

ROSANA VICENTE DA SILVA

**USO DE TANINOS DA CASCA DE TRÊS ESPÉCIES DE EUCALIPTO NA
PRODUÇÃO DE ADESIVOS PARA MADEIRA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2001

ROSANA VICENTE DA SILVA

**USO DE TANINOS DA CASCA DE TRÊS ESPÉCIES DE EUCALIPTO NA
PRODUÇÃO DE ADESIVOS PARA MADEIRA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 28 de junho de 2001.

Prof. Benedito Rocha Vital
(Conselheiro)

Prof. Ricardo Marius Della Lucia
(Conselheiro)

Eng. Ana Márcia M. L. Carvalho

Prof. Fábio Akira Mori

Prof. Alexandre Santos Pimenta
(Orientador)

A Deus, presença constante em todos os meus momentos.

Aos meus pais, especialmente à minha querida mãezinha,
exemplo de força, amor e serenidade.

Aos meus irmãos Omar, Adriana e Daiane.

Aos meus sobrinhos Ricardo e Ramon.

AGRADECIMENTO

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal, pela oportunidade de realização do curso.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), à Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais (FIEMG) e ao Instituto Euvaldo Lodi (IEL), pela concessão da bolsa de estudos.

À CAF – Companhia Agrícola-Florestal Santa Bárbara Ltda. –, pela cooperação e pelo apoio.

Ao professor Alexandre Santos Pimenta, pela orientação, amizade e paciência.

Aos professores Benedito Rocha Vital e Ricardo Marius Della Lucia, pelos conselhos, críticas e sugestões.

A Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho e Fábio Akira Mori, pelo apoio.

Aos professores Eduardo e Rita Borges.

A Silvana Lages Ribeiro Garcia, pela paciência e valiosíssima ajuda nas análises estatísticas.

A Ritinha, pelo apoio e pela paciência.

A Gilberto e José Mauro, da Silvicultura, pela ajuda.

A todos os funcionários do Departamento de Engenharia Florestal, do Laboratório de Painéis e Energia da Madeira e do Laboratório de Mecânica da Madeira.

A Cassinha, Solange e Michel, pela ajuda durante a coleta de dados.

Às minhas amigas KK (Kátia), Paty (Patrícia) e Ju (Juliana), pela amizade, paciência e por me suportarem em meus dias de mau humor.

Aos meus amigos de curso, Crístian, Adalberto, Fernando, Serpa e Toninho (Antônio Maciel), pela amizade e excelente convivência.

Às minhas amigas de Bueno Brandão, Sandra, Neusa e Valdirene, pela amizade.

À minha amiga Selma, por sua grande e valiosa amizade.

Meu muito obrigada a todos.

BIOGRAFIA

ROSANA VICENTE DA SILVA, filha de Ito Vicente da Silva e Leonor Coutinho de Rezende da Silva, nasceu em Bueno Brandão, MG, no dia 1^o de agosto de 1973.

Ingressou no curso de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa em abril de 1992, graduando-se em março de 1997.

Em abril de 1999, iniciou o curso de Mestrado em Ciência Florestal, na Universidade Federal de Viçosa, concentrando seus estudos na área de Tecnologia da Madeira.

Em junho de 2001, submeteu-se aos exames de defesa de tese, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

ÍNDICE

| | Página |
|---|--------|
| RESUMO | viii |
| ABSTRACT | x |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. Importância e caracterização do problema | 1 |
| 1.2. Objetivos | 2 |
| 2. REVISÃO DE LITERATURA | 3 |
| 2.1. Conceito e distribuição dos taninos no reino vegetal | 3 |
| 2.2. Ocorrência e funções dos taninos na planta | 4 |
| 2.3. Classificação dos taninos | 5 |
| 2.4. Fatores associados a variações no conteúdo de taninos | 5 |
| 2.4.1. Idade da árvore | 5 |
| 2.4.2. Posição da amostra na árvore | 6 |
| 2.4.3. Local de crescimento | 7 |
| 2.4.4. Variações sazonais | 7 |
| 2.4.5. Diferenças genéticas | 8 |
| 2.5. Usos dos taninos vegetais | 8 |
| 2.6. Extração e sulfitação de taninos | 9 |
| 2.7. Métodos para determinação do conteúdo de taninos condensados | 10 |
| 2.8. Taninos condensados como matéria-prima para adesivos | 11 |
| 2.8.1. Produção de adesivos à base de taninos condensados | 14 |
| 3. MATERIAL E MÉTODOS | 17 |
| 3.1. Extração e quantificação dos taninos | 17 |
| 3.1.1. Teor de sólidos | 18 |
| 3.1.2. Reação de Stiasny | 18 |
| 3.2. Extração de taninos para a produção dos adesivos | 19 |

| | Página |
|--|--------|
| 3.3. Produção dos adesivos | 19 |
| 3.3.1. Preparo do adesivo fenólico de referência | 20 |
| 3.4. Preparo das lâminas e avaliação da qualidade | 21 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 23 |
| 4.1. Quantificação dos taninos | 23 |
| 4.2. Viscosidade dos adesivos produzidos | 27 |
| 4.3. Avaliação da qualidade das lâminas coladas | 28 |
| 4.4. Comparação com o adesivo fenólico de referência | 38 |
| 5. RESUMO E CONCLUSÕES | 40 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 42 |
| APÊNDICE | 45 |

RESUMO

SILVA, Rosana Vicente da, M.S. Universidade Federal de Viçosa, junho de 2001.
Uso de taninos da casca de três espécies de eucalipto na produção de adesivos para madeira. Orientador: Alexandre Santos Pimenta. Conselheiros: Benedito Rocha Vital e Ricardo Marius Della Lucia.

Este trabalho teve como objetivo estudar o potencial de aproveitamento das cascas de *Eucalyptus citriodora*, *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus pellita* como fontes de taninos para a produção de adesivos, por serem os taninos de natureza fenólica e passíveis de reação com o formaldeído. A partir dessas três espécies, foi determinado o rendimento gravimétrico em sólidos totais, taninos e não-taninos, com 1, 3, 5, 7 e 9% de Na₂SO₃ na água de extração a 100°C por três horas. Observou-se que o maior rendimento em taninos foi o de *Eucalyptus citriodora* e que, com o aumento da concentração de sulfito, houve aumento na extração de substâncias não tânicas, não ocorrendo na mesma proporção o aumento na extração de taninos. Antes da produção dos adesivos, os taninos passaram por modificação química prévia (sulfitação) para diminuir sua viscosidade, já que os extratos brutos possuem elevada viscosidade. Os adesivos foram preparados com uma parte de taninos sulfitados, 6% de paraformaldeído, 5% de extensor e 5% de carga. Para testar a qualidade dos adesivos, foram coladas lâminas de pinheiro brasileiro e realizados testes de resistência mecânica ao cisalhamento por tração, sob condição seca e úmida. Também foi determinada a percentagem de falha na madeira, sob condição seca e úmida. Tais resultados foram comparados ao desempenho de lâminas coladas com adesivo fenólico convencional. Foi observado que a resistência tanto da madeira seca quanto da úmida foi igual à apresentada pelo adesivo comercial,

quando as lâminas foram coladas com adesivos de taninos de *Eucalyptus pellita* extraídos com 1% de sulfito. O restante foi inferior ao adesivo fenólico não só em relação à resistência seca e úmida, mas também quanto a falhas na madeira.

ABSTRACT

SILVA, Rosana Vicente da, M.S. Universidade Federal de Viçosa, June, 2001.
Use of tannins from the barks of three species of eucalypt in the production of adhesives for wood. Adviser: Alexandre Santos Pimenta.
Committee Members: Benedito Rocha Vital and Ricardo Marius Della Lucia.

The objective of this work is to investigate the use potential of *Eucalyptus citriodora*, *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* and *Eucalyptus pellita* barks as a source of tannins to produce adhesive formulations, since these compounds are phenolic and react with formaldehyde. From the three species, the gravimetric yield in total solids, tannic and non-tannic compounds was determined, with 1, 3, 5, 7, and 9% of Na₂SO₃ in the water of extraction at 100°C for three hours. The greater yield in tannins occurred with *Eucalyptus citriodora*; the increase in sulphite concentration caused an increase in extraction of non-tannic compounds, and the increase in extraction of tannins did not occur in the same proportion. Before the production of adhesives, the tannins suffered a previous chemical modification (sulphitation) to decrease their viscosity, which is high in crude extracts. Adhesives were prepared with one part of sulphited tannins, 6% of paraformaldehyde, 5% of extender, and 5% of filler. To test their quality, veneer sheets of Brazilian Pine (*Araucaria angustifolia*) were glued together, and tests of mechanical resistance to shearing by tension under dry and moist conditions were carried out. Also the percentage of wood failures under dry and moist conditions was determined. The results were compared with those of veneers glued with conventional phenolic adhesive. The resistance of both dry and moist veneers was observed to be equal to that presented by the commercial adhesive, when the veneer sheets were glued with adhesives made of *Eucalyptus pellita* tannins

extracted with 1% of sulphite. The rest of the adhesives was worse than the phenolic adhesive both in regards to dry and moist resistances and to wood failures.

1. INTRODUÇÃO

1.1. IMPORTÂNCIA E CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

A preocupação com o meio ambiente e questões afins é um desafio mundial, que ficou mais complexo com o decorrer dos anos. Questões relacionadas com a exaustão de fontes naturais de recursos hídricos, cobertura vegetal e petroquímicos de maneira geral estão sendo cada vez mais visadas por órgãos nacionais e internacionais de proteção ao meio ambiente.

Neste contexto, pode-se citar o problema relacionado com as indústrias petroquímicas, que fazem uso de recursos não renováveis, como é o caso do fenol. O fenol é um petroquímico obtido por meio dos intermediários benzeno e tolueno que, nas gerações futuras, pode vir a tornar-se escasso, já que o consumo de adesivos fenólicos é crescente. Portanto, buscar fontes alternativas e renováveis de produtos que possam substituí-lo, proporcionando resultados similares, é o objetivo de muitos trabalhos. Para alguns setores da indústria florestal que processam e beneficiam madeira, e que, portanto, empregam adesivos sintéticos, isto é de grande importância, já que os adesivos fenólicos estão entre os mais utilizados.

Entre os recursos fenólicos renováveis alternativos, somente três grupos de substâncias renováveis apresentam real potencial como substitutos do fenol em composições adesivas, conforme citam PIZZI e MITTAL (1994). São elas: as ligninas derivadas da polpação kraft, os taninos da casca ou da madeira de algumas espécies florestais e os óleos derivados da carbonização da biomassa florestal. Os taninos condensados constituem os melhores substitutos para o fenol em composições adesivas (SANTANA et al., 1995).

Mediante a viabilidade da utilização de taninos em adesivos, a casca de espécies florestais pode ser um material atraente, principalmente em países como o Brasil, onde as indústrias florestais produzem grande volume de casca. MIRANDA (2000) afirma que, segundo análise dos dados de cubagem rigorosa do tronco do híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* com 10 anos de idade, 10,1% do volume total são cascas.

Além de diminuir a demanda de petroquímicos pelas indústrias de adesivos, o uso de taninos viabiliza o uso mais racional do produto da floresta pela indústria madeireira, possibilitando o aumento do retorno econômico na atividade florestal e a geração de produtos de maior valor agregado.

1.2. OBJETIVOS

Este trabalho teve com objetivo geral estudar a viabilidade do aproveitamento da casca do eucalipto como fonte de taninos para produção de adesivos tanino-formaldeídos, comparando-os às formulações fenol-formaldeído convencionais. Os objetivos específicos foram:

1. obter o rendimento em taninos da casca de *Eucalyptus citriodora* Hook., *Eucalyptus pellita* F. Muell. e *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden x *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake, em diferentes concentrações de sulfito de sódio;
2. avaliar o efeito da concentração de sulfito de sódio na água de extração sobre o rendimento em taninos;
3. determinar a resistência ao cisalhamento e a percentagem de falha na madeira de lâminas coladas com adesivos tânicos produzidos em diferentes concentrações de sal na água de extração.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. CONCEITO E DISTRIBUIÇÃO DOS TANINOS NO REINO VEGETAL

Taninos vegetais são substâncias singulares entre os metabólitos secundários, por sua natureza fenólica e grande distribuição de pesos moleculares. São conhecidos como metabólitos fenólicos secundários, derivados de plantas solúveis em água, com massa molecular entre 500 e 3000 g/mol e com capacidade de precipitar gelatina ou outras proteínas em solução aquosa. Entretanto, essa definição exclui aqueles compostos fenólicos que se ligam intensamente às proteínas sem que ocorra precipitação (Brown, 1968, Mehansho et al., 1987, Leinmüller et al., 1991, citados por PARRA POZO, 1997).

