

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

**TESE**

**Extração, reatividade e toxidez de extratos tânicos da casca de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis***

**Michel Cardoso Vieira**

**2014**



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

**EXTRAÇÃO, REATIVIDADE E TOXIDEZ DE EXTRATOS TÂNICOS DA CASCA DE**  
*Pinus oocarpa E Pinus caribaea var. bahamensis*

**MICHEL CARDOSO VIEIRA**

*Sob a orientação do Professor*

**Dr. Roberto Carlos Costa Lelis**

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Área de concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

Seropédica, RJ  
Fevereiro de 2014

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

**MICHEL CARDOSO VIEIRA**

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Área de Concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

TESE APROVADA EM: 28 de fevereiro de 2014

---

Roberto Carlos Costa Lelis. Prof. Dr. UFRRJ  
(Orientador)

---

Heber dos Santos Abreu. Prof. Dr. UFRRJ

---

Alexandre Miguel do Nascimento. Prof. Dr. UFRRJ

---

Érika da Silva Ferreira. Prof. Dra. UFPel.

---

Graziela Baptista Vidaurre. Prof. Dra. UFES

**A Deus**

**Aos meus estimados pais Roney Vieira de Sousa e Creusa Cardoso da Silva de Sousa**

**Ao meu querido irmão Bruno Cardoso Vieira**

**À minha namorada Michele Costa Moura Moraes**

**DEDICO**

## **AGRADECIMENTOS**

**À Deus, pela luz divina que ilumina os meus caminhos e me ajuda a vencer com sabedoria mais essa etapa da vida.**

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

**A empresa Duratex pela doação das cascas de Pinus utilizada neste trabalho.**

**À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.**

**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.**

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

**Ao Prof. Jayme Magalhães Santangelo pela contribuição das análises de toxidez das cascas.**

**À aluna de doutorado da Universidade Federal de Lavras Caroline Junqueira Sartori pela contribuição nas análises de fenóis totais.**

**Ao amigo José Carlos Ferreira Batista pela valiosa colaboração que foi de fundamental importância para o processo de desenvolvimento deste trabalho.**

**Aos amigos Gisely de Lima Oliveira, Bruno Couto da Silva e Fabrício Gomes Gonçalves pela ajuda fundamental e experiência durante todo o trabalho.**

**Aos meus amigos da família fica solto, Juninho, Gislaine, Sergio, Luiz, Leonardo, André, Bruno, Wendell, Ivone, Eric, Suzana, Lais, Luara, Liliane, Mariana pelos inesquecíveis momentos juntos.**

**Aos alunos Carlos Henrique, Vinicius, Leonardo e Danielle, que colaboraram na realização deste trabalho.**

**À minha namorada e amiga Michele Costa Moura Moraes, que soube compreender minha ausência em algumas etapas de nossas vidas e pelo carinho.**

**Ao meu querido irmão pelo carinho, companheirismo, amizade e colaboração.**

**Aos meus queridos pais, minha eterna gratidão pela vida, amor, carinho e apoio moral.**

## RESUMO

VIEIRA, Michel Cardoso. **Extração, reatividade e toxidez de extratos tânicos da casca de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis***. 2014. 133 f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Departamento de Produtos Florestais, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2014.

O objetivo desse trabalho foi caracterizar cascas de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis* visando sua utilização em processos tecnológicos. Foram avaliados as propriedades químicas de extratos tânicos da casca de pinus e o potencial de utilização dos extratos como adesivo, a reatividade de cascas de *Pinus oocarpa* frente ao formaldeído, os efeitos das substâncias extraídas das cascas de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis* sobre a história de vida do cladóceros *Moina macrocopa* e as propriedades dos adesivos Uréia-formaldeído (UF) e Fenol-formaldeído (FF) e de suas modificações com o tanino de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis*. Os resultados mostraram que para quantificação de fenóis totais da casca de pinus não se deve empregar solventes com menor polaridade, devido à dificuldade de solubilização dos polifenóis. Para as duas espécies testadas, a adição de sulfito de sódio aumentou o rendimento em tanino, sendo o tratamento com adição de 5% de sulfito de sódio o mais indicado para ambas as espécies. As cascas das duas espécies apresentaram potencial para serem aproveitadas como matéria-prima para obtenção de taninos, uma vez que os extratos apresentaram propriedades satisfatórias para o processo de colagem, com exceção dos extratos tânicos da casca de *Pinus oocarpa*, obtidos na extração com 10% de sulfito de sódio. Os resultados revelaram também que as cascas reagem com formaldeído, funcionando como captador de formaldeído, e assim a utilização de cascas na fabricação de aglomerados pode ser uma alternativa para reduzir a emissão de formaldeído. Com relação à toxidez das cascas, a solução a 100% para as duas espécies de pinus foi prejudicial ao cladóceros *Moina Macrocopa*, ocasionando a morte dos indivíduos. As substâncias lixiviadas da casca e o sulfito de sódio, por ser um produto tóxico, pode ser a causa do cladóceros não ter sobrevivido a essa concentração. Com relação aos outros tratamentos, foi possível observar que a solução não alterou os aspectos da história de vida da espécie *Moina Macrocopa*. A adição do extrato tânico da casca de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea bahamensis* à resina Uréia formaldeído (UF) contribuiu para diminuição nos valores de viscosidade. Desta forma, a substituição do adesivo sintético por taninos da casca é possível até 30%. A adição do extrato tânico da casca de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea bahamensis* à resina Fenol formaldeído (FF) contribuiu para o aumento nos valores de viscosidade. A substituição do adesivo sintético por taninos da casca das duas espécies é possível somente até 20%. A caracterização química por infravermelho mostrou que ao se adicionar o tanino das duas espécies de pinus à resina ureia-formaldeído, foi possível visualizar a presença de sinais de substâncias aromáticas nos espectros evidenciando que ocorreu a reação entre o adesivo e o tanino.

**Palavras chave:** cascas, adesivos, tanino.

## ABSTRACT

VIEIRA, Michel Cardoso. **Extraction, reactivity and toxicity of tannin extracts from the bark of *Pinus oocarpa* and *Pinus caribaea* var. *bahamensis***. 2014. 133 f. Thesis (Doctorate in Environmental and Forest Sciences). Forest Institute, Forest Products Departments, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2014

The aim of this work was the characterization of barks from *Pinus oocarpa* and *Pinus caribaea* var. *bahamensis* aiming its use in technological processes. The following properties were evaluated: The chemical properties of tannic extracts of barks from pinus and the potential use of tannic extracts as adhesive, the reactivity of barks from *Pinus oocarpa* to formaldehyde, the effects of substances extracted from barks of *Pinus oocarpa* and *Pinus caribaea* var. *bahamensis* over life history of cladocerans *Moina macrocarpa* and the properties of urea-formaldehyde (UF) and phenol-formaldehyde (PF) and its modifications with tannin from *Pinus oocarpa* and *Pinus caribaea* var. *bahamensis*. Results showed that quantification of total phenols from bark from pinus should not employ solvents with lesser polarity, due to the difficulty in solubilization of the species. For both species tested, addition of sodium sulfite increased tannin yield, being the treatment with addition of 5% sodium sulfite the most indicated for both species. Barks from both species showed potential to be employed as raw material to tannin obtainment, as the extractives showed satisfactory properties for gluing process, with exception of the tannic extracts of the bark from *Pinus oocarpa*, obtained in extraction with 10% sodium sulfite. The increase in the reaction time of the barks with formaldehyde resulted in an increase in solubilization of the components of the bark, occasioning higher extractive contents and a diminish in values of polyphenol content, for the barks before and after extraction. As for tannin content, there was a reduction after an increase in the reaction time, opposed to the non-tannins percentage, where the greater time of reaction with the formaldehyde solution favored solubilization of greater amounts. The 100% solution for both species was harmful for the cladocerans *Moina Macrocarpa*, resulting in death of the specimens. Lixiviated substances from bark and sodium sulfite, due to the fact that it is a toxic product, may be the cause the cladocerans did not survive this concentration. As for other treatments, it was possible to observe that the solution did not alter the history of life aspects of the specie *Moina Macrocarpa*. Addition of the tannic extract from *Pinus oocarpa* and *Pinus caribaea bahamensis* to urea-formaldehyde resin (UF) contributed for the reduction in values of viscosity. As such, substitution of the synthetic adhesive by tannins from the bark is possible until 30%. The addition of the tannic extract of the bark from *Pinus oocarpa* and *Pinus caribaea bahamensis* to Phenol-formaldehyde (PF) contributed to an increase in values of viscosity. The replacement of synthetic adhesive by tannins from the bark of the two species is possible only up to 20%. The chemical characterization through infrared spectroscopy showed that adding tannin from both species to urea-formaldehyde resin made possible the visualization of aromatic bands in spectra, highlighting that a reaction between adhesive and tannin occurred.

**Key words:** barks, adhesives, tannin.

## ÍNDICE DE TABELAS

### Introdução Geral

<b>Tabela 1.</b>	Composição Química da casca de <i>Pinus sp.</i>	06
<b>Tabela 2.</b>	Ocorrência de taninos hidrolisáveis em vegetais e árvores	13
<b>Tabela 3.</b>	Exemplos de algumas fontes de tanino e seus respectivos rendimentos em taninos	15

### Capítulo I

<b>Tabela 1.</b>	Tratamentos utilizados na extração	37
<b>Tabela 2.</b>	Valores médios de fenóis totais da casca de duas espécies de pinus.	41
<b>Tabela 3.</b>	Valores médios do número de Stiasny (NS), rendimento em extrato (RE), em tanino (RT) e não-tanino (RNT) dos extratos aquosos da casca de <i>Pinus caribaea</i> Var. <i>bahamensis</i> para os diferentes tratamentos.	42
<b>Tabela 4.</b>	Valores médios da Viscosidade (V), Teor de sólidos (TS), Tempo de formação de gel (TFG) e pH da solução de extratos tânicos a 45% da casca de <i>Pinus caribaea</i> var. <i>bahamensis</i> para os diferentes tratamentos.	43
<b>Tabela 5.</b>	Valores médios do número de Stiasny (NS), rendimento em extrato (RE), em tanino (RT) e não-taninos (RNT) dos extratos aquosos da casca de <i>Pinus oocarpa</i> para os diferentes tratamentos.	45
<b>Tabela 6.</b>	Valores médios da Viscosidade (V), Teor de sólidos (TS), Tempo de formação de gel (TFG) e pH da solução de extratos tânicos a 45% da casca de <i>Pinus oocarpa</i> .	46

### Capítulo III

<b>Tabela 1.</b>	Valores médios e comparação das médias para os teores de extrativos, teores de polifenóis (NS), % de taninos; de não taninos da solução de <i>Pinus oocarpa</i> e <i>Pinus caribaea</i> var. <i>bahamensis</i> .	67
------------------	--	----

### Capítulo IV

<b>Tabela 1.</b>	Valores médios para viscosidade (VISC), tempo de formação de gel (TFG) e pH do adesivo UF e suas modificações com extratos tânicos da casca de de <i>Pinus oocarpa</i> e <i>Pinus caribaea</i> var. <i>bahamensis</i> .	78
<b>Tabela 2.</b>	Valores médios para viscosidade (VISC), tempo de formação de gel (TFG) do adesivo FF e suas modificações com extratos tânicos da casca de de <i>Pinus oocarpa</i> e <i>Pinus caribaea</i> var. <i>bahamensis</i> .	79
<b>Tabela 3.</b>	Atribuições dos sinais dos espectros por microscopia no infravermelho da resina Uréia Formaldeído, dos extratos tânicos de <i>Pinus oocarpa</i> e <i>Pinus caribaea</i> var. <i>bahamensis</i> e das modificações da resina UF com extratos tânicos em diferentes proporções.	81
<b>Tabela 4.</b>	Atribuições dos sinais dos espectros por microscopia no infravermelho da resina Fenol-Formaldeído, dos extratos tânicos de <i>Pinus oocarpa</i> e <i>Pinus caribaea</i> var. <i>bahamensis</i> e das modificações da resina FF com extratos tânicos em diferentes proporções.	82

## ÍNDICE DE FIGURAS

### Introdução Geral

<b>Figura 1.</b>	Estrutura anatômica do caule	06
<b>Figura 2.</b>	Estrutura química de tanino hidrolisável	10
<b>Figura 3.</b>	Estrutura molecular de galotaninos	11
<b>Figura 4.</b>	Estruturas moleculares dos ácidos gálico (A) e digálico (B)	11
<b>Figura 5.</b>	Estrutura molecular de elagitaninos	12
<b>Figura 6.</b>	Estrutura molecular do ácido elágico	12
<b>Figura 7.</b>	Estrutura do flavonóide de tanino	13
<b>Figura 8.</b>	Estrutura dos taninos condensados	14
<b>Figura 9.</b>	Estrutura da ligação Uréia formaldeído	28
<b>Figura 10.</b>	Estrutura da ligação Fenol formaldeído	29

### Capítulo I

<b>Figura 1.</b>	Curva padrão para cálculo de fenóis totais	40
<b>Figura 2.</b>	Reação do tanino com formaldeído formando o adesivo tanino-formaldeído de acácia negra (Manual de utilização do adesivo PHENOTAN M)	44
<b>Figura 3.</b>	Valores médios de Número de Stiasny (NS) obtidos para diferentes formas de extração das cascas das espécies de <i>Pinus caribaea</i> Var. <i>bahamensis</i> e <i>Pinus oocarpa</i> .	47
<b>Figura 4.</b>	Valores médios do rendimento em taninos obtidos para diferentes formas de extração das cascas das espécies de <i>Pinus oocarpa</i> e <i>Pinus caribaea</i> Var. <i>bahamensis</i> .	48

### Capítulo II

<b>Figura 1.</b>	Teores de extrativos de cascas de <i>Pinus oocarpa</i> antes e após a extração com sulfito de sódio, para os diferentes tempos de reação com formaldeído.	56
<b>Figura 2.</b>	Porcentual de polifenóis obtidos pela reação de Stiasny de extratos de cascas de <i>Pinus oocarpa</i> antes e após a extração com sulfito de sódio, para os diferentes tempos de reação com formaldeído.	57
<b>Figura 3.</b>	Porcentagem de taninos de extratos de cascas de <i>Pinus oocarpa</i> antes e após a extração com sulfito de sódio, para os diferentes tempos de reação com formaldeído.	58
<b>Figura 4.</b>	Porcentagem de não-taninos de extratos de cascas de <i>Pinus oocarpa</i> antes e após a extração com sulfito de sódio, para os diferentes tempos de reação com formaldeído.	58

### Capítulo III

- Figura 1.** Imagem de uma fêmea do cladóceros *Moina Macrocopa*. 66
- Figura 2.** Comprimento e idade na primípara, crescimento somático, reprodução e longevidade de *Moina macrocopa* nas soluções das espécies de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis*. 68
- Figura 3.** Taxa intrínseca de crescimento populacional das soluções das espécies de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis*. 70

### Capítulo IV

- Figura 1.** Estrutura do adesivo Uréia-formaldeído 83

## SUMÁRIO

1. Introdução geral .....	1
2. Revisão de literatura .....	3
2.1 Madeira de <i>Pinus spp</i> .....	3
2.1.1 <i>Pinus oocarpa</i> .....	4
2.1.2 <i>Pinus caribaea</i> Var. <i>bahamensis</i> .....	4
2.2 Composição da casca.....	5
2.3 Extrativos polifenólicos.....	7
2.3.1 Ocorrência e funções dos taninos na planta.....	8
2.3.2 Fatores associados a variações no conteúdo de taninos .....	8
2.3.2.1 Idade da árvore.....	8
2.3.2.2 Posição da amostra na árvore.....	9
2.3.2.3 Local de crescimento .....	9
2.3.2.4 Variações sazonais .....	9
2.3.3 Estrutura e fonte dos taninos .....	10
2.3.4 Principais aplicações dos taninos.....	15
2.3.4.1 Taninos como fonte de adesivo (Adesivo tanino-formaldeído - TF).....	16
2.4 Taninos na indústria madeireira .....	19
2.5 Emissão de formaldeído em colagem de madeira .....	21
2.6 Aproveitamento de cascas como resíduo.....	22
2.7 Toxidez de resíduos .....	24
2.8 Utilização da Espectroscopia no infravermelho .....	26
2.9 Resinas termofixas.....	28
2.9.1 Resina uréia-formaldeído .....	28
2.9.2 Resina fenol-formaldeído.....	29
CAPÍTULO 1. Avaliação do teor de fenóis totais da casca de <i>Pinus oocarpa</i> e <i>Pinus caribaea</i> Var. <i>bahamensis</i> , do processo de extração das cascas e das propriedades dos extratos tânicos.....	31
1. Introdução .....	34
2. Material e Métodos .....	35
2.1 Obtenção das cascas .....	35
2.2 Análises do teor de fenóis totais .....	35
2.2.1 Preparo dos extratos .....	35
2.2.2 Quantificação de fenóis totais pelo método de Folin-Ciocalteau.....	36
2.3 Extração em autoclave.....	36
2.4 Determinação do teor de polifenóis através da reação de Stiasny.....	37
2.5 Determinação do Rendimento em Extrato, Rendimento em Taninos e rendimento em Não-taninos.....	38
2.6 Propriedades dos Extratos Tânicos da casca .....	39
2.6.1 Determinação da viscosidade .....	39
2.6.2 Determinação do tempo de formação de gel .....	39
2.6.3 Determinação do pH.....	39
3. Resultados e discussão.....	40
3.1 Teor de fenóis totais das cascas de <i>Pinus caribaea</i> var. <i>bahamensis</i> e <i>Pinus oocarpa</i> .....	40

3.2 Propriedades dos Extratos Tânicos da Casca de <i>Pinus caribaea</i> var. <i>bahamensis</i> .....	41
3.2.1 Número de Stiasny, rendimento em extrato, em tanino e não tanino.....	41
3.2.2 Viscosidade,tempo de formação de gel e pH .....	43
3.3 Propriedades dos Extratos Tânicos da casca de <i>Pinus oocarpa</i> .....	44
3.3.1 Número de Stiasny, rendimento em extrato, em tanino e não-tanino .....	44
3.3.2 Viscosidade,tempo de formação de gel e pH .....	46
3.4 Comparações entre as espécies .....	47
4. Conclusões .....	48
CAPÍTULO 2. Avaliação da reatividade de cascas de <i>Pinus oocarpa</i> frente ao formaldeído.....	49
1. Introdução .....	52
2. Material e Métodos .....	54
2.1 Obtenção das cascas .....	54
2.2 Reatividade das cascas.....	54
2.3 Determinação dos teores de extrativos .....	54
2.4 Determinação do teor de polifenóis através da reação de Stiasny.....	54
2.4 Determinação da percentagem de Taninos e Não-taninos.....	55
3. Resultados e discussão .....	56
4. Conclusões .....	59
CAPÍTULO 3. Toxicidade de substâncias extraídas das cascas de <i>Pinus oocarpa</i> e <i>Pinus caribaea</i> var. <i>bahamensis</i> sobre a história de vida do cladóceros <i>Moina macrocopa</i> .....	60
1. Introdução .....	63
2. Material e Métodos .....	64
2.1 Preparo da solução.....	64
2.2 Determinação dos teores de extrativos .....	64
2.3 Determinação dos polifenóis através da reação de Stiasny .....	65
2.4 Determinação dos teores de taninos e não-taninos .....	65
2.5 Isolamento e cultivo de espécies em laboratório .....	65
2.6 Efeitos da solução na história de vida características de <i>M. macrocopa</i> .....	66
3. Resultado e discussão .....	67
3.1 Avaliação dos teores de extrativos, do teor de polifenóis (NS), da percentagem de taninos e de não-taninos da solução de <i>Pinus oocarpa</i> e <i>Pinus caribaea</i> var. <i>bahamensis</i> .....	67
3.2 Comprimento e idade na primípara, reprodução e longevidade.....	67
3.3 Taxa intrínseca de crescimento populacional .....	69
4. Conclusões .....	70
CAPÍTULO 4. Avaliação das propriedades dos adesivos Uréia-formaldeído (UF) e Fenol-formaldeído (FF) e de suas modificações com tanino de <i>Pinus oocarpa</i> e <i>Pinus caribaea</i> var. <i>bahamensis</i> .....	72
1. Introdução .....	75
2. Material e métodos .....	76
2.1 Obtenção dos extratos tânicos .....	76
2.2 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> e <i>Pinus caribaea</i> var. <i>bahamensis</i> .....	76
2.2.1 Determinação da viscosidade .....	76
2.2.2 Determinação do tempo de formação de gel.....	77
2.2.3 Determinação do pH.....	77

2.3 Análise dos taninos e de suas modificações com UF e FF por Espectroscopia no infravermelho (IV).....	77
3.Resultados e Discussão .....	78
3.1 Avaliação das propriedades dos adesivos Uréia-Formaldeído (UF), Fenol-Formaldeído (FF) e de suas modificações com extrato tânico da casca de Pinus oocarpa e Pinus caribaea var. bahamensis.....	78
3.2 Análise dos taninos por Espectroscopia no infravermelho (IV).....	80
4. Conclusões .....	84
3. Conclusões gerais.....	85
4. Referências Bibliografias.....	86
Anexo I.....	104

## 1. Introdução geral

Na indústria de celulose e papel, a casca foi inicialmente considerada um resíduo, trazendo problemas ambientais e econômicos, afetando os processos de obtenção de celulose. Com a crise energética apresentada na década de setenta, a casca foi considerada um resíduo barato. Borges et al. (1993) relataram que a casca é um resíduo para a maioria das indústrias madeireiras, trazendo problemas de descarte de ordem ambiental e econômica e que várias toneladas de resíduo de casca são produzidas anualmente pelas indústrias que consomem madeira de reflorestamentos.

Segundo Teixeira (2003), os resíduos florestais (cascas, folhas e galhos) gerados pelas empresas de diversos segmentos industriais de base florestal não têm sido aproveitados corretamente devido ao desconhecimento ou à inexistência de tecnologias disponíveis a serem transferidas.

Segundo Foelkel (2013), a casca não está mais somente sendo vista como uma fonte barata de combustível ou fonte de fibra, mas há um forte apelo para sua utilização como fonte de nutrientes e carbono para enriquecimento de solos florestais. Outros estudos devem ser realizados para se conhecer e utilizar fito-químicos das cascas de espécies arbóreas. Segundo Foelkel (2013), há muitos compostos químicos valiosos nas cascas de eucalipto, sendo a maioria facilmente extraível por água ou por algum solvente orgânico. Dentre eles, destacam-se extrativos como os compostos polifenólicos poliméricos (taninos, ácidos fenólicos). Muitos desses fito-químicos poderão ganhar novas utilizações com o desenvolvimento da ciência e tecnologia de sua extração e processamento.

Dentre as espécies botânicas, o gênero *Pinus* possui grande potencial para exploração de taninos, uma vez que é muito difundido nos reflorestamentos pelo Brasil. Segundo a SBS (2007), estima-se que aproximadamente 3 mil empresas no Brasil utilizam madeira de pinus em seus processos produtivos, concentrando-se nos seguintes produtos: indústria de madeira serrada, celulose e papel e painéis (compensados, MDF e OSB).

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

Os adesivos sintéticos uréia-formaldeído e fenol-formaldeído são os principais adesivos utilizados na colagem de madeira e seus subprodutos. Uma das vantagens do adesivo fenólico decorre da sua resistência à ação da umidade sendo dessa forma recomendado para a colagem de produtos expostos ao ambiente. O adesivo uréico, por sua vez, tem um custo mais baixo, porém apresenta baixa resistência à umidade, sendo mais indicado para uso interior (ROFFAEL, 2011).

Devido à oscilação no preço do petróleo e à fragilidade dos produtos sintéticos advindos de fontes de matérias-primas não renováveis, a utilização de resinas à base de taninos da casca ou madeira de espécies florestais tem sido alvo de inúmeras investigações (MORI et al., 1999; CARNEIRO et al., 2001; HILLIG et al., 2002; TOSTES et al., 2006; PAES et al., 2006; CARNEIRO et al., 2009; MELO et al., 2010; HOONG et al., 2011; VALENZUELA et al., 2012).

Os taninos são produtos naturais, obtidos de várias fontes renováveis, como por exemplo, da casca de acácia negra (*Acacia mearnsii*), angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina*),

aroeira-preta (*Myracrodruon urundeuva*), gliricídia (*Gliricidia sepium*), candeia (*Moquinia polymorpha* (Less) DC.), *Pinus radiata* e da madeira do cerne de quebracho (*Schinopsis sp.*). Na casca de algumas espécies, a concentração de tanino pode atingir até 40%, permitindo assim a sua exploração comercial (MORI et al., 2003).

Os taninos são utilizados para curtir couro desde a antiguidade; contudo, sua utilização para fabricação de adesivos é recente. 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 condições usuais de colagem e prensagem (PRASETYA & ROFFAEL, 1991).

O tanino vem sendo utilizado industrialmente em vários países da Europa como Alemanha e Finlândia (ROFFAEL & DIX, 1989). As colas de Tanino-Formaldeído são também amplamente utilizadas na África do sul e Austrália na fabricação de chapas de madeira aglomerada (LEE et al., 2013; PIZZI & STEPHANOU, 1994; AYLA & WEISMANN, 1982).

O emprego de polifénóis vegetais como adesivos pode ser de interesse em países como o Brasil, haja visto que os produtos químicos fundamentais para a fabricação de resinas convencionais como Uréia-Formaldeído e Fenol-Formaldeído são relativamente caros. Por exemplo, o metanol, matéria-prima primordial para a fabricação de formaldeído, costuma ser três vezes mais caro do que em países como a Alemanha (ROFFAEL & DIX, 1989).

Visando o melhor aproveitamento dos resíduos gerados na indústria madeireira, a casca se torna uma alternativa para a extração de taninos, o que poderá reduzir o volume dos resíduos e dar maior valor agregado à casca. Após a extração, a casca, ainda, poderia ser queimada para geração de energia, produção de compostos orgânicos ou outras formas de utilização.

As cascas têm sido grande fonte de fornecimento de taninos. Os taninos são produtos naturais presentes em grandes quantidades nas cascas de acácia negra (*Acacia mearnsii*) e *Pinus radiata* e na madeira do cerne de quebracho (*Schinopsis sp.*) (MORI, 2001). No Brasil, o tanino é obtido particularmente da casca de acácia negra (*Acacia mearnsii*), cultivada no estado do Rio Grande do Sul.

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

O formaldeído, componente principal de uma resina UF, vem sendo intensamente pesquisado ao longo das últimas quatro décadas devido à sua importância toxicológica: Esta substância é altamente reativa e combina facilmente com as proteínas do corpo humano causando inflamações nas membranas mucosas da boca, olhos e pele. A presença de uma pequena concentração de formaldeído no ar pode provocar irritações desagradáveis nos olhos e nariz sem danos permanentes nos mesmos (PIZZI et al., 2003). Por estes motivos, em 2004, a International Agency for Research on Cancer (IARC) classificou o formaldeído como agente cancerígeno (IARC, 2006). A partir daí, diferentes técnicas têm sido propostas para reduzir a emissão de formaldeído de painéis de madeira (PAIVA, 2010; ROFFAEL, 2011).

O objetivo geral deste trabalho foi caracterizar cascas de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* Var. *bahamensis* visando sua utilização em processos tecnológicos. Os objetivos específicos foram: - Avaliar o teor de fenóis totais das cascas; - Avaliar as propriedades de colagem de taninos das cascas, após extração com água sob adição de diferentes concentrações de sulfito de

sódio; - Avaliar a reatividade das cascas frente ao formaldeído; - Avaliar a toxicidade das cascas sobre o cladóceros *Moina macrocopa*; - Caracterizar os extratos tânicos da casca por infravermelho; - Avaliar as propriedades químicas das resinas Uréia-formaldeído e Fenol-formaldeído e de suas modificações com taninos das duas espécies de pinus.

O presente trabalho foi dividido em quatro capítulos. O primeiro trata da quantificação dos teores de fenóis totais das cascas de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* Var. *bahamensis*, da avaliação do processo de extração de taninos das cascas e de suas propriedades químicas. O segundo trata da avaliação da reatividade de cascas de *Pinus oocarpa* frente ao formaldeído. O terceiro trata dos efeitos das substâncias extraídas das cascas de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis* sobre a história de vida do cladóceros *Moina macrocopa*. O quarto capítulo trata da avaliação das propriedades dos adesivos Uréia-formaldeído (UF) e Fenol-formaldeído (FF) e de suas modificações com o tanino de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis*.

## 2. Revisão de literatura

### 2.1 Madeira de *Pinus* spp

As plantas do gênero *Pinus* pertencem à família Pinaceae da ordem Pinales. A família Pinaceae compreende árvores resinosas ou raramente arbustos, com nove gêneros e 225 espécies encontradas em grande parte, em regiões temperadas do hemisfério norte (MBG, 2009). As primeiras espécies que se destacaram no Brasil foram *Pinus elliottii* e *Pinus taeda*, importadas dos Estados Unidos e plantadas no Sul do país. A partir dos anos sessenta, teve início as experimentações com espécies tropicais como *Pinus caribaea*, *Pinus oocarpa*, *Pinus patula*, entre outras, possibilitando a expansão da cultura no país através da utilização de espécies mais adequadas para cada região (SHIMIZU, 2005).

Hoje, no país, existe grande área reflorestada com pinus e o desenvolvimento de tecnologias de utilização da sua madeira, juntamente com ampliação de alternativas de uso, contribuiu pelo aumento da procura de sua madeira (ARRUDA, 2009). Segundo SILVA (2003), existem no país 4,6 milhões de hectares de florestas plantadas, sendo 1,7 milhões do gênero *Pinus*.

A madeira de pinus é de cor clara, variando de branca a amarelada, com coeficiente de anisotropia entre médio e baixo (1,6 a 2,0) e sua madeira é utilizada na confecção de embalagens, tábuas, ripas, caibros, estacas, sarrafos, móveis e batentes (SINCOL, 2008), mas também na indústria de celulose e papel e de painéis de madeira reconstituída. Hoje, no Brasil, para se produzir os painéis OSB são utilizados 100% de pinus reflorestados (SBS, 2008).

Os pinus de origem tropical vêm sendo utilizados na fabricação de painéis de madeira aglomerada e de OSB devido às boas propriedades mecânicas obtidas (IWAKIRI et al., 2001). Em razão de sua baixa massa específica, consegue-se uma maior taxa de compactação, o que melhora as propriedades mecânicas (MOSLEMI, 1974).

Segundo a SBS (2008), a produção de madeira serrada de pinus foi de 9,3 milhões de m<sup>3</sup> em 2007 e a de madeira tropical foi de 17,9 milhões de m<sup>3</sup>. Porém, nos últimos anos, a produção de madeira serrada tropical cresceu somente 0,8 %, ao contrário da madeira serrada de pinus, que cresceu 6,2 % ao ano, no mesmo período.

### 2.1.1 *Pinus oocarpa*

Pinheiro nativo do México e América Central, *Pinus oocarpa* está inserido entre os denominados pinheiros tropicais. Também conhecido como "ocote pine" nos Estados Unidos e "pino ocote" nas regiões de origem, *P. oocarpa* compartilha mais de 45 % das florestas naturais da região de Chiapes no México, 50 % das florestas da Guatemala, 66 % das de Honduras e 90 % das da Nicarágua e de El Salvador. É um pinheiro considerado bastante adaptável a diferentes condições climáticas visto que o seu habitat natural varia desde clima temperado-seco, com precipitação entre 500 mm e 1.000 mm até subtropical úmido, com precipitação em torno de 3.000 mm anuais. Sua grande abrangência, ou seja, a dispersão natural da espécie ocorre em uma região muito extensa. Pode ser encontrado em distintas altitudes, de 300 a 2500 m, e se desenvolve em diferentes tipos de solo (LORENZI & SOUZA, 2005).

O *Pinus oocarpa* tem melhor crescimento em solos argilo-arenosos bem drenados e moderadamente ácidos (pH entre 4,0 e 6,5). A sua madeira é moderadamente dura e resistente, de alta qualidade para produção de peças serradas para construções e confecção de chapas. Além de madeira, *Pinus oocarpa*, também, produz resina em quantidade viável para extração comercial. Esta espécie produz muitas sementes, o que facilita a expansão dos seus plantios. Em locais de baixa altitude ou na planície costeira, esta espécie apresenta crescimento lento, com má forma de fuste, além de se tornar suscetível a várias doenças. Morfologicamente, essa espécie de pinheiro pode ser identificada através das coroas irregulares, casca grossa, cinza e plana. Seus cones possuem forma ovóide e apresentam pedúnculos grandes e espessos, geralmente em grupos de cinco. As árvores de *Pinus oocarpa* apresentam porte médio-grande em sua região de origem, podendo chegar a 35 metros de altura. A taxa anual de desenvolvimento sob estas condições naturais varia de 3-4 m<sup>3</sup>/ha. Em locais mais secos e com solos mais pobres o desenvolvimento e a altura das árvores diminui drasticamente. Apresenta cerne marrom-avermelhado, distinto do alburno amarelo-pálido marrom. O cerne é classificado como muito durável de resistência ao ataque de fungos de podridão branca e moderadamente durável quando exposta a uma podridão parda. A madeira não resiste bem sem a proteção de pintura ou outros revestimentos. A madeira é fácil de trabalhar com a mão e ferramentas sendo utilizada na área de construção. É utilizada como piso, caixa de engradado de madeira e postes, dormentes (quando tratada). Pode ser utilizada na serraria, principalmente para a produção de caixas. Também tem utilidade para a extração de resina. É uma das espécies de pinheiro tropical mais plantadas nas zonas quentes do Brasil, tendo produtividade de 15-25 m<sup>3</sup>/ha.ano e densidade básica variando entre 0,38 a 0,45 g/cm<sup>3</sup> conforme a idade da colheita da floresta e do tipo de manejo (CWAR, 2010).

### 2.1.2 *Pinus caribaea* Var. *bahamensis*

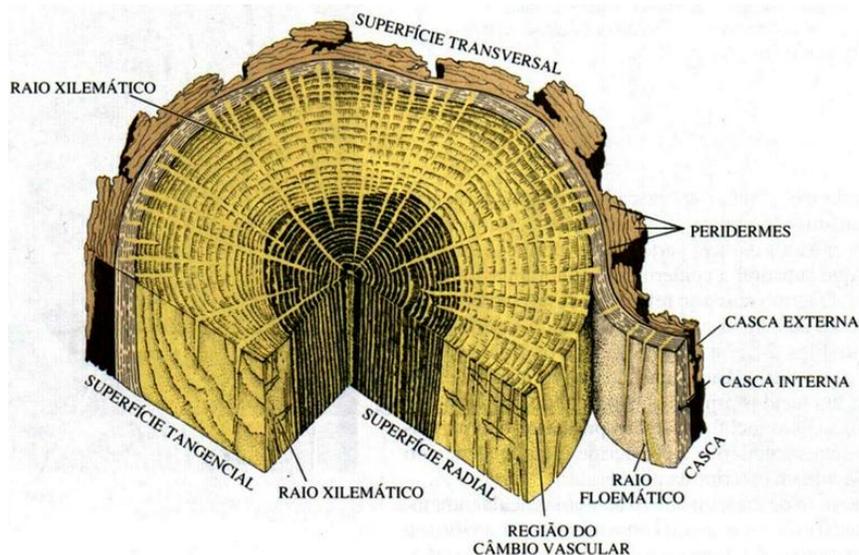
Pinheiro nativo das ilhas do Caribe e em partes da América Central, *Pinus caribaea* é uma árvore de 20-30 m de altura, com um diâmetro de 50-80 cm; tronco geralmente reto e bem formado. Seu habitat natural ocorre em áreas livres de gelo até cerca de 700 m em locais mais férteis com boa drenagem do subsolo e precipitação anual de 2000-3000 mm. Ela tolera a salinidade e, portanto, podem ser plantadas perto da costa. Toleram solos arenosos, por vezes com

grandes quantidades de cascalho e geralmente bem drenados. O pH é, geralmente, entre 5,0 e 5,5 (LORENZI & SOUZA, 2005).

O *Pinus caribaea*, sendo uma espécie de rápido crescimento, pode ser usado para lenha tanto para uso industrial e doméstico. A presença de traqueídeos longos faz *Pinus caribaea* uma boa fonte de polpa de madeira. Suas plantações de 15 anos são ideais para a produção de celulose. A árvore é usada na Nicarágua e em Honduras para uso geral celulose. A polpa de madeira é também utilizada para o fabrico de aglomerado de partículas, MDF e aglomerados de madeira. É utilizada como postes de transmissão na Tanzânia e Malásia, entre outros lugares. A madeira exala muita resina, o que o torna menos adequado para determinados usos, como marcenaria e piso. Ele pode ser utilizado para aplicações temporárias e embalagens. Facilidade de configuração, facilidade de pregar, e sua resistência à divisão torná-lo útil para torneados, brinquedos, moldagem e itens de outra novidade. Também pode ser efetivamente aproveitado para oleorresinas partir de quando se tem 10 anos e tem uma DAP 20 cm. No Sri Lanka, uma indústria foi criada para fabricar resina de goma, terebintina e óleos pesados de oleorresinas. Uma média de 25 g por árvore por dia de oleorresinas pode ser aproveitado. Cerca de 75% de resina de goma e 20% de terebintina pode ser fabricado a partir da oleorresina. A casca contém tanino; cerca de 10% pode ser extraído e seco para um pó avermelhado solúvel em água. Das folhas são extraídas um óleo que é usado para banhos medicinais; e as sementes podem ser consumidas (CWAR, 2010).

## ***2.2 Composição da casca***

A casca é constituída interiormente pelo floema, conjunto de tecidos vivos especializados para a condução da seiva elaborada e exteriormente pelo córtex, periderme e ritidoma, tecidos que revestem o tronco (Figura 1). A casca é de grande importância na identificação de árvores vivas e o estudo da sua estrutura vem despertando cada vez mais o interesse da anatomia da madeira, por contribuir enormemente para a distinção de espécies semelhantes. Além do armazenamento e condução de nutrientes exercidos pelo floema, a casca tem como função proteger o vegetal contra o ressecamento, ataques fúngicos, injúrias mecânicas e variações climáticas (BURGER & RICHTER, 1991).



**Figura 1.** Estrutura anatômica do caule

Fonte: RAVEN et al., 2001

A casca se caracteriza por conter uma grande variedade de componentes químicos, dentre os quais se destacam os extrativos, especialmente do tipo fenólico. É a parte mais importante da árvore depois da madeira, conferindo-lhe defesa e proteção perante agentes biodegradadores, e também funciona como meio de transporte para os nutrientes (ACOSTA, 2003).

A composição química média da casca para a espécie *Pinus sp.* (LAKS, 1991) é mostrada na Tabela 1. Os taninos e outros compostos fenólicos representam uma parte considerável da casca, sendo depois da lignina o grupo de compostos fenólicos mais abundantes.

**Tabela 1.** Composição química da casca de *Pinus sp.*

Componentes	(%)
Lignina	25-32
Celulose	10-22
Hemicelulose	16-46
Cinzas	0,7-2,4
Taninos	12-30

Fonte: LAKS, 1991

### *2.3 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 & GOSMANN, 1990). Os compostos polifenólicos de algumas cascas e madeiras possuem um grande poder de ligação. Essas substâncias podem formar uma resina através da condensação com o formaldeído sob determinado valor de pH (GONÇALVES, 2000).

O conteúdo de taninos nas plantas pode variar de acordo com as condições climáticas e geográficas, apresentando composição química variada, sendo muitas vezes, pouco conhecida. Na forma não oxidada, os taninos reagem com proteínas através de pontes de hidrogênio ou ligações hidrofóbicas. Quando não oxidados, os taninos se transformam em quinonas, as quais formam ligações covalentes com alguns grupos funcionais das proteínas, principalmente os grupos sulfídricos da cisteína e amino da lisina. Os taninos são amplamente distribuídos dentro do reino vegetal, sendo comuns tanto em espécies gimnospermas como angiospermas. Dentro das angiospermas, os taninos são mais comuns nas dicotiledôneas do que nas monocotiledôneas. Algumas famílias de dicotiledôneas ricas em taninos são as leguminosas, anacardiaceas, combretaceas, rhizophoraceae, mirtaceas, polinaceae. Os taninos são encontrados principalmente nos vacúolos das plantas. Nestes locais eles não interferem no metabolismo da planta, somente após lesão e morte das plantas agem e têm metabolismo eficiente (NOZELA, 2001).

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

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

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

Trata-se de substâncias polifenólicas que aparecem em quase todas as plantas superiores em diferentes quantidades. Os taninos são obtidos geralmente da madeira e da casca de certas

folhosas, já que as coníferas, com exceção de suas cascas, apresentam pequena quantidade de tanino (Pizzi, 1994).

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 balancae* Engl.) o teor de tanino varia de 30% a 35% (ROFFAEL & DIX, 1994). Weismann & Ayla (1980), trabalhando com cascas de coníferas extraídas com água quente, encontraram teores de extrativos de 25% a 30%. Os extrativos apresentaram também altos teores de tanino.

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

### **2. 3.1 Ocorrência e funções dos taninos na planta**

Os taninos podem ocorrer em quase todas as partes de uma planta (raiz, tronco, casca, folhas e fruto). Podem, ainda, ocorrer em células individuais isoladas, em grupos ou cadeias de células (o mais comum) ou em cavidades especiais. Nos tecidos de planta viva, os taninos estão principalmente presentes em soluções nos vacúolos. Com o envelhecimento da célula e a consequente perda de seu conteúdo protoplasmático, os taninos são absorvidos comumente na parede da célula. Certas estruturas especiais da planta podem ser ricas em taninos, particularmente aquelas associadas com movimentos. Os taninos são encontrados frequentemente em células de glândula, nas células de pulvino (bases do ramo de folhas) e em tecidos surgidos por infecções patológicas, como por exemplo, os calos de planta. Certos calos de planta constituem a fonte mais rica de taninos no reino vegetal. O tecido jovem e ativamente crescente das plantas também pode ser rico em taninos. Algumas espécies podem conter 50% de tanino em material jovem seco; porém, em geral a maior concentração de taninos em plantas saudáveis normais ocorre na casca. A presença dos taninos nas plantas está relacionada aos sistemas de proteção contra animais e microrganismos patógenos. Os taninos deixam o material amargo ou adstringente ao paladar dos animais e, então, menos predado, o que pode ser explicado pelo fato de os taninos se associarem às glucoproteínas salivares (SILVA, 2001).

### **2.3.2 Fatores associados à variações no conteúdo de taninos**

#### **2.3.2.1 Idade da árvore**

Árvores velhas contêm mais extrativos no cerne do que árvores jovens da mesma espécie. Na casca, o conteúdo não aumenta na mesma proporção do aumento de idade. A quantidade de taninos na madeira e casca de uma árvore de *Robinia pseudoacacia* com 9 -10 anos de idade foi

de 1,5 e 1,6%, respectivamente; em árvores com 85 anos de idade foi de 3,6-5,0 e 2,7-4,4%, respectivamente (HILLIS, 1962).

### **2.3.2.2 Posição da amostra na árvore**

A quantidade de substâncias extraídas com éter e metanol de várias seções de *Tectona grandis* aumentou gradualmente do alburno para o cerne. Quando o conteúdo de extrativos foi relacionado com a taxa de crescimento, ocorreu acentuado aumento nos extrativos quando a taxa de crescimento caiu. A quantidade de extrativos no cerne de *Acacia mollissima* de 10 anos aumentou do alburno em direção ao cerne e foi muito menor no alburno (ROUX & EVELYN, 1960, citados por HILLIS, 1962). O conteúdo de taninos da casca do topo geralmente é menor que a quantidade de taninos da casca da base da árvore, como no caso de *Castanea mollissima*, *Quercus laevis*, *Quercus pedunculata*, *Pinus ponderosa*, *Pinus radiata* e *Acacia mollissima* (HILLIS, 1962).

