UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS

SABRINA BARROS SANTIAGO

TANINOS DA CASCA DE EUCALIPTO E SUA EFICIÊNCIA NA COLAGEM DE MADEIRA

JERÔNIMO MONTEIRO – ES
2016

SABRINA BARROS SANTIAGO

TANINOS DA CASCA DE EUCALIPTO E SUA EFICIÊNCIA NA COLAGEM DE MADEIRA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciências Florestais, na Área de Concentração Ciências Florestais.
Orientador: Prof. Dr. Fabricio Gomes Gonçalves
Coorientador: Prof. Dr. Juarez Benigno Paes
Coorientadora: Profª. Dra. Marina Donária Chaves Arantes

JERÔNIMO MONTEIRO – ES
2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Setorial de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Santiago, Sabrina Barros, 1992-

S Taninos da casca de eucalipto e sua eficiência na colagem
235t de madeira / Sabrina Barros Santiago. – 2016.

68 f. : il.

Orientador: Fabricio Gomes Gonçalves.

Coorientadores: Juarez Benigno Paes ; Marina Donária Chaves Arantes.

Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias.

1. Taninos – Extração. 2. Polifenol. 3. Eucalipto. 4. Adesivo natural. 5. Casca de eucalipto. I. Gonçalves, Fabricio Gomes. II. Paes, Juarez Benigno. III. Arantes, Marina Donária Chaves. IV. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias. V. Título.

CDU: 630

TANINOS DA CASCA DE EUCALIPTO E SUA EFICIÊNCIA NA COLAGEM DE MADEIRA

Sabrina Barros Santiago

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciências Florestais na Área de Concentração Ciências Florestais.

Aprovada em 06 de Julho de 2016.

Prof. Dr. Roberto Carlos Costa Lelis
UFRRJ
Examinador Externo

Profª. Drª. Graziela Baptista Vidaurre
UFES
Examinadora Interna

Prof. Dr. Juarez Benigno Paes
UFES
Coorientador

Prof. Dr. Fabricio Gomes Gonçalves
UFES
Orientador

A Deus.

Aos meus pais, Milton Tadeu e Elizabeth.

As minhas irmãs, Monique e Gabriela.

Ao meu primo David Lira Sampaio (*in memorian*).

A todos meus familiares e amigos.

Afetuosamente dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, criador do universo.

Ao Departamento de Ciências Florestais e da Madeira e ao Programa de Pós Graduação em Ciências Florestais – PPGCF da Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, por todo apoio necessário para a conclusão deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela concessão de bolsa de estudo.

À empresa de tratamento de madeira Bruno Bragança pela disponibilização da matéria-prima para as análises.

À empresa Hexion pela doação do adesivo ureia formaldeído.

À empresa TANAC pela doação do tanino de acácia negra.

Ao professor Fabricio Gomes Gonçalves pela orientação, incentivo, e fornecimento do saber. Ao Professor Juarez Paes, Marina Arantes e Graziela Vidaurre pelas sugestões e auxílio.

Aos professores da pós graduação, Adriano, Fabricio, Graziela, Juarez e Wendel, pelo conhecimento transmitido durante as aulas ministradas.

A banca examinadora, pelas considerações e sugestões no trabalho.

Ao Victor pela amizade, incentivo e apoio para ingressar na Pós Graduação. Ao Michelangelo Fassarela, pela ajuda do preparo do material para as análises. Ao Michel Vieira por ensinar partes das análises. Ao Giovanni Vieira pela ajuda nas análises estatísticas.

A todos meus colegas e amigos do departamento, em especial (ordem alfabética): a Alice Brito, Amanda Mota, Dercilio Verly, Elvis Branco, Hector Pegoretti, Izabella Chaves, Rhagnya Sharon, Sabrina Daré, Sara Freitas e Thais Brito, pela amizade e pelo convívio.

Ao Elecy, Luciano, Gilson e Zé Geraldo pelo apoio técnico.

Aos colegas de curso e aos funcionários do departamento, pela amizade, e a todos que, direta e indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

SANTIAGO, S. B. **Taninos da casca de eucalipto e sua eficiência na colagem de madeira**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Espírito Santo, Jerônimo Monteiro – ES. Orientador: Prof. D.Sc. Fabricio Gomes Gonçalves. Coorientadores: Prof. D.Sc. Juarez Benigno Paes e Profª. D.Sc. Marina Donária Chaves Arantes.

O objetivo deste estudo foi avaliar a viabilidade de utilização de taninos extraídos da casca de eucalipto com água e com água sob diferentes concentrações de carbonato de sódio e sulfato de sódio como adesivo para madeira. As cascas de eucalipto foram obtidos em uma empresa de tratamento de madeira, e os resíduos de madeira em uma marcenaria, ambos, no sul do estado do Espírito Santo. Das cascas foram determinados os teores de sólidos totais e dos polifenóis pela reacão de Stiasny, teor de polifenóis reativos pelo método Ultra Violeta – UV e, pH, teores de taninos e não-taninos dos extratos tânicos. Para a caracterização química da casca e da madeira (classificados em três classes de densidade: baixa, média e alta) foram determinados os teores de extrativos, ligninas, cinzas, holocelulose, pH e capacidade tampão. Após obtenção dos extratos tanicos, determinaram-se suas propriedades, com posterior colagem na madeira. Os adesivos foram avaliados por meio os do ensaio de cisalhamento de tração e porcentagem de falhas na madeira das juntas coladas. Os resultados obtidos demonstraram que o carbonato de sódio proporcionou maior extração de taninos (8%), e o sulfato de sódio (4%) as menores quantidades, ambos com boas características, mas não o suficiente para utilização como adesivo para madeira em sua totalidade (100%). Portanto, a adição de 10 e 20% de tanino na resina de ureia foram utilizadas, e não afetaram negativamente a colagem da madeira. A maior resistência ao cisalhamento foi verificada em madeira na classe de alta densidade ao empregar todos adesivos em estudo. Os maiores valores obtidos para o percentual de falhas na madeira das juntas coladas ocorreram ao utilizar a maioria dos adesivos em madeira de baixa densidade.

Palavras-chave: Polifenol, extração de tanino, adesivo natural**,** madeira.

ABSTRACT

SANTIAGO, S. B. **Tannins of eucalyptus bark and its efficiency in wood glue**. 2016. Dissertation (Master of Forest Science) – Federal University of Espírito Santo, Jerônimo Monteiro - ES. Advisor: Prof. D.Sc. Fabricio Gomes Gonçalves. Co-Advisors: Prof. D.Sc. Juarez Benigno Paes and Prof. D.Sc. Marina Donaria Chaves Arantes.

The aim of this study was to evaluate the feasibility of using extracted tannins of eucalyptus bark with water and water under different concentrations of sodium carbonate and sodium sulphate as adhesive for wood. The eucalyptus bark were obtained in a wood processing company, and waste wood in a carpentry shop, both in the southern state of Espírito Santo. From the bark, total solids content and polyphenol content were determined using the Stiasny reaction. Reactive polyphenol content by the Ultra Violet Method – UV, pH, tannin and non-tannin levels of tannic extracts were also determined. For the chemical characterization of the bark and wood (density classified into three classes: low, medium and high) the extractives content, lignin, ash, holocelulose, pH and buffer capacity were determined. After obtaining tannic extracts, its properties were determined, with subsequent collage on wood. The adhesives were evaluated by the tensile shear test and failures percentage of wood glued joints. The results obtained showed that the sodium carbonate afforded greater extraction of tannins (8%) and sodium sulfate (4%) smaller quantities, both with good features, but not enough for use as adhesive for wood in its entirety (100%). Therefore, adding 10 to 20% of tannin in urea resin were used, and does not adversely affect the bonding of wood. The highest shear strength was found in high density wood class in for all studied adhesives. The highest values obtained for the failure percentage of wood glued joints occurred when using the most adhesives in low-density wood.

Keywords: Polyphenol, tannin extraction, natural adhesive, wood.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 10

1.1. OBJETIVOS 12

1.1.1. Geral 12

1.1.2. Específicos.....12

2. REVISÃO DE LITERATURA.....13

2.1. TANINOS 13

2.1.1. Condensados.....13

2.2. EXTRAÇÃO DE TANINO DA CASCA DE FOLHOSAS E CONÍFERAS 15

2.3. TANINOS COMO ADESIVO 18

2.4. EUCALIPTO.....20

3. MATERIAL E MÉTODOS.....22

3.1. ORIGEM, PROCESSAMENTO E ANÁLISES FISICA E QUIMICAS DAS CASCAS.....22

3.2. EXTRAÇÃO DOS TANINOS.....23

3.3. DETERMINAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS POLIFENÓIS.....24

3.3.1. Determinação dos teores de sólidos totais 24

3.3.2. Determinação dos polifenóis pela reação de Stiasny.....24

3.3.3. Teor de polifenóis reativos pelo método Ultra Violeta – UV.....25

3.3.4. Determinação dos teores de taninos e não-taninos 25

3.4. PRODUÇÃO DOS ADESIVOS 25

3.5. PRODUÇÃO DAS JUNTAS DE MADEIRA.....27

3.6. COLAGEM E ENSAIO DE CISALHAMENTO 28

3.6.1. Formação de juntas coladas.....28

3.6.2. Ensaio de cisalhamento por tração na linha de cola 29

3.7. AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA.....32

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 33

4.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA CASCA.....33

4.2. TEORES DE SÓLIDOS TOTAIS, TANINOS, NÃO-TANINO, pH, ÍNDICE DE STIASNY E REATIVIDADE ULTRA VIOLETA DA CASCA DE EUCALIPTO 33

4.3. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS ADESIVOS 39

4.4. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA.....43

4.5. ENSAIO DE CISALHAMENTO DAS JUNTAS DE MADEIRA COLADAS 46

4.6. FALHA NA MADEIRA DAS JUNTAS COLADAS 49

5. CONCLUSÕES 51

6. REFERÊNCIAS.....52

APÊNDICES.....61

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, os plantios de eucalipto ocupam 5,56 milhões de hectares da área de árvores plantadas para suprir a demanda industrial do setor florestal (IBÁ, 2015). O principal produto de interesse deste gênero é a madeira; concomitantemente a ela ocorre a produção de casca, que pode corresponder de 9 a 18% do volume (comercial) do tronco, podendo ser influenciada por fatores genéticos e tipo de casca (FOELKEL, 2005). Em quase todas as plantas superiores (folhosas e coníferas) observa-se a ocorrência de diferentes quantidades de taninos, presentes na madeira e com predominância na casca (PIZZI, 2003).

Os taninos são compostos polifenólicos de alto peso molecular, mais reativos que o fenol e vem se destacando como fonte de matéria-prima para substituição de adesivos sintéticos na fabricação de painéis de madeira (FRIHART, 2005; MOSIEWICKI, 2007).

Em folhosas, os taninos podem ser obtidos em concentrações satisfatórias para produção de adesivos. Gonçalves e Lelis (2001) encontraram teor de taninos condensáveis para a espécie *Piptadenia gonoacantha* de 27% ao utilizar sulfito de sódio como agente extrator. Da mesma forma, Trugilho et al. (2003) encontraram taninos extraídos em água quente nas proporções de 40,31% para *Eucalyptus cloeziana* e 16,03% para *Eucalyptus paniculata*. Dentre as espécies madeireiras, o gênero *Eucalyptus* possui potencial para a extração de taninos, principalmente pelo volume de cascas gerado pelos processos de beneficiamento da madeira.

Taninos podem ser utilizados para diferentes finalidades, por exemplo, no tratamento de águas residuais (SILVA, 1999), na fabricação de tintas (TRUGILHO et al., 1997) e na produção de adesivos (VÁZQUEZ et al., 1987; MORI et al., 2000; MOUBARIK et al., 2013; ZHAO; UMEMURA, 2015).

Os taninos são classificados de acordo com suas características em hidrolisáveis e condensados; os hidrolisáveis estão presentes em cascas e madeiras de árvores pertencentes aos gêneros *Terminalia, Phyllantus* e *Caesalpinia* (HERGERT, 1989). De modo geral, os hidrolisáveis não possuem importância na fabricação de adesivos, ao contrário dos condensados. Ao substituir resinas sintéticas, Gonçalves e Lelis (2000) mencionaram que os mesmos podem ser utilizados na produção de adesivos para madeira pela sua capacidade de se precipitar com

formaldeído, formando assim um polímero de estrutura rígida. Mais de 90% dos taninos obtidos industrialmente são condensados.

A qualidade da colagem com taninos, de acordo com Pizzi (2003), é influenciada pelos componentes químicos não fenólicos presentes nos extratos como açúcares, aminoácidos, pectinas, assim como por produtos químicos utilizados na extração conforme evidenciado por Gonçalves e Lelis (2001).

No processo de extração de taninos da casca, a viabilidade técnica e econômica é favorecida, não somente pela disponibilidade deste resíduo nas principais indústrias madeireiras, como também, por ser a água um produto integrado a vários tipos de atividade industrial. O que não ocorre, certamente, com a maioria dos outros tipos de solventes empregados na potencialização da extração de taninos.

A utilização de taninos extraídos da casca de eucalipto proveniente do descascamento de toras de madeira pode ser uma alternativa para muitos produtores ampliarem sua fonte de renda. Nesta perspectiva, o tanino torna-se uma proposta para substituição ou redução de adesivos sintéticos como fenol formaldeído, que embora apresente ótimas propriedades no seu uso na madeira, é prejudicial ao ser humano. Diante disto, no cenário favorável de ampla produção de eucalipto no Brasil, seria viável direcionar um emprego tecnológico à casca, proporcionando um produto economicamente viável e ecologicamente correto.

Não somente a casca é pouco utilizada nos processos tecnológicos, pois em várias unidades processadoras de madeira observa-se volume considerável de descarte de resíduos madeireiros que podem ser reaproveitados, tornar-se matéria-prima para novos produtos, e consequentemente, gerar lucros para as empresas que os produzem (BOA et al., 2014).

No aproveitamento da madeira, por meio da colagem ocorre aumento considerável do uso de peças de pequenas dimensões, que minimizam a exploração das florestas, por promover um melhor aproveitamento da matéria prima, além de agregar maior valor econômico e (MOTTA et al., 2014).

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Geral

Avaliar o processo de extração de taninos de casca de eucalipto e a possibilidade de emprego para colagem de madeira.

1.1.2. Específicos

Avaliar o efeito de diferentes sais e concentrações no rendimentos de taninos;

Avaliar o comportamento dos adesivos de taninos extraídos das cascas de eucalipto, em juntas coladas de madeira de eucalipto em diferentes classes de densidades.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. TANINOS

O interesse técnico na obtenção de taninos ocorreu no início do século XX, na América do Norte, pela necessidade de uso dos mesmos pelas indústrias de curtimento de pele para produção de couro. De acordo com Hemingway e Conner (1989), apenas na casca e no cerne de um número limitado de espécies foram encontradas quantidades suficientes de taninos solúveis em água que as tornam atraentes para a extração comercial.

A maioria dos compostos químicos da casca é facilmente extraível em água e sais. Dentre os compostos, destaca-se o tanino, de origem fenólica, beneficiado pelo desenvolvimento da ciência e tecnologia da sua extração e processamento (FOELKEL, 2005). Contudo, formulações de adesivos de tanino requerem adição de formaldeído e possivelmente alguma resina fortificante (MALONEY, 1993). Vieira et al. (2011) observaram na colagem de painéis *oriented strand boards* - OSB que ao utilizar o formaldeído (catalisador) na formulação do adesivo na proporção de 20% sobre o teor de sólidos contidos no extrato (taninos da casca de *Pinus oocarpa*), foi possível a utilização de adesivo puro à base de tanino; todavia, os painéis apresentaram baixa resistência mecânica e estabilidade dimensional.

O teor de taninos na casca é influenciado pela espécie, métodos de extração, concentrações de sais e temperatura (CARNEIRO, 2009; RODRIGUES, 2012) e também a caracteristica do mesmo quando utilizado na substituição parcial de adesivos sintéticos como a ureia formaldeído pelo tanino de *Acacia mearnsii* nas proporções de até 25% sem comprometer a qualidade da colagem, conforme Carvalho, Lelis e Nascimento (2014), assim como de fenol formaldeído e ureia formaldeído pelo tanino de pinus na proporção de 10% (VIEIRA, et al., 2011).

2.1.1. Condensados

Taninos estão presente nas plantas, divididos em condensados e hidrolisáveis (PIZZI; MITTAL, 2003), em concentrações mais elevadas na casca e madeira de cerne. Sua principal função é proteger a planta dos ataques de agentes patogênicos

(HEMINGWAY; CONNER, 1989). Hergert (1989), destaca que nas cascas de todas as folhosas e coníferas avaliadas os taninos condensados e os flavonóides estão presentes.