As características dos taninos influenciam sua habilidade de complexar e precipitar com outros metabólitos da planta, como os alcalóides, a gelatina, as proteínas e os carboidratos. O peso molecular dos taninos pode alcançar 5000; contêm grupos hidroxílicos suficientes para permitir a formação de ligações estáveis com proteínas, e, sendo assim, as ligações cruzadas com enzimas podem ser inibidas. A habilidade dos taninos de complexar com proteínas tem significado importante, não só em relação à fisiologia vegetal, mas também no curtimento de couro e na aplicação industrial. Por causa dessas propriedades, eles são de importância considerável na indústria de alimentos e farmacêutica, dentre outras (CADAHÍA et al., 1996).

Os taninos estão presentes em muitas espécies de plantas, e encontram-se em abundância na madeira, na casca e nas folhas. CADAHÍA et. al. (1996) mostraram existir grande quantidade de taninos (proantocianidinas e elagitaninos) na madeira, na casca e nas folhas de algumas espécies de *Eucalyptus*. Existe

uma alta variabilidade qualitativa e quantitativa dessas combinações, dependendo do tecido vegetal, da espécie e da proveniência da árvore.

Os taninos são encontrados com maior frequência entre as espécies de angiospermas. Contudo, nas gimnospermas, também existem alguns gêneros, como *Pinus*, *Picea* e *Tsuga*, nos quais os taninos são encontrados com frequência. Já entre as monocotiledôneas existem poucas espécies ricas em taninos; porém, a família Palmaceae representa uma exceção, já que os taninos são encontrados em algumas espécies. Entre as dicotiledôneas, há muitas famílias nas quais os taninos ocorrem em quantidades significativas, sendo as mais notáveis Leguminosae, Anacardiaceae (por exemplo quebracho), Combretaceae, Rizoforaceae, Mirtaceae (por exemplo eucalipto) e Poligonaceae. A família Miristicaceae é de interesse especial, por causa dos tubos taníferos distintivos que ocorrem nos raios das madeiras de todas as espécies.

Plantas ricas em taninos ocorrem em clima temperado e em climas tropicais ou subtropicais. A maioria dos materiais de curtimento comercialmente importantes é produzida por países de climas quentes. Uma pesquisa conduzida na Austrália (YAZAKI, 1997) mostrou que *Acacia storyi*, cultivada em Queensland, tem conteúdo de poliflavanóide alto e pureza dos taninos também excepcionalmente alta. Isso faz com que *Acacia storyi* seja uma espécie produtora de elevado potencial.

2.2. OCORRÊNCIA E FUNÇÕES DOS TANINOS NA PLANTA

Os taninos podem ocorrer em quase todas as partes de uma planta – raiz, tronco, casca, folhas e fruto. Podem, ainda, ocorrer em células individuais isoladas, em grupos ou cadeias de células (o mais comum) ou em cavidades especiais. Nos tecidos de planta viva, os taninos estão principalmente presentes em soluções nos vacúolos. Com o envelhecimento da célula e a conseqüente perda de seu conteúdo protoplasmático, os taninos são absorvidos comumente na parede da célula. Certas estruturas especiais da planta podem ser ricas em taninos, particularmente aquela associada com movimentos. Os taninos são encontrados freqüentemente em células de glândula, nas células de pulvino (bases do ramo de folhas) e em tecidos surgidos por infecções patológicas, como por exemplo os calos de planta. Certos calos de planta constituem a fonte mais

rica de taninos no reino vegetal. O tecido jovem e ativamente crescente das plantas também pode ser rico em taninos. Algumas espécies podem conter 50% de tanino em material jovem seco; porém, em geral a maior concentração de taninos em plantas saudáveis normais ocorre na casca.

A presença dos taninos nas plantas está relacionada aos sistemas de proteção contra animais e microrganismos patógenos. Os taninos deixam o material amargo ou adstringente ao paladar dos animais e, então, menos predado, o que pode ser explicado pelo fato de os taninos se associarem às glucoproteínas salivares.

2.3. CLASSIFICAÇÃO DOS TANINOS

Os taninos são classificados em dois grandes grupos: os hidrolisáveis e os condensados. Os taninos hidrolisáveis são normalmente compostos que contêm uma parte central de glicose ou outro álcool esterificado polihídrico, com ácido gálico (galotaninos) ou ácido de hexahidroxi-difênico (elagitaninos).

Os taninos condensados são principalmente flavolans ou polímeros de flavan-3-óis (catequinas) e/ou flavan-3,4-dióis (leucoantocianidinas). Geralmente, os taninos extraídos de uma planta contêm características de ambos os grupos.

2.4. FATORES ASSOCIADOS A VARIAÇÕES NO CONTEÚDO DE TANINOS

2.4.1. Idade da árvore

Árvores velhas contêm mais extrativos no cerne do que árvores jovens da mesma espécie. Na casca, o conteúdo não aumenta na mesma proporção do aumento de idade.

A quantidade de taninos na madeira e casca de uma árvore de *Robinia pseudoacacia* com 9-10 anos de idade foi de 1,5 e 1,6%, respectivamente; em árvores com 85 anos de idade foi de 3,6-5,0 e 2,7-4,4%, respectivamente (HILLIS, 1962).

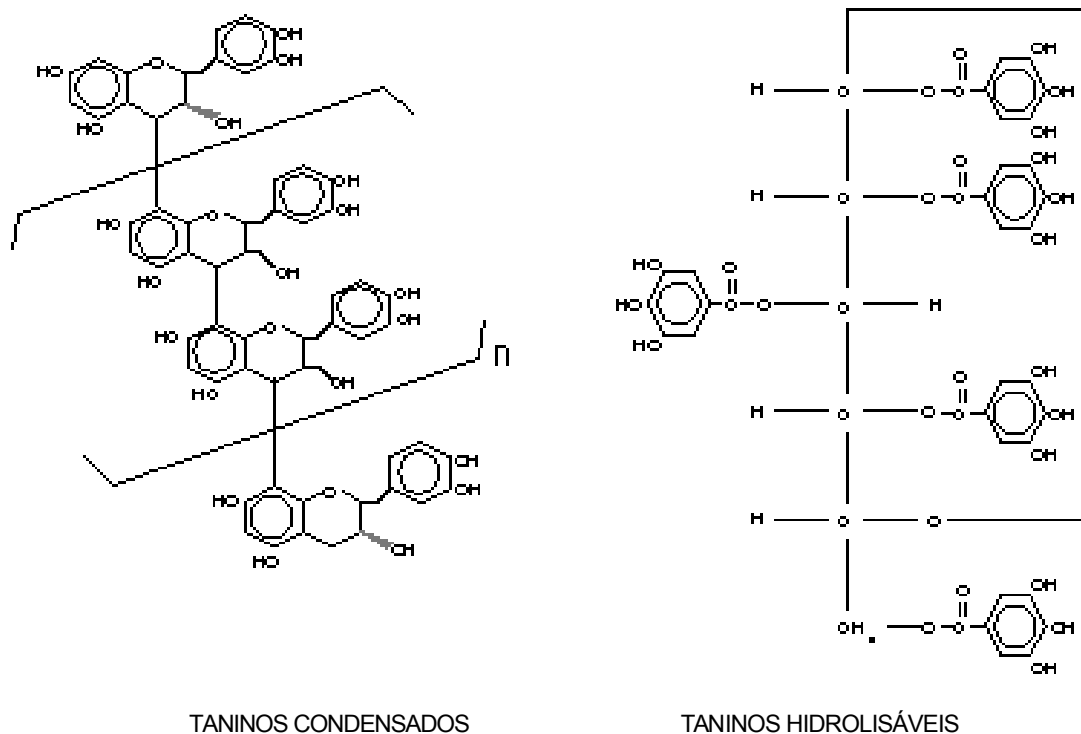


Figura 1. Estrutura dos dois principais tipos de taninos.

2.4.2. Posição da amostra na árvore

A quantidade de substâncias extraídas com éter e metanol de várias seções de *Tectona grandis* aumentou gradualmente do alburno para o cerne. Quando o conteúdo de extrativos foi relacionado com a taxa de crescimento, ocorreu acentuado aumento nos extrativos quando a taxa de crescimento caiu. A quantidade de extrativos no cerne de *Acacia mollissima* de 10 anos aumentou do alburno em direção ao cerne e foi muito menor no alburno (Roux e Evelyn, 1960, citados por HILLIS, 1962).

O conteúdo de taninos da casca do topo geralmente é menor que a quantidade de taninos da casca da base da árvore, como no caso de *Castanea mollissima*, *Quercus laevis*, *Quercus pedunculata*, *Pinus ponderosa*, *Pinus radiata* e *Acacia mollissima* (HILLIS, 1962).

2.4.3. Local de crescimento

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

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

2.4.4. Variações sazonais

Flutuações sazonais na quantidade de polifenóis no albúmeno e no cerne de espécies de *Prunus* não são aparentes, mas variações têm sido observadas na casca de outras espécies. O conteúdo de taninos e não-taninos da casca de *Tsuga heterophylla* variou durante o ano. Variações similares têm sido observadas em cascas de *Quercus laevis* e *Picea sitchensis*. No entanto, as variações na casca de *Quercus pedunculata* não foram estatisticamente significativas (Hathway, 1959, citado por HILLIS, 1962).

Mudanças de alguns taninos para formas insolúveis em água durante o outono e inverno podem ser responsáveis pelo decréscimo do conteúdo de taninos (HILLIS, 1962).

2.4.5. Diferenças genéticas

Variações genéticas podem ocasionar diferenças no conteúdo de polifenóis entre árvores da mesma espécie; contudo, não existem muitas informações que confirmem esta hipótese (HILLIS, 1962).

2.5. USOS DOS TANINOS VEGETAIS

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

Recentemente, pesquisas têm sido desenvolvidas para determinar a viabilidade do uso de taninos em formulações de preservativos para madeira, além do uso como adesivos para chapas de composição.

Quanto ao uso de taninos em tratamentos para preservação de madeira, Farmer, 1967, e Hergert, 1989, citados por SHIMADA (1998), afirmam que os taninos possuem propriedades germicidas. Assim, acredita-se que sejam grandes responsáveis pela durabilidade natural de algumas madeiras. Porém, sua baixa toxicidade relativa impede seu uso como preservativo na própria madeira, podendo ser usado como fixante de biocidas devido a suas excelentes propriedades de adesão. A co-impregnação em um tratamento com cobre, zinco e boro com taninos já foi examinada, e a madeira tratada satisfaz o padrão de proteção europeu contra putrefações (SCALBERT et. al., 1998). O uso de ácido bórico mais extrato de taninos em um processo de fixação também foi estudado, comprovando serem os taninos substâncias importantes no processo de preservação (THEVENON et al., 1998). Isto mostra o interesse que ainda é gerado pelos taninos e suas múltiplas aplicações. Segundo MATAMALA (1989), os taninos extraídos da casca de *Pinus radiata* podem também ser utilizados como anticorrosivos e inibidores de ferrugem.

2.6. EXTRAÇÃO E SULFITAÇÃO DE TANINOS

A extração é uma etapa importante, podendo envolver diversos métodos e solventes em condições de laboratório. A extração industrial consiste em uma mistura de poli e monoflavanóides, com quantidade considerável de materiais não fenólicos, principalmente açúcares e carboidratos poliméricos. A qualidade dos taninos extraídos varia de acordo com o tipo de extração realizada. Assim, as condições de extração devem ser otimizadas, tendo em vista a produção de taninos com propriedades adequadas à síntese de adesivos (PIZZI, 1983).

