



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
DEPARTAMENTO DE PRODUTOS FLORESTAIS

MARIA VANESSA EGGER SCHUELER

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE COLAGEM DE
LIGNOSULFONATOS E DE SUAS MISTURAS COM RESINAS SINTÉTICAS
E TANINO DE *Pinus caribaea* var. *bahamensis***

Professor Dr. ROBERTO CARLOR COSTA LELIS

Orientador

SEROPÉDICA – RJ

JUNHO - 2014



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
DEPARTAMENTO DE PRODUTOS FLORESTAIS

MARIA VANESSA EGGER SCHUELER

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE COLAGEM DE
LIGNOSULFONATOS E DE SUAS MISTURAS COM RESINAS SINTÉTICAS
E TANINO DE *Pinus caribaea* var. *bahamensis***

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Florestal, como requisito parcial para a obtenção do Título de Engenheira Florestal, Instituto de Florestas da Universidade Federal Rural do rio de Janeiro.

Professor Dr. ROBERTO CARLOR COSTA LELIS

Orientador

SEROPÉDICA – RJ

JUNHO - 2014

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE COLAGEM DE
LIGNOSULFONATOS E DE SUAS MISTURAS COM RESINAS SINTÉTICAS
E TANINO DE *Pinus caribaea* var. *bahamensis***

COMISSÃO EXAMINADORA

APROVADA EM: 25/06/2014

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

Prof^a. Msc. Natália Dias de Souza - UFRRJ/IF/DPF
Membro

Dr. Michel Cardoso Vieira - UFRRJ
Membro

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois com sua presença e sua benção me permitiu realizar este trabalho.

Agradeço aos meus pais Laerte da Silva Schueler e Maria Iazete Egger Schueler pelo apoio, dedicação e carinho comigo, me permitindo trilhar meu caminho.

Ao meu namorado Vitor Couto Carvalho dos Santos por toda sua ajuda, paciência, compreensão e apoio.

A minha amiga Vanessa Klein Knupp Dames, por ser minha amiga inseparável e fiel há mais de 13 anos, sempre me apoiou em todas as minhas escolhas.

Agradeço também aos meus amigos da turma 2009 I, por terem me ajudado e ficado ao meu lado nas atividades acadêmicas e pessoais durante toda a graduação.

Em especial aos meus amigos Carla Moretti Mattos, Danielle Freitas, Murillo de Carvalho Cassiano, Camila Caetano da Cruz e Allana de Oliveira Lima, pelos incríveis momentos que passamos juntos durante a graduação, me permitindo crescer profissionalmente e como pessoa, estavam comigo em todos os momentos desta jornada.

As amigas do alojamento F1 17, que me acolheram como uma família, e nunca me deixaram na mão.

Ao meu orientador Roberto Carlos Costa Lelis, pela confiança e por estar sempre disposto a me atender e me ajudar, mesmo muito ocupado sempre teve tempo para me orientar.

A grande ajuda, interminável e incansável paciência comigo do técnico José Carlos, que sempre estava disposto a me ajudar e auxiliar nas atividades laboratoriais.

Ao Michel Cardoso Vieira, por ter aceitado participar da banca examinadora desta monografia, pela amizade e por ter me ajudado e auxiliado inúmeras vezes nas atividades laboratoriais, meu muito obrigado.

A professora Natália Dias de Souza, por também ter aceitado participar da banca examinadora desta monografia, pela amizade e conversas divertidas fora da sala de aula, e por todos os ensinamentos e conselhos durante a graduação.

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

RESUMO

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a viabilidade técnica de utilização de lignosulfonatos e de suas misturas com adesivos sintéticos e taninos de *Pinus caribaea var. bahamensis* como adesivos para a colagem de madeira. As resinas uréicas e fenólicas são as mais empregadas no setor madeireiro. Porém, desde a crise do petróleo, é crescente o interesse no emprego de taninos como adesivos em chapas de madeira aglomerada e compensados. Nos últimos anos, vários trabalhos foram realizados com novos materiais para substituição dessas resinas sintéticas, destacando-se dentre eles, os trabalhos com taninos vegetais. Outro material alternativo que vem sendo pesquisado são os lignosulfonatos, subprodutos ricos em lignina gerados a partir da polpação da madeira. Dessa forma, os lignosulfonatos são derivados da lignina e são reconhecidos pelas suas propriedades aniônicas, tensoativas, aglomerantes, umectantes, plastificantes, dentre outras. Os lignosulfonatos foram obtidos na LignoTech do Brasil, localizada em Cambará do Sul - RS. As cascas de pinus foram extraídas com água sob adição de sulfito de sódio (Na_2SO_3) na concentração de 5 % (base peso seco de cascas) em autoclave, por um período de 2 horas, numa relação licor: casca igual a 15:1. Para cada tratamento, foram determinados os valores de pH, viscosidade, teor de sólidos e do tempo de formação de gel para avaliação das propriedades de colagem. O emprego de lignosulfonato puro para colagem não é possível. Entretanto, é possível o seu emprego em misturas com a resina Uréia-Formaldeído (UF) em diferentes proporções (90:10; 80:20; 70:30; 60:40 e 50:50). Para a resina Fenol-Formaldeído (FF), somente é possível a substituição por lignosulfonato em até 20%. As misturas de lignosulfonatos com taninos de *Pinus caribaea var. bahamensis* mostraram-se viáveis em todas as proporções testadas. Contudo, devem ser feitos novos estudos envolvendo a aplicação dessas misturas na produção de materiais de madeira, como aglomerados e compensados.

Palavras-chave: Lignosulfonatos, tanino.

ABSTRACT

The objective of this research was to evaluate the technical feasibility of using lignosulphonates and mixtures with synthetic adhesives and tannin of *Pinus caribaea* var. *bahamensis* as adhesives for bonding wood. The urea and phenolic resins are the most employed in the timber industry. However, since the oil crisis, there is growing interest in the use of tannins as adhesives in particleboard and plywood. In recent years, several studies have been conducted with these new materials to replace synthetic resins, notably among them, work with vegetable tannins. Another alternative material that is being researched are the lignosulphonates, rich in lignin by-products generated from the pulping of wood. Thus, lignosulphonates are derived from lignin and are recognized by their anionic properties, surfactants, binders, humectants, plasticizers, among others. The lignosulphonates were obtained in LignoTech do Brasil, located in Camará do Sul- RS. The pine bark was extracted with water under addition of sodium sulfite (Na_2SO_3) at a concentration of 5% (dry weight) in an autoclave for a period of 2 hours at a liquor ratio: 15:1 equal to peel. For each treatment were determined in pH, viscosity, solids content and gelation time to assess the properties of bonding. The use of pure lignosulphonate for bonding is not possible. However, it is possible its use in blends with Urea-Formaldehyd (UF) resin in different proportions (90:10, 80:20, 70:30, 60:40 and 50:50). For Phenol-Formaldehyd (PF) resin is only possible by replacing up to 20% lignosulphonates. Mixtures of lignosulphonates with *Pinus caribaea* var. *bahamensis* tannins shown to be feasible in all ratios tested. However, further studies involving the use of these mixtures in the production of wood materials, such as particleboard and plywood must be made.

keywords: lignosulphonates, tannin.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – OBJETIVOS	2
3 - REVISÃO DE LITERATURA	2
3.1 Lignosulfonatos	2
3.2 Estrutura química da lignina e dos lignosulfonatos	3
3.3 Extrativos polifenólicos	5
3.4 Polifenóis naturais (taninos) como fonte de adesivo	7
4 - MATERIAL E MÉTODOS	8
4.1 Obtenção do material	8
4.2 Extração das cascas de pinus	8
4.3 Caracterização química dos taninos	9
4.3.1 Determinação dos polifenóis através da reação de Stiasny (WISSING, 1955)	9
4.3.2 Teor de polifenóis reativos através do método Ultra Violeta - UV	9
4.4 Determinação das propriedades dos taninos	10
4.4.1 Teor de sólidos	10
4.4.2 pH	10
4.4.3 Tempo de formação do gel	10
4.4.4 Viscosidade	11
4.5 Análise das propriedades de colagem do lignosulfonato	11
4.6 Propriedades de colagem das misturas de lignosulfonatos e de taninos	11
4.7 Análise das propriedades das resinas sintéticas e de suas modificações com lignosulfonatos	12
4.8 Análise estatística	12
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO	12
5.1 Propriedades químicas do tanino de <i>Pinus caribaea var. bahamensis</i>	12
5.2 Propriedades de colagem dos taninos	13
5.2.1 Teor de sólidos	14
5.2.2 pH	14
5.2.3 Tempo de formação do gel	14
5.2.4 Viscosidade	15

5.3 Propriedades de colagem do lignosulfonato	16
5.4 Análise das propriedades da resina sintética Fenol-Formaldeído (FF) e de suas modificações com lignosulfonatos	17
5.4.1 Viscosidade	17
5.4.2 Tempo de formação do gel	18
5.4.3 Teor de sólidos	19
5.5 Análise das propriedades da resina sintética Uréia-Formaldeído (UF) e de suas modificações com lignosulfonatos	19
5.5.1 Viscosidade	19
5.5.2 Tempo de formação do gel	20
5.5.3 Teor de sólidos	20
5.6 Prpriedades das misturas de lignosulfonatos e de taninos de pinus	21
5.6.1 Viscosidade	21
5.6.2 Tempo de formação do gel	22
5.6.3 pH	22
5.6.4 Teor de sólidos	23
6 - CONCLUSÕES	24
7 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	24
8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	24

LISTA DE TABELAS

	Pag.
Tabela 1. Resultado do teor de sólidos de soluções de tanino de pinus a 45%.	14
Tabela 2. Valores médios de teor de sólidos para soluções de lignosulfonato nas diferentes concentrações.....	16
Tabela 3. Valores médios de pH de soluções de lignosulfonato nas diferentes concentrações.....	16

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1. Principais tipos de ligações entre unidades fenilpropanóides presentes na molécula de lignina (Fonte: BELGACEM e GANDINI, 2008).....	4
Figura 2. Principais unidades aromáticas presentes na lignina. (Fonte: LANGE, 1954)	4
Figura 3. Estrutura química do lignosulfonato (Fonte: FREDHEIM, 2003).....	5
Figura 4. Estrutura do flavonóide de tanino(Fonte: PIZZI, 1994)	6
Figura 5. Valor médio do número de Stiasny de extratos tânicos da casca de <i>Pinus caribaea var. bahamensis</i>	13
Figura 6. Valores médios de reatividade em % de extratos tânicos da casca de <i>Pinus caribaea var. bahamensis</i>	13
Figura 7. Valores médios do tempo de formação de gel das soluções de tanino de <i>Pinus caribaea var. bahamensis</i> a 45%, sob adição de diferentes concentrações (50%, 60% e 70%) de formaldeído a 37%.....	15
Figura 8. Valores médios da viscosidade (cP) da solução de tanino de <i>Pinus caribaea Var. bahamensis</i> na concentração de 45%	15
Figura 9. Valores médios de Viscosidade (cP) de soluções de lignosulfonato em diferentes concentrações.....	17
Figura 10. Valores médios da viscosidade (cP) da resina sintética Fenol-Formaldeído (FF), dos lignosulfonatos e da resina FF modificada com lignosulfonatos em diferentes percentuais. * Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de tukey a 95% de probabilidade.	18
Figura 11. Valores médios do tempo de formação de gel da resina sintética FF e de suas modificações com lignosulfonatos sob adição de 50% de formaldeído a 37%.* Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de tukey a 95% de probabilidade.....	18
Figura12. Valores médios de teor de sólidos (TS) em porcentagem da resina FF, dos lignosulfonatos e da resina FF modificada com lignosulfonatos em diferentes concentrações. * Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de tukey a 95% de probabilidade.....	19
Figura13. Valores médios da viscosidade (cP) da resina sintética Uréia-Formaldeído (UF), dos lignosulfonatos e da resina UF modificada com lignosulfonatos em diferentes percentuais. * Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de tukey a 95% de probabilidade.....	20