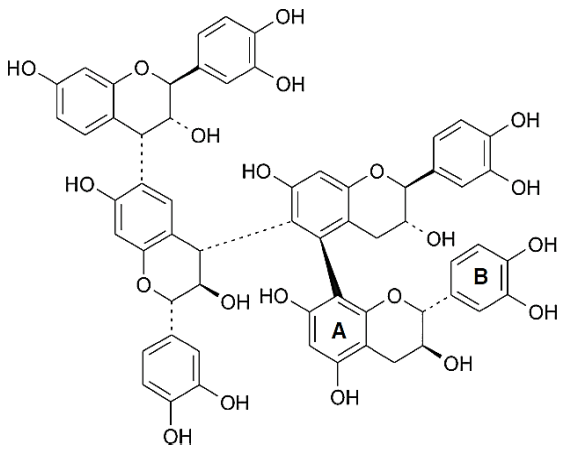
Os taninos quando extraídos podem ser aplicados, por exemplo, na indústria farmacêutica, como fonte de adesivo para colagem de painel de madeira (MORI et al., 1999; MORI et al., 2001a; VITAL et al., 2004; SILVA, 2009; GONÇALVES, 2012; VIEIRA, LELIS, RODRIGUES, 2014) e em curtimento e recurtimento das peles em curtume industrial para produção de couro (LIMA et al., 2014). De acordo com Stokke et al. (2013), os taninos condensados são úteis para formulações adesivas para madeira constituindo mais de 90% da produção mundial de taninos comerciais.

Adesivos de tanino formaldeído são obtidos pela reação dos taninos condensados com formaldeído via policondensação. Ligações de pontes de metileno são formadas entre as posições reativas nas moléculas de flavonóides, principalmente no anel A, por meio da reação de formaldeído com taninos (Figura 1). Quando comparado com a reação do fenol com formaldeído, a reação de taninos com formaldeído está entre 10 e 50 vezes mais rápida (PIZZI; MITTAL, 2003).

A estrutura polifenólica dos taninos condensados possue várias hidroxilas locais que proporcionam maior reatividade com o formaldeido. A maior reatividade do formaldeído ao tanino o torna adequado para aplicação de adesivos em madeira, produzindo produtos com baixa emissão de formaldeído após a cura (HOONG, 2011).

Os taninos devem ser estocados sob a forma de pó ou suspensões aquosas concentradas, permanecendo não reativos até que seja realizada a composição para a colagem com o agente ligante (catalisador), que no caso do tanino, é utilizado o formaldeído (VIEIRA, 2010).

Figura 1 - Tanino condensado com a subunidade flavona. O anel resorcinol (anel A) é mais reativo do que o anel catecol (anel B).



Fonte: Pizzi; Mittal (2003).

2.2. EXTRAÇÃO DE TANINO DA CASCA DE FOLHOSAS E CONÍFERAS

A casca é a cobertura exterior de todo o fuste da árvore, desde as raízes até o tronco e ramos. Possui tecidos específicos para transportar seiva orgânica, armazenar substâncias energéticas, nutrientes minerais e atua na proteção externa da planta. Dentre as substâncias presentes na casca, destaca-se o tanino, de natureza fenólica, com potencial para utilização em formulação de adesivos (FOELKEL, 2005).

A extração de taninos ocorre a partir de fontes naturais tais como; madeira e casca (GONÇALVES; LELIS, 2000; TRUGILHO et al., 2003; SILVA, 2009; RODRIGUES, 2012; SARTORI, 2012; PAES et al., 2013; ALMEIDA et al., 2014). Para produção de adesivo natural de tanino, a casca é considerada uma das mais importantes fontes para obtenção de maior volume e qualidade, podendo a extração ser realizado por meio de diferentes métodos e reagentes sem comprometer as propriedades adesívicas.

Mori et al. (1999) em extração de tanino da casca de *Eucalyptus grandis* com água e diferentes soluções (sulfito de sódio e hidróxido de sódio e ureia), observaram maior rendimento de extração de tanino (8%) na adição de sulfito, soda e ureia, quando comparado ao tratamento sem qualquer adição de sais.

Na avaliação da reatividade dos taninos da casca de *Eucalyptus grandis* frente ao paraformaldeído para produzir adesivos tânicos, Carneiro et al., (2001) observaram

que taninos sulfitados em pH 2 tiveram os piores resultados. O melhor adesivo tânico foi aquele produzido com taninos hidrolisados e sulfitados, com acréscimo de 5% de extensor; entretanto, adesivos tânicos extraídos apenas com sulfito apresentaram os piores resultados.

Maior eficiência na extração de tanino pela adição de sulfito foi observada também no trabalho de Gonçalves e Lelis (2001), quando avaliaram o teor de polifenóis condensáveis (taninos) de extratos obtidos da casca e da madeira de cinco leguminosas arbóreas. Resultados obtidos para o índice de Stiasny indicaram os extratos da madeira de *Mimosa caesalpiniaefolia* (88%) e *Piptadenia gonoacantha* (83%) e da casca de *P. gonoacantha* (68%) e *Samanea samam* (51%) como fornecedores potenciais de tanino industrial.

Mori et al. (2001a) ao avaliarem os taninos extraídos de três espécies de *Eucalyptus* em diferentes temperaturas (70 e 100°C) e concentrações de Na_2SO_3, observaram maiores rendimentos em taninos obtidos na temperatura de 100°C e na concentração de 7%.

A reação de Stiasny consiste na precipitação dos taninos condensáveis com formaldeído e ácido clorídrico (WISSING, 1995). De acordo com Carneiro (2002), taninos extraídos apenas com água, obtiveram melhores índices de Stiasny em temperaturas de 70 e 100°C; entretanto, não foram utilizadas para formulação de adesivos por conta do seu baixo rendimento em taninos, salientando que, cada espécie tem comportamento diferente ao método de extração.

Com a produção da madeira ocorre consequentemente produção de casca, que são descartadas no campo para melhoria das propriedades do solo, ou são incinerados para produção de energia em indústrias de celulose e papel (TRUGILHO et al., 2003).

Para as propriedades adesivas, a concentração dos extratos da casca é determinante na viscosidade, pois ocorre rápido aumento da mesma em concentração superior a 50% de tanino, sendo mais viscosas nas concentrações normalmente requeridas para os adesivos sintéticos. A elevada viscosidade de soluções aquosas de taninos condensados ocorre pelo seu elevado peso molecular e pelas suspensões coloidais em que o acesso à água para as moléculas presentes é muito lento (PIZZI; MITTAL, 2003).

Em extração de tanino das cascas de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus pellita*

com água quente e sob adição de 4,5% de sulfito de sódio nas temperaturas de 70 e 100ºC, Vital et al. (2004) verificaram os melhores rendimentos em taninos obtidos na extração com 4,5% de sulfito de sódio, tanto para *Eucalyptus pellita* (10,67%) quanto de *Eucalyptus grandis* (17,20%), sendo que utilizaram ácido acético para reduzir a viscosidade dos extratos tânicos.

Na extração de taninos na casca de 25 espécies de *Eucalyptus*, Trugilho et al. (2003) observaram que a extração com água quente, tolueno e etanol gerou diferenças significativas nos teores de taninos para a maioria das espécies. Os resultados indicaram maiores extrações de tanino em *E. cloeziana* (31,00%), *E. tereticornis* (22,83%) ao utilizarem a sequência tolueno e etanol, enquanto, o método da água quente, os maiores teores de taninos foram detectados no *E. cloeziana* (40,31%), *E. melanophoia* (20,49%) e *E. paniculata* (16,03%).

Ao adicionar sulfito no processo de extração para maximizar o teor de taninos PIZZI (2003) afirmou que ocorre aumento da solubilidade, diminuição da viscosidade e elevação da umidade das resinas de tanino, permitindo a secagem lenta do adesivo. Contudo, ocorre aumento no tempo de reação, o que representa uma desvantagem à medida que, grupos sulfonatos promovem afinidade à umidade com deterioração adesiva, fraca resistência à água e linha de cola.

Mori et al. (2003) encontraram alto rendimento em taninos na casca de *Stryphnodendron adstringens*, com valores de 22,30% na extração com água, 30,10% em água com 3 g de sulfito de sódio e 34,03% em água com 3 g de hidróxido de sódio, tornando viável sua extração para fins comerciais.

Carneiro (2007) na extração de tanino da casca de *Anadenanthera peregrina,* a fim de avaliar o efeito da extração com sulfito de sódio no rendimento gravimétrico de taninos, observou-se aumento significativo no rendimento em taninos com a adição de até 3% de sulfito de sódio, com aumento do rendimento em sólidos totais.

Em coníferas, Vieira et al., (2011) observaram que na casca de *Pinus oocarpa* var. *oocarpa*, com idade aproximada de 15 anos, ao se utilizar solução contendo 5% de Na_2S0_3 o rendimentos em taninos foi de 27,09%. Rodrigues (2012) ao verificar a influência da temperatura e do teor de sal no processo de extração de taninos condensáveis da casca de *Pinus oocarpa*, assim como os efeitos da hidrólise ácida e alcalina, observou que maior rendimento em taninos condensáveis (17,14%) foi obtido no tratamento com 5% de sulfito de sódio a 100°C.

Na determinação do potencial tanífero de dois povoamentos de angico (*Anadenanthera peregrina*), Andrade et al. (2013) observaram que não houve diferença significativa entre as médias dos rendimentos em taninos dos povoamentos, mas observaram diferenças significativas quanto ao teor de taninos condensados nas cascas. Segundo os mesmos autores, o rendimento médio em taninos obtido da casca de *A. peregrina* é satisfatório para a produção de taninos.

Comparando extrações com água destilada, hidróxido de sódio, sulfito de sódio e composição de ambos reagentes, Paes et al. (2013) observaram que a solução mais eficiente foi a de hidróxido de sódio, extraindo maior quantidade de substância tânicas em relação às demais. Embora a água destilada tenha extraído menor teor de sólidos totais, seu extrato conteve maior índice de Stiasny, o que é interessante para produção de adesivos, pois quanto maior este índice, menor é a percentagem de substâncias não-tânicas nos extratos, visto que, a presença destas substâncias podem gerar problemas quanto à viscosidade e resistência na linha de cola.

Calegari et al. (2014) durante a avaliação do rendimento de taninos condensados provenientes da casca de *Mimosa tenuiflora* em extração realizada com água destilada observaram que o rendimento foi de aproximadamente 7%. No entanto, a adição de sulfito de sódio na solução extratora contribuiu para o aumento do rendimento (15,8%). A extração em meio aquoso de taninos está próximo ao obtido por Almeida et al. (2014), na casca da espécie *Enterolobium maximum* com 7,75% de taninos.

2.3. TANINOS COMO ADESIVO

A colagem por meio de adesivos naturais, como taninos, tem recebido especial atenção com o objetivo de reduzir a emissão de gases cancerígenos oriundos da colagem com fenol formaldeído (MANSOURI et al., 2011). A qualidade desta união irá depender de sua formulação e propriedades reológicas (PIZZI; MITTAL, 2003).

Em painéis compensados fabricados com resinas à base de taninos da casca de *Eucalyptus grandis*, Mori et al. (1999) observaram resistência ao esforço de cisalhamento semelhante a do adesivo fenol formaldeído. De mesmo modo, a falha na madeira com adesivos à base de taninos de *E. grandis* apresentou resultados similares aos do adesivo fenol formaldeído.

Mori et al. (2001b) ao realizarem a determinação do peso molecular de extratos aquosos antes e após reação de sulfitação ácida em taninos extraídos com mistura metanol e água (80:20 v:v), observaram que a reação de sulfitação foi capaz de reduzir o peso molecular dos taninos, aumentar o tempo de gelatinização, além de reduzir a viscosidade do extrato para valores por volta de 6.000 cP. Para a resistência ao cisalhamento os valores dos painéis colados com os adesivos à base de taninos de *Eucalyptus citriodora* sulfitados foram numericamente superiores àqueles obtidos com o adesivo fenol formaldeído. Porém, no teste após a imersão em água, o adesivo de taninos foi inferior aos adesivos comerciais com relação à porcentagem de falha na madeira.

Técnicas de calorimetria diferencial exploratória para determinar os parâmetros cinéticos de adesivos comerciais e à base de taninos em chapas de flocos de *Eucalyptus grandis* e *Pinus elliottii*, ao utilizarem 8 e 10% de adesivo de tanino sulfitado e 8% de adesivo comercial de ureia formaldeído, Vital et al. (2004) observaram que as propriedades das chapas fabricadas apenas com adesivo à base de taninos para resistência a tração, módulo de elasticidade e resistência ao arrancamento de parafusos foram superiores ao mínimo exigido pela norma americana, com exceção daquelas relacionadas com umidade.

Gonçalves, Lelis e Oliveira (2008), avaliaram a influência da adição de diferentes níveis de tanino de *Acacia mearnsii,* em resina à base de ureia formaldeído nas propriedades físicas e mecânicas de chapas aglomeradas de madeira de *Eucalyptus urophylla*, concluíram que é possível adicionar tanino à resina ureia formaldeído sem prejudicar as propriedades físicas e mecânicas das chapas.

Em soluções de tanino de *Pinus oocarpa* a 45%, em que foram avaliadas as propriedades de viscosidade, tempo de gel e pH, Silva (2009) evidenciou que a extração de taninos com adição de 5% de sulfito de sódio indicou ser mais eficiente, com altos teores de taninos e baixos percentuais de não-taninos, o que proporcionou um adesivo com melhores propriedades de colagem, sendo porém, a substituição de adesivo fenol formaldeído por taninos da casca de *Pinus oocarpa* limitada a 10%.

Na avaliação das propriedades físico-mecânicas de painéis aglomerados de *Eucalyptus grandis* colados com ureia formaldeído e tanino formaldeído de *Acacia mearnsii*, Melo et al. (2010) observaram que painéis que utilizaram a resina tanino-formaldeído como aglutinante apresentaram maior estabilidade dimensional e

resistência mecânica.

Ao adicionarem 5% de sulfito de sódio para extração de taninos de *Pinus oocarpa* para colagem de painéis OSB, Vieira et al. (2011) observaram que a utilização do tanino como adesivo em sua totalidade proporcionou baixos valores de resistência mecânica e estabilidade dimensional.

Rodrigues (2012) observou que a hidrólise ácida em taninos obtidos de *Pinus oocarpa* prejudicou suas propriedades adesívicas reduzindo sua solubilidade. No entanto, por meio da hidrólise alcalina foi possível reduzir a viscosidade do extrato tânico com melhoria nas suas propriedades tecnológicas. De maneira geral, com a redução da viscosidade, também é possível trabalhar com soluções superiores a 45% em composições com adesivos comerciais tradicionais.

Em painéis consolidados com diferentes adesivos a fim de avaliar a resistência à flexão estática (módulo de ruptura – MOR); ensaio de cisalhamento na linha de cola; densidade e recuperação em espessura; inchamento mais recuperação em espessura, e absorção em água, Silva et al. (2012a) destacaram que é possível substituir o adesivo fenol formaldeído por tanino em até 20% sem alterar os valores de MOR paralelo e perpendicular à grã das lâminas externas dos compensados.

Ao substituir o fenol-formaldeído (FF) por tanino extraído de casca de *Eucalyptus* em (10-50%), Hussein et al. (2011) observaram que a resistência mecânica das juntas coladas foi adequada e comparável ou próxima à do FF puro. Os autores indicaram que o tanino de eucalipto pode ser utilizado para substituição parcial de FF para produzir resinas com propriedades adesívicas viáveis a serem utilizadas em algumas aplicações em substituição parcial de resinas FF.

2.4. EUCALIPTO

O eucalipto pertence à família Myrtaceae, sua região de procedência natural é na Austrália, Indonésia, Papua Nova Guiné e Filipinas (PALUDZYSZYN; SANTOS; FERREIRA, 2006). Este gênero possui cerca de 600 espécies adaptadas a diversas condições edafoclimáticas (FOELKEL, 2005). A disceminação de suas sementes no mundo ocorreu a partir do século XIX. No Brasil, seu cultivo em escala econômica iniciou-se a partir de 1904, com o trabalho de Edmundo Navarro de Andrade (VALVERDE, 2007).

Em virtude dos trabalhos de melhoramento genético e uso de avançadas técnicas silviculturais, a capacidade de produção de biomassa do eucalipto tem sido maximizada (PALUDZYSZYN; SANTOS; FERREIRA, 2006). É o que se observa no estudo de Souza (2013) no qual *Eucalyptus saligna* com apenas 3,5 anos já se encontra apto para produção de carvão.

