



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE FLORESTAS  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

**THAMIRES FERNANDES DE AVILA NETTO GUTERRES**

**PROPRIEDADES DE COLAGEM DE LIGNOSULFONATOS E DE SUAS MISTURAS COM  
ADESIVOS SINTÉTICOS E TANINO DE ACÁCIA NEGRA**

Prof. Dr. ROBERTO CARLOS COSTA LELIS  
Orientador

SEROPÉDICA, RJ  
JUNHO – 2015



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE FLORESTAS  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

**THAMIRES FERNANDES DE AVILA NETTO GUTERRES**

**PROPRIEDADES DE COLAGEM DE LIGNOSULFONATOS E DE SUAS MISTURAS COM  
ADESIVOS SINTÉTICOS E TANINO DE ACÁCIA NEGRA**

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

Prof. Dr. ROBERTO CARLOS COSTA LELIS  
Orientador

SEROPÉDICA, RJ  
JUNHO – 2015

**PROPRIEDADES DE COLAGEM DE LIGNOSULFONATOS E DE SUAS MISTURAS COM  
ADESIVOS SINTÉTICOS E TANINO DE ACÁCIA NEGRA**

**THAMIRES FERNANDES DE AVILA NETTO GUTERRES**

Monografia aprovada em 18 de junho de 2015.

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Roberto Carlos Costa Lelis – UFRRJ  
Orientador

---

Prof. Dr. Gilmara Pires de Moura Palermo– UFRRJ  
Membro

---

Dr. Michel Cardoso Vieira – UFRRJ  
Membro

*“Nenhuma atividade no bem é insignificante... As mais altas árvores são oriundas de minúsculas sementes.”*

Chico Xavier.

## AGRADECIMENTOS

Registro aqui o meu agradecimento a todos os que compartilharam este trabalho comigo, contribuindo direta e indiretamente para que eu realizasse este estudo, auxiliando-me e dando-me forças nos momentos em que mais precisei.

Minha gratidão, em primeiro lugar, a Deus, por estar comigo em todos os momentos, sendo meu refúgio e fortaleza nos momentos mais difíceis.

Agradeço a toda a minha família pelo apoio durante minha a formação acadêmica.

Ao Professor Dr. Roberto Carlos Costa Lelis, mentor e amigo, pelo incentivo e orientação que me foram concedidos durante esse trabalho.

Ao Professor Dr. Emanuel José Gomes de Araújo pela amizade, orientação de estágio, ensinamentos e por traduzir o verdadeiro significado da palavra professor.

Aos colegas e professores de faculdade, por tudo o que com eles aprendi e por partilharem a construção do meu estudo. Em especial, aos amigos Gabriel Rocha, Gerhard Cabreira, Hudson Mota, João Flávio Santos, João Paulo Ramos, Letícia Martins, Mateus dos Reis, Nayra Nicolau, Priscila Moredjo, Thales Lima e Tiago Tito: valeram os momentos de conversas, discussões e distrações dentro e fora da faculdade.

Aos amigos do laboratório de tecnologia da madeira, em especial, Michel Cardoso Vieira e Rafael Sampaio que contribuíram com muitos ensinamentos para realização das análises deste projeto.

Aos amigos do laboratório de Química da madeira, em especial à Gisely Oliveira e Bruno Couto por todos os ensinamentos e contribuições para a conclusão do presente trabalho.

A FAPERJ pela concessão de bolsa de iniciação científica a qual permitiu o desenvolvimento deste projeto.

A Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro por me permitir realizar o curso de Engenharia Florestal.

A todos os demais que por algum motivo não estão aqui citados, mas contribuíram de forma significativa.

## RESUMO

Com o intuito de uma substituição total ou parcial de adesivos sintéticos, diversas pesquisas com novos materiais vêm sendo realizadas. Um material alternativo com potencial utilização para a produção de adesivos é o lignosulfonato que é um resíduo gerado através da individualização das fibras da madeira e da produção de polpa celulósica, com o cozimento dos cavacos de madeira. O presente trabalho teve por objetivo principal avaliar o potencial de utilização dos lignosulfonatos como adesivo para colagem de madeira. Foram estudadas as propriedades tecnológicas do lignosulfonato, isoladamente e em misturas com adesivos à base de Ureia-Formaldeído (UF), Tanino de *Acacia mearnsii* e Fenol-Formaldeído (FF). Os resultados gerados demonstraram que a reatividade dos lignosulfonatos é baixa, indicando que estes só devem ser utilizados em misturas com adesivos sintéticos. A substituição do adesivo UF pode ser realizada em até 60% por solução de lignosulfonato (90/10; 80/20; 70/30; 60/40; 50/50; e 40/60). Os taninos podem ser substituídos até a proporção máxima de 80% por solução de lignosulfonato (90/10; 80/20; 70/30; 60/40; 50/50; 40/60; 30/70; 20/80). A aplicação de lignosulfonato com o adesivo FF apresenta complicações, desta forma, é possível somente a substituição de adesivo FF por lignosulfonato na razão de 10% (90/10).

**Palavras-chave:** lignosulfonato, resíduo, adesivos.

## ABSTRACT

Various researches with new materials have been carried out in order of a total or partial replacement of synthetic adhesives. An alternative material with potential use for the production of adhesives is the lignosulphonate which is a residue generated through the individualization of the wood fibers and the production of cellulose pulp, with the cooking of wood chips. The main objective of this study was to evaluate the potential use of lignosulphonates as an adhesive for bonding wood. Technological properties of lignosulphonate were studied, alone and in mixtures with adhesives based on urea-formaldehyde (UF), tannin from *Acacia mearnsii* and phenol-formaldehyde (PF). The generated results showed that the reactivity of lignosulphonates is low, indicating that they should only be used in mixtures with synthetic adhesives. Replacement of UF adhesive can be carried out up to 60% by lignosulphonate solution (90/10; 80/20; 70/30; 60/40; 50/50, and 40/60). Tannin can be substituted up to a maximum proportion of 80% by lignosulphonate solution (90/10; 80/20; 70/30; 60/40; 50/50; 40/60; 30/70; 20/80). The use of lignosulphonate with PF adhesive presents complications, thus it is only possible to substitute PF adhesive by lignosulphonate in the ratio of 10% (90/10).

**Keywords:** lignosulphonate, residue, adhesives.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	ix
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	x
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	2
2.1 Adesivos.....	2
2.2 Adesivos Sintéticos Termofixos .....	7
2.2.1 Adesivo Ureia-formaldeído.....	7
2.2.2 Adesivo Fenol-formaldeído.....	7
2.3 Lignosulfonato .....	8
2.4 Tanino .....	10
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	11
3.1 Obtenção dos materiais .....	11
3.2 Preparo do lignosulfonato e determinação do teor de lignina.....	11
3.3 Caracterização química dos taninos.....	11
3.3.1 Determinação dos polifenóis através da reação de Stiasny (WISSING, 1955) .....	12
3.3.2 Teor de polifenóis reativos através do método Ultra Violeta - UV (ROFFAEL, 1982).....	12
3.4 Análise das propriedades de colagem dos lignosulfonatos.....	13
3.4.1 Teor de sólidos .....	13
3.4.2 pH.....	13
3.4.3 Tempo de formação do gel.....	13
3.4.4 Viscosidade .....	13
3.4.5 Densidade .....	14
3.5 Análise do adesivo Ureia-Formaldeído (UF) e suas modificações com lignosulfonato.	14
3.6 Análise de solução de taninos de acácia negra e de suas modificações com lignosulfonato .....	14
3.7 Análise do adesivo Fenol-Formaldeído (FF) e suas modificações com lignosulfonato .	15
3.8 Análise estatística.....	16

<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	16
4.1 Análise da solubilidade dos lignosulfonatos e do teor de lignina residual .....	16
4.2 Análise das propriedades químicas dos taninos.....	16
4.3 Análise das propriedades de colagem dos lignosulfonatos.....	17
4.4 Análise das propriedades do adesivo ureia-formaldeído (UF) e suas modificações com lignosulfonato .....	17
4.5 Análise das propriedades de solução de tanino e suas modificações com lignosulfonato .....	19
4.6 Análise das propriedades do adesivo fenol-formaldeído (FF) e suas modificações com lignosulfonato .....	20
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	21
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	21

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Características dos adesivos e suas aplicações (adaptado de FRIHART e HUNT, 2010).....	3
<b>Tabela 2.</b> Tratamentos com diferentes proporções do adesivo UF e Lignosulfonato. ....	14
<b>Tabela 3.</b> Tratamentos com diferentes proporções do adesivo TF e Lignosulfonato. ....	15
<b>Tabela 4.</b> Tratamentos com diferentes proporções do adesivo FF e Lignosulfonato. ....	15
<b>Tabela 5.</b> Valores médios de densidade e viscosidade de lignosulfonatos em diferentes concentrações.....	16
<b>Tabela 6.</b> Valores médios de pH, viscosidade e tempo de gel para o lignosulfonato na concentração 50%.....	17
<b>Tabela 7.</b> Valores médios de densidade e viscosidade do adesivo Ureia-Formaldeído em diferentes diluições com água.....	17
<b>Tabela 8.</b> Valores médios de pH, viscosidade e tempo de gel para o adesivo Ureia-Formaldeído com 61% de teor de sólidos. ....	18
<b>Tabela 9.</b> Valores médios de pH, viscosidade e tempo de gel de soluções de lignosulfonatos a 50% e de suas misturas com adesivo Ureia-Formaldeído (UF). ....	18
<b>Tabela 10.</b> Valores médios de pH, viscosidade e tempo de gel de lignosulfonatos e de suas misturas com adesivo tanino de acácia negra. ....	19
<b>Tabela 11.</b> Valores médios de pH, viscosidade e tempo de gel de lignosulfonatos e de suas misturas com adesivo Fenol-Formaldeído (FF).....	20

