a produzir chapas semelhantes com sobras de suas operações com compensados, usando resina uréica (MALONEY, 1993).

Por volta de 1960, iniciou-se uma expansão massiva da indústria de chapas de partículas nos Estados Unidos. Foram desenvolvidas técnicas para produzir chapas com superfícies lisas e as colas foram refinadas para atingir tempo de cura rápido na prensa. A entrada nos mercados de miolo para móveis e revestimento de pisos abriu um vasto mercado que foi explorado com sucesso.

#### ***2.4 Sobre algumas variáveis que afetam as propriedades de chapas aglomeradas***

O processo de fabricação de chapas de madeira aglomerada é influenciado por uma série de variáveis que afetam diretamente as suas propriedades. Dentre as inúmeras variáveis do processo produtivo, a densidade do painel e o tipo de resina utilizada na sua

produção são de grande importância para adequação das propriedades do aglomerado para determinadas aplicações (MATOS, 1988).

As variações de espécies ou tipos de madeiras produzem diferentes efeitos nas chapas de partículas. Variáveis como densidade, compressibilidade, dureza, pH, tipo de madeira e extrativos, dentre outras, são importantes, pois variam para os diferentes tipos de madeira, afetando as propriedades das chapas. A seguir, são apresentadas algumas das variáveis que afetam as propriedades das chapas aglomeradas.

#### ***2.4.1 Densidade e geometria das partículas***

VITAL et. al. (1974) descrevem que densidade dos painéis é a medida de compactação individual das partículas no painel, e portanto, depende principalmente da densidade da madeira e da pressão usada durante a prensagem.

Os painéis aglomerados são normalmente produzidos com densidade na faixa de 0,60 a 0,70 g/cm<sup>3</sup>. De acordo com KELLY (1977), um grau de compactação mínimo das partículas de madeira é necessário para a consolidação do painel aglomerado durante o ciclo de prensagem. A razão de compactação é a relação entre a densidade do painel e a densidade da madeira utilizada, sendo considerada como faixa aceitável os valores entre 1,3 a 1,6, para que ocorra um contato adequado entre as partículas de madeira e formação da ligação adesiva entre elas (MOSLEMI, 1974; MALONEY, 1993).

A influência da densidade do painel sobre as propriedades físicas e mecânicas é altamente significativa. Segundo KELLY (1977), os painéis de maior densidade apresentam maior resistência mecânica, entretanto, a sua estabilidade dimensional é prejudicada em função do maior inchamento em espessura.

KELLY (1977) afirma que, para painéis de mesma densidade, produzidos com madeira de baixa densidade, as propriedades mecânicas serão superiores; entretanto, a sua estabilidade dimensional será inferior em comparação aos painéis produzidos com madeira de maior densidade. Segundo o autor, nos painéis com maior razão de compactação, há maior quantidade de partículas de madeira e, conseqüentemente, maior densificação do painel, resultando em maior inchamento higroscópico da madeira e liberação das tensões de compressão geradas durante o processo de prensagem.



No estudo realizado por ALBUQUERQUE (2002) com painéis aglomerados com densidades de 0,5; 0,7 e 0,9 g/cm<sup>3</sup>, foram constatados aumento nos valores de ligação interna, flexão estática e inchamento em espessura, para painéis com maiores densidades. Por outro lado, os valores de absorção de água diminuiram com o aumento na densidade dos painéis. No processo industrial para produção de painéis aglomerados, são utilizadas partículas com maiores dimensões na camada interna e partículas menores ou finos nas camadas externas. A utilização de finos na superfície do aglomerado tem a finalidade de conferir ao painel melhor acabamento superficial, visando principalmente melhorar as condições de aplicação de materiais de revestimentos.

A geometria de partículas é um parâmetro importante no processo de produção de painéis aglomerados. O comprimento, largura e espessura das partículas são controlados no processo produtivo, visando a homogeneidade das dimensões que irão influenciar na área superficial específica e, conseqüentemente, no consumo de resina e propriedades dos painéis (KELLY, 1977). De acordo com MALONEY (1993) e MOSLEMI (1974), partículas com dimensões menores requerem maior consumo de resina, tendo em vista a maior área superficial específica para o encolamento adequado das partículas.

Com a aplicação de mesma quantidade de resina, o painel produzido com partículas maiores, apresentará maior ligação interna, tendo em vista sua menor área superficial específica e, conseqüentemente, maior disponibilidade de resina por unidade de área (MALONEY, 1993). Estudos realizados por ZHANG (1998) demonstraram que há um aumento significativo nas propriedades de módulo de elasticidade e de ruptura em flexão estática, em painéis produzidos com partículas de 0,1 cm nas camadas externas e de 0,5 cm na camada interna. Portanto, é importante ressaltar que os elementos dimensionais das partículas sejam definidos de acordo com o tipo de painel e da qualidade desejada.

#### ***2.4.2 Espécies***

De todas as variáveis presentes no processo de produção de painéis, a espécie a ser utilizada é uma das mais importantes. Esta variável interage com todas as outras no processo de produção, determinando o quanto o painel pode ser reduzido em massa específica (MENDES et al., 2002). A espécie é refletida no tipo de matéria-prima

disponível, controlando também o tipo de partícula que pode ser produzida economicamente. Entretanto, algumas espécies já requerem um controle da umidade mais preciso nas partículas, em decorrência de estouro, ou separação de camadas durante a prensagem final do painel. Na produção de painéis de partículas em camadas, algumas espécies fornecem partículas mais adequadas para se obter uma superfície final bem lisa (MALONEY, 1977).

As espécies florestais utilizadas também exercem influência sobre o tempo de prensagem. Suas características anatômicas particulares estão presentes nas partículas que são submetidas à condição de compressão, o que influi na resistência oferecida à compactação sob condições de pressão e temperatura (MATOS, 1988).

Muitos trabalhos relatam sobre a utilização de madeira de diferentes espécies na fabricação de chapas de madeira aglomerada. DEL MENEZZI et al. (1996) trabalharam com chapas com misturas de *Pinus oocarpa* e *Eucalyptus urophylla* e concluíram que as chapas em misturas de até 50% de pinus e eucalipto alcançaram valores de MOR e MOE e resistência ao arrancamento de parafuso dentro das normas para chapas de partículas.

#### **2.4.3 Tempo de prensagem**

MATOS (1988) relata que elevados teores de umidade requerem tempos mais longos de prensagem até que uma quantidade suficiente de vapor seja liberada e permita a adesão entre partículas de camadas interiores. O mesmo autor comparando os valores médios de variação em espessura para painéis com 5% de umidade nas partículas, prensados em tempo de 8 e 15 minutos, constatou que o inchamento em espessura foi maior para painéis prensados em tempos mais reduzidos (8 min.). O autor concluiu que a eficiência na cura da resina nas camadas mais interiores das chapas é alcançada em períodos mais longos de prensagem, quando a temperatura nestas regiões é suficiente para maior consolidação do painel.

A redução do tempo de consolidação dos painéis é mais desejável, pois implica em uma maior produção por unidade de tempo, reduzindo assim o consumo de energia. O principal efeito do decréscimo no tempo de prensagem é a redução nas propriedades de resistência (MATOS, 1988).

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 *Obtenção das cascas de Pinus oocarpa var. oocarpa*

As cascas foram coletadas em povoamentos de *Pinus oocarpa*, na Fazenda Monte Alegre, localizada em Agudos, São Paulo. Foram escolhidas aleatoriamente dez árvores, em dois talhões, com diâmetro à altura do peito (DAP) variando de 15 à 40 centímetros. Em seguida, as árvores foram marcadas e suas cascas removidas com auxílio de um facão, tendo como padrão a retirada das cascas do DAP até a base das árvores em pé.

O material foi encaminhado ao Laboratório de Processamento da Madeira, Departamento de Produtos Florestais, Instituto de Florestas, onde foi fragmentado em moinho de martelo, peneirado e armazenado em sacos. Esse material foi utilizado nas extrações para obtenção dos taninos.

#### 3.2 *Extração dos Taninos*

A casca sofreu tratamentos com produtos químicos em diferentes concentrações, com o objetivo de aumentar o rendimento da extração e também o teor de polifenóis. O material foi extraído em balão sob refluxo por 2 horas utilizando-se uma relação licor/casca igual a 15:1 (Figura 2). Após a extração, o material foi filtrado a vácuo utilizando-se cadinho de vidro sinterizado. Para cada tratamento, foram realizadas cinco repetições.

Os tratamentos estão esquematizados a seguir:

T1: Extração com água

T2: Extração com água + 1% Uréia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ )

T3: Extração com água + 5% Uréia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ )

T4: Extração com água + 8% Uréia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ )

T5: Extração com água + 10% Uréia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ )

T6: Extração com água + 1% Sulfito de Sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )

T7: Extração com água + 5% Sulfito de Sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )

T8: Extração com água + 8% Sulfito de Sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )

T9: Extração com água + 10% Sulfito de Sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )

Obs.: A porcentagem de produto químico foi calculada em relação ao peso seco de cascas.



**Figura 2.** Extração sob refluxo para os diferentes tratamentos

### ***3.3 Determinação das propriedades dos extratos***

Para cada tratamento foram determinados os teores de extrativos e suas propriedades, a saber: teor de polifenóis condensados pelo método de Stiasny (LELIS, 1995) reatividade pelo método UV (ROFFAEL, 1976), teor de taninos, teor de não-taninos e valor pH.