### **2.3.2.3 Local de crescimento**

O conteúdo de taninos de árvores da mesma espécie, cultivadas em locais diferentes, pode ser distinto. Numerosos fatores como clima, solo e variações sazonais, podem ser responsáveis por tal. *Castanea sativa*, do norte da Europa, contém 7 -8% de taninos no cerne, enquanto árvores cultivadas no sul da Europa contêm cerca de 10- 11%. Diferenças mais acentuadas são relatadas sobre o conteúdo de extrativos da casca. O conteúdo médio de taninos da casca de árvores de *Rhizophora mucronata* e *Bruguiera sp.* cultivadas na Ásia é significativamente menor que o daquelas cultivadas no leste africano. O teor de taninos da casca de *Quercus sessiflora* varia de acordo com a posição geográfica e o nível de exposição solar, enquanto o conteúdo de outros extrativos permanece relativamente constante. A casca de árvores de *Quercus pedunculata* desenvolvidas em diferentes locais contém diferenças significativas na quantidade de taninos (HATHWAY, 1959, citado por HILLIS, 1962).

A casca de árvores de *Acacia mollissima* que crescem em áreas bastante chuvosas pode conter menos taninos que a casca das que se desenvolvem em áreas menos úmidas. Alguns relatos mostram, ainda, que a percentagem de não taninos decresceu com o aumento das chuvas, e a taxa de taninos para não-taninos variou diretamente com a ocorrência de chuvas (HILLIS, 1962).

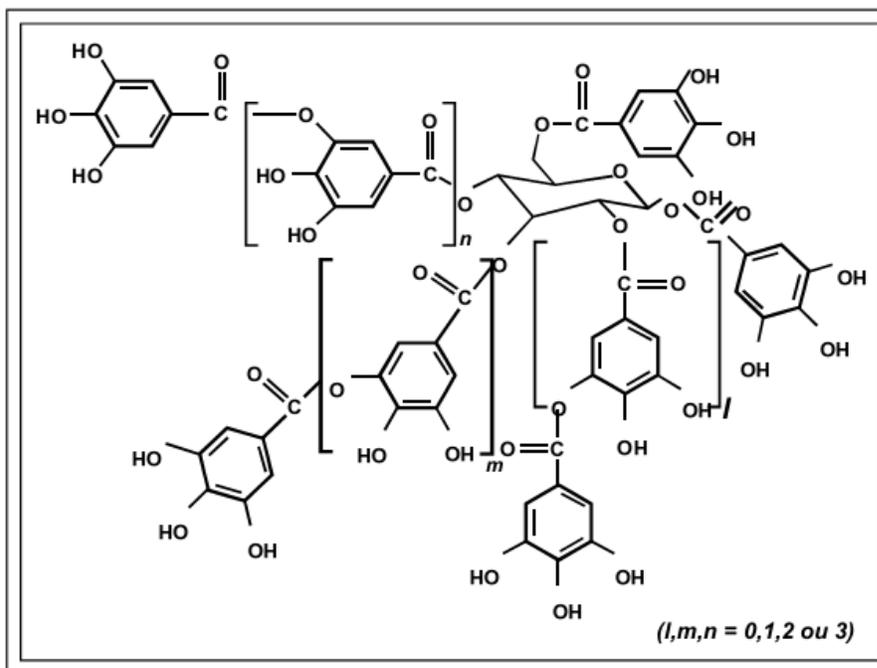
### **2.3.2.4 Variações sazonais**

Flutuações sazonais na quantidade de polifenóis no alburno e no cerne de espécies de *Prunus* não são aparentes, mas variações têm sido observadas na casca de outras espécies. O conteúdo de taninos e não taninos da casca de *Tsuga heterophylla* variou durante o ano. Variações similares têm sido observadas em cascas de *Quercus laevis* e *Picea sitchensis*. No

entanto, as variações na casca de *Quercus pedunculata* não foram estatisticamente significativas (HATHWAY, 1959, citado por HILLIS, 1962). Mudanças de alguns taninos para formas insolúveis em água durante o outono e inverno podem ser responsáveis pelo decréscimo do conteúdo de taninos (HILLIS, 1962).

### 2.3.3 Estrutura e fonte dos taninos

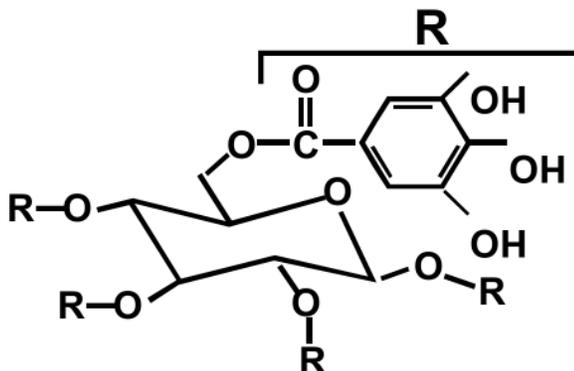
Segundo Pizzi (1983), o termo “tanino” tem sido usado freqüentemente para definir duas classes diferentes de compostos químicos de natureza fenólica, ou seja, os taninos hidrolisáveis e os taninos condensáveis ou proantocianidinas. As principais características dessa classe de compostos são: solubilidade em água, exceto os de elevado peso molecular; possuem a habilidade de ligar-se a proteínas, combinar-se com celulose e pectina para formar complexos insolúveis (PINTO, 2003). Os taninos hidrolisáveis estão presentes em folhas, galhos, cascas e madeiras de várias árvores como por exemplo: *Terminalia*, *Phyllanthus* e *Caesalpinia*, dentre outros gêneros. Para Metche (1980), os taninos hidrolisáveis podem ser considerados como poliésteres da glucose, podendo ser classificados em duas categorias: (a) os galotaninos, que por hidrólise ácida liberam o ácido gálico e seus derivados; (b) os elagitaninos, que por hidrólise liberam o ácido elágico, ácido valônico, sendo o ácido elágico o mais importante. Os taninos hidrolisáveis são unidos por ligações éster-carboxila, sendo prontamente hidrolisáveis em condições ácidas ou básicas (HAGERMAN & BUTLER, 1981). A unidade básica estrutural desse tipo de tanino é um polioliol, usualmente D-glucose, com seus grupos hidroxilas esterificados pelo ácido gálico (galotaninos) ou pelo hexadihidroxifênico (elagitaninos). A Figura 2 mostra a estrutura química do ácido tânico (tanino hidrolisável).



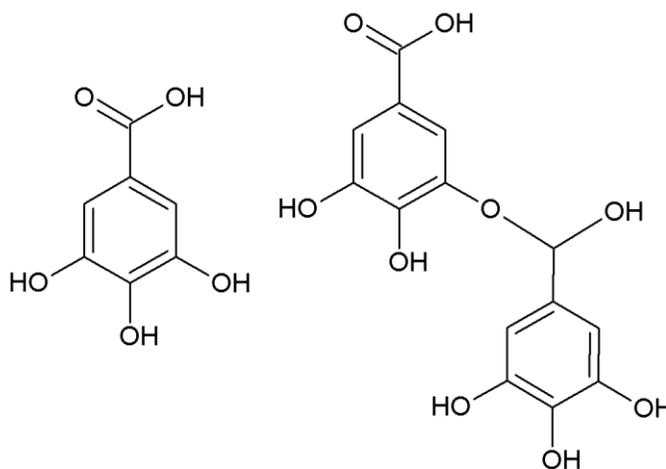
**Figura 2.** Estrutura química de tanino hidrolisável

(NAKAMURA et al., 2003)

A Figura 3 mostra a estrutura química dos galotaninos. Os grupos fenólicos que esterificam o núcleo glicosídico são constituídos por ácido gálico (ou galoil), seu dímero ou um oligômero conforme Figura 4. As moléculas são usualmente compostas de um núcleo de glicose e 6 a 9 grupos galoil. O mais comum dos galotaninos é o ácido tânico (Figura 2) (PINTO, 2003).

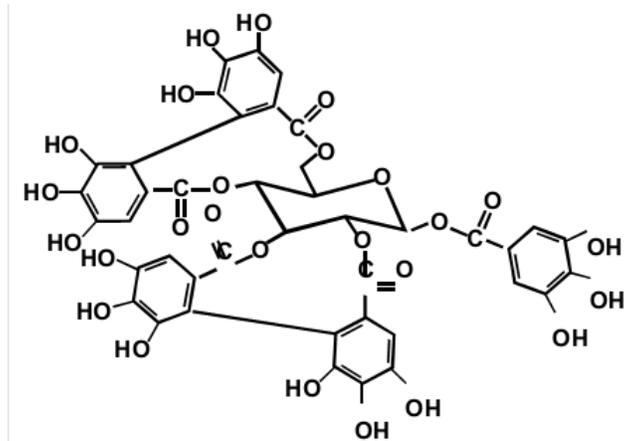


**Figura 3.** Estrutura molecular de galotaninos  
(BATH et al., 1998)

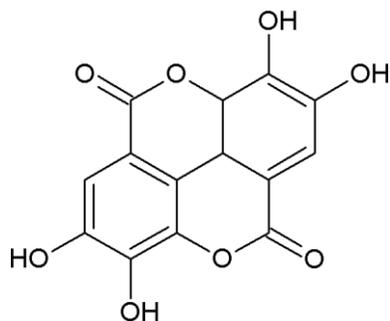


**Figura 4.** Estruturas moleculares dos ácidos gálico (A) e digálico (B)  
(BATH et al., 1998)

A Figura 5 mostra a estrutura molecular de elagitaninos. Nesta classe de taninos, os grupos fenólicos utilizados são moléculas de ácido hexahidroxidifênico, que pode espontaneamente se desidratar para formar sua dilactona estável, o ácido elágico, conforme mostra Figura 6.



**Figura 5.** Estrutura molecular de elagitaninos  
(BATH et al, 1998)



**Figura 6.** Estrutura molecular do ácido elágico  
(BATH et al., 1998)

O ácido tânico é um típico tanino hidrolisável, que é quebrado por enzimas a glicose e ácido gálico (HELBIG, 2000). A Tabela 2 apresenta os taninos hidrolisáveis que são sintetizados por uma ampla variedade de vegetais e árvores e muitos desses têm sido usados como alimentação animal (HARVEY, 2001).

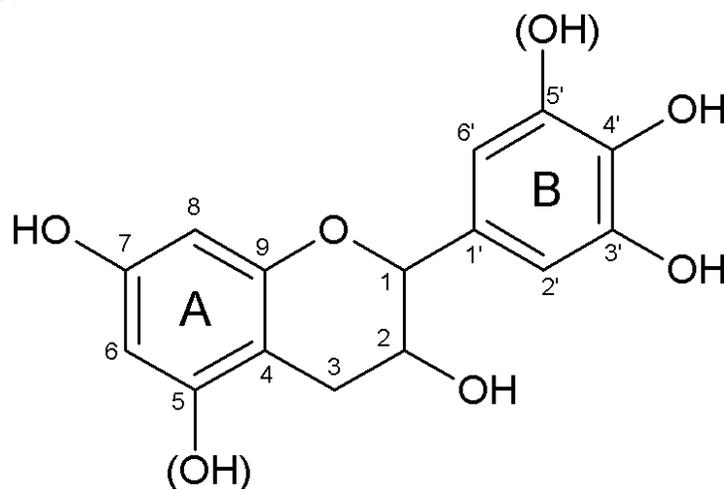
**Tabela 2.** Ocorrência de taninos hidrolisáveis em vegetais e árvores

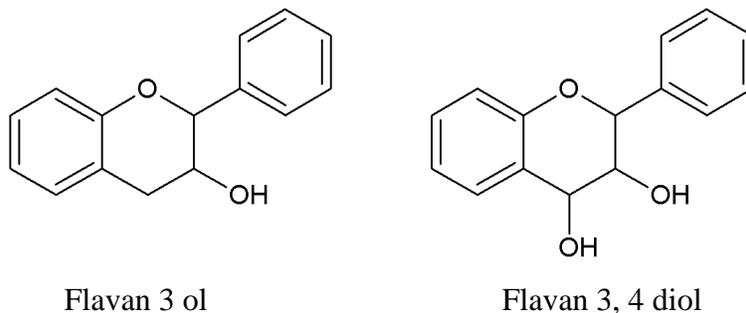
Família	Espécie	Tipo de tanino
Anacardiaceae	Rhus SP.	Galotaninos, elagitaninos
Leguminosae	Caesalpinia SP.	Galotaninos, elagitaninos
	Acacia SP.	Galo- galatos, catequina
Fagaceae	Quercus SP.	Galotaninos, elagitaninos
	Castanea SP.	Elagitaninos
Combretaceae	Terminalia SP.	Elagitaninos
Myrtaceae	Eucalyptus SP.	Elagitaninos

Fonte: (HARVEY, 2001)

Numa linguagem genérica, Pizzi (1983) e Mori et al. (2003) afirmam que os taninos condensados consistem de unidades de flavonóides, denominados de flavan-3-ols (catequina) e flavan 3-4 diols (leucoantocianidinas) (Figura 8). Essa classe de taninos também é denominada proantocianidina. De acordo com Monteiro et al. (2005), as proantocianidinas são assim denominadas provavelmente pelo fato de apresentarem pigmentos avermelhados da classe das antocianidinas, como cianidina e delphinidina, e porque apresentam uma rica diversidade estrutural, resultante de padrões de substituições entre unidades flavânicas, diversidade de posições entre suas ligações e a estereoquímica de seus compostos. Apresentam diferentes graus de condensação (dependem do tipo e da origem do tanino), não sofrem hidrólise e se precipitam com formaldeído e ácido clorídrico, segundo a reação de Stiasny (WISSING, 1955). Dentre estes dois tipos, os mais importantes são os condensados, que geralmente apresentam grau de condensação médio variando de 4 a 12 unidades flavonóides.

A estrutura flavonóide que constitui o monômero principal dos taninos condensados é ilustrada na Figura 7.

**Figura 7.** Estrutura do flavonóide de tanino  
(PIZZI, 1994).



**Figura 8.** Estrutura dos taninos condensados

(PIZZI & MITTAL, 1994)

O anel A da Figura 8 pode ser resorcinólico ou floriglucínico. É resorcinólico quando apresenta uma hidroxila no C<sub>7</sub> e é floriglucínico 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 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 (GUANGCHENG et al.,1991).

Na Tabela 3 são mostradas as principais fontes comerciais de taninos e seus respectivos rendimentos em taninos em percentagem.

**Tabela 3.** 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).

### 2.3.4 Principais aplicações dos taninos

No passado, os taninos eram empregados somente para o curtimento de couros. Atualmente, são também empregados na perfuração de poços de petróleo e na fabricação de adesivos, sendo também úteis como antioxidantes, produtos farmacêuticos e na estabilização da cerveja, o que demonstra sua potencialidade como matéria-prima para inúmeras utilizações (BARBOSA JUNIOR, 2007).

A aplicação mais antiga dos taninos vegetais consiste no curtimento de peles de animais (tanning) (SLABBERT, 1992; COVINGTON, 1997), aproveitando a sua capacidade de complexação e polimerização com proteínas, nomeadamente o colagênio das peles, para conferir resistência e impermeabilização a estas, de forma a obter couro. Os extratos de taninos naturais são aplicados desde a antiguidade nesta atividade. Os extratos economicamente mais importantes para aplicação no curtimento são os de casca de acácia, de cerne de quebracho e de casca de castanheiro. O extrato de casca de pinus, que apresenta uma estrutura essencialmente floroglucínica, confere uma cor avermelhada ao couro, podendo proporcionar propriedades diferentes das dadas pelos outros extratos (COVINGTON, 1997).

Quanto ao uso de taninos em tratamentos para preservação de madeira, Shimada (1998) afirma que os taninos possuem propriedades germicidas. Assim, acredita-se que sejam grandes responsáveis pela durabilidade natural de algumas madeiras. Porém, sua baixa toxicidade relativa impede seu uso como preservativo na própria madeira, podendo ser usado como fixante de biocidas devido a suas excelentes propriedades de adesão. A co-impregnação em um tratamento

com cobre, zinco e boro com taninos já foi examinada, e a madeira tratada satisfaz o padrão de proteção europeu contra putrefações (SCALBERT et al., 1998).

O uso de medicamentos com taninos está relacionado à suas propriedades adstringentes, sendo empregado como anti-diarréico, antisséptico; cicatrizante na proteção da pele e mucosas (MONTEIRO et al., 2005). Ao precipitar proteínas, os taninos propiciam efeito antimicrobiano e antifúngico. Ainda são hemostáticos e, como precipitam alcalóides, podem servir de antídoto em casos de intoxicações (BRUNETON, 2001).

Outras atividades atribuídas aos taninos, como ação bactericida e fungicida, antiviral, moluscicida (BRUYNE, et al., 1999; BRUNETON, 2001) têm sido atribuídas, em parte, à capacidade de complexação ou à captação de radicais livres por parte dos taninos. Dessa forma originam radicais estáveis, inibindo a peroxidação de lipídios e outras substâncias (GUENDEZ et al., 2005). A eficácia como cicatrizante de feridas, queimaduras e inflamações da pele, assim como a proteção da mucosa em casos de úlcera gástrica, parece estar relacionada à formação de um complexo tanino-proteína ou tanino-polissacarídeo (MONTEIRO et al., 2005).

Taninos têm demonstrado ainda atividade contra HIV. Os galotaninos demonstraram atividade inibitória somente em concentrações tóxicas. Elagitaninos e taninos condensados inibiram fracamente a replicação viral e os taninos complexos mostraram potente atividade contra a replicação do HIV. Verificou-se que a atividade anti-HIV exibida por taninos é devida à inibição da transcriptase reversa, dificultando assim a replicação viral (KILKUSKIE et al., 1992).

Conforme Silva (1999), o tanino forma sais complexos com todos os metais, tendo assim a propriedade de um polímero, posteriormente um floculante. Segundo Silva (1999), os grupos condensados unem-se mais aos cátions metálicos, como íons férricos, formando quelatos, que se caracterizam pela sua estabilidade, propriedades redutoras e que seus extratos possuem caráter ácido, o que permite a diluição do metal existente nas camadas de óxidos superficiais, para a formação dos quelatos.

A grande vantagem dos taninos vegetais é possuir a propriedade de adsorver metais dissolvidos em água, aglutinando-os por precipitação no meio; além disso, podem eliminar ou diminuir a toxidez existente na água oriunda de fontes como cianofíceas ou bactérias clorofiladas (SILVA, 1999).

A cerveja é um produto de origem vegetal, susceptível a alterações em sua composição e estabilidade físico-química, e que contém gás carbônico (CO<sub>2</sub>), álcool etílico, diversos sais inorgânicos e aproximadamente 800 compostos orgânicos. Um método para reduzir a concentração protéica na cerveja é a utilização de ácido tânico (tanino hidrolisável). A quantidade de ácido tânico a ser dosada depende de vários parâmetros, como matérias-primas empregadas, conteúdo de proteínas ácidas, número de células de levedura, tempo de maturação e temperatura, teor de oxigênio e especificações de qualidade (tempo de prateleira - shelf life, estabilidade contra turvação e estabilidade organoléptica). O objetivo é reduzir a concentração de proteínas através de precipitação como complexos tanino-proteicos, que são retirados da cerveja através de sedimentação ou centrifugação/filtração (REINOLD, 1997).

#### ***2.3.4.1 Taninos como fonte de adesivo (Adesivo tanino-formaldeído - TF)***

O tanino representa um dos melhores substitutos para os adesivos fenólicos porque o adesivo dele derivado é também resistente à umidade. Desde a década de oitenta, o interesse no

emprego de polifenóis naturais (taninos) como adesivos em chapas de madeira aglomerada e compensados vem crescendo efetivamente. 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 as condições usuais 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.

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. Segundo Pizzi (1994), são produzidos no mundo cerca de 200.000 toneladas por ano de tanino condensado. 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).

Normalmente, os taninos são obtidos através da extração da casca ou madeira em água, sendo que as condições de extração devem ser otimizadas para a produção de taninos com propriedades adequadas à síntese de adesivos. No processo de extração são adicionados sais inorgânicos, como sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ). A extração aquosa de taninos condensados na presença de sulfito de sódio é chamada sulfitação, sendo especialmente adequada para a produção de extratos tânicos destinados à síntese de adesivos. Com a sulfitação, podem ser obtidos taninos mais solúveis em água e extratos com viscosidade mais baixa (PIZZI, 1983).

Uma pressuposição importante para o emprego de extrativos vegetais como adesivo para painéis de madeira é seu teor de componentes fenólicos reativos. Os taninos vegetais têm sido quantificados por diversos tipos de ensaios, como precipitação de metais ou proteínas e por métodos colorimétricos, sendo esses últimos mais comuns (SARTORI, 2012).

Alguns ensaios colorimétricos são usados para quantificar grupos de taninos específicos, muito embora esses métodos sejam amplamente usados para analisar taninos de uma maneira geral. Apesar dessas críticas, alguns autores afirmam que não há método ideal e reforçam que os métodos colorimétricos são os mais utilizados para a análise de taninos (SCHOFIELD; PELL; MBUGUA, 2001).

Entre os métodos colorimétricos, o de Folin-Ciocalteu é o mais utilizado na quantificação de fenóis totais, como é mais prático e menos dispendioso, apesar de ser quimicamente complexo e reagindo com fenóis (AMORIM et al., 2008). A reação baseia-se no princípio de que em meio alcalino os fenóis reduzem a mistura dos ácidos fosfotúngstico e fosfomolibdico (MONTEIRO et al., 2006) em óxidos de tungstênio e molibdênio de cor azul.

Na determinação do teor de polifenóis pode-se empregar a reação de Stiasny, que consiste na determinação gravimétrica dos produtos precipitados durante a reação dos taninos com o formaldeído, na presença de ácido clorídrico (HCl). O extrato tânico diluído é tratado sob refluxo em meio ácido e com excesso de formaldeído. As frações dos extrativos que são aptas a reagir com formaldeído, precipitado na solução, são então, filtradas e pesadas, e os resultados são

relatados como quantidade de precipitação com formaldeído. O método de Stiasny não fornece a percentagem exata de material fenólico no extrato, entretanto esse método é amplamente utilizado, pois tem a vantagem de dar uma medida comparativa da quantidade de taninos que é capaz de reagir com formaldeído, sob condições de formação de adesivos (PIZZI, 1983).

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

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

Além da reatividade, o grau de condensação dos taninos apresenta uma grande importância na fabricação de adesivos, já que influencia a viscosidade da solução com extratos e a ligação (entrelaçamento) das moléculas de tanino. O grau de condensação varia para as diferentes espécies sendo também influenciado pela idade e local de crescimento das árvores.

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

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

A caracterização de adesivos de bases sintéticas ou naturais se dá pela determinação da viscosidade e do tempo de formação de gel. Normalmente, a viscosidade de soluções de tanino é bem maior do que a viscosidade de resinas fenólicas de mesma concentração. O tempo de formação de gel é uma medida que expressa a velocidade de cura da resina, ou seja, a velocidade de formação de ligações tridimensionais que tornam a estrutura polimérica rígida. Sendo assim, é uma medida importante para se conhecer a vida útil da mistura de adesivos.

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

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

## 2.4 Taninos na indústria madeireira

A utilização de adesivos químicos associados a tanino, de acordo com Bisanda et al. (2003) promove a redução do chamado tempo de panela, pois ocorre uma cura do adesivo de forma mais rápida, o que de certa forma vantajoso economicamente. Informação condizente com o encontrado por Gonçalves et al. (2008), onde os autores adicionaram tanino modificado em diferentes proporções à resina uréia-formaldeído fazendo com que o tempo de formação de gel fosse decrescente.

Pizzi & Sthebanou (1994) defendem a utilização de extratos tânicos provenientes da casca de pinheiro sem modificação como adesivos em aglomerados, levando em conta que a cura é baseada na condensação dos taninos e o pH ácido deste extrato ser uma característica determinante para obtenção de bons resultados. Adesivos produzidos somente com tanino evitam a emissão de formaldeído, apresentam boa tolerância a umidade e ciclos pequenos de prensagem. Os taninos de casca de pinheiro ou da casca da noz pecã apresentam melhores resultados na formulação que taninos de casca de *Acacia mearnsii* e da madeira de quebracho. Algumas pesquisas estão sendo desenvolvidas mediante a utilização de adição de outros produtos naturais ao tanino para fabricação de compensados, como o trabalho realizado por Moubarik et al. (2009). Os autores adicionaram maisena ao tanino de quebracho na preparação do adesivo à base de fenol-formaldeído na confecção de compensado. Os resultados mostraram que o painel compensado confeccionado com tanino-maisena-resina fenólica na proporção de 5:15:80, exibiu melhores propriedades mecânicas que a madeira compensada com adesivo somente à base de fenol. A introdução de pequenas quantidades de maisena e tanino à resina sintética também proporcionou melhorias em relação à absorção de água. Os autores ainda afirmam haver uma redução significativa na emissão de formaldeído nos compensados com este tipo de adesivo.

Moubarik et al. (2010) avaliaram a eficiência do uso do tanino de *Acacia mearnsii* em compensados em misturas com adesivos comerciais, encontrando resultados satisfatórios. Produtos colados com adesivos à base de taninos ainda possuem a vantagem de redução da emissão do formaldeído, permitindo assim seu uso em produtos ecoeficientes.

A condensação do tanino com o formaldeído, através de bases ácidas, resulta em um produto com boa formulação adesiva. Além de considerações de custo, muitos adesivos de tanino limitam aplicação industrial devido a algumas desvantagens gerais como uma adesão pobre, uma rápida reatividade, e ainda uma fragilidade pós-colagem (SOWUNMI et al., 2000). Estas características indesejáveis podem surgir da dificuldade de formar ligações metilênicas cruzadas durante a cura com formaldeído. Os autores ainda mencionam que isto se deve a sua elevada reatividade e características estruturais.

Tostes et al. (2006) compararam as propriedades de flexão estática (Módulo de Ruptura - MOR e Módulo de Elasticidade - MOE), o inchamento em espessura (IE) e a absorção de água (AA) das chapas de partículas produzidas com adesivo fenol-formaldeído puro e modificado com 10% e 20% de tanino de *Eucalyptus pellita*. Os resultados mostraram que a adição de extrato tânico ao adesivo fenólico não alterou significativamente a propriedade de flexão estática (MOR e MOE). Por outro lado, a ligação interna e a estabilidade dimensional das chapas foram prejudicadas pela adição de tanino ao adesivo fenólico.

Vital et al. (2004) observaram o potencial de adesivos produzidos a partir de taninos de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus pellita* para a produção de chapas de flocos de madeira. Os

resultados mostraram que os painéis produzidos com o adesivo à base de tanino, apresentaram propriedades superiores ao mínimo exigido pela norma americana.

O aproveitamento de tanino da casca de *Eucalyptus pellita* foi estudado como substituto parcial da resina sintética ureia-formaldeído em chapas de madeira aglomerada por Tostes et al. (2004). Os autores encontraram resultados satisfatórios nas propriedades físico-mecânicas das chapas contendo resina modificada a 10 e 20% de tanino.

Em trabalho realizado por Mori et al. (2002), onde foi estudado a cinética de cura de adesivos à base de tanino de espécies de eucalipto, de acácia negra e do adesivo comercial fenol formaldeído através do processo de calorimetria diferencial exploratória, os resultados indicaram que os adesivos de taninos de *Eucalyptus urophylla* foram os mais apropriados para a colagem. Os autores afirmam que estes adesivos exigem menor tempo de prensagem, utilizando menor energia para o processo de polimerização.

Sowunmi et al. (2000) avaliaram através da calorimetria diferencial exploratória o potencial tânico em árvores de mangue mediante uso da cinética anidrido acético sucessiva e da hidrólise cáustica. Os resultados indicaram mudanças significantes no comportamento cinético de reação de tanino quando usado o paraformaldeído. Além disso, ocorreu a reatividade inicial e a gelatinização prematura do adesivo de tanino. Isto assegurou um aumento no calor de reação de cura, ocorrendo ainda a redução da energia de ativação pelo processo de hidrólise.

O teor de taninos extraídos em água quente e em sequência de tolueno e etanol em 25 espécies de eucalipto foi estudado por Trugilho et al. (2003). De acordo com os autores, o último método de extração foi o que obteve melhores resultados, encontrando-se diferenças significativas entre as espécies. Dessas, o *Eucalyptus cloeziana* foi a de maior potencial como fonte de taninos, fornecendo resultados muito bons pelas duas formas de extração: 31% (sequência tolueno e etanol) e 40,31% (água quente). As extrações de taninos de *Eucalyptus tereticornis* e de *Eucalyptus paniculata* sob o método de sequência tolueno e etanol foram de 22,83% e de 17,64%, respectivamente, também consideradas promissoras.

Onifade (2010) encontrou teores de tanino em cascas de *Eucalyptus camaldulensis* variando entre 5 a 12 %, utilizando solvente aquoso. O autor observou que a quantidade de taninos variou de acordo com a espessura e volume da casca.

Ferreira et al. (2009) avaliou o potencial de extração dos taninos da casca de quatro espécies de pinus (*Pinus caribaea* var. *bahamensis*, *Pinus caribaea* var. *caribaea*, *Pinus caribaea* var. *hondurensis*, e *Pinus oocarpa*) com água e água sob adição de sais de sulfito de sódio e carbonato de sódio para serem utilizados na confecção de adesivos para colagem de madeira. Os resultados mostraram que as cascas da espécie *Pinus oocarpa* apresentaram os maiores rendimentos em taninos, independente da adição de sal, sendo assim a espécie de maior potencial de extração de taninos entre as estudadas.

Sartori (2012) avaliou a influência dos diâmetros a altura do peito (DAP) na produção de fenóis totais, taninos e no rendimento em taninos condensados. Os resultados mostraram que maiores valores para índice de Stiasny e menores valores de compostos não tânicos compreende de 22,5 a 32,5 cm, sendo essa faixa indicada à produção de adesivos.

Teodoro & Lelis (2005) estudaram a colagem de madeira sólida utilizando taninos de *Eucalyptus pellita* puro e adicionados ao tanino de *Acacia mearnsii*. Os resultados indicaram boas propriedades de colagem, demonstrando que podem ser utilizados na confecção de adesivos. A adição de extratos tânicos da casca de *Eucalyptus* ao extrato da acácia negra influenciou grandemente as propriedades químicas do tanino de acácia não desfavorecendo sua

qualidade. Destaca-se assim que é possível utilizar o tanino da casca de *Eucalyptus pellita* para colagem, a frio, de juntas de madeira.

Silva et al. (2012), avaliando a qualidade de compensados fabricados com adesivos à base de tanino-formaldeído de *Pinus oocarpa* e fenol-formaldeído, encontrou que é possível substituir o adesivo FF por tanino em até 20% sem alterar os valores de MOR paralelo e perpendicular à grã das lâminas externas dos compensados.

## **2.5 Emissão de formaldeído em colagem de madeira**

O formaldeído é um gás incolor em temperatura ambiente, com forte odor característico e altamente inflamável. O principal uso do composto é na produção de resinas com uréia, fenol e melamina e de resinas de poliacetal. Também é empregado na indústria têxtil, couro, borracha e cimento, como agente desinfetante e conservante, na síntese de outros compostos químicos, entre outros usos. É comercializado normalmente na forma de soluções aquosas em concentrações entre 30-50% (por peso) (LESSMANN et al., 2008).

O formaldeído é uma substância presente no ambiente originada por fontes naturais, como incêndios e outras fontes naturais de combustão, e antropogênicas como usinas de energia, fábricas, incineradores e emissão veicular, particularmente por veículos não equipados com catalisadores que podem introduzir o composto no ambiente. É formado naturalmente na troposfera durante a oxidação de hidrocarbonetos, os quais reagem com radicais hidroxila e ozônio formando formaldeído e outros aldeídos como intermediários em uma série de reações que produzem monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio e água. O formaldeído é um dos compostos voláteis formados nos estágios iniciais da decomposição de resíduos vegetais no solo e ocorre naturalmente em frutas e outros alimentos (FIT, 2012).

Os níveis de formaldeído no ar ambiente de áreas rurais em geral são menores que 0,001 mg/m<sup>3</sup> e abaixo de 0,02 mg/m<sup>3</sup> em áreas urbanas, dependendo das condições locais, e podem ser superiores a 100 µg/m<sup>3</sup> em áreas urbanas com trânsito intenso ou durante grave episódio de inversão térmica. Na água, o formaldeído é hidratado e encontra-se na forma de metilenoglicol e seus oligômeros. Existe relato de concentrações acima de 30 µg de formaldeído/L em água potável ozonizada. Também pode ser encontrado na água potável por liberação de acessórios de poliacetal. As concentrações no ar de ambientes internos podem ser maiores que as do ar externo em razão das fontes de formaldeído presentes nas habitações, tempo de uso dos materiais e produtos (madeira, painéis, carpetes, tintas, desinfetantes, fumaça de cigarro, etc), ventilação, temperatura e umidade. Esses níveis geralmente estão entre 0,02 e 0,06 mg/m<sup>3</sup> (FIT, 2012).

Painéis de madeira aglomerada e isolantes de madeira contendo resina à base de uréia-formaldeído são fontes de contaminação do ar interno. Até a década de 80 as resinas uréicas continham grande quantidade de formaldeído livre para facilitar a produção de aglomerados e de painéis MDF, pela alta reatividade e maiores velocidades de operação, de acordo com Sundin (2002). A sua grande desvantagem era a emissão de altas quantidades de formaldeído durante o processo de produção dos painéis resultando em forte odor de formaldeído e problemas ambientais nas fábricas. Da mesma forma, as emissões de formaldeído causavam problemas quando as chapas eram utilizadas para pisos, móveis, revestimentos de paredes, etc. As intensas pesquisas na indústria de adesivos resultaram, antes dos anos 80, no desenvolvimento de resinas

UF de modo a atender a legislação vigente em certos países, no que diz respeito ao limite de formaldeído livre nos painéis de madeira (MCREDIE, 1992).

Myers (1983) testou vários produtos a base de madeira, entre eles aglomerado e compensado, para o comportamento da emissão de formaldeído usando três técnicas: o dessecador, *perforator* e o método da câmara dinâmica. De acordo com o autor, foram encontrados níveis bem abaixo daqueles que seriam aceitáveis para o interior de uma residência. O autor ainda menciona que, para a época e com a metodologia disponível, não havia como afirmar um nível de segurança padrão sobre a emissão de formaldeído, além de que novas normas de avaliação da emissão de formaldeído deveriam considerar as fontes em função do tempo.

Os problemas causados pelo uso de formaldeído variam de problemas de irritação a cancerígenos em concentrações a partir de  $0,33 \text{ mg/m}^3$  (VIGNOTE & JIMÉNEZ, 1996). Por isso, surgiu também a necessidade do desenvolvimento de adesivos que fossem menos agressivos ao meio ambiente, ao passo que novos painéis à base de madeira foram sendo desenvolvidos. Pesquisas estão sendo desenvolvidas neste sentido, procurando diminuir a emissão de poluentes por estes adesivos, mas, ao mesmo tempo, tentando não encarecê-los e, também, não prejudicar as propriedades dos painéis com eles produzidos (FERREIRA et al., 2012). Atualmente, para a produção de painéis MDF é comum utilização de resinas com relação molar F/U de 1,0:1 (resina de baixa emissão de formol, utilizada em produtos classe E1) a 1,3:1 (resina de média emissão de formol, utilizada em produtos classe E2), segundo a norma NBR 15316-2 (2006).

Moubarik et al. (2009) testaram um adesivo livre de formaldeído composto por maisena e tanino de vime fortificado com hexamina para a colagem de compensados de *Pinus pinaster*; os resultados apresentaram emissões de formaldeído baixas, que foram provenientes somente da madeira utilizada e não do adesivo, resultando em boas propriedades mecânicas para os compensados, que podem ser comparadas àquelas obtidas para painéis produzidos com fenol-formaldeído.

Despres et al. (2009) também testaram um adesivo livre de formaldeído à base de resina de ureia-dimetoxietanal (Ureia-DME) e um di-isocianato (pMDI) em aglomerados, resultando em painéis de excelentes propriedades com rápido tempo de prensagem e com emissão de formaldeído muito baixa, relativa apenas ao aquecimento da madeira.

Tohmura et al. (2000) realizaram uma análise da emissão de formaldeído através da estabilização com temperatura elevada em resinas à base de uréia-formaldeído. Os autores realizaram um estudo aplicando uma temperatura elevada no adesivo, onde a quantidade de formaldeído liberada durante sua cura estava diretamente correlacionada com o conteúdo de grupos de metilol presente na resina.

## **2.6 Aproveitamento de cascas como resíduo**

A madeira proveniente de florestas plantadas está ocupando cada vez mais o espaço das madeiras de espécies nativas nas serrarias brasileiras. Isso ocorre, tanto devido à escassez de algumas espécies arbóreas próprias do Brasil e que se tornaram raras, como também pela proibição e proteção governamental para algumas que já se encontram em perigo de extinção. A escassez de madeira de florestas nativas fez com que as serrarias tivessem que adaptar seus maquinários para florestas plantadas de rápido crescimento como é o caso dos pinus. Atualmente, a madeira é matéria-prima cada vez mais requisitada, tendo o seu valor sempre

atrativo nos mercados. Aliado aos aspectos econômicos, ainda estão outros de cunho ambiental, que conduzem os usuários de madeira a utilizar esse recurso renovável de forma a mais racional possível, gerando o mínimo de resíduos em cada um de seus processos (ROCHA, 2002). Os restos madeireiros também são reaproveitados podendo agregar valor e gerar renda extra às indústrias e serrarias (DUTRA et al., 2010).

Troncos de pinus possuem em média 12 a 20% de seus volumes ocupados pela casca, percentagem que varia muito em função do diâmetro das árvores, da espécie e das condições de crescimento. A casca é retirada do restante da tora durante seu processamento, tornando-se um resíduo volumoso da indústria madeireira (DUTRA et al., 2010).

O beneficiamento da madeira em suas diversas fases gera resíduos, que pelos grandes volumes envolvidos trazem problemas logísticos e ambientais para sua disposição adequada. Os resíduos mais importantes são a cinza das caldeiras, resultante da queima de resíduos de biomassa de madeira, e as cascas provenientes do descascamento de toras nos pátios das fábricas e, ainda, o lodo das fábricas de celulose. Resultam ainda do desdobro da madeira, nas serrarias, fábricas de compensados e de laminados, além de cascas e maravalha, a serragem e as costaneiras (FERREIRA et.al., 2005).

A utilização mais comum dos resíduos do desdobro tem sido a queima direta e, mais recentemente, o fabrico de painéis reconstituídos dos tipos aglomerados e MDF (Medium Density Fiberboards). Entretanto, não se utiliza integralmente esses resíduos devido aos grandes volumes gerados, sua localização descentralizada, ou ainda às grandes distâncias dos centros consumidores, demandando altos custos de transporte (ROCHA, 2002).

Por falta de uma destinação imediata, grandes quantidades desses resíduos foram simplesmente empilhadas, permanecendo nessas pilhas por muitos anos, e encontram-se hoje em diversos estágios de decomposição. Muitas vezes, os resíduos são simplesmente queimados a céu aberto, ou sofrem combustão espontânea com emissão de particulados finos para a atmosfera, provocando problemas respiratórios e reações adversas na população (ZEN et al.1994).

A deposição da serragem “in natura” pode provocar problemas nas culturas agrícolas e florestais. A presença de extrativos diversos nesse material pode atingir níveis tóxicos para as plantas. A relação C/N é muito elevada, induzindo a deficiência de N quando o processo de decomposição ocorre nas proximidades das plantas. Esta limitação é comum à maioria dos resíduos orgânicos. Dessa forma, torna-se necessário um condicionamento prévio dos resíduos antes de sua aplicação. O tempo necessário para que ocorra a decomposição e se obtenha um “composto” em condições de poder ser aplicado diretamente ao solo é longo, sendo uma das principais limitações ao uso de resíduos (FERREIRA et.al., 2005).

Segundo Zen et al. (1994), o destino dos resíduos normalmente são os aterros ou a incineração. O descarte em aterro, segundo o autor, é dispendioso e exige cuidados especiais, e a incineração é inviável, pois o lodo apresenta alto teor de água e baixo poder calorífico, por isso, a utilização de lodo como corretivo de solos descortina um horizonte técnico-econômico favorável.

Os resíduos de origem florestal são, de modo geral, ricos em matéria orgânica, mas apresentam concentrações relativamente baixas de nutrientes. Entretanto, devido às elevadas quantidades geradas, estão disponíveis a baixos custos, podendo constituir-se em importante fonte de nutrientes para as plantas. Esses resíduos podem ser empregados como cobertura ou serem compostados para uso no solo (ROCHA, 2002).

Trabalhos vêm sendo desenvolvidos com a finalidade de avaliar a potencialidade de uso de resíduos de origem florestal, em plantios florestais e em espécies de ciclo longo utilizadas em fruticultura. Maia (1999), estudando a possibilidade do uso da casca de pínus e lodo biológico

como substrato para produção de mudas, encontrou melhora da porosidade e aeração do substrato. Ainda segundo Maia (1999), essas misturas de casca e lodo, além de utilizadas como substrato, possibilitam o manejo dos resíduos de acordo com as suas disponibilidades.

A exportação de nutrientes pela colheita florestal é um dos fatores a ser considerado quando há preocupação com a manutenção da produtividade dos sítios, principalmente em condições de baixo suprimento pelo solo de elementos essenciais às árvores. As explorações intensivas em rotações curtas, sem previsão de um período mínimo necessário para reposição de nutrientes, têm sido apontadas como as maiores responsáveis potenciais pelo esgotamento de nutrientes do solo. Discussões sobre a intensidade de exploração e seu impacto sobre a exportação de nutrientes foram apresentadas por diversos autores, podendo-se concluir a inconveniência da exploração total da árvore e da importância da não retirada das galhadas, folhas, acículas e cascas (DUTRA et al., 2010).

Quando possível, recomenda-se o descascamento das toras no local de exploração, ou mesmo o retorno da casca, e ou das cinzas provenientes de sua queima, ao solo, devido à quantidade relativamente alta de nutrientes destes compartimentos. Entretanto, por diversas razões, inclusive econômicas, essas práticas raras vezes são adotadas. Reduções de produtividade em rotações florestais subseqüentes não têm sido comumente relatadas. Possivelmente, a troca de material propagativo por genótipos mais eficientes na extração e aproveitamento de nutrientes, e melhores cuidados de implantação e manutenção dos povoamentos, tenham encoberto as perdas de produtividade pela redução da oferta de alguns nutrientes. No entanto, torna-se claro que a manutenção ou aumento da produtividade de povoamentos florestais dependerá da reposição dos nutrientes exportados, atualmente, realizada através de adubações minerais, com resultados extremamente satisfatórios (DUTRA et al., 2010).

## ***2.7 Toxidez de resíduos***

A toxicologia tem como objeto fundamental estudar a intoxicação sob todos os aspectos. Por intoxicação entende-se a manifestação (clínica e/ou laboratorial) de efeitos adversos que revelam um estado patológico causado pela interação de um toxicante, isto é, de um agente químico com um organismo. Os agentes tóxicos são, portanto, substâncias químicas capazes de quebrar o equilíbrio orgânico, ou seja, substâncias que provocam alterações na homeostase do organismo (LARINI, 1993).