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquema de reação principal para a formação de lignosulfonato durante polpação sulfito ácido (GELLERSTEDT, 1976).....	9
--	---

## 1. INTRODUÇÃO

Os adesivos sintéticos foram fator preponderante para propiciar e desenvolver a indústria de painéis, uma vez que, a utilização da madeira em sua forma reconstituída possibilitou o emprego eficiente deste material. Tais adesivos são aplicados em larga escala pela indústria madeireira, tendo sua maior utilização a Ureia-Formaldeído (UF) e o Fenol-Formaldeído (FF), respectivamente. Cerca de 90% dos painéis aglomerados produzidos mundialmente utilizam em sua composição a resina UF (MELO, 2009; IWAKIRI, 2005). Por serem oriundos de produtos à base de petróleo estes apresentam elevado custo econômico, sendo então considerados componentes fundamentais para a fabricação de aglomerados visto que os custos podem chegar a 50 % do valor total do painel (PIZZI, 1983).

A crise do petróleo no início da década de 70 acarretou em aumentos nos custos dos produtos de origem petrolífera, desencadeando pesquisas visando a utilização de materiais alternativos para a produção de adesivos, como o tanino, que é um polifenol natural obtido de diversas fontes renováveis (IWAKIRI, 2005). Um material alternativo com potencial de utilização para a produção de adesivos é o lignosulfonato que é um subproduto rico em lignina obtido nos processos ácidos sulfito ou bissulfito, em indústrias de celulose, por meio da polpação da madeira (CAMPAGNER et al., 2014; OLIVEIRA, 2010; IWAKIRI, 2005; RODRÍGUEZ, 2005; SCHIMDT et al., 2004). São resíduos industriais gerados através da individualização das fibras da madeira e da produção de polpa celulósica, com o cozimento dos cavacos de madeira (NEXTBAR, 2011; SAVASTANO, 2002; GODA et al., 2000).

Os lignosulfonatos são polímeros solúveis em água, provenientes normalmente de madeiras de coníferas e por serem oriundos da lignina são também denominados como lignina sulfonada. Assim sendo, estes são reconhecidos por apresentarem propriedades aniônicas, tensoativas, aglomerantes, umectantes, plastificantes, entre outras (GODA et al., 2000). Tais propriedades demonstram que a lignina sulfonada apresenta alto potencial para ser aplicada como adesivo para colagem de madeira.

Deste modo, o presente trabalho tem o objetivo geral de avaliar o potencial de utilização de lignosulfonatos e como objetivos específicos: avaliar as propriedades químicas dos lignosulfonatos; caracterizar os taninos de acácia negra; avaliar as propriedades de colagem dos lignosulfonatos e de suas misturas com adesivo à base de Ureia-Formaldeído (UF) e Fenol-Formaldeído (FF); avaliar as propriedades de colagem dos lignosulfonatos e de suas misturas com adesivos à base de taninos de acácia negra.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Adesivos

O adesivo é uma substância que possui a capacidade de manter outros materiais à suas superfícies, uma vez que possui propriedades aderentes (IWAKIRI, 2005; ABIMCI, 2003). Estes são utilizados desde antes da revolução industrial, existindo indícios desta aplicação que remetem a milhares de anos atrás. Inicialmente, foram empregados como adesivos lama e argila e posteriormente as ceras e as resinas. Com o passar do tempo, novas substâncias passaram a ser usadas para este fim, como o sangue, ovos, caseína, peles fervidas e ossos (IWAKIRI, 2005; FRIHART e HUNT, 2010).

O desenvolvimento do adesivo foi lento, tendo em 1690, na Holanda, a criação da primeira fábrica de adesivos de origem animal e sequencialmente a instalação de fábricas do mesmo segmento na Grã Bretanha (1700) e nos Estados Unidos (1808). O surgimento de máquinas beneficiadoras de madeira, com a produção de compensados acarretou em uma maior utilização dos adesivos com a colagem de lâminas. Tal cenário fomentou, paulatinamente, o desenvolvimento da química de materiais para a produção e o aperfeiçoamento de novos adesivos para a madeira (IWAKIRI, 2005).

Em 1929, surge a primeira resina sintética, a fenol-formaldeído, e em 1931 é desenvolvida a ureia-formaldeído. Ao fim da década de 30 houve a criação da melamina-formaldeído e em 1943 surge a resorcina-formaldeído (TSOUMIS, 1991). Aliado a tais acontecimentos houve também o desenvolvimento de adesivos termoplásticos (IWAKIRI, 2005). A Tabela 1 apresenta alguns destes adesivos com suas características e principais usos (FRIHART e HUNT, 2010).

**Tabela 1.** Características dos adesivos e suas aplicações (adaptado de FRIHART e HUNT, 2010)

	Tipo	Forma e Cor	Preparação e aplicação	Propriedades de resistência	Principais Usos
Adesivos naturais	Proteína do Sangue	Sólido e parcialmente seco; linha de adesão vermelha escuro a preta.	Misturado com água fria, cal, soda cáustica, e outros produtos químicos; aplicada à temperatura ambiente ou à temperatura a 120°C ou mais alto.	Alta resistência no estado seco; moderada resistência à água, ambientes úmidos e a microorganismos.	Compensado de madeira de conífera para uso interior, por vezes em combinação com adesivo de soja; principalmente substituído por adesivo fenólico
	Proteína de Caseína	Pó adicionado com produtos químicos; linha de adesão branca a bege.	Dissolvido em água, sob condições alcalinas; aplicada e pressionada a temperatura ambiente.	Alta resistência no estado seco; moderada resistência à água; ambientes úmidos e altas temperaturas; inadequado para uso exterior.	Principalmente em portas interiores, especialmente portas corta-fogo; usado em madeiras laminadas.
	Proteína de soja	Pó com adição de produtos químicos; linha de adesão branca a bege.	Misturado com água fria, cal, soda cáustica, e outros produtos químicos; aplicada à temperatura ambiente, frequentemente prensado à quente quando misturado com adesivo a base de sangue.	Moderada a baixa resistência no estado seco; moderada resistência à água e ambientes úmidos; moderada resistência a temperaturas intermediárias.	Compensado decorativo para uso interior; combinações com resinas fenólicas conferem boa durabilidade frente a umidade.
	Ligninas e Taninos	Pó ou líquido; podem ser misturados com o adesivo fenólico; linha de adesão marrom escuro.	Misturado com extensor e enchimento; adesivo curado na prensa quente 130-150°C.	Boa resistência a seco; durabilidade melhorada pela mistura com adesivo fenólico.	Substituição parcial para o adesivo fenólico em painéis compensados.

**Tabela 1.** Continuação...

	Tipo	Forma e Cor	Preparação e aplicação	Propriedades de resistência	Principais Usos
Adesivos sintéticos termoplásticos	Acetato de polivinila (PVAc)	Líquido, comumente polimerizável com outras substâncias; linha de adesão branca a amarelo.	Líquido aplicado diretamente; prensável à temperatura ambiente.	Alta resistência no estado seco; baixa resistência à umidade e elevadas temperaturas, desempenho de longa duração em ambientes úmidos; boa resistência sob tensão contínua.	Móveis; laminados plásticos; pisos e paredes; uso geral.
	Hot melt	Blocos sólidos, pellets ou filmes; linha de adesão branca a bege.	Ligação formada na solidificação; requer equipamento especial para controlar a aplicação.	Desenvolve resistência rapidamente durante o resfriamento; resistência mais baixa do que os adesivos de madeira convencionais; moderada resistência à umidade; com uma penetração mínima.	Laminação; remendos; indústria moveleira; usos gerais.

**Tabela 1.** Continuação...

	Tipo	Forma e Cor	Preparação e aplicação	Propriedades de resistência	Principais Usos
<b>Adesivos sintéticos termofixos</b>	Ureia-formaldeído	Formas de pó e líquidos; pode ser misturada com melamina e outras resinas mais duráveis; resina branca a bege com linha de linha de adesão incolor	Pó misturado com água, usado como endurecedor, enchimento, e extensor; algumas formulações de curar à temperatura ambiente, outros exigem prensagem a quente a cerca de 120°C.	Alta resistência seca e úmida; moderadamente durável sob ambientes úmidos; moderada a baixa resistência a temperaturas superiores a 50°C.	Madeira compensada de folhosas; mobiliário; fibra de média densidade; painéis de partículas;
	Fenol-formaldeído	Líquido, pó e filme seco; linha de adesão vermelho escuro.	Líquido misturados com extensores e agentes de enchimento; filme inserido diretamente entre laminados; líquida ou em pó aplicado diretamente a flocos em compósitos; em todas as formulações de cura de prensagem a quente a 120 a até 200°C em painéis aglomerados	Alta resistência seca e úmida; muito resistente à água e ambientes úmidos; mais resistente do que a madeira a altas temperaturas e envelhecimento químico	Adesivo para exterior de compensado de madeira de coníferas, painéis aglomerados e baixo uso em painéis de partículas.