As perspectivas de utilização intensiva da madeira de eucalipto são promissoras com base na sua maleabilidade e respostas ao melhoramento genético, que o tornam aplicável em um grande espectro de utilizações (SILVA, 2005). Com amplo cultivo no Brasil como matéria-prima para produção de celulose (GOMIDE et al., 2010), carvão vegetal (NEVES et al., 2011), madeira tratada (SOUZA et al., 2014) e serraria, evidenciando assim, o crescimento de áreas plantadas de eucalipto no Brasil, que em 2014 atingiu 71,9% do total dos 5,56 milhões de hectares da área de arvores plantadas no País (IBÁ, 2015).

A madeira de eucalipto também pode ser utilizada, por meio da colagem, também em indústria de produtos reconstituídos da madeira, promovendo um aproveitamento racional da matéria-prima e, ultimamente, vem se tornando uma necessidade, tanto pela tecnologia desenvolvida quanto pela escassez de madeira sólida. Deste modo, alguns autores (Tabela 1) relatam os valores de resistência na linha de cola para madeira de eucalipto encontrados em suas pesquisas.

Tabela 1 - Valores médios de resistência ao cisalhamento, porcentagem de falha na madeira e adesivos utilizados na literatura para o gênero *Eucalyptus*.

Espécie	**Adesivo**	**Resistência ao cisalhamento (MPa)**	**Falha na madeira (%)**	**Fonte**
Eucalyptus sp.	PVA, UF e RF	7,30 - 8,59	29 – 62	Lima et al. (2008)
Eucalyptus sp.	RF e PVAc	12,05 - 14,80	26 – 91	Plaster et al. (2008)
Eucalyptus grandis	RF	3,81 - 5,53	76,96 - 97,15	Albino, Mori e Mendes (2010)
Eucalyptus sp.	UF	6,96 - 9,59	11,37 - 39,70	Boa et al. (2014)

PVA = Acetato de polivinila; PVAc = Acetato de polivinila *cross link*; UF = Ureia formaldeído; RF = Resorcinol formaldeído.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. ORIGEM, PROCESSAMENTO E ANÁLISES FISICA E QUIMICAS DAS CASCAS

Utilizaram-se resíduos de cascas de eucalipto fornecidas por uma empresa de tratamento de madeira, localizada no município de Alegre, Sul do estado do Espírito Santo. O material foi seco ao ar, até atingir a umidade de equilíbrio entre 12 e 15%. Para uniformizar e acelerar o processo de secagem, o material foi periodicamente revolvido, para evitar perda de material

As cascas após serem secas ao ar foram fragmentadas em partículas, homogeneizadas e trituradas em moinho tipo Willey conforme a *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* – TAPPI (1992a). O material obtido foi classificado por meio do uso de peneiras, sendo utilizada para a análise dos teores extrativos totais; lignina total; holocelulose e cinzas a fração entre 40 e 60 *mesh*.

O teor de extrativos totais foi obtido ao serem utilizados 2,0 g (base seca) de casca alocadas em filtro de vidro sintetizado no extrator *Soxhlet* junto com uma solução álcool:tolueno (1:2 v.v.) por 5 horas, álcool por 4 horas e em água quente por 1 hora. Os solventes foram evaporados em estufa a 40 - 60°C e os resíduos obtidos foram pesados, obtendo-se o teor de extrativos por diferença de massa (TAPPI, 1992b).

Com as amostras livres de extrativos realizaram-se a análise do teor de lignina, com 0,3 g da amostra foi submetida à hidrólise com ácido sulfúrico 72% por 60 minutos (30 ± 1°C), autoclavada por 60 minutos e filtrada. O sólido retido foi considerado como a lignina insolúvel, a qual foi determinada por diferença de massa entre a madeira livre de extrativos (GOMIDE; DEMUNER, 1986).

O líquido remanescente da filtração da lignina insolúvel foi analisado em espectrofotômetro UV, para determinação da lignina solúvel (GOLDSCHIMILD, 1971). O teor de lignina total consistiu na soma das frações solúvel e insolúvel. A holocelulose foi determinada pela diferença entre a massa inicial e a quantidade de extrativos e lignina total. O teor de cinza da casca foi obtido pelo método M-11/77 da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel - ABTCP (1977) com cinco repetições.

3.2. EXTRAÇÃO DOS TANINOS

Para escolha da extração de taninos das cascas com melhores propriedades adesivas, utilizaram-se água pura e água sob adição de reagentes químicos (carbonato de sódio - Na_2CO_3 e sulfato de sódio - Na_2SO_4), em diferentes concentrações obtendo-se os seguintes tratamentos: T1: água; T2: água + 4% de Na_2CO_3; T3: água + 6% Na_2CO_3; T4: água + 8% Na_2CO_3; T5: água + 10% Na_2CO_3; T6: água + 4% Na_2SO_4; T7: água + 6% Na_2SO_4; T8: água + 8% Na_2SO_4, T9: água + 10% Na_2SO_4.

A porcentagem de sal foi calculada em relação à massa seca das cascas. As substâncias tânicas contidas nas cascas foram extraídas em água destilada, as quais foram transferidas para balões de fundo chato com capacidade de 250 mL, adicionados 150 mL de água destilada (relação 1:15 p:v), 10 g de casca (absolutamente seca), quantidade de sal estabelecida em cada tratamento (com exceção da condição 1) e submetidas à fervura, sob refluxo, por duas horas. Cada amostra foi submetida a duas sequências de extrações, a fim de se retirar a máxima quantidade de extrativos presentes.

O extrato obtido foi homogeneizado e filtrado em cadinho de vidro sintetizado de porosidade 0, a fim de reter resíduos de casca. Em seguida, foi concentrado para 150 mL pela evaporação da água. Após a concentração uma alíquota de 50 mL foi retirada de cada extrato para análise do índice de Stiasny. Uma alíquota de 25 mL foi utilizada para a determinação do teor de taninos condensados (TTC) e levada a estufa a 103 ± 2ºC por 48 horas, para a determinação da porcentagem de teor de sólidos totais (TST) (Equação 1).

$$\mathrm{TST}\ (\%) = \frac{\mathrm{M_i} - \mathrm{M_f}}{\mathrm{M_i}} * 100 \qquad (1)$$

em que: TST (%) = Teor de sólidos totais, em porcentagem; Mi = Massa inicial da amostra, em gramas; Mf = Massa do extrato, após secagem na estufa, em gramas.

3.3. DETERMINAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS POLIFENÓIS

A partir dos extratos tânicos obtidos de cada tratamento, determinaram-se os teores de sólidos totais, de taninos, de não-taninos e o pH. Os teores taninos foram obtidos por meio da reação de Stiasny e por meio da reatividade por ultravioleta (ALMEIDA, 2010; VIEIRA et al., 2011).

3.3.1. Determinação dos teores de sólidos totais

A determinação da massa de teor de sólidos totais da casca resultou do filtrado de cada condição. Foram utilizados 25 mL alocados em placa de Petri para secagem em estufa (103 ± 2ºC), até massa constante. Da diferença entre a massa seca antes e depois de ser levada à estufa, obteve-se a quantidade de sólidos totais em gramas em 25 mL de solução e ao considerar a quantidade de partículas (base seca) e o volume inicial empregado na extração, calculou-se o teor de sólidos totais (%) (PAES, et al., 2013).

3.3.2. Determinação dos polifenóis pela reação de Stiasny

Para a determinação do teor de taninos condensados (TTC) presente em cada amostra foi empregado o método de Stiasny, adaptado do descrito por Guangcheng et al. (1991). Para tanto, aos 50 mL do extrato bruto foram adicionados 4 mL de formaldeído (37% m:m) e 1 mL de ácido clorídrico concentrado. Cada combinação foi submetida à fervura sob refluxo por 30 minutos. Nestas condições, os taninos formaram complexos insolúveis que foram separados por filtração simples. Para este caso, empregou-se cadinho de vidro sinterizado de porosidade 2. O material retido no filtro precipitado, foi seco em estufa a 103 ± 2ºC por 24 horas; em seguida, calculou-se o índice de Stiasny (Equação 2).

$$\mathrm{I}(\%) = \left(\frac{\mathrm{M}_2}{\mathrm{M}_1}\right) * 100 \qquad (2)$$

em que: I(%) = Índice de Stiasny, em porcentagem; M_1= Massa de sólidos em 50 mL

de extrato; M_2= Massa do precipitado tanino.

3.3.3. Teor de polifenóis reativos pelo método Ultra Violeta – UV

A determinação dos polifenóis reativos seguiu o mesmo procedimento descrito no item 3.3.2. A solução foi filtrada em cadinho de vidro sinterizado, na qual se realizou a determinação da absorbância em espectrofotômetro UV à 280nm.

A reatividade dos polifenóis foi obtida no filtrado do extrato aquoso que não obteve tratamento com ácido clorídrico e formaldeído, por meio de leitura no comprimento de onda de 280nm (Equação 3) em um espectrofotômetro, ao considerar a diluição de 1:90.

$$\text{Reatividade (UV)} = \frac{(\text{Abs. Antes*Dil.}) - (\text{Abs. Depois*Dil.})}{(\text{Abs. Antes*Dil.})} * 100 \quad (3)$$

em que: UV = Ultra Violeta; Abs.= Absorbância; Dil. = Diluição.

3.3.4. Determinação dos teores de taninos e não-taninos

A quantidade de taninos presente em cada amostra foi obtida ao multiplicar o índice de Stiasny pelo teor de sólidos totais (Equação 4). O teor de não-taninos foi obtido pela diferença entre o teor de sólidos totais e o teor de taninos condensados obtido de cada amostra.

$$\text{TTC}(\%) = \frac{\text{TST} * \text{I}}{100} \quad (4)$$

em que: TTC (%) = Teor de taninos condensados, em porcentagem; TST = Teor de sólidos totais (Equação 1); I = Índice de Stiasny (Equação 2).

3.4. PRODUÇÃO DOS ADESIVOS

Os tratamentos que forneceram os maiores rendimentos em taninos (item 3.2) foram utilizados para extração em autoclave, para preparação de adesivo e testes de

eficiência de colagem a quente na madeira sólida de eucalipto.

Os taninos foram extraídos em autoclave por um período de 2 horas, numa relação licor:casca (15:1). Cada material foi submetido a duas sequências de extrações, a fim de se retirar à máxima quantidade de extrativos presentes. Após cada extração, o material foi filtrado em peneira de 270 *mesh*, colocado em bandejas de alumínio e disposto em estufa a 103 ± 2ºC até secagem completa, na qual o material seco foi triturado em liquidificador industrial, obtendo-se o extrato na forma de pó.

A partir do tanino puro obtido foi formada uma solução de 50% com água destilada, para avaliação de suas propriedades tecnológicas: viscosidade, teor de sólidos, tempo de formação de gel, densidade e pH.

A viscosidade obtida por meio de viscosímetro digital com haste e rotação adequada ao material em 200 mL da solução. O pH da solução foi determinado por meio de pH-mêtro digital. O teor de sólidos, em porcentagem, foi determinado conforme Brito (1995), ao empregar a razão da massa, antes e após secagem em estufa por aproximadamente 12 horas a 103 ± 2ºC.

O tempo de gel foi obtido com uma quantidade de adesivo disposta em um tubo de ensaio com catalisador (formaldeído 37% na proporção de 20% do teor de sólidos para as soluções de tanino puro; sulfato de amônia 24% na proporção de 2% sobre o teor de sólidos para o adesivo ureia formaldeído), homogeneizados em banho-maria (± 90ºC) até o ponto de endurecimento (mudança de fase).

Para a determinação da densidade do adesivo (g cm^{-1}) foram utilizados picnômetros de 25 mL, conforme metodologia descrita por Paes (1997), ao dividir a massa pelo seu respectivo volume ocupado pelo mesmo à temperatura ambiente (± 27ºC).

Com o tanino extraído com carbonato de sódio (Na_2CO_3) não foi possível realizar a diluição prevista 50% como a do tanino extraído com sulfato de sódio, pois tal quantidade de solvente não hidratou o suficiente para proporcionar viscosidade possível de ser determinada. Portanto, realizou-se a solução com 70% de água e 30% de tanino. Com o propósito de melhorar a viscosidade, a solução foi mantida em uma manta aquecedora (aproximadamente 40ºC) por 30 minutos.

As propriedades adesivas foram obtidas dos resíduos da casca de eucalipto extraídos com carbonato de sódio (8%) e sulfato de sódio (4%), por apresentarem melhores quantidades de taninos após análise da regressão. Utilizaram-se o extrato

tânico extraído (100%), assim como sua substituição em dois níveis (10 e 20%) nos adesivos de ureia-formaldeído. Para efeito de comparação utilizou-se também a ureia formaldeído (100%) e tanino industrial de acácia negra (100%). Desta forma, os adesivos utilizados no trabalho possuem a seguinte proporção (Tabela 2).

Tabela 2 – Proporção da composição dos adesivos.

Adesivo	Proporção (%)
1 - Ureia	100
2 - Tanino industrial	100
3 - Tanino extraído com sulfato de sódio	100
4 - Tanino extraído com carbonato de sódio	100
5 - Tanino extraído com sulfato de sódio:ureia	10:90
6 - Tanino extraído com sulfato de sódio:ureia	20:80
7 - Tanino extraído com carbonato de sódio:ureia	10:90
8 - Tanino extraído com carbonato de sódio:ureia	20:80

3.5. PRODUÇÃO DAS JUNTAS DE MADEIRA

As amostras de madeira utilizadas para a colagem dos diferentes adesivos foram obtidas a partir do resíduo do processamento de diferentes espécies de eucalipto a partir dos desdobros primários e secundários (costaneira, refilo e apara) de várias dimensões, utilizadas para obtenção de janelas, portas, móveis e de peças estruturais no município de Jerônimo Monteiro, Sul do estado do Espírito Santo.

De cada resíduo de madeira determinaram-se a densidade conforme a Norma Brasileira Regulamentadora - NBR 11941, Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (2003). Assim, foram confeccionados cinco corpos-de-prova (2 x 2 x 2 cm) de cada resíduo de madeira para posterior saturação sob vácuo por 30 dias. Depois de saturados, determinou-se o volume dos mesmos pelo método de deslocamento de massa em água (VITAL, 1984).

A massa anidra foi determinada por meio da submissão de amostras colocadas em estufa à temperatura de 103 ± 2°C, com monitoramento até que a massa permanecesse constante (variação inferior a 1%) e a pesagem foi realizada em balança de precisão (0,01g).

As amostras de madeira foram classificadas de acordo com Muñiz e Coradin (1991) em três classes de densidade, baixa (≤ 0,50 g cm^{-3}); Média (0,5 a 0,72 g cm^{-3}), Alta (>0,72 g cm^{-3}), para melhor controle dos efeitos gerados da interação madeira adesivo

As amostras de madeira foram redimensionadas em peças com 0,6 x 2,60 x 43 cm (espessura x largura x comprimento) obedecendo à orientação dos elementos anatômicos nos sentidos radiais e tangenciais, para melhor processo de colagem das lamelas de madeira. Posteriormente climatizadas (25 ± 2ºC e 65 ± 5% de umidade relativa - UR), até atingirem umidade de equilíbrio, e com sucessivo monitoramento para evitar o desenvolvimento de fungos e agentes xilófagos.

Foram determinados o teor de extrativos totais, lignina e cinzas (nas três classes de densidade) da madeira empregada para a colagem, seguindo mesma metodologia descrita no item 3.1 utilizado para caracterizar a casca de eucalipto.

O pH e capacidade tampão foram determinados por meio da solubilização de 5,0 g de serragem (base seca), em 150 mL de água destilada, sob refluxo (100ºC) por 20 minutos, e à temperatura ambiente (25 ± 2ºC) alocados na mesa agitadora por 24 horas. Posteriormente, foram pipetados 50 mL de extratos aquosos para obtenção do pH. Na mesma solução, realizou-se uma titulação com solução de NaOH 0,001N até elevar o pH a 7,0, e determinou-se a capacidade tampão ácida em mmol L^{-1} e convertidos em mmol NaOH $5g^{-1}$ (ALMEIDA, 2009).

3.6. COLAGEM E ENSAIO DE CISALHAMENTO

3.6.1. Formação de juntas coladas

As juntas de madeira foram formadas (total de 12 para cada tratamento) com lamelas para as três classes de densidade. Para cada junta de lamelas foram distribuídas adesivos na gramatura de 250 g m^{-2}, aplicadas com uma espátula. Em seguida, prensadas (12 kgf cm^{-2} ≈ 12 MPa) por um período de 8 minutos a 150ºC, em prensa hidráulica, com aquecimento em ambos pratos (Figura 2), com posterior climatização durante 15 dias (25 ± 2 ºC e 65 ± 5% UR).