Desse modo, a toxicidade é uma propriedade potencial que as substâncias químicas possuem, em maior ou menor grau, de instalar um estado patológico em consequência de sua introdução e interação com o organismo. Esta maior ou menor gravidade de ação dependerá de fatores relacionados com a substância química, com o organismo e com o ambiente onde a ação ocorre (LARINI, 1993).

Testes de toxicidade são métodos utilizados na detecção e avaliação da capacidade inerente de um agente em produzir efeitos deletérios nos organismos vivos. Consistem na exposição de organismos vivos padronizados a diferentes concentrações de substâncias químicas, ou qualquer outro tipo de material (formulação, efluentes líquidos e água) que se pretende avaliar, em um determinado período de tempo, e na quantificação dos organismos afetados em cada concentração (GHERARDI-GOLDSTEIN et al., 1990).

A utilização dos estudos ecotoxicológicos encontra-se estabelecida nas legislações vigentes de diversos países. No Brasil, a Resolução Conama 357/05 (BRASIL, 2005) utiliza os

ensaios ecotoxicológicos na classificação de corpos d'água. Entretanto, para os sedimentos, como a aplicação de ensaios ecotoxicológicos é recente, a legislação que pode ser seguida é a Resolução Conama 344/04 (BRASIL, 2004), elaborada para a avaliação de material a ser dragado. Estes documentos se baseiam apenas nos efeitos agudos e crônicos, utilizados nos ensaios ecotoxicológicos padronizados com organismos representativos da coluna d'água ou dos sedimentos (BERTOLETTI & ZAGATTO, 2006).

Os estudos ecotoxicológicos compreendem três seqüências principais: 1) estudo das emissões e entradas de poluentes no ambiente abiótico, distribuição e destino nos diferentes compartimentos; 2) estudo da entrada e destino dos poluentes nas cadeias biológicas e suas formas de transferência como alimento via cadeia trófica; e 3) estudo qualitativo e quantitativo dos efeitos tóxicos dos poluentes ao ecossistema com conseqüências para homem (THUHAUT, 1977).

Os testes de toxicidade, dependendo de sua aplicação, permitem uma avaliação quantitativa e qualitativa dos efeitos tóxicos de diferentes contaminantes sobre os organismos aquáticos. A escolha de testes com organismos com metodologia padronizada aumenta a sua precisão, incrementa a validade dos dados, permite a repetibilidade do teste e o intercâmbio entre laboratórios.

No ambiente, os organismos podem ser expostos a uma substância tóxica de maneira rápida e severa ou de modo contínuo, envolvendo até mesmo períodos que abrangem parte ou todo o seu ciclo de vida. É possível simular estas situações ambientais através de testes para avaliação da toxicidade aguda, onde o organismo é exposto a um agente tóxico durante um curto período de tempo em relação ao seu ciclo de vida; ou através de testes para avaliação da toxicidade crônica, onde um organismo é exposto a diferentes concentrações de um agente tóxico por um longo período de tempo, envolvendo uma parte significativa do seu ciclo de vida ou até várias gerações do mesmo (BERTOLETTI & ZAGATTO, 2006).

Em um teste agudo, o efeito está geralmente associado à morte do organismo ou a alguma outra manifestação do organismo relacionada a ela, como a imobilidade. Para avaliar este tipo de efeito, em geral, utiliza-se a concentração efetiva que causou imobilidade a 50% dos organismos, representada por CE50. No teste crônico, os efeitos nem sempre estão associados a mortalidade, relacionando-se a outros aspectos da biologia, tais como desenvolvimento de ovos, crescimento, maturação, reprodução e alterações no comportamento. Os resultados no teste crônico referem-se a concentração do agente tóxico que não causa o efeito observado, representado por CENO (Concentração do Efeito Não Observado) (CETESB, 1992; EPA, 1994).

Os estudos ecotoxicológicos são amplamente utilizados visando identificar ambientes aquáticos contaminados e caracterizar os efeitos adversos causados por uma amostra tóxica sobre organismos, porém, muitas vezes não são focados na identificação do composto químico responsável pela toxicidade. Dada a comprovação da toxicidade em amostras ambientais complexas, torna-se de extrema importância a identificação dos compostos ou da classe de compostos responsáveis, assim como a obtenção de evidências sobre as possíveis interações entre substâncias e a biodisponibilidade dos compostos. Com isto, é possível obter subsídios científicos para a tomada de ações de controle e recuperação de ambientes degradados, assim como para o estabelecimento de critérios de qualidade para o sedimento (FERRÃO FILHO, 2008).

A aplicação dos princípios de ecotoxicologia demanda a seleção de um organismo-teste e, segundo Magalhães (2008) para sua escolha estes devem ser abundantes e de grande disponibilidade, de significativa representação ecológica dentro das biocenoses, ter

conhecimento prévio de sua biologia, fisiologia e hábitos alimentares, sensibilidade constante e apurada, importância comercial, serem de fácil cultivo e se possível serem nativos. Dentre os principais grupos de organismos, utilizados em ensaios laboratoriais, destacam-se: microalgas, microcrustáceos, equinóides, poliquetas, oligoquetas, peixes e bactérias (vários níveis tróficos).

Segundo Jardim (2004), o teste de toxicidade aquática é uma ferramenta para o estudo dos efeitos dos agentes tóxicos sobre organismos aquáticos e está fundamentado no princípio de que a resposta dos organismos vivos depende da dose do tóxico a que foram submetidos.

Alguns fatores podem afetar os resultados dos ensaios de toxicidade com organismos aquáticos, dentre eles, os fatores bióticos, que estão relacionados ao estágio de vida, tamanho, idade e estado nutricional dos organismos (ZAGATTO & BERTOLETTI, 2008) e sabendo -se da maior sensibilidade de organismos jovens em relação a substâncias tóxicas, opta-se pela utilização destes.

Tais testes podem ser utilizados em várias análises, como em efluentes industriais, águas superficiais ou de outros compartimentos, sedimentos, solos, substâncias químicas/fármacos, etc. Em relação a isso, estas análises podem ser de dois tipos, sendo a primeira para a verificação da consonância dos valores encontrados em relação aos padrões permitidos pela s legislações vigentes e a segunda com substâncias específicas, como os fármacos, em que são realizados testes com o objetivo de obter dados para registros químicos (FERRÃO FILHO, 2008).

## ***2.8 Utilização da Espectroscopia no infravermelho***

Segundo Lima et al. (2009), a radiação na região do infravermelho foi descoberta por William Herschel, um astrônomo inglês que, em 1800, estava investigando qual a cor da radiação solar produzia calor. Ele empregou um prisma de vidro, transparente à radiação, para decompor a luz branca do sol em seus comprimentos de onda visíveis e, com o auxílio de um termômetro com um bulbo enegrecido, pode verificar a temperatura produzida por cada cor. Surpreendentemente, a mais intensa variação de temperatura foi observada quando o termômetro foi colocado logo acima da região vermelha do espectro. Herschel chamou esta radiação de “raios caloríficos”, que mais tarde foi denominada Infravermelho.

A espectroscopia no infravermelho (IV) é certamente uma das técnicas analíticas mais importantes para o químico moderno. Sua aplicação envolve o estudo de polímeros, identificação de substâncias inorgânicas e orgânicas, análise de misturas complexas como gasolina e poluentes atmosféricos, controle de qualidade de produtos diversos, estudo de semicondutores, transporte de moléculas bioativas em tecidos vivos, mecanismo de catálise, etc (BARBOSA, 2008). É estabelecida para identificar, de forma não destrutiva e dentro de poucos segundos, os grupos funcionais das moléculas. Pertence à classe das espectroscopias vibracionais porque explora vibrações moleculares. Convenientemente, a frequência é dada em número de onda definido como o recíproco do comprimento de onda. Cada sinal ou faixa vibracional, no espectro corresponde à vibração de uma parte de uma molécula da amostra. Moléculas experimentam uma variedade de movimentos vibracionais, característica de seus átomos componentes e ligações químicas (HUMBERT & QUILÉS, 2011).

A energia denominada infravermelho corresponde à região do espectro eletromagnético situada na faixa de número de ondas entre 14290 e 200  $\text{cm}^{-1}$ . A região que apresenta número de ondas entre 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  é a mais utilizada pelos químicos orgânicos, sendo denominada infravermelho médio. A região chamada de infravermelho próximo, 14290 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , tem

recebido recentemente muita atenção, em particular com as análises quantitativas de amostras com matrizes complexas (BARBOSA, 2008).

O avanço da espectroscopia no IV médio, como técnica para análise qualitativa e quantitativa, deve-se à combinação da transformada de Fourier e da nova geometria dos espectrofotômetros com a utilização do interferômetro de Michelson, tornando-os mais rápidos e robustos (DURING & SULLIVAN, 1990; EIKREM, 1990; KALASINSKY, 1990; COATES, 1998).

Os tipos mais simples, ou modos, de movimento vibracional em uma molécula, ativa no infravermelho, que dão origem a absorções, são as formas de estiramento e dobramento. Contudo, outros tipos mais complexos de estiramento e dobramento são mais ativos. Em geral, vibrações de estiramento assimétrico ocorrem em frequências mais altas do que vibrações de estiramento simétrico e as vibrações de estiramento ocorrem em frequência mais altas do que vibrações de dobramento (PAVIA et al., 2010).

Segundo Ribeiro (2009), a técnica envolve a aquisição de um espectro de absorbância/reflectância depois que a radiação no infravermelho próximo penetra em uma amostra. A reflectância da luz para cada comprimento de onda é medida com um espectrofotômetro, sendo utilizada para o cálculo da absorção. O espectro de absorção obtido dá informações sobre as moléculas ou grupos moleculares envolvidos (SO et al., 2004) sendo comparado com medidas obtidas usando técnicas analíticas convencionais como a análise multivariada. Moussaoui et al. (2006), afirmam que a desvantagem é a complexidade dos espectros IV.

Dentre as principais técnicas experimentais se destacam a transmitância e reflectância (BÖRJESSON et al., 2007). Segundo Naumann (2000), Lin & Dence (1992), o espectro por transmitância pode ser obtido a partir de soluções líquidas, suspensões, filmes viscosos ou sólidos colocados nas placas transparentes adequadas para o infravermelho. Os espectros de infravermelho são normalmente registrados pelo modo de transmitância, no qual, o feixe de infravermelho passa através da amostra e a intensidade de IV é mensurada. No entanto, para alguns estudos o modo mais apropriado é o modo de Reflectância Difusa (HUMBERT & QUILÈS, 2011).

O modo de reflectância pode ser usado para as mesmas amostras que a transmitância. As amostras são colocadas em aparatos que refletem a luz ao invés de transmiti-la (prata, ouro ou aço inoxidável polido), o que leva a uma passagem dupla, ou para dispositivos especiais de reflectância, uma multipassagem do infravermelho através da amostra. O fenômeno no qual a luz é refletida em diferentes direções é denominado Reflectância Difusa (RD) (LIN & DENCE, 1992). Esta técnica é bem adequada para a caracterização da superfície de madeira e da determinação de lignina em madeiras e materiais lignocelulósicos em geral (LIN & DENCE, 1992). Essa técnica é regida pela equação de Kubelka-Munk (K-M), que garante que a técnica de Reflectância Difusa mantém uma relação direta entre a absorção e a concentração da amostra (ABREU, 1995).

Por conseguinte, o estudo do desenvolvimento e diferenciação dos tipos de células individuais, e da sua resposta a estímulos externos, é extremamente difícil. No entanto, o uso no microespectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) permite o estudo de alterações localizadas na composição da parede celular e da estrutura das células individuais e da comparação destes com tecidos diferentes (STEWART, 1996).

O microscópio FT-IR foi inventado em 1949, mas continuou a ser uma curiosidade até a adição de técnicas de transformada de Fourier, em 1982 (REFFNER & MARTOGLIO, 1995).

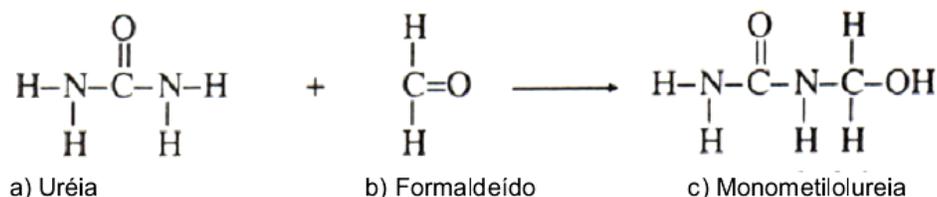
Seu uso tornou-se então muito difundida em toda ciência forense e de materiais (BEAUCHAINE et al, 1988;. ALLEN, 1992). Em contrapartida, a aplicação desta técnica para ciências da planta tem sido relativamente limitada e só agora está se tornando mais comum (STEWART, 1996).

## 2.9 Resinas termofixas

Resinas termofixas são resinas sintéticas que ao serem submetidas a aquecimento, sofrem modificações químicas e físicas irreversíveis de maneira que se tornam duras e insolúveis, por meio de reação de policondensação (NOCK & RITCHER, 1978). As principais resinas empregadas na fabricação de painéis à base de madeira são as resinas sintéticas, destacando-se o fenol-formaldeído e a uréia-formaldeído. Estas duas resinas são derivadas de combustíveis fósseis. O fenol é derivado do benzeno, que é sintetizado a óleo, e a uréia e o formaldeído são todos derivados do petróleo (KOCH et al., 1987).

### 2.9.1 Resina uréia-formaldeído

Segundo Maloney (1993) e Pizzi (1994) a resina à base de uréia-formaldeído é a mais utilizada para colar a madeira e seus produtos, sendo utilizada em 90% dos painéis à base de madeira produzidos no mundo. A resina uréia-formaldeído é a combinação de dois compostos químicos que resultam em polímeros lineares e ramificados, ligados tridimensionalmente, quando a resina se encontra curada. A uréia possui dois grupos amônia que apresentam quatro hidrogênios reativos que permitem a formação de pontes metilênicas com os hidrogênios reativos do formaldeído, permitindo uma condensação ácida das metilol ureias para, primeiramente, solubilizar e, então, polimerizar o adesivo (Figura 9). No primeiro estágio do processo de formação da resina, há uma condensação alcalina formando-se precursores (mono, di e trimetiloluréia) que serão utilizados na segunda fase. O segundo estágio é uma condensação ácida das metiloluréias, para primeiramente solubilizar e então polimerizar a resina (PIZZI & MITTAL, 1994).



**Figura 9.** Estrutura da ligação Uréia-formaldeído

Fonte: Marra (1992)

A razão molar entre formaldeído e uréia – F/U, situa-se entre 1,2:1 a 2,0:1. Resinas com baixa razão molar, entre 1,2:1 a 1,6:1, caracterizam-se por um tempo maior de gelatinização, menor conteúdo de formaldeído livre, mas com viscosidade mais elevada, menor resistência à água, menor resistência mecânica e rigidez e um ritmo de cura mais lento do que as resinas com alta razão molar (1,8:1 a 2,0:1) (IWAKIRI, 2005). É a preferida na indústria de produtos de

madeira devido ao baixo custo (ALBUQUERQUE et al., 2005), coloração clara pós cura e fácil trabalhabilidade (SELBO, 1975), além de boa resistência ao calor e à solventes (SINA, 2008).

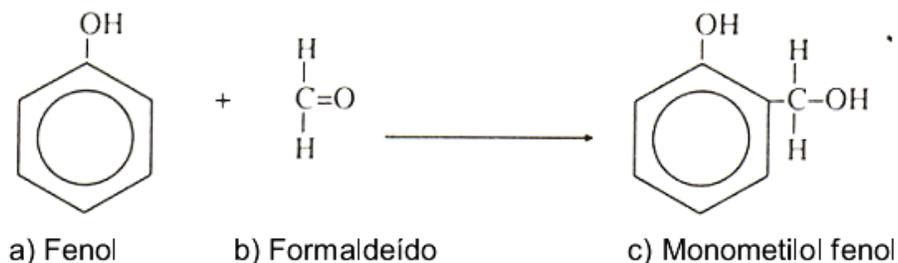
As resinas uréia-formaldeído perdem sua resistência quando estão sob a ação da umidade por tempo relativamente curto. Dessa forma, exposições repetidas a ambientes com alto teor de umidade, temperaturas iguais ou superiores a 65°C podem provocar mau desempenho das peças, afetando-as negativamente (SAMPLAIC, 1983). Painéis confeccionados com adesivos à base de uréia-formaldeído, quando expostos em condições de extrema umidade e temperaturas elevadas podem ter comprometidas as suas propriedades, sendo por isso indicados para uso interno (IWAKIRI et al., 2005). Para que estas propriedades não sejam afetadas diretamente em função do uso inadequado, o adesivo deve apresentar algumas características ideais, dentre elas destaca-se: 1) a composição, o conteúdo de sólidos, a viscosidade, a pureza; 2) a cor, o cheiro e a facilidade de aplicação; 3) a elevada resistência às variações climáticas; e, 4) a baixa emissão de compostos voláteis, como o formaldeído durante e após a produção do painel (DUNK, 2003).

A matéria-prima utilizada na produção desta resina não contém benzeno ou componentes aromáticos. Como resultado, estas resinas apresentam baixo custo quando comparadas com a maioria das emulsões e outras resinas sintéticas (GONÇALVES, 2000).

O pH é um parâmetro fundamental na avaliação da qualidade da resina uréia-formaldeído, visto que sua polimerização ocorre em meio ácido, havendo necessidade de controle deste parâmetro evitando-se um processo de pré cura da resina, o que pode reduzir consideravelmente as propriedades físico-mecânicas dos painéis produzidos (MALONEY, 1993).

## 2.9.2 Resina fenol-formaldeído

Os adesivos fenólicos são obtidos a partir de uma mistura da resina fenólica termorrígida com outros componentes tais como resina epóxi, neopreno, nitrila, poliamida (termoplástica), vinil butiral (termoplástico), vinil formal (termoplástico) e o formaldeído mais utilizado na indústria de painéis de uma forma geral (PEREIRA, 2007). A resina fenólica é um produto da reação do fenol com o formaldeído, sendo que essa reação procede-se em vários estágios; o primeiro se caracteriza pela adição de formaldeído e fenol formando o metilol fenol. No segundo estágio, este precursor reage com ele mesmo (condensando-se), formando por último grandes moléculas sob condições apropriadas de temperatura e pH. As moléculas de fenol são interligadas por pontes metilênicas carbono-carbono, como pode ser observado na Figura 10 (MARRA, 1992).



**Figura 10.** Estrutura da ligação Fenol formaldeído

Fonte: Marra (1992)

Estes polímeros vêm sendo empregados na colagem de produtos estruturais de madeira adequados para o uso exterior. Os painéis de madeira fabricados com a resina fenol-formaldeído não apresentam problema de emissão de formaldeído (GONÇALVES, 2000). Park et al. (2001) desenvolveram um modelo para produção de painéis MDF de três camadas com a resina fenol-formaldeído através do uso de catalisadores à base de carbonatos para aceleração do tempo de cura da resina obtendo painéis com propriedades de resistência a flexão estática e ligação interna satisfatórias para o uso exterior deste produto.

A maioria desses tipos de adesivos está na forma líquida e alguns como pós ou películas. São resistentes à água e altas temperaturas, também são tóxicos a microorganismos (PIZZI 1994a). Sua utilização é mais expressiva em painéis compensados e aglomerados estruturais de uso externo, vigas laminadas (quando modificadas com resorsinol), e chapas duras pelo processo seco. Ocasionalmente, são usados para chapas de partículas e fibras de média densidade (CALEGARI et al., 2000).

## **Capítulo I**

**Avaliação do teor de fenóis totais da casca de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* Var. *bahamensis* , do processo de extração das cascas e das propriedades dos extratos tânicos**

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o teor de fenóis totais de cascas de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, o processo de extração de taninos das cascas e as propriedades dos extratos tânicos importantes no processo de colagem. A determinação de fenóis totais foi realizada conforme metodologia de Folin Ciocalteu. A determinação do teor de polifenóis foi feita através da reação de Stiasny, onde foram avaliados o número de Stiasny (NS), rendimento em extrato (RE), em tanino (RT) e não-tanino (RNT). Os extratos tânicos da casca foram avaliados através da viscosidade, do tempo de formação de gel e do pH. Os resultados mostraram que para quantificação de fenóis totais da casca de pinus não se deve empregar solventes com menor polaridade, devido à dificuldade de solubilização das espécies. Para as duas espécies testadas, a adição de sulfito de sódio aumentou o rendimento em tanino, sendo o tratamento com adição de 5% de sulfito de sódio o mais indicado para ambas as espécies. As cascas das duas espécies apresentaram potencial para serem aproveitadas como matéria-prima para obtenção de taninos, uma vez que os extratos apresentaram propriedades satisfatórias para o processo de colagem, com exceção dos extratos tânicos da casca de *Pinus oocarpa*, obtidos na extração com 10% de sulfito de sódio.

**Palavras chave:** polifenóis, adesão.

## ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate total phenol content from bark of *Pinus oocarpa* and *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, the process of tannin extraction from bark and important properties from tannic extractives in gluing process. Total phenols dosage was made according to Folin Ciocalteu method. Determination of polyphenols content was made through Stiasny reaction, which was used to evaluate the Stiasny index (SI), extract yield (EY), tannin yield (TY) and non-tannin (NTY). The properties of tannic extracts were evaluated through viscosity, gel time and pH. Results showed that quantification of total phenol from pinus bark should not employ solvents with low polarity, due to its difficulty in solubilization of the species. For both tested species, addition of sodium sulfite increased tannin yield, being the treatment with 5% sodium sulfite recommended for both species. The bark from both species showed potential as raw material for tannin obtainment, as extracts showed satisfactory properties in glue process, with exception of tannic extracts from *Pinus oocarpa* bark, obtained in extraction with 10% sodium sulfite.

Key words: polyphenols, adhesion.

## 1. Introdução

A casca apresenta diferentes extrativos, que podem ser extraídos com solventes de diferentes polaridades como benzol, etanol e água. De grande importância são principalmente os componentes fenólicos que ocorrem em grande quantidade na casca de algumas espécies. Os compostos fenólicos são um grupo estruturalmente diverso de metabólitos secundários que inclui os metabólitos originados da condensação de unidades acetato, flavonóides, isoflavonóides e taninos (BENNET & WALLSGROOVE, 1994).

Os polifenóis, também conhecidos como taninos, são produtos naturais presentes em várias fontes renováveis, como por exemplo, na casca de acácia negra (*Acacia mearnsii*), *Pinus radiata* e na madeira do cerne de quebracho (*Schinopsis sp*) e suas propriedades variam entre espécies ou dentro da mesma espécie (MORI, 2001). No Brasil, o tanino é obtido particularmente da casca de acácia negra (*Acacia mearnsii*), cultivada no estado do Rio Grande do Sul.

Os taninos são considerados polifenóis devido a grande quantidade de anéis fenólicos presentes em sua estrutura, com massa molecular variando entre 500 a 3000 g/mol aproximadamente (HOINACKI, 1994). São classificados quimicamente em taninos hidrolisáveis e taninos condensados. Os taninos hidrolisáveis apresentam na sua constituição monômeros de ácido gálico ou ácido elágico, enquanto que os taninos condensados são polifenóis com peso molecular variado, consistindo de unidades flavonóidicas (flavan-3-ol e flavan-3,4-diol), em vários graus de condensação (HOINACKI, 1994; MORI et al., 2003).

Normalmente, os taninos são obtidos através da extração da casca ou madeira em água, sendo que as condições de extração devem ser otimizadas para a produção de taninos com propriedades adequadas à síntese de adesivos. No processo de extração são adicionados sais inorgânicos, como sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) (PIZZI, 1983).

A extração aquosa de taninos condensados na presença de sulfito de sódio é chamada sulfitação, sendo especialmente adequada para a produção de extratos tânicos destinados à síntese de adesivos. Com a sulfitação, podem ser obtidos taninos mais solúveis em água e extratos com viscosidade mais baixa. Maiores informações sobre o processo de sulfitação podem ser obtidas em PIZZI (1983) e SILVA (2001).

Na indústria de painéis de madeira são empregados principalmente os adesivos sintéticos Uréia-formaldeído (UF) e Fenol-formaldeído (FF). No Brasil, trabalhos envolvendo taninos como adesivo para madeira foram iniciados no final da década de setenta e início de oitenta (COPPENS et al., 1980; SANTANA et al., 1981). Devido à oscilação no preço do petróleo e à fragilidade dos produtos sintéticos advindos de fontes de matérias-primas não-renováveis, a utilização de adesivos à base de extratos de casca de espécies florestais tem sido alvo de inúmeras investigações (MORI et al., 1999; CARNEIRO et al., 2001; HILLIG et al., 2002; CALEGARI et al., 2004; TOSTES et al., 2004; PAES et al., 2006; CARNEIRO et al., 2009; MELO et al., 2010; SILVA et al., 2012; HOONG et al., 2011; VALENZUELA et al., 2012).

No Brasil, a área total reflorestada com *Pinus spp.* é de 1,6 milhões de hectares, sendo a madeira empregada nos segmentos como celulose e papel, móveis e madeira processada mecanicamente, que engloba a produção de madeira serrada, painéis reconstituídos, compensados e laminados. A produção de madeira em toras de pinus concentra-se nas regiões Sudeste e Sul, as quais correspondem a 95,3%, com 59,7 milhões de m<sup>3</sup>/ano da produção

sustentável nacional. O Brasil figura como o maior exportador mundial de compensados de pinus (SBS, 2013).

Borges et al. (1993) já relatavam que a casca de pinus é um resíduo para a maioria das indústrias madeireiras, trazendo problemas de descarte de ordem ambiental e econômica e que várias toneladas de resíduo de casca são produzidas anualmente pelas indústrias que consomem madeira de reflorestamentos. As indústrias de celulose, que realizam o descascamento em suas instalações, defrontam-se como problema da utilização do grande volume gerado de casca, que constitui de 10% a 20% do total, sendo que cerca de 60% das árvores utilizadas são de eucaliptos. Geralmente, as fábricas utilizam a casca como fonte alternativa de combustível em suas caldeiras, para geração de vapor (SHIMADA, 1998). Desta forma, considerando-se o volume de madeira em tora produzida e o volume de cascas gerado, um possível uso alternativo para essas cascas seria a extração de taninos para produção de adesivos para madeira, sendo que o resíduo obtido após a extração poderia ser queimado para geração de energia.

No Brasil, trabalhos envolvendo a utilização de taninos de pinus para colagem de madeira ainda são incipientes. Possivelmente, o primeiro trabalho que abordou taninos de pinus no Brasil foi o de Ferreira (2004) que trabalharam com oito espécies de pinus plantados no Brasil. Os autores mostraram que *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* apresentaram potencial para fornecimento de taninos para colagem de madeira.

Neste contexto, esse trabalho teve por objetivo avaliar o teor de fenóis totais de cascas de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, bem como o processo de extração de taninos das cascas e suas propriedades além das propriedades importantes no processo de colagem como viscosidade, tempo de formação de gel e pH.

## **2. Material e Métodos**

### ***2.1 Obtenção das cascas***

As cascas de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* Var. *bahamensis* foram coletadas na Fazenda Nova Monte Carmelo, localizada em Estrela do Sul, MG, da empresa Duratex. Cinco árvores foram escolhidas aleatoriamente, em dois talhões, com diâmetro à altura do peito (DAP) variando de 15 a 40 centímetros. A seguir, as árvores foram marcadas e suas cascas removidas com auxílio de um facão, tendo como padrão à retirada das cascas do DAP até a base das árvores em pé. O material foi encaminhado ao Laboratório de Tecnologia da Madeira, Departamento de Produtos Florestais, Instituto de Florestas, onde foi fragmentado em moinho de martelo, peneirado e armazenado.

### ***2.2 Análises do teor de fenóis totais***

#### ***2.2.1 Preparo dos extratos***

Foram utilizados 200 mg de casca (base peso seco), sendo extraída em 10mL de metanol a 50% (v/v), em maceração a frio e agitação constante por um período de 4 horas, segundo

metodologia descrita por Castro et al. (2009). O extrato foi filtrado em papel filtro e o volume completado para 10 mL.

### ***2.2.2 Quantificação de fenóis totais pelo método de Folin-Ciocalteu***

As análises de fenóis totais por Folin-Ciocalteu foram realizadas no Laboratório de Química da Madeira do Departamento de Produtos Florestais, Instituto de Florestas, da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

Utilizou-se metodologia de Waterhouse (2002), com algumas modificações. Para preparo da curva padrão foi utilizada solução alcoólica de ácido tânico 100mg/50mL (Solução mãe 1). Retirou-se dessa solução 5 mL e completou-se o volume para 50 mL de etanol absoluto (Solução intermediária). Retirou-se alíquotas de 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 e 1,1 ml da solução intermediária, sendo o volume completado para 2 ml (Solução mãe 2). Dessas soluções foram retirados 0,5 ml acrescidos de 2,5 mL da solução de Folin-Ciocalteu (Sigma-Aldrich) a 10% (v/v) e 2,0 mL da solução de Carbonato de sódio a 4% (m/v), sendo essa mistura protegida da luz e após 30 minutos foi medida a absorvância em espectrofotômetro Varian, Cary 50 Probe em 760 nm.

Para a quantificação de fenóis nas amostras, foram retirados 0,4 mL de cada extrato, acrescidos de 2,5 mL da solução de Folin-Ciocalteu a 10% (v/v) e 2,0 ml da solução de Carbonato de sódio a 4% (m/v), sendo protegidos da luz e após 30 minutos foi medida a absorvância em espectrofotômetro em 760 nm.

### ***2.3 Extração em autoclave***

A casca foi extraída em autoclave, com capacidade volumétrica de 15 litros e tampa dotada de manômetro e termômetro, no Laboratório de Tecnologia da Madeira (DPF/IF/UFRRJ), por um período de 2 horas, numa relação licor:casca igual a 15:1. Os tratamentos estão esquematizados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Tratamentos utilizados na extração.

Trat	Extração	Material
T1	Água destilada	Casca de <i>Pinus oocarpa</i>
T2	Água destilada + 1% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> *	Casca de <i>Pinus oocarpa</i>
T3	Água destilada + 5% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Casca de <i>Pinus oocarpa</i>
T4	Água destilada + 8% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Casca de <i>Pinus oocarpa</i>
T5	Água destilada + 10% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Casca de <i>Pinus oocarpa</i>
T6	Água destilada	Casca de <i>Pinus caribaea bahamensis</i>
T7	Água destilada + 1% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Casca de <i>Pinus caribaea bahamensis</i>
T8	Água destilada + 5% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Casca de <i>Pinus caribaea bahamensis</i>
T9	Água destilada + 8% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Casca de <i>Pinus caribaea bahamensis</i>
T10	Água destilada + 10% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Casca de <i>Pinus caribaea bahamensis</i>

\* = porcentagem de sulfito de sódio calculado em relação ao peso seco de cascas.

Para cada tratamento utilizou-se 1 Kg de casca (base seca). Após cada extração, o material foi filtrado em cadinho de vidro sinterizado, colocado em bandejas de vidro em estufa a  $103^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$  por 8 horas, para uma secagem prévia do filtrado. Posteriormente, o material foi removido para uma estufa a  $60^{\circ}\text{C}$  até secagem completa, quando então o material foi moído obtendo-se o extrato na forma de pó. Para cada tratamento foram feitas 5 extrações. A seguir, procedeu-se a pesagem da massa de sólidos obtidos (massa de extrato) para quantificação do rendimento em extrato (teor de extrativos). Esse material foi utilizado para caracterização química dos extratos tânicos e de sua viabilidade como adesivo para colagem de madeira.

Os resultados foram analisados por meio de análise de variância. O teste de Scott-Knott, a 5% de probabilidade, foi utilizado para comparação entre médias, assim que no teste F a hipótese da nulidade for rejeitada.

#### ***2.4 Determinação do teor de polifenóis através da reação de Stiasny***

A determinação foi feita com base na reação de Stiasny (WISSING, 1955). De cada tratamento esquematizado na Tabela 1, procedeu-se o cálculo do teor de polifenóis através da reação de Stiasny. A determinação foi realizada da seguinte forma: pesou-se 0,25 gramas de extrato (base seca) em um balão de fundo chato de 250 mL, adicionando-se em seguida 50 mL de água destilada, 5 mL de ácido clorídrico concentrado e 10 mL de formaldeído (37%). Em seguida, procedeu-se seu aquecimento sob refluxo em manta térmica por um período de 30 minutos. Após este período, o material foi filtrado em cadinho de vidro sinterizado com auxílio de uma bomba de vácuo, lavando-se o precipitado com água quente e o mesmo foi levado a estufa a  $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$  até peso constante.

A determinação do Número de Stiasny foi feita de acordo com a seguinte fórmula:

$$NS = \frac{PP}{PT} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

sendo:

NS= Número de Stiasny (%)

PP= Peso seco do precipitado (g)

PT= Peso do extrato tânico (g)

### ***2.5 Determinação do Rendimento em Extrato, Rendimento em Taninos e rendimento em Não-taninos***

Com base na massa de cascas empregada e massa de sólidos (extratos) obtida, calculou-se o Rendimento em Extrato, em percentagem, conforme a fórmula abaixo:

$$RE (\%) = \frac{MS}{MC} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

sendo:

RE= Rendimento em Extrato (%)

MS= Massa de sólidos (g)

MC= Massa de cascas (g)

Com base no teor de polifenóis condensados, calculou-se o Rendimento em taninos da seguinte forma:

$$RT (\%) = \frac{NS \times RE}{100} \quad (\text{Equação 3})$$

sendo:

RT= Rendimento em taninos (%)

NS= Número de Stiasny (%)

RE= Rendimento em extrato(%)

Para o cálculo de rendimentos em não taninos usou-se a seguinte fórmula:

$$RNT (\%) = RE - RT \quad (\text{Equação 4})$$

sendo:

RNT= Rendimentos em não taninos (%)

RE= Rendimento em Extrato (%)

RT= Rendimento em taninos (%)

## ***2.6 Propriedades dos Extratos Tânicos da casca***

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

### ***2.6.1 Determinação da viscosidade***

Após preparo e homogeneização da solução de tanino a 45 %, a viscosidade foi determinada utilizando-se copo Ford (ASTM D-1200, 1994). Aproximadamente 130 mL de solução de tanino foram colocadas no copo e o tempo necessário para o escoamento da solução pelo copo foi registrado. O valor da viscosidade foi obtido de acordo com a equação.

$$V = (3,82 \times t - 17,28) \times d, \quad (\text{Equação 5})$$

sendo:

V= viscosidade expressa em cP;

t = tempo de escoamento (em segundos)

d= densidade da solução tânica ( g/cm<sup>3</sup>).

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

Uma quantidade de 10 g da solução de extrato tânico a 45% foi colocada em um tubo de ensaio. Em seguida, adicionou-se uma solução de formaldeído a 37% (catalisador) na proporção de 20% sobre o teor de sólidos contidos na solução do extrato. A mistura foi homogeneizada com bastão de vidro em banho-maria à temperatura de 90°C até o ponto de endurecimento. O tempo necessário para que a mistura alcance à fase gel expressa o tempo de formação de gel.

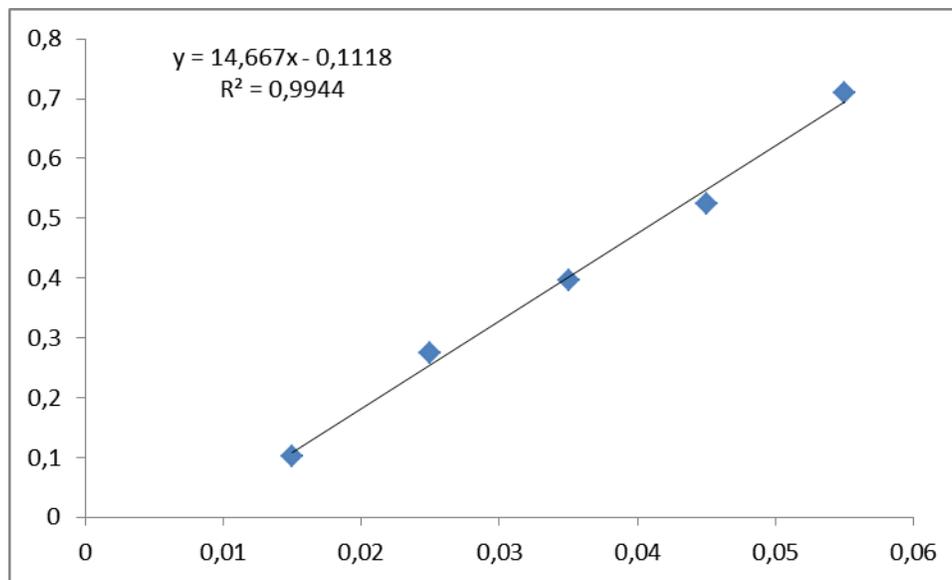
### ***2.6.3 Determinação do pH***

O pH da solução de extrato tânico a 45% foi determinado através de 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. Resultados e discussão

#### 3.1 Teor de fenóis totais das cascas de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* e *Pinus oocarpa*

Os resultados dos teores de fenóis totais foram calculados pela equação da reta (Figura 1), sendo apresentado no eixo y os valores de absorvância e no eixo x os valores em mg de ácido tânico.



**Figura 1.** Curva padrão para cálculo de fenóis totais

Os compostos fenólicos são encontrados com frequência no reino vegetal e possivelmente desempenham diversos papéis na fisiologia da planta. Polifenóis participam nas relações ecológicas do vegetal com o meio ambiente e estão relacionados à função alelopática, proteção da planta contra radiação UV e na proteção contra insetos, herbívoros e patógenos. Internamente influenciam diversos processos metabólicos essenciais à planta, como o crescimento vegetal, germinação de sementes, e nos mecanismos de transdução dos sinais luminosos na resposta fototrópica das plantas. A diversidade química e de papéis fisiológicos dos compostos fenólicos leva a crer que possa ocorrer variação na concentração destes compostos em função de variáveis ambientais (Donaduzzi et al, 2003).

Na Tabela 2 encontram-se os valores médios de fenóis totais obtidos empregando-se a metodologia de Folin-Ciocalteu.

**Tabela 2.** Valores médios de fenóis totais da casca de duas espécies de pinus.

<i>Espécie</i>	<i>Fenol total %</i>
<i>Pinus caribaea var. bahamensis</i>	0,3
<i>Pinus oocarpa</i>	0,6

Observou-se baixas concentrações de fenóis totais nas cascas de *Pinus caribaea var. bahamensis* e *Pinus oocarpa*, com valores de 0,3% e 0,6%, respectivamente. Santos (1998), avaliando o teor de fenóis totais de em folhas de *Pyrostegia venusta* Miers., encontrou valores médios de 1,80%. Chang (2000) encontrou valores médios de fenóis totais de 3,3% para *Eucalyptus grandis* e 4,1% para *Eucalyptus urophylla*. Ribeiro (2011) encontrou valor médio de 22,71% de fenóis totais nas cascas de barbatimão, uma espécie de cerrado com potencial para extração de taninos. Sartori (2012) encontrou 12,23% de fenóis totais nas cascas de angico vermelho valores estes bem superiores aos encontrados neste trabalho.

Os resultados mostraram teores não significativos de fenóis na casca das espécies de pinus, podendo-se assumir que houve uma menor interação entre os compostos fenólicos e o solvente utilizado (metanol). Diferenças nos teores de fenóis totais foram encontrados por Carneiro et al. (2013) trabalhando com frutos de *Eugenia dysenterica* e solventes como éter etílico, etanol e água. Os autores encontraram valores superiores de fenóis totais utilizando-se água como solvente. Segundo Soares (2002), os solventes mais polares possuem maior facilidade para extrair os compostos fenólicos ligados aos carboidratos.

Outro fato importante a se comentar é que as cascas de pinus são conhecidas por apresentarem altos teores de fenóis insolúveis, chamados flobafenos e assim, a solubilidade pode também ter sido dificultada.

### ***3.2 Propriedades dos Extratos Tânicos da Casca de Pinus caribaea var. bahamensis***

#### ***3.2.1 Número de Stiasny, rendimento em extrato, em tanino e não tanino***

Os valores médios do número de Stiasny (NS), rendimento em extrato (RE), em tanino (RT) e não-taninos (RNT) dos extratos aquosos para os diferentes tratamentos estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Valores médios do número de Stiasny (NS), rendimento em extrato (RE), em tanino (RT) e não-tanino (RNT) dos extratos aquosos da casca de *Pinus caribaea* Var. *bahamensis* para os diferentes tratamentos.

Tratamento	NS	RE (%)	RT (%)	RNT(%)
T1 (Extração com água)	36,00 c	2,46 e	0,88 d	1,57 e
T2 (Extração com água + 1% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	44,00 b	3,95 d	1,74 c	2,21 d
T3 (Extração com água + 5% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	52,00 a	8,97 c	4,66 a	4,30 c
T4 (Extração com água + 8% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	28,00 d	12,57 b	3,51 b	9,05 b
T5 (Extração com água + 10% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	32,80 c	14,41 a	4,72 a	9,68 a

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

Os resultados mostraram que a adição de sulfito de sódio acarretou um aumento do Número de Stiasny nos tratamentos T2 e T3. Em relação ao tratamento T4 houve uma diminuição significativa ao se adicionar 8% de sulfito de sódio.

Tostes (2003) trabalhando com extratos de *Eucalyptus pellita* encontrou valores de polifenóis (NS) abaixo dos encontrados neste trabalho.

O rendimento em extrativos teve um aumento significativo ao se adicionar sulfito de sódio em diferentes concentrações, sendo significativo para todos os tratamentos. O rendimento em extrativos foi menor que os encontrados por Vázquez et al. (2001) estudando extratos da casca de *P. pinaster*, extraídos com hidróxido de sódio, onde o rendimento variou de 15% a 30,7%. Mori (2000) analisando algumas espécies de *Eucalyptus* encontrou rendimentos em extrativos que variaram entre 10,96% – 18,37%.

O rendimento em taninos apresentou um aumento significativo para todos os tratamentos, considerando-se a extração somente com água destilada (T1). Entre os tratamentos T3 e T5 não houve diferença significativa. Ferreira (2004) encontrou valores médios de rendimentos em taninos para *Pinus oocarpa* de 24,76%, sendo superiores aos encontrados para *Pinus caribaea* var. *bahamensis*.

Os Não-taninos correspondem à fração de açúcares, pectinas e resinas existentes nos extrativos das cascas, sendo de grande importância sua quantificação, pois através deles pode-se determinar a qualidade da resina a ser confeccionada. Segundo Pizzi & Mittal (1994), a presença de açúcares simples e gomas hidrocoloidais de alto peso molecular reduz a concentração e a resistência à água de adesivo produzido com extratos tânicos.

Os resultados mostraram que houve um aumento significativo do rendimento de não-taninos, à medida que maiores concentrações de sulfito de sódio foram empregadas.

Ferreira (2004) encontrou valores de rendimentos em não-taninos para *Pinus caribaea* var. *bahamensis* de 3,63%, com 5% de sulfito de sódio, valores inferiores aos encontrados nesse trabalho.

### 3.2.2 Viscosidade, tempo de formação de gel e pH

Os valores médios da viscosidade, tempo de formação de gel e pH para a solução de extrato tânico a 45% da casca de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Valores médios da Viscosidade (V), Tempo de formação de gel (TFG) e pH da solução de extratos tânicos a 45% da casca de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* para os diferentes tratamentos.

