

HERNANDO LARA PALMA

TANINO-FORMALDEÍDO COMO ADESIVO NA MANUFATURA DE PAINÉIS  
COMPENSADOS DE *Pinus elliottii* Engelm.

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

CURITIBA

1986



P A R E C E R

Os membros da Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado apresentada pelo candidato HERNANDO ALFONSO LARA PALMA, sob o título "TANINO-FORMALDEÍDO COMO ADESIVO NA MANUFATURA DE PAINÉIS DE COMPENSADOS DE *Pinus elliottii* ENGELM" para obtenção do grau de Mestre em Ciências Florestais - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, área de concentração: TECNOLOGIA E UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS, após haver analisado o referido trabalho e arguido o candidato, são de parecer pela "APROVAÇÃO" da Dissertação, completando assim os requisitos necessários para receber o grau e o Diploma de Mestre em Ciências Florestais. Observação: O critério de avaliação da Dissertação é de fesa da mesma a partir de novembro de 1980 é apenas APROVADA ou NÃO APROVADA.

Curitiba, 03 de abril de 1986.

Professor José Gabriel de Lellis, M.Sc  
Primeiro Examinador

Professor Ivaldo Fontes Jankowsky, M.Sc  
Segundo Examinador



Professor Sidon Keinert Junior, DR.  
Presidente

Aos meus pais LUIS e CARMEN  
pelo seu estímulo e apoio generoso

e a meus irmãos

DEDICO

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Sidon Keinert Júnior, pela orientação e incentivo constante na realização deste trabalho.

Aos professores Dr. Ivan Tomaselli e Dr. Amauri Simioni, pela co-orientação.

À Eng. Florestal Gisele Trevisan, pelo valioso auxílio na conclusão do presente trabalho.

À Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal da Universidade Federal do Paraná.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo suporte financeiro para a realização do Curso.

Aos professores e funcionários do Curso de Engenharia Florestal da Universidade Federal do Paraná.

Aos demais colegas que emprestaram a sua amizade e apoio durante a realização deste curso.

## BIOGRAFIA

HERNANDO ALFONSO LARA PALMA, filho de Luis Lara Medina e Carmen Palma Ruiz, nasceu em Santiago de Chile, em 09 de março de 1953.

Realizou os estudos de primeiro grau, na Escola nº 30, em Santiago e cursou o segundo grau no Liceo de Hombres nº 8 "Arturo Alessandri Palma", em Santiago.

Iniciou os estudos de graduação no Curso de Engenharia de Execução em Madeiras da Universidade de Biobío, Concepción - Chile, em março de 1976, tendo recebido o grau de Engenheiro de Execução em Madeiras em dezembro de 1980.

Em março de 1983, ingressou no Curso de Pós-graduação em Engenharia Florestal, área concentração Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais, nível de mestrado, da Universidade Federal do Paraná, em Curitiba-PR.

## S U M Á R I O

	<u>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</u> .....	vii
	<u>LISTA DE TABELAS</u> .....	ix
	<u>RESUMO</u> .....	xi
1	<u>INTRODUÇÃO</u> .....	01
2	<u>REVISÃO DA LITERATURA</u> .....	04
2.1	OCORRÊNCIA DO TANINO .....	04
2.2	IDENTIFICAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO SEGUNDO A CONSTITUIÇÃO QUÍMICA DOS TANINOS .....	05
2.3	ESTRUTURAS QUÍMICAS PRINCIPAIS DOS GRUPOS DE TANINOS USADOS PARA ADESIVOS .....	08
2.4	REATIVIDADE DOS TANINOS CONDENSADOS .....	11
2.5	OUTROS CONSTITUINTES DOS TANINOS .....	12
2.6	ADESIVOS A BASE DE TANINOS .....	12
2.6.1	Reações químicas do tanino na formação de adesivos .....	12
2.6.2	Resinas como agentes de ligações cruzadas .....	15
2.7	QUALIDADE E PROPRIEDADES DOS ADESIVOS A BASE DE TANINO .....	16
2.7.1	Resistência coesiva do adesivo .....	16
2.7.2	Vida útil em panela e pré-cura .....	24
2.7.3	Viscosidade .....	29
2.7.4	Engrossamento após a aplicação .....	31

2.8	VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO NA UTILIZAÇÃO DE ADESIVOS A BASE DE TANINOS EM COMPENSADOS .....	33
2.8.1	Massa específica da madeira .....	33
2.8.2	Teor de umidade da lâmina .....	35
2.8.3	Tempo de montagem .....	37
2.8.4	Aplicação da cola .....	38
2.8.5	Temperatura, pressão e tempo de prensagem ....	39
3	<u>MATERIAL E MÉTODOS</u> .....	41
3.1	COMPONENTES DO ADESIVO .....	41
3.2	PREPARAÇÃO DO ADESIVO .....	42
3.3	LÂMINAS UTILIZADAS NA FABRICAÇÃO DOS COMPENSADOS	43
3.4	MODELO EXPERIMENTAL NA PRODUÇÃO DE COMPENSADOS..	43
3.5	MEDIDAÇÃO DA VISCOSIDADE DOS ADESIVOS .....	45
3.6	DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS CHAPAS' .....	45
3.6.1	Cizalhamento .....	48
3.6.2	Flexão estática .....	49
3.6.3	Absorção de água .....	49
3.6.4	Inchamento e recuperação em espessura .....	49
3.7	ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	49
4	<u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u> .....	51
4.1	COMPORTAMENTO DA COLA .....	51
4.2	PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS COMPENSADOS	53
4.2.1	Propriedades físicas .....	53
4.2.1.1	Massa específica aparente .....	53
4.2.1.2	Inchamento e recuperação em espessura .....	55
4.2.1.3	Absorção de água .....	59
4.2.1.4	Teor de umidade .....	59
4.2.2	Propriedades mecânicas .....	60

4.2.2.1	Resistência da linha de cola dos compensados	60
4.2.2.2	Flexão estática .....	64
4.3	ASPECTOS ECONÔMICOS .....	67
5	<u>CONCLUSÕES E SUGESTÕES</u> .....	69
	<u>SUMMARY</u> .....	73
	<u>APÊNDICE</u> .....	74
	<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u> .....	78

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

### FIGURA

1	ESTRUTURA BÁSICA DE UM FLAVONÓIDE E DE MONÔMEROS DO TANINO DE ACÁCIA .....	06
2	ESTRUTURA DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DO TANINO..	07
3	ESTRUTURA E NUMERAÇÃO DOS ÁTOMOS DE CARBONO DE UM FLAVONÓIDE .....	09
4	ESTRUTURA DOS PRINCIPAIS CONSTITUINTES POLIMÉRICOS DOS TANINOS CONDENSADOS .....	10
5	COMPONENTES DA ESTRUTURA QUÍMICA DO TANINO DE QUEBRACHO .....	10
6	ESQUEMA DO ACOPLAMENTO DAS PRINCIPAIS UNIDADES CONSTITUINTES DO TANINO DE ACÁCIA NEGRA .....	13
7	INFLUÊNCIA DE GLUCOSE SOBRE A QUALIDADE DA UNIÃO COLADA (1 N = 0,102 kgf) .....	17
8	INFLUÊNCIA DA GOMA ARÁBICA SOBRE A QUALIDADE DA UNIÃO COLADA (1 N = 0,102 kgf).....	18