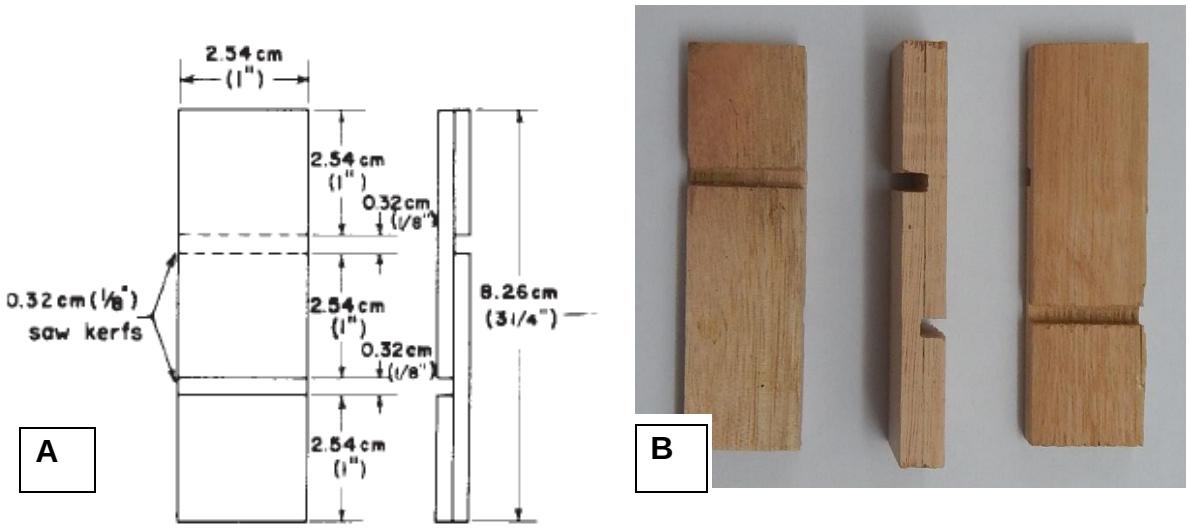
Figura 2 - Colagem e prensagem das lamelas de madeira de eucalipto.

Quantificação do adesivo (A); Aplicação do adesivo (B); Disposição das lamelas na prensa com termopar instalado para aferição da temperatura na linha de cola (C); Processo de prensagem (D). Fonte: o autor.

3.6.2. Ensaio de cisalhamento por tração na linha de cola

A resistência à linha de cola foi avaliada por meio de testes de cisalhamento das juntas coladas (*American Society for Testing and Materials* – ASTM D-2339,2000). As dimensões dos corpos-de-prova foram de 0,5 x 2,54 x 8,26cm (espessura x largura x comprimento) (Figura 3).

Figura 3 - Forma e dimensões dos corpos de provas para ensaio mecânico (A) e (B).



Fonte: (A) ASTM D-2339 (2000); (B) o autor.

O ensaio de cisalhamento por tração das juntas coladas ocorre por meio da pressão, tensão, ou falha resultante das forças aplicadas, que tende a causar nos planos adjacentes da amostra, com deslize paralelo em direções opostas. O ensaio foi realizado em máquina com tomada automatizada de dados, de capacidade de 10 toneladas.

Para a avaliação da colagem (Tabela 3), utilizou-se os parâmetros de classificação da resistência ao cisalhamento na linha de cola conforme proposto por Vargas (1987), citado por Acosta; Pérez (2011).

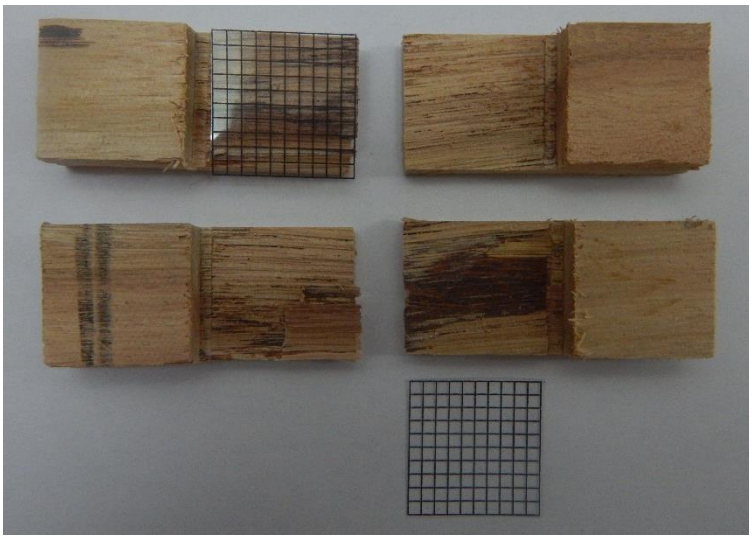
Tabela 3 - Parâmetros para classificação da resistência ao cisalhamento na linha de cola.

Resistência ao cisalhamento (MPa)	**Classificação**
< 4,0	Muito baixo
4,0 - 8,5	Baixo
8,6 - 12,0	Mediano
12,1 - 17,5	Alto
> 17,5	Muito alto

Fonte: Vargas (1987), citado por Acosta; Pérez (2011).

A falha na madeira (Figura 4) foi determinada com uso de uma película transparente quadriculada (10 linhas x 10 colunas) disposta sobre a área cisalhada, conforme ASTM - D 3110 (1994).

Figura 4 - Corpos de prova após resistência ao cisalhamento, e sua avaliação de falha na madeira.



Fonte: o autor.

O percentual de falha na madeira foi avaliado pela média de falha e a resistência foi avaliada pelos critérios da NBR 7190, ABNT (1997), a qual estabelece que a resistência média das juntas coladas deve ser no mínimo igual à da madeira ao cisalhamento, no teor de umidade padrão de 12%. Para isto, os resultados obtidos nos ensaios foram ajustados (Equação 5).

$$F_{12} = F_{u\%}\left[1 + \frac{3(U\%-12)}{100}\right] \quad (5)$$

em que: F_{12} = valor da resistência no teor de 12% de umidade; FU% = valor da resistência encontrado no teor de umidade ensaiado; e U% = umidade do corpo de prova no momento do ensaio.

3.7. AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA

Para avaliar o efeito do sal na extração do tanino foi utilizada análise de regressão, com cinco repetições, para os seguintes tratamentos: T1: água + 0% de sal; T2: água + 4% de Na_2CO_3; T3: água + 6% Na_2CO_3; T4: água + 8% Na_2CO_3; T5: água + 10% Na_2CO_3. A mesma análise também foi realizada para os tratamentos T6: água + 4% Na_2SO_4; T7: água + 6% Na_2SO_4; T8: água + 8% Na_2SO_4, T9: água + 10% Na_2SO_3, incluindo o mesmo tratamento T1: água.

Para a eficiência da colagem, foi utilizado o delineamento inteiramente casualisado em esquema fatorial (3 x 8), com a densidade da madeira em três níveis (baixa, média e alta) e o adesivo em oito níveis, sendo sete repetições cada tratamento.

Análise de variância foi realizada, a fim de verificar a existência de diferença significativa entre os tratamentos, e aplicou-se o teste de Tukey ($p < 0,05$) para comparação das médias. Anterior à análise, foram aplicados os testes de normalidade (Kolmorogov – Sminov) e de homogeneidade de variâncias (Kruskal-Wallis).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA CASCA

Os teores de extrativos totais presentes na casca da madeira de eucalipto foi 8,35%, próximo ao obtido por Albino, Mori e Mendes (2012) que encontraram 8,84% de extrativos para casca de *E. grandis*. De acordo com Foelkel (2005) a casca é a fração da árvore que possui maiores teores de extrativos, e uma das principais composições químicas da planta para seu possível uso em extração de taninos. O teor de ligninas (25,81%) estão dentro do intervalo encontrado por Andrade et al. (2010) em 10 espécies e clone de eucalipto, com variação de 22 a 29 %. Valores próximos de holocelulose (65,83) foram encontrados pelos os mesmos autores, com variação de 57 a 73 %.

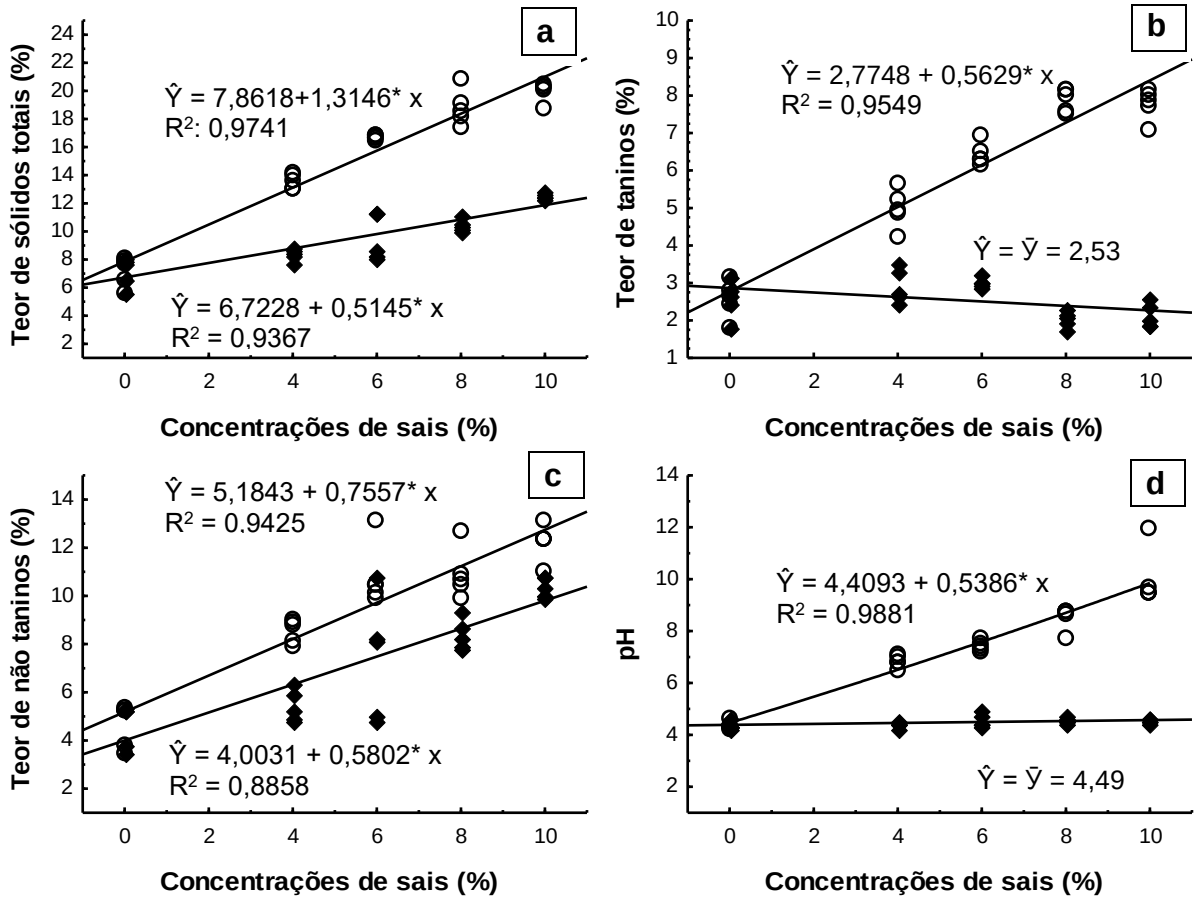
O teor de cinzas (14,41) obtido na casca foram elevados, pois a mesma possui elevada composição de minerais células de parênquimas formando cristais, por isto, alta deposição de minerais nesta porção da planta. Geralmente, o teor de cinzas na casca de diversas madeiras é superior em relação à madeira em até 10 vezes (ANDRADE, et al., 2011).

4.2. TEORES DE SÓLIDOS TOTAIS, TANINOS, NÃO-TANINO, pH, ÍNDICE DE STIASNY E REATIVIDADE ULTRA VIOLETA DA CASCA DE EUCALIPTO

As análises de variância do teor de sólidos totais, teor de taninos, teor de não taninos e pH na solução extratora com carbonato de sódio e sulfato de sódio constam no Apêndice A, Tabela A1, A2, A3 e A4, respectivamente. As regressões das análises contam na figura 5. Verifica-se a tendência de aumento do teor de sólidos com o aumento da concentração dos sais, sendo o modelo de regressão significativo (F, $p < 0,05$).

O teor de sólidos totais, preliminarmente, é o parâmetro utilizado para indicar qual tratamento proporcionou maior rendimento em extratos tânicos, que fornecem o embasamento necessário para escolher o tratamento de interesse na produção de adesivo de madeira. Vale ressaltar que, o aumento no teor de sólidos totais quando utilizou carbonato na extração de taninos foi mais evidente.

Figura 5 - Estimativa do o teor de sólidos totais (a), teor de taninos (b), teor de não taninos (c) e pH (d) na extração de taninos com carbonato de sódio (○) e sulfato de sódio (♦).



Ao aumentar a quantidade de sal na solução extratora observou-se o aumento do teor de sólidos totais da casca, com diferença estatística para as concentrações de carbonato de sódio e sulfato de sódio. Para o carbonato de sódio as concentrações que proporcionaram maiores extrações foram 8 e 10%, e para sulfato de sódio 10%. Esta é uma característica desejável, ao considerar que o tanino faz parte dos extratos, e ao aumentar sua concentração, consequentemente ocorre aumento no teor de taninos.

Tendência semelhante foi encontrado por Vieira et al. (2011) com extração de tanino de *Pinus oocarpa,* à medida que se adicionou sal na solução ocorreu maior teor de extrativos (30,1%) na concentração de 5% de carbonato de sódio. Miranda et al. (2016) também observaram elevado teores de extrativos ara a casca de *E. sideroxylon*.

Enquanto, Teodoro e Lelis (2003) obtiveram menores teores de extrativos, ao realizar extração de taninos de *E. pellita*, que variou de 9,09 a 10,98%, com os reagentes sulfito de sódio e ureia. Ao comparar com os valores obtidos, nota-se que a diferenças entre os teores de sólidos totais podem ser atribuídas às espécies utilizadas.

Ao verificar o reagente utilizado para a extração de taninos, nota-se que houve diferença estatística para carbonato de sódio e sulfato de sódio. Os efeitos da adição de diferentes concentrações de Na_2CO_3 e Na_2SO_4 constam das Figura 5 (b). A adição de carbonato de sódio incrementou a extração dos taninos, desta forma, optou-se pela concentração de 8%, em razão de menos gasto com reagentes e melhores características em relação à concentração de 10%.

A regressão linear simples (relação) entre teor de taninos e a concentração de sulfato de sódio foi significativa (F, $p > 0,05$), porém possui baixo R^2 (0,2742). Verifica-se que em razão da ausência de uma tendência de comportamento em relação ao aumento da concentração do sal com o teor de taninos extraídos pode se afirmar estatisticamente, que o teor de taninos, extraído em sulfato de sódio corresponde à médio do teor de taninos obtidos.

Desta forma, o modelo gerado na regressão não atende aos critérios para escolha da maior concentração de taninos para extrações. Portanto, melhor escolha da concentração do sal para extrações em grandes quantidades pode ser representada pela média desses valores, que é de 2,53%. Contudo, optou-se em escolher a solução em 4% de concentração por proporcionar menores quantidades de não taninos e, consequentemente, maior índice de Stiasny, o que é desejável para posterior colagem em madeiras.

O rendimento de extração de tanino da casca com carbonato e sulfato de sódio nas diferentes concentrações foram abaixo dos valores encontrados por Vázquez et al. (2009) em *Eucalyptus globulus* (6,8 -18,9%) com diferente sais para extração (NaOH, Na_2SO_3 e Na_2CO_3), com maior rendimento de extração obtida para 10% de NaOH e o menor com utilização de água. Hoong et al. (2009) também obtiveram rendimentos relativamente elevados de tanino nas extrações da casca de *A. mangium* com sulfito-carbonato, os rendimentos foram de 13,82% em água, 17,14% para 1% de sulfito e 18,89% em 2% de sulfito.

Em termos de rendimento em taninos, ao considerar que a 8% de carbonato de

sódio ocorre extração de 7,87%, para a obtenção de 1 kg de taninos seriam necessários 12,706 kg de casca. Para sulfato de sódio menor rendimento em taninos é observado, pois ao considerar a escolha de 4% do sal com rendimento de 2,91%, para a extração de 1 kg em tanino seriam necessários 34,364 kg de casca.

A medida que se adicionou carbonato de sódio e sulfato de sódio na solução extratora ocorreu aumento dos não taninos e a solução extratora sem sal apresentou menor teor de não taninos na ordem de 4,6%, evidenciando, portanto, que os sais são responsáveis por ocorrer maior hidrólise e extração de maiores quantidades de não taninos (gomas e açúcares).

