

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

EVALUATION OF ADHESIVES BASED ON TANNINS FROM *Pinus caribaea* var. *bahamensis*
AND *Acacia mearnsii* IN THE MANUFACTURE OF PARTICLEBOARD

Amélia Guimarães Carvalho¹ Roberto Carlos Costa Lelis² Alexandre Miguel do Nascimento³

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo avaliar os métodos para a extração dos taninos da casca do *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, assim como verificar a viabilidade técnica de utilização dos taninos da casca de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, de *Acacia mearnsii*, de misturas de taninos de acácia negra e pinus e de misturas do adesivo ureia-formaldeído (UF) com taninos de acácia e pinus na produção de adesivos para aglomerados. As cascas de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* foram fragmentadas em moinho de martelo, peneiradas, extraídas sob refluxo, por 2 horas, utilizada uma relação casca:licor de 1:15 p:v, em nove tratamentos. A melhor forma de extração foi utilizada para obtenção de grandes quantidades de extratos, que foram utilizados na confecção de adesivos tânicos e nas misturas com adesivo UF e com taninos comerciais de acácia negra na fabricação de painéis aglomerados. A adição de sulfito de sódio proporcionou maior extração de taninos, sendo recomendável a extração com adição de 5% de sulfito de sódio. Os resultados mostraram que tanto os taninos de acácia, quanto os de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, apresentam boas propriedades de colagem. É possível a adição de solução tânica de pinus à solução tânica de acácia e também substituir parte do adesivo UF pelos taninos de acácia em até 25% sem comprometer a qualidade da colagem. A substituição de 10% de UF por extrato tânico, tanto de pinus quanto de acácia, não alterou os valores de inchamento em espessura (IE) dos painéis. É possível obter boas propriedades mecânicas com adesivos UF modificados com extratos tânicos na proporção de 10%. Os altos valores encontrados para ligação interna (LI) dos painéis fabricados com extratos tânicos evidenciaram o potencial desses taninos para colagem de painéis de madeira.

Palavras-chave: polifenóis; extrativos; colagem; painéis de partículas de média densidade.

ABSTRACT

This work aimed to evaluate the methods for extraction of tannin from the bark of *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, as well as to evaluate the technical feasibility of using tannins from the barks of *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, of *Acacia mearnsii*, the mixtures of black wattle and pine tannins and the mixture of adhesive urea formaldehyde (UF) with black wattle and pine tannins in the production of adhesives for particleboard. The barks of *Pinus caribaea* var. *bahamensis* were fragmented in hammer mill, sieved and extracted under reflux for 2 hours, using a bark: liquor relation of 1:15, in nine treatments. The best extraction was used to obtain large quantities of extracts, which were used in the manufacture of adhesives and mixtures with UF adhesive and tannins of black wattle and the manufacture of particleboard. The addition of sodium sulfite gave higher extraction of tannin, which was extracted with the addition

1 Engenheira Florestal, Mestranda em Ciência e Tecnologia da Madeira, Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Lavras, Caixa Postal 3037, CEP 37200-000, Lavras (MG), Brasil. ameliagarvalho@gmail.com

2 Engenheiro Florestal, Dr., Professor Adjunto do Departamento de Produtos Florestais, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, BR 465, Km 7, Campus Universitário, CEP 23800-000, Seropédica (RJ), Brasil. lelis@ufrjr.br

3 Engenheiro Florestal, Dr., Professor Adjunto do Departamento de Produtos Florestais, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, BR 465, Km 7, Campus Universitário, CEP 23800-000, Seropédica (RJ), Brasil. amn@ufrjr.br

of 5% sodium sulfite. The results showed that both the black wattle tannin, as the bark of *Pinus caribaea* var. *bahamensis* have good bonding properties. It is possible to add pine tannin solution to the solution of black wattle and to replace part of the UF adhesive for the wattle tannins up to 25%, without compromising the glue quality. Replacing 10% of UF for tannic extract, both pine and black wattle, did not alter the values of thickness swelling (TS) of the panels. It is possible to obtain good mechanical properties with UF adhesives modified with tannic extracts at a ratio of 10%. The high values found for the internal bond (IB) panels containing tannin extracts showed the potential of these tannic extracts for bonding wood materials.

Keywords: polyphenols; extractives; gluing; medium density particleboards.