Tratamento	V (cP)	TFG (min)	pH
T1 (Extração com água)	386,81 c	1,47 a	2,94 e
T2 (Extração com água + 1% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	313,62 d	1,71 a	4,41 d
T3 (Extração com água + 5% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	491,13 a	1,18 b	5,98 c
T4 (Extração com água + 8% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	210,82 e	1,69 a	6,60 b
T5 (Extração com água + 10% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	432,81 b	0,86 c	6,96 a

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

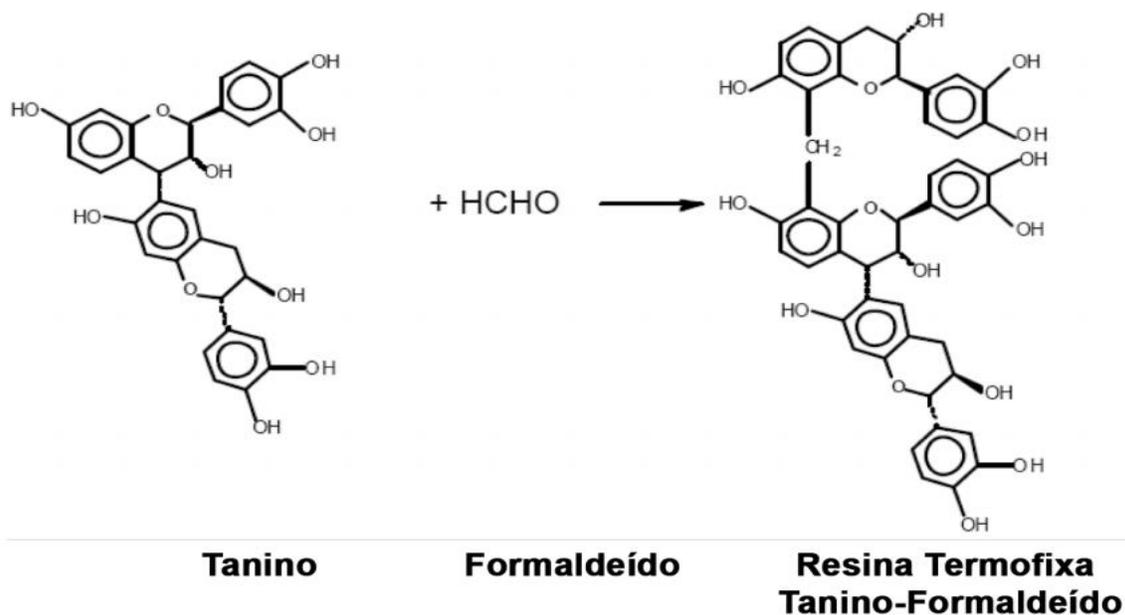
Com relação à viscosidade, houve diferença significativa ao se adicionar diferentes quantidades de sulfito de sódio. Nota-se que nos tratamentos T3 e T5 houve um aumento significativo da viscosidade em relação ao tratamento T1. Já nos tratamentos T2 e T4 ocorreu o contrário, a adição de sulfito à extração favoreceu positivamente para a diminuição da viscosidade dos extratos.

Mori et al. (1999) encontraram elevados valores para viscosidade de taninos extraídos de casca de *E. grandis*, fato atribuído ao maior tamanho das moléculas polifenólicas do tanino e à presenças de gomas, ceras e carboidratos junto ao extrato. Goulart et al. (2012) e Carneiro (2009a), encontraram valores de viscosidade de 1487,7 cP e 7023 cP na casca de barbatimão e *Eucalyptus grandis* respectivamente, sendo bem superiores aos encontrados neste estudo.

O tempo de gelatinização de extratos tânicos na presença de um endurecedor é uma medida da reatividade dos fenóis. Através da determinação do tempo de gelatinização, pode-se também inferir a vida útil do adesivo.

Nota-se que a adição de sulfito de sódio ocasionou uma diminuição do tempo de gel nos tratamentos T3 e T5. Nos tratamentos T2 e T4 houve um pequeno aumento do tempo de gel, quando comparado ao tratamento sem adição de sulfito (T1), mas a diferença não foi significativa.

Nota-se que para todos os tratamentos, os tempos de gel encontrados foram relativamente baixos, ou seja, a reação ocorreu em um tempo relativamente curto, demonstrando assim a alta reatividade do tanino de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* frente ao formaldeído. Essa característica pode ser explicada pela sua composição química (esqueleto floroglucínico) e também devido ao alto peso molecular dos extratos, onde um pequeno grau de ligação já favorece a obtenção de estado de gel na solução. Os taninos reagem com o formaldeído através de pontes metilênicas como pode ser observado na Figura 2.



**Figura 2.** Reação do tanino com formaldeído formando o adesivo tanino-formaldeído de acácia negra (Manual de utilização do adesivo PHENOTAN M).

Uma maneira de aumentar o tempo de formação de gel seria elevando o pH do extrato tânico através, por exemplo, da adição de hidróxido de sódio ou pela adição de hexametilenotetramina.

Carneiro et al. (2009b), avaliando as propriedades do tanino de angico vermelho, encontraram valores de tempo de gel de 2,13 minutos, sendo superiores aos encontrados neste trabalho.

Os extratos da casca de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* apresentaram caráter ácido. A adição de sulfito de sódio acarretou em um aumento do pH. Mori et al. (2001) encontraram também um pH ácido (5,8) para extratos da casca de *Eucalyptus urophylla*. O pH é um parâmetro importante para o processo de colagem, uma vez que o pH deve ser ajustado corretamente, para evitar endurecimento descontrolado do adesivo (MORI et al., 1999).

### 3.3 Propriedades dos Extratos Tânicos da casca de *Pinus oocarpa*

#### 3.3.1 Número de Stiasny, rendimento em extrato, em tanino e não-tanino

Os valores médios do número de Stiasny (NS), rendimento em extrato (RE), em tanino (RT) e não-tanino (RNT) dos extratos aquosos da casca de *Pinus oocarpa* para os diferentes tratamentos estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Valores médios do número de Stiasny (NS), rendimento em extrato (RE), em tanino (RT) e não-taninos (RNT) dos extratos aquosos da casca de *Pinus oocarpa* para os diferentes tratamentos.

Tratamento	NS	RE (%)	RT (%)	RNT(%)
T1 (Extração com água)	49,20 d	4,10 d	2,02 d	2,08 c
T2 (Extração com água + 1% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	64,80 b	5,44 c	3,52 c	1,91 c
T3 (Extração com água + 5% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	85,20 a	15,31 b	13,04 a	2,26 c
T4 (Extração com água + 8% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	57,20 c	15,80 b	9,03 b	6,76 b
T5 (Extração com água + 10% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	50,40 d	18,21 a	9,17 b	9,03 a

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

O Número de Stiasny (NS) representa o percentual de taninos condensados existentes no extrato através da reação com formaldeído e ácido clorídrico (reação de stiasny). Os resultados obtidos para a casca de *Pinus oocarpa* mostraram que a adição de sulfito de sódio em diferentes concentrações favoreceu para solubilização dos polifenóis, havendo diferença significativa entre todos os tratamentos, quando comparados com o obtido somente com água, com exceção do tratamento T5.

Ferreira (2004) encontrou Número de Stiasny (NS) de 86,10% com a adição de 5% de sulfito de sódio na casca de *Pinus oocarpa*, sendo o valor próximo ao encontrado neste trabalho. Tostes (2003), pesquisando taninos de *E. pellita*, encontrou NS de 42,03%, inferior ao valor médio encontrado no presente trabalho.

O rendimento em extrativos apresentou um aumento significativo em relação ao tratamento com água, ao se acrescentar diferentes quantidades de sulfito de sódio. Gonçalves (2000) avaliando o rendimento em extrativos de *Mimosa caesalpiniaefolia* encontrou valor médio de 4,6% utilizando sulfito de sódio como agente extrator. Tostes (2003) analisando *Eucalyptus pellita* encontrou rendimento em extrativos que variaram entre 5,3% – 6,5 % e Ferreira (2004) avaliando rendimento em *Pinus oocarpa*, encontrou valores médios de rendimento em extratos de 28,77 %.

O rendimento em taninos apresentou um aumento significativo à medida que foi aumentado a proporção de sulfito de sódio até 5%. Ao se adicionar maiores teores de sulfito o rendimento reduziu ficando em torno de 9% para os tratamentos T4 e T5. De acordo com Pizzi (1983), o incremento no rendimento com o aumento da concentração de sulfito na água de extração se deve, provavelmente, à quebra de ligações interflavonóides e à abertura, em certa extensão, do anel heterocíclico das moléculas de taninos, o que tende a aumentar a sua solubilidade em água.

O rendimento em tanino também foi considerado elevado quando comparado aos rendimentos médios obtidos por Gonçalves (2000) com madeira de *M. caesalpiniaefolia* (2,81%), e Tostes (2003) com casca de *E. pellita* (1,51% – 2,53%), evidenciando o potencial da espécie *Pinus oocarpa* na obtenção de taninos.

Até 5% de adição de sulfito de sódio, não houve aumento significativo nos valores de não-taninos. Entretanto, o rendimento em não-taninos foi aumentado com a adição de 8% e 10% de sulfito de sódio, sendo significativo.

### 3.3.2 Viscosidade, tempo de formação de gel e pH

Os valores médios da viscosidade, tempo de formação de gel e pH para a solução de extrato tânico a 45% da casca de *Pinus oocarpa* estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Valores médios da Viscosidade (V), Tempo de formação de gel (TFG) e pH da solução de extratos tânicos a 45% da casca de *Pinus oocarpa*.

Tratamento	V (cP)	TFG (min)	pH
T1 (Extração com água)	317,79 c	0,38 e	2,76 e
T2 (Extração com água + 1% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	778,27 a	2,31 a	2,98 d
T3 (Extração com água + 5% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	724,03 b	1,43 b	5,73 c
T4 (Extração com água + 8% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	357,86 c	0,61 d	6,40 a
T5 (Extração com água + 10% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	*	1,16 c	6,35 b

Letras iguais, dentro de uma mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 95% de significância, pelo teste de Scott-Knott. \* = não foi possível a determinação.

A viscosidade dos extratos tânicos é fortemente dependente da sua concentração e em geral, os taninos são mais viscosos que os adesivos sintéticos nas concentrações exigidas para a fabricação de adesivos (PIZZI, 1983). Uma alta viscosidade pode tornar os adesivos inadequados, pois a viscosidade afeta diretamente a resistência na linha de cola dos adesivos produzidos (KEINERT & WOLF, 1984).

A adição de sulfito de sódio acarretou um aumento nos valores de viscosidade para os tratamentos T2 e T3. Nas extrações com 8% de sulfito de sódio (T4) não houve diferença significativa quando comparado à extração com água pura (T1). O tratamento T5 (10% de sulfito de sódio) apresentou viscosidade muito elevada, sendo impossível a sua medição. No processo de obtenção de extratos há também solubilização de carboidratos que, segundo Pizzi (1978) são responsáveis pela alta viscosidade das soluções de tanino. Para reduzir a viscosidade é indicado a sulfitação ácida ou alcalina do tanino, para que as ligações tanino-tanino, tanino-goma e goma-goma sejam quebradas, aumentando assim a capacidade das moléculas de tanino reagirem com o formaldeído.

Ferreira (2004), encontrou valor médio de viscosidade na casca de *Pinus oocarpa* em extração com a adição de 5% de sulfito de sódio de 691,86 cP, sendo próximo ao valor encontrado neste estudo.

O tempo de formação de gel depende do pH e da estrutura da molécula de tanino, isto é, se os polifenóis são constituídos por unidades do tipo acácia (resorcinólicos) ou do tipo pinus (floroglucinólicos). O tipo resorcinólico é aquele que possui apenas uma hidroxila ligada ao carbono 7 no anel A, enquanto o tipo floroglucinólico possui hidroxilas nos carbonos 5 e 7. A reatividade do tanino depende do número de grupos hidroxílicos no anel benzólico A. Por isso, os diferentes tipos de taninos reagem diferentemente com formaldeído.

A adição de sulfito de sódio acarretou um aumento significativo do tempo de formação de gel para todos os tratamentos, sendo que a reação ocorreu em um tempo relativamente curto, demonstrando assim a alta reatividade do tanino de *Pinus oocarpa* frente ao formaldeído.

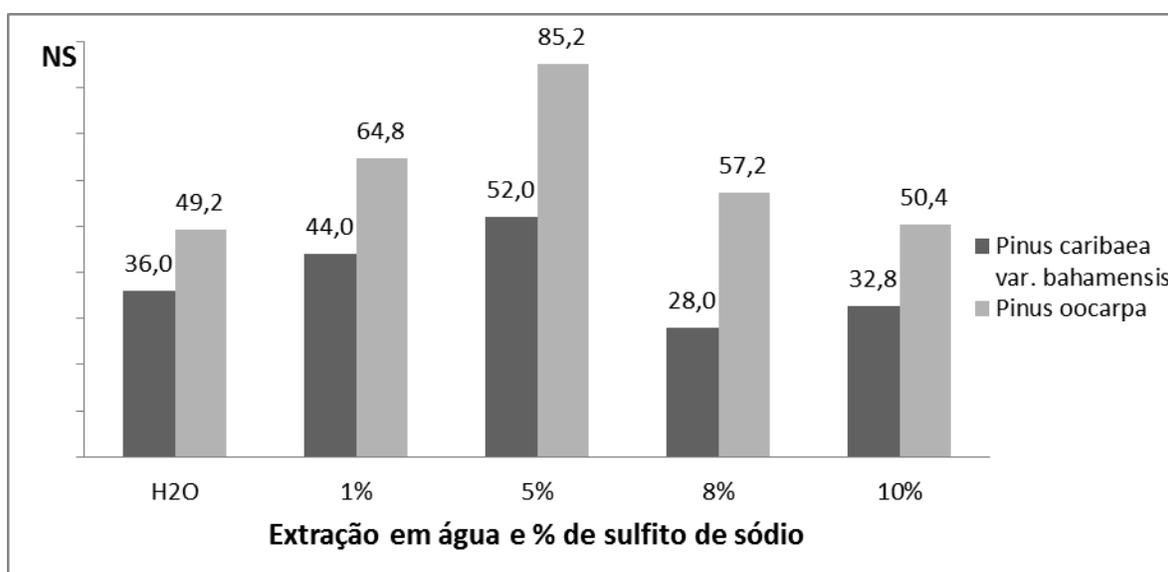
Ferreira (2004) encontrou valores de gel na casca de *Pinus oocarpa* em extração com a adição de 5% de sulfito de sódio de 2,21 minutos, sendo superior ao encontrado neste estudo que foi de 1,43 minutos, enquanto Almeida et al. (2010), estudando taninos da casca do barbatimão, encontrou valores de tempo de gel de 48 segundos .

Carneiro et al. (2009a) encontrou valores médios de tempo de gel para *Eucalyptus grandis*, de 1,12 minutos, sendo próximos aos valores encontrados neste estudo.

O pH da casca de *Pinus oocarpa* apresentou um caráter ácido. A adição de sulfito de sódio acarretou em um aumento do pH. Tostes (2003) também encontrou um pH ácido no tanino da casca de *Eucalyptus pellita*.

### 3.4 Comparações entre as espécies

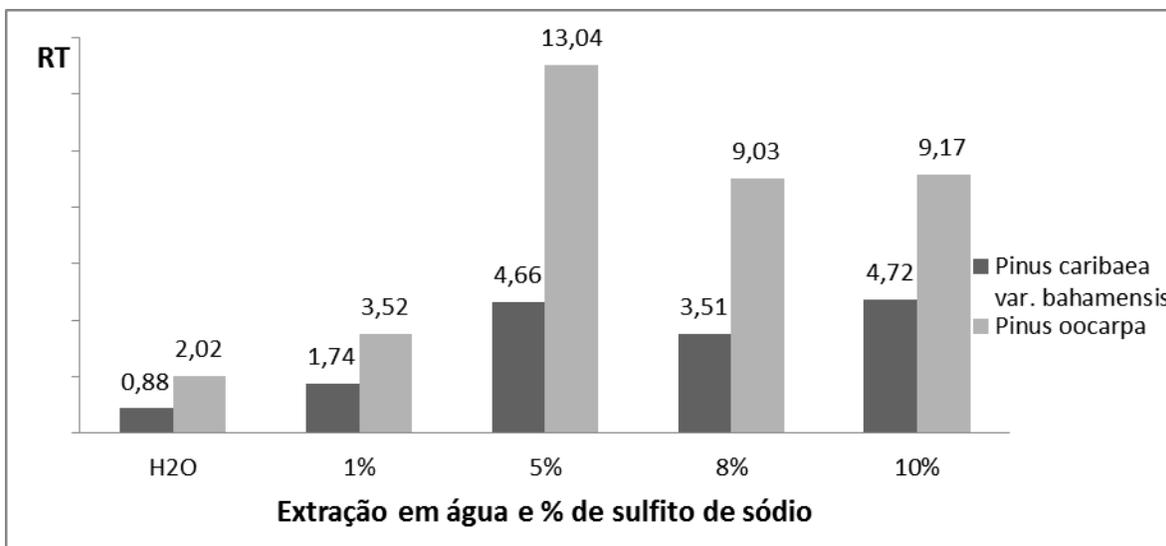
Os valores médios dos teores de polifenóis nos extratos (Número de Stiasny - NS) obtidos para as diferentes formas de extração das cascas das espécies de *Pinus caribaea* Var. *bahamensis* e *Pinus oocarpa* estão apresentados na Figura 3.



**Figura 3.** Valores médios de Número de Stiasny (NS) obtidos para diferentes formas de extração das cascas das espécies de *Pinus caribaea* Var. *bahamensis* e *Pinus oocarpa*.

As cascas da espécie *Pinus oocarpa* apresentaram valores superiores de NS quando comparados as cascas de *Pinus caribaea* Var. *bahamensis*. Os valores médios de NS para as cascas das espécies aumentaram com a utilização de sulfito de sódio, sendo que a concentração de 5% apresentou os maiores valores de NS. Com o aumento da concentração do sal empregado, houve uma redução nos valores de NS.

Os valores médios do rendimento em taninos obtidos para as diferentes formas de extração das cascas das espécies de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis* estão apresentados na Figura 4.



**Figura 4.** Valores médios do rendimento em taninos obtidos para diferentes formas de extração das cascas das espécies de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* Var. *bahamensis*.

Na Figura 4 nota-se que a adição de sulfito de sódio ao processo de extração elevou o rendimento em taninos dos extratos quando comparados aos obtidos apenas com água, sendo que houve diferença significativa para as duas espécies.

A casca da espécie *Pinus oocarpa* foi a que atingiu o maior rendimento em taninos, independente da adição ou não de sulfito de sódio à extração. Para as duas espécies, a adição de 5% de sulfito de sódio à extração possibilitou maiores rendimentos em taninos quando comparados aos demais tratamentos.

Em relação à viscosidade, de modo geral, os extratos de *Pinus oocarpa* são mais viscosos que os extratos de *Pinus caribaea* Var. *bahamensis*. O tempo de formação de gel mostrou que a adição de sulfito de sódio aumentou os valores da espécie *Pinus oocarpa* em relação à espécie *Pinus caribaea* Var. *bahamensis*. O valor de pH comprovou que a adição de sulfito de sódio acarretou um aumento para as duas espécies.

#### 4. Conclusões

- Para quantificação de fenóis totais da casca de pinus, deve-se empregar solventes com maior polaridade, como água.
- Para as duas espécies avaliadas, a adição de sulfito de sódio aumentou o rendimento em tanino, mas também a partir da concentração de 8% de sulfito de sódio houve aumento considerável no rendimento em não-taninos. Desta forma, visando-se obter ganhos em taninos, deve-se empregar somente extrações com adição de 5% de sulfito de sódio para ambas as espécies;
- As cascas das duas espécies apresentaram potencial para serem aproveitadas como matéria-prima para obtenção de taninos, uma vez que os extratos apresentaram propriedades satisfatórias para o processo de colagem, com exceção dos extratos tânicos da casca de *Pinus oocarpa*, obtidos na extração com 10% de sulfito de sódio.

## **Capítulo II**

### **Avaliação da reatividade de cascas de *Pinus oocarpa* frente ao formaldeído**

## RESUMO

O objetivo desse trabalho foi avaliar a reatividade de cascas de *Pinus oocarpa* frente ao formaldeído, visando elucidar seu papel como “captador” de formaldeído. Foi feita a reatividade das cascas com uma solução de formaldeído em estufa a 103°C por meia hora, 1h e 2h. Após esse tratamento, as cascas foram utilizadas para determinação do teor de extrativos, teor de polifenóis (NS), percentagem de taninos e de não-taninos. A avaliação da reatividade das cascas frente ao formaldeído foi realizada com cascas antes e após a extração com 5% de sulfito de sódio. Os resultados mostraram os extratos tânicos de cascas de *Pinus oocarpa* reagem com formaldeído, sendo comprovado pela diminuição dos teores de polifenóis com o aumento do tempo de reação. É possível utilizar as cascas de *Pinus oocarpa* como captador de formaldeído em processos tecnológicos, como na fabricação de painéis aglomerados, reduzindo a emissão de formaldeído. Assim, as cascas poderiam ser moídas e adicionadas na composição dos painéis.

**Palavras chave:** formaldeído, tempo de reação.

## ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the reactivity of bark from *Pinus oocarpa* to formaldehyde, aiming to elucidate its role as “receptor” of formaldehyde. It was performed reaction of the barks with a solution of formaldehyde in oven at 103°C for half hour, 1h and 2h. After this treatment, the barks were used for determination of extractive content, polyphenols content (PC), percentage of tannins and non-tannins. The evaluation of reactivity of the barks to formaldehyde was performed with barks before and after extraction with 5% sodium sulfite. Results showed The tannin extracts from barks of *Pinus oocarpa* react with formaldehyde being proved by the decrease of the polyphenols with increasing reaction time. And it is possible to use the bark of *Pinus oocarpa* as formaldehyde scavenger in technological processes, such as in the manufacture of particle boards, reducing the emission of formaldehyde. Thus, the barks may be ground and added to the composition of the panels.

Keywords: formaldehyde, reaction time

## 1. Introdução

Na indústria de celulose e papel, a casca foi inicialmente considerada um resíduo, trazendo problemas ambientais e econômicos, afetando os processos de obtenção de celulose. Com a crise energética apresentada na década de setenta, a casca foi considerada um resíduo barato. Borges et al. (1993) relataram que a casca é um resíduo para a maioria das indústrias madeireiras, trazendo problemas de descarte de ordem ambiental e econômica e que várias toneladas de resíduo de casca são produzidas anualmente pelas indústrias que consomem madeira de reflorestamentos.

Segundo Teixeira (2003), os resíduos florestais (cascas, folhas e galhos) gerados pelas empresas de diversos segmentos industriais de base florestal não têm sido aproveitados corretamente devido ao desconhecimento ou à inexistência de tecnologias disponíveis a serem transferidas.

As indústrias de celulose, que realizam o descascamento em suas instalações, defrontam-se como problema da utilização do grande volume gerado de casca, que constitui de 10% a 20% do total, sendo que cerca de 60% das árvores utilizadas são de eucaliptos. Geralmente, as fábricas utilizam a casca como fonte alternativa de combustível em suas caldeiras, para geração de vapor (SHIMADA, 1998).

Segundo Foelkel (2013), a casca não está mais somente sendo vista como uma fonte barata de combustível ou fonte de fibra, mas há um forte apelo para sua utilização como fonte de nutrientes e carbono para enriquecimento de solos florestais. Outros estudos devem ser realizados para se conhecer e utilizar fito-químicos das cascas de espécies arbóreas. Ainda segundo o autor, há muitos compostos químicos valiosos nas cascas de eucalipto, sendo a maioria facilmente extraível por água ou por algum solvente orgânico. Dentre eles, destacam-se extrativos como os compostos polifenólicos poliméricos (taninos, ácidos fenólicos). Muitos desses fito-químicos poderão ganhar novas utilizações com o desenvolvimento da ciência e tecnologia de sua extração e processamento.

Assim, como exposto, a quantidade de resíduos oriundos das indústrias madeireiras e de resíduos da exploração florestal é bastante elevada, embora o emprego de resíduos pela indústria nacional seja ainda em pequena escala (BATISTA et al., 2007). Alguns trabalhos de pesquisa têm demonstrado a viabilidade de utilização de resíduos da indústria madeireira na fabricação de painéis de madeira, evidenciando a importância de aproveitamento da matéria-prima de base lignocelulósica e uso racional dos recursos florestais (BRITO, 1995; IWAKIRI, 2000; BRITO et al., 2005).

As cascas têm sido grande fonte de fornecimento de taninos. Os taninos vêm sendo pesquisados principalmente visando seu emprego como adesivo na indústria madeireira (MORI et al., 1999; CARNEIRO et al., 2001; HILLIG et al., 2002; CALEGARI et al., 2004; TOSTES et al., 2004; PAES et al., 2006; CARNEIRO et al., 2009; MELO et al., 2010; SILVA et al., 2012; HOONG et al., 2011; VALENZUELA et al., 2012).

Visando o aproveitamento de resíduos, as cascas poderiam ser utilizadas também na indústria de painéis de madeira fazendo parte da composição dos painéis. Algumas empresas na Europa já empregam cascas nas camadas intermediárias de painéis aglomerados. De acordo com Batista et al. (2007), muitos trabalhos utilizando cascas de espécies de coníferas como *spruce* (*Picea orientalis*), *Douglas-fir* (*Pseudotsuga taxifolia*) e *cedar* (*Cedrus libani*) e outros resíduos de madeira na composição de painéis de madeira já foram desenvolvidos nos países do

hemisfério norte, em particular nos Estados Unidos da América e Canadá. Em alguns desses trabalhos foram obtidas melhorias nas propriedades físico-mecânicas dos aglomerados produzidos através da adição de casca de *Pinus brutia* (KALAYACIOGLU & NEMLI, 1997; citado por BATISTA et al., 2007).

No Brasil, existem poucos trabalhos sobre o aproveitamento de cascas de eucalipto ou outras espécies na produção de aglomerados. Brito et al. (2005) concluíram que a inclusão de casca de *Eucalyptus pellita*, em até 10% (sobre o peso seco da chapa), é viável tecnologicamente na produção de aglomerados convencionais. Batista et al. (2007) trabalhando com painéis produzidos com madeira de *Pinus elliottii* e com adição de cascas de *Eucalyptus pellita* em diferentes proporções não obtiveram resultados satisfatórios que atendessem à norma CS 236-66. Dentre as composições com casca, a composição com 0% de casca nas capas, 50% de madeira nas capas, 10% de casca no miolo e 40% de madeira no miolo apresentou melhores resultados de Módulo de Ruptura (MOR).

Na indústria de painéis de madeira em todo mundo são empregados adesivos sintéticos como uréia-formaldeído (UF) e fenol-formaldeído (FF). A utilização de resinas UF como o mais importante adesivo na indústria das madeiras deve-se às suas vantagens como baixo custo, a facilidade de uso sob uma grande variedade de condições de cura e baixa temperatura da mesma, a sua solubilidade em água, elevada resistência à abrasão, dureza e ausência de cor (CONNER, 1996; ROFFAEL, 2011). Entretanto, essa resina apresenta duas grandes desvantagens: hidrólise das ligações causada pela água e umidade e elevada emissão de formaldeído, tanto durante o processo de produção, bem como a partir da utilização de produtos finais. A emissão de formaldeído a partir de aglomerados com resina UF é causada essencialmente por duas razões. Pode ocorrer devido à presença de formaldeído livre não reagido no aglomerado bem como à presença de formaldeído formado pela hidrólise das ligações amino-metileno como resultado da temperatura e umidade relativa (ROFFAEL, 1993; PIZZI et al., 2003).

O formaldeído, componente principal de uma resina UF, vem sendo intensamente pesquisado ao longo das últimas quatro décadas devido à sua importância toxicológica: Este composto é altamente reativo e combina facilmente com as proteínas do corpo humano causando inflamações nas membranas mucosas da boca, olhos e pele. A presença de uma pequena concentração de formaldeído no ar pode provocar irritações desagradáveis nos olhos e nariz sem danos permanentes nos mesmos (PIZZI et al., 2003). Por estes motivos, em 2004, a International Agency for Research on Cancer (IARC) classificou o formaldeído como agente cancerígeno (IARC, 2006). A partir daí, diferentes técnicas têm sido propostas para reduzir a emissão de formaldeído de painéis de madeira (PAIVA, 2010; ROFFAEL, 2011).

Tendo em vista a questão de emissão de formaldeído em painéis de madeira e o emprego de cascas, que podem apresentar altos teores de polifenóis, é interessante analisar se as cascas podem funcionar como “captador” de formaldeído livre nos painéis, reduzindo uma possível emissão de formaldeído, já que o mesmo não estaria mais disponível nos painéis. Esse poderia ser mais um emprego de cascas pela indústria de painéis de madeira que utilizam resinas aminoplásticas como uréia-formaldeído. Esse trabalho teve por objetivo avaliar a reatividade de cascas de *Pinus oocarpa* frente ao formaldeído, visando elucidar seu papel como “captador” de formaldeído.

## **2. Material e Métodos**

### ***2.1 Obtenção das cascas***

As cascas de *Pinus oocarpa* foram coletadas na Fazenda Nova Monte Carmelo, localizada em Estrela do Sul, MG, da empresa Duratex. Cinco árvores foram escolhidas aleatoriamente, em dois talhões, com diâmetro à altura do peito (DAP) variando de 15 a 40 centímetros. A seguir, as árvores foram marcadas e suas cascas removidas com auxílio de um facão, tendo como padrão a retirada das cascas do DAP até a base das árvores em pé. O material foi fragmentado em moinho de martelo, peneirado e armazenado.

As cascas foram também extraídas com água sob adição de 5% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (base peso seco de cascas) em autoclave de laboratório, por um período de 2 horas, numa relação licor: casca igual a 15:1. Após a extração, as cascas foram secas ao ar e armazenadas.

### ***2.2 Reatividade das cascas***

Cinco gramas (base peso seco) de cascas de *Pinus oocarpa* foram colocadas em um béquer, adicionando-se a seguir 50 ml de uma solução de formaldeído a 37%. O material foi colocado em seguida em estufa a 103°C por meia hora, 1h e 2h. Após esse período, o material foi filtrado, sendo as cascas secas ao ar.

Após esse tratamento, as cascas foram utilizadas para determinação do teor de extrativos, teor de polifenóis (NS), percentagem de taninos e de não-taninos. A avaliação da reatividade das cascas frente ao formaldeído foi realizada com cascas antes e após a extração com 5% de sulfito de sódio.

### ***2.3 Determinação dos teores de extrativos***

A casca foi extraída com água em balão sob refluxo por 2 horas utilizando-se uma relação licor/casca igual a 15:1. Após a extração, o material foi filtrado a vácuo utilizando-se cadinho de vidro sinterizado. A seguir, foi separada uma alíquota de 25 ml do filtrado para determinação da massa de extrativos totais. Esta alíquota foi colocada em uma placa de petri, previamente tarada, em estufa a 103° ± 2°C, até peso constante. Da diferença entre a massa da placa de petri antes e depois de ser levada à estufa com a alíquota, obteve-se a quantidade de extrativos (g) em 25 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 percentagem.

### ***2.4 Determinação do teor de polifenóis através da reação de Stiasny***

A determinação foi feita com base na reação de Stiasny (WISSING, 1955). A determinação foi feita da seguinte forma: Do filtrado obtido após a extração (item 2.3) foi

separada uma alíquota de 50 ml que foi colocada em um balão de fundo chato de 250 ml, adicionando-se em seguida 5 mL de ácido clorídrico concentrado e 10 mL de formaldeído (37%). Em seguida, procedeu-se seu aquecimento sob refluxo em manta térmica por um período de 30 minutos. Após este período, o material foi filtrado em cadinho de vidro sob vácuo, lavando-se o precipitado com água quente e o mesmo foi levado a estufa a  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  até massa constante. 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.

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

#### **2.4 Determinação da percentagem de Taninos e Não-taninos**

Com base no teor de polifenóis condensados (NS), calculou-se a percentagem de taninos da seguinte forma:

$$\%Tan = \frac{NS \times TE}{100} \quad (\text{Equação 2})$$

sendo:

%Tan= Porcentagem de taninos

NS= Número de Stiasny

TE= Teor de extrativos

Para o cálculo de percentagem de não taninos usou-se a seguinte fórmula:

$$\%NT = TE - \%Tan \quad (\text{Equação 3})$$

sendo:

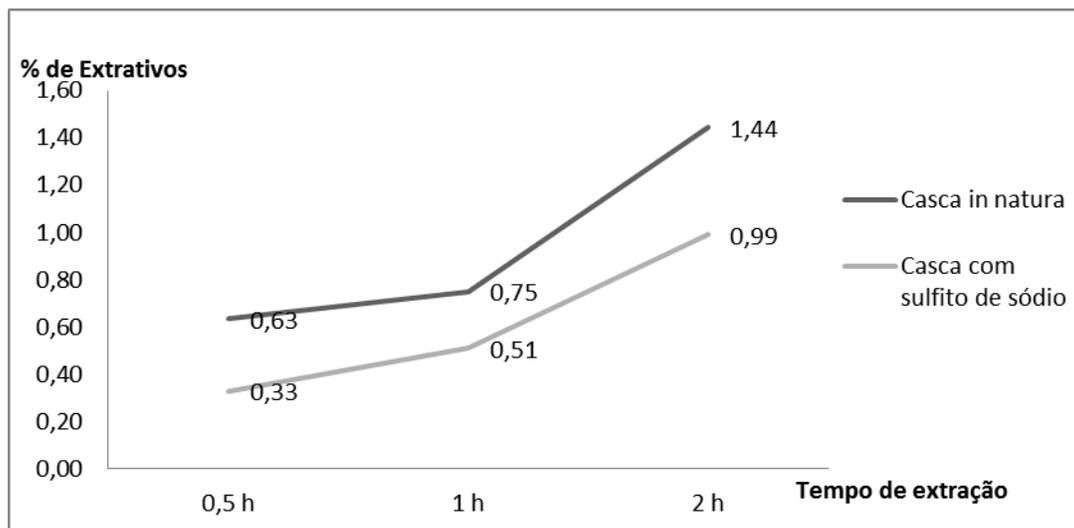
%NT= Porcentagem de não taninos

TE= Teor de Extrativos (%)

%Tan= Porcentagem de taninos

### 3. Resultados e discussão

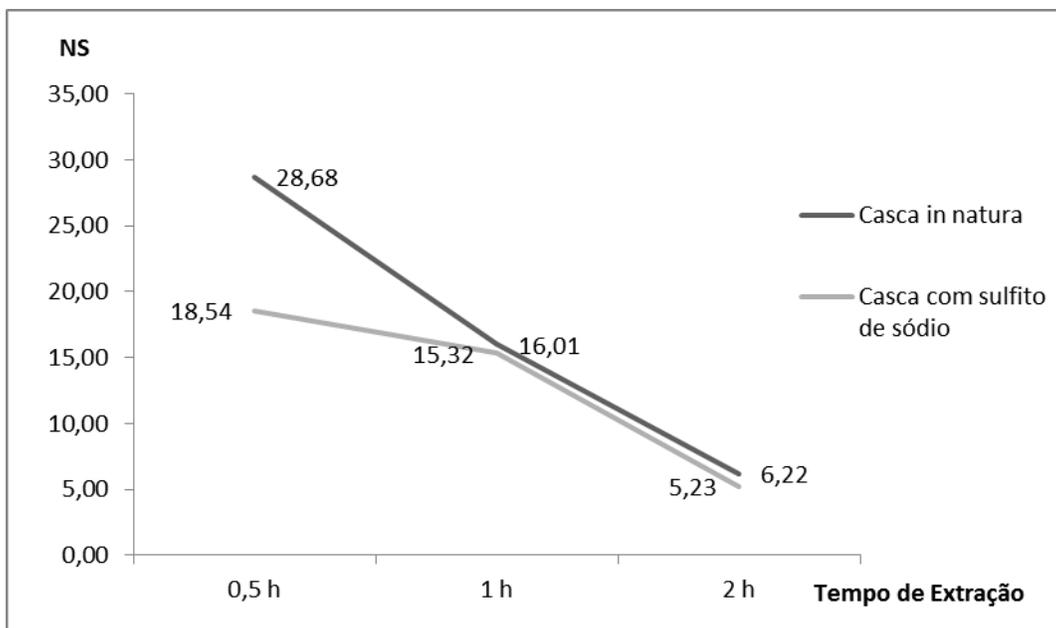
A Figura 1 ilustra o teor de extrativos das cascas de *Pinus oocarpa* antes e após a extração com sulfito de sódio, para os diferentes tempos de reação com formaldeído.



**Figura 1.** Teores de extrativos de cascas de *Pinus oocarpa* antes e após a extração com sulfito de sódio, para os diferentes tempos de reação com formaldeído.

À medida que se aumentou o tempo de reação das cascas com formaldeído, houve também aumento na solubilização de componentes das cascas, ocasionando maiores teores de extrativos. Como era de esperar, os teores de extrativos das cascas após da extração foram inferiores quando comparados aos teores de extrativos antes da extração.

Na Figura 2 pode-se visualizar o percentual de polifenóis obtidos pela reação de Stiasny de extratos de cascas de *Pinus oocarpa* antes e após a extração com sulfito de sódio, para os diferentes tempos de reação com formaldeído.



**Figura 2.** Percentual de polifenóis obtidos pela reação de Stiasny de extratos de cascas de *Pinus oocarpa* antes e após a extração com sulfito de sódio, para os diferentes tempos de reação com formaldeído.

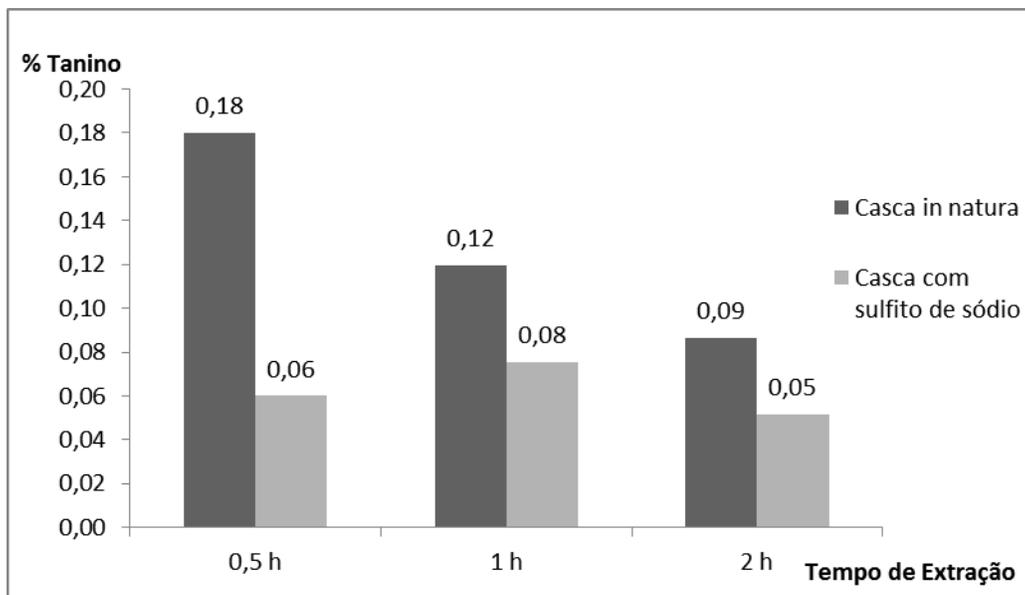
Os extratos das cascas antes da extração apresentaram maiores percentuais de polifenóis, representado pelo Número de Stiasny. Com o aumento do tempo de reação houve uma grande diminuição nos valores de NS, tanto para as cascas antes, como após a extração. Os extratos tânicos das cascas que foram extraídas com água pura (cap. 1) apresentaram valores médios de NS de 49,2%. Os valores de NS das cascas que sofreram tratamento com formaldeído passaram de 28,68% para 6,22% após um tempo de reação de 0,5 h e 2 horas. Isso demonstra que houve reação de formaldeído com os extrativos polifenólicos presentes nas cascas.

O NS diminuiu também com o aumento do tempo de reação com formaldeído para as cascas que foram extraídas com 5% de sulfito de sódio. O teor de polifenóis (NS) encontrado após a extração foi de 85,2%, indicando também que grande parte dos polifenóis foi solubilizada, ficando menores proporções para reagir com formaldeído.

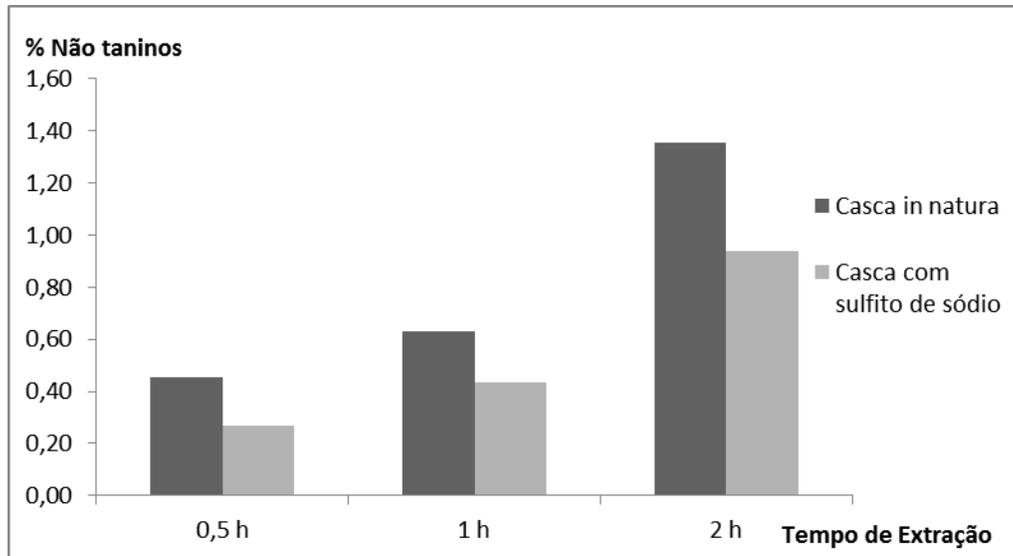
Desta forma, pensando-se na fabricação de painéis aglomerados de madeira, as cascas podem funcionar como ‘captador’ de formaldeído, diminuindo a emissão de formaldeído posteriormente. A emissão de formaldeído é tema presente em vários trabalhos envolvendo a utilização de painéis de madeira, causando inflamações nas membranas mucosas da boca, olhos e pele (PIZZI et al., 2003). Em 2004, a International Agency for Research on Cancer (IARC) classificou o formaldeído como agente cancerígeno (IARC, 2006). Roffael (1976) encontrou diferenças na reatividade de extratos aquosos de cascas de *Picea abies*, *Pinus Sylvestris* e *Fagus silvatica*, mostrando que a reatividade depende também do tipo de casca. A reatividade de extratos da casca de *Picea abies* foi superior do que a reatividade de *Pinus sylvestris*.

Prasetya & Roffael (1991) pesquisaram também a reatividade de formaldeído com extratos tânicos utilizando a reação proposta por Jayme & Pohl (1967) que consiste na reação com nitrito de sódio e amônia. Os autores encontram que as cascas de *Picea abies* reagiram também com formaldeído.