FIGURA

9	REAÇÃO ENTRE O FENOL E O FORMALDEÍDO .....	21
10	REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO DO FENOL-FORMALDEÍDO .....	21
11	REAÇÃO DO FENOL-FORMALDEÍDO COM O TANINO .....	22
12	EFEITO DO pH SOBRE O TEMPO DE GELIFICAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE TANINO DE ACÁCIA A 25°C .....	24
13	INFLUÊNCIA DO METANOL SOBRE A VIDA DE PANELA DE UM ADESIVO DE TANINO-FORMALDEÍDO COM pH 6,7 (1 Pa.s = 1.000 cP) .....	26
14	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DO EXTRATO DE TANINO SOBRE A VISCOSIDADE (1 Pa.s=1.000 cP) ...	30
15	EFEITO DO pH SOBRE A VISCOSIDADE DAS SOLUÇÕES DE TANINO DE ACÁCIA E DE MANGROVE .....	31
16	INFLUÊNCIA DO TEOR DE UMIDADE DA LÂMINA SOBRE O TEOR DE UMIDADE DO ADESIVO DE FENOL E TANINO-FOR- MALDEÍDO DEPOIS DE ESPALHADO .....	36
17	RELAÇÃO ENTRE O TEOR DE UMIDADE E A RESISTÊNCIA DA LINHA DE COLA, EM COMPENSADOS DE DUAS LÂMINAS DE COACHWOOD (1 MPa. = 10,20 Kg/cm <sup>2</sup> ) .....	36
18	DIAGRAMA DE RETIRADA DE CORPOS DE PROVA .....	47
19	VISCOSIDADE EM cP. DAS COLAS F <sub>1</sub> , F <sub>2</sub> , F <sub>3</sub> e F <sub>4</sub> , A 20°C .....	52

## LISTA DE TABELAS

### TABELA

1	EFEITO DA FRAÇÃO NÃO TANINA NA RESISTÊNCIA (TENSÃO DE RUPTURA) DA LINHA DE COLA .....	19
2	ANÁLISE DO PÓ DE TANINO .....	41
3	FORMULAÇÕES DOS ADESIVOS .....	44
4	TRATAMENTOS REALIZADOS .....	46
5	PROPRIEDADES FÍSICAS DOS COMPENSADOS DE <i>Pinus elliottii</i> .....	54
6	VALORES DE MASSA ESPECÍFICA APARENTE A 12% DE UMIDADE E CONTRAÇÃO RADIAL DE MADEIRA DE <i>Pinus elliottii</i> , ENCONTRADOS POR DIFERENTES AUTORES .....	56
7	VALORES MÉDIOS DE PROPRIEDADES FÍSICAS EM DIFERENTES COMPENSADOS DE <i>Pinus elliottii</i> .....	57
8	RESISTÊNCIA DA LINHA DE COLA SECO E ÚMIDO N/mm <sup>2</sup> E PERCENTAGEM DE FALHA NA MADEIRA .....	61
9	VALORES MÉDIOS DE RESISTÊNCIA A FLEXÃO ESTÁTICA EM N/mm <sup>2</sup> .....	65

TABELA

10	FLEXÃO ESTÁTICA ( $N/mm^2$ ). VALORES DE COMPARAÇÃO ...	66
11	PREÇOS DE ADESIVOS E MATÉRIA-PRIMA BÁSICA SEGUNDO FORNECEDORES .....	68
12	TESTE ÚMIDO. RESISTÊNCIA DA LINHA DE COLA. ANÁLISE DE VARIÂNCIA .....	75
13	TESTE ÚMIDO. ANÁLISE ESTATÍSTICA DA INTERAÇÃO CD.	76
14	FLEXÃO ESTÁTICA SENTIDO PARALELO. MÓDULO DE RUPTURA $N/mm^2$ . ANÁLISE DE VARIÂNCIA .....	76
15	FLEXÃO ESTÁTICA SENTIDO PARALELO. MÓDULO DE ELASTICIDADE $N/mm^2$ . ANÁLISE DE VARIÂNCIA .....	77
16	FLEXÃO ESTÁTICA SENTIDO TRANSVERSAL. MÓDULO DE RUPTURA $N/mm^2$ . ANÁLISE DE VARIÂNCIA .....	77
17	FLEXÃO ESTÁTICA SENTIDO TRANSVERSAL. MÓDULO DE ELASTICIDADE $N/mm^2$ . ANÁLISE DE VARIÂNCIA .....	77

## RESUMO

Neste estudo foi pesquisado um adesivo a base de tanino-formaldeído na manufatura de compensados de *Pinus elliottii* Engelm. para uso externo. Os componentes do adesivo foram o tanino, extraído da casca de acácia negra (*Acacia mearnsii* De Wild), proveniente de plantações do sul do Brasil e o formaldeído (paraformaldeído), importado. No adesivo foram testados dois valores de pH (4,6 e 7,0) e duas concentrações de paraformaldeído (5% e 9%); no processamento foram testadas duas porcentagens de umidade de lâmina (5% e 10%) e dois valores de quantidade de adesivo ( $320 \text{ g/m}^2$  e  $400 \text{ g/m}^2$ , por linha dupla de colagem). Estas quatro variáveis foram avaliadas segundo seus efeitos na resistência do adesivo, utilizando 80 painéis de ensaio. Nos testes usaram-se os valores mínimos de resistência em cisalhamento, exigidos pela norma DIN e os valores mínimos de falha na madeira, exigidos pela norma PS 1-74, como únicos critérios para determinação da qualidade de resistência do adesivo. A análise estatística dos resultados revelou que o fator formaldeído, na concentração de 9%, apresentou influência altamente significativa na qualidade de resistência do adesivo. Os fatores pH, umidade de lâmina, quantidade de adesivo e o nível de 5% de formaldeído não tiveram significância. A caracterização do comportamento foi obtida pelos seguintes testes físico-mecânicos: flexão estática (Módulo de ruptura (MOR) e elasticidade (MOE), inchamento, recuperação em espessura, absorção de água, massa específica e teor de umidade. Os valores médios obtidos considerando todos os tratamentos, foram os seguintes: MOR=  $54,00 \text{ N/mm}^2$  no sentido paralelo e  $9,50 \text{ N/mm}^2$  no sentido transversal; MOE =  $6.340 \text{ N/mm}^2$  no sentido paralelo e  $774 \text{ N/mm}^2$  no sentido transversal; inchamento em espessura = 8,31%; recuperação= 2,38%; absorção de água = 63,5%; massa específica aparente =  $0,555 \text{ g/cm}^3$  e o teor de umidade de lâmina = 10,86%. Estes resultados são semelhantes aos valores encontrados por outros pesquisadores em compensados de *Pinus elliottii* de uso externo.

## 1 INTRODUÇÃO

A importância da colagem no caso da madeira e seus derivados é baseada, fundamentalmente, em razões econômicas e tecnológicas. O melhor aproveitamento da matéria-prima madeira, em produtos com propriedades até superiores ao material original foi possibilitado, em grande parte, devido ao desenvolvimento de adesivos especiais em conjunto com uma tecnologia específica de colagem.