Em relação às características físico-químicas dos adesivos destacam-se à viscosidade, tempo de gelatinização, teor de sólidos e pH que encontram-se descritas abaixo (IWAKIRI, 2005; BRASEQ, 2005).

• **Viscosidade:** A viscosidade de um líquido é a resistência ao fluxo livre entre camadas de uma matéria ou a resistência de um fluido ao escoamento os adesivos que possuem elevada viscosidade apresentam menor fluidez, possuem maior dificuldade no seu espalhamento, bem como, uma penetração reduzida na estrutura capilar da madeira. Nesta situação, o adesivo apresentará uma linha de cola mais espessa e assim acarretará em uma qualidade inferior de colagem, visto que a ligação madeira - adesivo será insuficiente. Se este apresentar uma baixa viscosidade haverá uma maior penetração e absorção do mesmo na estrutura capilar da madeira, porém em situação extrema, o adesivo escorrerá pela estrutura da madeira ocasionando uma linha de cola insuficiente (IWAKIRI, 2005; MOSLEMI, 1974).

• **Tempo de gelatinização (“gel-time”):** consiste no período desde a preparação do adesivo para a aplicação, abrangendo a adição de catalisadores ou outros aditivos até o ponto de endurecimento, ou fase de gel, quando atinge a máxima elasticidade (IWAKIRI, 2005), ou seja, é a velocidade com que o adesivo realiza a conversão do estado líquido para o sólido. Tal velocidade dependerá das condições físicas da linha de cola e dos mecanismos químicos do adesivo (MARRA, 1992). Quanto maior a temperatura, maior será a reatividade do adesivo ocorrendo assim uma redução no tempo de gel e quando se obtém o ponto máximo de viscosidade tolerável para sua aplicação. Este é um critério de qualidade do adesivo pois está relacionado à vida útil do mesmo e influenciará no tempo de prensagem (IWAKIRI, 2005).

• **Teor de sólidos:** é a quantidade de sólidos contidos no adesivo no qual é constituído de elementos sólidos e líquidos voláteis (solventes orgânicos). No processo de prensagem a quente, ocorre a evaporação dos solventes orgânicos, a polimerização do adesivo e a formação de uma adesão entre os substratos (IWAKIRI, 2005).

• **pH:** de uma solução aquosa consiste na concentração de íons  $H^+$  e  $OH^-$  (IWAKIRI, 2005); é a quantificação da acidez e da basicidade de uma solução (FIORUCCI et al., 2001). Para a colagem da madeira é essencial levar em consideração o pH do adesivo, bem como, o da madeira. Os adesivos devem possuir valores de pH entre 2,5 e 11,0, estando estes valores abaixo ou acima do estabelecido poderão resultar na degradação das células da madeira. As resinas mais empregadas comercialmente são a ureia-formaldeído (UF) e o fenol-formaldeído (FF), estas curam em meio ácido e meio alcalino respectivamente (IWAKIRI, 2005).

Segundo Iwakiri, (2005) os adesivos desempenham papel fundamental no uso de madeira sólida, uma vez que esta pode apresentar limitações. Tais limitações estão relacionadas aos seguintes fatores:

- **Dimensões:** O diâmetro e a altura da árvore influenciarão na largura e no comprimento máximo de uma peça de madeira.
- **Anisotropia:** As direções tangencial, radial e longitudinal apresentam propriedades distintas na madeira.
- **Defeitos naturais:** A madeira pode apresentar nós, percentagem de lenho juvenil e adulto, lenhos de reação, entre outros. Tais defeitos interferem no comportamento reológico da madeira, ou seja, afetam a viscosidade, plasticidade, elasticidade e escoamento da matéria (mudanças na forma e no fluxo do material).

De acordo FOREST PRODUCTS SOCIETY (1999), a utilização de adesivos em produtos reconstituídos de madeira exerce papel importantíssimo no desenvolvimento e na

expansão das indústrias de produtos florestais, uma vez que permitem o emprego eficiente da madeira. Embora apresentem implicações econômicas e técnicas, são componentes essenciais para utilização de produtos constituídos de madeira (PIZZI, 1994a).

As características da madeira, além de sua composição, afetam diretamente o processo de formação do adesivo e desempenho da ligação dos adesivos através de suas propriedades anatômicas (anéis de crescimento, proporção de cerne/alburno, idade da árvore, lenho de reação, grã e porosidade), propriedades físicas (densidade da madeira e teor de umidade,) químicas (extrativos, pH e teor de cinzas) e mecânicas (tensões internas e externas) (IWAKIRI, 2005).

## **2.2 Adesivos Sintéticos Termofixos**

Os adesivos termofixos são resinas sintéticas que sofrem alterações físicas e químicas quando submetidas a aquecimento, por meio de reação de policondensação, tornando-se duras e insolúveis (NOCK e RITCHER, 1978). São amplamente empregadas na indústria de painéis (GONÇALVES, 2012; DUNK, 2003; PIMENTA et al., 1996; MALONEY, 1977), tendo suas maiores utilizações as resinas à base de ureia-formaldeído e fenol-formaldeído (VIEIRA, 2014; GONÇALVES et al., 2008; IWAKIRI, 2005; MALONEY, 1977).

### **2.2.1 Adesivo Ureia-formaldeído**

Cerca de 90% dos painéis de madeira fabricados utilizam o adesivo ureia-formaldeído (MELO, 2009; IWAKIRI, 2005), devido ao seu baixo custo em relação as demais resinas (IWAKIRI, 2005; FOREST PRODUCTS SOCIETY, 1999; MALLONEY, 1977). Esta é produzida comercialmente, em uma temperatura entre 135° e 200°C e pressão de 70 a 30 atm, através da reação de dióxido de carbono e amônia (IWAKIRI, 2005). O formaldeído é obtido através da oxidação do metanol, a partir de monóxido de carbono e hidrogênio ou de petróleo (IWAKIRI, 2005).

A ureia apresenta dois grupos amônia, os quais permitem a condensação ácida das metilolureias por meio das ligações metilênicas com os hidrogênios reativos do formaldeído (PIZZI, 1994b). A reversibilidade da reação da ureia com o formaldeído, na presença de água, pode acarretar em sua decomposição o que ocasiona uma baixa estabilidade dimensional aos painéis e limita seu emprego às áreas internas (MARGOSIAN, 1995).

O adesivo ureia-formaldeído apresenta teor de sólidos entre 60 a 70%, o pH encontra-se aproximadamente na faixa de 7,4 a 7,8 e sua viscosidade na faixa de 400 a 1000 mPa.s (IWAKIRI, 2005). O processo de cura ocorre com a redução do pH através da adição de um catalisador ácido, podendo este ser o ácido cítrico, fórmico e tartárico (para cura à frio) ou o sulfato de amônio (para cura à quente – 90 à 120°C) (IWAKIRI, 2005). Sob condições ácidas e em proporções de molaridade, pH e calor variáveis, a adesão é realizada pela reação da ureia com o formol até o alcance da viscosidade esperada (KOLLMANN et al., 1975).

### **2.2.2 Adesivo Fenol-formaldeído**

O adesivo fenol-formaldeído (FF) é encontrado, na maior parte das vezes, sob a forma líquida e poucos como pó ou películas, sendo resistente à altas temperaturas e é tóxico a microorganismos (PIZZI, 1994a). Apresenta como principal característica a elevada resistência à umidade, sendo muito empregado na fabricação de compensados à prova d'água (IWAKIRI, 2005), aglomerados estruturais de uso externo, vigas laminadas e chapas duras

pelo processo seco, podendo ser utilizado para chapas de fibras e partículas de densidade média (CALEGARI et al., 2000).

Tal adesivo é oriundo de uma mistura da resina fenólica (termorrígida) com outros componentes como a resina epóxi, nitrila, neopreno, vinil butiral (termoplástica), vinil formal (termoplástico), poliamida (termoplástica) e o formaldeído, o qual tem maior aplicabilidade na indústria de painéis de madeira (PEREIRA, 2007).

A resina fenólica pode ser obtida por meio de dois métodos, nos quais ocorrem reações químicas do formaldeído com os fenóis em diferentes razões molar (IWAKIRI, 2005). O primeiro método compreende a reação do fenol com grande quantidade de formaldeído e catalizador ácido, normalmente proveniente da síntese do benzeno. Neste método a resina é denominada como “resol”, apresentando uma razão molar de formaldeído/fenol na faixa de 0,8:1 a 2,2:1 (IWAKIRI, 2005).

Já o segundo método, a resina é denominada de “novolac” e é produzida na forma sólida. Utiliza-se a reação do fenol em excesso com o formaldeído, com presença de catalisador ácido, porém em razão molar divergente do primeiro método (faixa de 0,8:1 a 1:1). O produto final passa pelo processo de moagem para obtenção de pó fino e posteriormente adiciona-se hexamilenetetramina. Ocorre o processo de liquefação, sob ação do calor na prensa, onde há a formação de amônia, a qual executa a função de catalisador na reação com o formaldeído resultando em uma resina termoestável (IWAKIRI, 2005).

Normalmente, o adesivo fenol-formaldeído apresenta teor de sólidos entre 48 a 51 %, com pH na faixa de 11 a 13 e viscosidade entre 300 a 600 mPa.s (IWAKIRI, 2005).