- Figura14. Valores médios do tempo de formação de gel da resina sintética UF e de suas modificações com lignosulfonatos sob adição de 50% de formaldeído a 37%.* Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de tukey a 95% de probabilidade.....20
- Figura15. Valores médios de teor de sólidos (TS) em porcentagem da resina UF, dos lignosulfonatos e da resina UF modificada com lignosulfonatos em diferentes concentrações. * Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de tukey a 95% de probabilidade.....21
- Figura16. Valores médios da viscosidade (cP) de solução de tanino de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, de lignosulfonatos e das misturas de lignosulfonato à 50% com tanino de pinus em diferentes proporções. *Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de tukey a 95% de probabilidade21
- Figura17. Valores médios do tempo de formação de gel de solução de tanino de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, de lignosulfonatos e das misturas de lignosulfonato à 50% com tanino de pinus em diferentes proporções. *Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de tukey a 95% de probabilidade22
- Figura18. Valores médios do pH de solução de tanino de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, de lignosulfonatos e das misturas de lignosulfonato à 50% com tanino de pinus em diferentes proporções. *Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de tukey a 95% de probabilidade.....23
- Figura19. Valores médios de teor de sólidos de solução de tanino de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, de lignosulfonatos e das misturas de lignosulfonato à 50% com tanino de pinus em diferentes proporções. *Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de tukey a 95% de probabilidade23

1 – INTRODUÇÃO

As resinas Fenol-Formaldeído e Uréia-Formaldeído são atualmente as mais empregadas no setor madeireiro. Com essas resinas podem ser produzidos painéis como aglomerados, compensados e MDF com excelentes propriedades, sendo empregados na indústria de construção civil, móveis, construção naval, construções para agricultura, construções industriais e em embalagens, entre outras.

Nos últimos anos, vários trabalhos foram feitos com novos materiais para substituição das resinas sintéticas na fabricação de chapas de madeira aglomerada e compensados, destacando-se dentre eles, os trabalhos com tanino, polifenol obtido de várias fontes renováveis, como por exemplo da casca de acácia negra (*Acacia mearnsii*), *Pinus radiata* e da madeira do cerne de quebracho (*Schinopsis sp.*).

Os adesivos à base de taninos são denominados taninos-formaldeídos, ou TF, e são obtidos pela reação de flavonóides poliméricos naturais (taninos condensados) com formaldeído (PIZZI, 1994). Desde a crise do petróleo, é crescente o interesse no emprego de polifenóis naturais (taninos) como adesivos em chapas de madeira aglomerada e compensados.

O tanino é uma substância amplamente distribuída entre as plantas, na casca de algumas espécies a concentração pode atingir até 40 %, permitindo assim a sua exploração comercial (ROFFAEL e DIX, 1994).

No Brasil, trabalhos envolvendo a utilização do tanino como adesivo iniciaram-se na década de setenta (COPPENS et al., 1980; SANTANA et al., 1981). Hoje, o país já tem uma produção significativa de tanino, podendo este ser empregado a nível industrial, demandando, porém mais pesquisas para que se possa aproveitar ao máximo esse recurso na indústria de chapas de partículas.

Outro material alternativo que vem sendo pesquisado são os lignosulfonatos, subprodutos ricos em lignina gerados a partir da polpação da madeira pelos processos ácidos sulfito ou bissulfito em fábricas de celulose e papel. Também chamados de ligninas sulfonadas, são resíduos industriais da polpação da madeira, mais precisamente polímeros solúveis em água, produzidos a partir de madeiras, em geral de coníferas ("softwoods"). Essa geração ocorre durante o cozimento dos cavacos de madeira para individualização de suas fibras e para a produção de polpa celulósica (NEXTBAR, 2011). Dessa forma, os lignosulfonatos são derivados da lignina e são reconhecidos pelas suas propriedades aniônicas, tensoativas, aglomerantes, umectantes, plastificantes, dentre outras (GODA et al.,s/d).

A maioria dos lignosulfonatos disponíveis no mercado hoje é coproduzida com polpas de baixo teor de lignina, mas alguns podem ser obtidos em conjunção com a produção de polpas com teor relativamente alto de lignina, como a pasta de papel utilizada para as classes de embalagens de papel. Tal diferença se dá na intensidade de polpação, processo que provavelmente provoca variações na estrutura da lignina (BELGACEM e GANDINI, 2008).

2 – OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar as propriedades de colagem de lignosulfonatos e de suas misturas com adesivos sintéticos e taninos como adesivos.

Os objetivos específicos foram:

- Extrair o tanino das cascas de *Pinus caribaea var. bahamensis* e avaliar as propriedades tecnológicas dos extratos tânicos
- avaliar as propriedades de colagem dos lignosulfonatos em soluções de 50%, 60% e 70%;
- Avaliar as propriedades de colagem de misturas de lignosulfonatos com taninos da casca de *Pinus caribaea var. bahamensis*;
- Avaliar as propriedades de colagem de adesivos sintéticos Uréia-Formaldeído (UF) e Fenol-Formaldeído (FF) e de suas misturas com lignosulfonatos;

3 - REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Lignosulfonatos

Também chamados de ligninas sulfonadas, os lignosulfonatos são resíduos industriais da polpação da madeira, mais precisamente polímeros solúveis em água, produzidos a partir de madeiras, em geral de coníferas como a do pinus. Essa formação ocorre durante o cozimento dos cavacos de madeira para individualização de suas fibras e para a produção de polpa celulósica. Dessa forma, os lignosulfonatos são derivados da lignina e são reconhecidos pelas suas propriedades aniônicas, tensoativas, aglomerantes, umectantes, plastificantes, solubilidade em água, dentre outras (GODA et al., s/d). A preferência pelas madeiras de coníferas para essa produção se deve ao maior teor de lignina nessas madeiras em relação às madeiras de folhosas. A lignina é o segundo composto de maior abundância da madeira, correspondendo a 20-35% do seu peso em matéria seca e perdendo apenas para a celulose (ROWELL, 2005).

A lignina ocorre na forma de moléculas complexas e poliméricas derivadas de unidades de fenilpropano que se condensam de forma irregular em sua rota metabólica de formação. São moléculas ricas em carbono e por isso mesmo são consideradas de alto valor energético como combustíveis. A lignina tem a missão de dar rigidez e resistência à madeira, graças ao fato de formar com as hemiceluloses uma matriz que praticamente liga muito fortemente as células e as fibrilas de celulose da árvore uma às outras (ALEXY et al., 2000).

Para a separação das fibras, a lignina deve ser removida ou plastificada para que as fibras possam se soltar e serem convertidas em polpa fibrosa de celulose. Durante o cozimento da madeira ocorre a solubilização da lignina que se separa da fração celulósica. Existem diversos processos que se baseiam na dissolução química da lignina e um grupo deles são os processos ácidos, dentre os quais se destacam o processo sulfito ácido e o processo bissulfito (ou magnefite, quando se usa o magnésio como base) (BELGACEM e GANDINI, 2008).

Outro processo menos popular é o processo sulfito neutro, que também é capaz de sulfonar a lignina, mas em menor extensão, pois é um processo de menor agressividade na

extração da lignina. Em quaisquer desses processos, a solubilização da lignina não é completamente seletiva, ocorrendo também a dissolução de uma parte das hemiceluloses e da própria celulose, que se degrada parcialmente (BELGACEM e GANDINI, 2008).

Os resíduos de lignina e de carboidratos e extrativos da madeira são colocados em solução durante a polpação, sendo que esse líquido escuro recebe a denominação de licor preto ou lixívia residual. Nos processos conhecidos como sulfito, a lignina, que é hidrofóbica e resistente à degradação, é modificada pela sua reação com o íon bissulfito (HSO_3^-). Essa modificação é conhecida como sulfonação da lignina. Após ser sulfonada, frações de lignina se tornam mais facilmente solubilizadas e vão para a fase líquida da lixívia de cozimento. De acordo com a qualidade do cozimento dos cavacos de madeira, a lignina poder ser removida em frações com maior ou menor grau de condensação. Essa condensação de frações de lignina prejudica tanto a qualidade da fibra (menor branqueabilidade) como os lignosulfonatos formados. Por essa razão, as condições de produção de celulose sulfito devem ser muito bem controladas para não se prejudicar o produto celulósico e o subproduto lignosulfonato (BELGACEM e GANDINI, 2008).

Após a extração da lignina modificada e sulfonada, a lixívia pode seguir uma rota de processamento independente para recuperação desses lignosulfonatos. Conforme o processo que se aplica de recuperação, modificação ou purificação, ocorrerá a produção de lignosulfonatos distintos, os quais podem ser empregados para inúmeras funções. Assim, esses produtos são importantes matérias-primas na indústria da construção civil, utilizados como aditivos para concreto, argamassa colante, agregados leves, placas de gesso e cerâmicas. Também possuem forte aplicação na agricultura, já sendo comprovado o seu efeito como adjuvante de agrotóxicos, podendo atuar na estabilização de solos e até mesmo como adubo foliar em algumas culturas. Também são empregados na indústria têxtil, em curtumes e na formação de certos tipos de asfaltos, refratários e resinas (BELGACEM e GANDINI, 2008).

Apesar de ser um produto do pinus bastante utilizado em diversos segmentos industriais e mesmo em produtos de uso diário de nossas vidas, não existem muitos consumidores que conhecem o que sejam os lignosulfonatos. A nível mundial, uma parte significativa dos lignosulfonatos é produzida a partir da madeira de pinus. O Brasil iniciou a fabricação da lignina sulfonada em 1957, através da Companhia Melhoramentos de São Paulo (GODA et al., s/d). Até hoje, existe apenas uma empresa no país capaz de recuperar os lignosulfonatos da lixívia residual do cozimento da fabricação de celulose sulfito. Essa empresa é atualmente denominada LignoTech do Brasil, pertencente ao grupo norueguês Borregaard. Até há poucos meses atrás essa empresa era denominada Melbar Produtos de Lignina, sendo que ainda se encontram muitas referências a esse nome em função da sua longa história de sucessos na fabricação desses produtos. A fábrica da LignoTech do Brasil está localizada em Cambará do Sul, no estado do Rio Grande do Sul.

3.2 Estrutura química da lignina e dos lignosulfonatos

O termo lignina foi introduzido em 1838 por Anselme Payen para designar o resíduo solúvel obtido no tratamento da madeira por ácido nítrico concentrado, ficando por um longo tempo a constituição química deste resíduo na obscuridade. Foi proposto por Peter Klason em 1917 que a lignina poderia ser classificada como uma substância macromolecular constituída de unidades do álcool coniferílico, ligadas através de ligações do tipo éter. A estrutura química é baseada em unidades de fenilpropano (Figura 1) ligadas através de várias ligações de éter e ligações carbono-carbono (SJÖSTROM, 1981).