Na fabricação de produtos, tais como, compensados, aglomerados, sarrafeados e vigas laminadas, a cola tem uma importância extraordinária, devido a seu elevado custo comparado com a madeira, pois, os adesivos hoje usados são, predominantemente, sintéticos que têm como elemento principal na sua formulação compostos derivados de petróleo e que por suas excelentes propriedades têm substituído, praticamente, as colas naturais.

Considerando o crescimento constante das necessidades de madeira de grandes dimensões e o elevado preço do petróleo, as resinas sintéticas passam a ser, atualmente, os componentes mais caros dos painéis de madeira, influenciando diretamente sobre a economia desta indústria.

Por tais considerações, vários países estão orientando suas pesquisas no sentido de substituir os petroquímicos nas

composições dos adesivos e ao mesmo tempo estudando a viabilidade de torná-los economicamente rentáveis.

Neste sentido, o tanino tem-se mostrado como a substância mais promissora de ser utilizada na escala industrial, principalmente, no setor de aglomerados e compensados.

Os extratos de casca de acácia negra contêm taninos condensados, de tipo polifenólicos, que são polímeros de constituintes aromáticos, que possuem pontos reativos que reagem com aldeídos, sendo o formaldeído o mais comum, e desta maneira, podem formar produtos insolúveis e termoestáveis de uma forma similar ao fenóis e resorcinois e que por suas propriedades de resistência, são apropriados para a colagem de madeira.

Os taninos são substitutos naturais dos compostos fenólicos, encontrando-se amplamente distribuído entre as plantas, alcançando em algumas espécies, concentrações até superiores a 40% na casca e em porcentagens um pouco menores em sementes, folhas e lenho.

No Brasil, as mais importantes fontes de taninos são as plantações de acácia negra (*Acacia mearnsii* De Wild) no Rio Grande do Sul e nos manguesais naturais (*Rhizophora mangle*) do litoral, considerada esta última, uma das maiores reservas de tanino do mundo.

Desta forma, cada vez é mais importante a pesquisa neste setor, devido ao fato, de que a indústria de produtos colados de madeira são vulneráveis aos aumentos de preços e dependentes das oscilações de ofertas de um derivado petroquímico no mercado mundial. As pesquisas com colas a base de tanino foram iniciadas na década de cinquenta em vários países, tais como, Austrália, Índia, Estados Unidos, Venezuela e já hoje se encontram em utilização

industrial de grande produção em países, tais como, Austrália, Finlândia e África do Sul, na qual 100% de todas as chapas de partículas, 60% dos compensados de uso externo, 10% das vigas laminadas e 100% das caixas de papelão resistentes a umidade são produzidos usando adesivos de tanino de acácia.

O objetivo genérico do presente estudo foi o de avaliar o comportamento da reação tanino com formaldeído (reação básica), como alternativa de introduzir uma outra fonte de matéria prima na indústria de produtos a base de madeiras, visando a substituição dos produtos petroquímicos atualmente utilizados na fabricação dos diferentes adesivos para madeira compensada. Alinham-se como objetivos específicos:

- . desenvolver um tipo de adesivo de tanino-formaldeído, visando a fabricação de compensados para uso exterior, utilizando tanino extraído da casca de acácia negra como componente do adesivo;
- . estudar o comportamento da cola (viscosidade, vida útil), em função do pH e quantidade de formaldeído;
- . estudar o comportamento da resistência da linha de cola através de testes de cisalhamento, em função de modificações das variáveis do adesivo (pH, quantidade de formaldeído) e das variáveis de processamento (umidade de lâminas, quantidade de cola), em compensados de *Pinus elliottii*;
- . caracterizar através de diferentes testes físico-mecânicos, o comportamento dos compensados de *Pinus elliottii*, fabricados no laboratório.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Os taninos encontram-se com freqüência localizados nos sucos vacuolares das células vegetais: cascas, madeiras, raízes, folhas e frutos, mas são extraídos principalmente da casca ou da madeira de cerne de árvores. As propriedades variam bastante segundo a matéria-prima utilizada na extração.

### 2.1 OCORRÊNCIA DO TANINO

Entre as fontes de tanino, pode-se citar:

<i>Acacia</i> spp	casca, fruto	30 - 40%
<i>Schinopsis</i> spp	madeira	25 - 40%
<i>Rizophora</i> spp	casca	20 - 30%
<i>Eucalyptus</i> spp	casca e madeira	12 - 15%
<i>Quercus</i> spp	casca e madeira	8 - 16%
<i>Castanea</i> spp	casca e madeira	8 - 16%
<i>Pinus</i> spp	casca	7 - 10%
<i>Tsuga</i> spp	casca	7 - 10%
<i>Mimosa</i> spp	casca	5 - 7%

As principais fontes comerciais de tanino condensados são de quebracho (*Schinopsis balansae*, *Schinopsis quebracho colorado*), que encontra-se na região chaquenha da Argentina, Paraguai e Mato Grosso do Sul no Brasil; de acácia negra (*Acacia mearnsii* De Wild) em plantios na África do Sul e sul do Brasil e os mangesais

naturais (*Rizophora mangle*) do litoral do país (KEINERT Jr. & WOLF<sup>10</sup>; RIZZINI & MOORS<sup>26</sup>).

## 2.2 IDENTIFICAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO SEGUNDO A CONSTITUIÇÃO QUÍMICA DOS TANINOS

A investigação da constituição química dos taninos tem sido tema de constantes controvérsias e investigações científicas.

As fórmulas propostas são muito diversas segundo os investigadores que basearam as suas hipóteses sobre as reações e compostos obtidos, pondo os taninos em presença de agentes hidrolizantes, redutores e oxidantes.

Pode-se afirmar entretanto, que existem diversos taninos com pesos moleculares diferentes, conforme à matéria-prima onde foram extraídos.

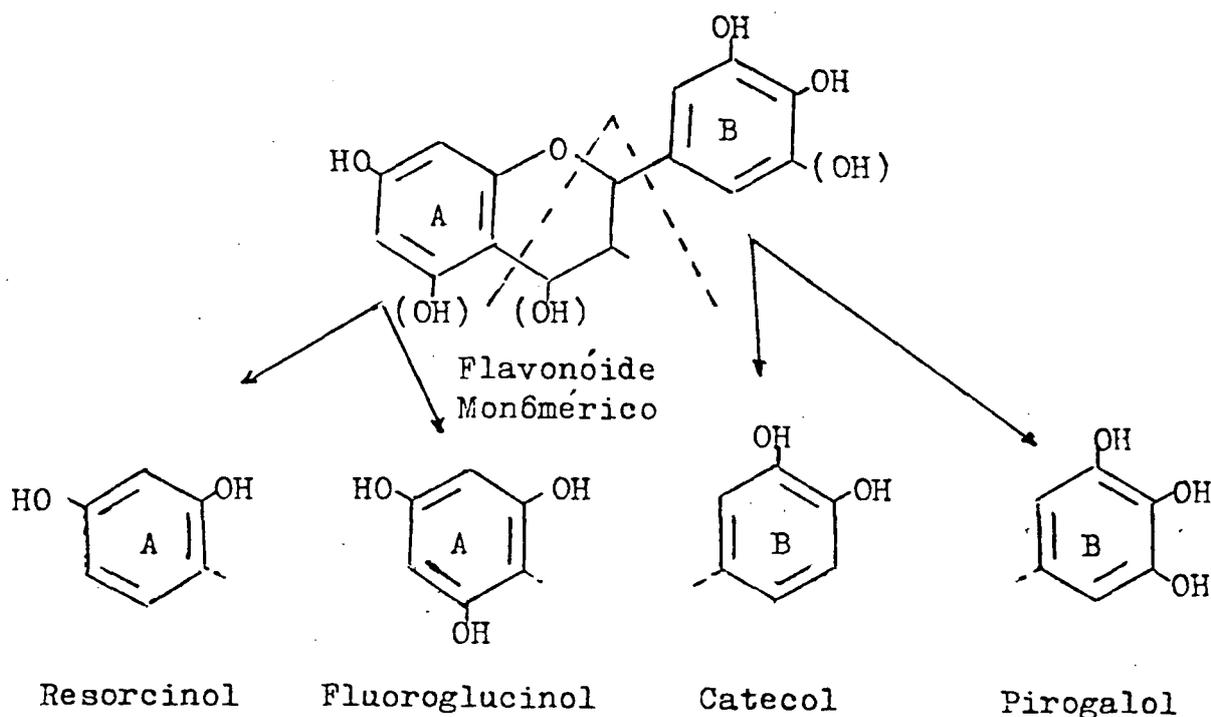
Todos os taninos apresentam na sua molécula um certo número de função fenol de natureza variável segundo o tanino analisado.