INTRODUÇÃO

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

Apesar dos painéis produzidos com resinas fenólicas serem resistentes à umidade, o alto custo do fenol após a crise do petróleo no século XX foi motivo para novas pesquisas, a fim de se encontrar matérias-primas alternativas para a produção de adesivos resistentes à umidade e a um custo menor. Dentre os novos materiais, surgiram os isocianatos e os adesivos de taninos (DEPPE e ERNST, 1971). De acordo com dados da Associação Brasileira da Indústria de Painéis de Madeira - ABIPA (2011), o custo do adesivo está em torno de 26% do preço total do produto final. Outro motivo para a substituição de adesivos comerciais por adesivos naturais é o problema da emissão de substâncias tóxicas (formaldeído) para a atmosfera, como apresentado por Margosian (1990).

Segundo Gonçalves et al. (2003), nos últimos anos vários materiais têm sido pesquisados para substituir as resinas sintéticas na fabricação de painéis aglomerados, com destaque para os taninos, polifenol obtido de várias fontes renováveis, como por exemplo, da casca de *Acacia mearnsii*, das

espécies do gênero pinus e eucalipto e da madeira do cerne de quebracho.

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

Valenzuela et al. (2012) produziram painéis aglomerados utilizando adesivo à base de taninos extraídos das cascas de *Pinus radiata*, em que os autores mostraram que as formulações adesivas nas quais foram utilizados apenas os taninos de pinus sem a mistura com adesivo sintético comercial, geraram bons resultados, atendendo com a facilidade a classe E1 de emissão de formaldeído de normas europeias.

Atualmente, existem poucos trabalhos no Brasil envolvendo o aproveitamento de taninos da casca de pinus para fabricação de adesivo. O trabalho de Ferreira et al. (2009) foi pioneiro no país e mostrou que a extração de cascas de *Pinus oocarpa* com água sob adição de 5% de sulfite de sódio ou carbonato de sódio foi essencial para obtenção de maiores rendimentos em taninos.

Para Lelis (1995), pesquisas que busquem matérias-primas alternativas para a indústria de painéis são importantes, porque o custo da aquisição de resinas sintéticas representa um componente de peso no custo total do produto.

Gay et al. (2001) retrataram o surgimento dos painéis de madeira pela necessidade de inovar a aplicação e o uso da madeira como matéria-prima. Os painéis de madeira surgiram como consequência da busca, por novos meios de utilizar e aproveitar a

madeira, explorando ao máximo o potencial desse material.

O painel aglomerado é formado a partir da redução da madeira em partículas. Após a obtenção das partículas de madeira, estas são impregnadas com resina sintética e, arranjadas de maneira consistente e uniforme, formam um colchão. Esse colchão, pela ação controlada do calor, pressão e umidade, adquire a forma definitiva e estável denominada aglomerado. O painel de aglomerado pode ser pintado ou revestido com vários materiais, destacando-se papéis impregnados com resinas melamínicas, papéis envernizáveis e lâminas de madeira natural. É um produto amplamente empregado na fabricação de móveis, em função de suas características tecnológicas, custo competitivo e escala de produção (IWAKIRI et al., 2005).

No Brasil, os painéis de madeira reconstituída passaram a ter seu consumo largamente incrementado a partir da metade da década de 90, quando os fabricantes de aglomerados e chapa de fibra investiram em modernização, ampliação de suas plantas e implantaram fábricas com produtos novos ou outros investidores uniram-se aos já existentes, segundo dados do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social – BNDES (2008). Atualmente, o aglomerado é uma das principais matérias-primas para o setor moveleiro brasileiro e sua produção em 2011 foi de 3.069.718m³ (ABIPA, 2012).

Este trabalho teve por objetivo avaliar o melhor método para a extração dos taninos da casca do *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, assim como verificar a viabilidade técnica de utilização dos taninos da casca de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, de *Acacia mearnsii*, de misturas de taninos de acácia e pinus e de misturas do adesivo ureia-formaldeído (UF), com taninos de acácia e pinus na produção de adesivos para aglomerados.