Os resultados foram analisados por meio de análise de variância. Havendo diferença significativa, foi utilizado o teste de Scott-Knott, a 5% de probabilidade, para comparação entre médias. O melhor tratamento foi escolhido para obtenção de grandes quantidades de extratos tânicos a serem empregados na confecção de chapas aglomeradas.

### ***3.3.1 Determinação dos teores de extrativos***

Do filtrado de cada tratamento, separou-se uma alíquota de 5 ml para a determinação da massa de extrativos totais da casca. Essa alíquota foi colocada em uma placa de petri, de massa previamente conhecida, que foi levada para estufa à  $103^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$ , até obtenção de peso constante.

Da diferença entre a massa da placa de petri seca antes e depois de ser levada à estufa com a alíquota, obteve-se a quantidade de extrativos em gramas em 5 ml de solução e considerando-se a quantidade de partículas (base seca) e o volume inicial empregados na extração, calculou-se o teor de extrativos em porcentagem.

### ***3.3.2 Caracterização química dos polifenóis (taninos)***

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

#### ***3.3.2.1 Determinação dos polifenóis através da reação de Stiasny***

Após cada extração, foi separada uma alíquota do filtrado (50 ml) que foi colocada em um balão redondo de 250 ml. Na alíquota, foram adicionados 5 ml de ácido clorídrico e 10 ml de formaldeído. Esse material foi então colocado em refluxo por 30 minutos, sendo a seguir filtrado e lavado com água destilada quente em cadinho filtrante de peso previamente conhecido. O resíduo (tanino) foi colocado em estufa a  $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$  até estabilização da massa. O percentual de tanino condensado contido nos extratos (Número de Stiasny - NS) foi determinado pela razão entre a massa de tanino e a massa dos extrativos totais extrapolada para 50 ml e o resultado convertido em porcentagem:

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

Equação 1

### **3.3.2.2 Determinação da reatividade**

O método UV baseia-se na reação de Stiasny, utilizando-se uma alíquota do filtrado antes e após reação com ácido clorídrico e formaldeído (ROFFAEL, 1976). Para cada amostra, após as diluições necessárias, foi feita a leitura da absorbância em espectrofotômetro, antes e após a reação, para verificar a reatividade. As leituras foram feitas no comprimento de onda de 280 nm. Com os resultados de absorbância antes e após a reação, calculou-se a reatividade dos taninos, conforme a Equação 2.

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

Sendo:

UV = Ultravioleta

Abs. = Absorbância

Dil. = Diluição

### **3.3.3 Determinação dos teores de taninos e não-taninos**

Para a obtenção do teor de tanino na casca multiplicou-se o número de Stiasny pelo teor de extrativos total determinado e converteu-se o resultado em percentagem. A diferença entre teor de extrativo e tanino forneceu o teor de não-taninos.

### **3.3.4 Determinação do valor pH**

O pH das soluções foi determinado através de pH-metro digital, da marca QUIMIS aparelhos científicos LTDA, à temperatura ambiente, sendo o valor registrado após quatro minutos de contato do eletrodo com a solução.

### **3.4 Extração em Autoclave**

O tratamento que apresentou o melhor rendimento em taninos e menor em não taninos foi utilizado para extração de grandes quantidades em autoclave.

A casca foi extraída em autoclave com capacidade volumétrica de 15 litros e tampa dotada de manômetro e termômetro, no Laboratório de Tecnologia da Madeira, por um período de 2 horas, em uma relação licor: casca igual a 15:1.

Após cada extração, o material foi filtrado de cadinho de vidro sinterizado, colocado em bandejas de vidro e em estufa a  $103^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$  por 8 horas, para uma secagem prévia do extrato. Posteriormente, o material foi removido para uma estufa a  $60^{\circ}\text{C}$  até a secagem completa, quando o material foi moído, obtendo-se o extrato na forma de pó.

### ***3.5 Propriedades dos extratos tânicos da casca de *Pinus oocarpa****

Na determinação das propriedades dos extratos, foi confeccionada uma solução de extrato tânico à 45%. As propriedades viscosidade, teor de sólidos, tempo de formação de gel e pH foram avaliadas. Para cada análise, foram realizadas cinco repetições, procedendo-se posteriormente a análise de variância e aplicação do teste de Scott-Knott, quando necessário.

#### ***3.5.1 Determinação da viscosidade***

Após o preparo e homogeneização da solução de tanino a 45%, a viscosidade foi determinada utilizando-se copo Ford (ASTM D-1200, 1994). Aproximadamente 150 ml de solução de tanino foram colocadas no mesmo e o tempo necessário para o escoamento da solução pelo copo foi registrado. O valor da viscosidade foi obtido de acordo com a seguinte fórmula:

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

onde:

V= viscosidade expressa em cp;

t = tempo de escoamento (em segundos)

d= densidade da solução tânica em  $\text{g/cm}^3$ .

### ***3.5.2 Determinação do teor de sólidos***

O teor de sólidos foi determinado de acordo com BRITO (1995). Cinco gramas de solução a 45% foram colocadas em cadinhos de peso conhecidos que foram levados posteriormente à estufa por 24 horas, sendo seco à temperatura de  $103 \pm 3$  °C. O teor de sólidos foi calculado através da equação:

$$TS = \frac{Ps}{Pu} \times 100$$

Equação 4

onde:

TS = Teor de sólidos (%);

Pu = Peso inicial (g);

Ps = Peso seco (g).

### ***3.5.3 Determinação do tempo de formação de gel***

Em um tubo de ensaio foram colocados 10 g de uma solução de extrato a 45%. Em seguida, adicionou-se formaldeído (catalisador) na razão de 20% sobre o teor de sólidos da solução de extrato, sendo o tubo homogeneizado com bastão de vidro em banho-maria à temperatura de 90°C até o ponto de endurecimento (formação de gel). O tempo necessário para que a mistura atingisse a fase gel expressou o tempo de formação de gel.

### ***3.5.4 Determinação do pH***

O pH da solução do extrato tânico a 45% foi determinado através do pH-metro digital, da marca QUIMIS Aparelhos Científicos LTDA, à temperatura ambiente. O valor do pH foi registrado após um tempo aproximado de 4 minutos de contato do eletrodo com a solução.



### ***3.6 Determinação das propriedades dos adesivos Uréia-Formaldeído (UF), Fenol-Formaldeído (FF) e de suas modificações com extrato tânico da casca de *Pinus oocarpa****

As propriedades dos adesivos sintéticos MDP 9020 (UF) e HL 7090 (FF) e dos adesivos modificados com tanino da casca de *Pinus oocarpa* foram avaliadas.

As modificações dos adesivos sintéticos foram feitas pela substituição de parte dos adesivos UF e FF por uma solução de extrato tânico à 45% na razão 90:10 e 80:20.

Para cada adesivo, foram determinadas as seguintes propriedades: viscosidade, teor de sólidos, tempo de formação de gel e pH. As determinações foram feitas utilizando-se 5 repetições, seguindo-se as metodologias descritas nos itens 3.5.1, 3.5.2 e 3.5.4.

O tempo de formação de gel foi determinado seguindo a metodologia apresentada no item 3.5.3, com as seguintes alterações: para o adesivo UF e de suas modificações foi utilizado como catalisador uma solução de sulfato de amônia a 24% na razão de 2% sobre a massa total de sólidos. No caso dos adesivos FF e de suas modificações, foi utilizado como catalisador uma solução de carbonato de potássio a 60% na razão de 6% sobre a massa total de sólidos.

### ***3.7 Manufatura das chapas de madeira aglomerada***

As chapas foram produzidas utilizando-se adesivo à base de tanino de *Pinus oocarpa* (TF), de Uréia-Formaldeído (UF), Fenol-Formaldeído (FF), de UF modificado com tanino de pinus (TUF) e FF modificado com tanino de pinus (TFF).

#### ***3.7.1 Material***

As chapas foram fabricadas utilizando-se madeira de *Pinus caribaea* var. *caribaea*, proveniente de plantios localizados na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Três árvores foram coletadas, sendo retirados discos com 2,5 cm de espessura a partir da base da árvore, a 25, 50, 75 e 100% da altura comercial para a determinação da massa específica aparente. Os troncos foram cortados em discos, sendo os mesmos picados manualmente, obtendo-se os cavacos. Os cavacos foram moídos em moinho de martelo, obtendo-se assim as partículas.

### **3.7.2 Determinação da massa específica aparente da madeira de *Pinus caribaea***

Os discos de madeira de *Pinus caribaea* var. *caribaea* foram fracionados na direção radial obtendo-se cunhas, que foram colocadas em câmara climática à temperatura de  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  e umidade relativa de  $65 \pm 5\%$ , até atingirem umidade de equilíbrio em torno de 12%. A seguir, procedeu-se a determinação da massa em balança analítica e o do volume através do método da variação do peso do líquido em balança analítica (VITAL, 1984). A massa específica aparente de cada fração foi calculada seguindo-se a expressão abaixo:

$$MA = \frac{M}{V} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

sendo

MA = Massa específica aparente ( $\text{g/cm}^3$ )

M = Massa após climatização (g)

V = Volume após climatização ( $\text{cm}^3$ ).