Os fenóis obtidos podem ser assim:

- a) difenóis, tais como pirocatecol, resorcinol, hidroquinol ou um ácido fenólico correspondente ao pirocatecol, o ácido protocatêquico;
- b) trifenóis, tais como pirogalol e fluoroglucinol ou um ácido fenol correspondente ao pirogalol, o ácido gálico (UTL<sup>40</sup>).

Na Figura 1, observa-se a estrutura básica de um flavonóide encontrada em tanino de acácia e seus respectivos monômeros flavonóides, reportada por SAAYMAN & BROWN<sup>28</sup>.

FIGURA 1. ESTRUTURA BÁSICA DE UM FLAVONÓIDE E DE MONÔMEROS DO TANINO DE ACÁCIA

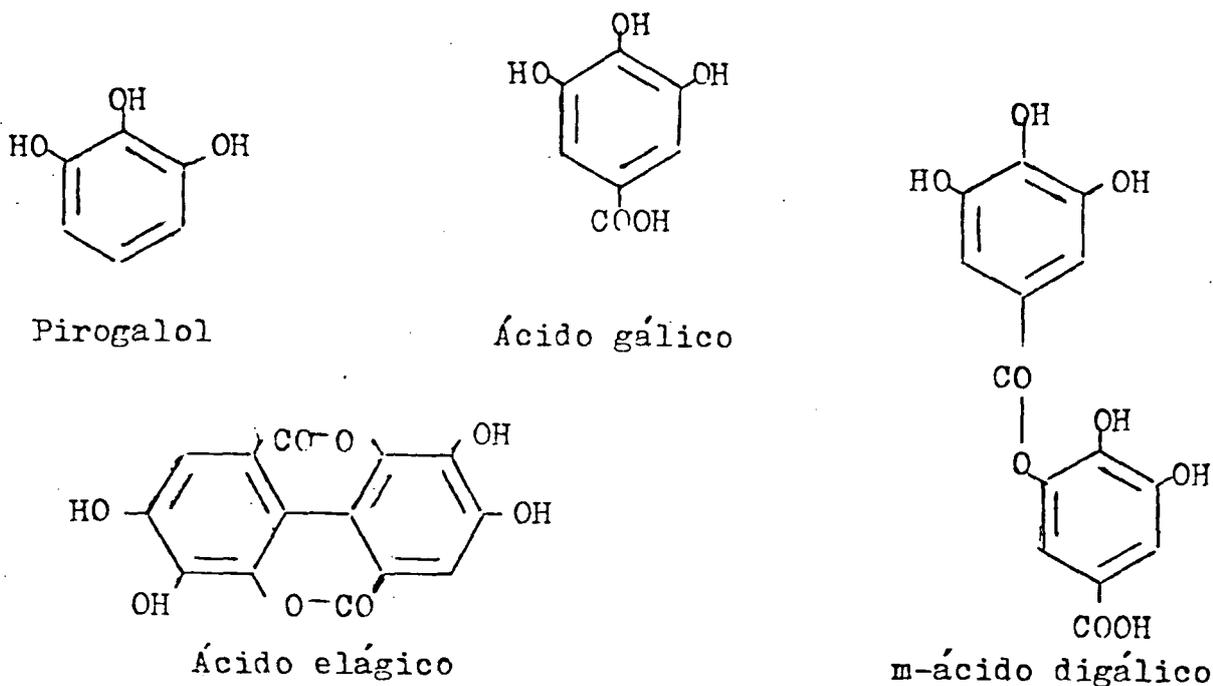


Raramente, um tanino contém um só destes fenóis, eles são um grupo heterogêneo de compostos polihidroxifenólicos, cujos pesos moleculares oscilam entre 600 e 2000 (DAVIES *et alii*<sup>5</sup>).

Segundo PIZZI<sup>18</sup> e PIZZI & SCHARFETTER<sup>20</sup>, os taninos são misturas de fenóis simples, tais como, ácido pirogálico, ácido gálico mais ácido elágico e de ésteres de um açúcar, principalmente, glucose com ácidos gálicos e digálico, mostrado na Figura 2.

Segundo PIZZI<sup>18</sup>, os pesos moleculares destes compostos são em média: 1.250 para tanino de acácia, 1.784 para quebracho e 4.300 no caso de *Pinus*.

FIGURA 2. ESTRUTURA DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DO TANINO



Do ponto de vista da sua constituição química, se distinguem dois grupos principais:

a) os taninos hidrolizáveis, que por hidrólises dão carboidratos, geralmente, glucose e ácidos fenólicos

(por exemplo, ácido gálico). Podem subdividir-se em:

1) Galotaninos, no qual o ácido gálico é o principal composto fenólico produzido por hidrólises;

2) Elagitaninos, que produzem por hidrólises ácido elágico e também ácido gálico;

b) os taninos não hidrolizáveis ou condensados são polímeros de leucoantocianinas, de catequinas ou de polímeros de flavonóides misturados. Contêm poucos carboidratos e por oxidação dão origem a compostos insolúveis, fortemente corados de vermelho, chamados flobafenos (ZOOLOGUD *et alii*<sup>45</sup>).

A diferença entre estas duas classes, apoia-se sobre o fato que as moléculas de taninos condensadas não se separam facilmente em substâncias simples reconhecíveis, quando tratadas com ácidos e álcalis. Taninos hidrolizáveis, por outro lado, têm uma estrutura poliéster e separam-se facilmente para dar açúcares e polímeros relacionados e ácidos carboxílicos fenólicos relativamente simples (ZOOLOGUD *et alii*<sup>45</sup>).