MATERIAL E MÉTODOS

Obtenção dos taninos de acácia-negra e da casca de pinus

Os taninos empregados recebem o nome comercial de Phenotan M e foram fornecidos pela Empresa TANAC, de Montenegro - RS. As cascas de pinus foram coletadas em povoamentos de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, na Fazenda Monte Alegre, localizada em Agudos, São Paulo (22°28'9" Sul, 48°59'22" Oeste). Foram escolhidas

aleatoriamente, cinco árvores, em dois talhões, com diâmetro a altura do peito (DAP) variando de 15 a 40 centímetros. 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 transportado para o Laboratório de Tecnologia da Madeira, Departamento de Produtos Florestais, Instituto de Florestas da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), e fragmentado em moinho de martelo, peneirado e armazenado em sacos. Esse material foi utilizado nas extrações para obtenção dos taninos. As partículas que passaram pela peneira de 1,68 mm e ficaram retidas na de 0,48 mm foram utilizadas nas extrações para obtenção dos taninos.

Extração dos taninos da casca de pinus

Em cada tratamento foram realizadas cinco repetições. As extrações foram com água; água + 1% de ureia; água + 5% de ureia; água + 8% de ureia; água + 10% de ureia; água + 1% Na₂SO₃; água + 5% Na₂SO₃; água + 8% Na₂SO₃ e água + 10% Na₂SO₃. A porcentagem de produto químico foi calculada em relação à massa seca de cascas.

As cascas sofreram tratamentos com água e produtos químicos nas diferentes concentrações citadas, com o objetivo de aumentar o rendimento da extração e também o teor de polifenóis. O material foi extraído em balão de 300 mL sob refluxo por 2 horas com uma relação licor:casca igual a 15:1. Após a extração, o material foi filtrado a vácuo em um cadinho de vidro sinterizado de porosidade 2.

Determinação dos teores de extrativos e caracterização química dos taninos

Após cada extração, foi separada uma alíquota de 10 mL para determinação da massa de extrativos totais. Esta foi colocada em uma placa de petri, previamente tarada, em estufa a 103° ± 2°C, até massa constante. Da diferença entre a massa da placa de petri antes e depois de ser levada à estufa com a alíquota, obteve-se a quantidade de extrativos (g) em 10 mL de solução e, considerando-se a quantidade de partículas na base seca e o volume inicial empregados na extração, calculou-se o teor de extrativos em porcentagem.

A partir dos extratos tânicos foram determinados os teores de polifenóis pela reação de Stiasny (WISSING, 1955; LELIS, 1995) e a

reatividade dos mesmos pelo método Ultravioleta (UV) (ROFFAEL, 1976). Após cada extração foi separado uma alíquota de 50 mL para determinação do teor de polifenóis pela reação de Stiasny. A alíquota de 50 mL foi colocada em um balão de fundo chato, adicionando-se a seguir 5 mL de ácido clorídrico concentrado e 10 mL de formaldeído (37%). O balão foi levado para manta térmica sob refluxo por um período de 30 min., o material foi filtrado em cadinho de vidro sinterizado, porosidade 2, sob vácuo e o precipitado foi lavado com água destilada quente e levado à estufa a $103 \pm 2^\circ \text{C}$ até obtenção da massa seca. A partir da massa seca do precipitado e da massa seca do extrato em 50 mL, calculou-se o número de Stiasny (NS) (WISSING, 1955; LELIS, 1995).

A determinação da reatividade foi feita com base na reação de Stiasny. Uma alíquota do filtrado da reação foi utilizada para leitura da absorbância em espectrofotômetro a 280 nm. No cálculo da reatividade dos polifenóis, também foi utilizado o filtrado do extrato aquoso que não sofreu tratamento com ácido clorídrico e formaldeído. Dada a alta concentração de polifenóis do extrato, precedeu-se a diluição da mesma. O cálculo da reatividade foi com base em Roffael (1976).

Para a obtenção do percentual de taninos na casca multiplicou-se o número de Stiasny pelo teor de extrativos totais determinados, ao converter o resultado em porcentagem. A diferença entre teor de extrativo e taninos forneceu a porcentagem de não taninos. O valor do pH das soluções foi determinado por pH-metro digital, à temperatura ambiente, sendo o valor registrado após quatro minutos de contato do eletrodo com a solução. Com base na análise dos teores dos extrativos e das características químicas, o melhor tratamento obtido pela da extração foi escolhido para extração de taninos, para produção dos adesivos.

Extração da casca em autoclave e determinação das propriedades dos extratos

O material foi extraído em autoclave por 2 horas, à temperatura de $103 \pm 2^\circ \text{C}$, com uma relação licor:casca igual a 24:1. Após a extração, o material foi filtrado a vácuo utilizando-se cadinho de vidro sinterizado de porosidade 2. O extrato aquoso foi concentrado em um evaporador, sendo posteriormente seco à temperatura de 60°C . Os extratos foram utilizados em soluções tânicas a 45% de sólidos para em seguida terem suas propriedades

avaliadas, bem como nas misturas com taninos de acácia negra e resina ureia-formaldeído.