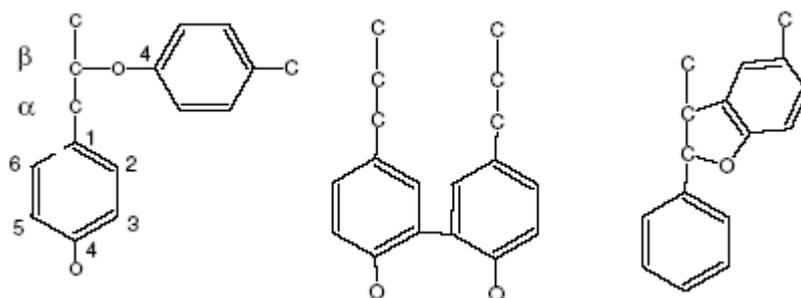


Figura 1. Principais tipos de ligações entre unidades fenilpropanóides presentes na molécula de lignina. (Fonte: BELGACEM e GANDINI, 2008)

Sua estrutura varia de espécie para espécie (FERNANDES, 2006). Estudos baseados em reações clássicas da química orgânica, mostraram que, de forma geral, a lignina é constituída de unidades fenilpropanóides unidas por ligações éter e carbono. Em 1954, foi proposto por Lange que as principais unidades aromáticas presentes na estrutura da lignina eram a *p*-hidroxifenila, guaiacila e siringila (Figura 2).

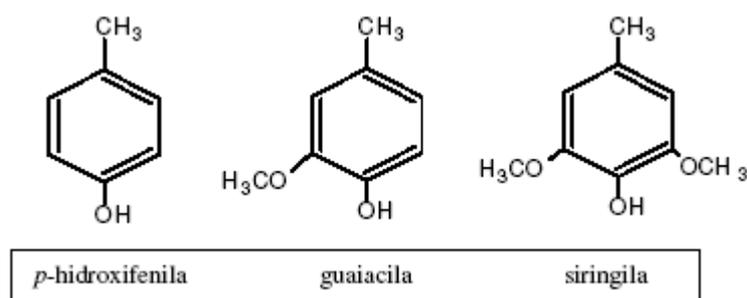


Figura 2. Principais unidades aromáticas presentes na lignina. (Fonte: LANGE, 1954)

A primeira fórmula química para o sistema macromolecular da lignina foi proposta por Freudenberg em 1968 e confirmada posteriormente por outros pesquisadores (SANTOS, 2001). A lignina pode ser denominada de biomacromolécula, macromolécula e polímero, sendo uma molécula natural aromática e amorfa e muito abundante no globo terrestre. Ela é obtida praticamente de todos os tipos de madeira e outros recursos naturais (CORRADINI, 1999) e sua quantidade pode variar de 15 a 30% do peso, dependendo da espécie vegetal (PILÓ-VELOSO, 1993). É obtida mundialmente em larga escala e baixo custo, como subproduto da polpação industrial da madeira para obtenção de papel.

A lignina é um polímero orgânico bastante heterogêneo que possui em sua cadeia principalmente o carbono, que se posiciona na forma de complexos aromáticos ramificados, e também o oxigênio e o hidrogênio. A unidade aromática mais comum existente na lignina é a do tipo fenilpropano. Já se conhecem as formas de ligações dessa cadeia aromática, bem como algumas frações da lignina. Porém, toda a estrutura ainda está sendo estudada, existindo dúvidas quanto à sua completa estrutura molecular (GODA et al., s/d). Há os que acreditam que as plantas apresentam "uma única molécula de lignina", já que suas unidades formadoras vão-se unindo de forma irregular no vegetal, sem mostrar uma forma repetitiva e homogênea como no caso da celulose ou das hemiceluloses.

Durante o cozimento, adiciona-se à madeira o licor contendo bissulfito de cálcio ou de outras bases, com ligeiro excesso de SO₂ livre, para a modificação e solubilização da lignina (sulfonação ou introdução do HSO₃ ligado ao carbono de sua molécula, ficando representado por R-SO₃H).

A lignina no seu estado natural é hidrofóbica e insolúvel em água, mas modificada ela se solubiliza na lixívia aquosa e pode ser removida da madeira. Sequencialmente, há também o processo de hidrólise de algumas cadeias laterais da lignina, provocando a formação de íons ácidos lignosulfônicos, que possuem um radical reativo principal. Esses íons lignosulfônicos são negativos e são logo neutralizados pela reação com o cálcio, magnésio, sódio, ou qual seja a base do processo, originando assim os lignosulfonatos (forma salina do composto). A Figura 3 ilustra a estrutura química do lignosulfonato (FREDHEIM, 2003).

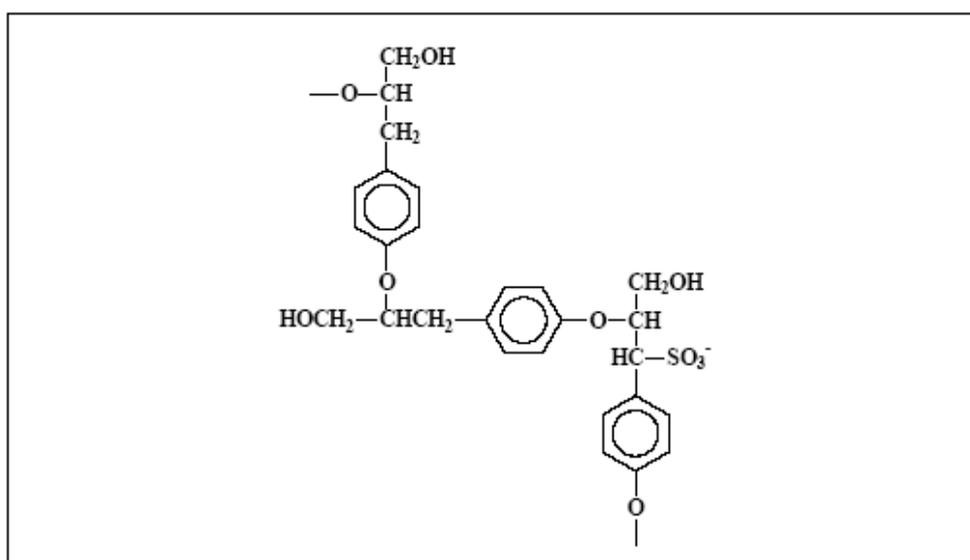


Figura 3. Estrutura química do lignosulfonato (Fonte: FREDHEIM, 2003).

3.3 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). 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 e 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, 1978).

De acordo com Hemingway (1989) as plantas apresentam uma habilidade natural de defesa contra os seus inimigos naturais, e esta capacidade de defesa estaria ligada a presença dos taninos. Os taninos hidrolisáveis seriam responsáveis pela defesa das plantas contra os herbívoros e os taninos condensáveis iriam assegurar a defesa contra microrganismos patogênicos (ZUCKER, 1983).

Os taninos são obtidos geralmente da madeira e da casca de certas folhosas, já que as coníferas, com exceção de suas cascas, apresentam pequena quantidade de tanino. Na casca de *Picea abies* pode-se encontrar até 15% de tanino. Em algumas espécies provenientes de manguezais o teor pode chegar a 35% e no caso de madeira de Quebracho (*Schinopsis balance Engl.*) (ROFFAEL e DIX, 1994).

Segundo Pizzi (1983), o termo “tanino” tem sido usado frequentemente para definir duas classes diferentes de compostos químicos de natureza fenólica, ou seja, os taninos hidrolisáveis e os taninos condensáveis.

Numa linguagem genérica, Pizzi (1983), afirma que os taninos condensados consistem de unidades de flavonoides, denominados de flavan-3-ols (catechin) e flavan 3-4 diols (leucoantocyanidins). Apresentam diferentes graus de condensação (dependem do tipo e da origem do tanino), não sofrem hidrólise e se precipitam com formaldeído e ácido clorídrico, segundo a reação de Stiasny (WISSING, 1955). Dentre estes dois tipos, os mais importantes são os condensados, que geralmente se apresentam como polímeros, tendo um grau de condensação médio variando de 4 a 12 unidades flavonoides.

A Figura 4 mostra a estrutura flavonóide que constitui o principal monômero dos taninos condensados (PIZZI, 1994).

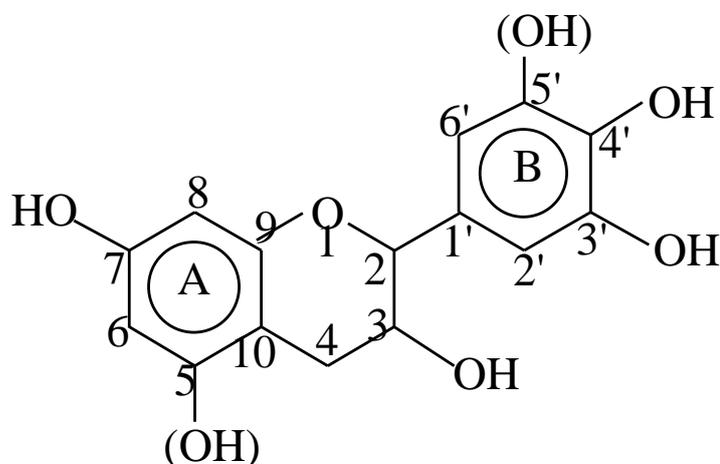


Figura 4. Estrutura do flavonóide de tanino. (Fonte: PIZZI, 1994)

O anel A da Figura 4 pode ser resorcinólico ou floroglucinólico. É resorcinólico quando apresenta uma hidroxila no C7 e é floroglucinólico quando apresenta duas hidroxilas, uma no C5 e outra no C7 (KEINERT e WOLF, 1984). O anel B é do tipo catecol quando possui duas hidroxilas ligadas, respectivamente, aos carbonos 3' e 4', e o anel B é pirogalol quando possui hidroxilas ligadas aos carbonos 3', 4' e 5'. Em alguns taninos pode ocorrer o anel B fenólico, que possui apenas uma hidroxila ligada ao carbono 3'.

Os taninos condensados são utilizados como substitutos de resinas sintéticas devido a sua característica de precipitar-se com formaldeído, formando assim um polímero de estrutura rígida (GONÇALVES e LELIS, 2000).

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

3.4 Polifenóis naturais (taninos) como fonte de adesivo

O tanino representa um dos melhores substitutos para as colas fenólicas porque o adesivo dele derivado é também resistente à umidade. Desde a década de 80 o interesse no emprego de polifenóis naturais (taninos) como adesivos em chapas de madeira aglomerada e compensados vem crescendo efetivamente. 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. Dessa forma, é possível o emprego do painel fabricado com tanino em áreas exteriores.

Conforme Roffael e Dix (1994) a primeira patente requerida para fabricação de adesivos à base de tanino data de 1914. No entanto, as primeiras tentativas foram insatisfatórias e os estudos desses adesivos foram abandonados. Somente a partir da década de 1950 é que as pesquisas foram renovadas em várias partes do mundo (HILLIG, 2002).

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 flavonoides 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 flavonoides (MORI et al., 2003).