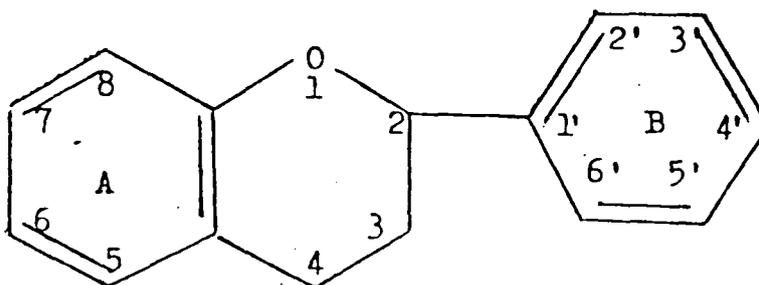
### 2.3 ESTRUTURAS QUÍMICAS PRINCIPAIS DOS GRUPOS DE TANINOS USADOS PARA ADESIVOS

Os taninos condensados constituem quase 90% da produção mundial de taninos comerciais a qual varia entre 250.000 e 350.000 toneladas ano, sendo quimicamente e economicamente mais interessantes para a preparação de adesivos e resinas (PIZZI *et alii*<sup>20</sup>).

Os taninos condensados e seus flavonóides precursores são conhecidos por sua ampla distribuição na natureza, sendo que o extrato comercial principal é da árvore de acácia negra e de quebracho. Os taninos condensados consistem de unidades flavonóides que sofreram variados graus de condensação, são invariavelmente associados com seus precursores imediatos (flavon-3-ols, flavon-3,4-diols), outros flavonóides análogos, carboidratos e traços de amino e imino ácidos (PIZZI<sup>18</sup>).

Os flavonóides correspondem ao grupo dos fenóis com dois anéis aromáticos que contêm uma unidade de diarilpropano ( $C_6-C_3-C_6$ ) e classificam-se segundo a estrutura do composto unido à molécula em  $C_3$ . Os anéis de benzeno denominam-se A e B, como mostrado na Figura 3, reportado por DAVIES *et alii*<sup>5</sup>.

FIGURA 3. ESTRUTURA E NUMERAÇÃO DOS ÁTOMOS DE CARBONO DE UM FLAVONÓIDE



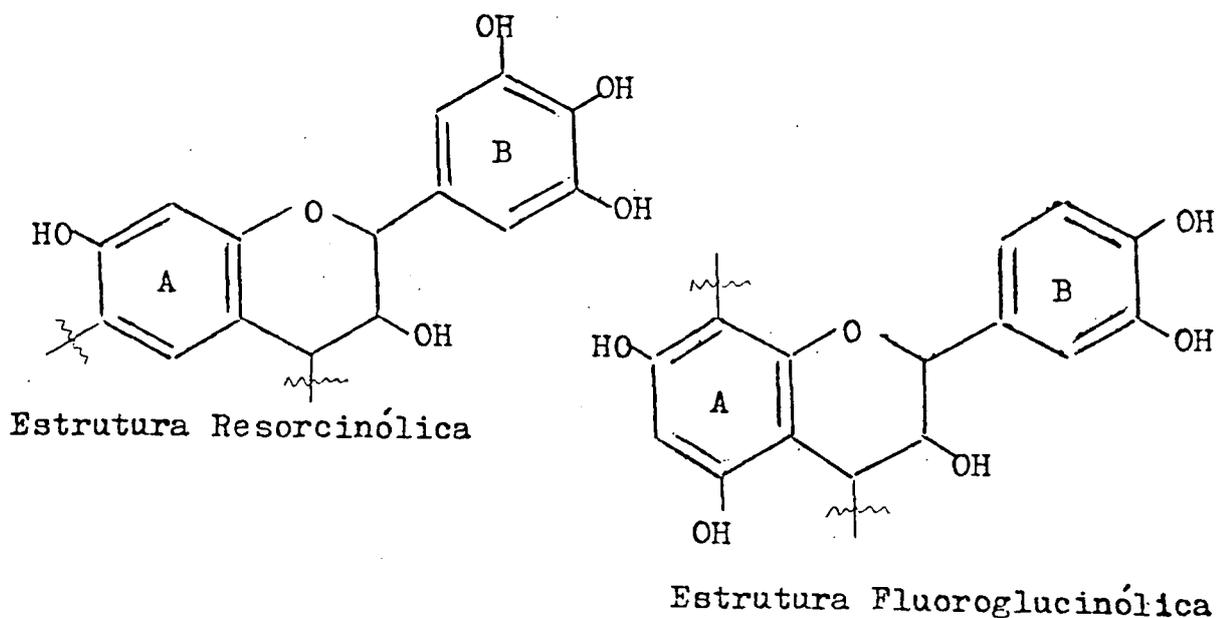
Os taninos condensados podem subdividir-se em taninos do tipo resorcinólico e do tipo fluoroglucinólico, de acordo com a configuração química da alta reatividade do anel A.

Taninos da casca de acácia negra como outras espécies de acácia, taninos da madeira de quebracho pertencem ao tipo resorcinólico. Taninos da casca de alguns espécies de *Pinus* (*P. radiata*, *P. patula*, *P. elliotii*, *P. taeda*, *P. pinaster*, *P. halepensis*, etc.) pertencem ao tipo fluoroglucinólico com poucas exceções (PIZZI *et alii*<sup>20</sup>).

A estrutura dos principais constituintes poliméricos dos taninos condensados, dos tipos resorcinólicos e fluoroglucinólicos, pode ser representada como indicado na Figura 4, reportada por SCHARFETTER *et alii*<sup>33</sup>, PIZZI<sup>17</sup>, KEINERT Jr. & WOLF<sup>10</sup>, PIZZI *et alii*<sup>20</sup>, SAAYMAN & BROWN<sup>28</sup>).

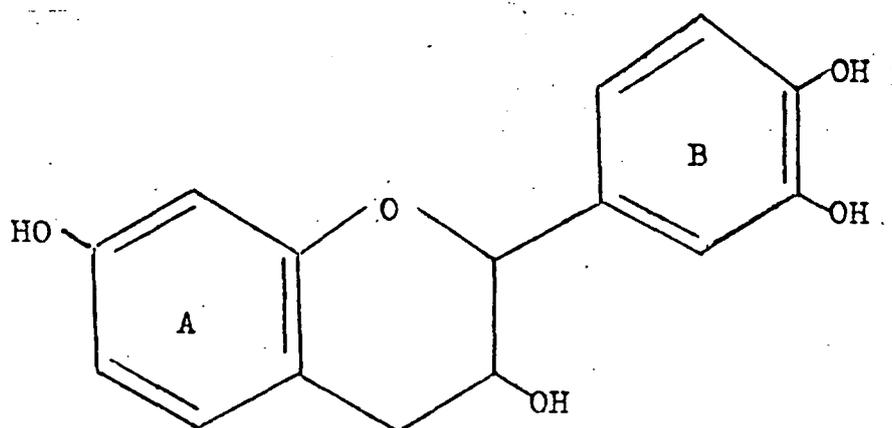
Para SCHARFETTER *et alii*<sup>33</sup> e PIZZI<sup>17</sup>, os taninos de acácia consistem de 2 a 11 unidades flavonóides, em média 4 a 5, enquanto taninos de *Pinus* são mais condensados e contêm 10 ou mais unidades flavonóides.

FIGURA 4. ESTRUTURA DOS PRINCIPAIS CONSTITUENTES POLIMÉRICOS DOS TANINOS CONDENSADOS



SCHARENBERG<sup>35</sup> e KULVIK<sup>13</sup>, reportaram que a molécula do tanino de quebracho é formada basicamente por um núcleo de resorcinol A e um núcleo de catecol B, unidos por uma estrutura heterocíclica pirânica, representada na Figura 5. No caso da molécula do extrato de acácia o anel de catecol é substituído por um núcleo pirogálico.