Na análise das propriedades dos taninos, foram empregadas soluções de taninos a 45% de sólidos e estas tiveram as propriedades analisadas, segundo Lelis (1995). Os taninos de acácia foram também misturados com taninos de pinus, nas proporções de 90:10; 80:20 e 75:25, sendo também avaliadas as propriedades das misturas.

Após preparo e homogeneização da solução de taninos a 45% de sólidos, a viscosidade foi determinada pelo método do copo Ford. (American Society for Testing and Materials - *ASTM D-1200*, 1994). O pH dos extratos aquosos foi determinado em pH-metro, após 4 min de contato com o filtrado.

Em um tubo de ensaio foram colocados 10g de uma solução de extrato a 45% de sólidos, adicionada uma solução de formaldeído a 37% (catalisador) na proporção de 20% sobre o teor de sólidos contidos na solução de extrato. A mistura foi homogeneizada com bastão de vidro em banho-maria à temperatura de 90°C até o ponto de endurecimento. O tempo necessário para que a mistura atingisse a fase gel expressou o tempo de formação de gel.

Caracterização da resina sintética e de suas modificações com taninos de acácia e pinus

A resina UF foi fornecida pela Empresa Hexion Química Indústria e Comércio Ltda., denominada MDP 9020. Foram determinadas as propriedades da resina UF e da resina UF modificada com taninos de acácia e pinus.

A modificação da resina sintética foi pela substituição de parte da resina por uma solução de extrato tânico a 45% de sólidos (90:10; 80:20; 75:25). Para cada adesivo foram determinados: viscosidade, tempo de formação de gel e pH. Na determinação do tempo de formação de gel para UF e suas modificações com taninos de pinus e acácia foi adicionado 2% de solução de sulfato de amônio a 24% com base no teor de sólidos.

Fabricação dos painéis aglomerados

Os painéis foram produzidos com adesivo à base de taninos de *Pinus caribaea* (TF_{pinus}), de ureia-formaldeído (UF), de UF modificado com taninos de pinus ($\text{TUF}_{\text{pinus}}$) e com taninos de acácia ($\text{TUF}_{\text{acácia}}$), de taninos de acácia-negra ($\text{TF}_{\text{acácia}}$) e de misturas de taninos de acácia e pinus ($\text{TF}_{\text{acácia + pinus}}$).

Os painéis foram fabricados com madeira de *Pinus caribaea* var. *caribaea*, proveniente de plantios localizados na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, em Seropédica - RJ. Os troncos foram cortados em discos, sendo os mesmos picados manualmente em cavacos. Para geração das partículas, os cavacos foram moídos em moinho de martelo e posteriormente foram peneirados, sendo utilizadas as partículas que passaram pela peneira de 4,37 mm e ficaram retidas na peneira de 0,61 mm. Em seguida, as mesmas foram secas até atingirem umidade em torno de 5%.

Para cada tratamento foram produzidos painéis com densidade nominal de 0,70 g/cm³. Foram aplicados os diferentes adesivos às partículas no teor de 10% (base massa seca das partículas), por meio de aspersão, em uma encoladeira do tipo tambor giratório. Para os extratos tânicos puros foram utilizados 20% solução de formaldeído a 37%; e para UF e suas modificações com taninos de pinus foram utilizados 2% de solução de sulfato de amônio a 24% (base teor de sólidos).

Na formação do colchão foi empregado um orientador ou formador de partículas de madeira com dimensões de 40 x 40 cm. Realizou-se uma pré-prensagem manual, sendo em seguida o colchão levado para a prensa quente com separadores de 15 mm de espessura, onde passaram por um ciclo de prensagem de 9 minutos, temperatura de 180°C e uma pressão de 30 kgf/cm².

A prensagem foi realizada em prensa de pratos planos e horizontais com aquecimento elétrico. Depois de prensados, os painéis foram esquadrejados e acondicionados em sala de climatização com umidade relativa de 65 ± 5% e temperatura de 20 ± 3°C, até atingir a umidade de equilíbrio. Após o acondicionamento dos painéis, foram efetuados os cortes para retirada dos corpos de prova, segundo a Norma Brasileira Regulamentadora - NBR 14810-3 da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (2002).