### **2.3 Lignosulfonato**

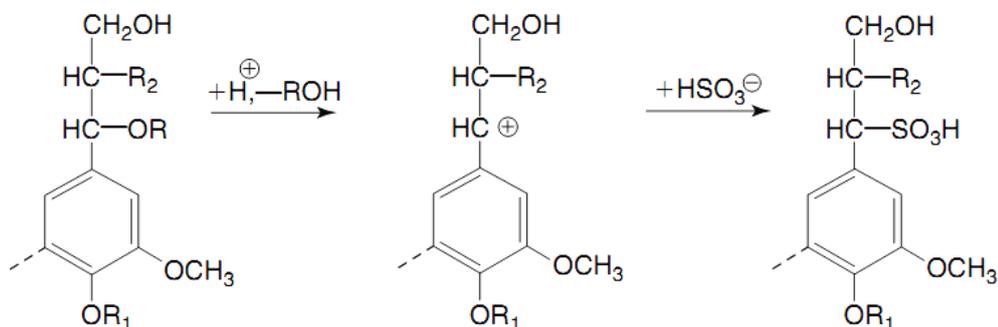
Lignosulfonato ou lignina sulfonada é um resíduo oriundo da indústria de papel e celulose, obtido predominantemente por meio da polpação sulfito da madeira no processo de obtenção da celulose (CAMPAGNER et al., 2014; OLIVEIRA, 2010; IWAKIRI, 2005; RODRÍGUEZ, 2005; SCHMIDT et al., 2004). É caracterizado por suas propriedades aniônicas, tensoativas, aglomerantes, umectantes, plastificantes, entre outras, apresenta solubilidade em água, e é proveniente principalmente de madeiras de coníferas, por apresentar elevado teor de lignina, como as de pinus (GODA et al., 2000).

A produção do lignosulfonato ocorre por meio do processo de cozimento dos cavacos de madeira, no qual a lignina é separada da polpa, para individualização de suas fibras e para extração da pasta celulósica, (NEXTBAR, 2011; SAVASTANO, 2002; GODA et al., 2000).

A lignina é um dos polímeros naturais mais encontrados nas plantas (ROSA, 2014; RODRÍGUEZ, 2005), sendo o segundo elemento mais abundante da madeira representando 18-35%, dependendo da espécie, de seu peso seco (ROWEL, 2005; PILÓ-VELOSO, 1993). É uma molécula tridimensional e amorfa que consiste em subestruturas de fenilpropano metoxiladas que estão localizadas na parede da célula da planta em conjunto com a celulose e hemicelulose, atuando como reforço para a matriz lignocelulósica (CAMPAGNER, 2014; WEN et al., 2013), que pode ser obtida de diversos tipos de madeiras, bem como de outros recursos naturais, sendo intitulada como biomacromolécula, macromolécula e polímero (CORRADINI, 1999).

As características da lignina fazem com que a mesma tenha múltiplos usos, podendo ser reaproveitada e empregada em produtos de maior valor agregado, como no caso da geração do lignosulfonato (CAMPAGNER et al., 2014). Também pode ser um combustível, uma vez que se evidencia grande quantidade de carbono, que possuem elevado valor energético, em suas moléculas (OLIVEIRA, 2010; RODRÍGUEZ, 2005; ALEXY, 2000).

No processo de polpação sulfito, a madeira é digerida a 140-170°C, com uma solução aquosa de um sulfito ou bissulfito de sal de sódio, amônio, magnésio ou cálcio, em que durante o processo vários eventos químicos ocorrem, incluindo a quebra de ligações entre a lignina e os carboidratos, de ligações das unidades carbono-oxigênio interconectadas da lignina e a sulfonação de sua cadeia alifática (Figura 1) (LORA, 2008).



**Figura 1.** Esquema de reação principal para a formação de lignosulfonato durante polpação sulfito ácido (GELLERSTEDT, 1976).

A solubilização da lignina nestes processos não é totalmente seletiva, uma vez que há solubilização, de alguns carboidratos de baixo peso molecular, açúcares redutores, de parte das hemiceluloses, além de outros componentes menores e até mesmo da própria celulose que tem sua degradação parcial (SAVASTANO, 2002; GODA et al., 2000).

O resultado é a geração da lixívia residual ou licor negro que consiste em um líquido escuro oriundo desses resíduos de lignina, carboidratos e extrativos da madeira que no decorrer da polpação permaneceram em solução (HERNANDÉZ, 2005; SAVASTANO, 2002; SANTOS e CURVELO, 1999; GODA et al., s/d).

O tipo de lignosulfonato obtido será dependente do processo de polpação empregado podendo este ser de cálcio, sódio, magnésio e amônio (RODRÍGUEZ, 2005) e o grau de condensação obtido será dependente da qualidade de cozimento dos cavacos de madeira, pois este é fator prejudicial tanto para a qualidade da fibra (branqueamento), como para a formação dos lignosulfonatos. Logo, as condições de produção de celulose pelo processo sulfito devem ser bem controladas (GODA et al., 2000). Neste processo, diferente dos demais, a quantidade de lignina extraída no licor negro é maior e o consumo de energia é reduzido (ROSA, 2014).

Os lignosulfonatos tem aplicabilidade em larga escala nas indústrias como: Aditivo para concreto, fabricação de cimento colante, argamassa e rejuntamentos, emulsões asfálticas, estabilização do solo, fabricação de refratários, defensivos agrícolas, tintas para fundição, corantes, tratamento de água, fabricação de baterias ácidas de chumbo, fabricação do negro de fumo, fabricação de rações animais (gado, aves, peixes e outros) (SAVASTANO, 2002). Estes possuem além de suas propriedades dispersantes, elevado poder adesivo podendo ser usados em diversas aplicações que necessitem de um agente aglomerante essencialmente orgânico (MELBAR, 2000). A maior utilização, em termos quantitativos, do lignosulfonato é na indústria de construção civil, visto que este atua como plastificante melhorando a fluidez e o desempenho do concreto (PLANCK, 2004).

Borregaard LignoTech é o maior produtor de lignosulfonatos em todo o mundo, apresentando 11 unidades de produção na Europa, Ásia, África e Américas que produzem mais de 500.000 toneladas (base seca) de produtos de lignina por ano, obtida como

subprodutos a partir da produção de pasta de folhosas e coníferas (LORA, 2008). Tembec é o segundo maior produtor de lignosulfonato no mundo, no qual possui três fábricas de polpação sulfito na Europa e América do Norte, duas das quais são grandes produtoras de lignosulfonatos para comercialização. Tem potencial para produzir 570.000 toneladas métricas de lignosulfonatos por ano, embora as vendas sejam menores do que a quantidade produzida (LORA, 2008).

No Brasil, a fabricação de lignosulfonatos foi iniciada pela Companhia Melhoramentos de São Paulo, em 1957, pioneira no setor de papel e celulose (SAVASTANO, 2002; GODA et al., 2000). Atualmente, a única empresa que realiza a recuperação dos lignosulfonatos do licor negro, oriundo do cozimento químico da produção de celulose sulfito, é a empresa intitulada LignoTech do Brasil, antiga Melbar Produtos de Lignina (SAVASTANO, 2002; GODA et al., 2000).

## 2.4 Tanino

Os taninos são compostos naturais (VIEIRA, 2010), presentes nas plantas na casca de algumas espécies como de acácia negra (*Acacia mearnsii*), aroeira-preta (*Myracrodruon urundeuva*), gliricídia (*Gliricidia sepium*), candeia (*Moquinia polymorpha (Less) DC.*), *Pinus radiata* e da madeira do cerne de quebracho (*Schinopsis sp*) (VIEIRA, 2014; VIEIRA, 2010). Na casca, os taninos podem constituir até 40% permitindo a sua exploração comercial (PASTORE JUNIOR, 1977).

Taninos são compostos polifenólicos, com alto peso molecular e tem sido muito usado para definir duas grandes classes de compostos químicos de natureza fenólica, os taninos condensados e os taninos hidrolisáveis que são utilizados para diversos fins como o curtimento do couro e a produção de adesivos (VIEIRA, 2014; PIZZI, 2008; MORI et al., 2000; PIZZI, 1983).

Os taninos hidrolisáveis são ésteres de ácidos carboxílicos e açúcares que são facilmente hidrolisados dando origem a derivados do ácido benzóico e açúcares (ROWELL, 2005). Estes não possuem natureza polimérica, mas formam estruturas complexas (PIZZI, 2008). De acordo com Zucker (1983), tais tipos de taninos teriam a função de defesa na planta contra a herbivoria.

Já os taninos condensados são um grupo de polímeros à base de unidade de monômeros flavonóides C-15 hidroxilados (ROWELL, 2005). Na planta, estes seriam responsáveis por assegurar a proteção contra microorganismos patogênicos (ZUCKER, 1983). Cerca de 90% desta classe de tanino é mundialmente utilizada para a produção comercial totalizando uma produção de 200.000 toneladas por ano (PIZZI, 2008; PIZZI, 1994). Estes são empregados como substituintes de resinas sintéticas, uma vez que formam um polímero de estrutura rígida ao precipitar com o formaldeído (GONÇALVES e LELIS, 2000).