Valores próximos aos obtidos foram encontrados por Silva (2001) para *E. grandis* x *E. urophylla*, *E. citriodora* e *E. pellita*, ao verificar que com o incremento da concentração de sulfito de sódio da solução extratora, ocorreu aumento no teor de não taninos, com valores máximos de 9,67, 5,22 e 7,09% para as respectivas espécies.

Da mesma forma, Carneiro (2002) verificou valor de 8,15% de não taninos para *E. grandis* x *E. urophylla* extraído a 100°C e 3% de sulfito de sódio e Vieira et al. (2011) notaram também, que à medida que se aumentou a concentração de sulfito de sódio na solução extratora para casca de *Pinus oocarpa* ocorreu incremento nos teores de não taninos.

A adição de sais durante a extração de tanino tem como finalidade aumentar a quantidade de taninos extraídos, contudo, este não é o único parâmetro de interesse utilizado durante as análises, haja vista que, o sal proporciona extração não somente de taninos, mas também de outras substâncias, que podem afetar as propriedades de colagem do adesivo. Por isto, é necessário que as quantidades de não taninos sejam baixas para não diminuir a resistência da linha de cola.

A adição de carbonato de sódio ao processo de extração elevou o valor pH dos extratos, havendo diferença significativa entre os resultados. Os extratos obtidos no tratamento com água pura apresentaram os menores valores de pH, distinguindo-se o caráter ácido dos taninos em extratos aquosos. Entretanto, à medida que se acrescentou maiores concentrações de carbonato de sódio, houve aumento no valor pH, e o extrato apresentou caráter alcalino.

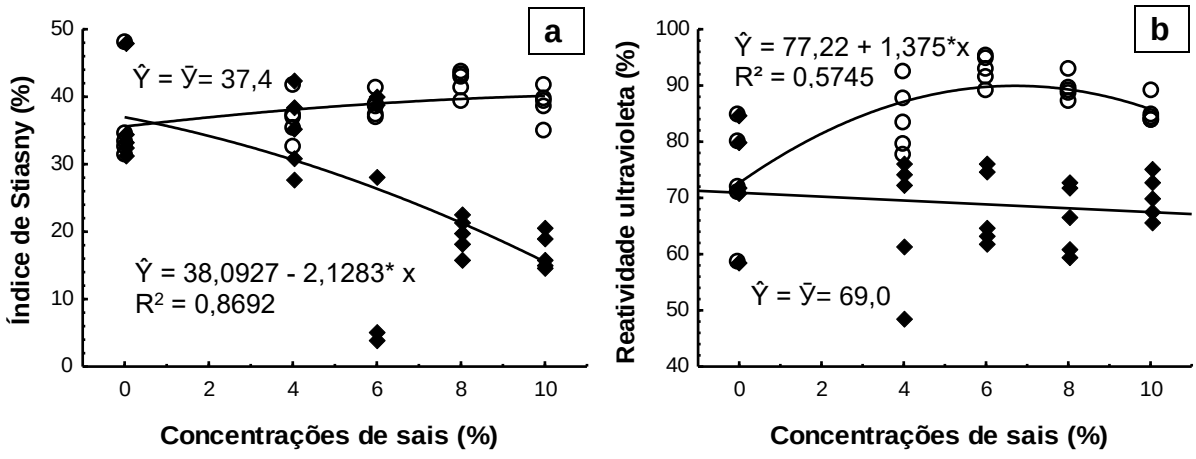
Neste sentido, de acordo com o observado por Panamgama (2007), em condições alcalinas os adesivos, tornam-se muito viscosos não sendo possível a sua

utilização como adesivo (pH 10,5). De modo semelhante, Vázquez et al. (2009) discorreram que em pH elevado ocorre o aumento do rendimento da extração por causa do incremento em não-taninos que reduz a qualidade do extrato de tanino.

Ao utilizar o sulfato de sódio na solução extratora, não houve diferença significativa entre as diferentes concentrações, permanecendo em faixa ácida a solução. Deste modo, a velocidade de reação entre o tanino e formaldeído é acelerada, à medida que os valores de pH são diminuídos (VIEIRA et al., 2011). Vale ressaltar que, para não degradar as fibras de madeira, os limites de pH do adesivo não devem ultrapassar a faixa de 2,5 a 11 (IWAKIRI, 2005). Portanto, o pH das soluções estão dentro do limite para posterior formulação de adesivos, que ao unir a madeira, não prejudica a sua composição estrutural.

Como a extração aquosa de taninos da casca ou da madeira ocorre a retirada concomitante de outras substâncias, realizou-se o índice de Stiasny e espectrofotometria em ultravioleta (UV) para verificar a quantidade de taninos nos extratos. As análises de variância do índice de Stiasny e reatividade ultravioleta na solução extratora com carbonato de sódio e sulfato de sódio constam no Apêndice A, Tabela C5 e C6 e as regressões das análises estão na Figura 6.

Figura 6 - Estimativa do índice de Styasny (a) e reatividade ultravioleta (b) na extração de taninos com carbonato de sódio (○) e sulfato de sódio (♦).



A quantidade de substâncias do extrato total que reagiu com o formaldeído em meio ácido para carbonato de sódio (Stiasny) não foi significativa, ou seja, o aumento das concentrações de sais de carbonato de sódio na solução extratora não influenciou os resultados, com manutenção do pH em faixa ácida. Vale ressaltar que, somente

em faixa ácida de pH ocorre a reação de condensação do tanino com o formaldeído proporcionando a polimerização da resina.

Para a análise de variância referente ao índice de Stiasny em extração com sulfato de sódio, nota-se comportamento diferente para sulfato de sódio, pois o índice de Stiasny diminuiu à medida que aumentou-se a concentração de sal na solução extratora. Para solução de sulfato de sódio com concentração 4% ocorreu o maior valor (34,98%) e o menor (17,11%) para concentração de 10%. Portanto, a adição de sulfato na solução promove decréscimo do índice de Stiasny, ou seja, menor reatividade entre o tanino e o formaldeído, comportamento que prejudica a formulação do adesivo.

Do mesmo modo, Paes et al. (2013) ao avaliarem o teor de taninos extraídos da casca de angico-vermelho, constatando que o aumento concentração de sais reduziu o índice de Stiasny e aumentou o teor de não taninos para soluções de hidróxido de sódio, sulfito de sódio e hidróxido + sulfito. Estando inversamente relacionado com o teor de substâncias não tânicas, o índice de Stiasny, quando reduzido, resulta na produção de adesivos com problemas de viscosidade e resistência na linha de cola (CARNEIRO, 2002).

O índice de Stiasny em extrato contendo carbonato foram maiores que os valores encontrados por Vázquez et al. (2009) em casca de *E. globulus* ao utilizarem diferente sais para extração (NaOH, Na_2SO_3 e Na_2CO_3) com elevados valores obtidos para extração em água e extrato contendo 2,5% Na_2SO_3.

Antwi-Boasiako e Animapauh (2012) também observaram que a extração de tanino com água destilada foi mais eficiente que com 1% de NaOH, com índice de Stiasny de 88,49% para *Tetrapleura tetraptera* e de 74,61% para de *Funtumia elástica*. Enquanto que Carneiro (2002) ao realizar a sulfitação em *E. grandis* e *E. pellita* observou aumento do índice de Stiasny à medida em que aumentava a concentração de sal.

A quantificação de polifenóis por meio da absorção ultravioleta (UV) é considerada mais eficiente que o método de Stiasny, por considerar também os polifenóis que reagem com o formaldeído que não conseguiram precipitar em meio ácido. Na regressão linear simples (relação) entre concentração de sais e reatividade ultravioleta (Figura 6 - b) e verificou-se que o modelo de regressão foi significativo (F, $p < 0,05$), para o carbonato de sódio.

Em extratos que contêm carbonato de sódio os valores de reatividade UV aumentaram à medida que se incrementou a concentração do sal, promovendo maior reatividade dos polifenóis extraídos. Valores próximos aos obtidos foram encontrados por Teodoro (2008) ao verificar a reatividade UV para os extratos da casca de *E. pellita*, com valores acima de 60%, com incremento da reatividade ao adicionar produtos químicos (2% de Na_2SO_3), e menor reatividade em água.

De modo semelhante, Bertaud et al. (2012) para as espécies *Picea abies, Pinus pinaster*, *Pinus halepensis*, *Abies alba* e *Eucalyptus globulus* obtiveram cerca de 66% a 90% de taninos fenólicos quantificados por UV (280 nm) para os extratos obtidos com ureia e sulfato. Enquanto para o sulfato de sódio a diferença não foi significativa entre as diferentes concentrações do sal.

Os teores de taninos obtidos pela reatividade UV foram mais elevados que aqueles encontrados pelo índice de Stiasny, esta diferença pode ser explicada pela reação de alguns polifenois com o formaldeído que não condensaram por meio da reação ácida, impossibilitando sua quantificação. Deste modo, pode se considerar a reatividade UV mais eficiente para quantificação de teores de taninos na solução.

4.3. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS ADESIVOS

Para os diferentes adesivos a análise variância foi significativa para a viscosidade, pH, densidade e teor de sólidos (Apêndice B, Tabela B1). Os maiores valores de viscosidade foram encontrados no adesivo tanino extraído com sulfato de sódio, assim como no adesivo tanino sulfato de sódio na proporção 80:20 (Tabela 4).

Conforme afirmado por Gonçalves e Lelis (2009), viscosidade acima de 1500 cP dificulta a aplicabilidade dos adesivos por meios de aspersão, o que pode causar obstrução nos bicos do equipamento de pulverização. Para o adesivo extraído por carbonato de sódio a viscosidade foi a menor encontrada (1044,66 cP), tal característica pode ser evidenciada pela baixo teor de sólidos nos adesivos (LELIS; GONÇALVES, 2009).

Tabela 4 - Valores médios da viscosidade, pH, densidade, tempo de gel e teor de sólidos dos adesivos.

	Adesivo	Viscosidade (cP)	pH	Densidade (g cm^{-3})	Tempo de gel (s)	Teor de sólidos (%)
1	Ureia	1845,04 c	8,05 c	1,37 d	79,8	63,23 b
2	Tanino comercial**	1409,36 d	3,35 g	1,33 f	297,48	49,71 e
3	Tanino (Na_2SO_4)	3331,56 a	3,98 f	1,51 a	>2700*	49,76 e
4	Tanino (Na_2CO_3)	1044,66 e	9,59 a	1,27 g	>2700*	31,22 f
5	U:T_{Na2CO3} (90:10)	1286,82 d	9,29 b	1,35 e	225,9	58,42 d
6	U:T_{Na2CO3} (80:20)	1437,68 d	9,67 a	1,34 e	780,0	60,00 c
7	U:T_{Na2SO4} (90:10)	2337,6 b	5,72 d	1,48 c	66,0	59,26 cd
8	U:T_{Na2SO4} (80:20)	3387,7 a	5,41 e	1,49 b	66,3	65,33 a

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem estatisticamente (Tukey, p > 0,05); * Tempo de gel superior a 2700 s (45 min.) não foi possível determinar; U:ureia; T:tanino. ** Tanino em pó de acácia negra. cP – centipoise.

Elevados valores de viscosidade foram obtidos por Vital (2004), para taninos de clones de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus pellita* com valores superiores a 6000 cP. O mesmo comportamento foi encontrado por Carneiro et al. (2009), em extratos tânicos de *Eucalyptus grandis* para tanino não sulfitados (10000 cP).

Em comparação com resinas sintéticas, Pizzi (2003) relatou que extratos de tanino são mais viscosos nas concentrações normalmente requeridas em adesivos. Assim, a alta viscosidade de soluções aquosas de taninos condensados ocorre por ser diretamente proporcional à quantidade de gomas e presença de taninos de alto peso molecular no extrato, suspensões coloidais com acesso lento a todas as partes das moléculas presentes com consequentemente, dificuldade de eliminar ligações de hidrogênio intermoleculares com apenas a diluição.

Para o pH dos adesivos, nota-se que os valores variaram na faixa ácida à básica, com comportamento básico encontrado para tanino extraído com carbonato de sódio e em suas misturas com ureia nas proporções 90:10 e 80:20 (ureia:tanino) com mesmo sal, não possuindo diferença estatística entre ambos.

A presença de tanino extraído com carbonato de sódio pode apresentar

comportamento semelhante ao adesivo sintético fenol formaldeído, por causa do seu pH, que proporciona melhoria na colagem em madeiras de caráter próximos ao alcalino. Contudo, observa-se que a madeira de eucalipto nas três densidades possuem pH na faixa ácida, com maior dificuldade para cura com tanino extraído com carbonato de sódio. Comportamento diferente foi observado para tanino extraído com sulfato de sódio (3,98), pois o mesmo encontra-se na faixa ácida, assim como o tanino comercial (3,35), e ambos estão dentro da faixa de pH da madeira de eucalipto utilizadas nas três classes de densidade. Desta forma, esperam-se melhores resultados na colagem em madeira com esses adesivos.

Os adesivos que se encontram na faixa ácida de pH são o tanino extraído com sulfato de sódio e nas proporções 90:10 e 80:20 de tanino e ureia com mesmo sal, assim como o tanino comercial. De modo semelhante, Vital et al. (2004) encontraram pH na faixa ácida para tanino da casca de *E. grandis* (5,20) e *E. pellita* (6,63).

Na faixa básica de pH encontram-se a ureia (100%) e o tanino extraído com carbonato de sódio e nas proporções 90:10 e 80:20 de ureia e tanino. Dunky (2003) afirmou que o tempo de gel varia com o pH.

O tanino extraído com sulfato de sódio obteve maior densidade em relação aos demais adesivos. Enquanto o menor valor encontrado foi para extrato tânico de carbonato de sódio, por apresentar somente 30% de taninos em sua formulação, valor baixo em virtude de sua elevada viscosidade.

O extrato tânico obtido com sulfato de sódio proporcionou maior densidade para adesivos de mistura de ureia e tanino nas proporções avaliada (10 e 20%). Deste modo, pode-se inferir que a casca de eucalipto apresenta compostos químicos de grande peso molecular, e consequentemente, proporciona adesivos de maiores densidades. Resultados diferentes aos encontrados foram observados por Gonçalves e Lelis (2009), pois na adição de tanino adicionado às resinas sintéticas, ocorreram menores valores de densidade. Possivelmente causado pelo tipo de tanino utilizado.

Por meio da estatística descritiva, observou-se, menor tempo de gel para o tanino extraído com sulfato de sódio e nas misturas de ureia e tanino nas proporções 90:10 e 80:20. Normalmente, a cura da resina ureia formaldeído - UF é acelerada à medida que o pH é diminuído. Por isso, acrescenta-se à resina um catalisador, que libera ácido como, por exemplo, o sulfato de amônio.

Os extratos tânicos de carbonato e sulfato de sódio apresentaram caráter

básico e ácido respectivamente. Consequentemente, o pH da ureia nas diferentes proporções de tanino foi alterado. Contudo, para os extratos tânicos de carbonato e sulfato de sódio não foi possível identificar o tempo exato da mudança de fase para o gel que extrapolou 2700 s (45 min), ao empregar o formaldeído como catalisador, enquanto nas demais formulações, que continham ureia.

Stefani et al. (2008) observaram que a adição de extrato de tanino *Acacia mearnsi* em resol fenol-formaldeído induziu a redução do tempo de gel com propriedades finais comparáveis aos obtidos para painéis colados com fenol-formaldeído. HOONG et al. (2009) evidenciaram que o pH da solução de tanino deve ser ajustado para o nível do tempo de gel desejado, pois encontraram em pH 4 tempos de gel mais longos (> 260 s) do que o com pH 10 (24 s).

Para o tempo de formação de gel dos adesivos comerciais sintéticos, bem como suas modificações com tanino 50%, Gonçalves e Lelis (2009) observaram que houve um ligeiro aumento à medida que se acrescentou uma maior quantidade de tanino à resina, apesar do comportamento das resinas serem parcialmente diferentes antes da adição do tanino. Goulart et al. (2012) encontraram tempo de gel para ureia de 120 s e teor de sólidos de 46,8%.

O teor de sólidos apresentou maior valor obtido na proporção 80:20, de extrato tânico contendo sulfato de sódio e ureia, seguido da ureia (100%), evidenciando-se portanto, a contribuição do tanino no aumento do teor de sólidos da composição deste adesivo. Do mesmo modo, Gonçalves e Lelis (2009) observaram tendência no aumento do teor de sólidos do adesivo ao adicionar proporções diferentes de taninos a resinas sintéticas. Efeito diferente foi obtido para extrato tânico contendo carbonato de sódio, o qual apresentou menor teor de sólidos, pela dificuldade de diluição deste extrato, não sendo possível realizar formulação do adesivo acima de 30%.