A extração é feita em autoclave, a partir de material moído, à pressão atmosférica. Normalmente, é feita com água quente em presença de um sal inorgânico, de forma que haja o enriquecimento sucessivo do extrato. Os sais mais utilizados são o sulfito de sódio (Na_2SO_3), o carbonato de sódio (Na_2CO_3), o hidróxido de sódio (NaOH), o dissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) e o bissulfito de sódio (NaHSO_3). A temperatura de extração também varia: para mimosa, são utilizadas temperaturas variando entre 94 e 100°C; para quebracho, pinus e noz pecan, são utilizadas temperaturas inferiores a 70°C (PIZZI, 1983).

O uso de temperaturas mais elevadas não favorece a maior retirada de materiais fenólicos, mas sim induz a uma modificação estrutural dos taninos, o que em parte pode prejudicar a performance do adesivo produzido (PIZZI, 1994).

A extração aquosa de taninos condensados em presença de sulfito de sódio é chamada sulfitação, e pode ser executada com água quente ou fria. O mais comum é que seja adicionado à água de extração o sulfito ou bissulfito de sódio. A sulfitação é um dos mais antigos e usuais processos de extração de taninos, sendo especialmente adequada para a produção de extratos tânicos destinados à síntese de adesivos fenólicos.

Com a sulfitação, podem ser obtidos taninos mais solúveis em água e extratos com viscosidade mais baixa. Esses dois efeitos se devem basicamente a:

- i. Eliminação do grupamento éter no anel heterocíclico, que é hidrofóbico. Em função desse caráter hidrofóbico, as soluções aquosas de taninos não se constituem em soluções verdadeiras, mas em suspensões hidrocoloidais, em que parte das moléculas de taninos se hidrata, enquanto outra parte tende a repelir a hidratação;
- ii. Introdução de um grupamento sulfônico e uma hidroxila nas unidades flavanóides, aumentando o caráter hidrofílico das mesmas;

- iii. Decréscimo da rigidez das moléculas de taninos, do impedimento estérico e do número de ligações de hidrogênio intermoleculares, por meio da abertura do anel heterocíclico, o que acarreta aumento do número de sítios sujeitos à hidratação;
- iv. Hidrólise dos açúcares e gomas hidrocoloidais e hidrólise das ligações interflavanóides.

Com a sulfitação, os anéis A (resorcinólicos ou floroglucinólicos) das unidades flavanóides têm seu caráter nucleofílico sensivelmente aumentado. Além disso, as moléculas de taninos ficam mais disponíveis para reação com o formaldeído, por causa do aumento de sua mobilidade. Ambos os fatores contribuem para melhorar a formação de ligações cruzadas e, conseqüentemente, maior é a força das cadeias dos adesivos de tanino-formaldeído sulfitados (PIZZI, 1983).

2.7. MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE TANINOS CONDENSADOS

De acordo com PIZZI e MITTAL (1994), os métodos de determinação de taninos podem ser agrupados em duas classes:

1. Métodos que determinam o conteúdo de taninos no extrato: o método clássico deste tipo é o método do pó de couro, inventado para determinar qual percentagem do extrato participa do curtimento de couro. A principal desvantagem deste método para adesivos é que ele é incapaz de detectar e determinar cerca de 3 a 6% de monoflavanóides e biflavanóides, ou materiais não tânicos presentes no extrato, os quais reagem com o formaldeído mas não participam da colagem propriamente dita.
2. Métodos que determinam o conteúdo de material fenólico, no extrato, que reage com o formaldeído: estes métodos foram inventados particularmente para extratos de taninos usados em adesivos, e são todos baseados na determinação de alguns dos produtos de reação dos flavanóides com o formaldeído.

Dentre os métodos citados, os pertencentes à segunda classe são os de interesse para a quantificação de taninos condensados em extratos vegetais para

a produção de adesivos. Nesta classe está a reação de Stiasny, que é baseada na determinação gravimétrica dos produtos precipitados durante a reação dos taninos com o formaldeído em presença de HCl. A mistura é mantida sob refluxo, e a fração do extrato que é capaz de reagir com o formaldeído precipita. Então, a mistura é filtrada, seca e pesada, e o resultado é expresso como número de precipitação com formaldeído. A desvantagem é que o método não fornece a percentagem exata de material fenólico no extrato, embora seja bastante utilizado por ser uma medida comparativa da quantidade de tanino capaz de reagir com formaldeído (PIZZI, 1983).

2.8. TANINOS CONDENSADOS COMO MATÉRIA-PRIMA PARA ADESIVOS

A produção de adesivos à base de taninos foi estabelecida comercialmente na Austrália. Porém, uma vez que quantidades suficientes de matéria-prima não estão disponíveis na Austrália, a produção comercial desses adesivos ocorre em lugares como África do Sul e Brasil (GUANGCHENG et al., 1991).

O potencial da casca como matéria-prima depende em grande parte das espécies de origem. Os taninos têm sido usados comercialmente na África do Sul desde a década de 70, e extratos de *Pinus radiata* têm sido aplicados na Nova Zelândia e Chile (von Leyser e Pizzi, 1990, citados por VÁZQUEZ et al., 1992). Porém, durante a última década, mais pesquisas têm sido direcionadas para o entendimento da estrutura química dos componentes dos extratos do que para o desenvolvimento de novos produtos e aplicações (Haslan, 1980, e Hemingway, 1981, citados por VÁZQUEZ et al., 1992).

Os taninos hidrolisáveis podem ser usados como substitutos parciais do fenol na fabricação de adesivos fenol-formaldeídos. Seu comportamento químico é análogo ao dos fenóis simples de baixa reatividade em relação ao formaldeído. Entretanto, o baixo caráter nucleofílico, o baixo nível de substituição de fenol e a limitada produção dificultam o uso desses taninos na produção de adesivos (PIZZI, 1983).

Os taninos condensados constituem mais de 90% do total da produção mundial de taninos comerciais, sendo química e economicamente mais aplicáveis para o preparo de adesivos. Os taninos condensados e seus precursores

flavanóides são conhecidos por sua larga distribuição natural e particularmente por sua substancial concentração na madeira e casca de várias árvores (PIZZI, 1983).

Os taninos condensados são oligômeros e polímeros de flavanóides, compostos por três estruturas em anel, consistindo em dois anéis benzênicos laterais (tipo A e B), sendo o anel central heterocíclico contendo uma molécula de oxigênio. Os padrões de hidroxilação variam, mas os flavanóis (3-flavanóides, 3,4-flavanodióis e outros flavanóides análogos) mais comuns que compõem os taninos condensados possuem uma ou duas hidroxilas no anel A (catequina e epicatequina) e duas ou três hidroxilas (galocatequina e epigalocatequina) no anel B. Contêm, ainda, carboidratos e traços de aminoácidos (PIZZI, 1994).

Os flavanóides estão presentes nos tecidos (folhas, cascas, madeira ou frutos) de praticamente todas as famílias de plantas conhecidas. Os monoflavanóides englobam os 3,4-flavanodióis (leucoantocianidinas), 3-flavanóis (catequinas), dihidroflavanóides (flavanóis), flavanonas, auronas, chalconas e as 3-coumaranonas, representando as classes mais importantes de flavanóides análogos (HASLAM, 1966). Dentre os monoflavanóides citados, somente os 3,4-flavanodióis e alguns 3-flavanóis parecem participar da constituição dos taninos condensados. Os outros tipos apresentam o carbono 4 do anel heterocíclico bloqueado, normalmente por uma carbonila, impedindo a condensação em unidades poliméricas (LEWIS e LANTZY, 1989).

Já que os taninos condensados são polifenóis constituídos de unidades flavanóides, de acordo com a unidade que se repete na estrutura polimérica eles podem ser divididos em dois grupos: resorcinólicos ou floroglucinólicos (anel A), e do tipo catecol ou pirogalol (anel B). Na figura 2 está representada uma unidade flavanóide. Quando há apenas uma hidroxila no carbono 7 do anel A, diz-se que o anel é resorcinólico, e quando há hidroxilas nos carbonos 5 e 7, diz-se que o anel é do tipo floroglucinólico. O anel B tipo catecol é aquele que possui duas hidroxilas ligadas, respectivamente, aos carbonos 3 e 4, enquanto o anel B do tipo pirogalol é aquele que 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, o que entretanto não é muito freqüente (PIZZI, 1994).

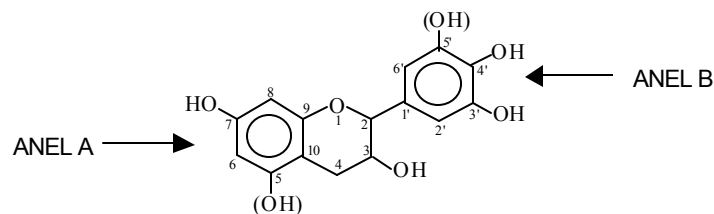
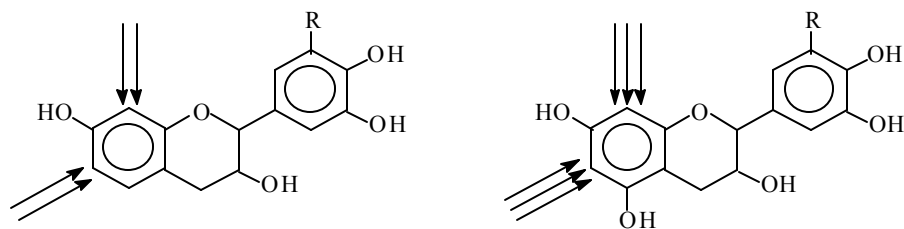


Figura 2. Unidade flavanóide dos taninos condensados.

Existem diferenças fundamentais entre os tipos de taninos que podem ser extraídos de cascas ou madeira de espécies florestais e utilizados para produção de adesivos. O anel A dos taninos pode ser resorcinólico ou floroglucinólico e o anel B pode ser do tipo catecol ou pirogalol, conforme discutido anteriormente. Nas moléculas de taninos, as unidades flavanóides monoméricas estão ligadas entre si por ligações C₄-C₆ ou C₄-C₈. O primeiro tipo é o principal em taninos compostos predominantemente por fisetinidina (anel A resorcinólico e anel B catecol) e robinetidinina (anel A resorcinólico e anel B catecol). O segundo tipo de ligação interflavanóide, C₄-C₈, predomina em taninos nos quais a catequina (anel A floroglucinólico e anel B catecol) e a galocatequina (anel A floroglucinólico e anel B pirogalol) predominam como unidades repetitivas. De acordo com PIZZI (1994), quando formados por unidades monoméricas fisetinidina e robinetidinina, os taninos condensados são chamados, respectivamente, profisetinidina e prorobinetidinina. Quando formados por catequina e galocatequina, os polímeros são denominados procianidina e prodelfinidina, respectivamente. As posições C₆ e/ou C₈ livres das unidades flavanóides constituem os sítios reativos com formaldeído, em função de seu forte caráter nucleofílico (GUANGCHENG et al., 1991; PIZZI, 1983).



UNIDADE RESORCINÓLICA

UNIDADE FLOROGLUCINÓLICA

Figura 3. Reatividade das unidades flavanóides com formaldeído.

2.8.1. Produção de adesivos à base de taninos condensados

Os adesivos à base de taninos, denominados tanino-formaldeídos ou TF, são obtidos por reação de flavanóides poliméricos naturais (taninos condensados) com formaldeído. A maior dificuldade no uso de taninos em formulações adesivas decorre da elevada viscosidade desses produtos quando em solução aquosa, acima do nível requerido para colagem de madeira. Os taninos reagem com formaldeído produzindo adesivos de características que não se adequam às características desejadas para um adesivo: possuem alta viscosidade e baixa resistência à umidade, o que é causado pela formação precoce de pontes metilênicas entre longos e rígidos polímeros de flavanóides, que imobilizam a ligação do formaldeído com o tanino (impedimentos estéricos). Mais tarde, a reação do formaldeído com o tanino é então inútil, uma vez que as distâncias envolvidas na cadeia e a viscosidade previnem a formação de pontes metilênicas adicionais, causando poucas ligações cruzadas, e conseqüentemente ligações fracas. Agentes de ligações cruzadas mais fortes, como os polímeros fenólicos, tem sido usados com sucesso, contornando esses problemas em adesivos de taninos para compensados (FECHTAL e RIEDL, 1993).