Uma pressuposição importante para o emprego de extrativos vegetais como adesivo para painéis de madeira é seu teor de componentes fenólicos reativos. Na determinação do teor de polifenóis emprega-se a reação de Stiasny, isto é, a precipitação dos taninos do tipo flavanol através de condensação com formaldeído em meio ácido (WISSING, 1955).

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 (DIX e MARUTZKT, 1987).

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

Além da reatividade, o grau de condensação dos taninos apresenta uma grande importância na fabricação de adesivos, já que influencia a viscosidade da solução com extratos e a ligação (entrelaçamento) das moléculas de tanino. O grau de condensação varia para as diferentes espécies sendo também influenciado pela idade e local de crescimento das árvores (PIZZI, 1993).

A qualidade da colagem com taninos é influenciada pelos componentes químicos não fenólicos presentes nos extrativos como açúcares, aminoácidos, pectinas, etc. (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.

O tanino de acácia negra, porém, ainda parece ser o mais promissor. Além disso, essa resina já é utilizada na indústria de aglomerados no Brasil e na África. No estado do Rio Grande do Sul, também são produzidas e utilizadas resinas à base de tanino-formaldeído para a produção de aglomerados (HILLIG, 2002).

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.

Com relação aos adesivos utilizados em aglomerados, principalmente a base de Uréia-Formaldeído e Fenol-Formaldeído, sente-se a influência da oscilação dos preços do petróleo e a fragilidade dos produtos sintéticos advindos de fontes de matéria-prima não-renováveis. Assim, a utilização de resinas à base de extratos de casca de espécies florestais têm sido alvo de inúmeras investigações. Outro motivo para a substituição de adesivos comerciais por adesivos naturais é devido ao problema da emissão de substâncias tóxicas – formaldeído para a atmosfera, como apresentado por Margosian (1990).

De acordo com Hilling et al. (2002), os adesivos à base de tanino além de serem mais baratos que os adesivos à base de fenol e formol, possuem satisfatória resistência à água.

4 - MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Obtenção do material

Os lignosulfonatos foram obtidos na LignoTech do Brasil, localizada em Cambará do Sul, no estado do Rio Grande do Sul.

Os taninos da casca de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* foram obtidos através da extração das cascas fornecidas pela Empresa Duratex.

As resinas sintéticas Ureia-Formaldeído (UF) (PL 2030) e Fenol-Formaldeído (FF) (HL 2080) foram doadas pela Empresa Momentive Química do Brasil.

4.2 Extração das cascas de pinus

As cascas foram fragmentadas em moinho de martelo, sendo a seguir utilizado nas extrações para obtenção dos taninos. As cascas foram extraídas em autoclave, com capacidade volumétrica de 15 litros, por um período de 2 horas, numa relação licor: casca igual a 15:1. As cascas foram extraídas com água sob adição de sulfito de sódio (Na_2SO_3) na concentração de 5 % (base peso seco de cascas). Após cada extração, o material foi filtrado em cadinho de vidro sinterizado, colocado em bandejas de vidro e posto em estufa a $103^\circ \pm 2^\circ\text{C}$ até secagem completa, quando então o material foi moído, obtendo-se o extrato na forma de pó.

4.3 Caracterização química dos taninos

Os teores de polifenóis dos extratos tânicos da casca de pinus foram determinados através da reação de Stiasny (WISSING, 1955) e a reatividade dos mesmos através do método Ultra-Violeta (UV) (ROFFAEL, 1982).

4.3.1 Determinação dos polifenóis através da reação de Stiasny (WISSING, 1955)

Para a obtenção do teor de tanino condensável, foram colocados em um balão de 250 ml, 5 g (base seca) do tanino em pó, acrescentando-se a seguir 50 ml de água destilada. Depois, foram adicionados 5 ml de ácido clorídrico concentrado e 10 ml de formaldeído (37%). O balão foi levado para a bateria de Sebelin, ficando sob refluxo por um período de 30 minutos. Posteriormente, o material foi filtrado em cadinho de vidro sinterizado sob vácuo e o precipitado lavado com água destilada quente e levado à estufa a $103^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$ até obtenção do peso seco.

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

$$\text{NS} = \frac{\text{PT}}{\text{PE}} \times 100 \quad (\text{equação 1})$$

Onde:

NS → Número de Stiasny (%)

PT → Peso seco do tanino (g)

PE → Peso seco do extrato (g)

4.3.2 Teor de polifenóis reativos através do método Ultra Violeta - UV

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

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

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

$$R = \frac{Aa - Ad}{Aa} \times 100 \quad (\text{equação 2})$$

Onde:

R → Reatividade em %

Aa → Absorbância do extrato antes da reação de Stiasny

Ad → Absorbância do extrato após reação de Stiasny

4.4 Determinação das propriedades dos taninos

Na análise das propriedades do tanino de *Pinus caribaea var. bahamensis* foram utilizadas soluções a 45%, sendo as seguintes propriedades químicas analisadas: Teor de sólidos, pH, tempo de formação de gel e viscosidade.

No preparo das soluções foi necessário conhecer o teor de umidade do tanino, procedendo-se da seguinte forma: uma amostra foi pesada e levada em estufa a $103^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por 24 horas e após obtenção do peso seco, calculou-se o teor de umidade da seguinte forma:

$$U = \frac{PU - PS}{PS} \quad (\text{equação 3})$$

Onde:

U → umidade

PU → peso úmido

PS → peso seco

4.4.1 Teor de sólidos

O teor de sólidos foi calculado conforme BRITO (1995).

4.4.2 pH

O pH das soluções foi determinado através de pH-metro, após 4 min de contato com o filtrado.

4.4.3 Tempo de formação do gel

Em um tubo de ensaio foram colocados 10 g de uma solução de extrato a 45 %. Para as soluções de tanino de pinus, adicionou-se em seguida uma solução de formaldeído a 37% (catalisador) na proporção de 50%, 60% e 70% sobre o teor de sólidos contidos na solução. A mistura foi então homogeneizada com bastão de vidro em banho-maria à temperatura de 90°C

até o ponto de endurecimento. O tempo necessário para que a mistura atinja a fase gel expressou o tempo de formação de gel.

4.4.4 Viscosidade

Após preparo e homogeneização da solução de tanino, a viscosidade foi determinada utilizando-se copo Ford número 5 (Universal) ASTM D-1200. Aproximadamente 130 ml de solução de tanino foram colocadas no copo, registrando-se e o tempo necessário para o escoamento da solução. O valor da viscosidade foi obtido de acordo com a seguinte fórmula:

$$V = (3,82 \times t - 17,28) \times d \quad \text{(equação 4)}$$

Onde:

V → viscosidade expressa em cP;

t → tempo de escoamento (em segundos)

d → densidade da solução tânica em g/cm³.

4.5 Análise das propriedades de colagem do lignosulfonato

Com o material foram feitas soluções em diferentes concentrações (50 %, 60 % e 70 %) e as suas propriedades foram avaliadas através dos seguintes parâmetros: teor de sólidos, pH, viscosidade e tempo de gel, conforme descrito no item 4.4.

No preparo das soluções foi necessário conhecer o teor de umidade do lignosulfonato, procedendo-se da seguinte forma: Uma amostra foi pesada e levada em estufa a 103° ±2°C por 24 horas e após obtenção do peso seco, calculou-se o teor de umidade da seguinte forma:

$$U = \frac{PU - PS}{PS} \quad \text{(equação 5)}$$

Onde:

U → umidade

PU → peso úmido

PS → peso seco

4.6 Propriedades de colagem das misturas de lignosulfonatos e de taninos

Os lignosulfonatos foram misturados com soluções de taninos de *Pinus caribaea var. bahamensis* em diferentes proporções (90:10; 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50) e as misturas tiveram as seguintes propriedades avaliadas: viscosidade, tempo de formação de gel e pH (conforme item 4.4).

4.7 Análise das propriedades das resinas sintéticas e de suas modificações com lignosulfonatos

Foram determinadas as propriedades das resinas Fenol-Formaldeído (FF) e Ureia-Formaldeído (UF) e de suas modificações com lignosulfonatos. A modificação da resina sintética foi feita pela substituição de parte da resina por uma solução de lignosulfonato na concentração de 50%. As misturas foram realizadas nas seguintes proporções: 90:10; 80:20. 70:30, 60:40 e 50:50. Para cada resina foram determinadas as seguintes propriedades: viscosidade, tempo de formação de gel e pH, conforme item 4.4.

4.8 Análise estatística

Os dados foram avaliados quanto à normalidade e homogeneidade da variância, procedendo-se a seguir a análise de variância. Havendo diferença significativa, empregou-se teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Propriedades químicas dos extratos tânicos de *Pinus caribaea var. bahamensis*

O número de Stiasny (NS) representa o teor de polifenóis presentes nos extratos, através da reação com formaldeído e ácido clorídrico (reação de stiasny) e é considerado para expressar o teor de taninos condensáveis nos extratos.

O NS médio dos extratos tânicos da casca de pinus foi de 48,8% (Figura 5). Os valores de NS para a casca de *Pinus caribaea var. bahamensis* foram bem menores aos encontrados por Teodoro et al. (2003) de 88% em *Pinus caribaea var. caribaea*, utilizando água + 2% de Na₂SO₃ na extração. Ferreira et al. (2009) encontraram NS de 97,32% com a adição de 5% de sulfito de sódio na casca de *Pinus oocarpa*, e 86,67% para *Pinus caribaea var. bahamensis* sendo os valores médios mais elevados em comparação ao *Pinus oocarpa*, porém menos elevado no que diz respeito à mesma espécie avaliada neste trabalho.

Brígida e Rosa (2003) encontraram NS de 95% em extratos da casca de coco verde (*Cocos nucifera*). Já Gonçalves e Lelis (2001) encontraram NS de 25% para tanino da casca de *Acacia mangium* e 45% para casca de *Albizia guachapele*.

Isso representa que o NS encontrado no presente trabalho se mostra bastante significativo.

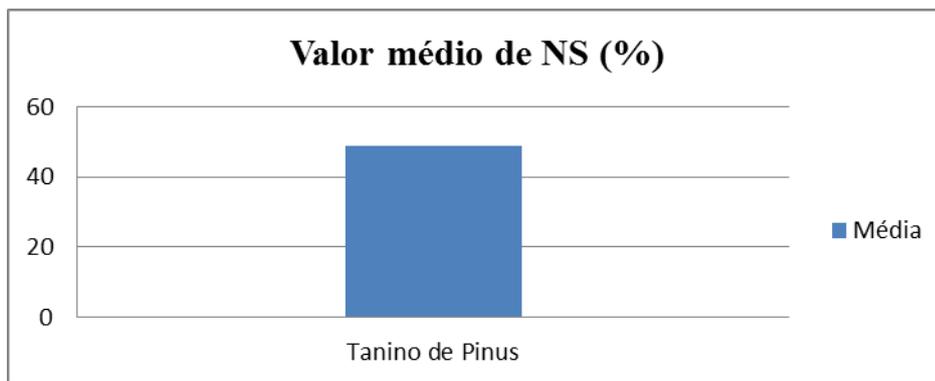


Figura 5. Valor médio do número de Stiasny de extratos tânicos da casca de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*

Em relação à quantificação dos polifenóis (Figura 6) através da absorção ultravioleta (UV) técnica esta considerada mais eficaz que o método de Stiasny, pois considera também os polifenóis que reagem com o formaldeído sem se precipitarem.