Na produção do adesivo ocorre a mistura dos taninos condensados com formaldeído, paraformaldeído ou hexametileno. Estes são estocados, até o processo de colagem, sob a forma de pó ou soluções aquosas concentradas para que sejam mantidos não reativos até o momento de mistura com o agente ligante (VIEIRA, 2014). A fabricação dos adesivos é influenciada pelo grau de condensação dos taninos, uma vez que interfere na viscosidade da solução com extratos e na ligação das moléculas de tanino. O grau de condensação do tanino é influenciável pela idade e local de crescimento das árvores e é variável de espécie para espécie (VIEIRA, 2010).

Taninos têm sido usados como adesivos na África do Sul, Austrália, Zimbábue, Chile, Argentina, Brasil e Nova Zelândia (DUNKY e PIZZI, 2002). Estes apresentam limitações

como a baixa resistência coesiva e à umidade que podem ser reduzidas com a adição de resinas como a ureia-formaldeído, fenol-formaldeído e resorcinol (IWAKIRI, 2005). Além disso, a qualidade deste tipo de adesivo pode sofrer interferência de componentes químicos não fenólicos (gomas, açúcares, aminoácidos, pectina) (WEISSMANN, 1985; COPPENS et al., 1980) e por componentes químicos empregados na extração do tanino (GONÇALVES e LELIS, 2000).

A quantificação dos taninos é feita através da reação de Stiasny. A obtenção do número de Stiasny (NS) é realizada através da reação dos polifenóis existentes no extrato com formaldeído em meio ácido, representando a reatividade dos polifenóis (taninos condensados) (VIEIRA, 2010). Esta análise 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). Outro método para a quantificação dos polifenóis é através da absorção ultravioleta (UV) que é considerada mais eficaz, pois considera os polifenóis que reagem com o formaldeído sem que ocorra a precipitação (VIEIRA, 2014).

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Obtenção dos materiais

Os materiais utilizados, como os lignosulfonatos foram obtidos na LignoTech do Brasil (antiga Melbar Produtos de Lignina), localizada em Cambará do Sul, no estado do Rio Grande do Sul. Os taninos (Phenotan M) de acácia negra foram doados pela TANAC S/A, de Montenegro – RS e os adesivos sintéticos, a ureia-formaldeído e o fenol-formaldeído, pela empresa Hexion do Brasil situada em Curitiba – PR.

#### 3.2 Preparo do lignosulfonato e determinação do teor de lignina

Os lignosulfonatos foram obtidos na forma de pó. Procedeu-se uma análise de solubilidade em água, uma vez que os mesmos seriam empregados na forma de soluções. Assim, foram preparadas soluções nas concentrações de 40%, 50% e 60%, empregando-se água destilada à temperatura de 60°C.

O teor de lignina foi determinado pelo método denominado Lignina KLASON. Inicialmente, pesou-se 300 mg de lignosulfonato (base seca) e macerou-se em 3,0 ml de ácido sulfúrico a 72%, em banho-maria com temperatura mantida entre 25°C e 30°C, durante 1 hora. A seguir, o material foi transferido para um balão de 250 ml, diluído em 84 ml de água destilada e permaneceu sob refluxo por 4 horas. Realizou-se a filtragem do material em funil de placa sinterizada previamente tarado, lavando-se o material residual (lignina KLASON) com 500 ml de água quente. O cadinho foi colocado em estufa a 103°C ± 2°C até a obtenção de peso constante. O teor de lignina foi determinado, conforme a fórmula abaixo:

$$\text{Lig (\%)} \equiv \frac{\text{Massa lignina (g)} \times 100}{\text{Massa lignosulfonato (g)}}$$

#### 3.3 Caracterização química dos taninos

A determinação dos teores de polifenóis dos extratos tânicos de acácia negra foi realizada por meio da reação de Stiasny (WISSING, 1955; LELIS, 1995). Já o teor dos polifenóis reativos foi feito através do método Ultra-Violeta (UV) (ROFFAEL, 1982).

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

Em um balão volumétrico de 250 ml foram adicionados 0,25 g (base seca) de tanino em pó, acrescentando-se 50 ml de água destilada, 5 ml de ácido clorídrico concentrado e 10 ml de formaldeído (37%). Por um período de 30 minutos manteve-se o balão em manta térmica sob refluxo. Após tal período, o material foi filtrado em funil de placa sinterizada, por meio de bomba à vácuo, e o precipitado foi lavado com água destilada quente e levado à estufa a  $103 \pm 2^\circ \text{C}$  até obtenção do peso seco.

A determinação do Número de Stiasny (teor de tanino condensável) foi realizada de acordo com a seguinte fórmula:

$$\text{NS} = \frac{\text{PT}}{\text{PE}} \times 100$$

Sendo:

NS = Número de Stiasny (%)

PT = Peso seco do tanino (g)

PE = Peso seco do extrato (g)

### 3.3.2 Teor de polifenóis reativos através do método Ultra Violeta - UV (ROFFAEL, 1982)

A determinação de polifenóis reativos, por meio do método UV, é baseada na reação de Stiasny. Foi executado o mesmo procedimento da reação de Stiasny (item 3.3.1). Em um balão volumétrico de 250 mL foi adicionado 50 mL do extrato aquoso, 5 mL de ácido clorídrico e 10 mL de formaldeído, colocando-os sob refluxo por um período de 30 minutos. Uma vez resfriada a solução, esta foi filtrada em funil de placa sinterizada e o filtrado obtido foi empregado na determinação da absorbância em espectrofotômetro à 280nm.

O filtrado do extrato aquoso, o qual não sofreu tratamento com ácido clorídrico e formaldeído foi utilizado para a determinação dos polifenóis. Foi realizada a diluição da amostra (1:25) devido a elevada concentração de polifenóis do extrato.

Uma vez realizada a leitura no comprimento de onda de 280nm, de acordo com a diluição, realizou-se o cálculo da reatividade.

$$\text{R} = \frac{\text{Aa} - \text{Ad}}{\text{Ad}} \times 100$$

Onde:

R = Reatividade em %

Aa = Absorbância do extrato antes da reação de Stiasny

Ad = Absorbância do extrato após reação de Stiasny

### 3.4 Análise das propriedades de colagem dos lignosulfonatos

#### 3.4.1 Teor de sólidos

O teor de sólidos das soluções de lignosulfonatos foi calculado segundo Brito (1995). Para isso, foi colocado 5g de solução em cadinho, com peso conhecido, para cada tratamento realizando-se três repetições. Tais cadinhos foram encaminhados para estufa aquecida, à  $103 \pm 2^\circ \text{C}$ , permanecendo nesta por um período de 24 horas para obtenção de peso seco.

A determinação do teor de sólidos foi feita de acordo com a seguinte fórmula:

$$\text{TS} = \frac{\text{PS}}{\text{PU}} \times 100$$

Onde:

TS = Teor de sólidos em %

PS = Peso seco

PU = Peso úmido

#### 3.4.2 pH

O pH das diferentes soluções foi determinado por meio de pH-metro digital após 4 minutos em contato com a solução.

#### 3.4.3 Tempo de formação do gel

O tempo de formação do gel foi obtido da seguinte forma: Em um tubo de ensaio, foram colocados aproximadamente 10g de solução de lignosulfonato nas proporções de 40%, 50% e 60%. Consecutivamente, foi adicionada uma solução de formaldeído a 37% na proporção de 20% sobre o teor de sólidos. A mistura obtida foi então homogeneizada com o auxílio de um bastão de vidro e conduzida a banho-maria, a uma temperatura de  $90^\circ\text{C}$ , até seu ponto de endurecimento, medindo-se assim o tempo necessário (em min) para que a mistura atingisse a fase gel, expressando o tempo de formação de gel.

#### 3.4.4 Viscosidade

A viscosidade foi determinada utilizando-se o copo Ford nº 4 (ASTM D-1200, 1994). Neste, foram adicionadas 130 ml de solução, aferindo-se o tempo necessário para escoamento da solução pelo copo. O valor da viscosidade foi obtido através da seguinte fórmula:

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

Onde:

V= viscosidade expressa, em mPa.s;

t = tempo de escoamento, em segundos;

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

### 3.4.5 Densidade

A densidade foi obtida por meio de cálculo, colocando-se em torno de 10ml de solução em uma proveta sobre balança previamente tarada. Após, foi relacionada a massa lida na balança por 10 ml de solução, obtendo-se assim a densidade da mesma.

### 3.5 Análise do adesivo Ureia-Formaldeído (UF) e suas modificações com lignosulfonato

As propriedades do adesivo Ureia-Formaldeído (UF) e de suas misturas com lignosulfonatos foram avaliadas através de análises de teor de sólidos, pH, tempo de formação do gel, viscosidade e densidade, de acordo com os itens 3.4.1 a 3.4.5; Divergindo somente no que se refere ao tempo de formação de gel no qual foi utilizado como catalisador uma solução de sulfato de amônio à 24% na proporção de 2% sobre o teor de sólidos .

A diluição do lignosulfonato e da ureia-formaldeído (UF) foi definida por meio de análises preliminares, sendo respectivamente 50% e 87%. Na execução da diluição da solução de UF, diferentemente da solução de lignosulfonato, utilizou-se água destilada à temperatura ambiente.

As misturas realizadas para cada tratamento foram estabelecidas, perfazendo um total de 11 tratamentos como mostra a Tabela 2.