A grande reatividade dos taninos com o formaldeído deve-se ao seu anel A resorcinólico ou floroglucinólico, que assegura taxas de reação, em igualdade de condições, 10 a 50 vezes mais rápidas do que a reação do fenol com o formaldeído. Essa característica dos taninos impossibilita a síntese de resóis, pois os resóis de taninos contendo grupos metilol reativos condensam com outros núcleos fenólicos de taninos em muito pouco tempo. Em resumo, resóis de taninos não são estáveis e sua vida de armazenamento é muito curta. Entretanto, se o endurecedor não for adicionado, os taninos permanecem inativos e têm vida útil indefinida, seja como líquido ou pó (PIZZI, 1994).

Por não haver a formação de resóis, até o momento da colagem os taninos são estocados sob forma de pó ou suspensões aquosas concentradas, permanecendo não reativos até que seja feita a mistura com o endurecedor. Não há necessidade, portanto, de se produzirem prepolímeros semelhantes aos resóis fenólicos convencionais. Em outras palavras, como os taninos são compostos por oligômeros tridimensionais com pesos moleculares variados, o material constitui-

se por si só em uma mistura de prepolímeros prontos para a policondensação com o endurecedor. Por serem formados de estruturas poliméricas, os taninos condensados, quando utilizados em misturas adesivas, necessitam de baixas quantidades de formaldeído para cura, e podem formar linhas de cola resistentes à ação das intempéries (PIZZI, 1994).

O problema de viscosidade alta ainda não foi resolvido, apesar do uso de agentes que favoreçam a formação de ligações cruzadas. A viscosidade alta das soluções aquosas de taninos também se deve à extração simultânea de hemiceluloses e gomas. Por outro lado, a extração de açúcares simples provoca uma diminuição moderada da viscosidade de extratos tânicos. Outra razão para a alta viscosidade é que os polifenóis de alto peso molecular formam associações intermoleculares tais como ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas dos tipos tanino-tanino ou tanino-goma, bem como interações goma-goma.

Esforço considerável tem sido dirigido para melhorar a viscosidade, utilizando emulsão de paraformaldeído com óleo, tendo acetato de zinco como catalisador. Os melhores resultados foram obtidos por meio de ligações cruzadas com taninos e 4,4-difenil diisocianatos de metano. Para superar o problema descrito, MCGRAW et. al. (1989) estudaram reações competitivas de várias misturas de orto e/ou parahidroxibenzil álcoois com resorcinol, floroglucinol e/ou catequina como modelo de reação de polifenóis com taninos condensados. Tais reações, comparadas àquelas de resorcinol ou catequina com formaldeído, ocorrem lentamente. Recentemente, outros estudos mostraram que as ligações interflavanóides nos tipos poliméricos procianidina ou prodelfenidina de taninos são particularmente úteis à clivagem sob condições alcalinas ou ligeiramente ácidas. Assim, a viscosidade dessas soluções pode ser adequada às formulações adesivas pela reação com um nucleófilo adequado, como resorcinol ou fenilmetanediol, sob condições moderadamente ácidas ou alcalinas. A vantagem dessas reações está na substituição parcial do resorcinol por taninos em resinas de cura a frio de fenol-resorcinol-formaldeído. Também é possível utilizar íons sulfito como nucleófilo, já que os taninos do tipo procianidina reagem preferencialmente para a formação de flavanol-4 e sulfonatos oligoméricos procianidina-4 (FECHTAL e RIEDL, 1993).

As resinas à base de taninos possuem estrutura polifenólica e exibem propriedades similares às das resinas fenólicas, especialmente a emissão de formaldeído próxima a zero, se endurecidas corretamente. A estrutura polifenólica, porém, quando comparada com resinas fenólicas, apresenta algumas desvantagens, devido à menor densidade de sítios reativos nas moléculas de taninos. Como para todas as resinas à base de formaldeído, o principal trabalho é encontrar exatamente a quantidade de

formaldeído necessária para proporcionar ligações tridimensionais na cadeia.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS TANINOS

Os taninos utilizados neste experimento foram extraídos da casca de *Eucalyptus citriodora*, *Eucalyptus pellita* e do híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, todos com 8 anos de idade, provenientes da serraria da Companhia Agrícola-Florestal Santa Bárbara (CAF), localizada em Bom Despacho, MG.

A extração foi realizada em autoclave a 100°C, durante 3 horas, à pressão atmosférica, empregando-se 15 partes de água para 1 parte de casca (100 g de casca para 1500 mL de água). Também foi utilizado o sulfito de sódio como sal extrator nas concentrações de 1, 3, 5, 7 e 9% em relação ao peso seco de casca. Foi realizada também extração em água pura, ou seja, sem adição de nenhuma concentração de sulfito de sódio, como testemunha. Todas as extrações foram feitas em duplicatas.

Após a extração, o licor passou por filtrações sucessivas para eliminar todas as partículas sólidas. Primeiramente, filtrou-se em uma peneira com malha de 1,0 mm². A seguir, o líquido foi filtrado em uma flanela, para então ser filtrado a vácuo em funil de vidro sinterizado de porosidade nº 1.

Para a concentração dos extratos, foi utilizada placa aquecedora, na qual a água foi retirada por evaporação. Partindo de 1500 mL de extrato, concentrou-se este até

aproximadamente 150 mL. Ao término da concentração, determinou-se o peso do extrato, para então determinar o teor de sólidos e proceder à reação de Stiasny para a quantificação dos taninos presentes.

3.1.1. Teor de sólidos

Para obtenção do teor de sólidos, foram retiradas duas amostras de pesos conhecidos, das quais a água foi evaporada em estufa à $103 \pm 2^\circ\text{C}$, até peso constante. Para o cálculo, fez-se uso da seguinte fórmula:

$$TS (\%) = \left[1 - \left(\frac{P_i - P_f}{P_i} \right) \right] \times 100 ,$$

em que:

TS = teor de sólidos, em %;

P_i = Peso inicial do extrato, em g;

P_f = Peso final do extrato, em g.

O rendimento em sólidos foi obtido multiplicando-se o teor de sólidos de cada tratamento pelo peso do extrato concentrado.

3.1.2. Reação de Stiasny

Para a reação de Stiasny, foram retiradas duas alíquotas de 20 g de extrato concentrado. A reação de Stiasny foi feita a partir de procedimento idealizado por GUANGCHENG et al. (1991), que consiste na reação de 20 g do extrato concentrado, 10 g de água destilada, 4 mL de formaldeído e 2 mL de HCl 10 N.

Os constituintes acima foram colocados em um balão de reação, permanecendo sob aquecimento e agitação constante. Após 30 minutos no

refluxo, a mistura foi filtrada a vácuo em funil de vidro sinterizado de porosidade nº 3, e seca em estufa a $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$, até peso constante. O Índice de Stiasny foi calculado empregando-se a seguinte fórmula:

$$IS = \frac{P_2}{P_1} \times 100 ,$$

em que:

IS = Índice de Stiasny, em %;

P_1 = Peso total de sólidos contido em 20 g de extrato;

P_2 = Peso seco do precipitado, obtido pela reação de Stiasny.

O rendimento em taninos foi obtido multiplicando-se o rendimento em sólidos pelo respectivo Índice de Stiasny de cada tratamento. Para a obtenção do rendimento de substâncias não tânicas, calculou-se a diferença entre rendimento em sólidos e rendimento em taninos.

3.2. EXTRAÇÃO DE TANINOS PARA A PRODUÇÃO DOS ADESIVOS

Foram produzidos adesivos com taninos extraídos a 100°C , com 1, 3, 5, 7 e 9% de sulfito de sódio, para cada espécie de eucalipto. Em cada extração foram empregados 400 g de casca, 6 litros de água e sal extrator suficiente para atingir a concentração supracitada. Com os taninos extraídos a 0% de sulfito de sódio, isto é, água pura, não foi realizada nenhuma colagem, já que os adesivos produzidos possuíam elevada viscosidade, impossibilitando sua aplicação e seu manuseio.

Ao término das extrações, o licor resultante foi filtrado três vezes, sendo a primeira filtração feita em peneira com malha de 1 mm^2 ; a segunda em flanela e a última a vácuo, em funil de vidro sinterizado de porosidade nº 1. Findas as filtrações, o extrato foi distribuído em bandejas e levado à estufa a 40°C , para retirada da água.

Após secagem, os taninos foram recolhidos, moídos até a granulometria de 100 mesh e acondicionados em sacos plásticos, para a posterior produção de adesivos.

3.3. PRODUÇÃO DOS ADESIVOS

Antes do preparo dos adesivos, os taninos foram previamente sulfitados, para melhorar a viscosidade. A reação de sulfitação foi feita empregando-se uma parte de tanino, 1,5 parte de água, 3% de sulfito de sódio e HCl 10 N, até um pH próximo de 3,0, conforme descrito por MORI (2000). A reação foi mantida sob aquecimento e agitação constante, permanecendo sob refluxo por um período de 90 minutos. Para as três espécies e todos os taninos extraídos nas cinco concentrações de sal extrator, o procedimento de sulfitação foi o mesmo.

Após a sulfitação, a mistura foi resfriada até a temperatura ambiente. No momento da colagem, foram acrescentados o paraformaldeído, o extensor e a carga. O extensor utilizado foi farinha de trigo e a carga, casca moída de *Eucalyptus citriodora* com granulometria de 200 mesh. Foram utilizados 5% de extensor, 5% de carga e 6% de paraformaldeído.

Foi determinada também a viscosidade dos adesivos. Esta foi obtida utilizando-se um viscosímetro Thomas-Stormer 9730-F10 *series*, com pêndulo de 161 g. A viscosidade foi determinada com o adesivo a 25°C. Para atingir tal temperatura, colocou-se água gelada na parte exterior do recipiente que continha o adesivo. Após atingir a temperatura desejada, soltou-se o pêndulo e cronometrou-se o tempo necessário para uma volta completa do agitador. De posse do tempo, calculou-se a viscosidade por meio da seguinte equação:

$$y = \frac{x - 8,4607}{0,1088},$$

em que:

y = viscosidade (cP);

x = tempo (s).

3.3.1. Preparo do adesivo fenólico de referência

O adesivo fenólico de referência foi preparado com 100,30 g de formaldeído (37% m/m), 48,45 g de fenol fundido (90% m/m) e 24,47 g de NaOH

(50% m/m) divididos em quatro cargas (uma de 10,31 g e as restantes de 4,81 g cada).

Os reagentes foram colocados em um balão de reação, sob agitação mecânica constante e aquecimento, na seguinte ordem:

1. 100,30 g de formaldeído;
2. 48,45 g de fenol fundido;
3. a primeira carga de NaOH (10,31 g).

Tal mistura foi mantida sob refluxo por 17 minutos. Em seguida, abaixou-se a temperatura para 85°C e adicionou-se a segunda carga. Após 35 minutos nessa condição, adicionou-se a terceira carga de NaOH (4,81 g), ainda mantendo-se a temperatura a 85°C. A quarta carga de NaOH foi adicionada aos 60 minutos também à temperatura de 85°C, totalizando portanto 1 hora. A seguir, a temperatura foi mantida por mais 55 minutos, e então o adesivo foi resfriado até a temperatura ambiente.

3.4. PREPARO DAS LÂMINAS E AVALIAÇÃO DA QUALIDADE

Lâminas de madeira de *Araucaria angustifolia* (pinheiro brasileiro) foram utilizadas para avaliar a qualidade da linha de cola. Foram produzidas lâminas com dimensões finais de 0,6 cm de espessura, 10 cm de largura e 38 cm de comprimento. A madeira foi seca em estufa a 40°C, até um teor de umidade em torno de 9%. As lâminas foram prensadas duas a duas, e o adesivo foi aplicado em face dupla. Foram utilizados 5,7 g de adesivo em cada lâmina, o que equivale a 300 g/m² de adesivo em face dupla.

Após a distribuição dos adesivos nas lâminas, estas foram prensadas durante oito minutos, à temperatura de 170°C e pressão de 11 kgf/cm². A seguir, as lâminas coladas foram acondicionadas à temperatura ambiente por 15 dias, para logo em seguida proceder-se à realização dos testes de resistência da linha de cola ao cisalhamento e percentagem de falha na madeira. O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D 2339-70 (1994).