Através dessa metodologia pode-se observar que os valores médios encontrados para a reatividade foram elevados, sendo o valor médio 88,31, evidenciando a grande reatividade dos polifenóis (taninos) da casca de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*.

Apesar desse valor médio baixo, Teodoro (2008) encontrou valores de reatividade na casca de *Eucalyptus pellita* em extração com 2% de Na_2SO_3 de 75,38%, sendo abaixo dos encontrados neste trabalho. Ferreira et al. (2009) encontraram valores de reatividade na casca de *Pinus oocarpa* em extração com a adição de 5% de sulfito de sódio de 99,07% e 98,67% para *Pinus caribaea* Var. *bahamensis*, apresentando estes, valores maiores aos encontrados neste trabalho com *Pinus caribaea* Var. *bahamensis*.

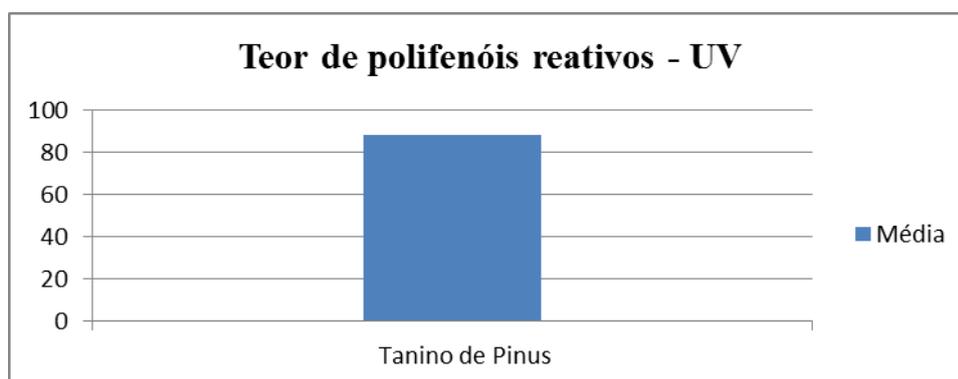


Figura 6. Valores médios de reatividade em % de extratos tânicos da casca de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*.

5.2 Propriedades de colagem dos taninos

Na análise das propriedades do tanino de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* foram empregadas soluções a 45%, procedendo-se as análises de teor de sólidos, valor pH, tempo de gel e viscosidade.

O valor médio de umidade do tanino de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* encontrado foi de 0,853%.

5.2.1 Teor de sólidos

Os valores de teores de sólidos (Tabela 1) ficaram próximos ao esperado para as soluções, evidenciando a acuidade no preparo das mesmas. De forma que podemos observar que Vieira (2014) encontrou valor médio de teor de sólidos de 47,8% para a mesma espécie estuda neste trabalho, apresentando valor próximo ao encontrado no mesmo. Ferreira (2004) encontrou valor médio de teor de sólidos para *Pinus caribaea* Var. *bahamensis* de 41,26%, sendo este também próximo ao encontrado neste trabalho.

Tabela 1. Resultado do teor de sólidos de soluções de tanino de *Pinus caribaea* Var. *bahamensis* a 45%.

Teor de Sólidos (%)	
	Solução de 45%
1ª repetição	43,24
2ª repetição	42,93
3ª repetição	43,85
Média	43,34

5.2.2 pH

O valor médio de pH das soluções de tanino de *Pinus caribaea* Var. *bahamensis* foi de 6,12. Assim, o extrato tânico ficou na faixa ácida. Vieira (2014) encontrou valor médio de pH para a mesma espécie de 5,98, apresentando valor próximo ao encontrado neste trabalho. Ferreira (2004), porém encontrou valor médio de pH de 5,98 para *Pinus caribaea* Var. *bahamensis*, sendo assim, ficou na faixa básica, ao contrário do que foi encontrado 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 consequente cura prematura do adesivo.

5.2.3 Tempo de formação de gel

Nota-se que os taninos de pinus são bastante reativos (Figura 7), evidenciado pelos baixos valores de tempo de gel de 71,33, 58,33 e 77,33 para as soluções nas concentrações de 50%, 60% e 70% respectivamente. O tempo de gel depende do pH e da estrutura da molécula de tanino, isto é, se os polifenóis são constituídos por unidades do tipo de pinus (floroglucinólicos). 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 taninos de pinus são geralmente mais reativos.

Vieira (2014) encontrou da solução de extratos tânicos a 45% da casca de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* 78 segundos. Ferreira (2004) descobriu da solução de extratos tânicos a 45% da casca de *Pinus oocarpa* tempo de formação de gel de 132 segundos, sendo este tempo maior que os encontrados deste trabalho.

Para essas soluções de tanino de pinus, não há necessidade de se utilizar grande quantidade de formaldeído para a ocorrência da reação.

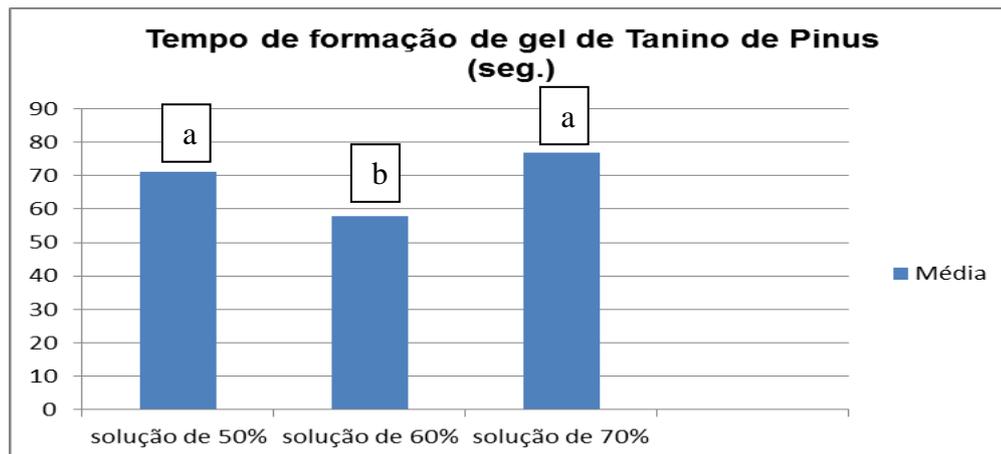


Figura 7. Valores médios do tempo de formação de gel das soluções de tanino de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* a 45%, sob adição de diferentes concentrações (50%, 60% e 70%) de formaldeído a 37%. * Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de tukey a 95% de probabilidade.

5.2.4 Viscosidade

As soluções de tanino de *Pinus caribaea* Var. *bahamensis* apresentaram baixos valores de viscosidade (246,4 cP) (Figura 8). Viera (2014) encontrou valor médio de viscosidade de 491,13 cP para a mesma espécie, sendo então, praticamente o dobro ao que foi encontrado neste trabalho.

Normalmente, os valores de viscosidade de soluções de tanino são muito elevados. Isso se deve provavelmente aos fenóis das moléculas de tanino que apresentam alto peso molecular e também aos taninos condensados reativos que formam agregados moleculares através de pontes de hidrogênio, contribuindo para aumento da viscosidade.

Aqui é importante ressaltar que a viscosidade da solução de taninos pode ser também influenciada pelo valor pH da solução tânica.

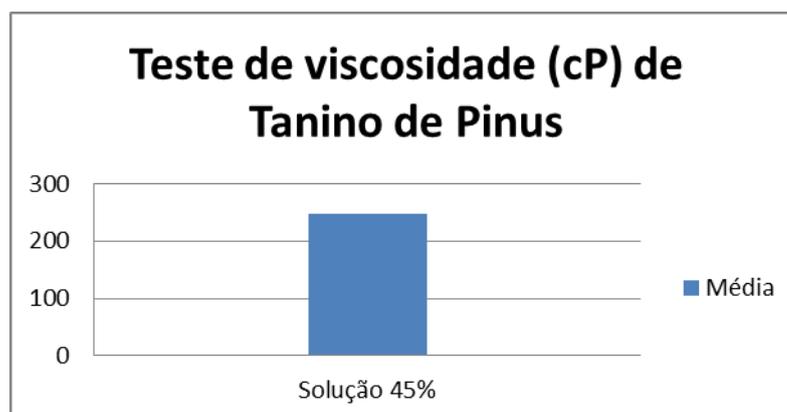


Figura 8. Valores médios da viscosidade (cP) da solução de tanino de *Pinus caribaea* Var. *bahamensis* na concentração de 45%.

5.3 Propriedades de colagem do lignosulfonato

Com o material foram feitas soluções em diferentes concentrações (50 %, 60 %, 70 %) e as suas propriedades foram avaliadas através dos seguintes parâmetros: teor de sólidos, pH, viscosidade e tempo de formação de gel.

O teor de umidade do lignosulfonato encontrado foi de 15,08 %.

Os valores de teores de sólidos ficaram próximos aos esperados, podendo ser verificados na Tabela 2, ou seja, valores próximos ao da solução em porcentagem, considerando-se a variação de umidade dos lignosulfonatos.

Tabela 2. Valores médios de teor de sólidos para soluções de lignosulfonato nas diferentes concentrações.

Teor de sólidos em %			
	Solução de 50%	Solução de 60%	Solução de 70%
1ª repetição	50,74	58,99	63,85
2ª repetição	45,36	59,03	63,81
3ª repetição	45,44	59,15	70,49
Média	47,18	59,06	66,05

Tabela 3. Valores médios de pH de soluções de lignosulfonato nas diferentes concentrações.

Valor pH			
	Solução de 50%	Solução de 60%	Solução de 70%
1ª repetição	7,26	5,80	n.d.
2ª repetição	7,26	6,00	n.d.
3ª repetição	7,26	5,96	n.d.
Média	7,26	5,92	n.d.

n.d. = não determinado

Verifica-se que o pH (Tabela 3) foi influenciado pelo teor de sólidos, ou seja, à medida que aumentou-se o teor de sólidos, a solução de lignosulfonato tornou-se mais ácida. Na solução de lignosulfonato a 70% não foi possível a medição do pH, tendo em vista a dificuldade de se obter uma solução de lignosulfonato nessa concentração, ou seja, nessa concentração não houve uma diluição completa, obtendo-se um material de consistência pastosa.

Assim, não é possível a obtenção de soluções de lignosulfonatos em concentrações maiores que 70%.

O valor pH médio diminuiu de 7,26 para 5,92, nas soluções de lignosulfonato à 50% e 60%, respectivamente. Na colagem de madeira e materiais de madeira, o pH é muito importante, pois as reações de condensação dos adesivos ocorrem em determinados valores de pH. Por exemplo, as resinas uréicas endurecem em pH mais ácido, ao contrário das fenólicas que necessitam um meio mais alcalino. Desta forma, ao se utilizar os lignosulfonatos em misturas com adesivos sintéticos, o pH deve ser ajustado.

O teor de viscosidade apresentada pelo lignosulfonato nas soluções de 50% e 60% foram respectivamente 302,19 e 809,86 cP (Figura 9), dessa forma observa-se que com o aumento da concentração de lignosulfonato houve aumento nos valores de viscosidade das

soluções. Os valores médios de viscosidade passaram de 302,2cP para 809,9cP, quando a concentração de lignosulfonato passou de 50% para 60%. Na concentração de 70% não foi possível a determinação da viscosidade, tendo em vista a dificuldade de formação de uma solução nessa concentração. O aumento da viscosidade deve-se provavelmente aos fenóis oriundos das moléculas de lignina que apresentam alto peso molecular e também à formação de agregados moleculares através de pontes de hidrogênio, uma vez que os lignosulfonatos são bastante higroscópicos.