As Figuras 3 e 4 ilustram a percentagem de taninos e de não-taninos de extratos de cascas de *Pinus oocarpa* antes e após a extração com sulfito de sódio, para os diferentes tempos de reação com formaldeído.



**Figura 3.** Percentagem de taninos de extratos de cascas de *Pinus oocarpa* antes e após a extração com sulfito de sódio, para os diferentes tempos de reação com formaldeído.



**Figura 4.** Percentagem de não-taninos de extratos de cascas de *Pinus oocarpa* antes e após a extração com sulfito de sódio, para os diferentes tempos de reação com formaldeído.

Os resultados mostraram que o tempo de reação foi importante para redução dos percentuais de taninos. Os resultados estão em consonância com os obtidos nos teores de polifenóis (NS) (Figura 2).

Os Não-taninos correspondem à fração de açúcares, pectinas e resinas existentes nos extrativos das cascas, sendo de grande importância sua quantificação, pois interferem na qualidade de um adesivo. Segundo Pizzi & Mittal (1994), a presença de açúcares simples e gomas hidrocoloidais de alto peso molecular reduz a concentração e a resistência à água de adesivo produzido com extratos tânicos.

Os resultados mostraram que o tempo de reação foi importante para redução dos percentuais de taninos. Os resultados estão em consonância com os obtidos nos teores de polifenóis (NS) (Figura 2).

Ao contrário do percentual de taninos, a porcentagem de não-taninos foi superior na medida que se aumentaram os tempos de reação. O maior tempo de reação favoreceu para a solubilização de maiores quantidades de não taninos, havendo hidrólise de carboidratos favorecendo a solubilização, conforme encontrado também por Prasetya & Roffael (1991).

#### **4. Conclusões**

- Os extratos tânicos de cascas de *Pinus oocarpa* reagem com formaldeído, sendo comprovado pela diminuição dos teores de polifenóis com o aumento do tempo de reação;
- É possível utilizar as cascas de *Pinus oocarpa* como captador de formaldeído em processos tecnológicos como na fabricação de painéis aglomerados, reduzindo a emissão de formaldeído.

### **Capitulo III**

**Toxidade de substâncias extraídas das cascas de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis* sobre a história de vida do cladócero *Moina macrocopa***

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi determinar a sensibilidade de *Moina macrocopa* às substâncias encontradas nas cascas de pinus após a extração do tanino. Estudos desse tipo podem contribuir para a avaliação da integridade dos corpos d'água tropicais e também para avaliar a possibilidade deste resíduo (casca de pinus) ser descartado no meio ambiente. Foi feito o preparo da solução, onde as cascas de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, extraídas com 5 % de sulfito de sódio, foram colocadas em um becker com água por 72 horas. Após esse procedimento, as soluções foram divididas em quatro tratamentos: 0% (240 ml de H<sub>2</sub>O ), 25% (180 ml de H<sub>2</sub>O + 60 ml extrato aquoso), 50% (120 ml de H<sub>2</sub>O + 120 ml extrato aquoso) e 100% (0 ml de H<sub>2</sub>O + 240 ml extrato aquoso), com 8 repetições cada. Foi realizada a avaliação dos teores de extrativos, do teor de polifenóis (NS), da percentagem de taninos e de não-taninos da solução das espécies e os efeitos da solução na história de vida características de *M. macrocopa* onde foram avaliadas a idade e tamanho na primípara, número de filhotes produzidos, idade na liberação da primeira prole, longevidade e taxa intrínseca de crescimento populacional dos organismos. Os resultados mostraram que a solução a 100% para as duas espécies foi prejudicial ao cladóceros *Moina Macrocopa*, ocasionando a morte dos indivíduos. As substâncias lixiviadas da casca e o sulfito de sódio, por ser um produto tóxico, pode ser a causa do cladóceros não ter sobrevivido a essa concentração. Com relação aos outros tratamentos, foi possível observar que a solução não alterou os aspectos da história de vida da espécie *Moina Macrocopa*.

**Palavras chave:** toxicidade, cladóceros.

## ABSTRACT

The aim of this work was to determine *Moina macrocopa* sensibility to substances found in pinus bark after tannin extraction. Researches like this may contribute to evaluation of integrity in tropical water masses and evaluate the possibility of this residue (pinus bark) to be discarded in natural environments. The solution was prepared, in which bark from *Pinus oocarpa* and *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, extracted with 5% sodium sulfite, were transferred to a beaker with water for 72 hours. After this procedure, solutions were divided in four treatments: 0% ( 240 ml H<sub>2</sub>O + 0 ml extractive), 25% ( 180 ml H<sub>2</sub>O + 60 ml extractive), 50% (120 ml H<sub>2</sub>O + 120 ml extractive) e 100% (0 ml H<sub>2</sub>O + 240 ml extractive), with 8 repetitions each. Were evaluated extractive content, polyphenols content (PC), percentage of tannins and non-tannins from solution of species and effects of the history of life characteristics of *M. macrocopa*, which was used to evaluate age and size of primiparous, number of cubs produced, age in liberation of the first offspring, longevity and intrinsic tax of populational growth of the organisms. Results showed that the solution in 100% for both species was harmful for the cladocerans *Moina Macrocarpa*, resulting in death of the specimens. Lixivated substancies from bark and sodium sulfite, due to the fact that it is a toxic product, may be the cause the cladocerans did not survive this concentration. As for other treatments, it was possible to observe that the solution did not alter the history of life aspects of the specie *Moina Macrocopa*.

Keywords: toxicity, cladocerans

## 1. Introdução

Os testes de toxicidade e a determinação da faixa de sensibilidade dos organismos-teste em geral são realizados por várias razões, sendo uma delas prever os efeitos que diferentes substâncias químicas ou efluentes complexos podem provocar na estrutura das comunidades aquáticas naturais (WINNER, 1988).

Os resultados dos testes fornecem dados de uma substância ou composto químico que permitem classificá-lo toxicologicamente e, ao mesmo tempo, possibilita estabelecer a forma correta de uso, bem como as medidas preventivas e curativas quanto ao uso inadequado (LARINI, 1993).

A toxicidade de agentes químicos no meio hídrico é avaliada por meio de ensaios toxicológicos com organismos representativos da coluna d'água ou dos sedimentos de ambientes de água doce, estuarina ou marinha (ZAGATTO & BERTOLETTI, 2006).

Na indústria madeireira, as cascas resultantes do processo de descascamento, seja o processo realizado nas empresas ou em unidades centrais de descascamento, são em grande parte armazenadas antes da definição de seu uso final. Desta forma, os extrativos das cascas podem alcançar os cursos d'água, sendo que o armazenamento pode representar um perigo para o ecossistema biológico dos cursos d'água, uma vez que as cascas apresentam extrativos fenólicos que podem ser tóxicos.

Para a determinação da toxicidade de extrativos aquosos, pode-se utilizar procedimentos biológicos através do emprego de algas (*Scenedesmus subspicatus*), pequenos crustáceos (cladóceros), peixes ou bactérias como as bactérias luminescentes (*Photobacterium phosphoreum*) (BASCIK-REMISIEWICZ et al., 2011; THOMULKA et al., 1993; MADDEN & LIDESTEN, 2001, WANG et al., 2007)

Os cladóceros, também conhecidos como pulgas d'água, são pequenos crustáceos extensivamente utilizados em testes de toxicidade aquática, pelo fato de serem organismos bem adaptados às condições de laboratório e de ciclo de vida rápido (cerce de 25-30 dias). Além disso, os cladóceros exercem um papel fundamental na comunidade aquática, servindo como proteína animal de alto valor nutricional para peixes (MOUNT & NORBERG, 1984). A variação das diferentes condições ambientais, bem como as concentrações de metais pesados e outros poluentes, pode atrasar a maturidade sexual nestes organismos, diminuindo as taxas de crescimento das populações (CONNON et al., 2008). A maioria das espécies de cladóceros são muito sensíveis ao sal e são geralmente restritas a águas doces (MOHAMMED & AGARD, 2007). O aumento da salinidade leva a um desequilíbrio osmótico que demanda elevada energia para os organismos aquáticos para manter sua homeostase, levando a sintomas de estresse. Geralmente, os cladóceros respondem ao aumento da salinidade com expectativa de vida diminuída, fecundidade e crescimento somático, e maturação sexual mais lenta (SANTANGELO et al., 2008; MARTÍNEZ-JERÓNIMO & MARTÍNEZ-JERÓNIMO, 2007; SARMA et al., 2006).

Para a realização de testes com estas espécies existem protocolos que facilitam o trabalho e garantem a replicabilidade dos testes. Há, contudo, algumas restrições à utilização destes organismos, principalmente em países onde as espécies padronizadas não ocorrem naturalmente. A primeira se refere ao custo e dificuldades de obtenção do inóculo inicial, que tem de ser obtido de algumas poucas Instituições que as possuam no país, às vezes distantes. A segunda refere-se

ao fato de serem espécies exóticas, e de sempre apresentarem o risco de serem acidentalmente introduzidas nas águas naturais.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi determinar a sensibilidade de *Moina macrocopa* às substâncias encontradas nas cascas de pinus após a extração do tanino. Mais especificamente, foram avaliados o crescimento, a sobrevivência e a reprodução dos organismos em um gradiente de concentração de substâncias extraídas. Estudos desse tipo podem contribuir para a avaliação da integridade dos corpos d'água tropicais e também para avaliar a possibilidade deste resíduo (casca de pinus) ser descartado no meio ambiente.

## 2. Material e Métodos

Cascas de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis* foram utilizadas, sendo empregadas as cascas após a extração de taninos. As cascas foram extraídas com 5% de sulfito de sódio (% base peso seco) em autoclave segundo a metodologia descrita no capítulo 1.

### 2.1 Preparo da solução

As cascas de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, extraídas com 5 % de sulfito de sódio, foram colocadas em um becker na proporção de 200g de casca (base peso seco) e 500 mL de água da torneira por 72 horas. Após esse procedimento, o pH das soluções foi ajustado para 7,0 com 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Esse material foi filtrado em cadinho sinterizado de número 3 e o filtrado foi armazenado para ser utilizado nos testes de toxicidade com a espécie *M. macrocopa*. Também foi feita uma amostra com água da torneira pura, sem a adição de sulfito de sódio a qual chamamos de controle. As soluções foram divididas de acordo com a concentração de extrativos, gerando volumes finais de 240 mL de meio, que eram utilizados diariamente: 0% (240 ml de H<sub>2</sub>O), 25% (180 ml de H<sub>2</sub>O + 60 ml extrato), 50% (120 ml de H<sub>2</sub>O + 120 ml extrato) e 100% (0 ml de H<sub>2</sub>O + 240 ml extrato).

### 2.2 Determinação dos teores de extrativos

Da solução obtida na extração das cascas (item 2.1) foi separada uma alíquota de 25 ml da solução das duas espécies para determinação da massa de extrativos totais. Esta alíquota foi colocada em uma placa de petri, previamente tarada, em estufa a 103° ± 2°C, até peso constante. Da diferença entre a massa da placa de petri antes e depois de ser levada à estufa com a alíquota, obteve-se a quantidade de extrativos (g) em 25 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 percentagem.

### 2.3 Determinação dos polifenóis através da reação de Stiasny

Foi separada 50 ml de solução de cada espécie, que foi colocada em um balão redondo de 250 mL. À 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:

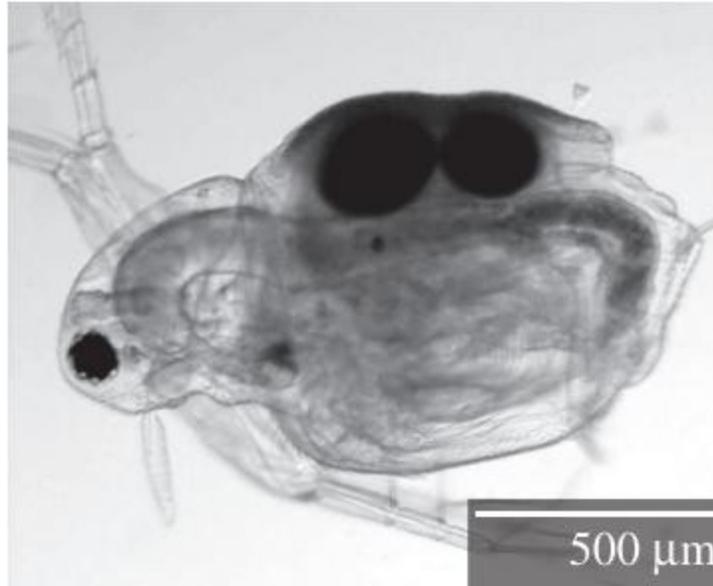
$$NS = \frac{\text{massa de tanino}}{\text{massa de extr. totais}} \times 100$$

### 2.4 Determinação dos teores de taninos e não-taninos

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

### 2.5 Isolamento e cultivo de espécies em laboratório

*M. macrocopa* é uma espécie, encontrada em lagos e lagoas (PETRUSEK, 2002), que se reproduz principalmente por partenogênese, produzindo descendentes do sexo feminino clonal (Figura 1). No entanto, sempre que as condições ambientais se deterioram, estímulos ambientais induzem a produção de descendência masculina e a fecundação pode ocorrer, o que resulta na produção de ovos de resistência. Foi utilizada a espécie *M. macrocopa* originada de uma poça d'água, localizada no centro da cidade do Rio de Janeiro ( $22^\circ\text{S}$  e  $53^\circ 43' 11''\text{W}$ ). As populações de *M. macrocopa* foram estabelecidas em água de torneira a  $24,5^\circ\text{C}$  e um ciclo de 12:12 h de luz / escuro,. Estoques foram mantidos nestas condições durante várias gerações antes do experimento. Os animais foram alimentados com a alga verde *Pseudokirchneriella subcapitata* a uma concentração final de  $10^5$  células  $\text{mL}^{-1}$  ( $\sim 1.0\text{ mg C mL}^{-1}$ ) duas vezes por semana. As algas foram cultivadas em meio de MBL (Nichols, 1973) sem adição de vitaminas, em sala climatizada a  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , com um ciclo de 12:12 h de luz / escuro. As células foram utilizadas sempre durante a fase de crescimento exponencial.



**Figura 1.** Imagem de uma fêmea do cladócer *Moina macrocopa*. (ELMOOR-LOUREIRO et al., 2010).

### ***2.6 Efeitos da solução na história de vida características de M. macrocopa***

Foram utilizadas como variáveis-resposta alguns aspectos da história de vida de *M. macrocopa*. Foram avaliados ao longo do experimento a idade e tamanho na primípara, número de filhotes produzidos, idade na liberação da primeira prole, longevidade e taxa intrínseca de crescimento populacional. O tamanho foi determinado do topo da cabeça até o final da carapaça. A primípara representa o momento quando os primeiros ovos são depositados na câmara incubadora.

Foram realizados oito réplicas para cada tratamento. Todos os filhotes foram removidos diariamente e contados. O experimento continuou até que todas as mães morressem, abrangendo a vida inteira dos indivíduos. Os meios foram trocados todos os dias.

Os resultados foram comparados, para cada espécie de pinus, com uma Anova one-way, utilizando-se os aspectos da história de vida como variáveis-resposta e as diferentes concentrações do substrato como variável preditiva. Quando as premissas da análise paramétrica não foram observadas, utilizou-se o teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis. Quando diferenças significativas entre os tratamentos foram observadas, comparações a posteriori foram realizadas com o teste de Tukey ou teste de Dunn, utilizando o programa GraphPad 4.0.

### 3. Resultado e discussão

#### 3.1 Avaliação dos teores de extrativos, do teor de polifenóis (NS), da percentagem de taninos e de não-taninos da solução de *Pinus oocarpa* e *pinus caribaea* var. *bahamensis*.

Na Tabela 1 são mostrados os valores médios dos teores de extrativos, do Número de Stiasny (NS), dos teores de taninos e de não-taninos de soluções de *Pinus oocarpa oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis*.

**Tabela 1.** Valores médios e comparação das médias para os teores de extrativos, teores de polifenóis (NS), % de taninos; de não taninos da solução de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis*.

Espécie	Teor de Extrativos	Número de Stiasny (NS)	% TAN	% Não TAN
<i>Pinus oocarpa</i>	1,74 a	45,39 b	0,79 a	0,95 a
<i>Pinus caribaea</i> var. <i>bahamensis</i> .	2,98 b	27,22 a	0,81 a	2,17 b

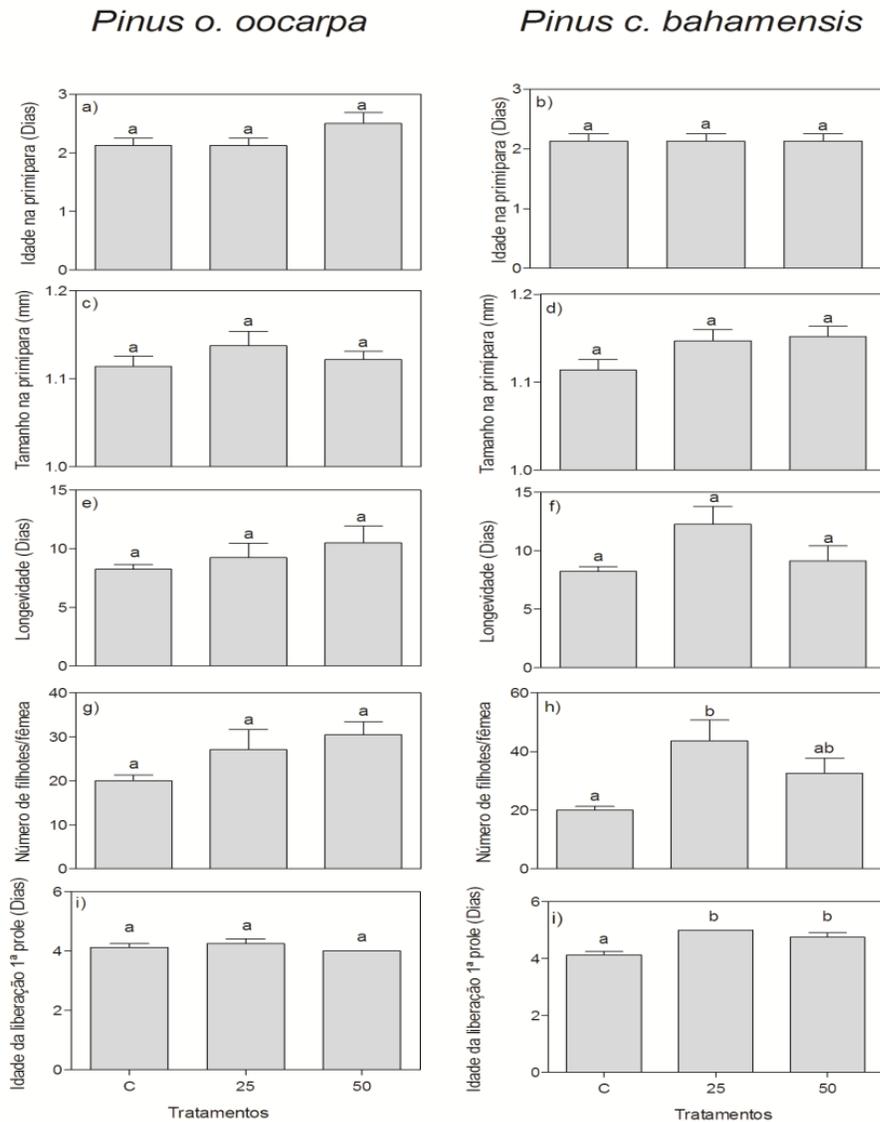
\*Letras iguais, dentro de uma mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 95% de significância, pelo teste de Scott-Knott

Os resultados mostraram que houve diferença entre as duas soluções utilizadas para determinar a sensibilidade de *Moina macrocopa* ao extrato das cascas, principalmente em relação ao Número de Stiasny (NS), que representa a reatividade dos polifenóis (taninos condensados) existentes no extrato frente ao formaldeído em meio ácido (reação de stiasny). O resultado para a solução de *Pinus oocarpa*, foi bem superior à solução de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, podendo-se explicar porque a espécie *Moina macrocopa* apresentou uma melhor adaptação à segunda solução, conforme resultados que serão mostrados a seguir.

Mesmo após as cascas terem sido extraídas em autoclave houve ainda solubilização de extratos tânicos, sendo a diferença nos teores de extrativos significativa. Houve diferença entre as espécies de pinus, sendo que a espécie *Pinus caribaea* var. *bahamensis* apresentou maiores quantidades de extratos não tânicos.

#### 3.2 Comprimento e idade na primípara, reprodução e longevidade

Na Figura 2, são mostrados o comprimento e idade na primípara, reprodução e longevidade de *Moina Macroscopa* nas soluções das espécies de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis*.



**Figura 2.** Comprimento e idade na primípara, crescimento somático, reprodução e longevidade de *Moina macrocopa* nas soluções das espécies de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis*.

Os tratamentos com 100% de solução foram excluídos das análises (com exceção da taxa intrínseca de crescimento populacional), devido ao reduzido número de indivíduos que sobreviveram até a idade reprodutiva.

Com relação à idade na primípara não houve diferença significativa entre as diferentes concentrações das substâncias extraídas das duas espécies de pinus, tendo sido observado uma média de dois dias para todos os tratamentos. Esta semelhança na idade da primípara entre todos os tratamentos pode estar associada ao reduzido intervalo de tempo (~2-3 dias) para a idade reprodutiva nessa espécie, não havendo então tempo hábil para a possível ação das substâncias extraídas. De fato, estudos anteriores encontraram idades na primípara variando entre 2 e 4 dias para a espécie *M. macrocopa* quando expostas a diferentes condições ambientais.

O tamanho na primípara apresentou valor médio em torno de 1,1 mm, não havendo também diferença entre os tratamentos para as duas espécies de pinus (Figura 1c,d). Já para outros fatores ambientais, pode haver uma variação no tamanho na primípara. Por exemplo, Engert et al, (2012), avaliando a interação entre a temperatura e o stress salino do ambiente em *Moina Macrocopa*, observaram que o aumento da temperatura ocasionou um aumento no tamanho da primípara.

Em relação à longevidade, também não houve diferença para as duas espécies ao longo do gradiente de substratos extraídos. Na solução de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, ao se adicionar 50% de solução, a longevidade média da espécie foi menor, estando mais próxima do controle. No entanto, substâncias extraídas de tecidos vegetais, tais como substâncias húmicas naturais, têm normalmente um efeito positivo na longevidade da espécie analisada (SUHETT et al., 2011).

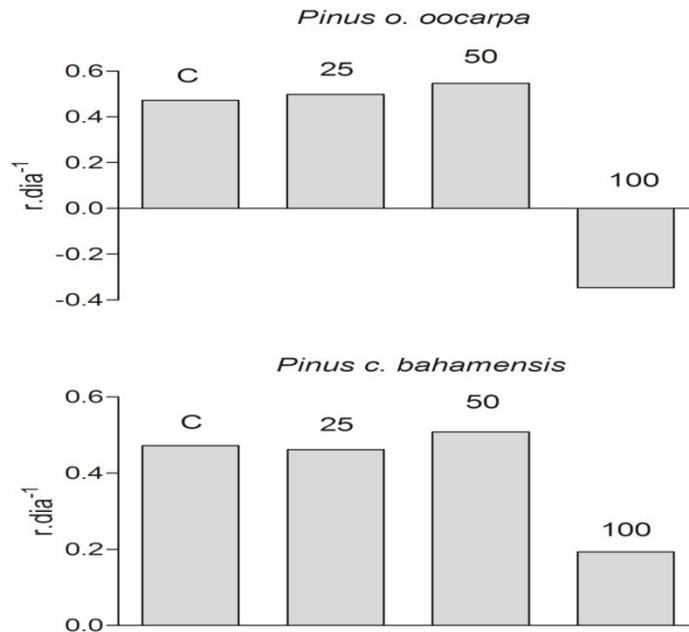
Quanto ao número de filhotes por fêmea na solução de tanino de *Pinus caribaea* var. *Bahamensis*, houve diferença significativa entre os tratamentos. Ao se adicionar 25% da solução houve um aumento no número de filhote em relação à amostra controle onde o número de filhotes foi o dobro. Ao se adicionar 50% de solução, o número de filhotes foi reduzido. Hofman et al. (2012), utilizando substâncias lixiviadas de concentração 1,5 mM e 2,38 mM da serrapilheira de coníferas, observaram um aumento no número de filhotes para todas as espécies de coníferas.

Na idade da liberação da primeira prole, não houve diferença para a solução *Pinus oocarpa* var. *oocarpa*, tendo sido observado a liberação na média de quatro dias. Na solução de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, houve diferença significativa ao se adicionar a solução em relação à amostra controle, sendo observado cinco dias para liberação da prole. Suhett et al. (2011) avaliaram o efeito do stress salino em *Moina Macrocopa*, sendo observado que a exposição ao sal acarretou uma demora na maturação sexual em um dia em relação ao controle.

Prasetya (1992) investigou a toxicidade de cascas de diferentes espécies de coníferas frente à bactéria luminescente *Photobacterium phosphoreum* e encontrou resultados interessantes: A toxicidade das cascas de extratos da casca externa foi menor que a toxicidade das cascas internas; as cascas de *Pinus sylvestris* apresentaram menor toxicidade do que as cascas de *Picea abies* e *Pseudotsuga menziesii*; Extratos da casca obtidos de extração à quente das espécies de *Picea abies* e *Pseudotsuga menziesii* foram muito tóxicos, de forma que quase 90% das bactérias encontravam-se mortas após um tempo de incubação de 15 minutos. O autor revelou também que a diluição dos extratos favorecia a sobrevivência das bactérias.

### **3.3 Taxa intrínseca de crescimento populacional**

Na Figura 3 é mostrado a taxa intrínseca de crescimento populacional de *Moina macrocopa*.



**Figura 3.** Taxa intrínseca de crescimento populacional das soluções das espécies de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis*.

Em relação à taxa intrínseca de crescimento populacional que é uma medida que leva em conta a longevidade e a reprodução, e permite prever a variação do tamanho populacional da espécie, é possível observar que a taxa é pouco variável em relação ao controle para os tratamentos com 25% e 50% das soluções para as duas espécies. Em relação ao tratamento de 100%, o valor é negativo para a solução de *Pinus oocarpa* var. *oocarpa* e para a solução *Pinus caribaea* var. *bahamensis* a taxa é menor que a amostra controle, evidenciando assim que a espécie *Moina macrocopa* não sobrevive em 100% de solução de *Pinus oocarpa*, porém na solução de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* ela sobreviveu apesar de apresentar uma menor taxa. Isso mostra que a variação do tamanho é negativa na espécie *Pinus oocarpa*, uma vez que os valores da taxa são negativos. Já para *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, a variação é sempre positiva, uma vez que os valores são positivos. No entanto, a velocidade de crescimento é menor em 100% uma vez que seu valor é cerca de 50% dos outros tratamentos. A princípio, a espécie continua sobrevivendo na solução de 100% de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, mas seria extinta na solução de 100% de *Pinus oocarpa* var. *oocarpa*.

#### 4. Conclusões

- A solução a 100% para as espécies *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis* foi prejudicial ao cladóceros *Moina Macroscopa*, ocasionando a morte dos indivíduos. As substâncias lixiviadas da casca e o sulfito de sódio, por ser um produto tóxico, pode ser a causa do cladóceros não ter sobrevivido a essa concentração.

- Com relação aos tratamentos com a solução de 25% e 50%, foi possível observar que a solução não alterou os aspectos da história de vida da espécie *Moina Macrocopa*.

- Recomendam-se novos estudos empregando-se outros organismos para avaliar a toxicidade dos extratos.

## Capítulo IV

**Avaliação das propriedades dos adesivos Uréia-formaldeído (UF) e Fenol-formaldeído (FF) e de suas modificações com tanino de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea var. bahamensis***

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades de colagem (viscosidade, tempo de formação de gel e pH) dos adesivos Uréia-formaldeído (UF) e Fenol-formaldeído (FF) e de suas modificações com tanino de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea var. bahamensis*, bem como suas propriedades através de espectroscopia no infravermelho (IV). Os resultados mostraram que a adição do extrato tânico da casca de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea bahamensis* à resina Uréia formaldeído (UF) contribuiu para diminuição nos valores de viscosidade. Desta forma, a substituição do adesivo sintético por taninos da casca é possível até 30%. A adição do extrato tânico da casca de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea bahamensis* à resina Fenol formaldeído (FF) contribuiu para o aumento nos valores de viscosidade. Sendo a substituição de 30% de fenol formaldeído impossível de avaliar a viscosidade. Desta forma, a substituição do adesivo sintético por taninos é possível somente até 20%. A caracterização química por infravermelho mostrou que ao se adicionar o tanino das duas espécies de pinus à resina ureia-formaldeído, foi possível visualizar a presença de sinais de substâncias aromáticas nos espectros evidenciando que ocorreu a reação entre o adesivo e o tanino.

**Palavras chave:** resinas, espectroscopia.

## ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the gluing properties (viscosity, gel time and pH) of urea-formaldehyde (UF) and phenol-formaldehyde (PF) resins and its modifications with tannin of *Pinus oocarpa* and *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, as well as its properties through infrared spectroscopy. The results showed that addition of tannic extract from bark of *Pinus oocarpa* and *Pinus caribaea* var. *bahamensis* to urea-formaldehyde (UF) resin contributed to a decrease in values of viscosity. As such, substitution of synthetic adhesive for tannins from bark is possible until 30%. Addition of tannic extractives from bark of *Pinus oocarpa* and *Pinus caribaea* var. *bahamensis* to resin Phenol-formaldehyde (PF) contributed to an increase in values of viscosity, being the substitution of 30% phenol-formaldehyde impossible to evaluate viscosity. Therefore, substitution of the synthetic adhesive by tannins is possible only until 20%. The chemical characterization through infrared spectroscopy showed that when adding tannin from those two pinus species to urea-formaldehyde resin, was possible to visualize the presence of aromatic bands in spectra, highlighting the reaction between adhesive and tannin.

Keywords: resins, spectroscopy

## 1. Introdução

Na indústria de painéis de madeira são empregados em grande parte adesivos sintéticos como Uréia-Formaldeído (UF) e Fenol-Formaldeído (FF). A resina Uréia-Formaldeído (UF) apresenta vantagens tais como o baixo custo, a facilidade de utilização com uma larga variedade de condições de cura, o melhor tempo de reação na prensa a quente, a solubilidade em água, baixa temperatura de cura, resistência aos micro-organismos e abrasão, excelentes propriedades térmicas e suas coloração incolor, quando curada especialmente em comparação com outras resinas (PIZZI, 1994). No entanto, as maiores desvantagens da resina são emissão de formaldeído e sua deterioração causada pela umidade (MOUBARICK et al, 2013).

Nos países em desenvolvimento, o custo do adesivo é muito alto em relação ao custo total das chapas, uma vez que quase todas as matérias-primas para fabricação de adesivos são oriundas de derivados do petróleo. Devido a isso, tornam-se necessárias também novas pesquisas a fim de se encontrar matérias-primas alternativas para a produção de adesivos. Nesse esforço estão em primeiro plano as resinas obtidas de matérias-primas naturais. Pesquisas que visam substituir em parte ou totalmente os atuais adesivos sintéticos são fundamentais para que se possa produzi-lo a um custo menor (LEE et al, 2012).

Com o crescente emprego de painéis de madeira em áreas exteriores, tornou-se necessário utilizar novos adesivos, que suportassem condições climáticas extremas. Para esse fim, os adesivos à base de Fenol-Formaldeído mostraram-se eficientes. Uma das vantagens do adesivo fenólico decorre da sua resistência à ação da umidade, sendo, portanto, recomendado para a colagem de produtos expostos ao ambiente (SILVA et al, 2012). 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 adesivos de tanino, que podem ser usados na substituição dos compostos fenólicos derivados do petróleo (LEE et al, 2012). Este último, um polifenol natural obtido de várias fontes renováveis, como por exemplo, da casca de acácia negra (*Acacia mearnsii*), *Pinus radiata* e da madeira do cerne de Quebracho (*Schinopsis sp*). O tanino é substância amplamente distribuída entre as plantas; na casca de algumas espécies a concentração pode atingir até 40%, permitindo assim a sua exploração comercial (SILVA, 2001). Os taninos são utilizados para curtir couro desde a antiguidade; contudo, sua utilização para fabricação de adesivos é recente. Porém, em alguns países, tais como Austrália e África do sul, os taninos são utilizados como adesivos em escala comercial (LEE et al, 2012).

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

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

Entretanto, somente recentemente esse tema obteve destaque novamente (GONÇALVES et al. 2008, FERREIRA et al, 2009, SILVA et al, 2012).

Dentre as espécies botânicas, o gênero *Pinus* possui grande potencial para exploração de taninos, uma vez que é muito difundido nos reflorestamentos pelo Brasil. A casca de pinus é um resíduo para a maioria das indústrias madeireiras, trazendo problemas de descarte de ordem ambiental e econômica. Várias toneladas de resíduo de casca são produzidas anualmente pelas indústrias que consomem madeira de reflorestamentos (DUTRA et al., 2010). 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.

O objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades dos adesivos Uréia-formaldeído (UF) e Fenol-formaldeído (FF) e de suas modificações com tanino de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea var. bahamensis*, bem como suas propriedades através de espectroscopia no infravermelho (IV).

## **2. Material e métodos**

### **2.1 Obtenção dos extratos tânicos**

Os extratos tânicos avaliados foram obtidos através da extração da casca de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea var. bahamensis* em autoclave. Empregou-se o tratamento onde obteve-se os maiores percentuais de taninos a saber: extração com água sob adição de 5% de sulfito de sódio (ver capítulo 1).

### **2.2 Determinação das Propriedades dos adesivos Uréia-Formaldeído (UF), Fenol-Formaldeído (FF) e de suas Modificações com Extrato Tânico da Casca de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea var. bahamensis***

As propriedades dos adesivos sintéticos PL 2030 (UF) e HL 2080 (FF) e dos adesivos modificados com tanino da casca de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea var. bahamensis* foram avaliadas. As modificações dos adesivos sintéticos foram feitas pela substituição de parte dos adesivos por uma solução de extrato tânico a 45% na razão de 10%, 20 % e 30% para as resinas UF e FF. 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 cinco repetições. Para cada análise foram realizadas cinco repetições, procedendo-se posteriormente a análise de variância e aplicação do teste de Scott-Knott, quando necessário.

#### **2.2.1 Determinação da viscosidade**

Após preparo e homogeneização dos adesivos-a viscosidade foi determinada utilizando-se copo Ford (ASTM D-1200, 1994). Aproximadamente 130 mL de adesivo foram colocados no

copo e o tempo necessário para o escoamento da solução pelo copo foi registrado. O valor da viscosidade foi obtido de acordo com a seguinte fórmula:

$$V = (3,82 \times t - 17,28) \times d,$$

onde:

V= viscosidade expressa em cP;

t = tempo de escoamento (em segundos)

d= densidade da solução tânica em g/cm<sup>3</sup>.

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

Uma quantidade de 10 g de adesivo foi colocada em um tubo de ensaio. Para o adesivo UF e suas modificações com extratos tânicos das cascas, adicionou-se como catalisador uma solução de sulfato de amônia a 24% na razão de 2% sobre a massa total de sólidos. No caso do adesivo 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. As misturas foram homogeneizadas com bastão de vidro em banho-maria à temperatura de 90°C até o ponto de endurecimento. O tempo necessário para que a mistura alcançasse à fase gel expressou o tempo de formação de gel.

### **2.2.3 Determinação do pH**

O pH dos adesivos UF, FF e dos adesivos modificados com extratos tânicos da casca de pinus foi determinado através de 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.

## ***2.3 Análise dos taninos e de suas modificações com UF e FF por Espectroscopia no infravermelho (IV)***

Os espectros no infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro Varian 640 IR FT- IR spectrometer. Foram utilizados 2 mg de amostra e 100 mg de KBr sendo a mistura prensada formando uma pastilha que foi analisada no espectrofotômetro objetivando-se a caracterização dos espectros dos taninos e de suas modificações com UF e FF. As frequências das absorções foram medidas em centímetros recíprocos (cm<sup>-1</sup>) com varreduras de 4000 a 300 cm<sup>-1</sup>.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1 Avaliação das propriedades dos adesivos Uréia-Formaldeído (UF), Fenol-Formaldeído (FF) e de suas modificações com extrato tânico da casca de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis*.

Na Tabela 1, são mostrados os valores médios para viscosidade (VISC), tempo de formação de gel (TFG) e pH do adesivo Uréia-Formaldeído (UF) e de suas modificações com extrato tânico da casca de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis*.

**Tabela1.** Valores médios para viscosidade (VISC), tempo de formação de gel (TFG) e pH do adesivo UF e suas modificações com extratos tânicos da casca de de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis*

Tratamento	VISC (cP)	TFG (min)	pH
UF	255,34 a	1,16 f	8,03 a
UF 90:10 POO	231,46 b	1,36 e	7,27 b
UF 80:20 POO	176,08 c	1,55 c	7,26 b
UF 70:30 POO	171,31 c	3,10 a	7,27 b
UF 90:10 PCB	176,08 c	1,28 e	7,11 c
UF 80:20 PCB	160,81 d	1,52 d	6,99 c
UF 70:30 PCB	156,98 d	2,08 b	7,11 c

UF= Uréia formaldeído, POO= *Pinus oocarpa*, PCB= *Pinus caribaea* var. *bahamensis*.

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

Observa-se que tanto para o tanino de *Pinus oocarpa* quanto para o tanino de *Pinus caribaea bahamensis*, a adição de maiores percentuais desses taninos ao adesivo UF contribuiu para obtenção de menores valores de viscosidade, sendo a diferença significativa para as percentuais de substituição.

Lelis & Gonçalves (1998), estudando tanino de acácia negra como elemento modificador da resina UF, encontraram resultados semelhantes, pois a adição do extrato tânico reduziu o valor da viscosidade da substituição a 10%. Tostes (2003), também observou este mesmo comportamento na substituição a 10%.

Carvalho (2010), estudando tanino de *Pinus caribaea bahamensis*, encontrou um aumento da viscosidade, ao se adicionar o adesivo uréia-formaldeído (UF).

As misturas de UF em extratos tânicos de *Pinus caribaea bahamensis* nas diferentes proporções apresentaram menores valores de viscosidade do que a mistura de uréia formaldeído com extratos tânicos de *Pinus oocarpa*.

Os extratos tânicos apresentaram de modo geral, altos valores de viscosidade, impedindo sua aplicação como adesivos para colagem de madeira. Exemplos de alto valores de viscosidade são encontrados em Carneiro (2006) podendo ser encontrados valores de 5968 cP em *Eucalyptus*

*grandis*. Desta forma, as espécies *Pinus caribaea bahamensis* e *Pinus oocarpa* apresentaram –se com boas características para fornecimento de matéria prima para extração de taninos.

Com relação ao tempo de formação de gel, houve aumento sendo a diferença significativa nos valores à medida que foi adicionado extrato tânico das duas espécies ao adesivo UF. Esses resultados estão diferentes ao encontrado por Tostes (2003) em adesivos uréicos modificados com extratos tânicos de eucalipto, onde os tempos de formação de gel observados foram diminuindo com a adição dos extratos tânicos. De modo geral, as modificações de UF e dos extratos tânicos de *Pinus caribaea bahamensis*, apresentaram menores valores de tempo de formação de gel do que as modificações dos extratos tânicos de *Pinus oocarpa*.

A adição de extrato tânico ao adesivo UF, promoveu a redução do pH. Os extratos tânicos de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea var. bahamensis* apresentaram –se bastante ácidos., Ferreira (2004) avaliando o pH das cascas de *Pinus oocarpa* encontrou-se valor de pH de 6,98 sendo os valores maiores que os encontrados neste trabalho. 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 conseqüente cura prematura do adesivo.

Na Tabela 2, são mostrados os valores médios para viscosidade (VISC), tempo de formação de gel (TFG) do adesivo Fenol-Formaldeído (FF) e de suas modificações com extrato tânico da casca de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea var. bahamensis*.

**Tabela 2.** Valores médios para viscosidade (VISC), tempo de formação de gel (TFG) do adesivo FF e suas modificações com extrato tânico da casca de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea var. bahamensis*.

Tratamento	VISC (cP)	TFG (min)	pH
FF	201,17 e	31,73 d	12,75 a
FF 90:10 POO	256,64 d	29,87 e	12,39 b
FF 80:20 POO	342,96 c	23,01 f	12,38 b
FF 70:30 POO	*	21,11 g	12,39 b
FF 90:10 PCB	460,02 b	35,75 a	12,11 c
FF 80:20 PCB	511,57 a	34,14 b	12,10 c
FF 70:30 PCB	*	32,13 c	12,10 c

FF= Fenol formaldeído, POO= *Pinus oocarpa*, PCB= *Pinus caribaea var. bahamensis*.

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

Inicialmente era previsto substituir até 30 % da resina FF por tanino da casca de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea var. bahamensis*, mas isso não foi possível. Uma vez que na proporção de 70:30 foi impossível a determinação da viscosidade (houve um considerável aumento da viscosidade).

Observa-se que tanto para o tanino de *Pinus oocarpa* quanto para o tanino de *Pinus caribaea bahamensis*, a adição de maiores percentuais desses taninos ao adesivo FF contribuiu para obtenção de maiores valores de viscosidade, sendo a diferença significativa para os percentuais de substituição.

Ferreira (2004), estudando o tanino da casca de *Pinus oocarpa*, encontrou um aumento na viscosidade, ao se adicionar o adesivo fenol-formaldeído (FF).

Gonçalves (2000) e Tostes (2003) observaram uma redução da viscosidade em resinas fenólicas substituídas em 10% por extratos tânicos, fator que diverge dos resultados observados no presente estudo.

Os valores de viscosidade dos adesivos FF e suas modificações com extratos tânicos de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* foram maiores do que os valores encontrados com FF e suas modificações com extratos tânicos de *Pinus oocarpa*, sendo a diferença significativa.

Com relação ao tempo de formação de gel, houve uma diminuição para a espécie *Pinus oocarpa* e um aumento para a espécie *Pinus caribaea bahamensis*. Ferreira (2004) e Tostes (2003) observaram um aumento no tempo de formação de gel analisando a modificação da resina fenólica com 10% de extrato tânico de *Pinus oocarpa* e *Eucalyptus pellita* respectivamente.

A adição de extrato tânico ao adesivo Fenol formaldeído (FF), promoveu a redução do pH. O pH é um fator importantíssimo durante o processo de colagem, uma vez que pode interferir no processo de endurecimento de uma resina (ROFFAEL & DIX, 1994).

### **3.2 Análise dos taninos por Espectroscopia no infravermelho (IV)**

Foi realizada uma análise comparativa entre os importantes sinais dos espectros de infravermelho (Anexo 1). Estes foram obtidos através do modo de transmissão e as atribuições foram direcionadas para estimar a caracterização química entre as diferentes amostras conforme mostram as Tabelas 3 e 4, das resinas UF e FF, dos taninos das espécies *Pinus oocarpa* var. *oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis* e das modificações entre as resinas e os taninos.

**Tabela 3.** Atribuições dos sinais dos espectros por microscopia no infravermelho da resina Uréia Formaldeído, dos extratos tânicos de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis* e das modificações da resina UF com extratos tânicos em diferentes proporções.