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), segundo a NBR 14810-3 (ABNT, 2002).

Delineamento experimental

Foram produzidos painéis aglomerados de acordo com o delineamento da Tabela 1, em que, para cada tratamento, foram produzidos 4 painéis (repetições). O delineamento utilizado foi o inteiramente casualizado. Os dados referentes a cada ensaio avaliado foram submetidos ao teste Kolmogorov-Smirnov a 5% de significância para verificar a normalidade dos dados; que, uma vez comprovados, foi executada a análise de variância. Havendo rejeição da hipótese da nulidade, foi aplicado o teste Tukey a 5% de significância para comparação entre as médias.

TABELA 1: Descrição dos tratamentos para confecção dos painéis aglomerados.

TABLE 1: Description of treatments for the manufacture of particleboard.

Tratamento	Adesivo
T1	Ureia-Formaldeído (UF)
T2	Taninos de <i>Pinus caribaea</i> Var. <i>bahamensis</i> a 45%
T3	UF + taninos de pinus (90:10)
T4	Taninos de <i>Acacia mearnsii</i> a 45%
T5	Taninos de acácia + taninos de pinus (90:10)
T6	UF + taninos de acácia a 45% (90:10)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação os extratos tânicos de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*

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

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

A adição de sulfito ou ureia solubilizou maiores quantidades de extrativos. Porém, os maiores teores de extrativos foram encontrados nas extrações com sulfito. Os maiores teores de taninos

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

TABLE 2: Mean values for the polyphenols (NS), reactivity, extract yield, tannin yield, non-tannin and pH of extracts from the bark of *Pinus caribaea* var. *bahamensis* for the different treatments.

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

Em que: Médias seguidas pela mesma letra, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \geq 0,05$).

foram encontrados nas extrações com adição de sulfito de sódio. Entretanto, apesar do maior rendimento em extrativo com a maior concentração de sulfito de sódio, houve também maior extração de açúcares solúveis (não taninos) presentes na casca, os quais reduzem a resistência da linha de cola. Assim, é recomendável a extração com sulfito de sódio a 5%, em que foram obtidos altos rendimentos em taninos e relativamente um baixo percentual de não taninos, quando comparado aos tratamentos com 8 e 10% de sulfito de sódio.

Os teores de taninos encontrados nas extrações com 5% de sulfito de sódio ficaram abaixo dos valores encontrados por Ferreira et al. (2009) em extrações com 5% de sulfito de sódio para casca de *Pinus oocarpa*, que foram de 31,6%. Os extratos apresentaram grande acidez, tendo a adição de ureia e sulfito de sódio contribuído naturalmente para aumento do valor pH.

Avaliação das propriedades dos adesivos

Os resultados das propriedades dos adesivos à base de taninos de pinus, e de taninos de acácia em soluções a 45% de sólidos e do adesivo UF, assim como suas misturas estão apresentados na Tabela 3. Nota-se que os extratos tânico da acácia-negra apresentaram menores valores de viscosidade do que os extratos da casca de pinus, sendo esta diferença significativa. Ao contrário, o

tempo de formação de gel foi menor para o extrato de pinus, em comparação com o extrato de acácia-negra. Essas diferenças são importantes no processo de colagem, pois regulam o tempo operacional de utilização destes extratos tânico em um processo de colagem em nível industrial.

A modificação do extrato de acácia com solução de extrato de pinus não causou diferença significativa nos valores de viscosidade e tempo de formação de gel. A viscosidade é uma grandeza importante para o adesivo; uma viscosidade alta prejudica a capacidade de distribuição do adesivo, umectação e adesão (MACIEL et al., 1996). Uma baixa viscosidade facilita em muito a pulverização de uma resina; uma viscosidade maior do que 1500 centipoises (cP) dificulta a aplicabilidade do adesivo na fabricação de chapas de partículas (BRITO, 1995).

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

Da mesma forma que a viscosidade, o tempo de formação de gel do adesivo UF modificado com taninos foi influenciado pela adição dos mesmos.

TABELA 3: Valores médios da viscosidade, do tempo de formação de gel, do valor pH.
TABLE 3: Mean values of viscosity, gel time formation and pH.