Com aumento da viscosidade das soluções de tanino há geralmente incremento do pH. Mas para alguns tipos de taninos não há clara dependência da viscosidade com o pH. Assim, para o extrato tânico contendo sulfato de sódio e ureia na proporção de 80:20 ocorreu maior viscosidade. De acordo com Dunky (2003), a viscosidade de um extrato aumenta com o teor de sólidos, especialmente se os hidratos de carbono estão presentes na extração.

A alteração na formulação do adesivo ureia com adição de tanino extraído com solução de sulfato de sódio proporcionou aumento do teor de sólidos, da densidade e

viscosidade, e diminuição do tempo de gel, tais características adesívicas são relativamente satisfatórias para posterior colagem de madeira.

4.4. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA

Nos tecidos da madeira as características químicas variam, de modo que a distribuição é heterogênea, e apresentam quantidades específicas (TREVISAN et al., 2007) com características bem definidas, que podem ser influenciadas pelas melhoramento genético e ao ambiente que a árvore está submetida.

No processo de colagem os constituintes químicos da madeira (Tabela 5) também podem interferir. De acordo com Albino, Mori e Mendes (2012), a quantidade e tipo de extrativos podem afetar a adesão na superfície da madeira, pois são os principais contribuidores para a inativação da superfície, sem adequado umedecimento do adesivo, além de alterar o pH da superfície da madeira.

Tabela 5 – Valores médios da composição química da madeira nas três classes de densidade.

Densidade da madeira	Extrativos Totais	Ligninas Totais	Holocelulose	Teor de Cinzas
Baixa	2,50 c	28,51 b	68,98 a	2,31 a
Média	4,96 b	30,30 a	64,72 c	1,15 b
Alta	5,84 a	26,20 c	67,95 b	0,93 c

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem estatisticamente (Tukey, $p > 0,05$).

Houve diferença significativa (Apêndice C, Tabela C1) dos teores de extrativos, ligninas, holocelulose e cinzas da madeira nas três classes de densidade. Os valores de teor de extrativos da madeira de baixa densidade estão próximos do encontrado por Silvério et al. (2006) em madeira de *E. urophylla*, *E. camaldulensis* e *E. urophylla x E. grandis*, sendo encontrados valores que variaram de 1,79 a 3,66%. É importante para uma boa colagem que os teores de extrativos sejam baixos, pois uma madeira com concentrações elevadas de tais componentes, na superfície da peça, irá prejudicar a cura do adesivo (ALBUQUERQUE, 2005).

O maior valor médio para o teor de lignina total ocorreu em madeira de média, e menor em madeira de alta densidade, assim como o obtido por Gomide et. al.,

(2010), com teor de lignina total que variou de 23,3 a 30,9%. O teor de holocelulose nas três classes de densidade da madeira estão próximos ao obtido por Andrade et al., (2010) para 10 espécies e clones de eucalipto com variação de 67 a 75%.

A madeira de baixa densidade apresentou maiores teores de cinzas, seguidas pela média e alta densidades, podendo-se inferir que com aumento da densidade ocorre menores deposições de material inorgânico. Diferentemente do observado, Foelkel (2005) encontrou teores de cinzas superiores a 0,5% nas madeiras de algumas espécies de Eucalyptus, como *E.globulus* e *E.dunnii*, que são mais acumuladoras de minerais do que *E.saligna* e *E.grandis*.

De modo geral, a variação da composição química está próxima às avaliadas por Mori et al. (2003) com 25 espécies de eucalipto, em que os autores observaram que a constituição química da madeira era semelhante entre si, com variação de 40 - 55% de celulose, 24 - 40% de hemicelulose, 18 - 25% de ligninas, 1 - 10% de extrativos e menos 1% para teor de cinzas, com densidade básica variando de 0,547 - 0,891 g cm^{-3}.

Nas três diferentes classes de densidade da madeira, foi observado diferença estatística nos valores de pH, e madeira de alta densidade em temperatura ambiente e aquecido a 100°C (Apêndice D, Tabela D1), obteve menor acidez em relação as classes de média e baixa densidade (Tabela 6). Contudo, as médias das três classes de densidades estão agrupadas na faixa de pH ácido, por apresentar pH inferior a 7. O pH das diversas espécies situa-se geralmente na faixa entre 3 e 6; portanto, madeiras com caráter ácido, sendo mais apropriadas para colagem com adesivos a base de ureia com traços levemente ácido quando comparado a adesivos a base de fenol (ALBUQUERQUE, 2005).

Tabela 6 - Valores médios de pH e capacidade tampão ácida para madeira de eucalipto em função da temperatura e densidade da madeira.

Madeira de Eucalipto				
Densidade da madeira	pH		Capacidade tampão	
	Ambiente	Aquecida	Ambiente	Aquecida
Alta	4,18 c	3,92 b	0,061	0,103 c
Média	4,37 b	3,94 b	0,092	0,157 b
Baixa	4,61 a	4,23 a	0,127	0,205 a

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem estatisticamente (Tukey, $p > 0,05$). * Não significativo pelo teste F ($p > 0,05$).

A capacidade tampão ácida (CTA) é um indicador utilizado para mensurar a capacidade que a solução possui em resistir a variação de pH. Ao titular a solução tampão em função das três diferentes classes de densidades, observa-se que na água em temperatura ambiente não houve diferença estatística, no entanto, comportamento diferente foi notado em água aquecida (Apêndice D, Tabela D2), tornando-se necessário menor quantidade de solução mmol NaOH $5g^{-1}$ para neutralizar o pH da madeira de baixa densidade em relação as de média e alta densidades submetidas ao mesmo modo de extração (Tabela 6).

Para reduzir o pH em nível necessário para a cura ideal do adesivo, madeiras com alta capacidade tampão requerem maiores quantidades de catalisadores ácidos (MALONEY, 1993). A ureia formaldeído e o fenol formaldeído são resinas mais utilizadas comercialmente e curam, respectivamente, nos meios ácidos e alcalinos. Por conseguinte, uma madeira de alta acidez possui maior dificuldade de colagem com a resina fenol formaldeído, enquanto madeiras com pH excessivamente ácidos podem causar a pré-cura do adesivo ureia formaldeído durante a fase de fechamento da prensa, prejudicando as propriedades finais do painel.

Maiores quantidades de solução de NaOH $5g^{-1}$ para titular a madeira nas três classes de densidade e modo de extração do que as encontradas em *Acacia mangium* por Gonçalves e Lelis (2012), com variação de 0,05 a 0,104 mmol NaOH $5g^{-1}$ dos valores da capacidade tampão ácida, pois o pH da madeira de *A. mangium* variou de 5,45 a 5,90.

4.5. ENSAIO DE CISALHAMENTO DAS JUNTAS DE MADEIRA COLADAS

Ao realizar a colagem e posterior prensagem das lamelas de madeira com os adesivos obtidos de taninos puros, provenientes das cascas de eucalipto, observou-se que ocorreu a delaminação das lamelas coladas, não sendo possível a realização do ensaio de cisalhamento, contudo, quando utilizados em diferentes concentrações (10 e 20%) em misturas com ureia (90 e 80 %) não ocorreu a delaminação após a climatização do material.

Para a análise de variância (Apêndice E, Tabela E1) verificou-se que a Interação adesivo x densidade foi significativa ($p < 0,05$). Os desdobramentos das mesmas constam no Apêndice E, Tabelas E2 e E3. A comparação entre as médias para a resistência ao cisalhamento por tração para os seis de adesivos e classes de densidade da madeira constam da Tabela 7.

De modo geral, a densidade da madeira influenciou na adesão das juntas nos seis adesivos testados, atingindo o maior valor para resistência ao cisalhamento na maior classe de densidade, com valor máximo de 4,20 Mpa (Tabela 7). A maior resistência ao cisalhamento das juntas coladas pode ser atribuída à menor porosidade, que dificulta a penetração do adesivo no interior da madeira, contribuindo para a resistência, por limitar a mobilidade do adesivo na estrutura lenhosa. Neste sentido, a ligação adesiva é mais superficial (MARRA, 1992).

Tabela 7 - Resistência ao esforço de cisalhamento por tração em lamelas de madeira de eucalipto coladas com diferentes adesivos em três densidades.

Resistência ao Cisalhamento por Tração (MPa)			
Adesivo	Classes de densidade		
	Baixa	Média	Alta
Ureia	0,87 c B	1,96 b BC	3,77 a A
Tanino Industrial	1,02 b B	4,20 a A	3,96 a A
U:T_{Na2CO3} (90:10)	2,13 b A	2,5 b B	3,59 a A
U:T_{Na2CO3} (80:20)	1,05 b B	1,47 b C	2,37 a A
U:T_{Na2SO4} (90:10)	0,98 c B	2,66 b B	3,5 a A
U:T_{Na2SO4} (80:20)	1,32 b AB	2,09 a BC	2,03 a A

Médias seguidas da mesma letra minúscula na linha e maiúscula na coluna não diferem estatisticamente (Tukey, $p > 0,05$).

Ao considerar a classificação de acordo com Vargas (1987), citado por Acosta e Pérez (2011), pode-se considerar que, nas três classes de densidade a resistência ao cisalhamento foi muito baixa, com exceção da madeira de média densidade colada com tanino industrial.

As propriedades da madeira, de acordo com Kollmann et al. (1975), possuem um nítido efeito nas ligações adesivas e, geralmente, madeiras de folhosas apresentam maiores dificuldades de adesão do que as coníferas. Nas três classes de densidade, a heterogeneidade dos valores da resistência ao cisalhamento foi elevada, estes valores podem ser atribuídos à natureza heterogênea do material, como resíduos de madeira procedentes de diferentes áreas de plantio, diferentes espécies, proporções de cerne e alburno, grã, porosidade e idades (ALBUQUERQUE; LATORRACA, 2000). Principalmente nas madeiras de média densidade, por abranger maior intervalo de valores de diferente de densidade (0,50 – 0,72 g cm^{-3}).

Além do mais, pode-se afirmar que na madeira das diferentes espécies, vários fatores podem influenciar nos baixos resultados tais como: pH, capacidade-tampão e tipos de extrativos da madeira, penetração do adesivo (características anatômicas e densidade da madeira), viscosidade e teor de sólidos do adesivo, tempo e pressão durante a prensagem (KOLLMAN et al., 1975; IWAKIRI 1998; PIZZI, 2003).

Na classe de densidade alta ocorreu elevado teor de extrativos, e maior resistência ao cisalhamento, assim como o observado por Albino, Mori e Mendes

(2012) ao avaliarem a qualidade da colagem de madeira de *E. grandis* encontraram correlação positiva entre a resistência ao cisalhamento e o teor de extrativos totais, ao considerar o coeficiente de Pearson de 0,5423, indicando a influência do teor de extrativos na resistência ao cisalhamento, considerando melhor resistência ao cisalhamento com maior teor de extrativos totais na madeira.

A resistência ao cisalhamento em madeira de alta densidade, foram próximas ao obtidos por Albino, Mori e Mendes (2010) ao avaliar a interface de colagem com resorcinol-formaldeído em *E. grandis*, os quais encontraram variação de resistência ao cisalhamento de 3,81, 4,72 e 5,73 MPa, para madeiras com densidades de 0,55, 0,55 e 0,64 g cm^{-3}, na posição radial na região da medula, intermediária e próximo à casca, respectivamente. Como a densidade está relacionada com a porosidade, ela influencia na penetração dos adesivos na madeira (IWAKIRI, 1998).

Ao considerar que a madeira densa é menos permeável, Marra (1992) sugere composições diferentes de adesivos para madeiras densas, em relação às porosas, objetivando uma penetração ideal de adesivos em cada tipo de madeira. Deste modo, pode se afirmar que a baixa resistência ao cisalhamento nas madeiras com baixa densidade, ocorreu pela excessiva penetração do adesivo na madeira, ocasionando uma ligação mais fraca com linha de cola “faminta”.

Os adesivos ureia (100%), tanino comercial e as misturas de ureia com taninos nas proporções 90:10 e 80:20, não apresentaram diferença significativa, na classe de alta densidade, com menores valores de resistência ao cisalhamento do que o obtido por Teodoro e Lelis (2005), ao utilizar tanino da casca de *E. pellita* a 45% na colagem da madeira de *Erisma unsinatum* (cedrinho) com resistência média de 5,12 MPa, e ao adicionar tanino de acácia ao de *E. pellita*, nas proporções de 20%, ocorreu tendência de acréscimo da resistência embora não houvesse diferença estatística.

A interação adesivo madeira seguiu o mesmo princípio de Nunes et al. (2016) que ao avaliarem a qualidade de adesão das madeiras, observaram que o adesivo resorcinol - tanino (80:20) proporcionou um desempenho melhor ou semelhante ao adesivo resorcinol puro, sendo o mais indicado para as juntas de madeira de *Corymbia citriodora* e *E. pellita* tratadas e não tratadas termicamente.

A resistência ao cisalhamento da madeira de eucalipto em alta classe de densidade, empregando-se ureia formaldeído, tanino industrial, e ureia com tanino (90:10) extraído com carbonato e sulfato de sódio foram similares aos obtidos por

Gonçalves et al. (2016) em colagem com tanino na madeira de *Pinus* sp. em temperatura ambiente com valor de 3,69 MPa, com destaque para o adesivo ureia formaldeído com 8,99 MPa de resistência ao cisalhamento.

4.6. FALHA NA MADEIRA DAS JUNTAS COLADAS

Na análise de variância (Apêndice F, Tabela F1), verificou-se que a Interação adesivo x densidade foi significativa ($p < 0,05$). Os desdobramentos constam do Apêndice F, Tabela F2 e Tabela F3. A comparação entre as médias para a falha na madeira para os seis de adesivos e classes de densidade da madeira constam da Tabela 8.

Tabela 8 - Falha na madeira submetida ao esforço de cisalhamento para os adesivos e classes de densidade da madeira.

Falha na Madeira (%)			
Adesivo	Classes de densidade		
	Baixa	Média	Alta
Ureia	88,71 a AB	32,71 b AB	66,71 ab AB
Tanino Industrial	100,00 a A	77,85 a A	86,42 a A
U:T_{Na2CO3} (90:10)	43,28 a B	14,00 a B	25,00 a BC
U:T_{Na2CO3} (80:20)	95,71 a A	13,57 c B	53,71 b AB
U:T_{Na2SO4} (90:10)	100,00 a A	20,85 b B	58,42 b AB
U:T_{Na2SO4} (80:20)	88,57 a AB	57,85 a AB	6,85 b C

Médias seguidas da mesma letra minúscula na linha e maiúscula na coluna não diferem estatisticamente (Tukey, $p > 0,05$).

O maior valor de falhas na madeira de eucalipto ocorreu na classe de baixa densidade, que proporcionou maiores valores que os observados nas lamelas coladas oriundas de material de maior densidade (Tabela 8). A maior porcentagem de falha no lenho de baixa densidade pode ser atribuída a melhor adesão ocorrida entre a madeira e os adesivos, pois material de baixa densidade são mais porosos, proporcionando maior ancoragem do adesivo nas estruturas anatômicas do mesmo (IWAKIRI, 1998).

Na classe de densidade baixa, com exceção do adesivo que continha extrato

tânico com carbonato de sódio e ureia (10:90), as falhas na madeira atingiram o limite de 60%, assim como, na classe de média densidade, utilizando adesivo de tanino industrial, e na alta densidade, com uso dos adesivos ureia e tanino industrial (ASTM – D 3110, 1994). Este fato indica maior segurança destes adesivos que os demais, quanto à resistência ao cisalhamento para a colagem da madeira de acordo com as classes de densidades utilizadas.

Na madeira de classe de densidade menor ocorreram as maiores falhas na madeira, este efeito pode estar relacionado a sua baixa resistência ao cisalhamento, pois madeira de maior densidade quando submetidas a mesma força, apresentam maior resistência e menores falhas na madeira. Portanto, não é possível garantir categoricamente a eficiência do processo de adesão assim como o firmado por Plaster et al. (2008) que obtiveram elevados valores de falha na madeira de menor densidade em juntas de madeira coladas de *Eucalyptus* sp.

A colagem com o adesivo tanino comercial apresentaram maior porcentagem de falha na madeira, não diferindo estatisticamente nas três classes de densidade, enquanto que em madeira de *Pinus* sp. aderida com tanino formaldeído e emulsão polimérica de isocianato, Gonçalves et al. (2016) obtiveram resultados de falha na linha de cola inferior aos proporcionados pelos adesivos de ureia formaldeído e acetato de polivinila, indicando uma baixa eficiência e segurança do mesmo, sendo assim, não sendo indicado para colagem dessa madeira.

Valores médios de falha na madeira de diferiram entre os adesivos utilizados assim como o observado por Lima et al. (2008) na colagem das juntas de madeira de Eucalyptus com variação de 29 a 62%, tendo a madeira colada com ureia formaldeído a maior porcentagem de falha na madeira.