Foi determinada também a resistência da linha de cola e a percentagem de falha na madeira, sob condição úmida, conforme metodologia preconizada por MARRA (1992). Para tanto, os corpos-de-prova foram imersos em água a 45°C,

sob $0,52 \text{ kgf/cm}^2$ de pressão durante 4 horas. Isto feito, o material foi levado à estufa para acondicionamento a 65°C durante 15 horas.

Os dados de resistência ao cisalhamento e de falhas na madeira foram submetidos ao teste t de Student ($p < 0,05$), na comparação entre as espécies. O efeito das concentrações de sulfito de sódio na água de extração foi estudado por meio de análise de regressão, utilizando-se a técnica de polinômios ortogonais. A escolha do melhor modelo de regressão foi feita com base no coeficiente de determinação (R^2) e na significância dos coeficientes de regressão, com base no teste t, a 5% e 1% de probabilidade.

Para a análise dos valores de percentagem de falhas na madeira, foi necessária a transformação angular dos dados, pela equação $\text{arc sen} \sqrt{\% \text{falha}/100}$, admitindo a distribuição binomial dos dados, recomendada especialmente quando as percentagens cobrem grande amplitude de valores (STEEL e TORRIE, 1960).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. QUANTIFICAÇÃO DOS TANINOS

Os rendimentos em sólidos totais, rendimentos em taninos e em componentes não tânicos são mostrados no Quadro 1 e nas Figuras 1, 2 e 3.

Quadro 1. Rendimento em sólidos totais, taninos e não taninos extraídos em diferentes concentrações de sulfito de sódio, a 100°C

| Rendimento gravimétrico (% base seca) | Concentração de sulfito de sódio | | | | | |
|---------------------------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0% | 1% | 3% | 5% | 7% | 9% |
| Sólidos (HBD) | 6,19 | 10,41 | 13,39 | 17,41 | 19,67 | 22,67 |
| Taninos (HBD) | 3,68 | 6,19 | 7,73 | 9,11 | 12,01 | 13,00 |
| Não taninos(HBD) | 2,77 | 4,21 | 5,65 | 8,3 | 7,67 | 9,67 |
| Sólidos (CIT) | 11,52 | 14,38 | 18,01 | 19,74 | 20,82 | 23,41 |
| Taninos (CIT) | 8,34 | 11,01 | 12,06 | 14,24 | 17,28 | 18,19 |
| Não taninos (CIT) | 3,18 | 3,37 | 5,95 | 5,5 | 3,53 | 5,22 |
| Sólidos (PEL) | 4,79 | 7,11 | 10,6 | 14,82 | 18,47 | 20,08 |
| Taninos (PEL) | 2,18 | 4,05 | 7,13 | 8,57 | 11,61 | 12,99 |
| Não taninos (PEL) | 2,61 | 3,06 | 3,41 | 6,24 | 6,85 | 7,09 |

HBD = *E. grandis* x *E. urophylla*.

CIT = *E. citriodora*.

PEL = *E. pellita*.

No Quadro 1, pode-se observar que, quanto maior a concentração de sulfito de sódio na água de extração, maior também é o rendimento em sólidos totais, taninos e componentes não tânicos. Isto comprova que a adição de um sal extrator é um procedimento muito importante para favorecer a retirada dessas substâncias.

O aumento do rendimento deve-se à hidrólise das ligações interflavonóides, dos açúcares e gomas hidrocoloidais e à abertura do anel heterocíclico das moléculas de taninos, o que acarreta o aumento do número de sítios sujeitos à hidratação, aumentando sua solubilidade em água

(PIZZI, 1994). Portanto, o aumento da solubilidade em água é responsável pelo maior rendimento.

O efeito descrito acima foi observado para as três espécies investigadas. Nos Quadros 2 a 4, estão os modelos de regressão ajustados para as variáveis estudadas. Pelas Figuras 1 a 3, pode-se observar que os rendimentos responderam de modo significativo às concentrações de sulfito de sódio na água de extração, exceto para o rendimento em componentes não tânicos da casca de *Eucalyptus citriodora*.

Quadro 2. Equação de regressão ajustada para rendimento em sólidos (RS), rendimento em taninos (RT) e rendimento em componentes não tânicos (RNT), em diferentes concentrações de sulfito, para a casca de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*

| Var | Equação de regressão | R ² |
|-----|-------------------------------|----------------------|
| RS | $\hat{y}=7,8831+1,7216^{**}x$ | r ² =0,96 |
| RT | $\hat{y}=4,4761+0,9945^{**}x$ | r ² =0,97 |
| RNT | $\hat{y}=3,370+0,7220^{**}x$ | r ² =0,92 |

** Significativo a 1% de probabilidade.

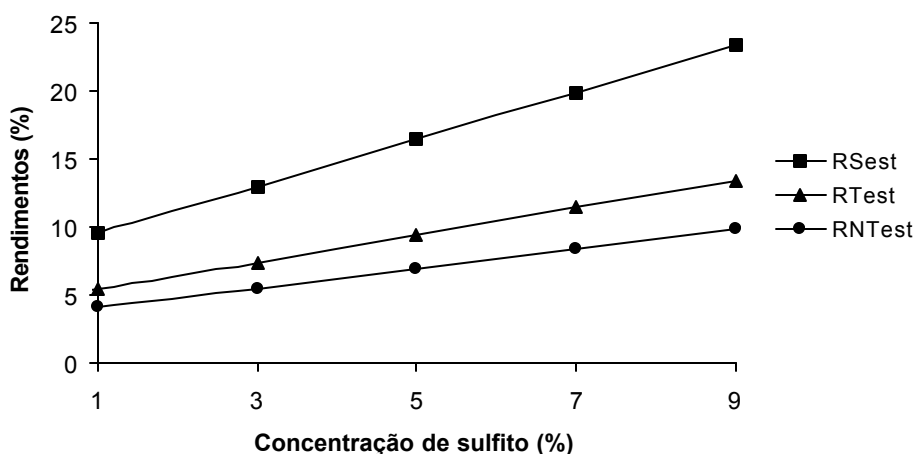


Figura 1. Estimativa do rendimento em sólidos totais (RS), taninos (RT) e componentes não tânicos (RNT) da casca de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*.

O maior rendimento foi obtido com 9% de sulfito, mas juntamente com os taninos extraiu-se também maior percentagem de componentes não tânicos, reduzindo a qualidade dos extratos e conseqüentemente a resistência da linha de cola, uma vez que os componentes não tânicos não participam das reações de polimerização em presença de formaldeído.

Quadro 3. Equação de regressão ajustada para rendimento em sólidos (RS) e rendimento em taninos (RT), em diferentes concentrações de sulfito, para a casca de *Eucalyptus citriodora*

| Var | Equação de regressão | R ² |
|-----|------------------------------------|----------------------|
| RS | $\hat{y} = 12,9088 + 1,2171^{**}x$ | r ² =0,94 |
| RT | $\hat{y} = 9,0638 + 1,0694^{**}x$ | r ² =0,97 |

** Significativo a 1% de probabilidade.

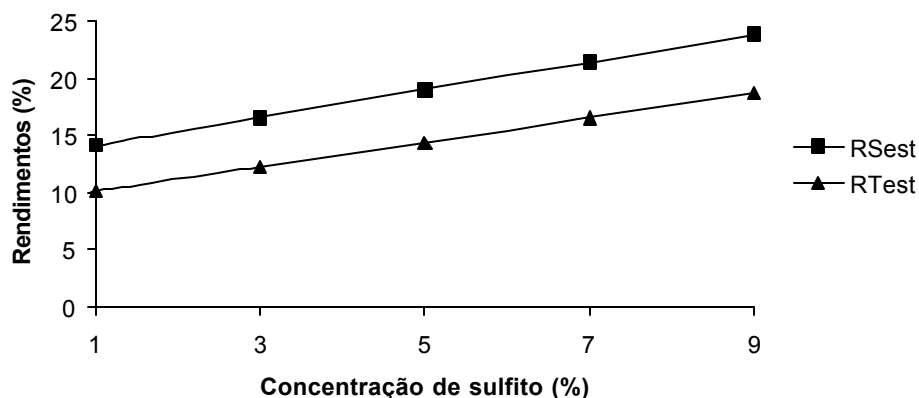


Figura 2. Estimativa do rendimento em sólidos totais (RS), taninos (RT) e componentes não tânicos (RNT) da casca de *Eucalyptus citriodora*.

Entre as espécies estudadas, *Eucalyptus citriodora* apresentou o maior rendimento em taninos, em torno de 18%. Para as outras duas espécies foram obtidos valores em torno de 13%. Esta provavelmente é uma característica da própria espécie, que possui maior potencial para a produção de taninos.

Quadro 4. Equação de regressão ajustada para rendimento em sólidos (RS), rendimento em taninos (RT) e rendimento em componentes não tânicos (RNT), em diferentes concentrações de sulfito, para a casca de *Eucalyptus pellita*

| Var | Equação de regressão | R ² |
|-----|---------------------------------|----------------------|
| RS | $\hat{y} = 5,323 + 1,757^{**}x$ | r ² =0,98 |
| RT | $\hat{y} = 2,782 + 1,193^{**}x$ | r ² =0,98 |
| RNT | $\hat{y} = 2,525 + 0,564^{**}x$ | r ² =0,91 |

** Significativo a 1% de probabilidade.

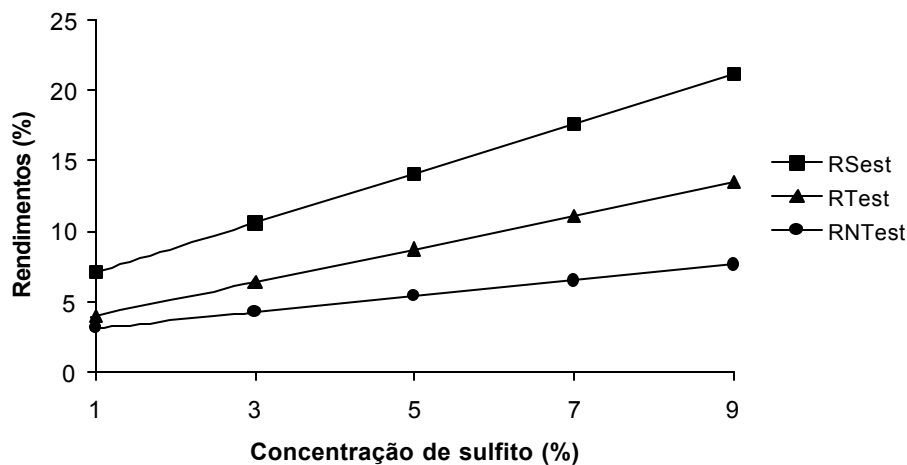


Figura 3. Estimativa dos rendimentos em sólidos totais (RS), taninos (RT) e componentes não tânicos (RNT) da casca de *Eucalyptus pellita*.

4.2. VISCOSIDADE DOS ADESIVOS PRODUZIDOS

No Quadro 5 estão as viscosidades dos adesivos tânicos para cada concentração do sal extrator.

Quadro 5. Viscosidade, em cP, dos adesivos tânicos em diferentes concentrações de sulfito de sódio

| Espécie | 1% | 3% | 5% | 7% | 9% |
|--|---------|---------|----------|----------|----------|
| <i>E. GRANDIS</i> <i>X E. UROPHYLLA</i> | > 4.000 | > 4.000 | > 4.000 | 1.645,58 | 1.144,66 |
| <i>E. PELLITA</i> | > 4.000 | > 4.000 | 1.015,98 | 685,10 | 583,99 |
| <i>E. CITRIODORA</i> | > 4.000 | > 4.000 | 377, 19 | 239,32 | 156,60 |

Viscosidades maiores que 4.000 cP não foram quantificadas, devido à limitação do próprio aparelho, uma vez que nas menores concentrações de sulfito a viscosidade se manteve alta, resultante da extração simultânea de materiais não tânicos e menor hidrólise de ligações interflavonóides entre as moléculas. Com os taninos extraídos em água pura, ou seja, 0% de sulfito, não foi produzido nenhum adesivo, visto que sua elevada viscosidade impossibilitou sua aplicação e colagem, não sendo, portanto, determinada sua viscosidade.