Tratamento	Viscosidade (cP)		Tempo formação de gel (min)		pH
Tanino pinus	341,7	b	1,10	f	5,3
Ureia MDP	267,1	c	2,63	a	8,1
Tanino acácia	142,7	e	2,18	bc	6,5
Acácia:pinus 90:10	180,1	d	0,82	g	6,7
Acácia:pinus 80:20	190,2	d	0,87	g	6,6
Acácia:pinus 75:25	196,8	d	0,85	g	6,6
UF:pinus 90:10	284,4	bc	2,2	b	7,1
UF:pinus 80:20	301,5	b	2,13	bcd	6,9
UF:pinus 75:25	357,9	a	1,92	d	6,8
UF:acácia 90:10	292,2	bc	2,0	cd	7,5
UF:acácia 80:20	299,9	b	1,57	e	7,0
UF:acácia 75:25	302,8	b	1,40	e	6,9

Em que: Médias seguidas pela mesma letra, dentro de uma mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \geq 0,05$).

Ao contrário da viscosidade, houve diminuição do tempo de formação de gel com adição de taninos ao adesivo UF. Essa diminuição foi mais acentuada na adição dos taninos de acácia.

O pH é um fator importante durante o processo de colagem, uma vez que pode interferir no processo de cura de uma resina (ROFFAEL e DIX, 1994). O extrato tânico da casca de pinus foi mais ácido, em comparação com os demais tratamentos. Em função do caráter ácido dos taninos, houve redução nos valores de pH das misturas de UF e taninos.

Avaliação das propriedades físicas e mecânicas dos painéis aglomerados

Os valores médios encontrados para a densidade aparente dos painéis, após climatização

a 20°C e 65% UR estão na Tabela 4. Na análise de variância para a densidade, não foi encontrada diferença significativa.

Os valores médios do inchamento em espessura (IE), após 2 e 24 horas de imersão em água dos painéis confeccionados estão na Tabela 5. Os resultados do IE indicaram que os painéis confeccionados com adesivos UF apresentaram os menores valores de IE após 2 horas de imersão em água. A adição de 10% de extrato tânico, tanto de pinus quanto de acácia, ao adesivo UF não alterou os valores de IE dos painéis após 2 e 24 horas de imersão em água. Comparando-se os painéis confeccionados com extratos tânicos de pinus e acácia, nota-se que os valores de IE foram maiores para os painéis confeccionados com tanino de acácia, sendo a diferença significativa.

TABELA 4: Valores médios da densidade aparente dos painéis aglomerados confeccionados com os diferentes adesivos.

TABLE 4: Average articleboards manufactured with different adhesives.

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

Em que: Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \geq 0,05$).

TABELA 5: Valores médios de Inchamento em Espessura (IE) dos painéis aglomerados para os diferentes tratamentos.

TABLE 5: Mean values of thickness swelling (IE) of the particleboards for the different treatments.

Tratamento	IE 2 h (%)		IE 24 h (%)	
Painéis com adesivo UF	30,7	c	34,8	c
Painéis com adesivo TF de pinus	37,9	b	46,2	b
Painéis com adesivo UF:tanino pinus (90:10)	29,2	c	34,6	c
Painéis com adesivo TF acácia	48,9	a	56,4	a
Painéis com adesivo tanino acácia + pinus (90:10)	44,7	a	53,8	a
Painéis com adesivo UF:tanino acácia (90:10)	32,1	bc	40,4	bc

Em que: Médias seguidas pela mesma letra, dentro de uma mesma coluna, não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p \geq 0,05$).

Os valores de IE após 2 horas dos painéis confeccionados com UF modificados com extratos tânicos de pinus e acácia foram superiores aos encontrados por Tostes et al. (2004), em que os autores trabalharam com painéis confeccionados com adesivo à base de UF modificados com extratos tânicos da casca de *Eucalyptus pellita* nas proporções de 10 e 20%. Após 24 horas, os valores encontrados pelos mesmos autores citados anteriormente, variaram de 32,90 a 51,45%.

Somente os painéis produzidos com adesivo UF e sua modificação com 10% de tanino de pinus atenderam à Norma Comercial Americana, CS-236-66 (1968), que estabelece valores máximos para o inchamento em espessura de 35%. Entretanto, deve-se lembrar que não foi adicionada parafina à composição dos painéis, o que reduziria os valores de IE e outros painéis poderiam atender à exigência da norma citada.