### **3.7.3 Secagem das partículas**

As partículas foram secas ao ar livre até atingirem o teor de umidade próximo a 10%. O controle da secagem é importante, pois se ocorrer uma grande variação de umidade de partículas, poderá acontecer estouros, ou seja, a delaminação dos painéis durante a prensagem.

### **3.7.4 Aplicação de adesivos**

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

### ***3.7.5 Preparo do colchão de partículas***

Na formação do colchão foi empregado um orientador ou formador de partículas de madeira com dimensões de 40x40x20 cm.

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

### ***3.7.6 Prensagem, acondicionamento e confecção de corpos-de-prova***

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

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

### ***3.7.7 Delineamento Experimental***

O delineamento experimental foi realizado inteiramente ao acaso. As chapas foram confeccionadas utilizando-se adesivo à base de tanino de *Pinus oocarpa* (TF), de Fenol-Formaldeído (FF), de Fenol-Formaldeído modificado com tanino de *Pinus oocarpa* (90:10), de Uréia-Formaldeído e de Uréia-Formaldeído modificado com tanino de *Pinus oocarpa* (90:10).

Dois tempos de prensagem (6 e 9 minutos para os adesivos FF e suas modificações com taninos e 9 e 12 minutos para os adesivos UF e suas modificações com taninos) foram avaliados para cada formulação de adesivos, compondo-se os tratamentos que podem ser melhor visualizados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Descrição dos tratamentos para confecção das chapas de madeira aglomerada

TRATAMENTO	ADESIVO	T.P (min)	N.C
T1	Uréia-Formaldeído (UF)	9	04
T2	Uréia-Formaldeído (UF)	12	04
T 3	Fenol-Formaldeído (FF)	6	04
T 4	Fenol-Formaldeído (FF)	9	04
T 5	UF + Pinus a 45% (90:10)	9	04
T 6	UF + Pinus a 45% (90:10)	12	04
T 7	FF + Pinus a 45% (90:10)	6	04
T 8	FF + Pinus a 45% (90:10)	9	04
T 9	Tanino-Formaldeído (TF) de <i>Pinus oocarpa</i> a 45 %	9	04

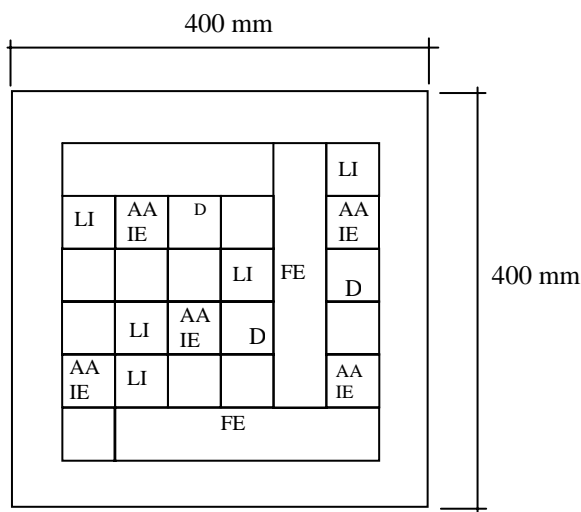
TP = Tempo de prensagem em minutos; NC = Número de chapas.

Os parâmetros do processo de produção das chapas foram:

- Dimensão das chapas: 40 x 40 x 1,27 cm
- Densidade da chapa: 0,60 g/cm<sup>3</sup>
- Pressão: 30 kg/cm<sup>2</sup>
- Tempo de fechamento: 45 s
- Umidade das partículas: 9,5 %
- Conteúdo de resina (% base peso seco): 10%
- Tempo de prensagem: 6 min e 9 min para FF e 9 e 12 min para UF
- Temperatura de prensagem: 170 °C para UF e suas modificações e 190 °C para FF e suas modificações e para Tanino puro
- Endurecedor: Para TF: 20% solução de formaldeído a 37%; Para UF e suas modificações com taninos de pinus: 2 % de solução de sulfato de amônio a 24 % (base teor de sólidos).

### 3.7.8 Avaliação das Propriedades Físicas e Mecânicas das chapas

Os ensaios físicos e mecânicos realizados nos painéis fabricados foram os de Densidade Aparente, Inchamento em Espessura (IE) e Absorção de Água (AA) após a imersão em água por 2 horas e 24 horas, Resistência à flexão estática (Módulo de Ruptura – MOR e Módulo de Elasticidade – MOE) e Resistência à tração perpendicular ao plano dos painéis (Ligação Interna – LI). A Figura 3 ilustra a disposição de retirada de corpos-de-prova das chapas para os diferentes ensaios.



**Figura 3.** Disposição dos corpos-de-prova nas chapas

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

#### 3.7.8.1 Avaliação da densidade aparente dos painéis

Após a umidade de equilíbrio adquirida em sala de climatização, foi determinado o volume e a massa dos corpos-de-prova. O cálculo da densidade aparente foi feito com base na relação da massa pelo volume.

### 3.7.8.2 Ensaio de Inchamento em Espessura (NBR 14810-3, 2002)

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

$$IE = \frac{EF - EI}{EI} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Sendo

IE = Inchamento em Espessura (%)

EF = Espessura final (cm)

EI = Espessura Inicial (cm)

### 3.7.8.3 Ensaio de Absorção de Água – AA (NBR 14810-3, 2002)

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

$$AA = \frac{Mf - Mi}{Mi} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Sendo:

AA = Absorção de Água (%)

Mf = Massa final (g)

Mi = Massa inicial (g)

#### 3.7.8.4 Ensaios de Flexão Estática – MOR e MOE (NBR 14810-3, 2002)

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

$$MOR = \frac{3 F_{max} L}{2 l e^2} \quad \text{Equação 8}$$

Sendo:

MOR = Módulo de ruptura (kgf/cm<sup>2</sup>);

F<sub>máx</sub> = Carga máxima (kgf);

L = Comprimento do vão (cm);

l = Largura real da amostra (cm);

e = Espessura real da amostra (cm).

$$MOE = \frac{F_{LP} L L^3}{2 l e^3 dlp} \quad \text{Equação 9}$$

Sendo:

MOE = Módulo de elasticidade (kgf/cm<sup>2</sup>);

F<sub>LP</sub> = Carga do limite de proporcionalidade (kgf/cm<sup>2</sup>);

L = Comprimento do vão (cm);

l = Largura real da amostra (cm);

e = Espessura real da amostra (cm);

dlp = deformação no limite de proporcionalidade (cm).

#### 3.7.8.5 Ensaios de Tração Perpendicular (Ligação Interna) (NBR 14810-3, 2002)

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

$$LI = \frac{F_{max}}{A} \quad \text{Equação 10}$$

Sendo:

LI = Ligação interna (kgf/cm<sup>2</sup>);

F<sub>máx</sub> = Carga máxima (kgf);

A = Área real da amostra (cm<sup>2</sup>).

### ***3.7.9 Análise Estatística***

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



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Avaliação dos teores de extrativos, das propriedades químicas, dos teores de taninos e de não-taninos da madeira de *Pinus oocarpa*.

Na Tabela 3 são mostrados os valores médios das propriedades químicas, dos teores de taninos e de não-taninos da casca de *Pinus oocarpa*.

**Tabela 3.** Valores médios e comparação das médias para os teores de extrativos, teores de polifenóis (NS), teores de taninos; teores de não taninos, pH e reatividade nos diferentes tratamentos com a casca.

Tratamento	% Extrativos	NS %	% Tanino	% Não tanino	pH	Reatividade(UV)
T1	21,0 e	87,1 b	18,2 f	2,8 d	3,33 f	92,4 b
T2	29,4 d	71,8 c	21,1 e	8,3 c	4,27 e	98,3 a
T3	33,6 c	78,3 c	26,2 d	7,4 c	6,21 c	88,3 c
T4	37,8 b	83,7 b	31,6 c	6,2 c	6,76 b	96,8 a
T5	34,2 c	73,1 c	24,9 d	9,3 c	6,83 b	93,3 b
T6	33,8 c	74,6 c	25,2 d	8,6 c	4,25 e	95,3 a
T7	41,0 b	94,4 a	38,7 a	2,3 d	5,47 d	99,4 a
T8	56,4 a	62,1 d	35,1 b	21,3 b	7,23 a	97,2 a
T9	52,6 a	34,1 e	17,8 f	34,7 a	6,98 b	97,5 a

Letras iguais, dentro de uma mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 95% de probabilidade, pelo teste de Scott-Knott. **T1**= extração com água; **T2** = água + 1% de uréia; **T3** = água + 5% uréia; **T4** = água + 8% uréia; **T5** = água + 10% uréia; **T6** = água + 1% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; **T7** = água + 5% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; **T8** = água + 8% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; **T9** = água + 10% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.

O parâmetro inicial na caracterização de substâncias encontradas na casca é o rendimento em extrativos, pois, por meio deste pode-se definir o tratamento a ser utilizado através da maior produtividade e a forma mais efetiva de obtenção destes extrativos.

No processo de extração, foram adicionados diferentes produtos, acarretando assim diferentes valores de teores de extrativos. Tanto para a uréia, quanto para o sulfito de sódio, o aumento na concentração do sal até 8 % ocasionou maiores solubilidades de extratos na casca. Os maiores valores de teores de extrativos foram obtidos nas extrações com adição de 8 % e 10 % de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, não havendo diferença significativa entre eles.