Pelo Quadro 5, pode-se observar que, à medida que a concentração de sulfito aumentou, a viscosidade dos adesivos das três espécies tendeu a diminuir. A elevada viscosidade dos adesivos se deve à extração simultânea de hemiceluloses e gomas. Outra razão é que os polifenóis de alto peso molecular desenvolvem associações intermoleculares como ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas tanino-tanino ou tanino-goma, bem como interações goma-goma (PIZZI, 1983).

Menores viscosidades conseguidas em concentrações de sulfito mais elevadas na água de extração provavelmente se devem à abertura do anel heterocíclico das moléculas de taninos, através da eliminação do grupamento éter do respectivo anel. Devem-se, ainda, à introdução de um grupamento sulfônico e uma hidroxila, ambos hidrofílicos. E, por último, são devidas à hidrólise de ligações interflavonóides, ligações de hidrogênio, açúcares e gomas hidrocoloidais, o que acarreta o aumento do número de sítios sujeitos à hidratação, aumentando sua solubilidade em água (PIZZI, 1983).

Contudo, a melhoria na performance dos adesivos com o tratamento prévio dos taninos está mais relacionada com o decréscimo na viscosidade do que com o aumento da reatividade dos taninos propriamente ditos (PIZZI, 1983).

A grande diferença observada entre os adesivos tânicos das espécies quanto à viscosidade pode ser atribuída à característica dos próprios taninos de cada espécie, podendo estes estarem em níveis de condensação diferentes e possuírem distribuição de pesos moleculares variáveis, uma vez que esses fatores apresentam importante variabilidade dependendo da espécie, do tipo de tecido do qual os taninos foram extraídos e até mesmo da posição geográfica de onde a espécie se desenvolveu (CADAHÍA et. al., 1996).

4.3. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DAS LÂMINAS COLADAS

O Quadro 6 mostra o resumo da análise de variância para a resistência a seco para as lâminas coladas com adesivos de taninos de *Eucalyptus citriodora*, *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus pellita*. As médias e as comparações entre elas são apresentadas no Quadro 4.

Quadro 6. Resumo da análise de variância da regressão da resistência ao cisalhamento das lâminas coladas com adesivos de taninos de *Eucalyptus citriodora*, *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus pellita*, sob condição seca

| FV | GL | Quadrado médio | | |
|------------|-----|----------------------|---|----------------------|
| | | <i>E. citriodora</i> | <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> | <i>E. pellita</i> |
| Tratamento | (4) | 3,2238** | 1,0503* | 2,4683** |
| Linear | 1 | 8,4363** | 4,0924** | 7,5946** |
| Quadr. | 1 | 1,2120 ^{ns} | 0,1081 ^{ns} | 0,6850 ^{ns} |
| Cúbico | 1 | 0,0493 ^{ns} | 0,0005 ^{ns} | 1,4383* |
| Desvio | 1 | 3,1977* | 0,0001 ^{ns} | 0,1552 ^{ns} |
| Resíduo | 35 | 0,5438 | 0,2720 | 0,2386 |
| CV (%) | | 23,48 | 15,02 | 10,85 |

** F significativo a 1% de probabilidade.

* F significativo a 5% de probabilidade.

^{ns} F não significativo a 5% de probabilidade.

Para ilustrar, nas Figuras 4 a 6 estão representados graficamente os modelos ajustados para os adesivos produzidos a partir das três espécies de eucalipto estudadas.

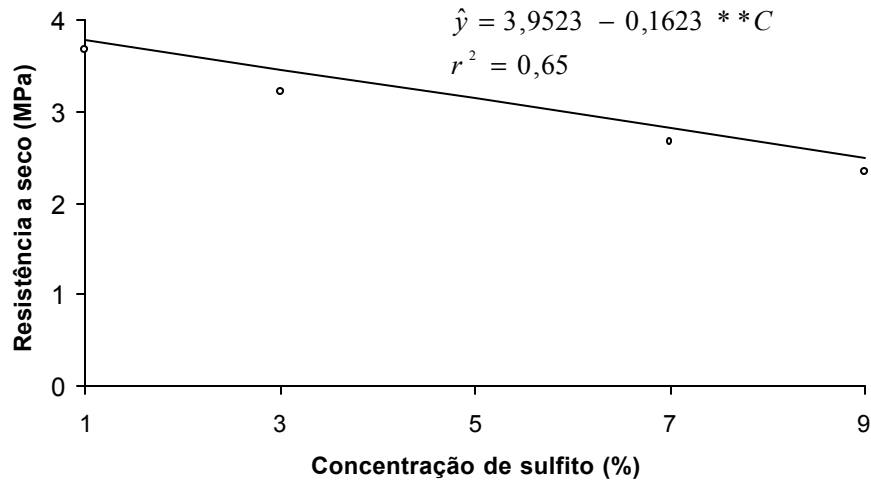


Figura 4. Estimativa da resistência a seco para as lâminas coladas com adesivo tânico de *Eucalyptus citriodora* em função da concentração de sulfito de sódio.

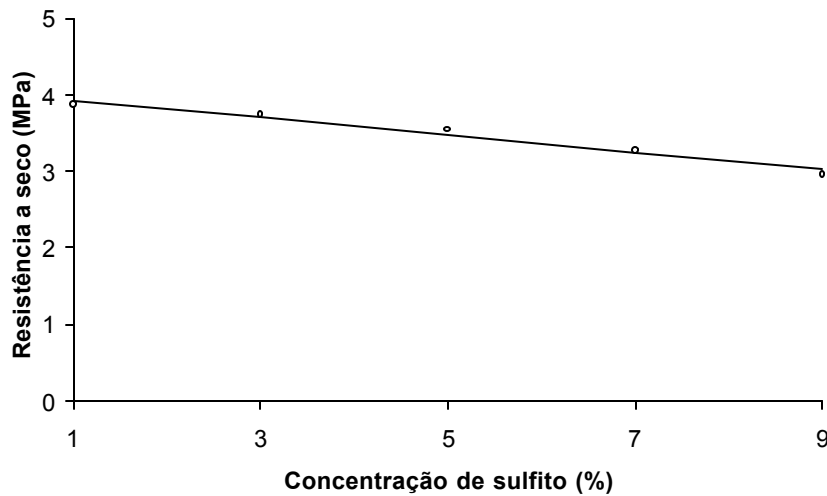


Figura 5. Estimativa da resistência a seco para as lâminas coladas com adesivo tânico do híbrido *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla* em função da concentração de sulfito de sódio.

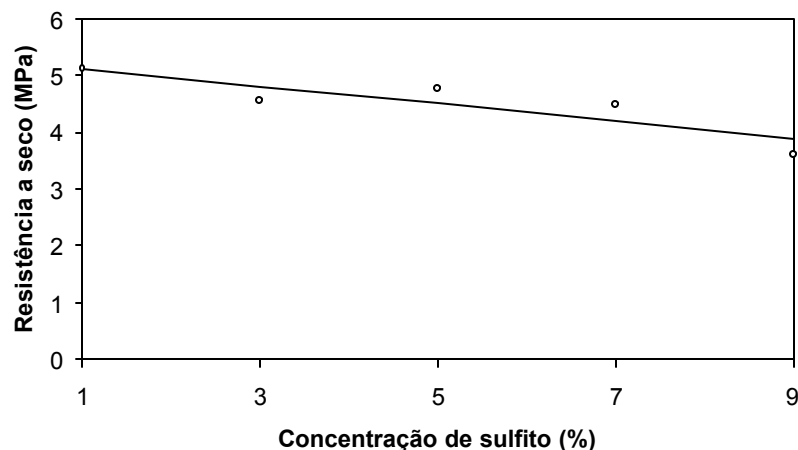


Figura 6. Estimativa da resistência a seco para as lâminas coladas com adesivo tânico de *Eucalyptus pellita* em função da concentração de sulfito de sódio.

QUADRO 7 - RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO POR TRAÇÃO EM MPA, DAS LÂMINAS COLADAS COM ADESIVOS TÂNICOS DAS TRÊS ESPÉCIES DE EUCALIPTO, SOB CONDIÇÃO SECA

| % Sulfito | Espécie | | |
|-----------|----------------------|---|-------------------|
| | <i>E. citriodora</i> | <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> | <i>E. pellita</i> |
| 1 | 3,68 B | 3,86 B | 5,11 A |
| 3 | 3,21 B | 3,73 B | 4,55 A |
| 5 | 3,80 B | 3,53 B | 4,75 A |
| 7 | 2,66 C | 3,27 B | 4,47 A |
| 9 | 2,33 C | 2,96 B | 3,61 A |

- As médias seguidas pela mesma letra ao longo de cada linha não diferem entre si, pelo teste t de Student (P > 0,05).

Observa-se, pelas Figuras 4 a 6, a queda da resistência quando a concentração de sulfito de sódio na água de extração dos taninos aumentou. Isto acontece porque, concomitantemente à extração de taninos, ocorre a extração de substâncias não tânicas, que não reagem com o formaldeído nas formulações adesivas, resultando em uma linha de cola mais fraca e quebradiça,

conseqüentemente, implicando em uma menor resistência. As maiores resistências foram observadas para as lâminas produzidas com o adesivo tânico proveniente do *Eucalyptus pellita*, para qualquer das concentrações de sulfito utilizadas, quando comparadas às lâminas produzidas com o adesivo obtido das outras duas espécies.

Os adesivos à base de taninos da casca de *Eucalyptus citriodora* e *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* não apresentaram diferença significativa quando foram utilizados 1, 3 e 5% de sulfito de sódio na água de extração. Entretanto, para o *Eucalyptus pellita*, o uso de sulfito de sódio nas concentrações acima referidas gerou uma linha de cola com maior resistência. Para as concentrações de 7 e 9% de sulfito, os adesivos de taninos de *Eucalyptus citriodora*, *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus pellita* apresentaram resistências diferentes, sendo a menor para o adesivo à base de taninos da casca de *Eucalyptus citriodora*, e a maior para o adesivo à base de taninos da casca de *Eucalyptus pellita*.

O Quadro 8 mostra o resumo da análise de variância da resistência a úmido para as lâminas coladas com adesivos de taninos de *Eucalyptus citriodora*, *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus pellita*.

Quadro 8. Resumo da análise de variância da regressão da resistência ao cisalhamento das lâminas coladas com adesivos de taninos de *Eucalyptus citriodora*, *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus pellita*, sob condição úmida

| FV | GL | Quadrado médio | | Quadrado médio | |
|------------|-----|-----------------------|-----|--|----------------------|
| | | <i>E. citriodora</i> | GL | <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> | <i>E. pellita</i> |
| Tratamento | (2) | 1,5729 ^{ns} | (4) | 4,9155** | 8,2762** |
| Linear | 1 | 3,0581 ^{ns} | 1 | 13,3157** | 24,7586** |
| Quadr. | 1 | 0,08786 ^{ns} | 1 | 2,1866 ^{ns} | 5,1810** |
| Cúbico | | | 1 | 3,3286* | 2,2984 ^{ns} |
| Desvio | | | 1 | 0,8310 ^{ns} | 0,8666 ^{ns} |
| Resíduo | 20 | 0,8466 | 35 | 0,6267 | 0,6273 |
| CV (%) | | 41,75 | | 38,79 | 25,53 |

** F significativo a 1% de probabilidade.

* F significativo a 5% de probabilidade.

^{ns} F não significativo a 5% de probabilidade.

Para ilustrar, nas Figuras 7 e 8 estão representados graficamente os modelos ajustados de resistência a úmido para as lâminas coladas com adesivos produzidos a partir de taninos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus pellita*.

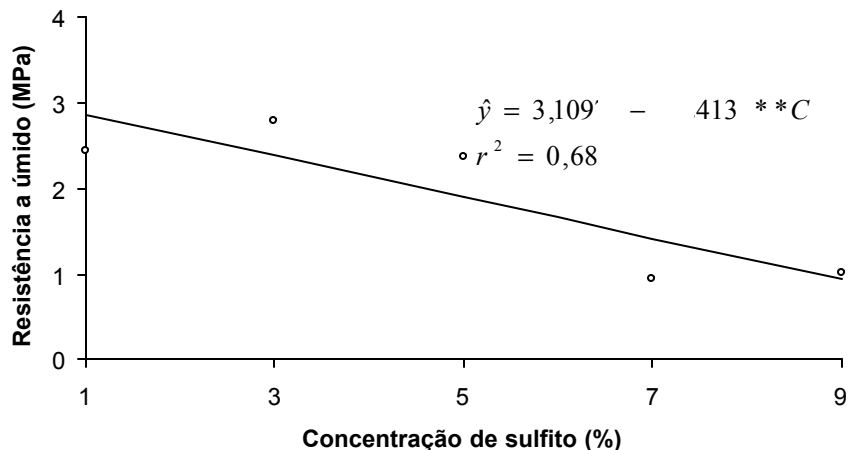


Figura 7. Estimativa da resistência a úmido para as lâminas coladas com adesivo tânico de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* em função da concentração de sulfito de sódio.