Tostes et al. (2004) encontraram valores médios de 262cP para adesivos à base de uréia modificado com 10% de tanino da casca de *Eucalyptus pellita*. Para a colagem de materiais de madeira como aglomerados, a viscosidade dos adesivos não devem ser maiores que 1500cP, pois do contrário não se consegue uma boa mistura dos adesivos às partículas além de se tornar difícil a aplicação do adesivo através da pistola de aplicação (TEODORO, 2008).

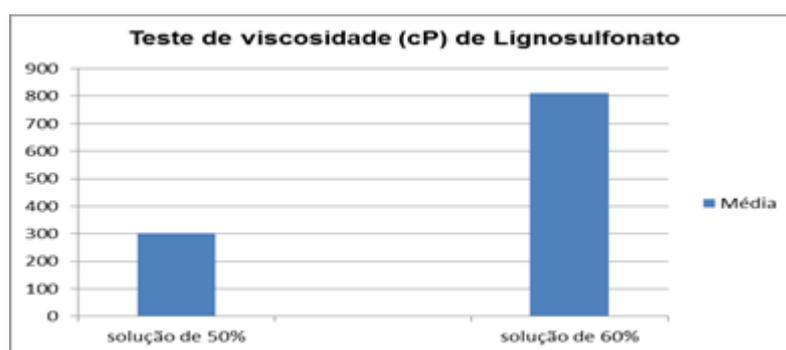


Figura 9. Valores médios de Viscosidade (cP) de soluções de lignosulfonato em diferentes concentrações.

Não foi possível a realização do teste de formação de gel, uma vez que o lignosulfonato apresenta baixa reatividade com formaldeído. Sendo assim, na sua forma pura, não ocorre tempo de gel na concentração de 50%, com adição de 50% de formaldeído à 37%, na temperatura de 90° C.

5.4 Análise das propriedades da resina sintética Fenol-Formaldeído (FF) e de suas modificações com lignosulfonatos

5.4.1 Viscosidade

Os valores médios de viscosidade dos lignosulfonatos foram superiores aos valores encontrados para a resina FF (Figura 10). Sendo eles 201,18, 129,39 e 85,345 para FF pura, e sua substituição por lignosulfonato nas proporções (90-10) e (80-20) respectivamente. Entretanto, os valores obtidos encontram dentro da faixa ótima, pois se encontram abaixo de 1500cP, onde este é o máximo valor para a utilização como adesivo para fabricação de painéis de madeira (TEODORO, 2008).

A substituição de 10% e 20% da resina FF por lignosulfonatos permitiu uma redução nos valores de viscosidade, sendo os valores significativos. A partir de 30% de substituição da resina FF por lignosulfonato não foi possível proceder a avaliação da viscosidade das misturas, pois a solução deixa de ser aquosa e passa para o estado sólido quase que imediatamente.

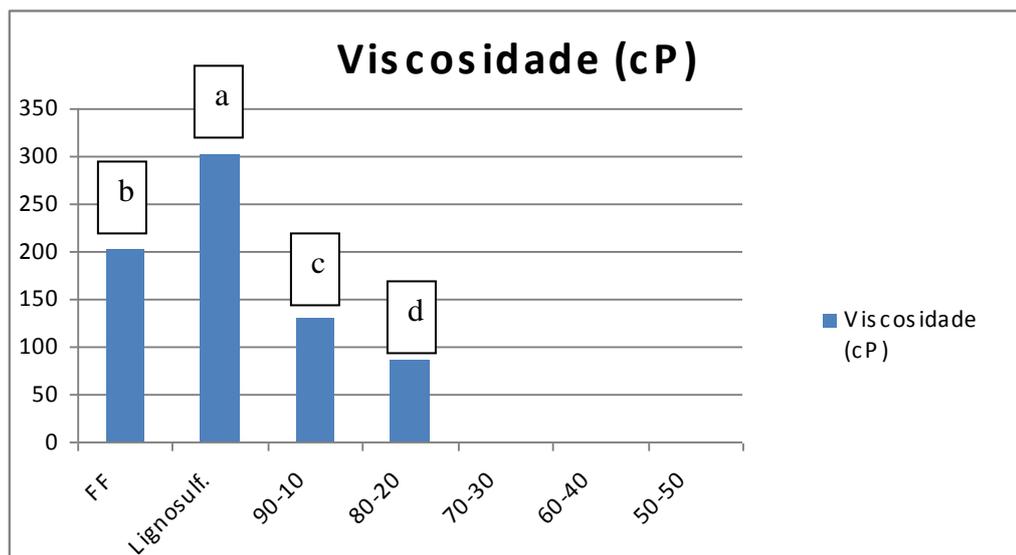


Figura 10. Valores médios da viscosidade (cP) da resina sintética Fenol-Formaldeído (FF), dos lignosulfonatos e da resina FF modificada com lignosulfonatos em diferentes percentuais. * Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey a 95% de probabilidade.

5.4.2 Tempo de formação do gel

Não foi possível a determinação do tempo de gel dos lignosulfonatos, fato atribuído a sua baixa reatividade com formaldeído à temperatura de 90°C. A substituição de parte da resina FF por lignosulfonato favoreceu para a obtenção de baixos valores de tempo de gel (Figura 11). Isto é, a mistura tornou-se mais reativa, mas somente nos níveis de substituição de 10% e 20% (90-10 e 80-20). A partir de 30% de substituição da resina FF por lignosulfonato não foi possível proceder a avaliação do tempo de formação de gel das misturas, pois a solução deixa de ser aquosa e passa para o estado sólido quase que imediatamente.

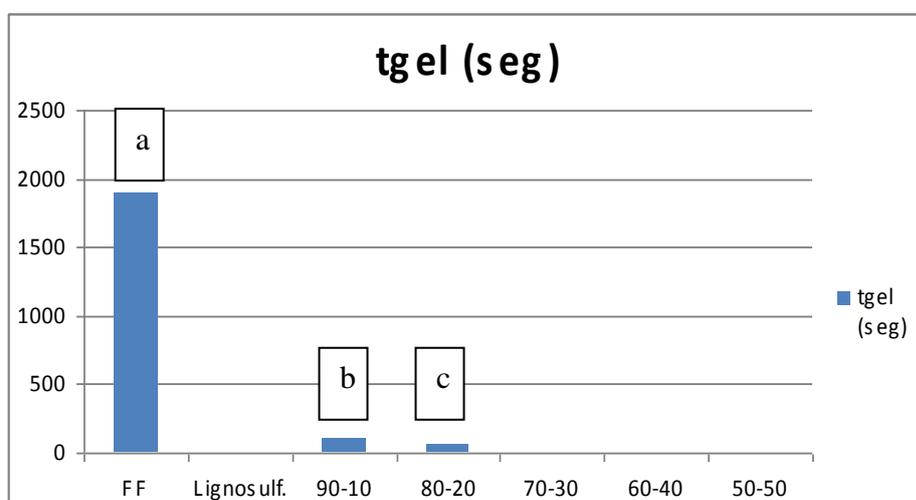


Figura 11. Valores médios do tempo de formação de gel da resina sintética FF e de suas modificações com lignosulfonatos sob adição de 50% de formaldeído a 37%. * Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de tukey a 95% de probabilidade.

5.4.3 Teor de sólidos

A modificação da resina FF por lignosulfonato contribuiu para a diminuição dos valores de teor de sólidos, tendo em vista os menores valores de sólidos do lignosulfonato (Figura 12). Não houve grande diferença entre os valores das misturas.

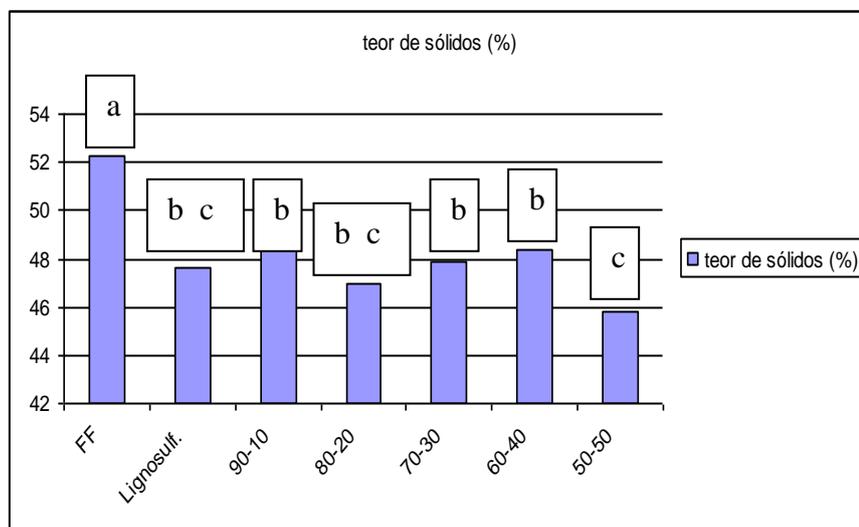


Figura 12. Valores médios de teor de sólidos (TS) em porcentagem da resina FF, dos lignosulfonatos e da resina FF modificada com lignosulfonatos em diferentes concentrações. * Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de tukey a 95% de probabilidade

5.5 Análise das propriedades da resina sintética Uréia-Formaldeído (UF) e de suas modificações com lignosulfonatos

5.5.1 Viscosidade

A substituição de resina UF por lignosulfonato em até 20% contribuiu para o aumento nos valores de viscosidade, sendo a diferença significativa (Figura 13). Entretanto, os valores encontram-se ainda dentro da faixa ideal de utilização para colagem de madeira. A partir de 30% de substituição os valores de viscosidade voltam a diminuir, não havendo diferença com os obtidos com os lignosulfonatos puros, com exceção da proporção 50-50.

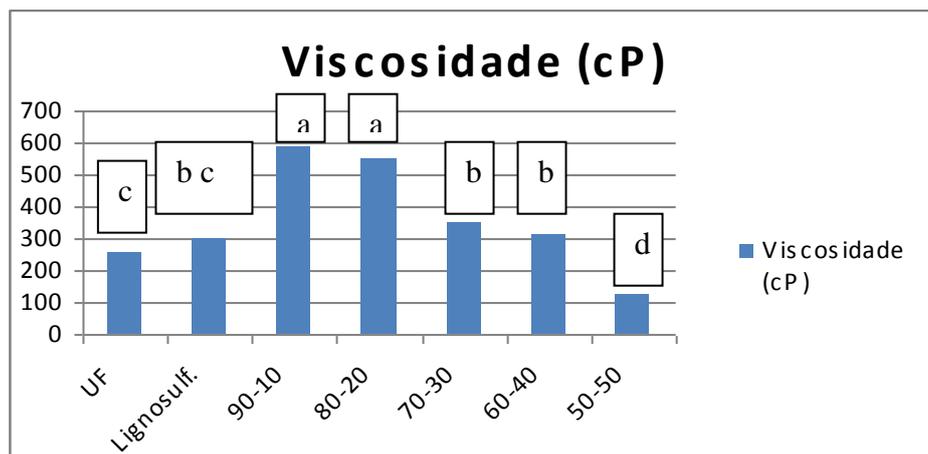


Figura 13. Valores médios da viscosidade (cP) da resina sintética Uréia-Formaldeído (UF), dos lignosulfonatos e da resina UF modificada com lignosulfonatos em diferentes percentuais. * Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de tukey a 95% de probabilidade.