O Número de Stiasny (NS) expressa o teor de polifenóis existente no extrato. Para as extrações com uréia, houve diminuição do teor de polifenóis, ou seja, a adição de uréia não favoreceu para a solubilização de polifenóis na casca. Para sulfito de sódio, a concentração de 5 % mostrou-se a mais favorável, pois nessa concentração foram obtidos os maiores percentuais de polifenóis (94,4%).

FERREIRA (2004) encontrou Índice de Stiasny (NS) de 97,3% em extratos da casca de *Pinus oocarpa* obtidos com 5% de sulfito de sódio, valores estes mais elevados aos encontrados neste trabalho.

Os teores de polifenóis variaram também em função da espécie. De modo geral, os valores encontrados aqui para a casca de *Pinus oocarpa* foram superiores aos encontrados por VITAL et al. (2004) que encontraram Índices de Stiasny em torno de 66 % para a casca de *Eucalyptus pellita*.

Os maiores teores de taninos foram encontrados na extração com 5 % de sulfito de sódio (38,7 %), sendo significativo com todos os demais tratamentos. Os teores de taninos encontrados foram bastante significativos, principalmente, quando se compara com outros trabalhos na literatura para outras espécies. MORI et al. (1999) encontraram para a casca de *Eucalyptus grandis* percentuais de taninos de 8 %.

A fração de açúcares, gomas e de resinas existentes nos extrativos da casca de *Pinus oocarpa* são chamados de não-taninos, sendo de grande importância sua quantificação, pois através deles pode-se determinar a qualidade da resina a ser confeccionada. Nota-se também que os menores valores foram encontrados no tratamento com adição de 5 % de sulfito de sódio. Concentrações maiores (8 % e 10 % de sulfito) acarretaram uma enorme quantidade de não taninos, o que não é desejável.

Os valores encontrados para não taninos foram superiores aos encontrados por FERREIRA (2004) na casca de *Pinus oocarpa*, que na extração com água destilada e com adição de 5% de sulfito de sódio, encontrou de 2,10% e 0,86%, respectivamente.

O pH é importante para a reação de condensação do tanino com o formaldeído por ocasião da polimerização da resina. Os extratos puros da casca (sem adição de produtos químicos) apresentaram os menores valores de pH (3,33). Nota-se que a adição dos sais aumentou o valor pH dos extratos. FERREIRA (2004) encontrou valores de pH na casca de

*Pinus oocarpa* em extração com água destilada e com a adição de 5% de sulfito de sódio de 3,35 e 5,28 respectivamente, sendo próximos dos resultados encontrados neste trabalho.

Na reatividade dos polifenóis através do método de ultravioleta (UV), considera-se também os polifenóis que reagem com o formaldeído sem conseguirem se precipitar. Através dessa metodologia, pode-se observar que os valores médios encontrados para a reatividade foram elevados, evidenciando a grande reatividade dos polifenóis (taninos) da casca de *Pinus oocarpa*.

#### **4.2 Avaliação das Propriedades dos extratos tânicos da casca de *Pinus oocarpa*, dos adesivos sintéticos e de suas modificações**

Inicialmente, era previsto substituir até 30 % do adesivo UF e FF por tanino da casca de *Pinus oocarpa*. A modificação dos adesivos FF e UF nas proporções de 80:20 e 70:30 não foi realizada, uma vez que nestas proporções foi impossível a determinação da viscosidade (houve grande aumento da viscosidade).

Os valores médios de viscosidade, do tempo de formação de gel e pH de solução de tanino à 45 % da casca de *Pinus oocarpa*, dos adesivos UF e FF e de suas modificações com tanino de pinus estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Valores médios para viscosidade (VISC), tempo de formação de gel (TFG) e pH dos extratos tânicos da casca de *Pinus oocarpa*, dos adesivos UF e FF e de suas modificações com tanino de pinus.

<i>Tratamento</i>	<i>VISC (cP)</i>	<i>TFG (min)</i>	<i>pH</i>
Tanino de <i>Pinus oocarpa</i>	250,10 e	1,46 c	5,04 e
Adesivo FF	706,23 b	44,0 a	12,37 a
Adesivo FF +10% tanino	774,80 a	37,8 b	11,86 b
Adesivo UF	398,95 d	2,06 c	8,20 c
Adesivo UF+10% tanino	460,02 c	2,30 c	6,62 d

Médias seguidas pela mesma letra, dentro de uma mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Scott-knott.

A viscosidade indica o grau de fluidez do adesivo sendo que este não deverá ser muito líquido nem muito denso. Uma viscosidade elevada prejudica sua capacidade de esparramamento, umectação e adesão (MACIEL et al, 1996).

Nota-se que as soluções de tanino a 45 % apresentaram baixos valores de viscosidade (250,10 cP) quando comparadas com os adesivos sintéticos. Do ponto de vista de utilização do adesivo, isto é bastante positivo, uma vez que a viscosidade interfere diretamente na aplicabilidade do adesivo. Normalmente, a viscosidade tem sido um fator importante para adesivos tânicos, uma vez que há relatos na literatura de altos valores de viscosidade para soluções tânicas. Os valores de viscosidade dos extratos tânicos da casca de *Pinus oocarpa* foram bem inferiores aos encontrados por TEODORO (2008) em taninos da casca de *Eucalyptus pellita* que foram de 826,4 cP.

Ao se substituir 10 % de adesivo UF e FF por extrato tânico, a viscosidade aumentou de 706,23 cP para 774,80 cP (FF) e de 398,95 cP para 460,02cP (UF), sendo as diferenças significativas.

LELIS & GONÇALVES (1998), estudando tanino de acácia negra como elemento modificador do adesivo UF, encontraram resultados diferentes, pois a adição do extrato tânico reduziu o valor da viscosidade da substituição a 10%. GONÇALVES (2000) e TOSTES (2003), também observaram este mesmo comportamento na substituição de 10 % de adesivo sintético por tanino de *Mimosa caesalpiniaefolia* e *Eucalyptus pellita*, respectivamente.

Em relação ao tempo de formação de gel, não houve diferença significativa à medida que foi adicionado extrato tânico da casca de *Pinus oocarpa* ao adesivo UF. Esses resultados estão de acordo com os encontrados por GONÇALVES (2000), estudando taninos de *Mimosa caesalpiniaefolia*, mas diferentes dos encontrados por LELIS & GONÇALVES (1998) e TOSTES (2003) em adesivos uréicos modificados com extratos tânicos de acácia-negra e eucalipto, respectivamente, onde os tempos de formação de gel observados foram diminuindo com a adição dos extratos tânicos.

Ao se adicionar solução de tanino de pinus ao adesivo FF, o tempo de formação de gel diminuiu, ocorrendo assim uma diferença significativa.

O pH interfere tanto na reatividade, quanto na viscosidade das reações de tanino, sendo importante o controle desta variável para impedir uma polimerização acelerada e consequente cura prematura do adesivo.

O extrato tânico da casca de *Pinus oocarpa* apresentou um caráter ácido (5,04). A adição de extrato aos adesivos UF e FF promoveu a redução do pH, em função desse caráter ácido do extrato tânico.

#### **4.3 Massa Específica aparente da madeira de pinus**

A massa específica aparente média das três árvores de pinus foi de 0,35 g/cm<sup>3</sup>. Segundo MALONEY (1993), a massa específica da madeira ficou dentro da faixa considerada ideal, que é de 0,3 a 0,5 g/cm<sup>3</sup>. A madeira pouco densa permite a sua compressão em painel de média densidade, garantindo contato entre as partículas, permitindo uma boa ligação.

#### **4.4 Avaliação das propriedades físicas e mecânicas das chapas**

##### **4.4.1 Avaliação da Densidade Aparente dos Chapas Aglomeradas**

A comparação dos valores médios da Densidade Aparente das chapas para os diferentes tratamentos está apresentada na Tabela 5.

**Tabela 5.** Comparação dos valores médios da densidade aparente das chapas fabricadas.

Tratamento	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
UF 9min	0,42 b
UF 12 min	0,42 b
FF 6 min	0,43 b
FF 9 min	0,42 b
UF+ Tan 9 min	0,42 b
UF+Tan 12 min	0,42 b
FF+ Tan 6 min	0,45 a
FF+Tan 9 min	0,46 a
TF 9 min	0,41 b
Média	0,43

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

A densidade aparente é de grande importância para os aspectos avaliativos das propriedades físicas e mecânicas dos painéis, podendo a mesma influenciar significativamente sobre estas propriedades. A análise dos resultados demonstrou que houve diferença significativa nos valores da densidade aparente das chapas. Dessa forma, para todos os resultados das propriedades das chapas foi feita análise de covariância tomando-se a densidade como fator. A massa específica aparente no plano experimental foi de 0,60 g/cm<sup>3</sup> e a média observada nas chapas foi de 0,43 g/cm<sup>3</sup>. A taxa de compressão ou razão de compactação, obtida ao dividir a massa específica das chapas pela massa específica da madeira (0,35 g/cm<sup>3</sup>), foi de 1,23. Esse valor define o grau de densificação do material e irá refletir nas propriedades das chapas. O valor encontrado encontra-se próximo ao limite mínimo recomendado por MOSLEMI (1974) para fabricação de painéis com boa resistência mecânica (1,3 a 1,6).