FIGURA 5. COMPONENTES DA ESTRUTURA QUÍMICA DO TANINO DE QUEBRACHO



Segundo PIZZI<sup>18</sup>, a principal estrutura polifenólica dos taninos de acácia é representada por flavonóides baseados em resorcinol do anel A e pirogalol no anel B. Esta constitui cerca de 70% do extrato tanínico. A segunda estrutura encontrada e que representa cerca de 25% do extrato é baseada em resorcinol no anel A e catecol no anel B. Outras estruturas menores que aparecem são baseadas em fluoroglucinol - pirogalol e fluoroglucinol - catecol. Estas quatro estruturas constituem 65 a 80% do extrato da casca de acácia.

Por outro lado, os taninos de *Pinus* apresentam duas estruturas principais constituintes do extrato: fluoroglucinol no anel A e catecol no anel B, que representam o maior componente e, em uma menor proporção, encontra-se fluoroglucinol no anel A e fenol no anel B. O resorcinol no anel A e o pirogalol no anel B completamente ausente.

#### 2.4 REATIVIDADE DOS TANINOS CONDENSADOS

Os taninos contêm pontos reativos que podem reagir com aldeídos, principalmente, com o formaldeído, para formar produtos insolúveis e termoestáveis (semelhantes ao fenol e ao resorcinol) e que, devido suas propriedades de resistência à tensão, são apropriadas para colagem de madeiras (SCHARENBERG<sup>35</sup>).

Na estrutura descrita nas Figuras 4 e 5, as posições 6 e 8 são muito reativas e possivelmente também a posição do anel pirânico. Quimicamente de menor importância é a reatividade da posição 2 e 6 do núcleo pirogálico e catequínico.

SCHARFETTER *et alii*, PIZZI & SHARFETTER<sup>19</sup>, SAAYMAN & OATLAY<sup>29</sup>, reportaram que os taninos são polímeros constituídos de flavonóides hidroxilados. Os grupos fenólicos hidroxilados

são altamente reativos e induzem os centros reativos na posição orto e para dos núcleos benzenóides, onde as posições 6 e 8 do anel A são altamente reativos e as posições 2 e 6 do anel B representam os centros menos reativos. Assumindo a reatividade do fenol como 1 e do resorcinol como 10, os anéis A têm uma reatividade entre 8 e 9.

A Figura 6 indica o acoplamento das principais unidades constituintes no tanino de acácia negra (*Acacia mearnsii* Wild). Estas unidades flavonóides repetidas de 2 a 11 vezes são ligadas pelas posições mais reativas (PIZZI & SHARFETTER<sup>19</sup>).

## 2.5 OUTROS CONSTITUINTES DOS TANINOS

Extratos de taninos contêm além de ingredientes fenólicos ativos outras substâncias. Normalmente, o extrato de casca de acácia contém de 70 a 80% de ingredientes fenólicos ativos, enquanto a casca de *Pinus* 50 a 60%. A fração não tanina é composta, principalmente, de açúcares e gomas de alto peso molecular que não podem participar na formação de resinas com outros polímeros como o formaldeído (SCHARFETTER *et alii*<sup>33</sup> e KEINERT Jr. & WOLF<sup>10</sup>).

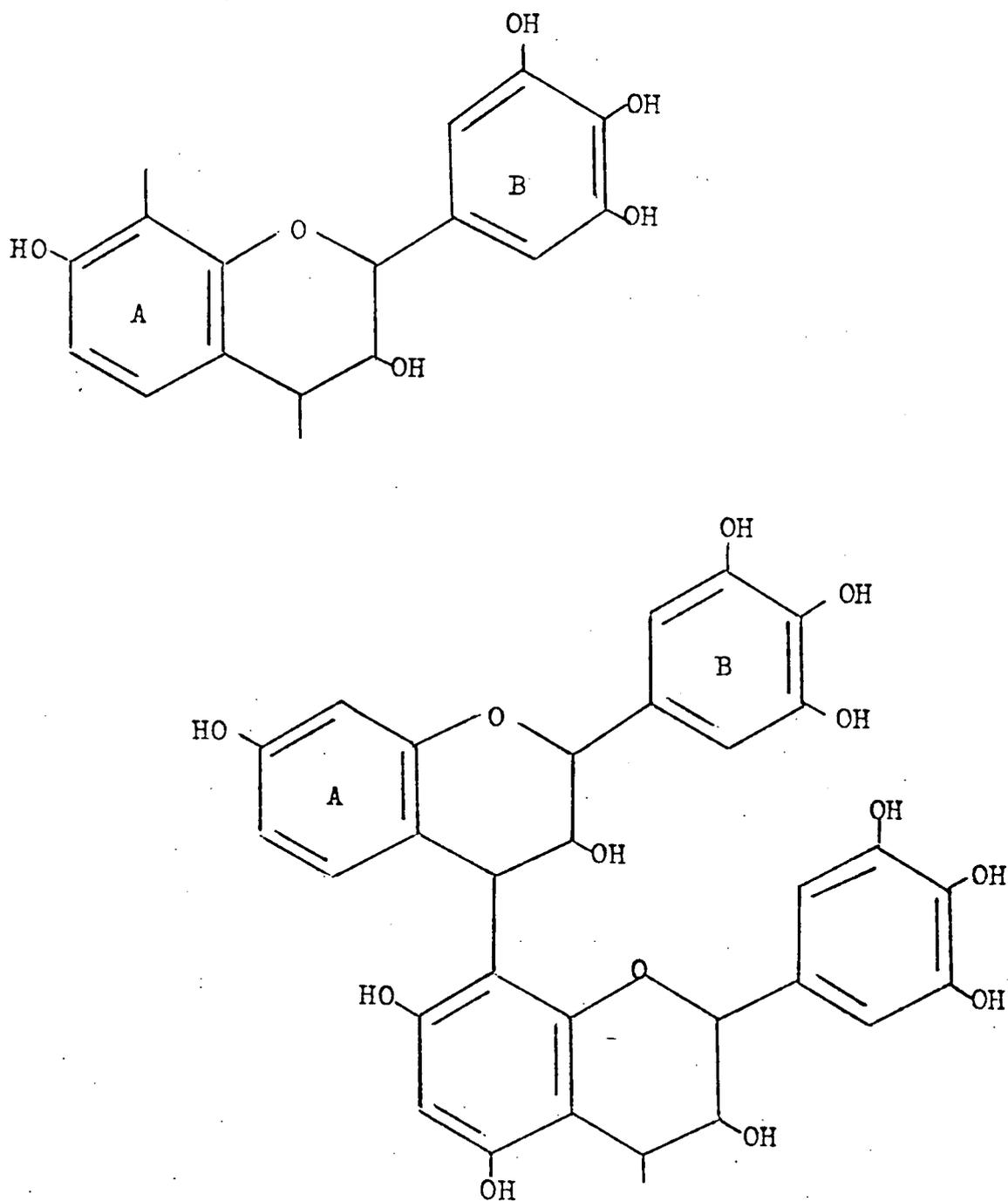
O tanino obtido da casca de acácia negra é composto de polifenóis, gomas e açúcares nas proporções aproximadas de 75% 20% e 5%, respectivamente (SANTANA & PASTORE<sup>30</sup>).