Os valores médios da absorção em água dos painéis confeccionados estão na Tabela 6, tendo

cada propriedade, AA 2h e AA 24h, sido analisadas separadamente. Após 2 horas de imersão em água, nota-se que os painéis confeccionados com adesivo UF modificado com taninos de acácia (90:10) apresentaram os menores valores de absorção em água (AA). A substituição de parte do adesivo UF por taninos de pinus não alterou negativamente os valores de AA após 2 horas. Não houve diferença significativa entre os valores de AA, tanto após 2 horas quanto após 24 horas, entre os painéis fabricados exclusivamente com extratos tânicos de pinus e acácia. A adição de extratos tânicos da casca de pinus aos taninos de acácia contribuiu para diminuição dos valores de AA, mas a diferença não foi significativa.

Os valores médios do módulo de ruptura (MOR) e de módulo de elasticidade (MOE) estão apresentados na Tabela 7, tendo sido o MOR e o MOE avaliados separadamente. Os painéis com os adesivos UF e suas modificações com taninos de pinus e acácia apresentaram os maiores valores de

TABELA 6: Valores médios de absorção em água (AA) dos painéis aglomerados para os diferentes tratamentos.

TABLE 6: Mean values of water absorption (AA) of the particleboards for the different treatments.

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

Em que: Médias seguidas pela mesma letra, dentro de uma mesma coluna, não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p \geq 0,05$).

TABELA 7: Valores médios de MOR e MOE (kgf/cm²) dos diferentes painéis aglomerados.
 TABLE 7: Average values of MOR and MOE (kgf/cm²) for the different particleboards.

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

Em que: Médias seguidas pela mesma letra, dentro de uma mesma coluna, não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p \geq 0,05$).

MOR, não havendo diferença significativa entre eles. Ao contrário, Gonçalves et al. (2003) observaram tendência de redução de valores de MOE e MOR quando se acrescentou extrato tânico de *Mimosa caesalpiniaefolia* ao adesivo ureia-formaldeído (UF). Carneiro et al. (2004) verificaram que a combinação de adesivos de taninos de eucalipto com adesivos UF ocasionou aumento em algumas propriedades mecânicas.

Comparando-se os painéis confeccionados exclusivamente com extratos tânicos, nota-se que os valores de MOR e MOE dos painéis com os de pinus foram superiores aos valores encontrados nos painéis com os de acácia. A substituição de parte do extrato tânico de acácia por extratos de pinus contribuiu para obtenção de maiores valores de MOR e MOE, em comparação com os painéis de acácia, mas a diferença não foi significativa.

Os valores de MOR e MOE encontrados de todos os tratamentos foram inferiores aos encontrados por Carneiro et al. (2004) e Tostes et al. (2004). Porém, com exceção do tratamento com adesivo à base de taninos de acácia, os painéis

atendem ao mínimo requerido pela norma comercial americana CS 236-66 (1968), referente à classe 1, em que o mínimo exigido é de 56 e 10.500 kgf/cm² para MOR e MOE, respectivamente. Os baixos valores encontrados para MOR e MOE neste trabalho estão relacionados à forma das partículas utilizadas, uma vez que estas se apresentavam pouco esbeltas e influenciaram negativamente no resultado.

Os valores médios encontrados para resistência à tração perpendicular dos painéis fabricados estão apresentados na Tabela 8. Os painéis de UF puro ou em misturas com taninos de acácia e pinus apresentaram os maiores valores de LI. A substituição de até 10% do adesivo UF por extratos tânicos não alterou as propriedades de ligação interna dos painéis.

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

TABELA 8: Valores médios de ligação interna (LI) (kgf/cm²) dos diferentes painéis aglomerados.
 TABLE 8: Mean values of Internal Bond (kgf/cm²) for the different particleboards.

Tratamento	LI (kgf/cm ²)	
Painéis com adesivo UF	10,8	a
Painéis com adesivo TF de pinus	7,0	b
Painéis com adesivo UF:tanino pinus (90:10)	10,4	a
Painéis com adesivo TF acácia	7,7	b
Painéis com adesivo tanino acácia + pinus (90:10)	7,9	b
Painéis com adesivo UF:tanino acácia (90:10)	10,8	a

Em que: Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p \geq 0,05$).

Todos os valores de LI obtidos neste trabalho foram superiores ao exigido pela Norma Comercial Americana, CS 236-66 (1968) para painéis de partícula, em que a norma especifica o valor mínimo de 4,9 kgf/cm², para painéis do tipo 1 (colagem com UF). A forma das partículas também influenciou os valores de ligação interna, mas desta vez positivamente.