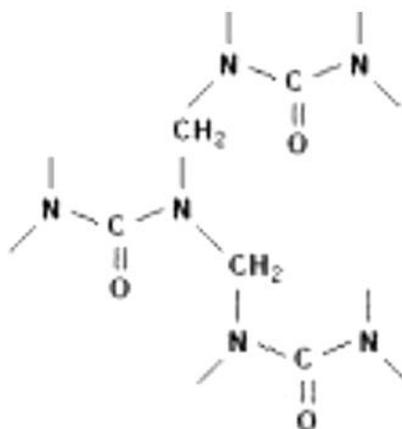
UF	<i>Pinus oocarpa</i>	UF + <i>Pinus oocarpa</i> 90:10	UF+ <i>Pinus oocarpa</i> 80:20	UF+ <i>Pinus oocarpa</i> 70:30	<i>Pinus caribaea bahamensis</i>	UF + <i>Pinus caribaea Bahamensis</i> 90:10	UF + <i>Pinus caribaea Bahamensis</i> 80:20	UF+ <i>Pinus caribaea Bahamensis</i> 70:30	Atribuição
cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	
3421	3428	3397	3397	3397	3403	3412	3412	3424	Deformação (largo) médio-forte, indicando a presença da ligação N–H possivelmente da amida primária da resina;
2964-2965		2959	2961	2964	2932	2965	2966	2969	Estiramento médio, indicando ligação C–H de possíveis saturações na molécula;
		2157	2160	2165		2165	2164	2172	Ligação C=EN
1647	1627	1647	1647	1647	1616	1646	1646	1646	Ligação de C=C alqueno aromático /estiramento de carbonila de amida primária
1519	1519	1519	1519	1519	1519	1518			Vibração do anel aromático
	1449				1447	1468			Deformação assimétrica de –CH <sub>3</sub> e CH
1388	1376	1379	1379	1385	1376	1387	1386	1387	Ligação C-O típicas de eter, fenois,ac. Graxos, esteris e anidridos
1264-1267		1251	1252	1255		1265	1260	1264	Estiramento v C-O (fenol)
1128	1130	1127	1124	1123	1117				Estiramento C-N
1025-1029	1039	1031	1031	1031	1040	1120	1121	1117	Deformação médio-forte, indicando provavelmente ligação C–N.
						1028	1025	1031	Deformação médio-forte, indicando provavelmente ligação C–N.

**Tabela 4:** Atribuições dos sinais dos espectros por microscopia no infravermelho da resina Fenol-Formaldeído, dos extratos tânicos de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis* e das modificações da resina FF com extratos tânicos em diferentes proporções.

FF	<i>Pinus oocarpa</i>	FF + <i>Pinus oocarpa</i> 90:10	FF+ <i>Pinus oocarpa</i> 80:20	FF+ <i>Pinus oocarpa</i> 70:30	<i>Pinus caribaea bahamensis</i>	FF + <i>Pinus caribaea Bahamensis</i> 90:10	FF + <i>Pinus caribaea Bahamensis</i> 80:20	FF+ <i>Pinus caribaea Bahamensis</i> 70:30	Atribuição
cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	
3429	3428	3430	3455		3403	3438	3440	3440	OH
2971		2967			2932				Estiramento em CH <sub>2</sub> alcano
	1627		1646		1616	1595	1596	1645	Ligação de C=C alqueno aromático /estiramento de carbonila de amida primaria
1558	1519	1590			1519				Anel aromático C =C
1468	1449	1469				1468	1468	1468	Deformação de CH <sub>2</sub>
1417		1419	1411		1447	1429	1429	1428	OH no plano
	1376				1376				Ligação C-O típicas de eter, fenois,ac. Graxos, esteris e anidridos
1217		1218				1225	1219	1219	Estiramento assimétrico de fenol C-C-OH
				1205					Diminui intensidade do pico
1121	1130	1122		1120	1117	1119	1116	1114	Estiramento assimétrico de éter alifático C-O-C
1042	1039	1051			1040				Estiramento da ligação simples do C-O do grupo CH <sub>2</sub> - OH

Os espectros da resina Uréia formaldeído revelaram sinais característicos de estiramento de carbonila ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ) de amida primária em  $1647\text{ cm}^{-1}$  e de ligação  $\nu\text{C}-\text{O}$  típicas de éter, fenóis, ácidos graxos, ésteres e anidridos em  $1376\text{ cm}^{-1}$ . Zorba et al. (2008) ao analisar duas resinas UF comerciais em diferentes condições de temperatura e pH encontraram resultados similares ao encontrado neste estudo, no qual foi obtido sinais de carbonila primária ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ) em  $1650\text{ cm}^{-1}$  e de ligação  $\nu\text{C}-\text{O}$  típicas de éter, fenóis, ácidos graxos, ésteres e anidridos em  $1360\text{ cm}^{-1}$ .

A Figura 1 mostra que não há a presença de substâncias aromáticas na estrutura do adesivo UF. Ao se adicionar o tanino das duas espécies de pinus a resina UF, os espectros indicaram que houve modificações na região de  $1518\text{-}1647\text{ cm}^{-1}$ , com o surgimento de sinais que caracterizam substâncias aromáticas, presentes nas duas espécies, evidenciando que houve reação ao se adicionar tanino à resina UF.



**Figura 1.** Estrutura do adesivo Uréia-formaldeído  
(ROWEL, 2005).

Os espectros da resina Fenol formaldeído revelaram sinais característicos de hidroxila em  $3429\text{ cm}^{-1}$ , e da presença do anel aromático em  $1558\text{ cm}^{-1}$ . Poljanšek e Krajnc (2005) ao caracterizarem a resina Fenol formaldeído através da reação do fenol com o formaldeído, utilizando a espectroscopia de infravermelho, encontraram sinais de hidroxila e da presença de anel aromático em  $3389\text{ cm}^{-1}$  e  $1552\text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

Os espectros da resina FF modificada com tanino das duas espécies de pinus, mostraram a diminuição do sinal do estiramento de ligação dupla dos anéis aromáticos na região de  $1645\text{-}1468\text{ cm}^{-1}$ , evidenciando a mudança no perfil dos sinais no anel aromático à medida que se adicionou uma maior proporção de tanino.

#### 4. Conclusões

- A adição do extrato tânico da casca de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea bahamensis* à resina Uréia formaldeído contribuiu para diminuição nos valores de viscosidade. Desta forma, a substituição do adesivo sintético por taninos da casca é possível até 30%.
- A adição do extrato tânico da casca de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea bahamensis* à resina Fenol formaldeído contribuiu para o aumento nos valores de viscosidade. Sendo a substituição de 30% de fenol formaldeído impossível de avaliar a viscosidade. Desta forma, a substituição do adesivo sintético por taninos é possível somente até 20%.
- A caracterização química por infravermelho mostrou que ao se adicionar o tanino das duas espécies de pinus à resina ureia-formaldeído, foi possível visualizar a presença de sinais de substâncias aromáticas nos espectros evidenciando que ocorreu a reação entre o adesivo e o tanino.

### 3. Conclusões gerais

- Para quantificação de fenóis totais da casca de pinus, não se deve empregar solventes com menor polaridade.
- Para as duas espécies testadas, a adição de sulfito de sódio aumentou o rendimento em tanino, mas também a partir da concentração de 8% de sulfito de sódio houve aumento considerável no rendimento em não-taninos. Desta forma, visando-se obter ganhos em taninos, deve-se empregar somente extrações com adição de 5% de sulfito de sódio para ambas as espécies;
- As cascas das duas espécies apresentaram potencial para serem aproveitadas como matéria-prima para obtenção de taninos, uma vez que os extratos apresentaram propriedades satisfatórias para o processo de colagem, com exceção dos extratos tânicos da casca de *Pinus oocarpa*, obtidos na extração com 10% de sulfito de sódio.
- Os extratos tânicos de cascas de *Pinus oocarpa* reagem com formaldeído, sendo comprovado pela diminuição dos teores de polifenóis com o aumento do tempo de reação;
- É possível utilizar as cascas de *Pinus oocarpa* como captador de formaldeído em processos tecnológicos como na fabricação de painéis aglomerados, reduzindo a emissão de formaldeído. Assim, as cascas poderiam ser moídas e adicionadas na composição dos painéis.
- O presente estudo mostra que a solução a 100% para as duas espécies foi prejudicial ao cladóceros *Moina Macrocopa*, ocasionando a morte dos indivíduos. As substâncias lixiviadas da casca e o sulfito de sódio, por ser um produto tóxico, pode ser a causa do cladóceros não ter sobrevivido a essa concentração.
- Com relação aos outros tratamentos, foi possível observar que a solução não alterou os aspectos da história de vida da espécie *Moina Macrocopa*.
- A adição do extrato tânico da casca de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea bahamensis* à resina Uréia formaldeído (UF) contribuiu para diminuição nos valores de viscosidade. Desta forma, a substituição do adesivo sintético por taninos da casca é possível até 30%.
- A adição do extrato tânico da casca de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea bahamensis* à resina Fenol formaldeído (FF) contribuiu para o aumento nos valores de viscosidade. Sendo a substituição de 30% de fenol formaldeído impossível de avaliar a viscosidade. Desta forma, a substituição do adesivo sintético por taninos é possível somente até 20%.
- A caracterização química por infravermelho mostrou que ao se adicionar o tanino das duas espécies de pinus à resina ureia-formaldeído, foi possível visualizar a presença de sinais de substâncias aromáticas nos espectros evidenciando que ocorreu a reação entre o adesivo e o tanino.

#### 4. Referências Bibliográfias

ABREU, H, S. Determinação do teor de lignina por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier para as madeiras de *Lophantera Lactescens*, *Gallesia Gorazema*, *Peltogyne Paniculata*, *Aspidosperma Macrocarpum* e *A. Polyneuron*. **Revista Universidade Rural**, Série Ciências da Vida. v. 17, n 1, p. 45-49, 1995.

ACOSTA, F.A.M.; **Caracterización y uso de taninos de Pinus radiata D. Don. biotratados, como adhesivo para tableros de madera**. Dissertação Facultad de ciencias forestales, Universidad de Concepcion, Chile, 114 p, 2003.

ALMEIDA, N. F. de; MORI, F. A.; GOULART, S. L.; MENDES, L. M.; Estudo da reatividade de taninos de folhas e cascas de barbatimão *Stryphnodendron adstringens*(Mart.) Coville, **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 87, p. 401-408, set. 2010.

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

AMORIM, E. L. C. et al. A Simple and accurate procedure for the determination of Tannin and flavonoid levels and some applications in ethnobotany and ethnopharmacology. **Functional Ecosystems and Communities**, Ikenobi, v. 2, n. 1, p. 88-94, 2008.

ARGYROPOULOS, D. S. Advances in lignocellulosics characterization. Atlanta: **TAPPI Press**, 1999. p. 157-180.

ARRUDA, L.M. Propriedades de painéis aglomerados: Resinas sintéticas x Bambu, *Guadua magna* e *Pinus taeda* L. Brasília – DF, **Arquivs**, n. 08, 2009.

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

F. C. FURTADO; R. C. POLESE Avaliação do rendimento de madeira serrada de *Pinus*. In: [http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira\\_materia.php?num=708&subject=Desdobro&title=Avalia%C3%A7%C3%A3o%20do%20rendimento%20de%20madeira%20serrada%20de%20Pinus](http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=708&subject=Desdobro&title=Avalia%C3%A7%C3%A3o%20do%20rendimento%20de%20madeira%20serrada%20de%20Pinus), Acesso em: 23 nov 2012.

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

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Editora UFV, Universidade Federal de Viçosa. 2008. 189 p.

BARBOSA JUNIOR, V.; **Taninos como macromonômero na síntese de polímeros fenólicos visando a preparação de compósitos reforçados com material de origem vegetal**. 2007. 105

f. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico -química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

BASCIK-REMISIEWICZ, A.; AKSMANN, A.; ZAK, A.; KOWALSKA, M.; TUKAJ, Z. Toxicity of Cadmium, Anthracene, and Their Mixture to *Desmodesmus subspicatus* Estimated by Algal Growth-Inhibition ISO Standard Test. **Arch Environ Contam Toxicol**. v. 60, p.610–617, 2011.

BATISTA, D.C.; BRITO, E.O.; SETUBAL, V.G.; GÓES, L.G. Fabricação de aglomerados de três camadas com madeira de *Pinus elliottii* Engelm. e casca de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Cerne**, Lavras, v. 13, n. 2, p. 178-187, abr./jun. 2007.

BENNET, R.N.; WALLSGROVE, R.M. Secondary metabolites in plant defense mechanisms. **New Phytologist**, v.126, n.4, p.617-633, 1994.

BERTOLETTI, E.; ZAGATTO, P. A. Aplicação dos Ensaio Ecotoxicológicos e Legislação Pertinente. In: ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. (Org.). **Ecotoxicologia aquática – princípios e aplicações**. Editora RiMa. São Carlos, SP. 478 p. 2006.

BHAT, K.T.; SINGH, B.; SHARMA, P. O. Microbial degradation of tannins – A current perspective. **Biodegradation**, v.9, p.343-357, 1998.

BISANDA, E. T. N.; OGOLA, W. O.; TESHAI, J.V. Characterisation of tannin resin blends for particle board applications. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, p. 593-598, 2003.

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

BÖRJESSON; T.; STENBERG; B.; SCHNÜRER; J. Near-Infrared Spectroscopy for Estimation of Ergosterol Content in Barley: A Comparison between Reflectance and Transmittance Techniques. **Cereal Chemistry**, v. 84, n. 3, p. 231-236, 2007.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. Resolução nº344, 25 de março de 2004. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, março 2004.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Resolução nº 357, 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, março 2005.

BRITO, E. O. **Produção de chapas de partículas de madeira a partir de maravalhas de *Pinus elliottii* Engelm plantado no Sul do Brasil**. 1995. 127 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1995.

BRITO, E. O.; BATISTA, D. C.; VIDAURRE, G. B.; SAMPAIO, L. C. Chapas de madeira aglomerada de uma camada de *Pinus elliottii* Engelm com adição das cascas de *Eucalyptus pellita* F.Muell. **Cerne**, Lavras, v. 11, n. 4, p. 369-375, out./dez. 2005.

BRUNETON, J. **Farmacognosia– Fitoquímica Plantas Medicinales**. 2 ed. España: Editorial Acríbia S.A., , p. 365-400, 2001.

BRUYNE, T. de.; PIETERS, L.; WIEVROUW, M.; CLERO, E. de.; BERGHE, D. V.; VLIETINCK, A. J. Biological evaluation of proanthocyanidin dimmers and related polyphenols. **Journal of Natural Products**, v. 62, p. 954-958, 1999.

CALEGARI, L.; HASELEIN, C. R.; HILLIG, E.; SANTINI, E. J. Qualidade dos painéis aglomerados colados com tanino-fenol-formaldeído. In: CONGRESSO FLORESTAL ESTADUAL DO RIO GRANDE DO SUL, 8. 2000, Nova Prata. **Anais...** Nova Prata, RS. 2000. p. 633-638.

CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; PIMENTA, A. S.; MORI, F.A. Reatividade dos taninos da casca de *Eucalyptus grandis* para produção de adesivos. **Cerne**, Lavras, v. 7, n. 1, p. 1-9, 2001.

CARNEIRO, A. C. O. VITAL, B. R., FREDERICO, P. G. U. , Santos, R. C., Júnior, W. P. S. Efeito da hidrólise ácida dos taninos de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden nas propriedades dos adesivos tânicos. **Revista Árvore**, Viçosa, v.33, n.4, p.733-739, 2009a.

CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; FREDERICO, P. G. U.; CARVALHO, A. M. M. L.; VIDAURRE G. B. Propriedades de chapas de aglomerado fabricadas com adesivo tânico de angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina*) e uréia-formaldeído. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.33, n.3, p.521-531, 2009b.

CARNEIRO, A.P.; PACHECO, F.P.J; SILVA, D.N.; QUEIROZ, M.G.N. Avaliação do teor de fenóis totais em extratos do fruto da cagaiteira (*Eugenia dysenterica* DC.) In: VII FEPEG, **Anais...**, Unimontes – Montes Claros – MG, 2013.

CARVALHO, A. G. **Avaliação de adesivos à base de taninos de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* e de acácia negra na fabricação de painéis aglomerados**. 2010. 37f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) – Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica –RJ, 2010.

CASTRO, A. H. F. et al. Calogênese e teores de fenóis e taninos totais em barbatimão [*Stryphnodendron adstringens*(Mart. ) coville]. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 33, n. 2, p. 385-390, mar./abr. 2009.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 1992. **Água - Métodos de avaliação da toxicidade de poluentes a organismos aquáticos** . São Paulo: CETESB.

CHANG, R. **Análise dos compostos fenólicos da madeira do E. grandis e do E. urophylla do Triângulo Mineiro.**Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2000.105 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, 2000.

COATES, J. P. Vibrational Spectroscopy: Instrumentation for Infrared and Raman Spectroscopy. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 33, n. 4, p. 267-425, 1998.

CONNER, A. H. Urea-Formaldehyde Adhesive Resins. **Polymeric Materials Encyclopedia**. v.11,p. 8496-8501, 1996.

CONNON, R.; HOOPER, H.L.; SIBLY, R.M.; LIM, F.L.; HECKMANN, L.H.; MOORE, D.J.; WATANABE, H.; SOETAERT, A.; COOK, K.; MAUND, S.J.; HUTCHINSON, T.H.; MOGGS, J.; DE COEN, W.; IGICHI, T.; CALLAGHAN, A. Linking molecular and population stress responses in *Daphnia magna* exposed to cadmium. **Environ Sci Technol**. P. 23- 31, 2008.

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.

COVINGTON, A.D., Modern tanning chemistry. **Chemical Soc. Rev.**: 111-126. 1997.

CROMATOGRAFIA. Disponível em: <[http://www.setor1.com.br/analises/cromatografia/in\\_tro.htm](http://www.setor1.com.br/analises/cromatografia/in_tro.htm)> Acesso em: 21 set 2009.

M. P. ROCHA. **Desdobro.**  
<[http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira\\_materia.php?Num=265&subject=Desdobro&title=Desdobro](http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?Num=265&subject=Desdobro&title=Desdobro)> Acesso em: 15 out 2012.

CWAR - CENTER FOR WOOD ANATOMY RESEARCH. *Pinus oocarpa*, descrição e usos. Disponível em: <http://www2.fpl.fs.fed.us/Teechsheets/Chudnoff/TropAmerican/htmlfiles/pinuso1new.html>. Acesso em: 14/02/2010.

DESPRES A, PIZZI A, VU C, DELMOTTE L. Colourless formaldehyde-free urea resin adhesives for wood panels. **European Journal of Wood and Wood Products**; v. 68 n. 1, p. 13-20, 2009.

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

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

DONADUZZI, C.M.; JUNIOR, E.L.C.; DONADUZZI, E.M.; SILVA, M.M.; STURION, J.A.; CORREA, G.; Variação nos teores de polifenóis totais e taninos em dezesseis progênes de erva

mate (*Ilex paraguariensis* st. hill.) cultivadas em três municípios do paraná. **Arquivos de Ciência da Saúde da UNIPAR**. V. 7, n. 2, p. 129-134, 2003.

DUNK, M. Adhesives in the Wood Industry. In: PIZZI, A. & MITTAL, K. L. (Ed). **Handbook of Adhesive Technology**. 2<sup>th</sup>, Revised and Expanded, Chapter 47. New York: Marcel Dekker, 2003.

DURIG, J. R.; SULLIVAN, J. F. Vibrational spectroscopy, Fourier transforms and analytical chemistry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 104-106, 1990.

DUTRA, G.; SOARES, A. L.; CARLETTO, M. R., **Gera o e reaproveitamento de resíduos na indústria madeireira**. EPEGE. 09 pp. (2010) Disponível em: [http://www.pg.utfr.edu.br/epege010/artigos/Geracao\\_e\\_Reaproveitamentode\\_Residuos\\_na\\_Industria\\_Madereir.pdf](http://www.pg.utfr.edu.br/epege010/artigos/Geracao_e_Reaproveitamentode_Residuos_na_Industria_Madereir.pdf). Acesso em 12 de Outubro de 2013.

EIKREM, L. O. Process Fourier transform infrared spectroscopy. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 107-109, 1990.

ELMOOR-LOUREIRO, L.M.A.; SANTANGELO, J.M.; LOPES, PM.; BOZELLI, R.L. A new report of *Moina macrocopa* (Straus, 1820) (Cladocera, Anomopoda) in South America. **Brazilian Journal of Biology**, v. 70, n. 1, p. 225-226, 2010.

EPA. **Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms**. 4 a ed. Washington, D.C.: U.S. Environmental Protection Agency. EPA/600/4-90/027, 1994.

ENGERT, A.; CHAKRABARTI, S.; SAUL, N.; BITTNER, M.; MENZEL, R.; STEINBERG, C.E.W., Interaction of temperature and an environmental stressor: *Moina macrocopa* responds with increased body size, increased lifespan, and increased offspring numbers slightly above its temperature optimum. **Chemosphere** v. 90, p.2136–2141p. 2013.

FERRÃO-FILHO, A. S.; COSTA, S. M.; RIBEIRO, M. G. L.; AZEVEDO, S. M. F. O. Effects of a saxitoxin-producer strain of *Cylindrospermopsis raciborskii* (cyanobacteria) on the swimming movements of cladocerans. **Environmental Toxicology**. v. 23, p. 161-168. 2008.

FERREIRA, E.S. **Utiliza o dos Polifenóis da Casca de Pinus para Produ o de Adesivos para Compensados**. Disserta o (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2004.

FERREIRA, B.S.; CAMPOS, C.I.; SILVA, M.S.; VALARELLI, I.D.; Cisalhamento na Linha de Cola de Compensados de *Eucalyptus* sp. e Adesivo PVA. **Floresta e Ambiente**; v.19 n. 2, p. 141-146, 2012.

FERREIRA, E.S.; LELIS, R.C.C.; BRITO, E.O.; NASCIMENTO, A.M.; MAIA, J.L.S. Teores de taninos da casca de quatro espécies de pinus. **Floresta e Ambiente**, v. 16, n.2, p.30-39, 2009.

FERREIRA, C.A., SILVA, H.D.DA, ANDRADE, G.C., MAGALHÃES, W.L.E., Módulo para Compostagem Rápida de Resíduos Orgânicos na Pequena Propriedade. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, Embrapa, Colombo, PR, 2005.

FIT. Ficha de informação toxicológica. CETESB, Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental, 2012.

G. DUTRA; A. L. SOARES; M. R. CARLETTO. **Geração e reaproveitamento de resíduos na indústria madeireira.** <[http://www.pg.utfpr.edu.br/epege010/artigos/Geracao\\_e\\_Reaproveitamento\\_de\\_Residuos\\_na\\_Industria\\_Madereira.pdf](http://www.pg.utfpr.edu.br/epege010/artigos/Geracao_e_Reaproveitamento_de_Residuos_na_Industria_Madereira.pdf)> Acesso em: 13 out 2012.

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

GONÇALVES, F. G.; LELIS, R. C. C.; OLIVEIRA, J. T. S. Influência da composição da resina tanino-uréia-formaldeído nas propriedades físicas e mecânicas de chapas aglomeradas. **Revista Árvore**, v.32, n.4, p.715-722, 2008.

GONÇALVES, C. A. **Utilização do tanino da madeira de Mimosa caesalpiniaefolia Benth (Sabiá) como matéria-prima alternativa para a produção de adesivos.** 2000, 100f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2000.

GONÇALVES, C. A.; LELIS, R. C. C. Avaliação do teor de tanino condensáveis de cinco de leguminosas arbóreas. In: FOREST 2000. **Anais...** p. 393-394, 2000.

GOULART, S.L., MORI, F.A, ALMEIDA, N.F., MENDES, R.F., MENDES, L.M.; Resistência ao Cisalhamento de Painéis Compensados Produzidos com Adesivo à Base de Taninos de *Stryphnodendron adstringens* (barbatimão), **Floresta e Ambiente**; v.19, n.3, p. 308-315, 2012.

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.

GUERARDI-GOLDSTEIN, E. BERTOLETTI, E.; ZAGATTO, P.A.; ARAUJO, R.P.A.; RAMOS, M.L.L.C. 1990. **Procedimentos para a utilização de testes de toxicidade no controle de efluentes líquidos.** São Paulo: CETESB. 17p.

GUENDEZ, R.; KALLITHRAKA, S.; MAKRIS, D. P.; KEFALAS, P. Determination of low molecular weight polyphenolic constituents in grape (*Vitis vinifera* sp.) seed extracts: correlation with antiradical activity. **Food Chemistry**, v. 89, p. 1-9, 2005.

HAGERMAN, A. E.; ZHAO, Y.; JOHNSON, S. E.; SHAHADI, F. Methods for determination of condensed and hydrolyzable tannins. **Acs Sym Ser**, v. 662, p. 209-222, 1997.

- HAGERMAN, A.; BUTLER, L.G. The specificity of proanthocyanidin-protein interactions. **J. Biol. Chem.** v.256, p.4494-4497. 1981.
- HARBONE, J. B.; PALO, R. T.; ROBBINS, C. T. **Plant defenses against mammalian herbivore.** C R C Press LLC, 1991. 192 p.
- HARVEY, M. I. Analysis of hydrolysable tannins. **Animal Feed Sci. Technol.**, v.91, p.3-20, 2001.
- HASLAM, E. **Chemistry of vegetable tannins.** London: Academic, 1966.177p.
- HASLAM, E. **Plant polyphenols.** Cambridge: Cambridge University Press, 1989. 230 p.
- HELBIG, E. **Ação da maceração prévia ao cozimento do feijão-comum (*Phaseolus vulgaris*, L) nos teores de fitatos e taninos e conseqüências sobre o valor protéico.** Campinas, 2000, 67f. Dissertação. (Mestrado).
- HEMINGWAY, R.W. **Adhesives from southern pine bark – a review of past and current approaches to resin formulation problems.** Forest Product Research Society, Madison/Wisconsin, USA, p. 443-457, 1978.
- HERGERT, H. L. Condensed Tannins in adhesives: Introduction and historical perspectives. In: HEMINGWAY, R. W., CONNER, A. H., BRANHAM, S.J. **Adhesives from renewable resources.** American Chemical Society, Washington, D.C., p. 155-171, 1989. (ACS Symposium).
- HILLIS, W. E. **Natural Polyphenols (Tannins) as a Basis for Adhesives.** Second Weyerhaeuser science Symp.: Phenolic Resins. Chemistry and Application, p.171-187. 1981.
- HILLIS, W. E. Wood extractives. Lond on and New York: **Academic Press**, 513 p. 1962.
- HILLIG, 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.
- HOINACKI, E.; MOREIRA, M.V.; KIEFER, C.G. **Manual básico de processamento de couro.** p.356-364, 1994.
- HOFMANN,S.; TIMOFEYEV, M.A.; PUTSCHEW, A.; SAUL, N.; MENZEL, R.; STEINBERG, C.E.W. Leaf litter leachates have the potential to increase lifespan, body size, and offspring numbers in a clone of *Moina macrocopa*. **Chemosphere.** v. 86 883–890 p. 2012.
- HON, D. N.-S. Analysis of Adhesives. In: PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of Adhesive Technology.** New York: Marcel Dekker. p. 129-150. 1994.

HOONG, Y.B.; PARIDAH, M.T.; LOH, Y.F.; JALALUDDIN, H.; CHUAH, L.A. A new source of natural adhesive: Acacia mangium bark extracts co-polymerized with phenol-formadehyde (PF) for bonding Mempisang (Annonaceae spp.) veneers. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 31, n.3, p. 164-167, 2011.

HUMBERT, F.; QUILÈS, F. In-situ study of early stages of biofilm formation under different environmental stresses by ATR-FTIR spectroscopy. **Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances**. v. 2, 2011, 889-895 p.

IARC, **Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans**, World Health Organization - International Agency For Research On Cancer, 2006,88p.

IWAKIRI, S. **Painéis de madeira reconstituída**. FUPEF, Curitiba, 2005, 247p.

IWAKIRI, S.; SILVA, J.M.R.; MATOSKI, S.L.S.; LEONHADT, G.; CARON, J. Produção de chapas de madeira aglomerada de cinco espécies de pinus tropicais. **Floresta e Ambiente**, Seropédica v.8, n.1, p. 137-142, 2001.

JARDIM, G. M. **Estudos ecotoxicológicos da água do sedimento do Rio Corumbataí, SP**. Dissertação de Mestrado. ESALQ/USP. 2004. 119p.

JAYME, G.; POHL, E. Nachweis der Ligninsulfonsäure in grosser Verdünnung. **Das Papier**, v. 21, p. 645-653

KALASINSKY, K. S. Industrial applications of vibrational spectroscopy. **Trends in Analytical Chemistry**, v.9, n.3, p.83-89, 1990.

KEINERT, J.; WOLF, F. **Alternativas de adesivos à base de taninos para madeira**. Curitiba: FUPEF, 1984. 25 p. Série Técnica.

KHAN, A.A.; ZAMAN, M.B. Studies on babul tannins. **The pakistan journal of Forestry, Pakistan**, v. 11, n.1, p. 354-356, 1961.

KILKUSKIE, R. E.; KASHIWADA, Y.; NONAKA, G.; NISHIOKA, I.; BODNER, A. J.; CHENG, Y-C. LEE, K-H. HIV and reverse transcriptase inhibition by tannins. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 2. p. 1529-1534, 1992.

KOCH, G.S., KLAREICH, F., EXSTRUM, B. **Adhesives for the composite wood panel industry**. Ed.Noyes Data Corporation. New Jersey. U.S.A. 1987.

LARINI, L. **Toxicologia**.São Paulo: Editora Manole, 2ª Edição, 1993, 281p.

LAKS, P Chemistry bark. In: **Wood and cellulosic chemistry**. Edited by Hon, D and Shiriashi, N. Marcel Dekker, Inc. Chapter 7. 1991.

- LEE, J.H.; KIM,J.; KIM,S.; KIM,J.T.; Characteristics of Particleboards Using Tannin Resin as Novel Environment-Friendly Adhesion System. *Indoor and Built Environment*; v.22, n. 1 p. 61–67, 2013.
- 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. *Anais...*, CDROM, Bio2048, 1998.
- LESSMANN, ALTER ERNESTO; SIMONELLI, FABIO; OLIVEIRA, MARIA APARECIDA CÉSAR; BARISON, ANDERSSON. **Estudo da Reação de Cura de Resinas Uréia-Formol por Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear**. Curitiba: 2008. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 60p, 2013.
- LIMA, K. M. G.; RAIMUNDO Jr., I. M.; SILVA, A. M. S.; PIMENTEL, M. F. Sensores ópticos com detecção no infravermelho próximo e médio. *Química Nova*, v. 32, n. 6, 1635-1643, 2009.
- LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in lignin chemistry**. Berlim: Spring-Verlag, 1992, 568p.
- LORENZI, H; SOUZA, H.M. **Árvores exóticas no Brasil: madeireiras, ornamentais e aromáticas**. Instituto Plantarum, 382p, 2005.
- MADDEN, D.; LIDESTEN, B.M. Bacterial illumination. Culturing luminous bactéria. In: <[http://www.bioscience-explained.org/ENvol1\\_1/pdf/PhotoEN.pdf](http://www.bioscience-explained.org/ENvol1_1/pdf/PhotoEN.pdf)> .2001. Acesso em 23.01.2014.
- MAGALHÃES, D. P.; FILHO, A. S. F. **A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos**. In: O Ecologia Brsiliensis. Rio de Janeiro. v.12, n.3, p. 355-381, 2008.
- MAGOSIAN, R. Initial formaldehyde emission levels for particleboard manufactured in the United States. **Forest Products Journal**. v. 40, n. 6, 1990.
- MAIA, C. M. B. F. **Uso da casca de Pinus e lodo biológico como substrato para a produção de mudas de Pinus taeda**. Boletim de Pesquisa Florestal, Colombo, n. 39, p. 81-92, 1999.
- MALONEY, T. M. **Modern particleboard and dry-process fiberboard manufacturing**. São Francisco: Miller Freeman Inc., 1993, 2 ed. 689 p.
- MARRA, A. A. **Technology of wood bonding – Principles in Praticce**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 453 p.

MARTÍNEZ-JERÓNIMO, F.; MARTÍNEZ-JERÓNIMO, L.; Chronic effect of NaCl salinity on a freshwater strain of *Daphnia magna* Straus (Crustacea: Cladocera): a demographic study. **Ecotox Environ Safe**. v.67 n.3, p.411–416, 2007.

MBG – MISSOURI BOTANICAL GARDEN. Angiosperm Phylogeny Website. Disponível em: <<http://www.mobot.org/Mobot/Research/APWeb/>> Acesso em: 10/12/2009.

MCREDIE, W.H. Formaldehyde emissions from UF particleboard voluntary standards vs. EPA regulation. In: INTERNATIONAL PARTICLES/COMPOSITE MATERIAL SYMPOSIUM WSU. **PROCEEDINGS 26 TH**. Local,. p.115-123,1992.

MELO, R. R. de, SANTINI, E. J., HASELEIN, C. R., STANGERLIN, D. M., MULLER, M. T., DEL MENEZZI, C.H. S. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de painéis aglomerados de *Eucalyptus grandis* colados com ureia-formaldeído e tanino-formaldeído, **Floresta**, Curitiba, PR, v. 40, n. 3, p. 497-506, jul./set. 2010.

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

MOUBARIK A, ALLAL A, PIZZI A, CHARRIER F, CHARRIER B. Characterization of a formaldehyde-free cornstarch-tannin wood adhesive for interior plywood. **European Journal of Wood and Wood Products**.; v.68, n.4, p. 427-433, 2009.

MOHAMMED, A.; AGARD, J.B.R.; Comparative salinity tolerance of three indigenous tropical freshwater cladoceran species: *Moina daphnia macleayi*, *Ceriodaphnia rigaudii* and *Diaphanosoma brachyurum*. **Env Monit Assess**. v. 127, n.1–3, p.307–313, 2007.

MONTEIRO, J. M. et al. The effects of seasonal climate changes in the Caatinga on tannin levels in *Myracrodruon urundeuva* (Engl.) Fr. All. and *Anadenanthera colubrina* (Vell.) Brenan. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, São Paulo, v. 16, n. 3, p. 338-344, July/Sept. 2006.

MONTEIRO, J.M.; ALBUQUERQUE, U.P.; ARAÚJO, E.L.; AMORIM, E.L.C. Taninos: uma abordagem da química a ecologia. **Revista Química Nova**, v. 28 n.5, p. 892-896, 2005.

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

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**. V.23, n.4, 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 *Eucalyptus*. In: VI Forest 2000. **Anais...** p. 408, 2000

- MORI, C.; PIMENTA, A.S.; VITAL, B.R.; MORI, F.A. Uso de taninos de três espécies de *Eucalyptus* na produção de adesivos para colagem de madeira. **Revista Árvore**, v.25, n.1, p.19-28, 2001.
- MORI, F. A.; VITAL, B. R.; PIMENTA, A. S.; TRUGILHO, P. F.; JAHM, G. N.; DELLA LUCIA, R. M. Análise cinética da cura de adesivos de taninos das cascas de três espécies de *Eucalyptus* por calorimetria diferencial exploratória (DSC). **Revista Árvore**, v. 26, n. 4, p. 493-497, 2002.
- MORI, F.A.; MORI, C.L.S.O.; MENDES, L.M.; SILVA, J.R.M.; MELO, V.M. Influência do sulfito e hidróxido de sódio na quantificação em taninos da casca de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*). **Floresta e Ambiente**, v. 10, n.1, p.86-92, 2003.
- MOUBARIK, A.; PIZZI, A.; ALLAL, A.; CHARRIER, F.; CHARRIER, B. Cornstarch and tannin in phenol–formaldehyde resins for plywood production. **Industrial Crops and Products**, v. 30, n. 2, p. 188-193, 2009.
- 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**, v. 62, p. 131-138, 2010.
- MOUNT DI & NORBERG TJ. A seven-day life cyclecladoceran toxicity test. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.3, p. 425-434, 1984.
- MOUSSAOUI, S.; CARTERET, C.; BRIE, D.; MOHMMAD-DJAFARI, A. Bayesian analysis of spectral mixture data using Markov chain Monte Carlo methods. **Chemometrics and intelligent laboratory systems**, v. 81, p. 137-148. 2006.
- MYERS, G. E. Formaldehyde emission from particleboard and plywood paneling: measurement, mechanism, and product standards. **Forest Products Journal**, v. 33, n. 5, p. 27-37, 1983.
- NAKAMURA, Y.; TSUJI, S.; TONOGAI, Y.; Method for analysis of tannic acid and its metabolites in biological samples: Application to tannic acid metabolism in the rat. **J. Agric. Food Chem.**, v.51, p.331-339, 2003.
- NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. Polifenóis da madeira de *Eucalyptus grandis*. Parte 1: análise por espectroscopia e cromatografia líquida. **Ciência & Engenharia**, v. 5, n. 2, p. 13-18, 1996
- NAUMANN, D. **Infrared spectroscopy in Microbiology**. Encyclopedia of Analytical Chemistry, ed. R. A Meyers, Chichester, 2000, 102-131 p.
- NOCK, H. P., RICHTER, H. G. **Tópicos de tecnologia da madeira: adesão e adesivos**. Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 1978, 93p.

- NOZELLA, E. **Determinação de taninos em plantas compotencial forrageiro para ruminantes.** 2001. 72f. Dissertação (Mestrado) - ESALQ, USP, Piracicaba, 2001.
- ONIFADE, K. R. **Production of tannin from the bark of *Eucalyptus camaldulensis*.** *Assumption University Journal of Technology*, v.5, n.2, Out. 9p. 2001.
- PAES, J. B.; DINIZ, C. E. F.; MARINHO, I. V.; Lima, C. R. de. Avaliação do potencial tanífero de seis espécies florestais de ocorrência no semi-árido brasileiro. *Cerne*, Lavras, v. 12, n. 3, p. 232-238, jul./set. 2006.
- PAIVA, N.T.N. **Desenvolvimento de uma resina ureia-formaldeído de baixa emissão de formaldeído fortificada com melamina.** 2010. 54p. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química). Universidade do Porto. 2010.
- PARK, D. B.; RIELD, B.; HSU, E. W.; SHIELDS, J. Application of cure-acelerated phenol-formaldehyde adhesives for three layer medium density fiberboard manufacture. *Wood Science and Technology*. v.35, p. 311 – 323, 2001.
- PARK, B.-D.; RIEDL, B.; HSU, E. W.; SHIELDS, J. Differential scanning calorimetry of phenol-formaldehyde resins cure-accelerated by carbonates. *Polymer*, v. 40, p. 1689-1699, 1999.
- PASTORE JUNIOR, F. **Produção de adesivos à base de tanino.** Comunicação técnica n°19, PRODEPEF, Brasília, BR, 1977.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introdução à espectroscopia.** Editora CENGAGE, 2010, 716 p
- PEREIRA, L. R. **Adesivos.** Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. 25p. 2007.
- PETRUSEK, A. Moina (Crustacea: Anomopoda, Moinidae) in the Czech Republic: a review. *Acta Soc Zool Bohem.* v. 66, 213–220 p, 2002.
- PINTO, G.A.S. **Produção de Tanase por *Aspergillus niger*.** 2003. 213f. Tese (Doutorado)-UFRJ, Rio de Janeiro, 2003.
- PIZZI, A. Wattle-base adhesives for exterior grade particleboards. *Forest Product Journal*. v28, p.42 – 47, 1978.
- PIZZI, A. **Wood adhesives: chemistry and technology.** New York: Marcell Dekker, 1983. 364 p.
- PIZZI, A. Natural phenolic adhesives I: Tannin. In: **Handbook of adhesive technology.** Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong, 680p, 1994

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

PIZZI, A. **Advanced wood adhesives technology**. New York: Marcel Dekker, 1994-a. 297 p.

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

PIZZI, A.; ZANETTI, M. Low Addition of Melamine Salts for Improved Melamine-Urea-Formaldehyde Adhesive Water Resistance. **J. Appl. Poly. Sci**, v.88, n.2, p. 287-292, 2003.

Ida POLJANŠEK, I.; KRAJNC, M.; Characterization of Phenol-Formaldehyde Prepolymer Resins by In Line FT-IR Spectroscopy. **Acta Chimica. Slovenia**. v. 52, p.238–244 ,2005

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

POURRAT, H., 1980, Les drogues à tanins dans la pharmacologie moderne, **Groupe Polyphénols**. Nancy. v.10, p. 33-57, 1980.

PRASETYA, B.; ROFFAEL, E. Zur Reaktivität der Fichtenrinde gegenüber Formaldehyd. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 49, p. 341-344, 1991.

PRASETYA, B.; ROFFAEL, E. Neuartige Charakterisierung von natürlichen Polyphenolen hinsichtlich ihrer Vernetzbarkeit. **Holz als Roh-und Werkstoff** v.49, p.481-484, 1991.

RAVEN, P.H.; EVERT,R.F.; EICHHORN, S.E.; **Biologia Vegetal**, Ed. Guanabara Koogan, quinta edição, 2001, 728p.

REINOLD, R. M. Produtos utilizados para melhorar a estabilidade físico-química da cerveja. **Engarrador Mod**. v.52, p.56-58, jul/ago 1997.

REFFNER, J. A.; MARTOGLIO, P. A. Uniting microscopy and spectroscopy. In: Humecki HJ, **Practical guide to infrared microspectroscopy by Fourier transform infrared microscopy: the results of case copy**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1995, 41–86 p.

RIBEIRO, A.O. **Análise anatômica e quantificação de taninos de *Stryphnodendron Adstringens* (Mart.) Coville em diferentes estratos da copa e entre períodos de coleta**. 2011, 68p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2011.

ROCHA, M. P. **Desdobro**. Revista da Madeira n° 68. (2002) Disponível em: [http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira\\_materia.php?Num=265&subject=Desobro&title=Desdobro](http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?Num=265&subject=Desobro&title=Desdobro). Acesso em 12 de Outubro de 2013.

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

ROFFAEL, E. **Formaldehyde release from particleboard and other wood-based panels.** Malayan forest records, No 37, 1993.

ROFFAEL, E. On the responsiveness of hardened UF-resins of diferente molar ratio towards ammonia fumigation. **Eur. J. Wood Prod.**, v. 69, p.675-676, 2011.

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

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

ROUX, D.G.; FERREIRA, D.; HUNDT, H.K.L.; MALAN, E. Structure, stereochemistry and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extented industrial application. In: **Appl. Polymer Symp.** V.28, p. 335-353, 1975.

ROWEL, R.M.; **Handbook of wood chemistry and wood composites**, 473p, 2005.

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

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

SANTANGELO, J.M.; BOZELLI, R.L.; ROCHA, A.D.; ESTEVES, F.D.; Effects of slight salinity increases on *Moina micrura* (Cladocera) populations: field and laboratory observations. **Mar Freshw Res.** v. 59 n.9, p.808–816, 2008.

SANTOS, M.D.; BLATT, C.T.T.; Teor de flavonóides e fenóis totais em folhas de *Pyrostegia venusta* Miers. de mata e de cerrado. **Revista Brasileira de Botânica.** v. 21. n.2, p. 23-31 São Paulo 1998.

SARMA, S.S.S.; NANDINI, S.; MORALES-VENTURA, J.; DELGADO-MARTÍNEZ, I.; GONZÁLEZ-VALVERDE, L.; Effects of NaCl salinity on the population dynamics of freshwater zooplankton (rotifers and cladocerans). **Aquat Ecol.** v. 40 n.3, p.349–360, 2006.

SARTORI, C. J. **Avaliação dos teores de compostos fenólicos nas cascas de *Anadenanthera peregrina* (angico – vermelho).** 2012, 94p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2012.