## 2.6 ADESIVOS A BASE DE TANINOS

### 2.6.1 Reações químicas do tanino na formação de adesivos

A formulação dos adesivos baseia-se na reação dos componentes fenólicos presentes no extrato da casca com um aldeído,

FIGURA 6. ESQUEMA DO ACOPLAMENTO DAS PRINCIPAIS UNIDADES CONSTITUINTES DO TANINO DE ACÁCIA NEGRA



geralmente formaldeído, formando um polímero similar a resina tipo novolak. A resina é formada "in situ" durante o ciclo de prensagem a quente, seja no interior da chapa, no caso de aglomerados ou na linha de cola nos compensados.

Devido à natureza fenólica, somente os taninos naturais são adequados para a fabricação de resinas adesivas, já que alguns dos núcleos da estrutura molecular tem a propriedade de formar ligações cruzadas com aldeídos.

O formaldeído reage com taninos da mesma maneira que a resina fenólica, sendo a policondensação feita por pontes de metileno.

Segundo SCHARFETTER *et alii*<sup>33</sup>, a posição 6 no anel A da unidade flavonóide tende a ser mais reativa perto do formaldeído que aqueles encontrados no anel B. Isto é devido aos substituintes hidroxilados vicinais que causam ativação geral no anel B sem efeitos localizados, como aqueles encontrados no anel A. A reatividade da posição no flavonóide fluoroglucinólico no caso do tanino de *Pinus* é maior que no resorcinólico. A natureza polimérica de alto peso molecular dos taninos implica que somente uma pequena proporção de aldeídos é exigida para ligações cruzadas nas moléculas. O aldeído pode ser considerado como endurecedor.

PIZZI & SCHARFETTER<sup>19</sup>, reportaram que formaldeídos reagem com taninos para produzir polimerização através de acoplamentos por pontes de metileno CH<sub>2</sub> nas posições reativas das moléculas flavonóides, principalmente, no anel A. O anel A mostra reatividade iminente com formaldeído, comparável com aquele do resorcinol (ROUX\*, citado por PIZZI & SCHARFETTER<sup>19</sup>).

\* ROUX, D.G. 1976. Private communication.

SCHARFETTER *et alii*<sup>33</sup>, reportam que devido ao tamanho e forma é provável que as moléculas de tanino se tornem imóveis, com um baixo nível de condensação com o formaldeído, pois as posições ou pontos reativos disponíveis estão muito distantes para formações posteriores de pontes de metileno. O resultado poderia ser ligações cruzadas incompletas e como consequência, fraqueza do adesivo.

O problema torna-se mais agudo com o aumento do tamanho molecular dos taninos e é, portanto, mais sério com *Pinus* que para acácia.

#### 2.6.2 Resinas como agentes de ligações cruzadas

Segundo SCHARFETTER *et alii*<sup>33</sup> e PIZZI & SCHARFETTER<sup>19</sup>, a forma conveniente de obtenção de agentes de ligações cruzadas é usar resinas fenólicas ou aminoplásticas, tais como, fenol-formaldeído, uréia-formaldeído e o resóido tipo novolak resorcinol-fenol-formaldeído.

As resinas de fenol-formaldeído e uréia-formaldeído com alto conteúdo do grupo metilol  $\text{CH}_2$ , realizam a função de endurecedor e fortificante, método conveniente, tanto para taninos de caráter resorcinólico como fluoroglucinólico. Estes podem copolimerizar com os taninos durante a formação da resina ou durante o uso.

As resinas do tipo novolak não contêm grupos metilol. Estas copolimerizam com tanino durante o uso, depois da adição de mais formaldeído. Eles são apropriados como fortificadores e não como endurecedores, para os taninos condensados do tipo resorcinólico.

## 2.7 QUALIDADE E PROPRIEDADES DOS ADESIVOS A BASE DE TANINO

Os trabalhos com adesivos a base de taninos mostraram inicialmente uma série de problemas e desvantagens, como as citadas por KUNISUKE *et alii*<sup>14</sup>, SCHARFETTER *et alii*<sup>33</sup> e PIZZI & SCHARFETTER<sup>19</sup>:

- resistência coesiva insuficiente, resultando uma baixa resistência da linha de cola;
- vida útil em panela muito curta e pré-cura acelerada;
- alta viscosidade;
- engrossamento após a aplicação.

Contínuas pesquisas feitas visando melhorar a qualidade e as propriedades destes adesivos têm resolvido estes problemas em grande parte e, há alguns anos, os adesivos a base de taninos são usados em escala crescente em diversos países.

### 2.7.1 Resistência coesiva do adesivo

Os compostos polifenólicos de tanino sofrem as reações de polimerização com o formaldeído que tornam a resina insolúvel em água e são fundamentais no processo de colagem.

Pesquisas feitas por SCHARFETTER *et alii*<sup>23</sup> e PLOMLEY<sup>21</sup>, mostraram que a presença da fração não tanina, componente da estrutura química (açúcares e gomas), não participam na formação de resina com formaldeído, influenciando diretamente sobre a resistência da linha de cola, a qual diminui na mesma proporção da quantidade de açúcares e gomas presentes. Os açúcares e gomas têm o maior efeito, na redução das forças de resistência à água. Para demonstrar este efeito as Figuras 7 e 8, mostram o efeito sobre a resistência, falha na madeira e resistência à água em uniões coladas em compensados com adesivos

FIGURA 7. INFLUÊNCIA DE GLUCOSE SOBRE A QUALIDADE DA  
UNIÃO COLADA (1 N = 0,102 kgf)  
FONTE: SCHARFETTER *et alii*<sup>33</sup>