**Tabela 2.** Tratamentos das diferentes proporções do adesivo UF e Lignosulfonato

Tratamento	Proporção Ureia-Formaldeído (%)	Proporção Lignosulfonato (%)
T1	100	0
T2	90	10
T3	80	20
T4	70	30
T5	60	40
T6	50	50
T7	40	60
T8	30	70
T9	20	80
T10	10	90
T11	0	100

### 3.6 Análise de solução de taninos de acácia negra e de suas modificações com lignosulfonato

As propriedades da solução de tanino de acácia negra e de suas modificações com lignosulfonato foram avaliadas através de análises de teor de sólidos, pH, tempo de formação do gel, viscosidade e densidade, de acordo com os itens 3.4.1 - 3.4.5. As misturas realizadas para cada tratamento foram estabelecidas de acordo com a Tabela 3.

A diluição do lignosulfonato foi definida por meio de análises de viscosidade preliminares ficando estabelecida como 50%. A diluição do tanino foi pré-estabelecida como 45%. Para a execução da diluição do tanino à 45%, diferentemente da solução de lignosulfonato à 50%, utilizou-se água destilada à temperatura ambiente.

**Tabela 3.** Tratamentos das diferentes proporções de Tanino de acácia e Lignosulfonato

<b>Tratamento</b>	<b>Proporção Tanino de acácia (%)</b>	<b>Proporção Lignosulfonato (%)</b>
T1	100	0
T2	90	10
T3	80	20
T4	70	30
T5	60	40
T6	50	50
T7	40	60
T8	30	70
T9	20	80
T10	10	90
T11	0	100

### 3.7 Análise do adesivo Fenol-Formaldeído (FF) e suas modificações com lignosulfonato

As propriedades do adesivo Fenol-Formaldeído (FF) e de suas modificações com lignosulfonato foram avaliadas através de análises de teor de sólidos, pH, tempo de formação do gel, viscosidade e densidade, de acordo com os itens 3.4.1 - 3.4.5. Divergindo somente no que se refere ao tempo de formação de gel, no qual foi utilizado como catalisador solução de carbonato de potássio à 60% na proporção de 6% sobre o teor de sólidos. As misturas realizadas para cada tratamento foram estabelecidas de acordo com a Tabela 4.

A diluição do lignosulfonato e do Fenol-Formaldeído (FF) foi definida por meio de análises preliminares, sendo respectivamente 50% e 70%. Para a execução da diluição do FF, diferentemente do lignosulfonato, utilizou-se água destilada à temperatura ambiente.

**Tabela 4.** Tratamentos das diferentes proporções do adesivo FF e Lignosulfonato

<b>Tratamento</b>	<b>Proporção Fenol-Formaldeído (%)</b>	<b>Proporção Lignosulfonato (%)</b>
T1	100	0
T2	90	10
T3	80	20
T4	70	30
T5	60	40
T6	50	50
T7	40	60
T8	30	70
T9	20	80
T10	10	90
T11	0	100

### 3.8 Análise estatística

As análises estatísticas foram feitas com o auxílio do programa SAEG, sendo os testes analisados à 95% de probabilidade. A normalidade dos dados foi verificada através do teste de Kolmogorov-Smirnov e a homogeneidade das variâncias através do teste de Levene. Para as variáveis que apresentaram distribuição normal e homogeneidade das variâncias, aplicou-se a análise de variância (ANOVA) e havendo diferença significativa foi aplicado o teste de Tukey a nível de 5% de significância.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise da solubilidade dos lignosulfonatos e do teor de lignina residual

As análises das propriedades de colagem dos lignosulfonatos nas concentrações pré-determinadas (40%, 50% e 60%) evidenciaram que a solubilidade do lignosulfonato dependia da concentração empregada.

Após a caracterização da densidade e da viscosidade para a faixa de concentração de 40% - 60% de lignosulfonato, verificou-se que no intervalo de 56% - 60% não foi possível a caracterização dos mesmos. Estes apresentaram resistência em sua diluição, bem como, comportamento viscoso elevado, não sendo possível a passagem das soluções em copo Ford nº 4 e nº 5 para realização do tempo de escoamento, e com isso não foi obtido os seus respectivos valores de viscosidade. Porém, no que tange ao intervalo de 40% - 55%, a caracterização da densidade e da viscosidade foi obtida conforme a Tabela 5.

**Tabela 5.** Valores médios de densidade e viscosidade de lignosulfonatos em diferentes concentrações

Soluções de lignosulfonato	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosidade (MPa.s)
40%	1,08	396,92
50%	1,53	498,92
52%	1,08	371,18
53%	1,04	325,63
54%	1,24	814,95
55%	1,1	602,46

O valor médio do teor de lignina residual nos lignosulfonatos foi de 2,08 %, evidenciando o baixo percentual de lignina no material analisado.

### 4.2 Análise das propriedades químicas dos taninos

O valor médio do número de Stiasny (NS) obtido foi de 65,40%, sendo este abaixo do encontrado por Jiyuan et.al (1994) que ao analisar extratos da casca de *Acacia mearnsii* com seis anos de idade e diferentes regiões geográficas encontraram valores médios de 70,3 a 71,6%. Carvalho et al (2014) ao trabalhar com tanino de *Pinus Caribaea* var. *bahamensis* encontrou valores de 75% enquanto Vieira (2014) trabalhando com diferentes tratamentos (água e sulfito de sódio) encontrou NS médio de 28 a 52%.

O valor médio encontrado para a reatividade através do método de ultravioleta foi de 86,17%, demonstrando uma alta reatividade dos polifenóis, valores próximos foram obtidos por Jiyuan et.al (1994). FERREIRA (2004) encontrou valores de reatividade na casca de *Pinus oocarpa* em extração com a adição de 5% de sulfito de sódio de 99,07%.

### 4.3 Análise das propriedades de colagem dos lignosulfonatos

Com a análise dos dados de viscosidade (Tabela 5), verificou-se que os lignosulfonatos diluídos em concentrações de até 55% apresentaram valores de viscosidade mais adequados para sua aplicação utilizando-se pistola pressurizada. Para tal aplicação há o requerimento da amostra possuir viscosidade de até 1000 MPa.s, para que esta possa fluir de forma correta pela pistola. Com base nesta observação, decidiu-se pelo emprego do lignosulfonato com 50% de concentração para a realização de análises posteriores.

Diante a futuras aplicações desta concentração realizaram-se as análises de pH e tempo de formação de gel, para posterior comparação com os outros adesivos estudados (Tabela 6). O pH médio da solução de 50% de lignosulfonato apresentou o valor de 3,85 demonstrando seu caráter ácido. Não foi possível a determinação do tempo de gel, visto que, não houve o ponto de endurecimento (fase gel) da amostra em um período de tempo de até duas horas.

**Tabela 6.** Valores médios de pH, viscosidade e tempo de gel para o lignosulfonato na concentração 50%

Solução de lignosulfonato a 50%		
pH	Viscosidade (mPa.s)	Tempo de Gel (min)
3,85	498,92	N.D

\*N.D= Não foi possível determinar.

### 4.4 Análise das propriedades do adesivo ureia-formaldeído (UF) e suas modificações com lignosulfonato

Inicialmente, foram executadas diluições, com água, do adesivo Ureia-Formaldeído (UF) para posterior caracterização das amostras quanto à densidade e a viscosidade, obtendo-se as informações contidas na Tabela 7. Essa diluição foi necessária tendo em vista que o adesivo UF apresentava-se muito viscoso.

**Tabela 7.** Valores médios de densidade e viscosidade do adesivo Ureia-Formaldeído em diferentes diluições com água

Diluições do adesivo Ureia-Formaldeído (UF)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosidade (mPa.s)
95%	1,28	1469,90
90%	1,20	842,81
87%	1,20	641,70
85%	1,19	409,79

Com a observação dos dados de viscosidade das diluições, verificou-se que o adesivo UF com 87% de concentração (61% teor de sólidos) apresentou viscosidade igual a 641,70 mPa.s. Esta diluição foi escolhida por apresentar um valor intermediário entre a diluição de 85% e 90%, encontrando-se dentro da faixa de referência para o adesivo UF (400-1000 mPa.s) (IWAKIRI, 2005). A Tabela 8 apresenta os valores médios de pH, viscosidade e tempo de gel para o adesivo UF.

**Tabela 8.** Valores médios de pH, viscosidade e tempo de gel para o adesivo Ureia-Formaldeído com 61% de teor de sólidos

Adesivo Ureia-Formaldeído 61%		
pH	Viscosidade (mPa.s)	Tempo de Gel (min)
7,02	641,7	2,56

O pH médio do adesivo UF foi de 7,02, demonstrando o caráter neutro deste adesivo. Iwakiri (2005) estabelece faixa de referência de pH de 7,4 a 7,8 para este adesivo.

No que tange a determinação do tempo de gel, observou-se que o período necessário para que a mistura atingisse a fase de gel foi de 2,56 min, valor próximo de 2,06 obtido por Vieira (2010). A Tabela 9 apresenta os valores médios de pH, viscosidade e tempo de gel de solução de lignosulfonatos e de suas misturas com o adesivo Ureia-Formaldeído.