5.5.2 Tempo de formação do gel

A resina UF apresentou o menor valor de tempo de gel. Isto era de se esperar para este tipo de resina que se mostrou bastante reativa. Aqui, ao contrário do encontrado com a resina FF, foi possível obter valores de tempo de gel para todas as misturas. Os valores de tempo de gel encontrados nas misturas foram superiores aos encontrados para a UF pura, sendo significativos. Os resultados mostraram que a substituição de parte da resina UF por lignosulfonato é possível, considerando-se s bons tempos de gel encontrados (Figura 14).

Não foi possível a realização do teste de formação de gel para o lignosulfonato puro, uma vez que o mesmo apresenta baixa reatividade com formaldeído.

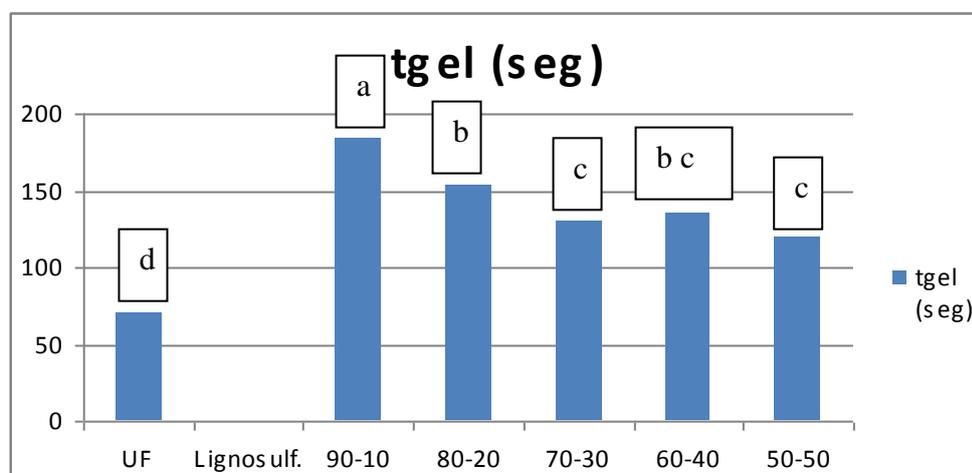


Figura 14. Valores médios do tempo de formação de gel da resina sintética UF e de suas modificações com lignosulfonatos sob adição de 50% de formaldeído a 37%. * Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de tukey a 95% de probabilidade

5.5.3 Teor de sólidos

A modificação da resina UF por lignosulfonato contribuiu para a diminuição dos valores de teor de sólidos, tendo em vista os menores valores de sólidos do lignosulfonato (Figura 15). Houve pouca diferença entre os valores das misturas.

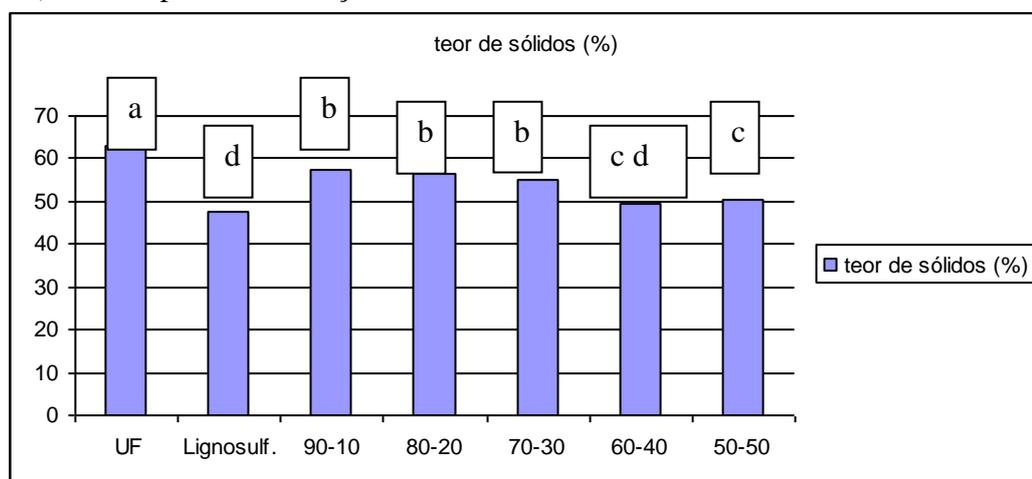


Figura 15. Valores médios de teor de sólidos (TS) em porcentagem da resina UF, dos lignosulfonatos e da resina UF modificada com lignosulfonatos em diferentes concentrações. * Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de tukey a 95% de probabilidade

5.6 Propriedades das misturas de lignosulfonatos e de taninos de pinus

5.6.1 Viscosidade

Houve diferença significativa nos valores de viscosidade entre as soluções de tanino de pinus e lignosulfonatos. Interessante é que a substituição de lignosulfonatos por taninos de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* favoreceu para a obtenção de menores valores de viscosidade, sendo a diferença significativa, havendo tendência de diminuição gradual nos valores (Figura 16).

As soluções de tanino de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* puro apresentou baixo valor médio de viscosidade (246,4 cP). Viera (2014) encontrou valor médio de viscosidade de 491,13 cP para a mesma espécie, sendo então, praticamente o dobro ao que foi encontrado neste trabalho.

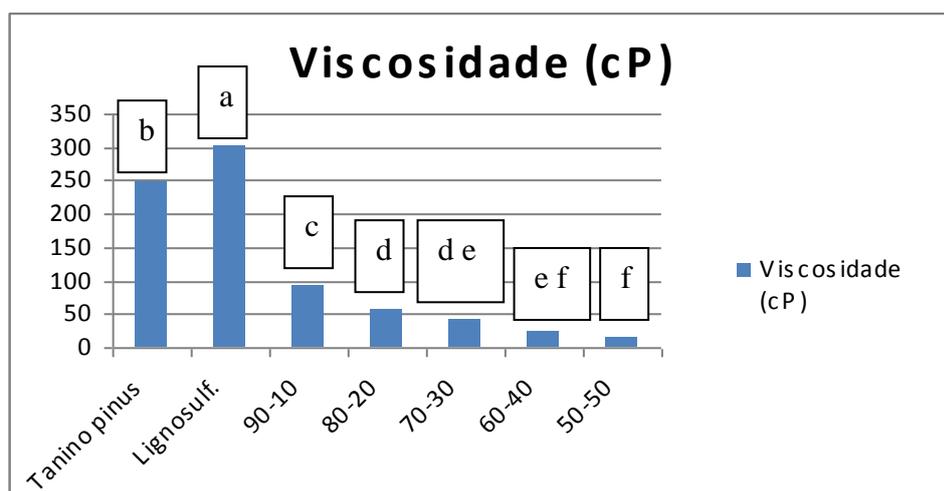


Figura 16. Valores médios da viscosidade (cP) de solução de tanino de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, de lignosulfonatos e das misturas de lignosulfonato à 50% com tanino de pinus em diferentes proporções. *Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de tukey a 95% de probabilidade.

5.6.2 Tempo de formação do gel

As soluções de tanino apresentaram baixos valores de tempo de gel, evidenciando a alta reatividade dos taninos de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*. Isto refletiu significativamente na diminuição do tempo de gel das misturas, evidenciando que o tanino pode contribuir favoravelmente para a utilização de lignosulfonatos em processos de colagem de madeira (Figura 17).

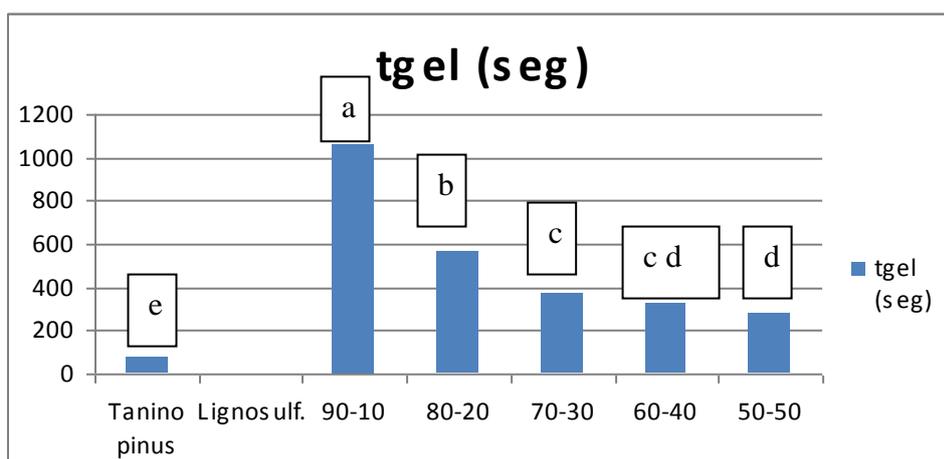


Figura 17. Valores médios do tempo de formação de gel de soluções de tanino de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, de lignosulfonatos e das misturas de lignosulfonato à 50% com tanino de pinus em diferentes proporções. *Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de tukey a 95% de probabilidade.

5.6.3 pH

Houve diferença significativa nos valores de pH entre taninos e lignosulfonatos. À medida que se acrescentou tanino ao lignosulfonato, os valores de pH reduziram inicialmente. Porém, com maiores percentuais de taninos, o valor pH foi aumentado, sendo a diferença

significativa (Figura 18). Pelo caráter ácido dos taninos de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, o pH deveria diminuir ao aumentar as proporções, mas observou-se o oposto, provavelmente por ocorrer algum tipo de reação, sendo necessário melhor estudo neste caso.

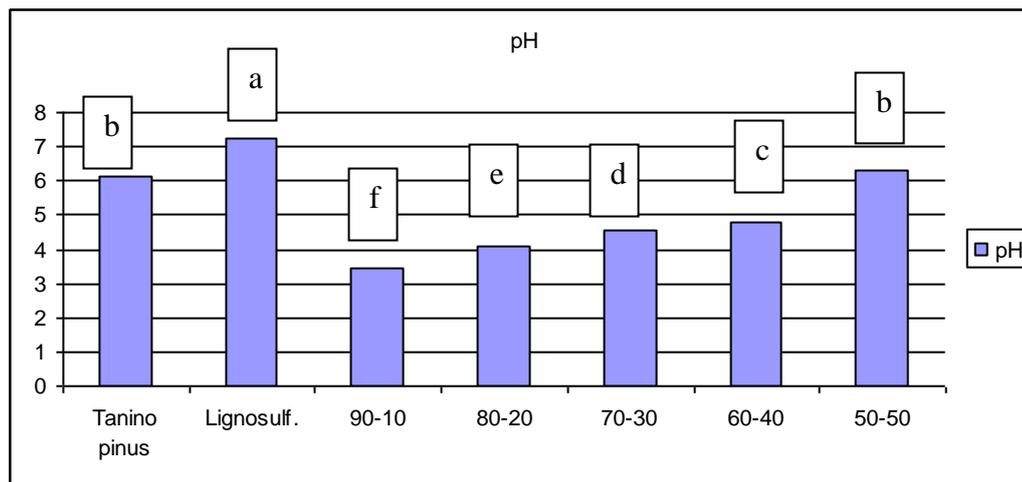


Figura 18. Valores médios do pH de solução de tanino de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, de lignosulfonatos e das misturas de lignosulfonato à 50% com tanino de pinus em diferentes proporções. *Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de tukey a 95% de probabilidade

5.6.4 Teor de sólidos

A modificação dos lignosulfonatos com taninos de pinus contribuiu para a diminuição dos valores de teor de sólidos, tendo em vista os menores valores de sólidos das soluções de taninos (Figura 19). Não houve diferença significativa entre os valores das misturas a partir da substituição de 20%.