5. CONCLUSÕES

As cascas de eucalipto podem ser utilizadas na extração de taninos por serem disponíveis e possuírem rendimento satisfatório.

A extração com carbonato de sódio a 8% proporcionou o maior rendimento em taninos condensados, evidenciando a importância da utilização desta concentração de sal no processo de extração.

O melhor rendimento gravimétrico em taninos para o sulfato de sódio foi a 4%.

Os adesivos compostos pelo tanino extraído com sulfato de sódio e com carbonato de sódio puros (100%) apresentaram características desejáveis para a produção de taninos, mas não o suficiente para sua utilização como adesivo em madeira em sua totalidade por apresentarem delaminação das lamelas. No entanto, o uso de taninos no enriquecimento de ureia-formaldeído pode ser utilizado na colagem da madeira.

A maior resistência ao cisalhamento na madeira ocorreu na classe de densidade alta, para todos os adesivos empregados.

Maiores falhas na madeira na maioria dos adesivos testados ocorreram em madeira de baixa densidades.

Os resultados obtidos para a produção de taninos, indicam a necessidade de outros estudos com diferentes tipos sais e concentrações, temperatura e tempo de extração, de modo a determinar o ponto de equilíbrio entre a viscosidade, o teor de sólidos, tempo de gel e resistência, para obtenção de melhores propriedades adesivas com os taninos provenientes das cascas de eucalipto testadas. Para a colagem, menores intervalos dos valores que abrangem cada classe de densidade, principalmente as de média densidade.

6. REFERÊNCIAS

ACOSTA, F. M.; PÉREZ, P. M. Evaluación de una unión laminada con adhesivo tipo PVA y maderas de plantación: *Acacia mangium*, *Tectona grandis* y *Terminalia amazonia*. **Revista Forestal Venezoelana**, Mérida, v. 55, n. 2, p.145-153, 2011.

ALBINO, V. C. S.; MORI, F. A.; MENDES, L. M. A study of the bonding of wood from *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden using resorcinol-formaldehyde adhesive. **Cerne**, Lavras, v. 16, n. 4, p. 443-449, 2010.

ALBINO, V. C. S.; MORI, F. A.; MENDES, L. M. Influência das características anatômicas e do teor de extrativos totais da madeira de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden na qualidade da colagem. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 22, n. 4, p. 803-811, 2012.

ALBUQUERQUE, C. E. C. Adesivos e adesão. In: IWAKIRI, S. (ed.). **Painéis de madeira reconstituída**. Curitiba: FUPEF, 2005. p.13-42.

ALBUQUERQUE, C. E. C.; LATORRACA, J. V. F. Influência das características anatômicas da madeira na penetração e adesão de adesivos. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 7, n. 1, p. 158-166, 2000.

ALMEIDA, D. H. et al. Teor de taninos de cascas de três espécies de folhosas. **Revista Científica Eletrônica de Engenharia Florestal**, Garça, 4. ed., 2014.

ALMEIDA, R. R. **Colagem de chapas de madeira aglomerada com adesivos a base de tanino da casca de *Pinus oocarpa* Schiede ex Schtdee**. 2010, 65 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2010.

ALMEIDA, V. C. **Efeito da adição de carga e extensor nas propriedades do adesivo uréia-formaldeído e dos compensados de *Pinus elliottii* e *Schizolobium amazonicum***. 2009. 86f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D – 2339**: standard test method for strength properties of adhesives in two-ply wood construction in shear by tension loading. Philadelphia:annual book of ASTM standards: adhesives, 2000. 600 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D - 3110:** standard specification for adhesives used in nonstructural glued lumber products. Philadelphia: Annual book of ASTM Standards, v.15.06, p.184-192, 1994.

ANDRADE, B. G. et al. Determinação do potencial tanífero em povoamentos de angico. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 4, n. 2, p. 139-151, 2013.

ANDRADE, M. C. N. et al. Estudo comparativo da constituição nutricional da madeira e casca de espécies e clones de eucalipto visando o cultivo de shiitake em toras. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 35, n. 2, p. 183-192, 2011.

ANTWI-BOASIAKO, C.; ANIMAPAUH, S. O. Tannin extraction from the barks of three tropical hardwoods for the production of adhesives. **Journal of Applied Sciences Research**, Dubai, v. 8, n. 6, p. 2959-2965, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 7190**: projeto de estruturas de madeira. Rio de Janeiro,1997. 107 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. **NBR 11941**: madeira: determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003, 6p.

BERTAUD, F. et al. Development of green adhesives for fibreboard manufacturing, using tannins and lignin from pulp mill residues. **Cellulose Chemistry and Technology**, Bucharest, v. 46, n. 7-8, p. 449-455, 2012.

BOA, A. C. et al. Resíduos madeireiros de eucalipto colados com resina ureia formaldeído à temperatura ambiente. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 42, n. 102, p. 279-288, 2014.

BRITO, E. O. **Produção de chapas de partículas de madeira a partir de maravalhas de *Plnus elliottii* Engelm. var. *elliottii* plantado no sul do Brasil**. 1995. 120f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1995.

CALEGARI, L. et al. Eficiência de extrato tânico combinado ou não com ácido bórico na proteção da madeira de *Ceiba pentandra* contra cupim xilófago. **Floresta**, Curitiba, v. 44, n. 1, p. 43-52, 2014.

CARNEIRO, A. C. O. **Efeito da sulfitação dos taninos de *E. grandis* e *E. pellita* para produção de chapas de flocos**. 2002. 102f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, 2012.

CARNEIRO, A. C. O. et al. Efeito do sulfito de sódio na extração de tanino da casca de *Anadenanthera peregrina*. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 14, n. 1, p. 65-69, 2007.

CARNEIRO, A. C. O. et al. Reatividade dos taninos da casca de *Eucalyptus grandis* para produção de adesivos. **Cerne**, Lavras, v. 7, n. 1, p. 01-09, 2001.

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**, Santa Maria, v. 24, n. 2, p. 479-489, 2014.

CONDE, E. Polyphenolic composition of bark extracts from *Eucalyptus camaldulensis*, *E. globulus* and *E. rudis*. **Holz als Roh-und Werkstoff**, Berlin, v. 54,

n. 3, p. 175-181, 1996.

DUNKY, M. Adhesives in the wood industry. In: PIZZI, A.; MITTAL, K. L. (Org.). **Handbook of adhesive technology**. New York: Mareei Dekker, 2003. p. 872-941.

FIORELLI, J.; DIAS, A. A.; COIADO, B. Propriedades mecânicas de peças com dimensões estruturais de *Pinus* sp: correlação entre resistência à tração e classificação visual. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 33, n. 4, p.741-750, 2009.

FOELKEL, C. **Casca da árvore do eucalipto**: aspectos morfológicos, fisiológicos, florestais, ecológicos e industriais, visando a produção de celulose e papel., 2005. 109p. Disponível em: <http://www.eucalyptus.com.br>. Acesso: 20 maio. 2016.

FRIHART, C. R. Wood adhesion and adhesives. In: ROWELL, R. M. (Org.) **Handbook of wood chemistry and wood composites**. New York: CRC Press; 2005. p. 215-275.

GOLDSCHIMILD, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUSWIG, C. H. (Eds.). **Lignins**. New York: Wiley Interscience, 1971, p.241-246.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klarson modificado. **O papel**, São Paulo, v. 47, n. 8, p. 36-38, 1986.

GOMIDE, J. L.; FANTUZZI, N. H.; REGAZZI, A. J. Análise de critérios de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose Kraft. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 34, n. 2, p. 339-344, 2010.

GONÇALVES, C. A.; LELIS, R. C. C. Avaliação do teor de polifenóis condenáveis em cinco leguminosas arbóreas. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL SOBRE FLORESTAS, 6., 2000, Porto Seguro. **Resumos**... Rio de Janeiro: Instituto Ambiental Biosfera, 2000. p.393-394.

GONÇALVES, C. A.; LELIS, R. C. C. Teores de taninos da casca e da madeira de cinco leguminosas arbóreas. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 8, n. 1, p. 167-173, 2001.

GONÇALVES, F. G. et al. Resistência de painéis aglomerados de *Acacia mangium* Willd colados com ureia formaldeído e taninos a organismos xilófagos. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 21, n. 3, p. 409-416, 2014.

GONÇALVES, F. G. **Painéis aglomerados de madeira de *Acacia mangium* com adesivos de ureia 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, 2012.

GONÇALVES, F. G.; LELIS, R. C. C. Caracterização tecnológica da madeira de *Acacia magium* Willd em plantio consorciado com eucalipto. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 19, n. 3, p. 286-295, 2012.

GONÇALVES, F. G.; LELIS, R. C. C. Propriedades de duas resinas sintéticas após adição de tanino modificado. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 16, n. 2, p. 01 - 07, 2009.

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

GONÇALVES, F. G. et al. Avaliação da resistência ao cisalhamento da madeira de Pinus sp. coladas em temperatura ambiente. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 7, n. 1, 2016.

GOULART, S. L. et al. Resistência ao cisalhamento de painéis compensados produzidos com adesivo à base de taninos de *Stryphnodendron adstringens* (barbatimão). **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 19, n. 3, p. 308-315, 2012.

GUANGCHENG, Z.; YUNLU, L.; YAZAKI, Y. Extractive yields, Stiasny values and polyflavonoid contents in barks form six acacia species in Australia. **Australian Forestry**, Queensland, v. 554, n. 2, p.154-156, 1991.

HERGERT, H. L. Condensed tannins in adhesives. In:HEMINGWAY, R. W.; CONNER, A. H. (Org.). **Adhesives from renewable resources**. Washington: American Chemical Society, 1989, p. 155-171. (ACS Symposium).

HOONG, Y. B. *Acacia mangium* tannin as formaldehyde scavenger for low molecular weight phenol-formaldehyde resin in bonding tropical plywood. In: PIZZI, A; MITTAL, K. L. (Org.). **Wood adhesives**. New York: CRC Press, p.305–316, 2011.

HOONG, Y. B. et al. Fortification of sulfited tannin from the bark of *Acacia mangium* with phenol–formaldehyde for use as plywood adhesive. **Industrial Crops and Products**, Weston, v. 30, n. 3, p. 416-421, 2009.

HUSSEIN, A. S.; IBRAHIM, K. I.; ABDULLA, K. M. Tannin-phenol formaldehyde resins as binders for cellulosic fibers: mechanical properties. **Natural Resources**, Wuhan, v. 2, n. 2, p. 98, 2011.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **IBA**: Indústria Brasileira de Árvores. Brasília, DF, 2015. 80 p. Relatório IBA 2015. Disponível em: <http://www.iba.org/shared/iba_2014_pt.pdf>. Acesso: 25 maio 2015.

IWAKIRI, S. **Painéis de madeira**. Curitiba: FUPEF, 1998. 128p. (Série Didática, 1/98)

IWAKIRI, S. **Painéis de Madeira Reconstituída**. Curitiba: FUPEF, 2005. 247p.

KLOCK, U.; ANDRADE, A. S. Química da madeira. 4. ed. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2013. (Manual Didático).

KOLLMANN, F. F. P.; KUENZI, E. W.; STAMM, A. J. **Principles of wood science and technology**. Berlin: Springer-Verlag, 1975. v. 2. 703p.

LIMA, C. K. P. et al. Colagem da madeira de clones de Eucalyptus com três adesivos comerciais. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 36, n. 77, p. 73-77, 2008.

LIMA, C. R. et al. Potencialidade dos extratos tânicos de três espécies florestais no curtimento de peles caprinas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 18, n. 11, p. 1192-1197, 2014.

MALONEY, T. M. Resins and other additives. In:_____ **Modern particleboard & dry-process fiberboard manufacturing**. San Francisco: Miller Freeman, 1993. p.377-379.

MANSOURI, H. R. et al. Synthetic-resin-free wood panel adhesives from mixed low molecular mass lignin and tannin. **European Journal of Wood and Wood Products**, Berlin, v. 69, p. 221-229, 2011.

MARRA, A. A., **Technology of wood bonding**. Nova York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 453p.

MELO, R. R., et al. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de painéis aglomerados de *Eucalyptus grandis* colados com ureia-formaldeído e tanino-formaldeído. **Floresta**, Curitiba, v. 40, n. 3, p. 497-506, 2010.

MORI, C. L. S. O. et al. Influência da temperatura, tipos e concentrações de sais inorgânicos no rendimento em taninos das cascas de *Eucalyptus.* In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL SOBRE FLORESTAS, 6., 2000, Porto Seguro. **Resumos**... Rio de Janeiro: Instituto Ambiental Biosfera, 2000. p. 408.

MORI, C. L. S. O. et al. Uso de taninos da casca de três espécies de *Eucalyptus* na produção de adesivos para colagem de madeira. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 25, n. 1, p. 19-28, 2001a.

MORI, F. A. et al. Estudo de taninos da casca de *Eucalyptus urophyua* s.t. Blake para produção de adesivos. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 23, n. 2. p. 237-263, 2001b.

MORI, F. A. et al. Utilização de resinas à base de taninos da casca de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden na produção de painéis compensados. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 23, n. 4, p. 455-461, 1999.

MORI, F. A. et al. Influência do sulfito e hidróxido de sódio na quantificação em taninos da casca de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*). **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 10, n. 1, p. 86-92, 2003.

MOSIEWICKI, M. A.; et al. Effect of natural rubber on wood- reinforced tannin composites. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 105, p. 1825-1832, 2007.

MOTTA, J. P.; et al. Avaliação da resistência ao cisalhamento de juntas coladas com madeira de teca (*Tectona grandis*). **Scientia. Forestalis**, Piracicaba, v. 42, n. 104, p. 615-621, 2014.

MOUBARIK, A.; et al. Corn flour-mimosa tannin-based adhesives without formaldehyde for interior particleboard production. **Wood Science and Technology**, Berlin, v. 47, n. 4, p. 675-683, 2013.

MUÑIZ, G. I. B.; CORADIN, V. R. **Normas de procedimentos em estudo de anatomia da Madeira:** I – Angiospermae, II- Gimnospermae. Brasília: Laboratório de Produtos Florestais. 15, 1991. Série Técnica

NEVES, T. A. et al. Avaliação de clones de *Eucalyptus* em diferentes locais visando a produção de carvão vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 68, p. 319-330, 2011.

NUNES, C. S.; NASCIMENTO, A. M. GARCIA, R. A.; LELIS, R. C. C. Qualidade de adesão das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* tratadas termicamente. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 44, n. 109, p.41-56, 2016.

PAES, J. B. **Efeitos da purificação e do enriquecimento do creosoto vegetal em suas propriedades preservativas**. 1997. 143 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1997.

PAES, J. B. et al. Taninos condensados da casca de angico-vermelho (A*nadenanthera colubrina* var. *cebil*) extraídos com soluções de hidróxido e sulfito de sódio. **Revista Caatinga**, Mossoró, v. 26, n. 3, p. 22–27, 2013.

PALUDZYSZYN FILHO, E.; SANTOS, P. E. T.; FERREIRA, C. A. **Eucaliptos indicados para plantio no estado do Paraná**. Colombo: Embrapa Florestas, 2006. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/ doc129_000hlqx4sov02wx7ha0rww4wo51xqt32.pdf>. Acesso: 23 abr. 2015.

PANAMGAMA, L. A. Polyphenolic extracts of *Pinus radiata* Bark and networking mechanisms of additive-accelerated polycondensates. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 103, p. 2487–2493. 2007.

PIZZI, A. **Advanced wood adhesives technology**. New York: Marcel Dekker, 1994. 289 p.

PIZZI, A. **Natural phenolic adhesives I: Tannin**. In: Pizzi, A.; Mittal, K.L. (Org.) **Handbook of adhesive technology**. New York: Marcel Dekker, p. 347-358, 2003.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**, revised and expanded. New York: CRC Press, 2003.

PLASTER, O. B. et al. Comportamento de juntas coladas da madeira serrada de *Eucalyptus* sp. **Cerne**, Lavras, v. 14, n. 3, p. 251-258, 2008.

RODRIGUES, N. D. **Extração de taninos da casca de *Pinus oocarpa* e otimização de suas propriedades adesivas**. 2012. 65f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2012.

SARTORI, C. J. **Avaliação dos teores de compostos fenólicos nas cascas de *Anadenanthera peregrina* (Angico vermelho)**. 2012. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

SILVA, B. C. et al. Qualidade de compensados fabricados com adesivos à base de tanino-formaldeído de *Pinus oocarpa* e fenolformaldeído. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 19, n. 4, p. 511-519, 2012.

SILVA, F. C. D. **Extração de taninos da casca de *Pinus oocarpa* var. *oocarpa* e avaliação de suas propriedades de colagem**. 2009. 30 f. Monografia (Graduação em Engenharia Florestal) – Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2009.