#### **4.4.2 Chapas fabricadas com adesivo Uréia-Formaldeído (UF), Tanino-Formaldeído (TF) e adesivo UF modificado com tanino de pinus (TUF)**

##### **4.4.2.1 Avaliação do Inchamento em Espessura (IE) e Absorção de Água (AA)**

Na Tabela 6 são mostrados os valores médios do Inchamento em espessura (IE) das chapas, após 2h e 24 h de imersão em água. Na Tabela 7 são mostrados os valores médios de Absorção em Água (AA) das chapas, após 2h e 24 h de imersão em água.

**Tabela 6.** Valores médios do Inchamento em Espessura (IE) das chapas, após 2h e 24 h de imersão em água para os diferentes tratamentos.

Tratamento	Inchamento em espessura (IE)	
	2 horas (%)	24 horas (%)
UF 9 min	9,6 c	11,4 d
UF 12 min	10,0 c	12,5 d
UF + Tan 9 min	9,7 c	14,9 c
UF + Tan 12 min	12,3 b	16,8 b
TF 9 min	18,5 a	21,4 a

Letras iguais, dentro de uma mesma coluna, não diferem entre si ao nível de 95% de probabilidade, pelo teste de Scott-Knott.

**Tabela 7.** Valores médios de Absorção em Água (AA) das chapas, após 2h e 24 h de imersão em água para os diferentes tratamentos.

Tratamento	Absorção em água (AA)	
	2 horas (%)	24 horas (%)
UF 9 min	122,8 b	138,6 a
UF 12 min	132,3 a	143,4 a
UF + Tan 9 min	119,5 b	130,8 b
UF + Tan 12 min	105,4 c	128,5 b
TF 9 min	120,1 b	127,5 b

Letras iguais, dentro de uma mesma coluna, não diferem entre si ao nível de 95% de probabilidade, pelo teste de Scott-Knott.

Os valores médios do Inchamento em Espessura após 2 horas de imersão variaram de 9,6 a 18,5% e após 24 horas de imersão de 11,4 a 21,4%.

Não houve diferença significativa nos valores de IE para as chapas fabricadas com adesivos UF em função do tempo de prensagem. Deve-se ressaltar que na fabricação das chapas não foi adicionado nenhum produto para reduzir a higroscopicidade das mesmas, o que refletiria nos valores de IE e AA.

Em todas as chapas, maiores tempos de prensagem ocasionaram maiores valores de IE, tanto para 2h, quanto para 24h. Entretanto, só houve diferença significativa nas chapas fabricadas com adesivos UF modificados com taninos de pinus. Maiores tempos de prensagem em material de baixo teor de umidade podem ocasionar maiores valores de Inchamento em Espessura (IE) em razão da liberação da tensão da prensagem, ou seja, as partículas que estavam sob tensão de compressão em razão da prensagem, liberam a tensão após o longo período de prensagem, podendo acarretar maiores valores de IE (PICHELIN et al., 2001).

Comparando-se com o adesivo puro de UF, a adição de tanino ao adesivo UF no tempo de prensagem de 9 min não alterou significativamente os valores de IE ao contrário do tempo de 12 min, onde o acréscimo ocasionou maiores valores de IE nas chapas.

Os maiores valores de IE foram obtidos para chapas fabricadas com adesivo puro de tanino de *Pinus oocarpa*, 18,5% para 2 horas e 21,4% para 24 horas. Esses valores estão próximos dos encontrados por TEODORO (2008) em chapas aglomeradas fabricadas com madeira de *Pinus caribaea* Var. *caribaea* e com adesivo de tanino de acácia negra, que foram de 18,21 % (2h) e 21,79 % (24 h).

A maior parte do IE aconteceu nas primeiras duas horas de imersão em água. Em média, 77,7 % dos valores de IE máximos (24 horas) já haviam sido obtidos em 2 horas.

Os valores de IE encontrados para as chapas UF e UF+ tanino foram inferiores aos encontrados por ARRUDA (2009) em chapas fabricadas com bambu (*Bambusa vulgaris*) e adesivo UF, com massa específica de  $0,65 \text{ g/cm}^3$ , que foram de 16,5 % e 21,8 % para IE após 2h e 24h, respectivamente.

Os valores encontrados para IE após 24 horas para as chapas UF e UF modificadas com tanino de pinus foram inferiores aos encontrados por BUYUKSARI et al. (2010) em chapas fabricadas com madeira de *Pinus nigra* e *Fagus orientalis* e adesivo UF (10 %) e com densidade de  $0,65 \text{ g/cm}^3$ , que foram de 19,2 %. As chapas fabricadas com UF e com UF modificado com tanino à 12 minutos atenderam a Norma Européia, que prevê um IE máximo de 15 % após 24 horas (EN 312, 2005).

Os valores de IE para todos os painéis aglomerados atendem os valores estabelecidos na norma CS236-66 para chapas de partículas do Tipo 1C (chapas fabricadas com UF, densidade abaixo de  $0,60 \text{ g/cm}^3$ ), que é de 30 %.

Os valores encontrados para IE após 2 horas foram inferiores aos encontrados por NEMLI et al. (2004) em chapas fabricadas com adesivo UF, tempo de prensagem de 5 min e duas densidades diferentes. Os valores de IE 2h encontrados pelos autores foram de 14,3 % (chapas com densidade  $0,60 \text{ g/cm}^3$ ) e de 12,98 % (chapas de  $0,70 \text{ g/cm}^3$ ). Diferentemente do encontrado neste trabalho para os painéis aglomerados, fabricados com tanino puro, NEMLI et al. (2004) encontraram menores valores de IE em painéis fabricados com partículas impregnadas com 5 % de extrato tânico de acácia. Os valores encontrados pelos autores para IE após 24 hs foram de 10,49 % (densidade  $0,60 \text{ g/cm}^3$ ) a 9,03 % (densidade de  $0,70 \text{ g/cm}^2$ ).

Com relação à Absorção de Água (AA) observou-se também que após 2h, ocorreu diferença significativa entre os valores de AA entre as chapas com relação ao tempo de prensagem. Para AA após 2 horas não houve diferença significativa nos valores dos painéis aglomerados fabricados com adesivo UF, UF + tanino e tanino puro no tempo de prensagem de 9 min. Isso evidenciou que a adição de tanino não alterou negativamente os valores de AA das chapas. Após 24 horas de imersão em água, essa evidência tornou-se mais clara, uma vez



que menores valores de AA foram obtidos nas chapas fabricadas com UF modificado com tanino e nas chapas fabricadas com tanino puro.

Após 24h de imersão em água, não ocorreu a mesma tendência encontrada após 2h, ou seja, para painéis aglomerados com um mesmo tipo de adesivo, não houve diferença significativa nos valores de AA nos diferentes tempos de prensagem.

Os valores de AA foram superiores aos encontrados por ARRUDA (2009) em chapas fabricadas com UF e *Bambusa vulgaris*, que encontrou valores de AA de 53,1 % e 77,2 % após 2h e 24 h, respectivamente. CALEGARI et al. (2007) encontraram valores de AA após 2 h e 24 h de 14,2 % e 65,6 %, respectivamente, em chapas aglomeradas de *Bambusa vulgaris* produzidas com 10 % de UF, valores esses bem inferiores aos encontrados neste trabalho. A densidade média das chapas aglomeradas fabricadas pelos autores foi de 0,59 g/cm<sup>3</sup>.

#### 4.4.2.2 Avaliação da flexão estática (MOR e MOE) e tração perpendicular ao plano das chapas (Ligação Interna – LI) das chapas fabricadas com adesivo Uréia-Formalde ido (UF), Tanino-Formalde ido(TF)e UF modificado com tanino de pinus(TUF)

A compara o dos valores médios encontrados para o Módulo de Ruptura (MOR) e Módulo de Elasticidade (MOE) das chapas produzidas está apresentada na Tabela 8.

**Tabela 8.** Compara o dos valores médios para o Módulo de Ruptura (MOR) e Módulo de Elasticidade (MOE) das chapas fabricadas com adesivos Uréia-Formalde ido (UF), Uréia-Formalde ido modificado com tanino de pinus (TUF) e   base de taninos de *Pinus oocarpa* (TF)

Tratamento	Flexão Est�tica (kgf/cm <sup>2</sup> )	
	MOR	MOE
UF 9 min	16,96 b	1691,6 b
UF 12 min	18,97 a	1855,9 b
UF + Tan 9 min	14,55 c	1432,2 c
UF + Tan 12 min	16,34 b	2066,4 a
TF 9 min	7,16 d	1194,1 d

Letras iguais, para uma mesma avalia o, não diferem entre si ao nível de 95% de probabilidade, pelo teste de Scott-Knott.

Com rela o ao MOR, houve diferença significativa entre os tratamentos. Os diferentes tempos de prensagem interferiram nos valores de MOR. Para o MOE, o tempo de

prensagem foi importante somente para as chapas fabricadas com UF com adição de tanino (TUF).

Para um mesmo tempo de prensagem, a adição de extrato tânico ao adesivo UF fez com que menores valores para MOR fossem encontrados.