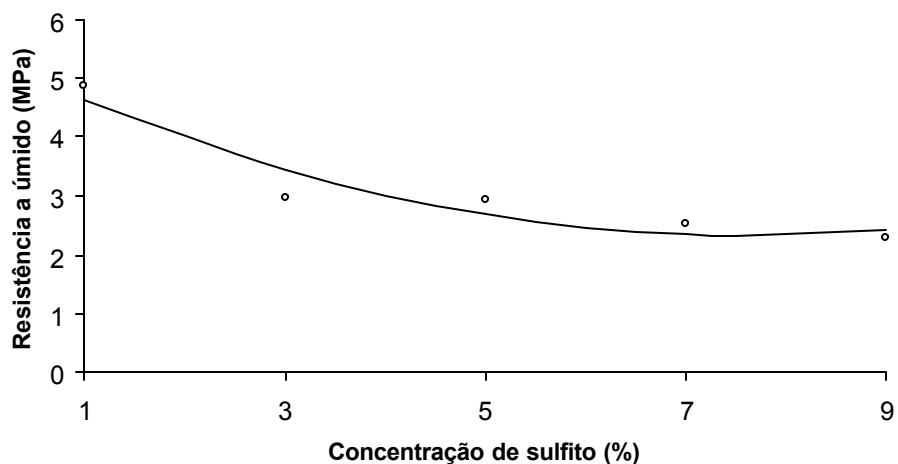


Figura 8. Estimativa da resistência a úmido para as lâminas coladas com adesivo tânico de *Eucalyptus pellita* em função da concentração de sulfito de sódio.

O Quadro 9 mostra os valores médios da resistência ao cisalhamento sob condição úmida para as lâminas coladas com adesivos de taninos de *Eucalyptus citriodora*, *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus pellita*.

QUADRO 9. RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO POR TRAÇÃO, EM MPA, DAS LÂMINAS COLADAS COM ADESIVOS TÂNICOS DAS TRÊS ESPÉCIES DE EUCALIPTO, SOB CONDIÇÃO ÚMIDA

| % Sulfito | Espécie | | |
|-----------|----------------------|---|-------------------|
| | <i>E. citriodora</i> | <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> | <i>E. pellita</i> |
| 1 | 2,60 B | 2,44 B | 4,85 A |
| 3 | 2,29 A | 2,79 A | 2,94 A |
| 5 | 1,72 B | 2,36 AB | 2,90 A |
| 7 | 2,44 ^{al} | 0,93 B | 2,51 A |
| 9 | 1,34 ^{al} | 0,10 B | 2,28 A |

- As médias seguidas pela mesma letra ao longo das linhas não diferem entre si, pelo teste t de Student ($P > 0,05$).

- ^{al} Tratamentos que não entraram na análise estatística, devido à não resistência da colagem sob condição úmida.

Para as lâminas coladas com adesivo a partir de taninos extraídos de *Eucalyptus citriodora*, nas concentrações 7 e 9%, a maioria dos corpos-de-prova delaminou quando submetida ao teste sob condição úmida.

Quanto à resistência a úmido, observou-se que os adesivos à base de taninos da casca de *Eucalyptus citriodora* e *Eucalyptus pellita* extraídos com 1% de sulfito de sódio não apresentaram diferença entre si, o mesmo não ocorrendo com o adesivo de *Eucalyptus pellita*, que teve a maior resistência. Este resultado condiz com a resistência sob condição seca. Por outro lado, os adesivos a partir de taninos das três espécies extraídos com 3% de sulfito de sódio não apresentaram diferença significativa entre si, isto é, estatisticamente as resistências dos adesivos de taninos extraídos com 3% de sulfito tiveram o mesmo comportamento para as três espécies.

Os corpos-de-prova colados com adesivos de taninos de *Eucalyptus citriodora* extraídos com 7 e 9% de sulfito não suportaram o teste sob condição úmida e, portanto, a imensa maioria destes se soltou. Assim, não foi possível fazer inferência estatística neste caso. Todavia, as resistências dos adesivos de taninos das outras duas espécies diferiram entre si, sendo a maior resistência apresentada pelo adesivo de *Eucalyptus pellita*, para ambas as concentrações de sulfito de sódio utilizadas. Isto vem ao encontro dos resultados obtidos para as resistências sob condição seca, em que o *Eucalyptus pellita* sempre apresentou os maiores resultados de resistência.

A seguir, no Quadro 10, é apresentado o resumo da análise de variância para falhas na madeira sob condição seca.

Quadro 10. Resumo da análise de variância das falhas na madeira sob condição seca

| FV | GL | Quadrado médio | | |
|------------|-----|------------------------|---|------------------------|
| | | <i>E. citriodora</i> | <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> | <i>E. pellita</i> |
| Tratamento | (4) | 1010,0500* | 348,2932 ^{ns} | 639,0771** |
| Linear | 1 | 2822,4910** | 439,7573 ^{ns} | 2002,9700** |
| Quadr. | 1 | 104,9158 ^{ns} | 655,8761 ^{ns} | 410,4574 ^{ns} |
| Cúbico | 1 | 970,6105 ^{ns} | 191,6629 ^{ns} | 139,0742 ^{ns} |
| Desvio | 1 | 142,1816 ^{ns} | 105,8765 ^{ns} | 3,8062 ^{ns} |
| Resíduo | 35 | 272,0518 | 175,2160 | 104,0128 |
| CV (%) | | 55,72 | 36,51 | 26,66 |

** F significativo a 1% de probabilidade.

* F significativo a 5% de probabilidade.

^{ns} F não significativo a 5% de probabilidade.

^{1/} Valores transformados para arco seno $\sqrt{x/100}$.

As Figuras 9 e 10 mostram graficamente os modelos ajustados para falhas na madeira, para as lâminas coladas com adesivos de taninos de *Eucalyptus citriodora* e *Eucalyptus pellita*.

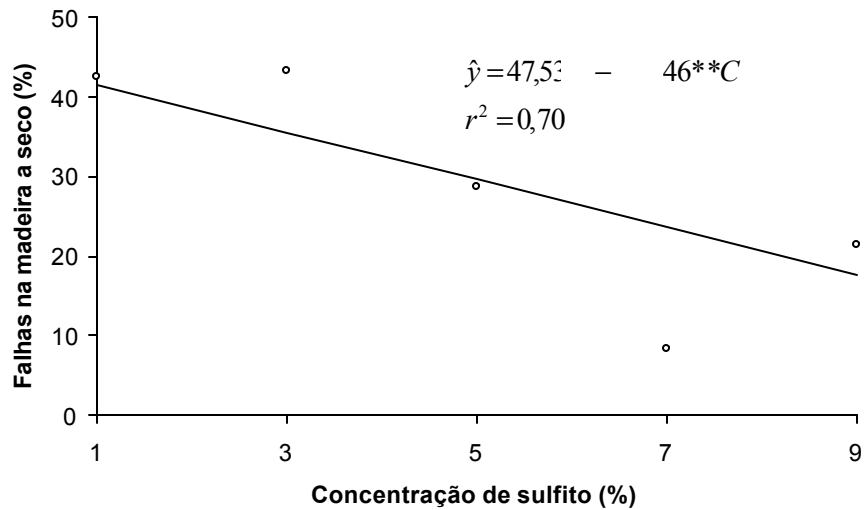


Figura 9. Estimativa das falhas na madeira para as lâminas coladas com adesivos de taninos de *Eucalyptus citriodora* em função da concentração de sulfito de sódio.

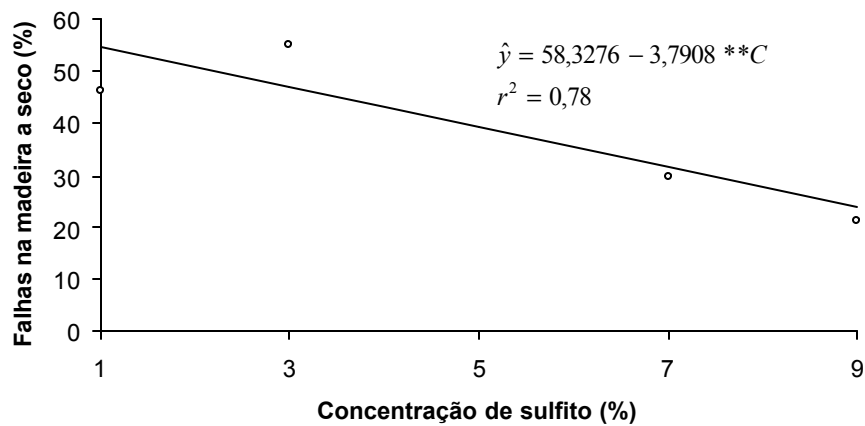


Figura 10. Estimativa das falhas na madeira para as lâminas coladas com adesivo de taninos de *Eucalyptus pellita* em função da concentração de sulfito de sódio.

No Quadro 11, são observados os valores médios das falhas na madeira, sob condição seca, para as lâminas coladas com adesivos de taninos de *Eucalyptus citriodora*, *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus pellita*.

QUADRO 11. FALHAS NAMADEIRA (%), SOB CONDIÇÃO SECA

| % Sulfito | Espécie | | |
|-----------|----------------------|---|-------------------|
| | <i>E. citriodora</i> | <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> | <i>E. pellita</i> |
| 1 | 42,58 A | 38,42 A | 46,47 A |
| 3 | 41,95 A | 41,46 A | 55,09 A |
| 5 | 28,47 A | 39,21 A | 44,28 A |
| 7 | 8,35 C | 43,66 A | 29,80 B |
| 9 | 21,43 A | 21,91 A | 21,21 A |

- As médias seguidas pela mesma letra ao longo das linhas não diferem entre si, pelo teste t de Student ($P > 0,05$).

Os adesivos à base de taninos da casca de *Eucalyptus citriodora* e *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus pellita* não apresentaram diferença significativa, quando foram utilizados 1, 3, 5 e 9% de sulfito de sódio na água de extração, para a variável falha na madeira sob condição seca. Somente os adesivos à base de taninos extraídos a 7% de sulfito das três espécies diferiram entre si para falhas a seco, sendo este resultado coincidente com a resistência a seco, visto que as três espécies também apresentaram resultados significativos diferentes. Os resultados de resistência coincidiram com as falhas na madeira no tocante à grandeza dos valores, isto é, os maiores valores de resistência apresentaram as maiores percentagens em falhas, o que foi observado para os adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus pellita*.

O Quadro 12 mostra os valores médios das falhas na madeira sob condição úmida, para as lâminas coladas com adesivos de taninos de *Eucalyptus citriodora*, *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus pellita*.

QUADRO 12. FALHAS NAMADEIRA (%), SOB CONDIÇÃO ÚMIDA

| % Sulfito | Espécie | | |
|-----------|----------------------|---|-------------------|
| | <i>E. citriodora</i> | <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> | <i>E. pellita</i> |
| 1 | 19,73 ± 3,73 | 23,33 ± 9,06 | 31,35 ± 8,34 |
| 3 | 11,78 ± 2,79 | 32,18 ± 6,67 | 29,46 ± 11,11 |
| 5 | 8,75 ± 3,22 | 11,56 ± 7,83 | 17,22 ± 4,63 |
| 7 | 0 | 1,66 ± 1,24 | 8,38 ± 4,22 |
| 9 | 0 | 0 | 4,84 ± 3,29 |

Estatística descritiva = média ± erro-padrão da média.

De maneira geral, as lâminas coladas com adesivos tânicos das três espécies tenderam a apresentar falhas com valores decrescentes, à medida que o adesivo tânico foi produzido com taninos extraídos em concentrações maiores de sulfito de sódio. Isso significa que os extratos tânicos continham maior percentagem de substâncias não fenólicas, as quais não reagem com formaldeído na composição adesiva, conseqüentemente produzindo uma linha menos resistente. Portanto, isso resulta em valores de falhas na madeira mais baixos, indicando adesivos mais fracos, visto que os valores de falha são indicativos da resistência do adesivo.