SILVA, J. C. Cresce presença de eucalipto no Brasil. **Revista da Madeira**, 2005. Disponível em: <http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=803&subject=Eucalipto&title=Cresce20presenE7a20do20eucalipto20no20Brasil >. Acesso: 29 maio 2015.

SILVA, R. V. **Uso de taninos da casca de três espécies de eucalipto na produção de adesivos para madeira**. 2001. 57 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

SILVA, T. S. S. **Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e esgoto**. 1999. 88f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Fundação Oswaldo Cruz, São Paulo, SP, 1999.

SILVÉRIO, F. O. et al. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 30, n. 6, p. 1009-1016, 2006.

SOARES, V. C. et al. Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 38, n. 3, p. 543-549, 2014.

SOUZA, J. T. et al. Tratamento preservante da madeira de *Eucalyptus benthamii* pelo método de substituição de seiva. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 5, n. 1, p. 14-24, 2014.

SOUZA, N. **Produção de carvão vegetal a partir da madeira de *Eucalyptus saligna* clone SI70 com três anos e meio de idade**. 2013. 74f. Monografia (Engenharia Industrial Madeireira) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Itapeva, 2013. Disponível em: <http://base.repositorio.unesp.br/handle/11449/121451>. Acesso: 23 abr. 2015.

STEFANI, P. M. et al. Processing conditions analysis of *Eucalyptus globulus* plywood bonded with resol-tannin adhesives. **Bioresource Technology**, Weston, v. 99, n. 13, p. 5977-5980, 2008.

STOKKE, D. D.; WU, Q.; HAN, G. Adhesives used to bond wood and lignocellulosic composites. **Introduction to wood and natural fiber composites**. Belgium: Jonh Wiley & Sons, p. 169-207, 2013.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **T 257 om-92**: sampling and preparing wood for analysis. Atlanta: Tappi Technology Park, v.1, 1992a.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **T 264 om-88**: preparation of wood for chemical analysis. Atlanta: Tappi Technology Park, v.1, 1992b.

TEODORO, A. S. **Utilização de adesivos à base de taninos na produção de painéis de madeira aglomerada e OSB**. 2008. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2008.

TEODORO, A. S.; LELIS, R. C. C. Colagem de madeira sólida com adesivo natural à base de tanino. **Revista de Ciências da Vida**, Seropédica, v. 25, n. 1, p. 55-59, 2005.

TEODORO, A. S.; LELIS, R. C. C. Extração de taninos da casca de *Eucalyptus pellita* e avaliação de suas propriedades. **Revista de Ciências da Vida**, Seropédica, v. 23, n. 2, p. 65-70, 2003.

TREVISAN, H. et al. Avaliação de propriedades físicas e mecânicas da madeira de cinco espécies florestais em função da deterioração em dois ambientes. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 31, n. 1, p. 93-101, 2007.

TRUGILHO, P. F. et al. Determinação do teor de taninos na casca de *Eucalyptus* spp. **Cerne**, Lavras, v. 9, n. 2. p. 246-254, 2003.

TRUGILHO, P. F.; et al. Avaliação do conteúdo em taninos condensados de algumas espécies típicas do cerrado mineiro. **Cerne**, Lavras, v. 3, n. 1, p. 1-13, 1997.

VALVERDE, S. R. **Plantações de eucalipto no Brasil**. Revista da Madeira, n.107. Set, 2007. Disponível em: <http://www.remade.com.br/revistadamadeira>. Acesso: 23 mar. 2015.

VÁZQUEZ, G. et al. Evaluation of potential applications for chestnut (*Castanea sativa*) shell and eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) bark extracts. **Industrial Crops and Products**, Weston, v. 29, n. 2, p. 364-370, 2009.

VÁZQUEZ, G.; ANTORRENA, G.; PARAJÓ, J. C. Studies on the utilization of *Pinus pinaster* bark. Part 1: Chemical constituents. **Wood Science and Technology**, Berlin, v. 21, n. 2, p. 65-74.1987.

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**, Lavras, v. 20, n. 1, p. 47-54, 2014.

VIEIRA, M. C. et al. Tannin extraction from the bark of *Pinus oocarpa* var. *oocarpa* with sodium carbonate and sodium bisulfite. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v.18, n.1, p.1 - 8, 2011.

VIEIRA, M. C**. Colagem de painéis OSB com adesivos à base de taninos da casca de *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl**. 2010. 70f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, RJ, 2010.

VITAL, B. R. et al. Adesivos à base de taninos das cascas de duas espécies de eucalipto para produção de chapas de flocos. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 28, n. 4, p. 571-582, 2004.

VITAL, B. R. **Métodos de determinação da densidade da madeira**. Viçosa: SIF, 1984. 21p. (Boletim Técnico, 1).

WISSING, A. The utilization of bark II: Investigation of the Stiasny-reaction for the precipitation of polyphenols in pine bark extractives. **Svensk Papperstidning**, Stockholm, v. 58, n. 20, p. 745-750, 1955.

ZANUNCIO, A. J. V.; COLODETTE, J. L. Teores de lignina e ácidos urônicos na madeira e polpa celulósica de Eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 35, n. 2, p. 341-347, 2011.

ZHAO, Z.; UMEMURA, K. Investigation of a new natural particleboard adhesive composed of tannin and sucrose. **BioResources**, Raleigh, v. 10, n. 2, p. 2444-2460, 2015.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Resumos das análises de variância da regressão linear do teor de taninos, teor de sólidos totais, teor de não taninos, índice de Stiasny, pH e reatividade ultravioleta para extração com carbonato de sódio e sulfato de sódio em diferentes concentrações.

Tabela A1 - Resumo da análise da variância da regressão linear simples para teor de taninos em extração com carbonato de sódio e sulfato de sódio em diferentes concentrações.

Fonte de Variação	G.L.	Teor de Taninos					
		Carbonato de Sódio			Sulfato de Sódio		
		Soma de Quadrados	Quadrados médios	F	Soma de Quadrados	Quadrados médios	F
Regressão	1	93,804	93,803	539,1**	1,0531	1,0531	8,41**
Falta de Ajuste	3	4,424	1,4746	8,47**	2,7867	0,9289	7,42**
Tratamento	4	98,227	-		3,8398		
Resíduo	20	3,480	0,1740		2,5031	0,125155	
Total	24	101,707			6,342900		

** Significativo ($p \leq 0,01$).

Tabela A2 - Resumo da análise da variância da regressão linear simples para teor de sólidos totais em extração com carbonato de sódio e sulfato de sódio em diferentes concentrações.

Fonte de Variação	G.L.	Teor de Sólidos Totais					
		Carbonato de Sódio			Sulfato de Sódio		
		Soma de Quadrados	Quadrados médios	F	Soma de Quadrados	Quadrados médios	F
Regressão	1	511,5203	511,5203	751,24**	78,3592	78,3592	89,20**
Falta de Ajuste	3	13,5897	4,5299	6,65**	5,2878	1,7626	$2,00^{NS}$
Tratamento	4	525,110	-		83,647	-	
Resíduo	20	13,618	0,6809		17,568	0,8784	
Total	24	538,7285			101,2156		

** Significativo ($p \leq 0,01$). ^{NS} Não significativo ($p > 0,05$).

Tabela A3 - Resumo da análise da variância da regressão linear simples para teor de não taninos para extração com carbonato de sódio e sulfato de sódio em diferentes concentrações.

Fonte de Variação	G.L.	Teor de Não Taninos					
		Carbonato de Sódio			Sulfato de Sódio		
		Soma de Quadrados	Quadrados médios	F	Soma de Quadrados	Quadrados médios	F
Regressão	1	169,0350	169,0350	189,16**	97,3119	97,3119	95,35**
Falta de Ajuste	3	10,303	3,4343	3,84*	12,5421	4,1807	4,09*
Tratamento	4	179,338	-		109,854	-	
Resíduo	20	17,872	0,8936		20,411	1,02055	
Total	24	197,2106			130,2643		

** Significativo ($p \leq 0,01$).

Tabela A4 - Resumo da análise da variância da regressão linear simples para o índice de Stiasny para extração com carbonato de sódio e sulfato de sódio em diferentes concentrações.

Fonte de Variação	G.L.	Índice de Stiasny					
		Carbonato de Sódio			Sulfato de Sódio		
		Soma de Quadrados	Quadrados médios	F	Soma de Quadrados	Quadrados médios	F
Regressão	1	55,7879	55,78791	1,99 ^{NS}	1340,832	1340,832	16,54**
Falta de Ajuste	3	99,9621	33,3207	1,19 ^{NS}	201,648	67,216	0,82 ^{NS}
Tratamento	4	155,75	-		1542,48	-	
Resíduo	20	558,43	27,9215		1621,31	81,0655	
Total	24	714,1841			3163,788		

** Significativo ($p \leq 0,01$). ^{NS} Não significativo ($p > 0,05$).

Tabela A5 - Resumo da análise da variância da regressão linear simples para o pH em extração com carbonato de sódio e sulfato de sódio em diferentes concentrações.

Fonte de Variação	G.L.	pH					
		Carbonato de Sódio			Sulfato de Sódio		
		Soma de Quadrados	Quadrados médios	F	Soma de Quadrados	Quadrados médios	F
Regressão	1	85,85198	85,85198	281,02**	0,101750	0,101750	4,15 NS
Falta de Ajuste	3	1,02802	0,3426	1,12 NS	0,04325	0,014416	0,58 NS
Tratamento	4	86,880	-		0,1450	-	
Resíduo	20	6,111	0,3055		0,4898	0,02449	
Total	24	92,99102			0,634784		

** Significativo (p ≤ 0,01). NS Não significativo (p > 0,05).

Tabela A6 - Resumo da análise da variância da regressão linear simples para a reatividade UV para extração com carbonato de sódio em diferentes concentrações.

Fonte de Variação	G.L.	Reatividade UV					
		Carbonato de Sódio			Sulfato de Sódio		
		Soma de Quadrados	Quadrados médios	F	Soma de Quadrados	Quadrados médios	F
Regressão	1	559,650	559,6499	18,52**	35,283	35,283	0,53 NS
Falta de Ajuste	3	532,05	177,35	5,87**	127,117	42,372	0,64 NS
Tratamento	4	1091,7	-		162,4	-	
Resíduo	20	604,1	30,205		1314,6	65,73	
Total	24	1695,800			1477,088		

** Significativo (p ≤ 0,01). NS Não significativo (p > 0,05).

APÊNDICE B – Resumo das análises de variâncias para viscosidade, pH, densidade e teor de sólidos dos adesivos utilizados na colagem da madeira.

Tabela B1- Resumo das análises de variâncias para viscosidade, pH, densidade e teor de sólidos dos adesivos utilizados na colagem da madeira.

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Quadrados Médios			
		Viscosidade	pH	Densidade	Teor de sólidos
Tratamentos	7	4230215	33,338	0,04058	606,6
Resíduos	32	8604	0,002	0,00002	0,2
Teste F		491,66**	15162,2**	2094**	2550,8**

** Significativo ($p \leq 0,01$).

APÊNDICE C - Resumo da análise de variância para teor de cinzas, extrativos, ligninas e holocelulose para resíduos de madeira de eucalipto em três classes de densidades.

Tabela C1 - Resumo da análise de variância para teor de extrativos totais, teor de ligninas, holocelulose e teor de cinzas para madeira de eucalipto em três classes de densidades.

Fonte de Variação	**Graus de Liberdade**	**Quadrados médios**			
		Extrativos totais	Ligninas	Holocelulose	Cinzas
Tratamentos	2	14,9142	21,11	24,60	5,47605
Resíduos	12	0,1465	0,18	0,31	0,09768
Teste F		101,773**	115,28**	78,9**	336,367**

** Significativo ($p \leq 0,01$).

APÊNDICE D – Resumo da análise de variância para o pH e capacidade tampão dos resíduos de madeira de eucalipto em três classes de densidade.

Tabela D1 - Resumo da análise de variância para o pH da madeira de eucalipto em três classes de densidade obtidos em água a temperatura ambiente e aquecida (100°C).

Fonte de Variação	**Graus de Liberdade**	**Quadrado médio/pH**	
		Ambiente	Aquecida
Tratamentos	2	0,2279	0,1516
Resíduos	12	0,0098	0,0101
Teste F		23,23**	15,04**

** Significativo ($p \leq 0,01$).

Tabela D2 - Resumo da análise de variância para a capacidade tampão da madeira de eucalipto em três classes de densidade obtidos em água a temperatura ambiente e aquecida (100°C).

Fonte de Variação	**Graus de Liberdade**	**Quadrado médio/ Capacidade tampão**	
		Ambiente	Aquecida
Tratamentos	2	0,005427	0,012885
Resíduos	12	0,001619	0,000046
Teste F		3,35 ^{NS}	282,581**

** Significativo ($p \leq 0,01$). ^{NS} Não significativo ($p > 0,05$).

APÊNDICE E- Resumo das análises de variâncias para resistência da colagem da madeira ao esforço de cisalhamento por tração da madeira de eucalipto

Tabela E1 - Análise da variância para resistência da colagem ao esforço de cisalhamento

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Fc	Pr>Fc
Adesivo (A)	2	8721,1	4360,6	151,608	0,0000**
Densidade (D)	5	33235,3	647,1	22,497	$2,12 \times 10^{-15}$**
A x D	10	63126,6	312,7	10,871	$1,34 \times 10^{-12}$**
Resíduo	108	33106,3	28,8		
Total	125	318189,3			

** Significativo ($p \leq 0,01$).

Tabela E2- Desdobramento do adesivo dentro de cada nível de densidade da madeira.

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Fc	Pr>Fc
Adesivo (A)	5	3235,2635	647,05270	22,4967	0,0000**
A: D_1	2	3122,5714	1561,28571	59,2827	0,0000**
A: D_2	2	4567,5238	2283,76190	79,4017	0,0000**
A: D_3	2	830,3239	415,16193	14,4343	0,0000**
A: D_4	2	658,6667	329,33333	11,4502	0,0000**
A: D_5	2	2400,0000	1200,00000	41,7216	0,0000**
A: D_6	2	268,6667	134,33333	4,6705	$0,0113^{NS}$
Resíduo	108	3106,3083	28,76211		
Total	125	18189,3242	145,51459		

** Significativo ($p \leq 0,01$). ^{NS} Não significativo ($p > 0,05$).

Tabela E3- Desdobramento da densidade da madeira dentro de cada nível do adesivo.

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Fc	Pr>Fc
Densidade (D)	2	8721,1163	4360,55815	151,6077	0,0000**
D: A_1	5	793,4068	158,68136	5,517	0,0001**
D: A_2	5	3234,0166	646,80333	22,488	0,0000**
D: A_3	5	2334,4762	466,89524	16,233	0,0000**
Resíduo	108	3106,3083	28,76211		
Total	125	18189,3242	145,51459		

** Significativo ($p \leq 0,01$).

APÊNDICE F - Análises de variâncias para a falha na madeira após esforço de cisalhamento da madeira de eucalipto

Tabela F1- Análise da variância com aplicação do teste F para falha na madeira.

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Fc	Pr>Fc
Adesivo (A)	2	56049	28024,7	31,995	0,00000000**
Densidade (D)	5	40289	8077,9	9,222	0.00000025**
A x D	10	29315	2931,5	3,347	0.00079448**
Resíduo	108	94599	875,9		
Total	125	220353			

** Significativo ($p \leq 0,01$).

Tabela F2- Desdobramento do adesivo dentro de cada nível de densidade da madeira.

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Fc	Pr>Fc
Adesivo (a)	5	40389.333	8077.8667	9.2222	0,0000**
A: D_1	2	11144.000	5572.0000	6.3613	0.0024**
A: D_2	2	1745.238	872.6191	0.9962	$0,3726^{NS}$
A: D_3	2	3063.714	1531.8571	1.7489	$0,1789^{NS}$
A: D_4	2	23620.095	11810.0476	13.4831	0,0000**
A: D_5	2	21941.238	10970.6190	12.5247	0,0000**
A: D_6	2	23850.381	11925.1905	13.6145	0,0000**
Resíduo	108	94598.857	875.9153		
Total	125	220352.857	1762.8229		

** Significativo ($p \leq 0,01$). ^{NS} Não significativo ($p > 0,05$).

Tabela F3- Desdobramento da densidade da madeira dentro de cada nível do adesivo.

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Fc	Pr>Fc
Densidade (D)	2	56049.33	28024.6667	31.9947	0,0000**
D: A_1	5	16273.90	3254.7809	3.7159	0,0038**
D: A_2	5	24197.43	4839.4857	5.5251	0,0001**
D: A_3	5	29233.33	5846.6667	6.6749	0,0000**
Resíduo	108	94598.86	875.9153		
Total	125	220352.86	1762.8229		

** Significativo ($p \leq 0,01$).