As chapas fabricadas com adesivos puros de taninos apresentaram os menores valores de MOR e MOE, sendo estatisticamente significante com os demais painéis aglomerados. Esses baixos valores de MOR e MOE podem estar associados à presença de substâncias não tânicas, que podem interferir na qualidade das ligações da colagem e também ao baixo teor de sólidos do adesivo puro de tanino.

As chapas que apresentaram os melhores resultados de MOR foram as produzidas com adesivo UF com prensagem de 12 minutos. Quanto ao MOE, os dados mostram que não houve diferença estatística entre as chapas produzidas com adesivo UF em seus diferentes tempos de prensagem. Uma tendência de redução de valores de MOE quando se acrescenta extrato tânico às resinas Uréia-Formaldeído (UF) foi observada por GONÇALVES (2000) trabalhando com tanino da madeira de *Mimosa caesalpiniaefolia*.

ARRUDA (2009) fabricou chapas de  $0,65 \text{ g/cm}^3$  com *Bambusa vulgaris* e adesivo UF (10 %) e encontraram valores de MOR e MOE de  $134,4 \text{ kgf/cm}^2$  e  $18193,4 \text{ kgf/cm}^2$ . Esses valores foram muito superiores aos encontrados neste trabalho para as chapas fabricadas.

Analisando-se a Tabela 8 e comparando com valores de MOR e MOE de diferentes trabalhos na literatura, nota-se que as chapas apresentaram baixos valores de resistência à flexão estática. Os valores obtidos não atingiram sequer o mínimo requerido pela Norma CS 236-66 para chapas de partículas do Tipo 1C (chapas fabricadas com UF, densidade menor que  $0,60 \text{ g/cm}^3$ ), que é de  $56 \text{ kgf/cm}^2$  (MOR) e  $10500 \text{ kgf/cm}^2$  (MOE). Esses baixos valores obtidos estão relacionados com a baixa densidade dos painéis fabricados. Isso evidencia a importância de se fabricar painéis mais densos para se obter maiores valores de resistência mecânica. Isso foi constatado por IWAKIRI et al. (2008), que mostraram que painéis com maiores densidades tiveram aumento de MOR e MOE e também de Ligação Interna. A influência da densidade nas propriedades mecânicas foi apresentada também em trabalhos similares por AU & GERTJEJANSEN (1989), LIU & McNATT (1991) e NEMLI (2002).

Na Tabela 9 são mostrados os valores médios de Ligação interna (LI) das chapas

fabricadas com adesivos Uréia-Formaldeído (UF), Uréia-Formaldeído modificado com tanino de pinus (TUF) e adesivo à base de taninos de *Pinus oocarpa* (TF).

**Tabela 9.** Valores médios de Ligação Interna (LI) das chapas fabricadas com adesivo Uréia-Formaldeído (UF), Uréia-Formaldeído modificado com tanino de pinus (TUF) e adesivo puro à base de taninos de *Pinus oocarpa* (TF).

Tratamento	LI (kgf/cm <sup>2</sup> )
UF 9 min	2,03 d
UF 12 min	4,18 a
UF + Tan 9 min	2,82 c
UF + Tan 12 min	3,28 b
TF 9 min	1,00 e

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

Os painéis aglomerados fabricados com adesivos UF apresentaram valores médios de 3,10 kgf/cm<sup>2</sup>. Esses valores estão próximos aos encontrados por ARRUDA (2009) em aglomerados de densidade 0,65 g/cm<sup>3</sup>, fabricados com UF e com *Bambusa vulgaris*, que foram de 3,2 kgf/cm<sup>2</sup>. O tempo de prensagem foi importante para obtenção de maiores valores de LI. Tanto para o adesivo UF quanto para o adesivo TUF, maiores valores de LI foram obtidos nos tempos de prensagem de 12 minutos.

A substituição de 10% do adesivo UF por tanino de pinus modificou os valores de LI; à 9 minutos de prensagem, houve uma melhora nos valores de LI e à 12 minutos uma diminuição nos valores de LI. Contudo, tanto para as chapas UF quanto para as UF modificadas com tanino, os valores encontrados atenderam a Norma CS 236-66, que recomenda os valores mínimos de 1,4 kgf/cm<sup>2</sup> para painéis aglomerados do tipo 1C (adesivo UF e densidade abaixo de 0,6 g/cm<sup>3</sup>).

A chapa fabricada com adesivo à base de tanino puro de pinus (TF) apresentou valor de LI significadamente inferior aos obtidos para o adesivo UF puro e UF modificado com tanino.

NEMLI et al. (2004) mostraram também a influência da densidade nas propriedades mecânicas das chapas. O aumento da densidade das chapas de 0,60 g/cm<sup>3</sup> para 0,70 g/cm<sup>3</sup> ocasionou aumento nos valores de LI de 2,76 kgf/cm<sup>2</sup> para 3,55 kgf/cm<sup>2</sup>. Observa-se que os

valores de LI das chapas fabricadas com UF e UF modificado com tanino encontram-se , em alguns casos, superiores aos valores encontrados pelos autores.

#### **4.4.3 Chapas fabricadas com adesivo Fenol-Formaldeído (FF), Tanino-Formaldeído (TF) e adesivo FF modificado com tanino de pinus (TFF)**

##### **4.4.3.1 Avaliação do Inchamento em Espessura (IE) e Absorção de Água (AA)**

Na Tabela 10 são mostrados os valores médios do Inchamento em espessura (IE) das chapas fabricadas com adesivo FF, FF modificado com tanino de pinus e Tanino puro (TF) após 2h e 24 h de imersão em água.

**Tabela 10.** Valores médios do Inchamento em Espessura (IE) das chapas fabricadas com adesivo FF, FF modificado com tanino de pinus e TF após 2h e 24 h de imersão em água.

Tratamento	Inchamento em espessura (IE)	
	2 horas (%)	24 horas (%)
FF 6 min	10,9 c	13,6 c
FF 9 min	9,7 c	13,9 c
FF + Tan 6 min	14,0 b	18,2 b
FF + Tan 9 min	13,9 b	17,8 b
TF 9 min	18,5 a	21,4 a

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

Tanto após 2 horas, quanto após 24 horas, não houve diferença significativa nos valores de IE para as chapas FF nos tempos de prensagem de 6 min e 9 min.

Para as chapas produzidas com FF modificado com tanino ocorreu aumento dos valores de IE em relação às chapas produzidas com FF puro. Isto ocorreu tanto após 2 horas quanto após 24 horas de imersão em água. Para essas chapas, o tempo de prensagem também não influenciou nos valores de IE tanto após 2 horas quanto após 24 horas. Isto significa que a adição de tanino ao adesivo FF alterou negativamente os valores de IE das chapas.

As chapas produzidas com adesivo puro de tanino apresentaram os maiores valores de IE, sendo significativos com os demais tratamentos.

Na Tabela 11 são mostrados os valores médios de Absorção em Água (AA) das

chapas fabricadas com adesivo FF, FF modificado com tanino de pinus e TF após 2h e 24 h de imersão em água.

**Tabela 11.** Valores médios de Absorção em Água (AA) das chapas fabricadas com adesivo FF, FF modificado com tanino de pinus e Tanino puro (TF) após 2h e 24 h de imersão em água.

Tratamento	Absorção em Água (AA)	
	2 horas (%)	24 horas (%)
FF 6 min	111,1 b	130,6 a
FF 9 min	106,5 b	124,1 a
FF + Tan 6 min	102,7 b	108,5 b
FF + Tan 9 min	105,9 b	110,5 b
TF 9 min	120,1 a	127,5 a

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

Com relação à Absorção de água (AA) observou-se que após 2 horas, não ocorreu diferença significativa nos valores de AA entre as chapas FF e as chapas FF modificados com tanino de *Pinus oocarpa*. Após 24 horas de imersão em água não houve diferença significativa nos valores entre as chapas FF nos seus diferentes tempos de prensagem, ocorrendo o mesmo para as chapas FF modificadas com taninos.

Após 2 horas de imersão em água, a diferença nos valores de AA é pequena. Isso significa que a maior parte da absorção em água (AA) nas chapas acontece nas primeiras horas de imersão; para as chapas FF, 85 % dos valores de AA aconteceram nas primeiras duas horas. Para as chapas FF modificadas com taninos e TF esse valor alcança até 95 %.

Segundo a tendência encontrada no IE, as chapas fabricadas com tanino puro (TF) apresentaram também os maiores valores de Absorção em Água (AA), sendo significativo com os demais tratamentos.

#### **4.4.3.2 Avaliação da flexão estática (MOR e MOE) e tração perpendicular ao plano dos painéis (Ligação Interna – LI) das chapas fabricadas com adesivo Fenol-Formaldeído (FF), Tanino-Formaldeído e adesivo FF modificado com tanino de pinus.**

A comparação dos valores médios encontrados para o Módulo de Ruptura (MOR) e Módulo de Elasticidade (MOE) das chapas produzidas está apresentada na Tabela 12.

**Tabela 12.** Comparação dos valores médios para o Módulo de Ruptura (MOR) e Módulo de Elasticidade (MOE) das chapas fabricadas com adesivos Fenol-Formaldeído (FF), Fenol-Fomaldeído modificado com tanino de pinus (TFF) e adesivo à base de taninos de *Pinus oocarpa* (TF), ensaiados à flexão estática.