4.4. COMPARAÇÃO COM O ADESIVO FENÓLICO DE REFERÊNCIA

Nos Quadros 13 a 15, observa-se a diferença entre os tratamentos, ou seja, os resultados de resistência sob as condições seca e úmida e as falhas sob condição seca dos adesivos de taninos extraídos a 1, 3, 5, 7 e 9% de sulfito de sódio, em relação ao adesivo fenólico de referência.

Quadro 13. Diferença entre o adesivo fenólico e os tratamentos para resistência ao cisalhamento por tração, em MPa, sob condição seca

| % Sulfito | Espécie | | |
|-----------|----------------------|---|---------------------|
| | <i>E. citriodora</i> | <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> | <i>E. pellita</i> |
| 1 | 1,32** | 1,14** | -0,10 ^{ns} |
| 3 | 1,79** | 1,27** | 0,45* |
| 5 | 1,20** | 1,47** | 0,25 ^{ns} |
| 7 | 2,34** | 1,73** | 0,53* |
| 9 | 2,67** | 2,04** | 1,39** |

** Estatisticamente diferente do adesivo fenólico a 1% de probabilidade, pelo teste t de Student.

* Estatisticamente diferente do adesivo fenólico a 5% de probabilidade, pelo teste t de Student.

^{ns} Não significativo a 5% de probabilidade.

Quadro 14. Diferença entre o adesivo fenólico e os tratamentos para resistência ao cisalhamento por tração, em MPa, sob condição úmida

| % Sulfito | Espécie | | |
|-----------|----------------------|---|-------------------|
| | <i>E. citriodora</i> | <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> | <i>E. pellita</i> |
| 1 | 1,42** | 1,57** | -0,83* |
| 3 | 1,72** | 1,22** | 1,07** |
| 5 | 2,29** | 1,65** | 1,11** |
| 7 | 1,57 ^{a/} | 3,09** | 1,51** |
| 9 | 2,67 ^{a/} | 3,02** | 1,73** |

** Estatisticamente diferente do adesivo fenólico a 1% de probabilidade, pelo teste t de Student.

* Estatisticamente diferente do adesivo fenólico a 5% de probabilidade, pelo teste t de Student.

^{a/} Tratamentos que não entraram na análise estatística, devido à não resistência da colagem sob condição úmida.

Quadro 15. Diferença entre o adesivo fenólico e os tratamentos para falhas na madeira (%), sob condição seca

| % Sulfito | Espécie | | |
|-----------|----------------------|---|-------------------|
| | <i>E. citriodora</i> | <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> | <i>E. pellita</i> |
| 1 | 52,00** | 56,16** | 48,11** |
| 3 | 52,63** | 53,12** | 39,49** |
| 5 | 66,11** | 55,37** | 50,30** |
| 7 | 86,23** | 50,92** | 64,78** |
| 9 | 73,15** | 72,67** | 73,37** |

** Estatisticamente diferente do adesivo fenólico a 1% de probabilidade, pelo teste t de Student.

Pelos Quadros 13 a 15, pode-se observar que o adesivo fenólico apresentou os melhores resultados para as resistências tanto sob condição seca quanto sob condição úmida, o que pode também ser estendido para as falhas na madeira. Observa-se, ainda, que somente para o adesivo à base de taninos da casca de *Eucalyptus pellita*, na concentração de 1% de sulfito de sódio, a resistência a seco e a úmido foi maior, embora não tenha sido uma diferença significativa.

Para as falhas na madeira, todos os adesivos à base de taninos foram inferiores ao adesivo fenólico convencional, já que apresentaram os menores valores para essa variável. Isto significa que o adesivo fenólico de referência foi superior em todas as variáveis consideradas.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi estudar o aproveitamento da casca de *Eucalyptus citriodora*, *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus pellita* como fonte de taninos para produção de adesivos tanino-formaldeídos. Esperava-se desempenho próximo às formulações fenólicas convencionais, uma vez que os taninos são de natureza fenólica, sendo por isso uma das possibilidades de substituir o fenol de origem petroquímica.

A extração dos taninos foi realizada a 100°C durante três horas. Foi adicionado sulfito de sódio à água, nas concentrações de 1, 3, 5, 7 e 9%. Também foi feita extração em água pura como referência. Observou-se que, à medida que a concentração de sulfito aumentou, houve aumento no rendimento em sólidos totais, o que evidenciou maior retirada de substâncias não tânicas paralelamente à extração de taninos. A espécie que apresentou o maior rendimento em taninos foi *Eucalyptus citriodora*.

Para a fabricação dos adesivos de taninos, estes passaram por modificação química (sulfitação), objetivando a melhoria de suas propriedades, especialmente a viscosidade. Tal modificação consistiu na reação por 90 minutos de 1,0 parte de tanino + 1,5 de água destilada + 3% de Na₂SO₃ a um pH em torno de 3.0 ajustado com HCl 10 N. A mistura foi mantida sob refluxo, aquecimento e agitação constante.

O adesivo foi preparado com 1 parte de taninos sulfitados, 6% de paraformaldeído, 5% de extensor e 5% de carga.

A qualidade dos adesivos foi avaliada determinando-se a resistência ao cisalhamento por tração, sob as condições seca e úmida, e a percentagem de falha na madeira de lâminas coladas de pinheiro brasileiro.

O trabalho permitiu concluir que:

- É viável o aproveitamento da casca como fonte de taninos para produzir adesivos;
- Entre as espécies estudadas, *Eucalyptus citriodora* apresentou o maior rendimento em taninos;
- O aumento da concentração de sulfito de sódio na água de extração favoreceu a maior retirada de taninos e também de substâncias que não reagem com o formaldeído, proporcionando uma linha de cola fraca e quebradiça;
- A maior resistência ao cisalhamento foi apresentada pelo adesivo de taninos de *Eucalyptus pellita* extraído com 1% de sulfito, tanto sob condição seca quanto sob condição úmida;
- Os adesivos de taninos extraídos com 7 e 9% de sulfito apresentaram os menores resultados de resistência, sob condição seca ou úmida;
- Todos os adesivos de taninos apresentaram resistências inferiores às do adesivo fenólico de referência, exceto o adesivo de taninos de *Eucalyptus pellita* extraído com 1% de sulfito de sódio, embora esta não seja uma diferença significativa estatisticamente;
- A utilização de adesivos à base de taninos pode ser viável em condições nas quais não sejam expostos à umidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS ASTM. **Annual book of ASTM standards: adhesives**. Washington, D. C., 1994. 608 p.

CADAHÍA, E.; CONDE, E.; VALLEJO, M. G.; SIMON, B. F. Gel permeation chromatograph study of the molecular weight distribution of tannins in the wood, bark and leaves of *Eucalyptus* spp. **Chromatographia**, v. 42, n. 1, p. 95-100, 1996.

FECHTAL, M.; RIEDL, B. Use of *Eucalyptus* and *Acacia molissima* bark extract - formaldehyde adhesives in particleboard manufacture. **Holzforschung**, v. 47, n. 4, p. 349-357, 1993.

GUANGCHENG, Z.; YUNLU, L.; YAZAKI, Y. Extractives yields, Stiasny values and polyflavanoid contents in barks from six *Acacia* species in Australia. **Australian Forestry**, 54(3), 154-156. 1991.

HASLAM, E. **Chemistry of vegetable tannins**. London and New York: Academic Press, 1966. 179 p.

HILLIS, W. E. **Wood extractives**. London and New York: Academic Press, 1962. 513 p.

LEWIS, N. G.; LANTZY, T. Lignin in adhesives: introduction and historical perspective. In.: Hemingway, R. W.; Conner, A. H.; Branham, S. J., Eds. **Adhesives from renewable resources**. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1989. p 13-16.

MARRA, A. A. **Technology of wood bonding: principles and practice**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 454 p.

- MATAMALA, G.; SMELTZER, W.; BENAVENTE, R.; MILOS, A. **Mineral oil pine tannin solutions as anticorrosive for cold rolled steel**. Universidad de Concepcion, 1989. 9 p.
- MCGRAW, G. W.; OHARA, S.; HEMINGWAY, R. W. Reactions of tannin model compounds with methylolphenols. In: **Adhesives from renewable resources**. Hemingway, R. W.; Conner, A. H.; Branham, S. J., Eds. Washington, D. C.: American Chemical Society, 1989. p 185-202.
- MIRANDA, G. M. **Análise econômica de dois sistemas de descascamento de madeira de eucalipto**. Universidade Federal de Viçosa, 2000. 45 p. (Tese de Mestrado)
- MORI, F. A. **Caracterização parcial dos taninos da casca e dos adesivos produzidos de três espécies de eucaliptos**. Universidade Federal de Viçosa, 2000. 73 p. (Tese de Doutorado)
- PARRA POZO, L. A. **Estudo *in vitro* do efeito de extratos aquosos de plantas medicinais sobre *Clostridium difficile***. Universidade Federal de Viçosa, 1997. 77 p. (Tese de Mestrado)
- PIZZI, A. **Advanced wood adhesives technology**. New York: Marcel Dekker, 1994. 289 p.
- PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. New York basel. Hong Kong: Marcel Dekker, 1994. 680 p.
- PIZZI, A. **Wood adhesives: chemistry and technology**. New York: Marcel Dekker, 1983. 364 p.
- SANTANA, A. E.; BAUMANN, E. D.; CONNER, A. H. Resols resins prepared with tannin liquefied in phenol. **Holzforschung**, v. 49, n. 2, p. 146-152, 1995.
- SCALBERT, A.; CAHILL, D.; DIROL, D.; NAVARRETE, M. A.; TROYA, M. T.; LEEMPUR, M. van.; DE TROYA, M. T. A tannin/copper preservation treatment for wood. **Holzforschung**, v. 52, n. 2, 133-138, 1998.
- SHIMADA, A. N. **Avaliação dos taninos da casca de *Eucalyptus grandis* como preservativo de madeira**. Universidade Federal de Viçosa, 1998. 53 p. (Tese de Mestrado).

- STEEL, R. G. D.; TORRIE, J. H. **Principles and procedures of statistics**: with special reference to the biological sciences. New York: McGraw Hill Book, 1960. 481 p.
- THEVENON, M. F.; PIZZI, A.; HALUK, J. P. One-step tannin fixation of non-toxic protein borates wood preservatives. **Holz als Roh und Werkstoff**, v. 56, n. 1, 90, 1998.
- TISLER, V.; DEVJAK, S.; MERZELJ, F. Possibility of tannin production in Slovenia. **Holzforschung und Holzwertung**, v. 50, n. 1, 11-13, 1998.
- VÁZQUEZ, G.; ANTORRENA, G.; FRANCISCO, J. L.; GONZÁLEZ, J. Properties of phenolic-tannin adhesives from *Pinus pinaster* bark extracts as related to bond quality in *Eucalyptus* plywoods. **Holz als Roh und Werkstoff** v. 50, 23-256, 1992.
- YAZAKI, Y. *Acacia stoyi*: a potential tannin-producing species. **Australian Forestry**, v. 60, n. 1, 24-28, 1997.

APÉNDICE

Quadro 1. Valores observados de resistência ao cisalhamento sob condição seca (RS), resistência ao cisalhamento sob condição úmida (RU), percentagem de falha na madeira sob condição seca (FS) e percentagem de falha na madeira sob condição úmida, para o adesivo fenólico de referência

| REP | RS | RU | FS | FU |
|-------|------|------|-------|-------|
| 1 | 4,98 | 3,83 | 98,75 | 97,5 |
| 2 | 5,43 | 4,23 | 86,43 | 93,75 |
| 3 | 3,86 | 3,03 | 98,33 | 100 |
| 4 | 4,72 | 4,78 | 95,71 | 96,67 |
| 5 | 4,89 | 3,81 | 96,25 | 96,67 |
| 6 | 4,38 | 4,06 | 97,86 | 100 |
| 7 | 5,87 | 4,02 | 96,67 | 96,9 |
| Média | 5,00 | 4,02 | 94,58 | 96,90 |