**Tabela 9.** Valores médios de pH, viscosidade e tempo de gel de soluções de lignosulfonatos a 50% e de suas misturas com adesivo Ureia-Formaldeído (UF)

Tratamento	Proporção UF/Lignosulfonato	pH	Viscosidade (mPa.s)	Tempo de Gel (min)
T1	100/0	7,02 a	641,7 d	2,56 bc
T2	90/10	4,52 b	863,7 b	1,93 c
T3	80/20	3,88 cd	831,1 c	1,60 c
T4	70/30	3,45 e	915,1 a	1,70 c
T5	60/40	3,66 de	567,2 e	2,60 bc
T6	50/50	3,13 f	520,2 f	3,43 b
T7	40/60	3,98 c	483,2 g	11,0 a
T8	30/70	2,96 fg	396,6 h	N.D
T9	20/80	2,82 gh	325,7 i	N.D
T10	10/90	2,65 h	168,4 j	N.D
T11	0/100	3,85 cd	498,9 fg	N.D

\*Médias seguidas pela mesma letra dentro da mesma coluna não diferem entre si ao nível de 95% de probabilidade, pelo teste Tukey; N.D= Não foi possível determinar.

Após avaliação dos valores médios obtidos na análise de pH, pode-se observar que com a adição de lignosulfonato o pH foi reduzindo e se aproximando do valor do tratamento T11 (lignosulfonato puro), fato ocorrido devido ao caráter ácido do lignosulfonato.

Com relação à viscosidade, nota-se que a substituição de até 30% do adesivo UF por lignosulfonato provocou um aumento dos valores de viscosidade. A partir deste valor, o aumento do percentual de lignosulfonato fez com que a viscosidade diminuísse, visto que, a viscosidade foi se aproximando do valor de T11 (lignosulfonato puro).

No que se refere à análise do tempo de gel, não houve diferença significativa entre os valores do adesivo UF e suas modificações com soluções de lignosulfonatos nos percentuais até 50%. A substituição do adesivo na proporção 40/60 acarretou um aumento significativo nos valores do tempo de gel. Os resultados mostraram também que não foi possível determinar o tempo de gel de soluções de lignosulfonatos puros e de suas misturas com até 30% de UF.

#### 4.5 Análise das propriedades de solução de tanino e suas modificações com lignosulfonato

A Tabela 10 apresenta os valores médios de pH, viscosidade e tempo de gel de solução de lignosulfonatos e de suas misturas com tanino de acácia negra.

**Tabela 10.** Valores médios de pH, viscosidade e tempo de gel de lignosulfonatos e de suas misturas com adesivo tanino de acácia negra

Tratamento	Proporção tanino/lignosulfonato	pH	Viscosidade (mPa.s)	Tempo de Gel (min)
T1	100/0	5,98 a	294,9 d	4,13 b
T2	90/10	5,79 b	245,5 f	2,75 c
T3	80/20	5,38 c	210,5 g	1,99 d
T4	70/30	5,22 d	196,8 h	2,25 d
T5	60/40	5,11 e	165,0 i	2,12 d
T6	50/50	5,11 e	475,1 c	2,20 d
T7	40/60	4,88 f	571,4 a	2,21 d
T8	30/70	4,68 g	499,7 b	3,78 b
T9	20/80	4,28 h	262,9 e	6,29 a
T10	10/90	4,07 i	251,2 f	N.D
T11	0/100	3,85 j	498,9 b	N.D

\*Médias seguidas pela mesma letra, dentro de uma mesma coluna, não diferem entre si ao nível de 95% de probabilidade, pelo teste Tukey; N.D= Não foi possível determinar.

Com os valores médios de pH determinados verificou-se um decréscimo no valor de pH das soluções de tanino com a adição de maiores percentuais de lignosulfonato. Tal redução demonstrou uma aproximação do pH, com o aumento da concentração de lignosulfonato, ao valor de T11 (lignosulfonato puro) caracterizando a acidez presente no lignosulfonato.

Com relação à viscosidade, verificou-se que a substituição de até 40% do tanino por lignosulfonato promoveu o decréscimo dos valores de viscosidade, sendo a diferença significativa. A partir daí, substituições até 70% promoveram aumento da viscosidade, embora os valores encontrem-se dentro da faixa ideal para aplicação na indústria de painéis de madeira. A substituição de 10% e 20% de lignosulfonato por tanino favoreceu também para a redução dos valores de viscosidade, sendo a diferença significativa.

O valor médio da viscosidade do tanino de acácia (T1) foi próximo aos obtidos por Carvalho (2014) e Sousa (2006), porém relativamente baixos quando comparados com as demais espécies. Deve-se lembrar que os taninos empregados foram obtidos industrialmente, sendo provavelmente empregado algum tratamento para redução de sua viscosidade. 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 (VIEIRA, 2014a).

No que tange à análise do tempo de gel, a substituição de até 60% de tanino por lignosulfonato favoreceu para a obtenção de menores valores de tempo de gel. Logo, a mistura tornou-se mais reativa frente ao catalisador (formaldeído). Os resultados mostraram também que não foi possível determinar o tempo de gel de soluções de lignosulfonato puro e com 10% de substituição por tanino, sendo o valor de substituição mínimo, para que se obtenha a reatividade da mistura de 20%. Valor este, que demonstrou significância frente aos demais tratamentos por apresentar alto valor médio de tempo de gel.

#### 4.6 Análise das propriedades do adesivo fenol-formaldeído (FF) e suas modificações com lignosulfonato

Inicialmente, foram executadas diluições, com água, do adesivo Fenol-Formaldeído (FF) até obtenção de uma mistura que apresentasse certa fluidez para passar pelo copo Ford nº 4. Com a diluição do adesivo FF mais adequada (70%), teor de sólidos de 38%, e a concentração de lignosulfonato pré-estabelecida, procedeu-se a mistura de ambos nas proporções descritas em metodologia. Não foram realizados todos os tratamentos, visto que a partir da proporção 80/20 (T3) não foi possível a passagem das misturas em copo Ford nº 4 e nº 5 devido a alta viscosidade das amostras.

A Tabela 11 apresenta os valores médios de pH, viscosidade e tempo de gel de solução de lignosulfonatos e de suas misturas com Fenol-Formaldeído (FF).

**Tabela 11.** Valores médios de pH, viscosidade e tempo de gel de lignosulfonatos e de suas misturas com adesivo Fenol-Formaldeído (FF)

Tratamento	Proporção FF/lignosulfonato	pH	Viscosidade (mPa.s)	Tempo de Gel (min)
T1	100/0	13,0 a	51,3 c	1,79 b
T2	90/10	11,9 b	101,7 b	1,13 c
T3	80/20	11,8 b	N.D	20,32 a
T11	0/100	3,8 c	498,9 a	N.D

\*Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si ao nível de 95% de probabilidade, pelo teste Tukey; N.D= Não foi possível determinar.

Após a avaliação dos dados obtidos na análise de pH, verificou-se que com a adição de lignosulfonato ao adesivo FF houve decréscimo do pH, havendo diferença significativa. Esse decréscimo é decorrente do lignosulfonato que apresenta alta acidez, conforme demonstrado no tratamento T11.

Com relação à viscosidade, observou-se que a substituição de 10% de Fenol-Formaldeído (FF) por lignosulfonato contribuiu para o aumento da viscosidade, sendo a diferença significativa. Para as outras misturas de fenol-formaldeído e lignosulfonato não foi possível a determinação da viscosidade, devido a estas misturas apresentarem alta viscosidade, não passando pelo copo Ford nº 4 e 5. Vieira (2010) trabalhando com misturas de ureia- formaldeído (UF) e fenol-formaldeído (FF) e taninos da casca de *Pinus ocarpa* encontrou dificuldades nas misturas. Houve um grande aumento nos valores de viscosidade

com a adição do tanino, não sendo possível determinar a viscosidade em misturas com substituição acima de 10%.

No que se refere à análise do tempo de gel, verificou-se que a substituição de 10% de Fenol-Formaldeído (FF) por lignosulfonato contribuiu para a redução do tempo de gel, sendo a diferença significativa. Porém, com o aumento da substituição para 20%, obteve-se um significativo aumento no tempo de gel. Após este valor não foi realizado as determinações de tempo de gel dos próximos tratamentos devido à alta viscosidade das misturas como descrito anteriormente.

## 5. CONCLUSÕES

- O adesivo Ureia-Formaldeído (UF) pode ser substituído em até 50% por solução de lignosulfonato, sem alterar as suas propriedades de colagem;
- A substituição de tanino por lignosulfonato não apresenta problemas de aplicação do adesivo, uma vez que os valores de viscosidade encontram-se dentro da faixa ideal de aplicação. Entretanto, considerando-se a reatividade das misturas, os lignosulfonatos apresentam potencial para adesivo em misturas com tanino até a proporção máxima de 80%;
- A aplicação de lignosulfonato com o adesivo Fenol-Formaldeído (FF) apresenta complicações em razão da alta viscosidade e da baixa reatividade das misturas. Desta forma, é possível somente a substituição de adesivo FF por lignosulfonato na razão de 10%;
- Os resultados gerados demonstraram que a reatividade dos lignosulfonatos é baixa, indicando que estes devem ser utilizados em misturas com adesivos sintéticos, preferencialmente Ureia-Formaldeído ou com taninos de acácia negra.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIMCI - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE. **Artigo técnico nº7**. Curitiba, 2003. 6p.

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

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

BRASEQ – BRASILEIRA EQUIPAMENTOS. **Viscosidade e reologia: noção básica**. São Paulo, 2005. Disponível em: <http://www.br.aseq.com.br/pdf/brookfield.pdf>. Acesso em: maio 2015.