Tratamento	Flexão Estática (kgf/cm <sup>2</sup> )	
	MOR	MOE
FF 6 min	11,17 b	1409,9 c
FF 9 min	13,21 a	1725,8 b
FF + Tan 6 min	12,96 a	1904,5 b
FF + Tan 9 min	14,69 a	2094,0 a
TF 9 min	7,50 c	1238,2 c

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

Observa-se que houve diferença significativa nos valores de MOR e MOE para os painéis aglomerados fabricados com adesivo FF nos diferentes tempos de prensagem. A adição de tanino ao adesivo FF não prejudicou a resistência à flexão estática dos painéis, ou seja, de modo geral, houve melhora nos valores de MOR e MOE nos painéis fabricados com adesivo FF modificados com tanino de pinus. Como nas chapas aglomeradas fabricadas com adesivo FF

A influência da massa específica dos painéis sobre as propriedades mecânicas de painéis pode ser mostrada na comparação a seguir. TEODORO (2008) trabalhou com chapas aglomeradas fabricadas com madeira de *Pinus caribaea* e com adesivos FF, FF modificado com tanino de acácia negra e com tanino puro de acácia negra. O autor encontrou para painéis com massa específica aparente de 0,70 g/cm<sup>3</sup> e fabricadas com adesivo puro de tanino de acácia valores de MOR que variaram de 189,5 kgf/cm<sup>2</sup> a 197,4 kgf/cm<sup>2</sup> e de MOE de 35.534 a 39.314 kgf/cm<sup>2</sup>. Assim, os baixos valores encontrados nesse trabalho para MOR e MOE estão relacionados à baixa massa específica dos painéis aglomerados fabricados. A influência da densidade dos painéis pode ser vista também no exemplo a seguir. IWAKIRI et al. (2005) trabalhando com painéis aglomerados em diferentes densidades e fabricados com madeira de *Pinus* spp encontraram valores de MOR e MOE de 144 kgf/cm<sup>2</sup> e 20965 kgf/cm<sup>2</sup>, respectivamente, para painéis fabricados com densidade de 0,70 g/cm<sup>3</sup>. Quando a densidade dos painéis foi aumentada para 1,00 g/cm<sup>3</sup>, os valores de MOR e MOE passaram para 276,4 kgf/cm<sup>2</sup> e 34882 kgf/cm<sup>2</sup>.

Na Tabela 13 são mostrados os valores médios de Ligação interna (LI) das chapas fabricadas com adesivo, Fenol-Formaldeído (FF), adesivo FF modificado com tanino de pinus e adesivo Tanino-Formaldeído.

**Tabela 13.** Valores médios de Ligação interna (LI) das chapas fabricadas com adesivo Fenol-Formaldeído (FF), FF modificado com tanino de pinus (TFF) e adesivo Tanino-Formaldeído (TF).

Tratamento	LI (kgf/cm <sup>2</sup> )
FF 6 min	1,10 c
FF 9 min	3,22 a
FF + Tan 6 min	2,20 b
FF + Tan 9 min	3,35 a
TF 9 min	1,00 c

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

Os painéis fabricados com o adesivo FF apresentaram valores médios de LI de 2,16 kgf/cm<sup>2</sup>. O tempo de prensagem foi de grande importância na obtenção dos valores de Ligação Interna (LI). Em relação aos painéis aglomerados fabricados com FF puro, o aumento do tempo de prensagem de 6 para 9 minutos foi benéfica, pois acarretou maiores valores de LI.

A substituição de 10% de adesivo FF por tanino de pinus alterou positivamente os valores de LI, havendo diferença significativa com as chapas fabricadas com tempos de prensagem de 6 minutos. Para as chapas fabricadas com adesivos FF modificados com taninos, os valores de LI foram significativamente maiores nos tempos de prensagem de 9 min do que no de 6 min.

As chapas fabricadas com adesivo à base de tanino puro (TF) apresentaram baixos valores de LI, ficando, entretanto, próximo ao valor médio encontrado nas chapas FF prensadas à 6 min.

Conforme já comentado no ensaio de flexão estática, a massa específica dos painéis desempenha também um papel fundamental para obtenção de baixos valores de Ligação Interna. TEODORO (2008) encontrou valores de LI de 6,42 a 6,66 kgf/cm<sup>2</sup> em painéis fabricados com madeira de *Pinus caribaea* e adesivo à base de tanino de acácia e com massa específica aparente de 0,70 g/cm<sup>3</sup>.

## 5. CONCLUSÕES

Através do processo de extração, foi constatado que o tratamento com sulfito de sódio a 5% apresentou o maior rendimento em taninos condensados, mostrando assim a eficácia desse sal no processo de extração de tanino;

Para a produção de chapas aglomeradas, os extratos tânico da casca de *Pinus oocarpa* mostraram-se eficazes em suas propriedades de colagem, possibilitando assim a produção de adesivos;

A substituição de adesivos sintéticos por taninos de *Pinus oocarpa* é possível até o limite de 10%, pois acima deste limite há alteração negativa nos valores de viscosidade, não permitindo a sua utilização no processo de manufatura de chapas;

As chapas de madeira aglomerada apresentaram boas propriedades físicas. Todas as chapas fabricadas com adesivo UF, UF modificado com tanino de pinus, FF, FF modificado com tanino de pinus e com tanino puro apresentaram valores de IE que atendem a norma CS 236-66;

As chapas produzidas com adesivo puro de tanino apresentaram os maiores valores de IE. Portanto, visando-se melhorar as propriedades físicas desses painéis torna-se necessário adicionar algum produto como parafina para reduzir a higroscopicidade das chapas;

As chapas fabricadas com adesivos sintéticos e suas modificações com tanino, como também as de tanino puro não apresentaram boa resistência à flexão estática. Isto se deve à baixa densidade dos painéis fabricados;

Mesmo considerando-se a baixa densidade das chapas, os valores obtidos para LI das chapas fabricadas com adesivo UF e UF modificado com tanino foram satisfatórios, pois atendem a norma CS 236-66;



O tempo de prensagem foi uma variável importante na obtenção das propriedades físicas e mecânicas das chapas. A adição de taninos aos adesivos sintéticos, de modo geral, provocou aumento nos valores de IE. Para AA, esse comportamento não foi observado. Dentro de um mesmo tipo de adesivo, maior tempo de prensagem significou maior valor de resistência mecânica dos painéis;

## **6. RECOMENDAÇÕES**

Os resultados mostraram que é possível fabricar chapas de madeira aglomerada com tanino de pinus. Entretanto, é necessário fabricar chapas com densidades à 0,60 ou acima de  $0,60 \text{ g/cm}^3$  para se obter maiores valores de propriedades mecânicas e atender aos requisitos dispostos nas normas nacionais e internacionais.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Chapas de madeira aglomeradas. NBR 14810, 2002.

ALBUQUERQUE, C. E. C. **Interações de variáveis no ciclo de prensagem de aglomerados**. 2002. 150 p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: Test Method for Viscosity by Ford Viscosity. ASTM D-1200, 1994.

ARRUDA, L.M. **Propriedades de painéis aglomerados com resinas sintéticas a partir de mistura do bambu, *Guadua magna* Londoño & Filgueiras e da madeira de *Pinus taeda* L.** Monografia (Graduação em Engenharia Florestal), UnB, Brasília – DF, 2009.

AU, K.C., GERTJEJANSEN, R.O. Influence of wafer thickness and resin spread on the properties of paper birch waferboard. **Forest Product Journal**, v. 39, n.4, p.47–50, 1989.

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

BORGES, A. S., CINIGLIO, G., BRITO, J. O. Considerações energéticas e econômicas sobre resíduos de madeira processada em serrarias. IN: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 1993, Sociedade Brasileira de Engenheiros Florestais, **Anais...**1993, p. 603-605.

BRITO, E. O. **Produção de chapas de partículas de madeira a partir de maravalhas de *Pinus elliottii* Engelm. Var. *elliottii* plantado no sul do Brasil**. 1995, 123p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal), Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná - UFPR, Curitiba – PR, 1995.

BUYUKSARI, U.; AYRILMIS, N.; AVCI, E.; KOC, E. Evaluation of the physical, mechanical properties and formaldehyde emission of particleboard manufactured from waste stone pine (*Pinus pinean* L.) cones. **Bioresource Technology**, v.10, p. 255-259, 2010.

CALEGARI, L.; HASELEIN, C. R.; SCAVARELLI, T. L.; SANTINI, E. J.; TANGERLIN, D. M.; GATTO, D.A.; TREVISAN, R. Desempenho físico-mecânico de painéis fabricados com bambu (*Bambusa vulgaris* Schr.) em combinação com madeira. **Revista Cerne**, Lavras, v. 13, n. 1, p. 57-63, jan./mar. 2007.

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

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

DEL MENEZZI, C. H. S.; SOUZA, M. R.; GONÇALVES, J. C. Fabricação e avaliação tecnológica da chapa aglomerada de mistura de *Eucalyptus urophylla* T. S. Blake e *Pinus oocarpa* Schiede. **Revista Árvore**. Viçosa, MG. V. 20, n. 3, p. 371-379, 1996.