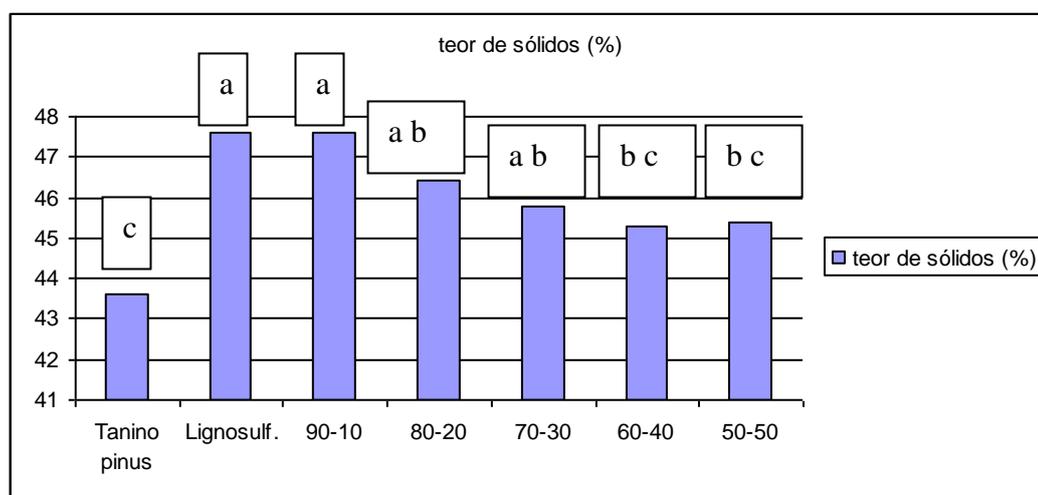


Figura 19. Valores médios de teor de sólidos de solução de tanino de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, de lignosulfonatos e das misturas de lignosulfonato à 50% com tanino de pinus em diferentes proporções. *Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de tukey a 95% de probabilidade

6 - CONCLUSÕES

- As misturas nas proporções (70:30, 60:40 e 50:50) de Fenol-Formaldeído com lignosulfonato à 50% não formam soluções aquosas, passando para o estado sólido imediatamente após contato. Já nas proporções (90:10 e 80:20), somente após alguns minutos é que a solução passa para o estado sólido, permitindo assim, a obtenção de valores de viscosidade e tempo de gel. Assim, só é possível a substituição de FF por lignosulfonatos em até 20%.

- As misturas da cola Ureia-Formaldeído com lignosulfonatos à 50%, em todas as proporções propostas, permitiram a obtenção dos valores de viscosidade e tempo de gel que permitem o emprego destas misturas em processos de colagem. Pode-se afirmar que a substituição por parte da Ureia-Formaldeído por lignosulfonatos é mais promissora do que a substituição por parte de Fenol-Formaldeído.

- Não é possível a utilização de lignosulfonato na forma pura para colagem de madeiras em prensagem a frio, tendo em vista a sua baixa reatividade com formaldeído em baixas temperaturas. Porém, a mistura de lignosulfonato com tanino de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* torna possível o seu emprego para colagem.

7 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi constatado que o lignosulfonato armazenado em estufa com temperatura de 60°C, mantém sua propriedade, tornando assim, fácil sua maceração para mudança de sólido maciço a pó, visto que o mesmo armazenado a temperatura ambiente, torna o processo de maceração impraticável devido elevado grau de dureza.

Com relação ao emprego de lignosulfonatos na colagem de madeira, devem ser feitos novos estudos envolvendo a aplicação deste material na produção de materiais de madeira, como aglomerados e compensados.

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Painéis de madeira compensada: determinação da massa específica.** (Norma Brasileira NBR-9485). Rio de Janeiro, 1986.

ALEXY, P., KOŠÍKOVÁ, B., PODSTRÁNSKA, G. The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties. **Polymer**, v. 41, n. 13, p. 4901- 4908, 2000.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources.** 1. Ed. Amsterdam: Elsevier, 2008, 562p.

BRÍGIDA, A. I. S.; ROSA, M. F. Determinação do Teor de Taninos na Casca de Coco Verde (Cocos nucifera). **Embrapa Agroindústria Tropical**, v. 60, p. 511-110, 2003.

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

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. Monografia (Graduação no Curso de Engenharia Florestal). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro.

COPPENS, H.; SANTANA, M. A. E.; JUNIOR, F. J. Tannin-formaldehyde adhesive for exterior-grade plywood and particleboard manufacture. **Forest Prod. J.**, v.30, n.04, p38-42, 1980.

CORRADINI, E.; PINEDA, E. A. G.; HECHENLEITNER, A. A. W. Lignin-poly (vinyl alcohol) blends studied by thermal analysis. **Polym. Degrad. Stabil.** v.66, p.199-208, 1999.

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.

FERNANDES, D. M.; HECHENLEITNER, A. A. W.; JOB, A. E.; RADOVANOCIC, E.; PINEDA, E. A. G. Thermal and photochemical stability of poly (vinyl alcohol)/modified lignin blends. **Polym. Degrad. Stabil.** v.91, p.1192-1201, 2006.

FERREIRA, E. S. **Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais**. 2004, 101f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais), Universidade Federal rural do rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro.

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.02, p.30-39, 2009.

GODA, A.C.M. **Lignosulfonato Melbar. Melbar Produtos de Lignina Ltda.** (s/d) (Boletim e Catálogo Técnico).

GONÇALVES, C. A.; LELIS, R. C. C. Teores de taninos da casca e da madeira de cinco Leguminosas arbóreas. **Floresta e Ambiente**. v. 08, n. 01, p. 167-173, 2001.

GONÇALVES, C. A. **Utilização do tanino da madeira de Mimosa caesalpiniaefolia Bentham (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, Rio de Janeiro.

GONÇALVES, C. A.; LELIS, R. C. C. Avaliação do teor de tanino condensáveis de cinco de leguminosas arbóreas. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL SOBRE FLORESTAS, 6., Porto Seguro. **Anais...** Porto Seguro: UFRRJ, 2000. p.393-394.

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.

HAYGREEN, J. G.; BOWER, J. L. Forest Products and Wood Science: an introduction. **Drawings**. 3.ed. Iowa: Karen Lilley, 1996. 376p.

HASLAM, E. **Chemistry of vegetable tannins**. 2.ed. London: Academic Press, 1966. 177p.

HEMINGWAY, R.W. Adhesives from southern pine bark – a review of past and current approaches to resin formulation problems. **Forest Product Research Society**, p.443-457, 1978.

HERGERT, H. L. Economic importance of flavonoid compounds; wood and bark. In: GEISSMAN, T. A. **The chemistry of flavonoid compounds**. 1.ed. New York: The Macmillan Company. 1962. p.553-595.

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**, v. 12, n.01, p. 59-70, 2002.

HILLIS, W. E. Natural Polyphenols (Tannins) as a Basis for Adhesives. In: Weyerhaeuser Science Symposium.: Phenolic Resins, 2., New York. **Annals...** New York: Chemistry and Application, 1981. p.171-187.

KHAN, A. A.; ZAMAN, M. B. Studies on babul tannins. **The pakistan journal of Forestry**. v.11, n.01, p.354-356, 1961.

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

LANGE, R. **Morphologische und experimentelle Untersuchungen zur Systematik der Formica rufa-Gruppe (Hym., Formicidae)**. 1954, 45 f. Dissertation, Würzburg.

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

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: Congresso e Exposição Internacional Sobre Florestas, 6., Porto Seguro. **Resumo...** Porto Seguro: UFRRJ, 2000, p.408.

NEXTBAR. **Lignosulfonatos**. Disponível em:
<http://www.nextbar.com/aplicaciones_82.htm>. Acesso em: 20 mar. 2011.

PASTORE JUNIOR, F. P. **Produção de adesivos à base de tanino**. Brasília: PRODEPEF, 1977. 13p. (Comunicação técnica n.19).

PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, v.16, p.435-448, 1993.

- PIZZI, A. **Wood adhesives: chemistry and technology**. 3.ed. New York: Marcell Dekker, 1983. 364 p.
- PIZZI, A. Natural Phenolic Adhesive I: Tannin. In: PIZZI, A; K.L. MITTAL **Handbook of adhesive technology**. 1.ed. New York: Marcel Dekker, 1994. p.347-358.
- POSER, G. L. V.; GOSMANN, G. Acácia-Negra. **Ciência Hoje**, v.11, n.63, p.68-70, 1990.
- ROFFAEL, E. **Die Formaldehydabgabe von Spanplatten und anderen Holzwerkstoffen**. 1. ed. Stuttgart: DRW-Verlag, 1982. 154p.
- ROFFAEL, E.; DIX, B. Zur Verwertung von Rindenextraktstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Rindenpolyphenole. **Holz-Zentralblatt**, v. 115, n. 133, p. 2084-2085, 1989.
- ROWELL, R. M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. 2. ed. United States of America: CRC Press, Taylor e Francis Group, 2005, 374 p.
- SAMLAIC, J. Os atuais problemas e as possibilidades dos adesivos para a madeira. **Revista da Madeira**. v. 32, n.374, p.7-10, 1983.
- SANTANA, M. A. E.; PASTORE JUNIOR, F. **Adesivos de tanino-formaldeído para aglomerados**. IBDF, Brasília, p.12, 1981. (Série técnica, n.02).
- SANTOS, H. F. Análise Conformacional de modelos de lignina. **Química Nova**, v. 24, n. 04, p. 480-490, 2001.
- SOUSA, J. S. **Avaliação de diferentes modalidades de extração de taninos da madeira de Eucalyptus pellita F. Muel.** 2003, 29f. Monografia (Graduação em Engenharia Florestal), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro.
- SJÖSTROM, E. **Wood Chemistry, Fundamentals and Applications**. 1. ed. New York: Academic Press, 1981, 231 p.
- TEODORO, Â. S.; LELIS, R. C. C; DIAS, L. A.; Efeito da adição de sulfito de sódio na extração de taninos da casca de *Pinus caribaea* var. *Caribaea*. REUNIÃO ANUAL DA SBPC, 55., Recife. **Anais...** Recife: UFPE, 2003. 1 CD – Rom.
- TEODORO, Â. S.; **Utilização de adesivos à base de taninos na produção de painéis de madeira aglomerada e OSB**. 2008. 91f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro.
- 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. 02, p.14-19, 2004.
- VIEIRA, M. C. **Extração, reatividade e toxidez de extratos tânicos da casca de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis***. 2014, 133f. Tese (Doutorado em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro.

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

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.

ZUCKER, W.V. 1983, Tannins: does structure determine function? An ecological perspective, **The Americam Naturalist, Lancaster**. v.121, n.03, p.335-365, 1983.