CONCLUSÕES

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

Para a confecção de painéis utilizando adesivos tânicos de acácia e pinus recomenda-se a utilização de parafina, para a melhoria das propriedades físicas.

O baixo índice de esbeltez das partículas utilizadas influenciou positivamente os valores de ligação interna e negativamente os valores de MOE e MOR.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, à Duratex S.A., à Tanac S.A., à Empresa Hexion e ao técnico do Laboratório de Química da Madeira da UFRJ, José Carlos Ferreira Batista.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE PAINÉIS DE MADEIRA – ABIPA. Disponível em: <<http://www.abipa.org.br/numeros.php>>. Acesso em: 16 out. 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D-1200: test method for viscosity by Ford viscosity. 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14810-3: Chapas de madeira aglomerada. Parte 3: métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2002.

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. 123 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1995.

COMMERCIAL STANDARD. **Mat-formed wood particleboards**. CS 236-66. US Department of Commerce. 1968.

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

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

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

FERREIRA, E. S. et al. Teores de tanino da casca de quatro espécies de pinus. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 16, n. 2, p. 30-39, 2009

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

GONÇALVES, C. A. et al. Produção de chapas de madeira aglomerada com adesivo uréia-formaldeído modificado com tanino de *Mimosa caesalpiniaefolia* Benth (sabiá). **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 10, n. 1, p. 18-26, 2003.

GURGEL, M. M. **Avaliação das propriedades de colagem de taninos de *Pinus oocarpa* e de suas misturas com taninos de acácia negra e uréia-formaldeído**. 2008. 29 f. Monografia – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2008.

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

IWAKIRI, S. **Painéis de madeira reconstituída**. Curitiba: FUPEF, 2005. 254 p.

LELIS, R. **Zur Bedeutung der Kerninhaltsstoffe obligatorisch verkernter Nadelbaumarten bei der Herstellung von feuchtebeständigen und biologisch resistenten Holzspanplatten, am Beispiel der Douglasie (*Pseudotsuga menziesii* Mirb. Franco)**. 1995. 249 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universität Göttingen, 1995.

MACIEL, A. S.; ANDRADE, A. M.; ALBUQUERQUE, C. E. C. Procedimentos para a extração e utilização de fenóis de alcatrão na produção de adesivos fenólicos. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 3, n. 1, p. 86-95, 1996.

MARGOSIAN, R. Initial formaldehyde emission

- levels for particleboard manufactured in the United States. **Forest Products Journal**, Madison, v. 40, n. 6, p. 19-20, 1990.
- MOSLEMI, A. A. **Particleboard**. Illinois: Southern Illinois University Press, 1974. v. 2, 256 p.
- ROFFAEL, E. Über die Reaktivität von wäßrigen Rindenextrakten gegenüber Formaldehyd. **Adhäsion**, v. 20, n. 11, p. 306-311, 1976.
- ROFFAEL, E.; DIX, B. Tannine als Bindemittel für Holzwerkstoffe. **Holz-Zentralblatt**, v. 120, n. 6, p. 90-93, 1994.
- SELLERS, T.; MCSWEEN, J. R.; NEARN, W. T. La adherencia en la madera y los adhesivos. **Revista VETAS**, v. 15, n. 1, p. 74-77, 1995.
- TEODORO, Â. S.; LELIS, R. C. C.; DIAS, L. A. Efeito da adição de sulfito de sódio na extração de taninos da casca de *Pinus caribaea* var. *caribaea*. In: REUNIÃO ANUAL DA SBPC, 55., 2003, Recife. **Anais...** Recife: SBPC, 2003. 1 CD – Rom.
- TOSTES, A. S.; LELIS, R. C. C.; PEREIRA, K. R. M.; BRITO, E. O. Colagem de chapas de madeira aglomerada com adesivo Uréia-Formaldeído (UF) modificado com tanino da casca de *Eucalyptus pellita* Muell. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 11, n. 2, p. 14-19, 2004.
- TEODORO, A, S. **Utilização de adesivos à base de taninos na produção de painéis de madeira aglomerada e OSB**. 2008, 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais e Ambientais) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2008.
- VALENZUELA, J. et al. Industrial production of pine tannin-bonded particleboard and MDF. **European Journal of Wood and Wood Products**, v.70, n. 5, p. 735-740, 2012.
- 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.