SBS. Fatos e números do Brasil florestal. Disponível em <<http://www.sbs.org.br/Fatos eNumerosdoBrasilflorestal.pdf>> Acesso em: 20.12.2013

SCALBERT, A.; CAHILL, D.; DIROL, D.; NAVARRETE, M. A.; TROYA, M. T.; LEEMPUR, M. van.; DE TROYA, M. T. A tannin/copper preservation treatment for wood. **Holzforschung**, v. 52, n. 2, p.133- 138, 1998.

SCHOFIELD, P.; MBUGUA, D.M.; PELL, A.N. Analysis of condensed tannins: a review. **Animal Feed Science and Technology**, Amsterdam, v. 91, p. 21-40, 2001.

SELBO, M. L. **Adhesive bonding of wood**. Forest Products Laboratory - Forest Service, U.S.Department of Agriculture: Tech. Bull. n. 1512, 1975. 124 p.

SELLERS, T. Wood adhesive innovations and applications in North America. **Forest Products Journal**. V. 51, n 6, p. 12-22, 2001.

SELLERS, T.; McSWEEN, J. R.; NEARN, W. T. La adhehrencia en la Madera y los adhesivos. **Rev. VETAS**, p.74 – 77, 1995.

SILVA, B.C.; VIEIRA, M.C.; OLIVEIRA, G.L.; GONÇALVES, F.G.; RODRIGUES, N.D.; LELIS, R.C.C.; Qualidade de Compensados Fabricados com Adesivos à Base de Tanino-formaldeído de *Pinus oocarpa* e Fenol-formaldeído. **Floresta e Ambiente**.; v.19, n.4, p.511-519, 2012.

SILVA, R.V. **Uso de taninos da casca de três espécies de eucalipto na produção de adesivos para madeira**. 2001. 56p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa –MG, 2001.

SILVA, T. S. S. **Estudo de Tratabilidade Físico-Química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e esgoto**.Tese de Mestrado Fiocruz. Rio de Janeiro, novembro, 1999.

SINA, E. **Adhesives technology handbook**. 2<sup>nd</sup> ed. Norwich: New York. William Andrew. 2008. 365 p.

SILVA, B.C.; VIEIRA, M.C.; OLIVEIRA, G.L.; GONÇALVES, F.G.; RODRIGUES, N.D.; LELIS, R.C.C.; IWAKIRI, S., Qualidade de Compensados Fabricados com Adesivos à Base de Tanino-formaldeído de *Pinus oocarpa* e Fenol-formaldeído, **Floresta e Ambiente** v.19, n.4.p. 511-519. 2012.

SILVA, J.C. Perspectivas do setor florestal. **Revista da Madeira**, Curitiba, Edição especial eucalipto, p.4-6, 2003.

SINCOL. **Uso do pinus em portas, batentes e guarnições**. Relatório técnico. Caçador – SC, 2008.

SHIMADA, A. N. **Avaliação dos taninos da casca de Eucalyptus como preservativo de madeira**. 1998. 53f. Dissertação (Mestrado), em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

- SHIMIZU, J.Y. Espécies: *Pinus taeda*. In: **Cultivo do Pinus**. Embrapa Florestas, v. 5, 2005.
- SLABBERT, N., Leather manufacture with wattle tannins. In Plant Polyphenols, Basic Life Sciences. **Hemingway, R.W. and Laks, P.E.** eds., Vol. 59, Plenum Press, New York, pp. 1021-1031. 1992.
- SOARES, S.E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**. Campinas, v.15, n.1, p.71-81, 2002.
- SOWUNMI, S.; EBEWELE, R. O.; PETERS, O.; CONNER, A. H. Differential scanning calorimetry of hydrolysed mangrove tannin. **Polymer International**, v. 49, p. 574-578, 2000.
- SUNDIN, B. Resins for the Wood-Based Panels Industry – Current Situation and Future Developments. METSO PANELBOARD, **Panelboard Highlights**, Helsinki, n.1, p. 35 – 39, 2002.
- STEWART, D. Fourier Transform Infrared Microspectroscopy of Plant Tissues, **Society for applied spectroscopy**, v. 50, n. 3, p. 357-365, 1996.
- SUHETT, A.L.; STEINBERG, C.E.W.; SANTANGELO, J.M.; BOZELLI, R.L. FARJALLA, V.F.; Natural dissolved humic substances increase the lifespan and promote transgenerational resistance to salt stress in the cladoceran *Moina macrocopa*. **Environ Sci Pollut Res.** v.18, p.1004–1014, 2011.
- TEIXEIRA, L. C. Resíduos florestais: tecnologias disponíveis e suas tendências de uso. In: SEMINÁRIO DE PRODUTOS SÓLIDOS DE MADEIRA DE EUCALIPTO, 2., 2003, Belo Horizonte. **Anais...** Viçosa: UFV, 2003, p. 191-203.
- TEODORO, Â. S.; LELIS, R. C. C. Colagem de madeira sólida com adesivo natural à base de tanino. **Revista Universidade Rural: Série Ciências da Vida**, Seropédica, RJ: EDUR, v. 25, n.1, p. 55-59, 2005.
- TOHMURA, S.; HSE, C.-H.; HIGUCHI, M. Formaldehyde emission and high-temperature stability of cured urea-formaldehyde resins. **Japan Wood Society**, n. 46, p. 303-309, 2000.
- THOMULKA, K.W.; MCGEE, D.J.; LANGE, J.H. Use of the Bioluminescent Bacterium *Photobacterium phosphoreum* to detect potentially biohazardous materials in water. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, n.51, p.538-544, 1993.
- TOSTES, A. S. **Tanino da casca de Eucalyptus pellita F. Muel como fonte de adesivos para colagem de chapas de madeira aglomeradas**. 2003. 85f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) – Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ , 2003.

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* F. Muell. **Floresta e Ambiente**. V. 11, n.2, p. 14 - 19, ago./dez. 2004.

TRUGILHO, P. F.; MORI, F. A.; LIMA, J. T.; CARDOSO, D. P. Determinação do teor de taninos na casca de *Eucalyptus* spp. **Revista Cerne**, v. 9, n. 2. p. 246-254, 2003.

VAN OOIJ, W. J. Spectroscopic techniques in adhesive bonding. In: PIZZI, A.; MITTAL, K. L.: **Handbook of Adhesive Technology**. New York: Marcel Dekker. p. 179-228. 1994.

VALENZUELA, J.; LEYSER, E.; PIZZI, A.; WESTERMEYER, C.; GORRINI, B. Industrial production of pine tannin-bonded particleboard and MDF. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 70, n.5, p. 735-740, 2012.

VIGNOTE P., S.; JIMÉNEZ P. F. J. **Tecnología de la madera**. Madrid, Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. 602 p. 1996.

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

WANG, B.; YU, G.; HU, H.; WANG, L. Quantitative Structure–Activity Relationships and Mixture Toxicity of Substituted Benzaldehydes to *Photobacterium phosphoreum*. **Bull Environ Contam Toxicol.**, v. 78, p.503–509, 2007.

WATERHOUSE, A. L. Polyphenolics: determination of total phenolics. In: WROLSTAD, R. E. **Current protocols in food analytical chemistry**. New York: J. Wiley , 2002. Cap. 11.1.

WEISSMANN, G.; AYLA, C. Die Verwendung von natürlichen Polyphenolen zur Herstellung von Holzleimen. **Holz als Roh- und Werkstoff** v.38, p. 254-249, 1980

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

WINNER RW. Evaluation on the relative sensitivities of 7.D. *Daphnia magna* and *Ceriodaphnia dubia* toxicity tests for cadmium and sodium pentachlorophenate. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.7, p.153-159, 1988.

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.

ZAGATTO, P. A & BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática – Princípios e Aplicações**. 2ª ed. Rima Editora. São Carlos-SP. 2008. 486 p.

ZEN, S.; BELLOTE, A. F. J.; SILVA, H. D. da; FERREIRA, C. A. Resíduos urbanos como fonte de nutrientes em povoamentos de eucalipto. In: SEMINÁRIO SOBRE USO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS URBANOS EM FLORESTAS, 1994, Botucatu. **Anais...** Botucatu: UNESP, Faculdade de Ciências Agrônômicas, 1994. p. 25-40.

ZORBA. T.; PAPADOPOULOU, E.; HATJISSAAK, A.; PARASKEVOPOULOS, K. M.; CHRISAFIS, K. Urea-formaldehyde resins characterized by therm analysis and ftir method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. V. 92, n.1, p.29–33, 2008. C

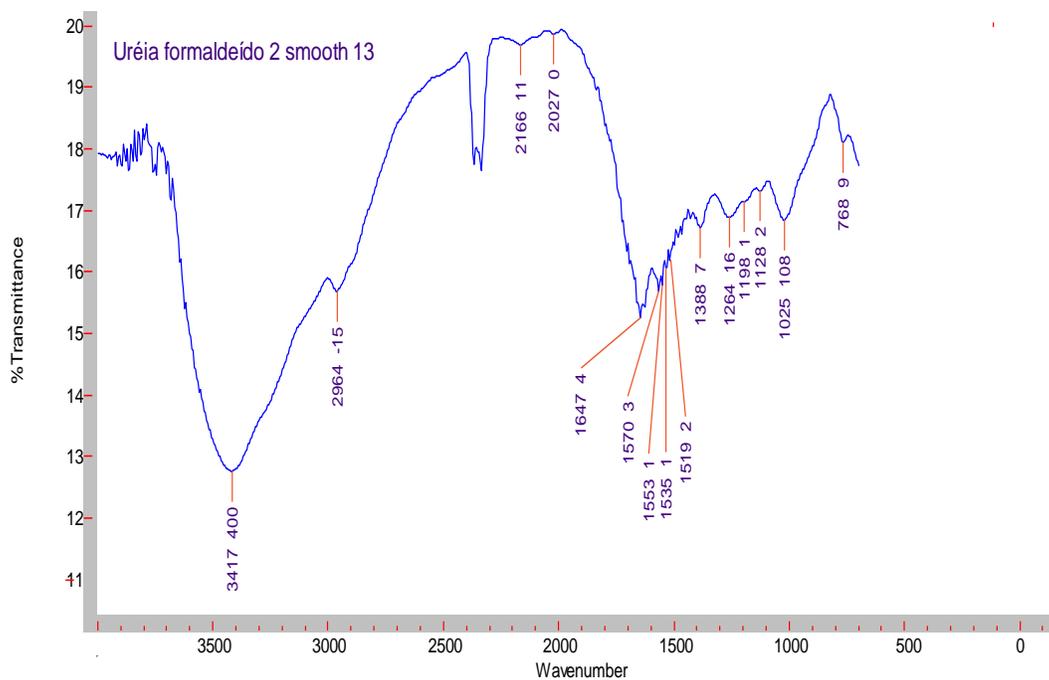
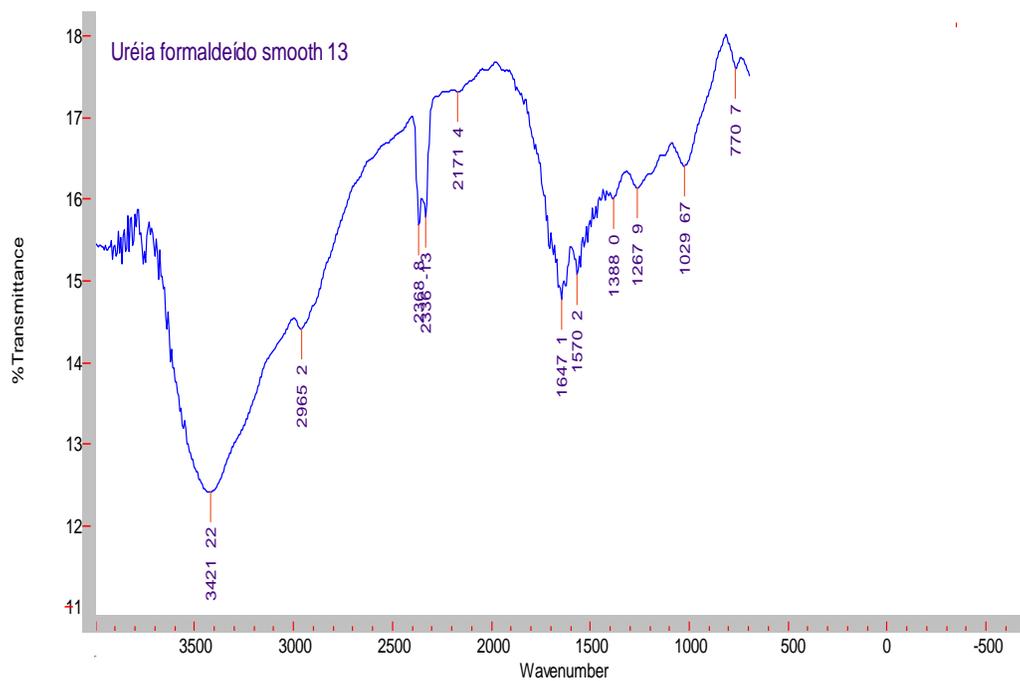
ZUCKER, W.V. 1983, Tannins: does structure determine function? An ecological perspective, **The American Naturalist**, Lancaster, v. 121 n. 3, p. 335-365, 1983.

:

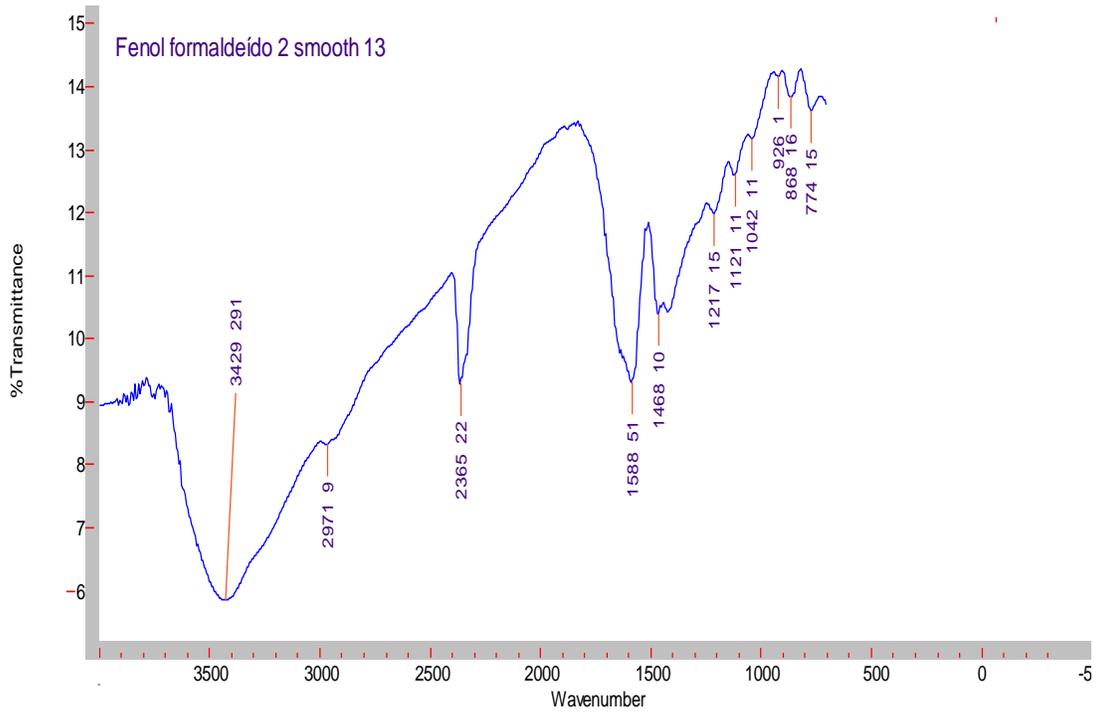
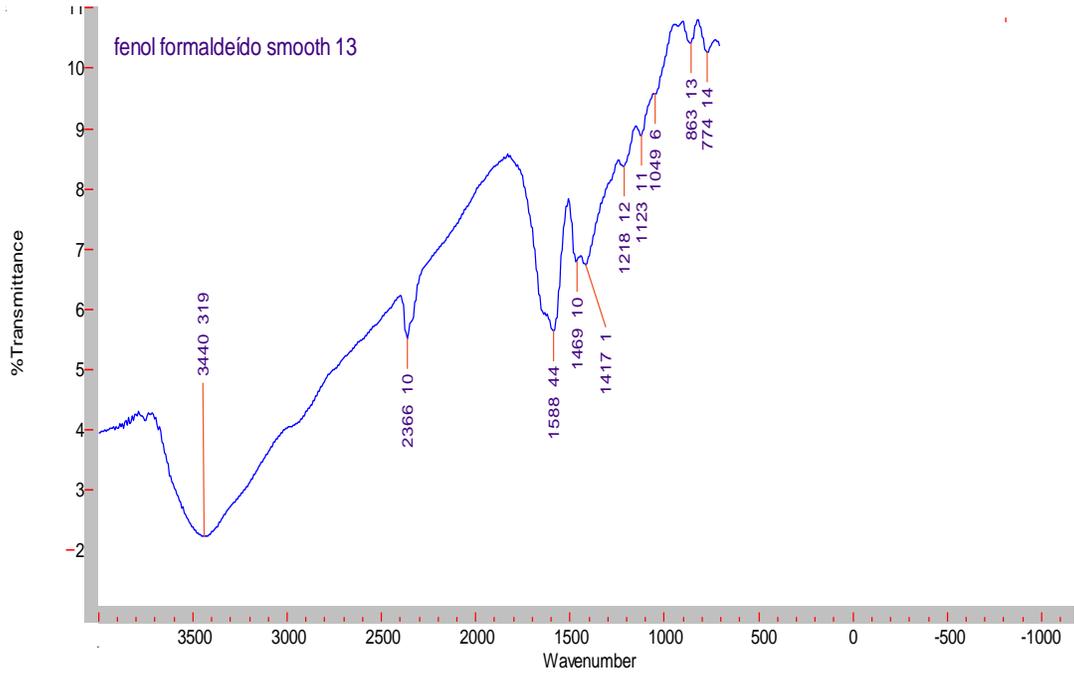
# **Anexo I**

(Espectros de infravermelho)

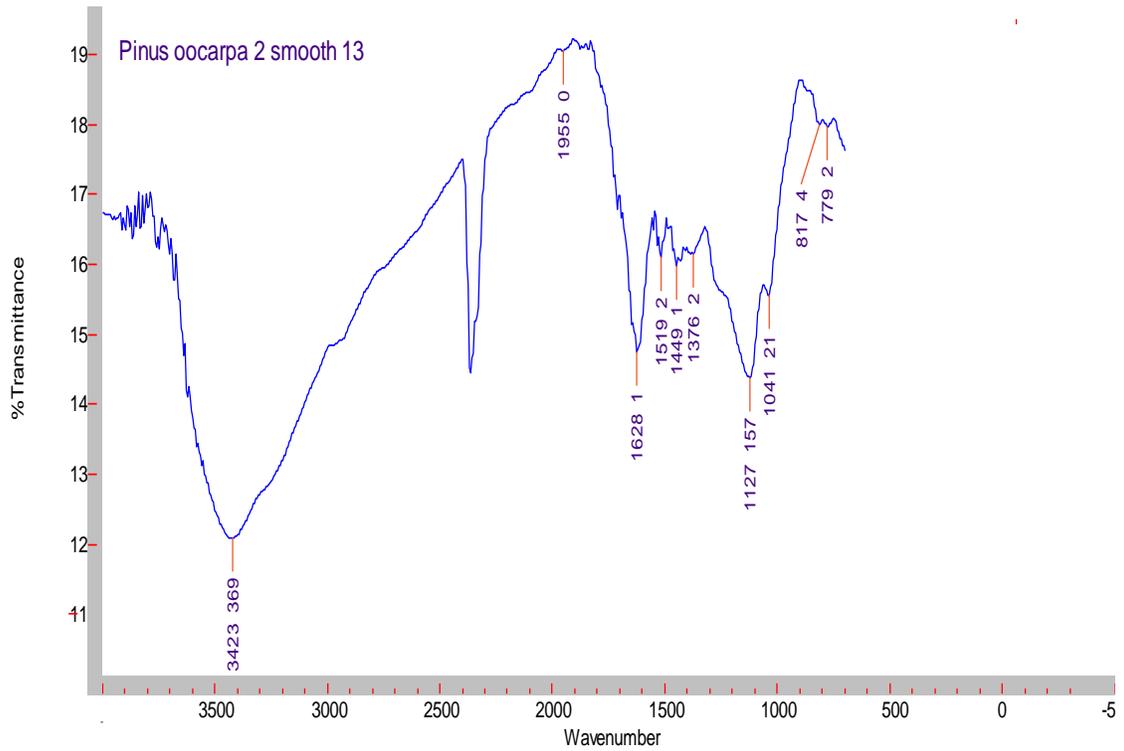
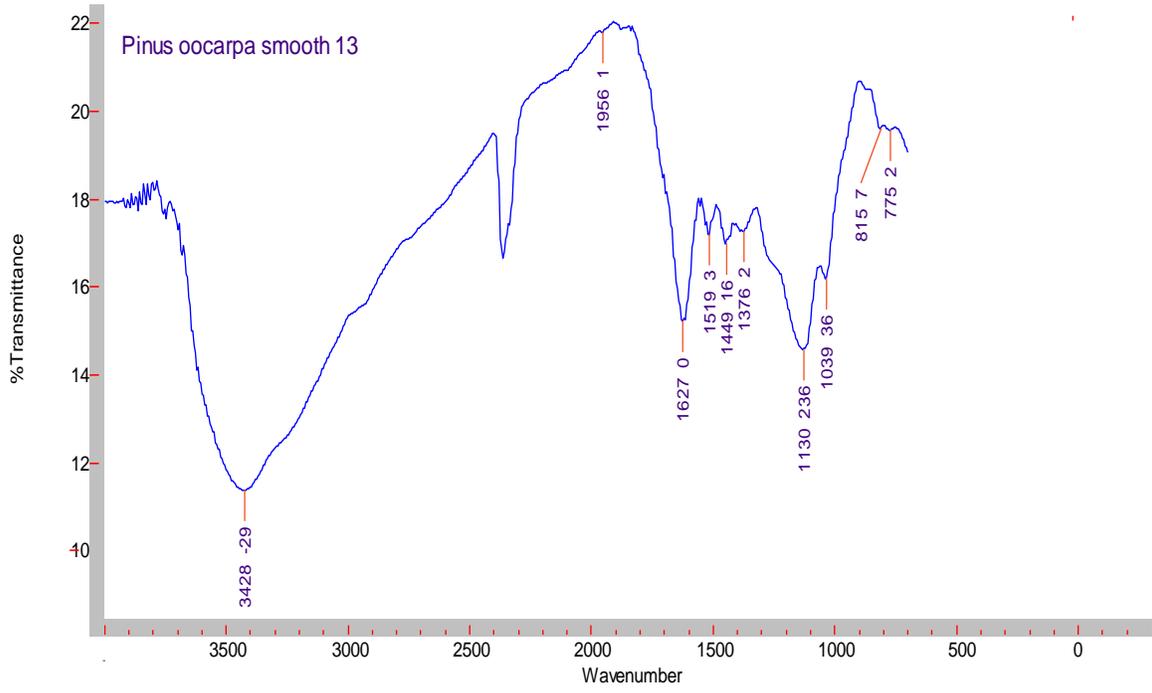
# Uréia formaldeído (UF) pura



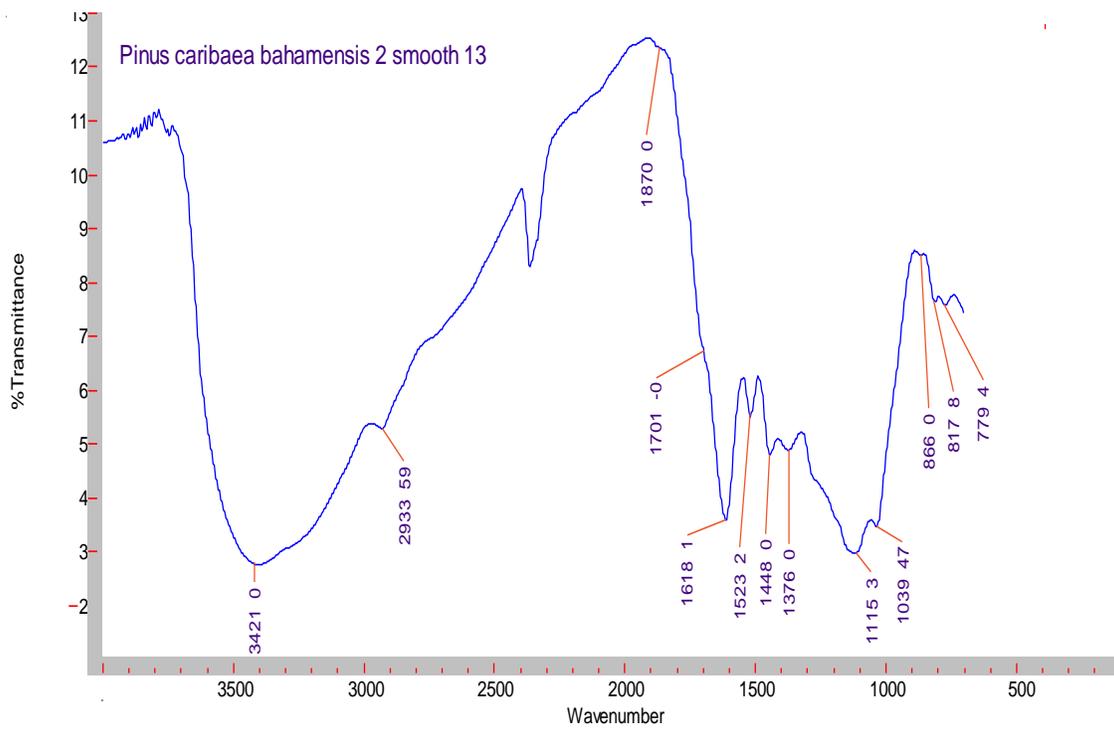
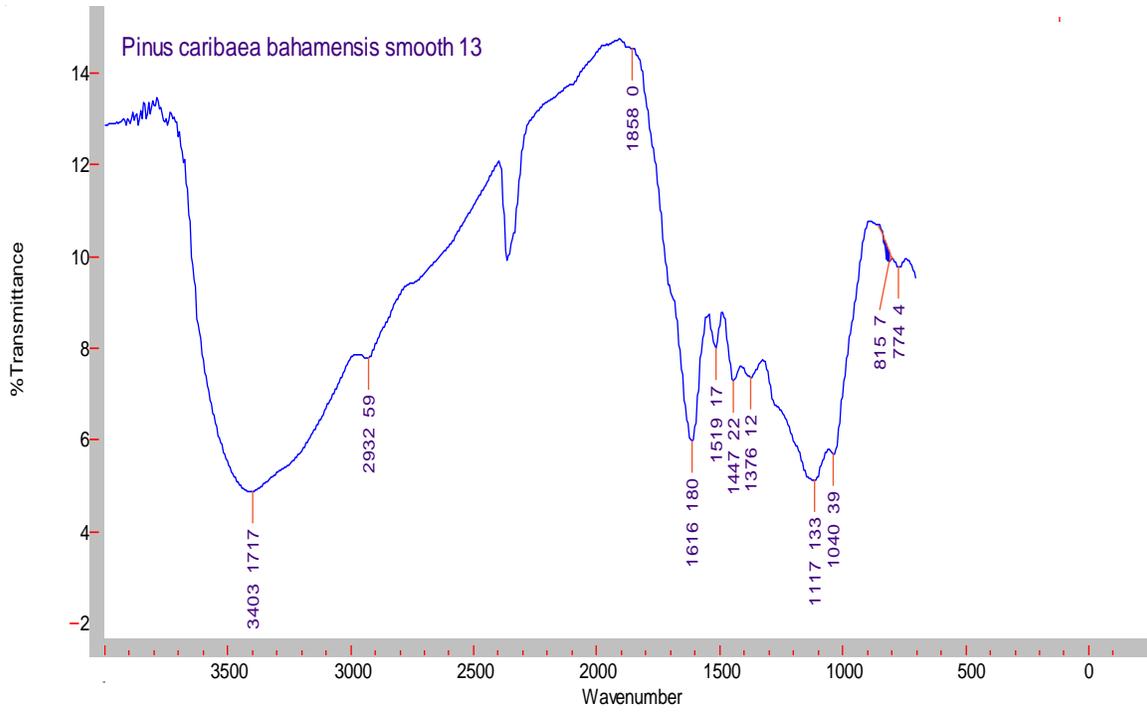
# Fenol formaldeído (FF) pura



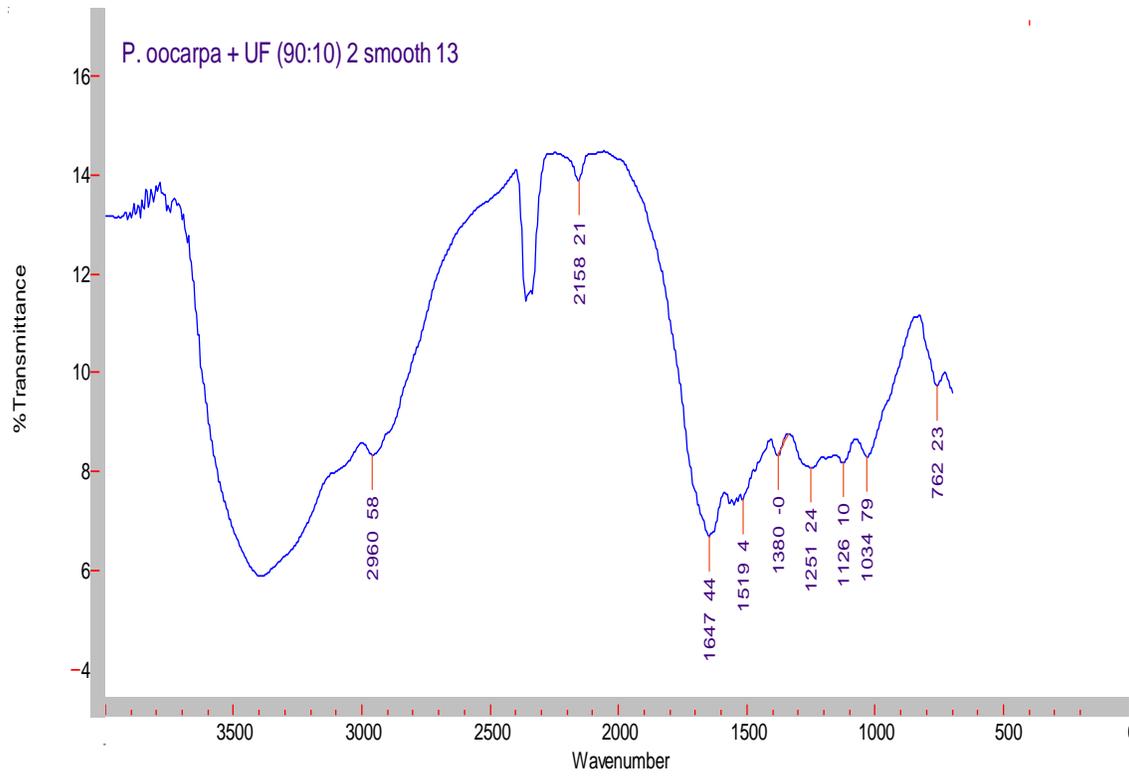
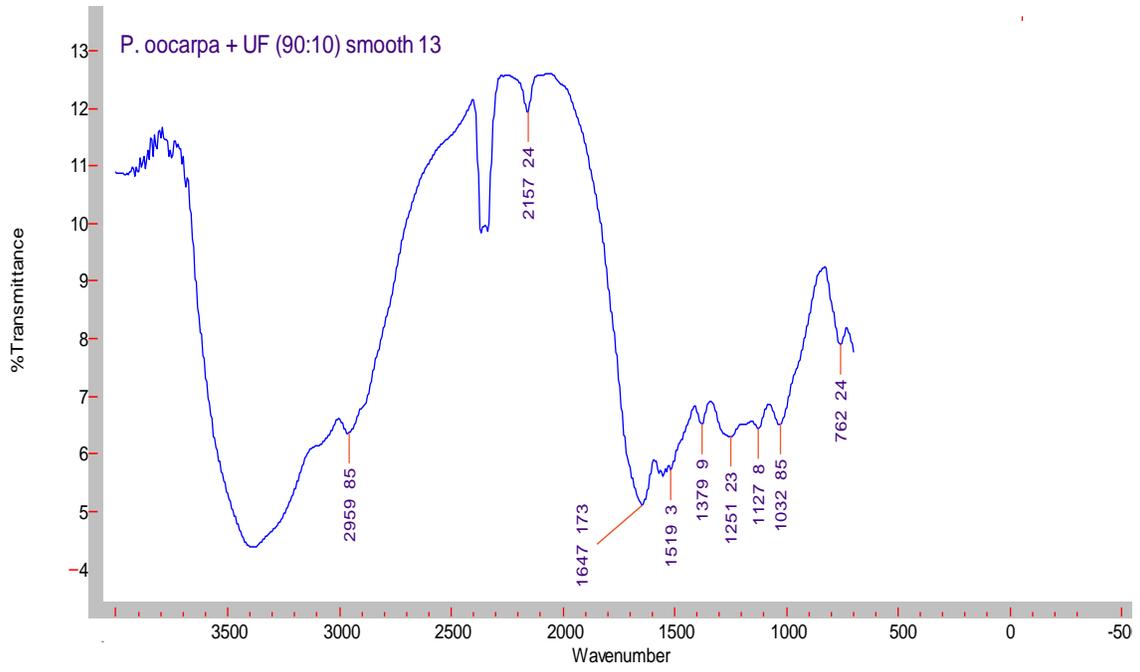
*Pinus oocarpa* (tanino puro)



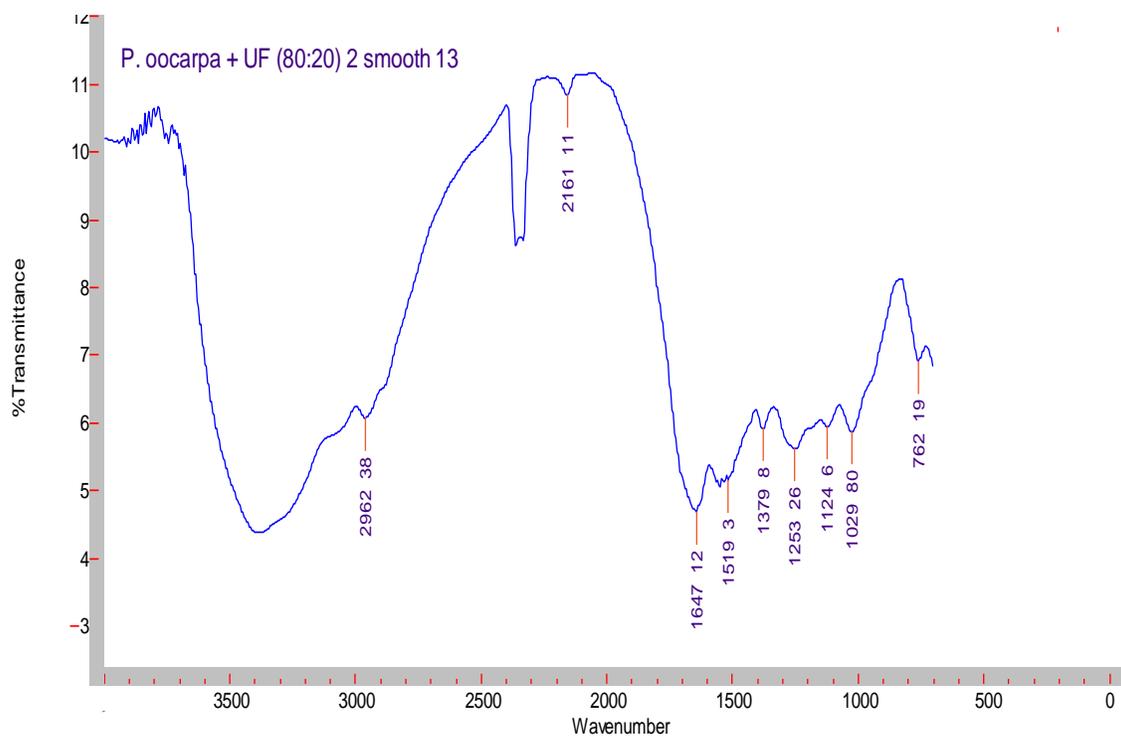
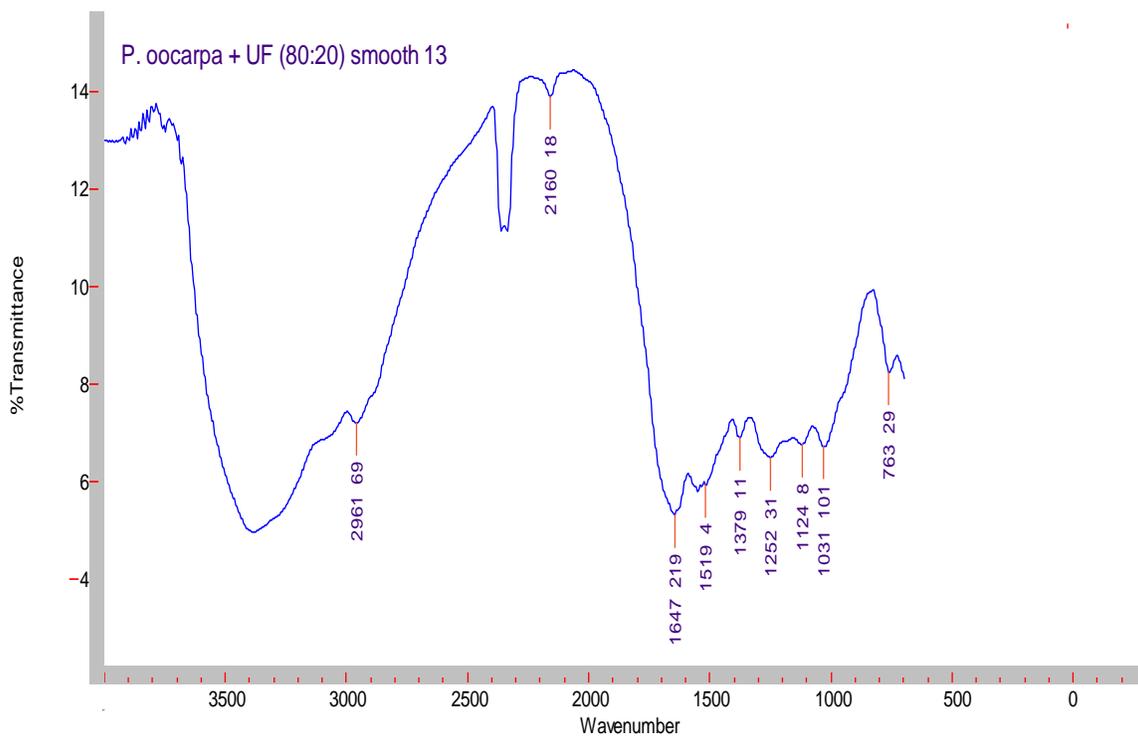
*Pinus caribaea bahamensis* (tanino puro)



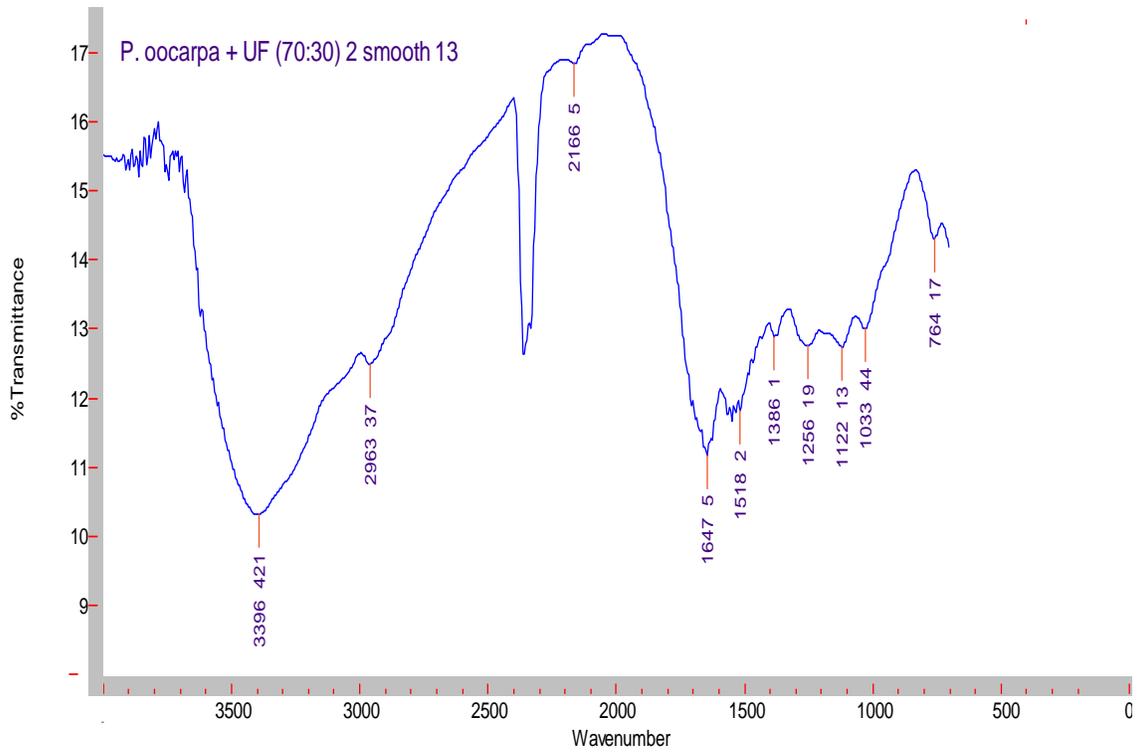
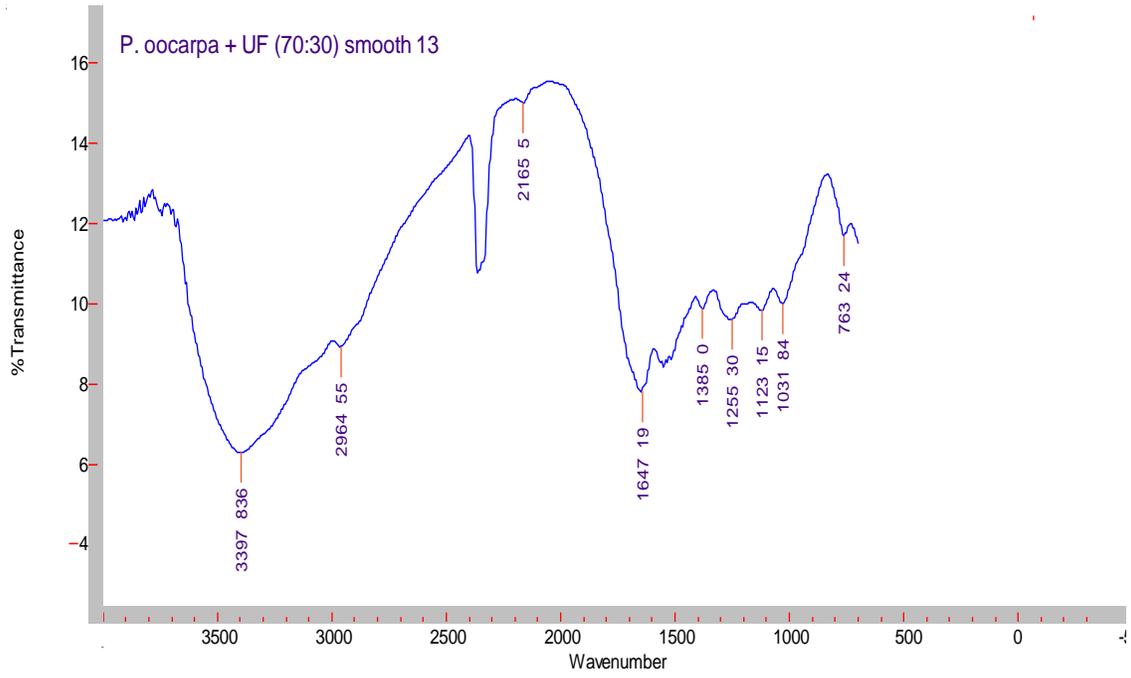
*Pinus oocarpa* + UF (90:10)