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 Engenharia Florestal). UFPR, Curitiba, PR.

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.

CAMPAGNER, M. R.; PITOMBO, L. M.; PAIVA, J. M. F. Filmes poliméricos baseados em amido e lignossulfonatos: preparação, propriedades e avaliação da biodegradação. **Polímeros**, v. 24, n. 6, p. 740-751, 2014.

CARVALHO, A. G.; LELIS, R. C. C.; NASCIMENTO, A. M. Avaliação de adesivos à base de taninos de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* e de *Acacia mearnsii* na fabricação de painéis aglomerados. **Ciência Florestal**, v. 24, n. 02, p. 479-489, 2014.

COPPENS, H. A.; SANTANA, M. A. E.; PASTORE, F. J. Tannin formaldehyde adhesive for exterior-grade plywood and particleboard manufacture. **Forest Product Journal**, v. 30, n. 04, p. 38-42, 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.

DUNKY, M.; PIZZI, A. Wood adhesives. In: CHAUDHURY, M.; POCIUS, A.V. (Eds.), **Adhesive Science and Engineering - 2: Surfaces, Chemistry and Applications**. Amsterdam: Elsevier, 2002. cap. 23, p. 1039-1103.

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

FERREIRA, E.S. **Utilização dos Polifenóis da Casca de Pinus para Produção de Adesivos para Compensados**. 2004. 101f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

FIORUCCI, A. R.; SOARES, A. H. F. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. Conceito de solução tampão. **Química Nova na Escola**, n.13, p. 18-21, 2001.

FRIHART, C. R.; HUNT, C. G. **Wood Handbook: Wood as an Engineering Material**. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, 2010. 508p.

FOREST PRODUCTS LABORATORY. **Wood handbook - Wood as an engineering material**. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 1999. 463p.

GELLERSTEDT, G. The reactions of lignin during sulfite pulping. **Svensk Papperstidning**, n.79, v. 16, p. 537 – 543, 1976.

GODA, A. C. M. et al. Lignossulfonato Melbar. **Boletim e Catálogo Técnico**. Melbar Produtos de Lignina Ltda. São Paulo, 2000. 22p.

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.

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. 04, p.715-722, 2008.

GONÇALVES, F. G. **Painéis aglomerados de madeira de Acacia mangium com adesivos de uréia-formaldeído e tanino em pó da casca de Acacia mearnsii**. 2012. 105f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais e Florestais) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

GONÇALVES, F. G.; LELIS, R. C. C. Caracterização tecnológica da madeira de Acacia mangium Wild em plantio consorciado com eucalipto. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 19, n. 03, p. 286-295, 2012.

HERNANDÉZ, J. A. **Lignina organosolv de Eucalyptus dunnii Maiden, alternativa para a síntese de adesivos de poliuretano para madeira**. 2007. 83f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

IWAKIRI, S. Adesão e Adesivos. In: IWAKIRI, S. **Painéis de madeira reconstituída**. Curitiba: FUPEF, 2005. cap. 1, p.01-30.

JIYUAN, L.; CHUANBI, G.; FANGJI, Z.; HUADONG, R. Bark quality of Acacia mearnsii provenances from different geographic origins growing in south China. In: BROWN, A. G. **Australian tree species research in China**. Canberra: ACIAR, 1994. p. 203-213.

KOLLMANN, F. F. P.; KUENZI, E. W.; STAMM, A. J. **Principles of wood science and technology**. Berlin: Springer-Verlag. 1975. 703p.

LELIS, R.C.C. **Zur Bedeutung der Kerninhaltsstoffe obligatorisch verkernter Nadelbaumarten bei der Herstellung von feuchtbeständigen und biologisch resistenten Holzspanplatten, am Beispiel der Douglasie (Pseudotsuga menziesii Mirb. Franco)**. 1995. 260f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) Forstliche Fakultät der Universität Göttingen, Göttingen-Alemanha.

LORA, J. Industrial Commercial Lignins: Sources, Properties and Applications. In: BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. 1. ed. Amsterdan: Elsevier. 2008, cap. 10, p.225-241.

MALONEY, T. M. **Modern particleboard and dry-process fiberboard manufacturing**. San Francisco: M. Freeman, 1977. 689p.

MARGOSIAN R. 1995. The Outlook for Particleboard and MDF. In: CHRISTINSEN A.W.; PILATIO L.A. (eds.). **International Contributions to Wood Adhesion Research Proceedings**.7267. Forest. Prod. Soc. Madison, WI. p. 14-20.

MARRA, A. A. **Technology of wood bonding – Principles in Praticce**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 453p.

MELBAR. **Lignosulfonato**. São Paulo, 2000. 22p.

MELO, R. R. **Propriedades físico-mecânicas e resistência a biodeterioradores de chapas aglomeradas constituídas por diferentes proporções de madeira e casca de arroz**. 2009. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

MOLESMI, A. A. **Particleboard**. Londres e Amsterdam: Southern Illinois University Press, v.1 e v.2, 1974.

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 CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL SOBRE FLORESTAS. Forest 2000. **Anais...**, p. 408, 2000

NEXTBAR. Lignosulfonatos. Disponível em: <[http://www.nextbar.com/aplicaciones\\_82.htm](http://www.nextbar.com/aplicaciones_82.htm)>. Acesso em: março 2011.

NOCK, H. P.; RICHTER, H. G. **Tópicos de tecnologia da madeira: adesão e adesivos**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 1978. 93p.

OLIVEIRA, F. **Lignosulfonato de sódio como agente da modificação de superfície de fibras lignocelulósicas e da formulação de termorrígido fenólico**. 2010. 137f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos.

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

PEREIRA, L. R. **Adesivos**. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, 2007. 25p.

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

PIMENTA, A. S.; VITAL, B. R.; LUCIA, R. M. D.; SILVA, E. H. Produção de chapas de flocos com adesivos fenólicos à base de alcatrão e creosoto de eucalipto. **Revista Árvore**, v. 20, n. 3, p. 343-366, 1996.

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, 1994. 680p.

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

PIZZI, A. Urea-formaldehyde adhesives. In: PIZZI, A. & MITTAL, K. L. (Ed.). **Handbook of Adhesive Technology**. New York: Marcel Dekker, 1994-b. p. 381-392.

PIZZI, A. Tannins: Major Sources, Properties and Applications. In: BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2008. cap. 8, p.179-199.

PLANCK, J. Applications of biopolymers and other biotechnological products in building materials. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 66, n. 01, p. 1-9, 2004.

RODRÍGUEZ, J. M. P. **Estudio del curado de resinas ligno-novolacas: Propiedades termo-mecánicas de los productos curados**. 2005. 327f. Tese (Doutorado em Ciências Químicas). Departamento de Engenharia Química, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, Espanha.

ROFFAEL, E. **Die Formaldehydabgabe von Spanplatten und anderen Holzwerkstoffen**. DRW-Verlag, Stuttgart. 1982. 145p.

ROSA, T. S.; HILLING, E. Utilização de lignosulfonato de amônio na produção de painéis Aglomerados. **Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, v. 05, n. 02, p. 94-102, 2014.

ROWELL, R. M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. Boca Raton: Taylor and Francis, 2005. 487p.

SANTOS, F.; CURVELO, A. A. S. Utilização de ligninas em resinas fenólicas: 1. Preparação de novolacas a partir de lignossulfonatos. **Polímeros**, v. 09, n. 01, p. 49-58, 1999.

SAVASTANO, R. M. Melbar: investimento de U\$ 4 milhões para aumentar a produção de lignosulfonatos. **O PAPEL**, v. 63, n. 09, p. 57-59, 2002.

SCHMIDT, A. ; SANGOI, S.; ALBUQUERQUE, W.; LIMA, G. J. M. M., N. **Determinação do poder aglutinante do lignosulfonato sobre a peletização**. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2004. 3p. (Embrapa Suínos e Aves. Comunicado Técnico, 368).

SOUSA, J. S. **Utilização de adesivos à base de taninos de acácia negra e *Eucalyptus pellita* para fabricação de painéis OSB**. 2006. 51f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Departamento de Produtos Florestais, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

TSOUMIS, G. **Science and technology of wood: structure, properties, utilization**. Nova York: Van Nostrand Reinhold, 1991. 494 p.

VIEIRA, M. C. **Colagem de painéis OSB com adesivos à base de taninos da casca de *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl**. 2010. 64 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Departamento de Produtos Florestais, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

VIEIRA, M. C. **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.

VIEIRA, M. C.; LELIS, R. C. C.; RODRIGUES, N. D.; Propriedades químicas de extratos tânicos da casca de *Pinus oocarpa* e avaliação de seu emprego como adesivo. **Cerne**, v. 20, n. 01, p. 47-54, 2014-a.

WEISSMANN, G. Analysis of acid and neutral sugars in bark extracts from *Pinus radiata* and *Larix decidua* by capillary gas liquid chromatography. **Holzforchung**, v. 39, p. 245-247, 1985.

WEN, J-L.; XUE, B-L.; XU, F.; SUN, R-C.; PINKERT, A. Unmasking the structural features and property of lignin from bamboo. **Industrial Crops and Products**. n.42, p. 332– 343, 2013.

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. Tannins: does structure determine function? An ecological perspective. **The American Naturalist**, Lancaster, v.121, n.3, p. 335-365, 1993.