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

DIX, B. MARUTZKY, R. Untersuchungen zur Gewinnung von Polyphenole aus Nadelholzrinden. **Holz als Roh- und Werkstoff**, München, V. 41, p.45-50, 1982.

DIX, B.; LOTH, F.; ROFFAEL, E. **Verleimungen von Holzwerkstoffen mit Stärke-Tannin- Klebstoffen. In: Klebstoffe für Holzwerkstoffe und Faserformteile. Neue Entwicklungen, Applikationen und Analysetechniken.** WKI-Workshop, Braunschweig, 1997.

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

EN 312. **Particleboards-Specifications.** European Committee for Standardization, Brussel-Belgium, 2005.

FERREIRA, E.S. **Utilização dos Polifenóis da Casca de Pinus para Produção de Adesivos para Compensados.** 2004. 79p. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica-RJ, 2004.

GNAMM, H. **Die Gerbstoffe und Gerbmittel.** Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH. 2. Aufl. Stuttgart, 1933.

GONÇALVES, C. A. **Utilização do tanino da madeira de *Mimosa caesalpiniaefolia* Bentham (Sabiá) como matéria prima alternativa para a produção de adesivos.** 2000.100p. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ, Seropédica – RJ, 2000.

GONÇALVES, C. A.; LELIS, R. C. C. Avaliação do teor de tanino condensáveis de cinco de leguminosas arbóreas. IN: VI CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL SOBRE FLORESTAS, **Anais...**, Forest 2000, p. 393-394, 2000.

GUANGCHENG, Z.; YUNLU, L; YAZAKI, Y. Extractive yields, Stiasny values and polyflavonoid contents in barks from six acacia species in Australia. **Australian Forestry**. V.54, p.154 -156, 1991.

- HASLAM, E. **Chemistry of vegetable tannins**. London: Academic, 1966.177p.
- HEMINGWAY, R. W. **Adhesives from southern pine bark – a review of past and current approaches to resin formulation problems**. Forest Product Research Society, Madison/Wisconsin, USA, p.443-457, 1978.
- HILLIS, W. E. **Natural polyphenols (tannins) as a basis for adhesives**. Second Weyerhaeuser Science Symp.: Phenolic Resins. Chemistry and Application, 1981, p.171-187.
- IWAKIRI, S.; CAPRARA, A. C.; SAKS, D. C. O.; GUI SANTES, F. P.; FRANZONI, J. A.; KRAMBECK, L. B. P.; RIGATTO, P. A. Produção de painéis de madeira aglomerada de alta densificação com diferentes tipos de resinas. **Scientia Forestalis**, n.68, p. 39-43, 2005.
- IWAKIRI, S.; STINGHEN, A. B. M.; SILVEIRA, E. L.; ZAMARIAN, E. H. C.; PRATA, J. G.; BORONOSKI, M. Influência da massa específica sobre as propriedades mecânicas de painéis aglomerados. **Revista Floresta**, Curitiba, PR, v. 38, n. 3, 2008.
- KEINERT, J.; WOLF, F. **Alternativas de adesivos à base de taninos para madeira**. Curitiba: FUPEF, 1984. 25 p. Série Técnica
- KELLY, M. W. **Critical literature review of relationships between processing parameters and physical properties of particleboards**. US Department of Agriculture. FPL. Wisconsin. 66 p. 1977.
- LELIS, R. C. C.; GONÇALVES, F. G. Avaliação da qualidade de duas resinas sintéticas após a adição de tanino de Acácia Negra (*Acácia mearnsii* De Wild).In: FIFTH INTERNATIONAL CONGRESS AND EXHIBITION ON FOREST, FOREST 99. CDROM, **Anais...** Bio2048, 1998.
- LELIS, R. C. C. **Zur Bedeutung der Kerninhaltsstoffe obligatorisch verkernter Nadelbaumarten bei der Herstellung von feuchtebeständigen und biologisch resistenten Holzspanplatten, am Beispiel der Douglasie (*Pseudotsuga menziesii* Mirb. Franco)**. 1995. 175f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais). Forstliche Fakultät, Universität Göttingen, Göttingen, Alemanha, 1995.
- LIU, J.Y., MCNATT, J.D. Thickness swelling and density variation in aspen flakeboards. **Wood Science Technology**, v. 82, p. 25–33, 1991.
- MACIEL, A. S.; ANDRADE, A. M.; ALBUQUERQUE, C. E . C Procedimento para extração e utilização de fenóis do alcatrão na produção de adesivos fenólicos. **Floresta e Ambiente**, Seropédica - RJ, V.3, p. 86-95. 1996.
- MALONEY, T. M. **Modern particleboard e dry-process fiberboard manufacturing**. São Francisco: Miller Freeman Inc., 1993, 2 ed. 689p.

MALONEY, T. M. Modern particleboard e dry-process fiberboard manufacturing. São Francisco: Miller Freeman Inc., 1977, 1 ed. 672p.

MATOS, J. L. M. **Ciclo da prensa em chapas de partículas estruturais "Waferboards"**. 1988. 164p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal), Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba – PR, 1988.

MENDES, L. M; IWAKIRI, S.; MATOS, J. L. M.; KEINERT Jr, S.; SALDANHA, L. K. Pinus spp na produção de painéis de partículas orientadas (OSB). **Ciência Florestal**, Santa Maria - RS, v.12, n.2, p.135-145, 2002.

MORI, F.A.; VITAL, B.R.; LUCIA, R.M.; VALENTE, O.F.; PIMENTA, A.S. Utilização de resinas à base de taninos das cascas de *Eucalyptus grandis* w. Hill ex Maiden na produção de painéis compensados. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, V. 23, p.455-461, 1999.

MORI, C. L. S. O.; MORI, F. A.; PIMENTA, A. S.; MELO, V.M. Influência da temperatura, tipos e concentrações de sais inorgânicos no rendimento em taninos das cascas de *Eucalipytus*. In: VI CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL SOBRE FLORESTAS. Forest 2000. **Anais...**, p. 408, 2000.

MOSLEMI, A. A. **Particleboard**. Vol. 1. Southern Illinois University Press. Carbondale and Edwardsville.1974.

MOUBARIK, A.; PIZZI, A.; ALLAL, A.; CHARRIER, F.; Khoukh, A.; CHARRIER, B. Cornstarch-mimosa-tannin-urea-formaldehyde resins as adhesives in the particleboard production. **Starch-Journal**, V. 62, p. 131-138, 2010.

NEMLI, G. Factors affecting the production of E1 type particleboard. **Turk. J. Agric. For**, v. 26, p. 31–36, 2002.

PAIVA, S.R.; HERINGER, A.P.; FIGUEIREDO, M.R.; KAPLAN, M.A.C. Taninos condensados de espécies de plumbaginaceae. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, v. 9, n. 1, p. 153-157, 2002.

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

PICHELIN, F.; PIZZI, A.; FRUHWALD, A.; TRIBOULOT, P. Exterior OSB preparation technology at high moisture content - Part 1: Transfer mechanisms and pressing parameters. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 59, p. 256-265, 2001.

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

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

PIZZI, A.; STEPHANOU, A. Fast vs. Slow-reacting non modified tanin extracts for exterior particleboard adhesives. **Holz als Roh-und Werkstoff** v.52, p. 218-222, 1994.

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

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

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

ROFFAEL, E. **Die Formaldehyd-Abgabe von Spanplatten und anderen Werkstoffen**. DRW-Verlag, Stuttgart, 1982, 154p.

ROFFAEL, E.; DIX B. Zur Verwertung von Rindenextraktstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Rindenpolyphenole. **Holz-Zentralblatt**, v.115, n.113, p.2084-2085, 1989.

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

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

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

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

SCHÄFFER, M. **Literaturstudie zum Einfluss der Inhaltsstoffe des Holzes auf sein Verhalten bei der Holzwerkstoff- und Zellstoffherstellung**. Diplomarbeit an der Forstlichen Fakultät, Georg-August-Universität Göttingen, 1992.

TEODORO, A.S. **Utilização de adesivos à base de taninos na produção de chapas de madeira aglomerada e de painéis OSB**. 2008. 119p. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais), Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ, Seropédica – RJ, 2008.

TOSTES, A. S. **Tanino da casca de *Eucalyptus pellita* F. Muell como fonte de adesivos para produção de chapas de madeira aglomerada**. 2003. 100f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais), Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ, Seropédica – RJ.

TSOUMIS, G. **Science and technology of wood. Structure, properties, utilization.** Chapman & Hall. New York. 494p. 1991.

VITAL, B. R. **Métodos de determinação da densidade da madeira.** Boletim Técnico nº 15, UFV, Viçosa – MG, 1984, 15 p.

VITAL, B. R.; LEHMANN, W. F.; BOONE, R. S. How species and board densities affect properties of exotic hardwood particleboards. **Forest Products Journal**, v. 24, n.12, p. 37-45, 1974.

VITAL, B. R.; CARNEIRO, A.C.O.; PIMENTA, A.S.; DELLA LÚCIA, R. M. Adesivos à base de taninos das cascas de duas espécies de Eucalipto para produção de chapas de flocos. *Revista **Árvore***, Viçosa-MG, v.28, n.4, p.571-582, 2004.

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

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

ZHANG, M. Manufacture and properties of highperformance oriented strand board composite using thin strands. **Japan Wood Science**, Tokyo, n. 44, p. 191-197, 1998.