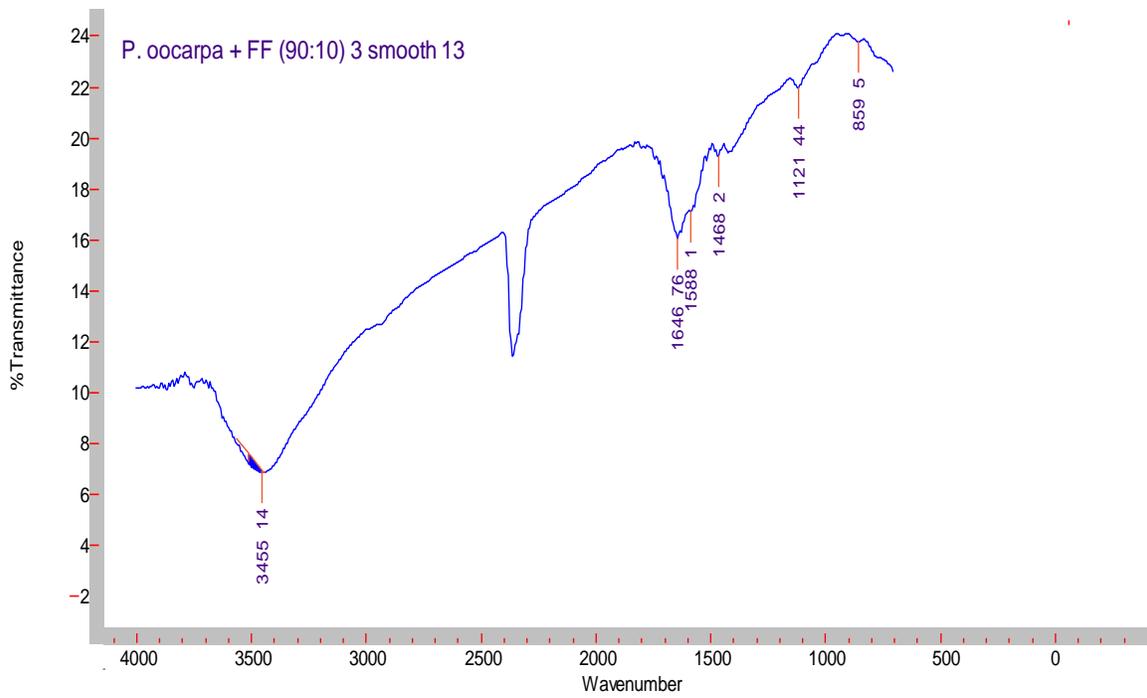
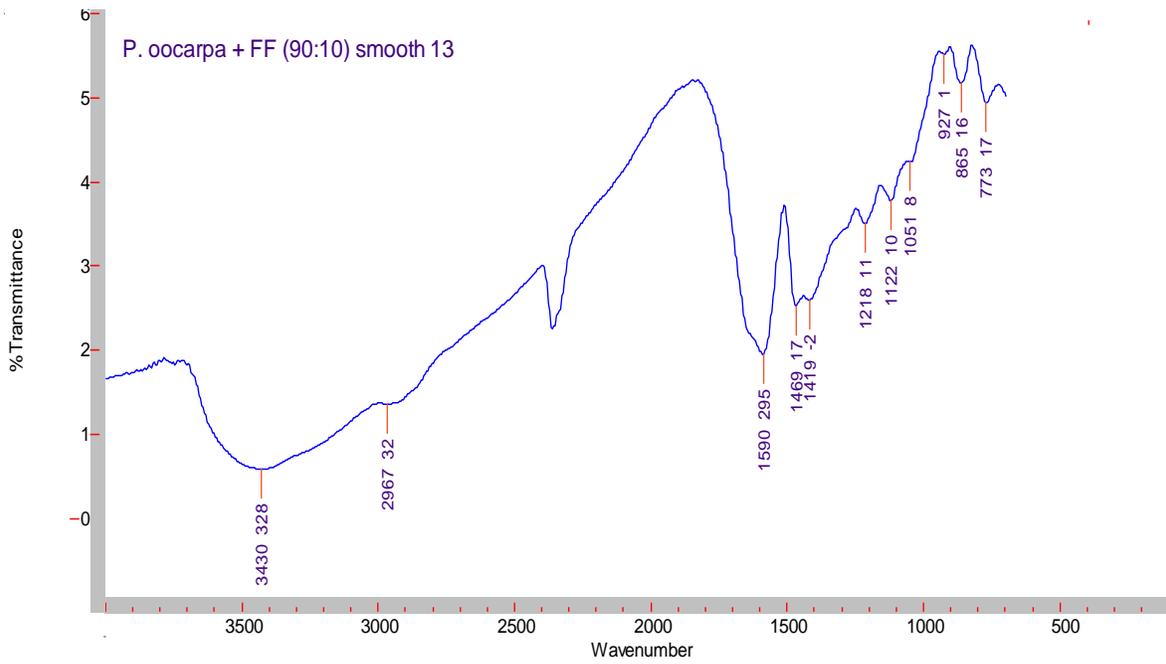
*Pinus oocarpa* + UF (80:20)



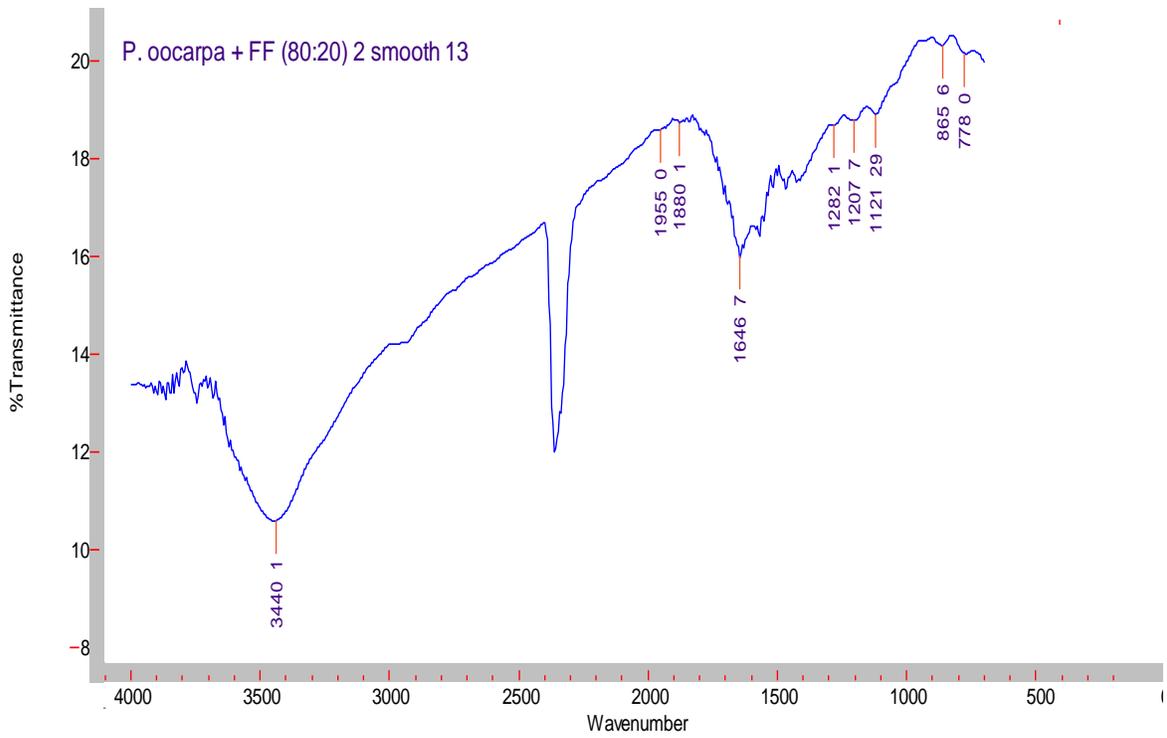
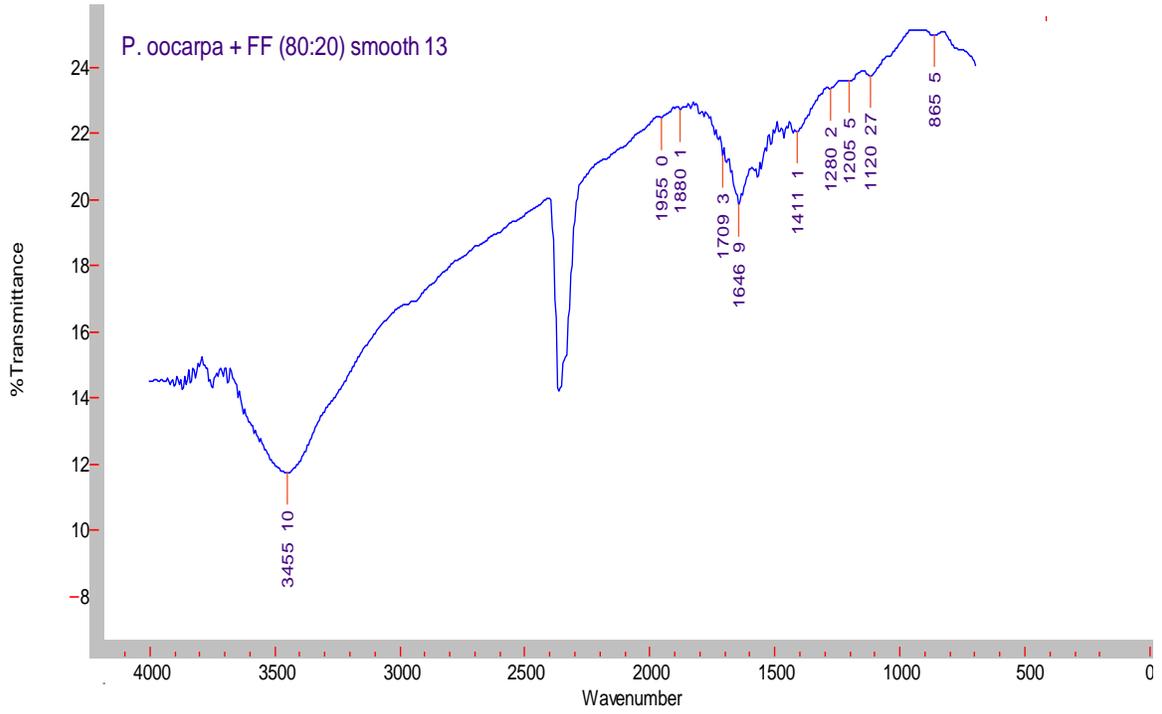
*Pinus oocarpa* + UF (70:30)



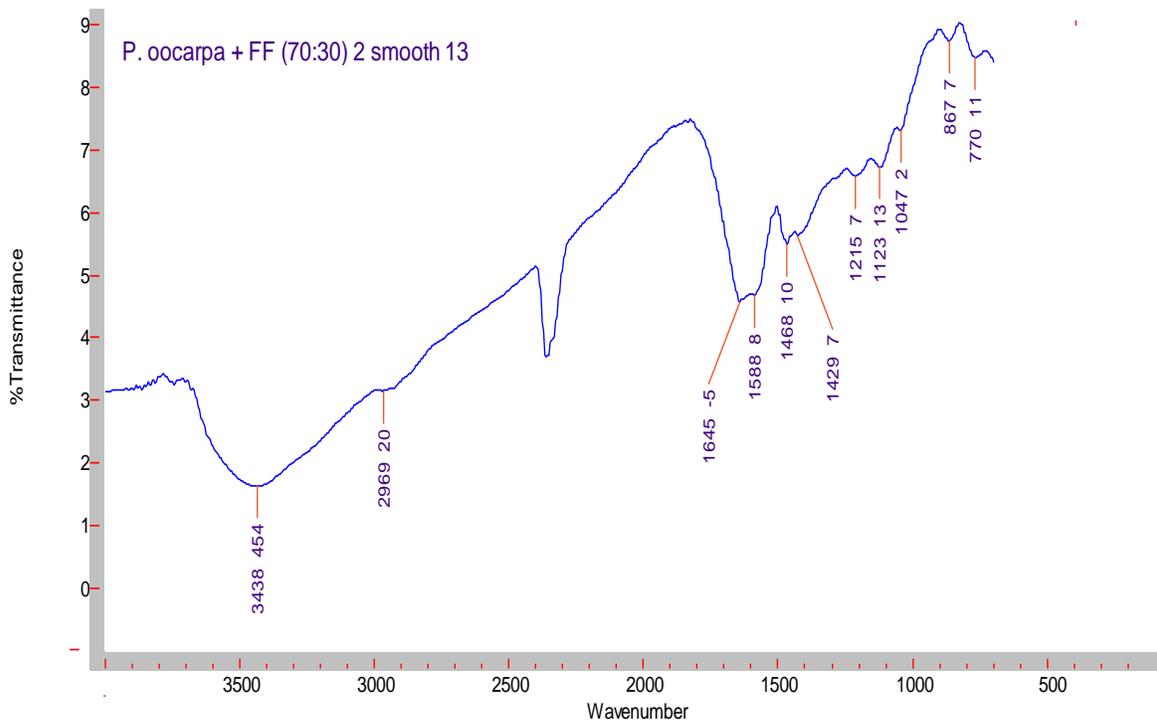
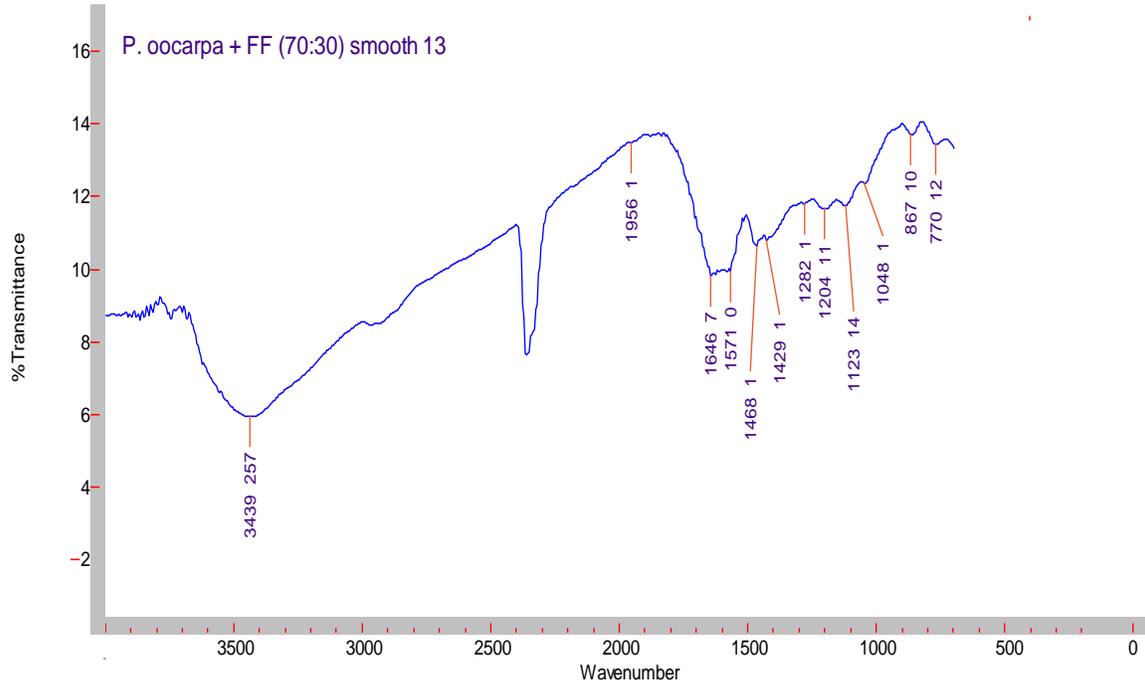
*P. oocarpa* + FF (90:10)



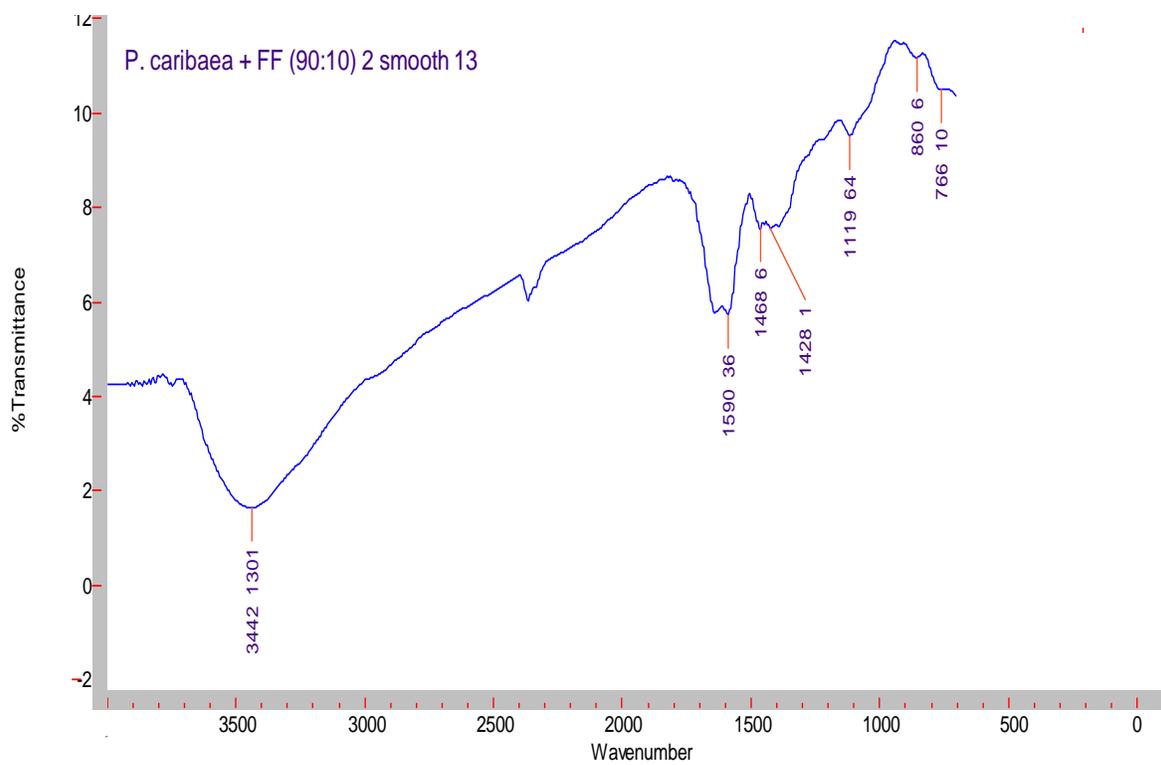
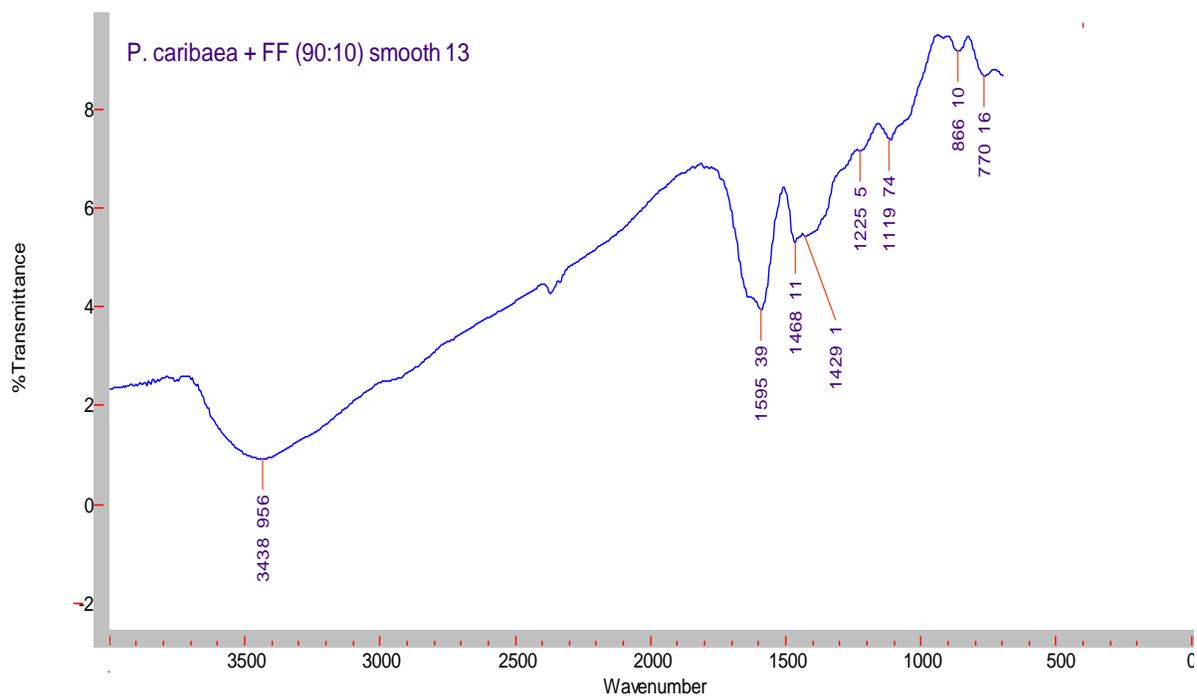
*P. oocarpa* + FF (80:20)



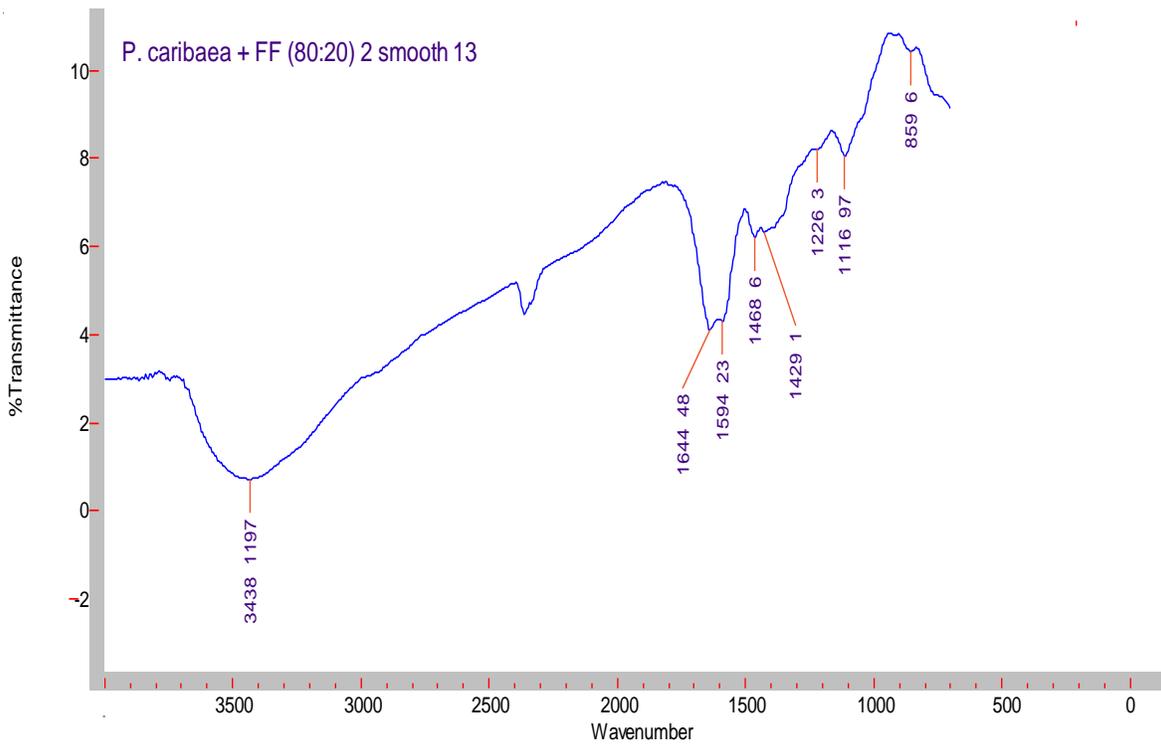
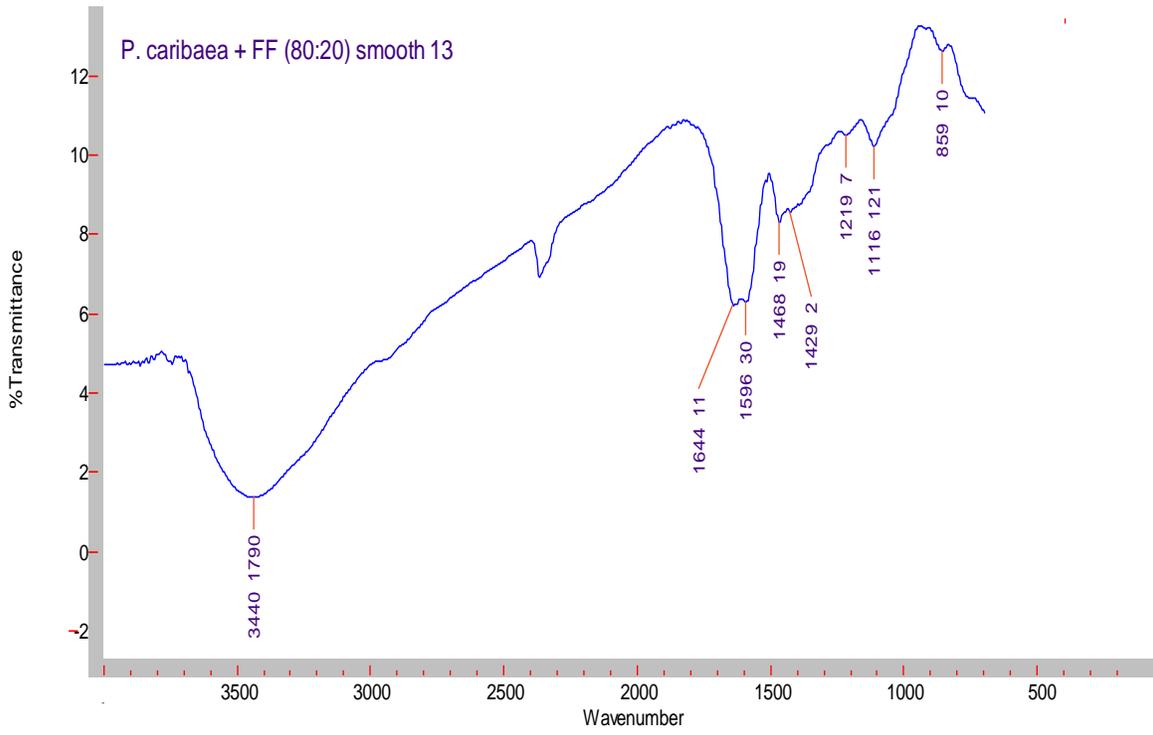
*P. oocarpa* + FF (70:30)



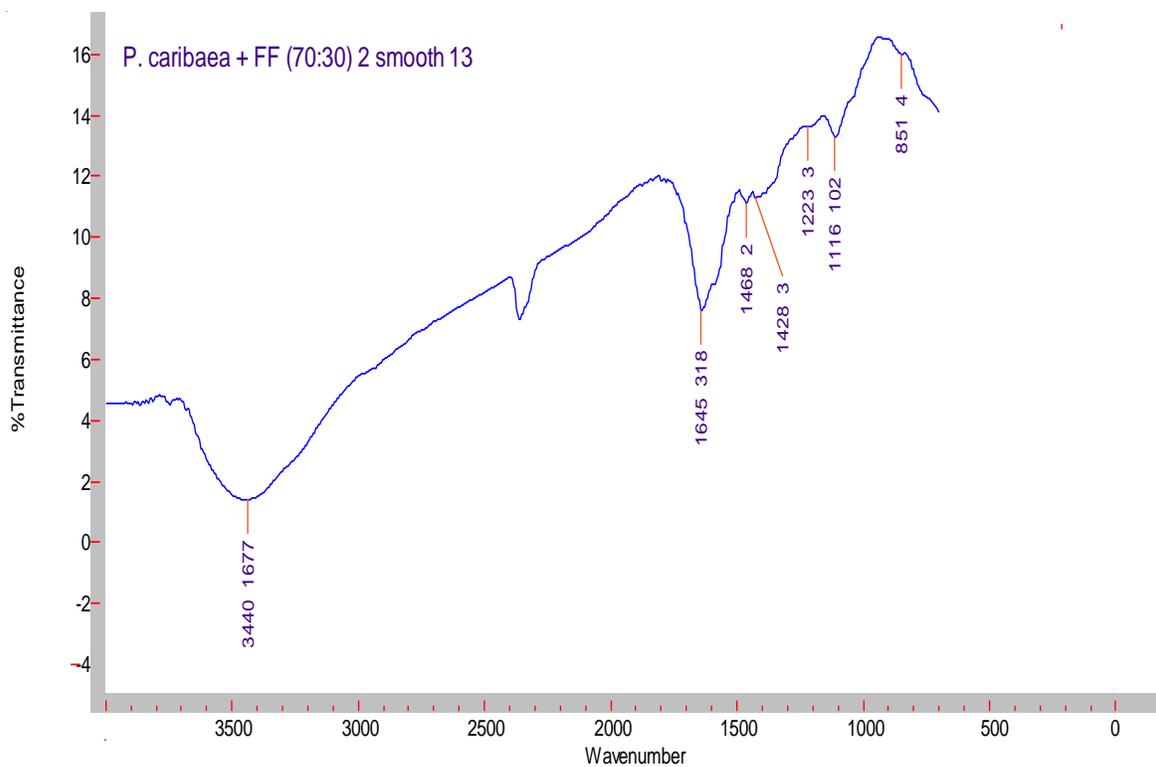
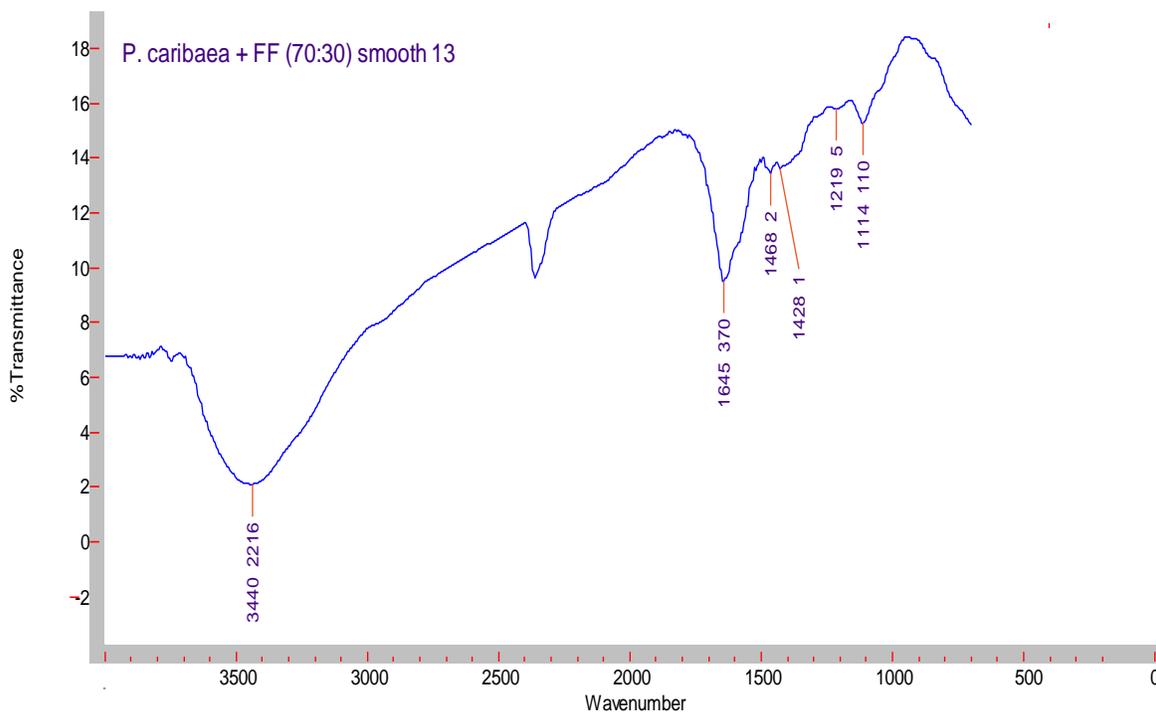
*P. caribaea* + FF (90:10)



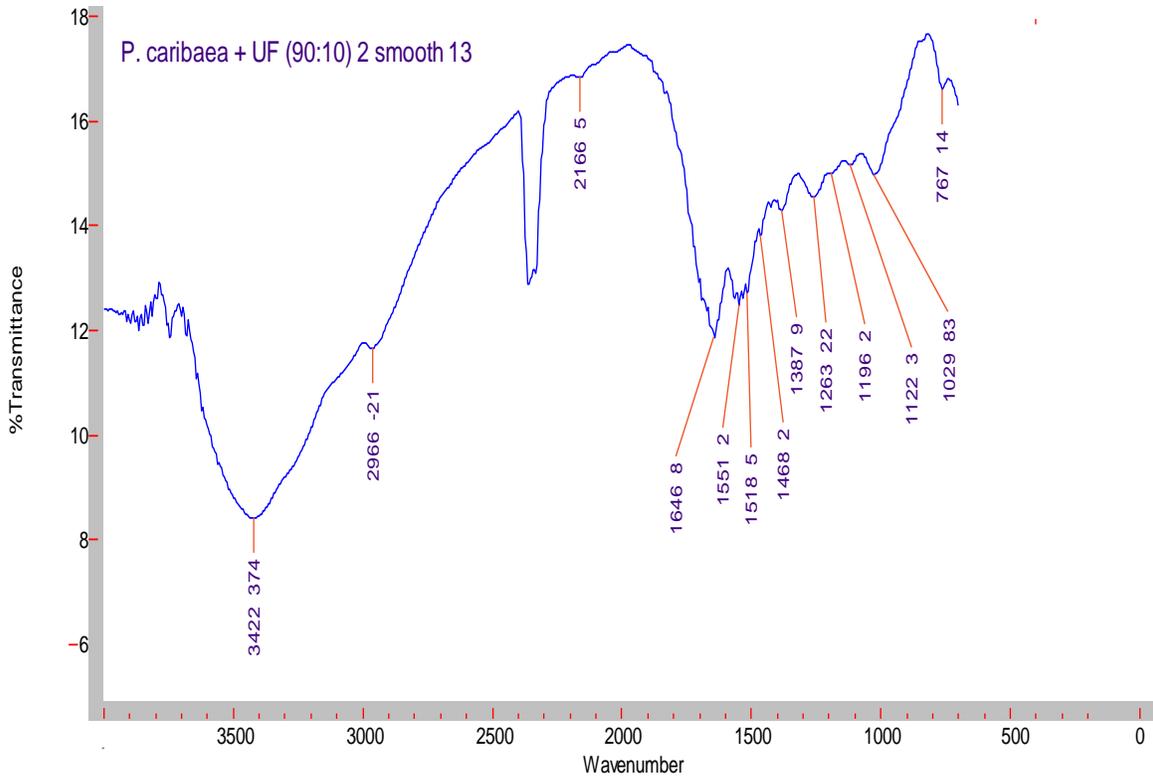
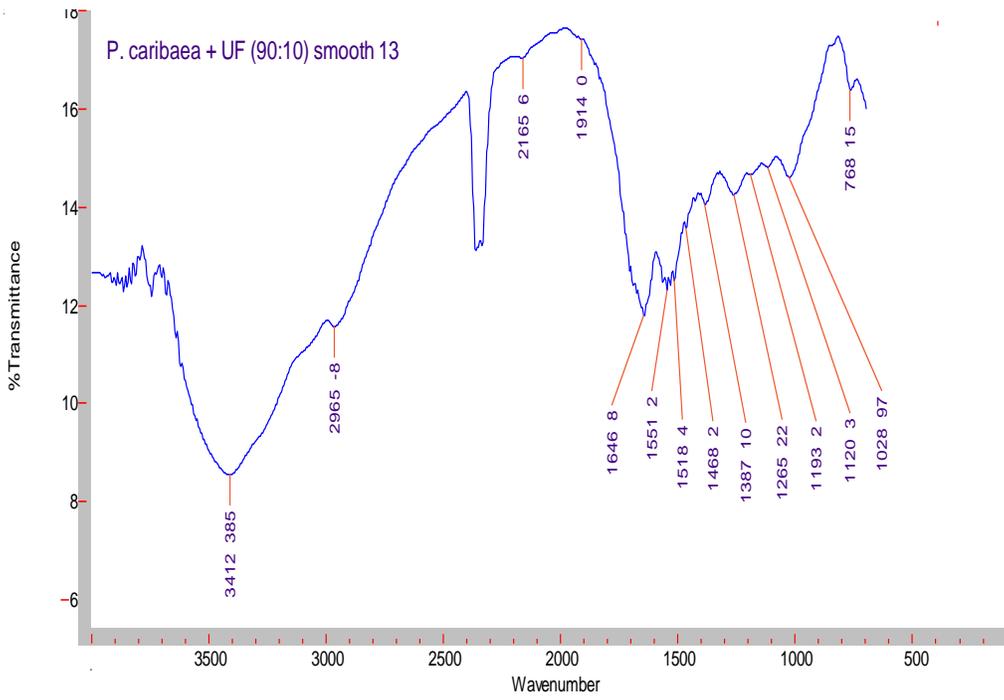
*P. caribaea* + FF (80:20)



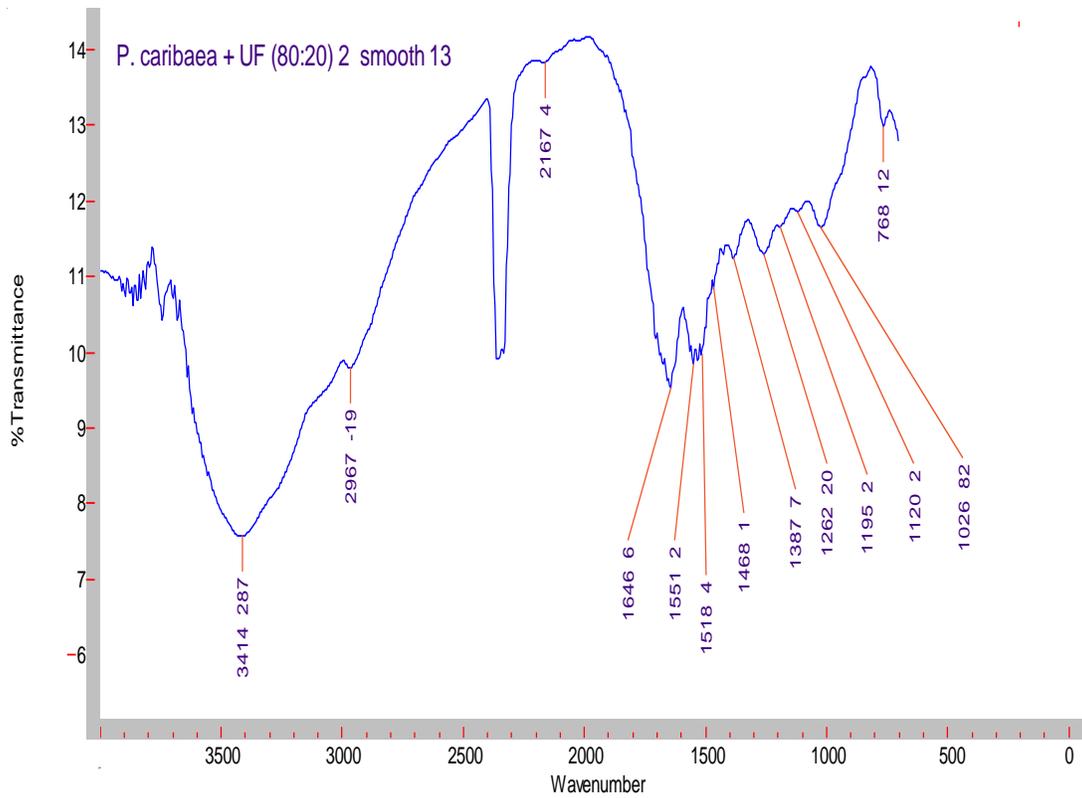
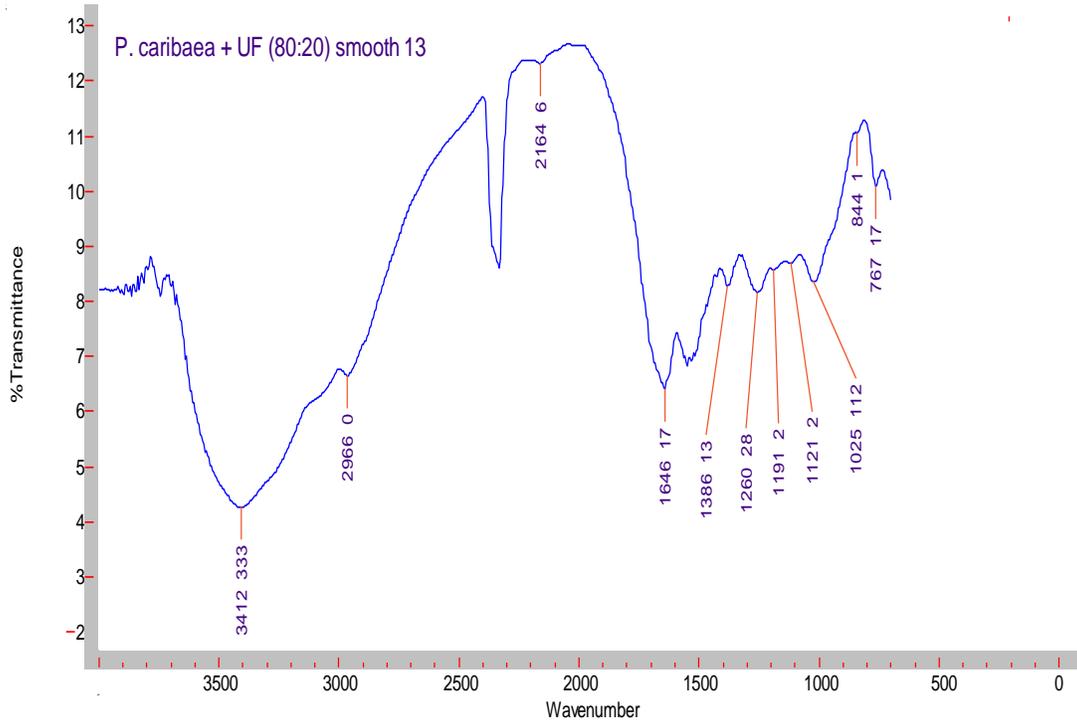
*P. caribaea* + FF (70:30)



*P. caribaea* + UF (90:10)



*P. caribaea* + UF (80:20)



*P. caribaea* + UF (70:30)