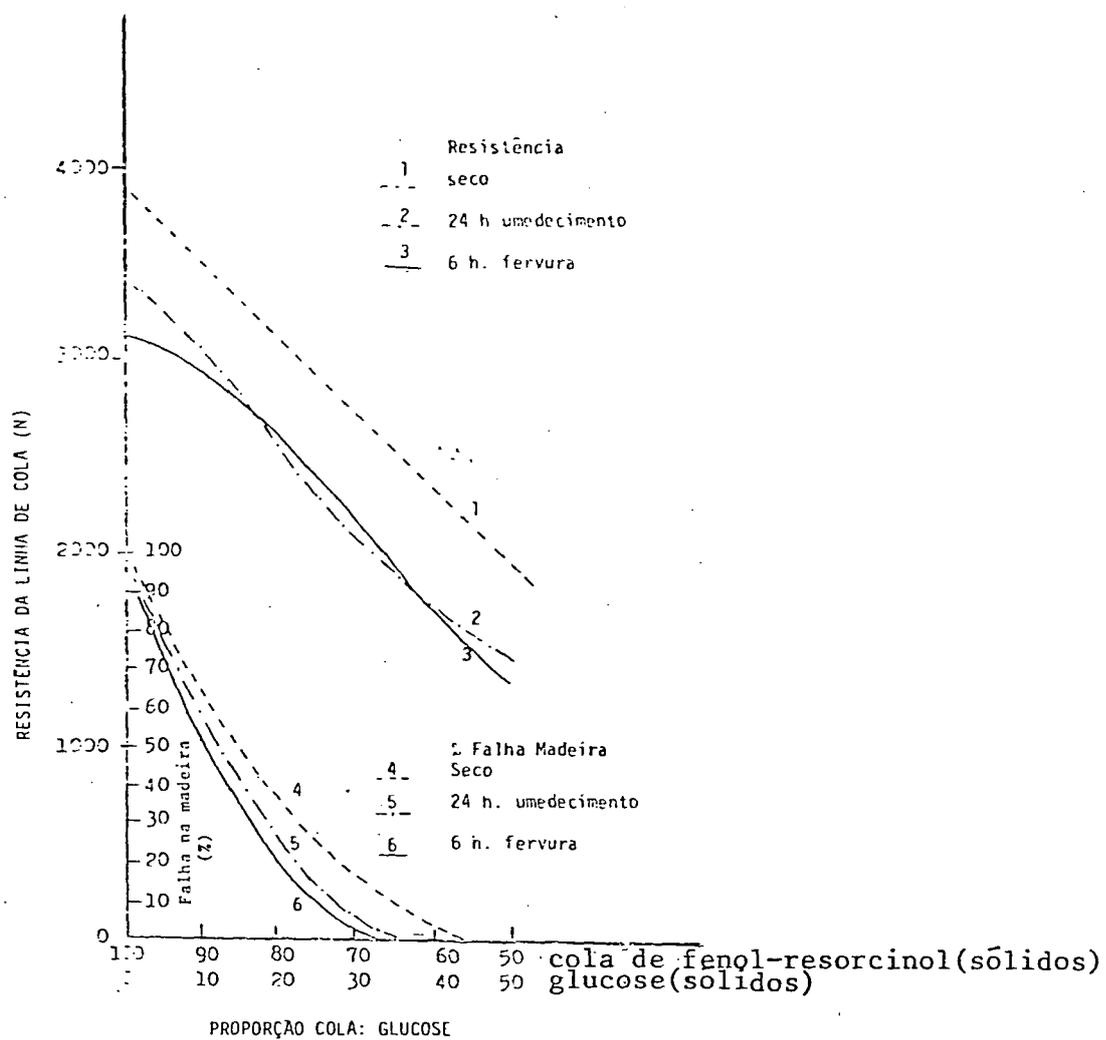
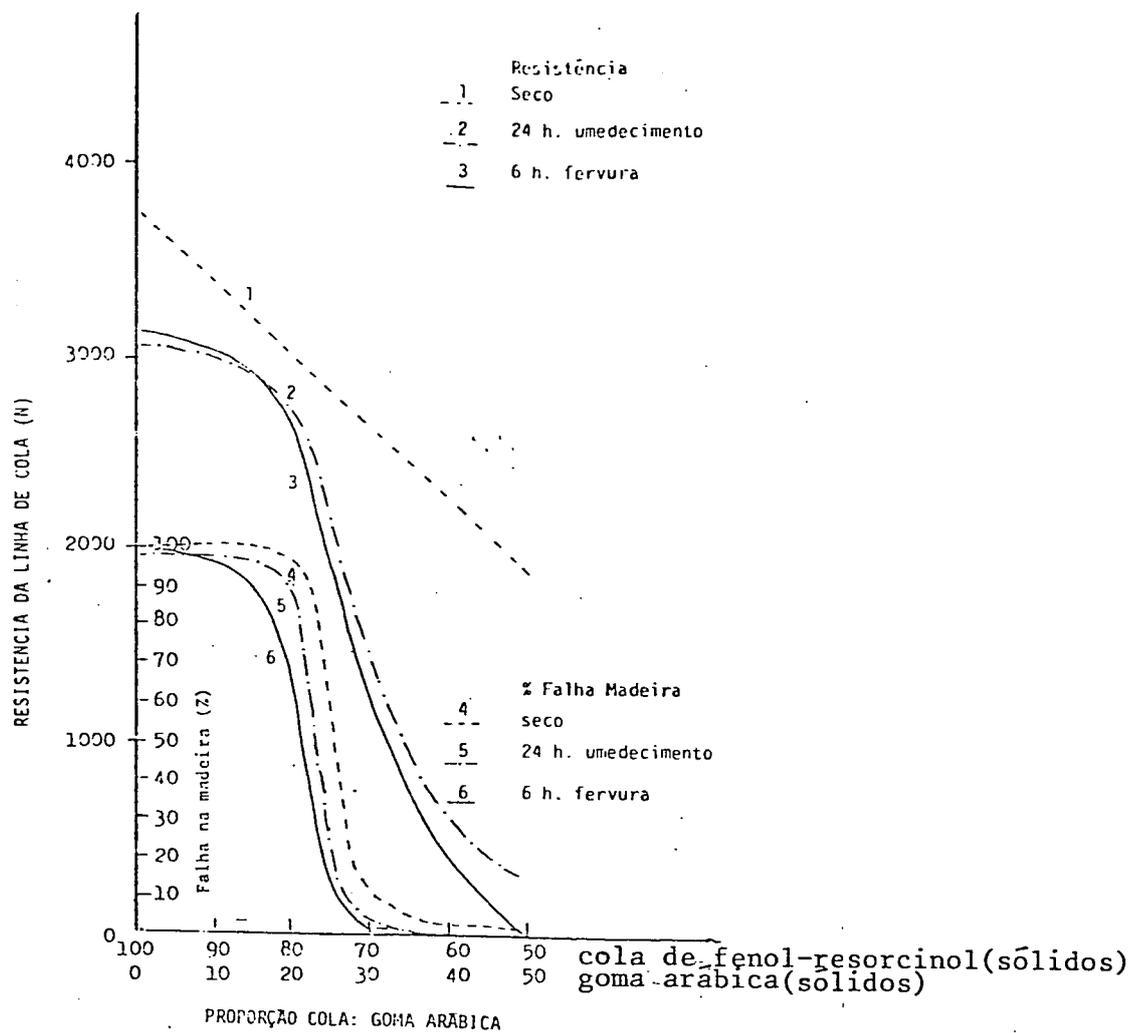


FIGURA 8. INFLUÊNCIA DA GOMA ARÁBICA SOBRE A QUALIDADE DA UNIÃO COLADA (1 N = 0,102 kgf)  
 FONTE: SCHARFETTER *et alii*<sup>33</sup>



fenólicos adulterados com diferentes quantidades de glucose e goma arábica.

Em conseqüência, no caso do adesivo de acácia não fortificado, cerca de 70% da eficiência é alcançada em relação àquela mostrada pelos adesivos sintéticos. No caso de adesivos de *Pinus*, a eficiência cai para 50%, conforme observado na Figura 8 e resumido na Tabela 1. Isto porque a presença de gomas, que constituem a maior fração não tanina, são responsáveis em grande parte pela baixa resistência coesiva do adesivo (SCHARFETTER *et alii*<sup>33</sup>).

TABELA 1. EFEITO DA FRAÇÃO NÃO TANINA NA RESISTÊNCIA (TENSÃO DE RUPTURA) DA LINHA DE COLA

Tipo de cola	% Pureza (fenóis ativos)	B.S. 1204 Resistência seco (N) (da Figura 8)
Fenol-resorcinol	100	3.800
Acácia	75	2.800
<i>Pinus</i>	55	2.000

SAAYMAN & OATLEY<sup>29</sup> e SANTANA & PASTORE<sup>30</sup>, relatam que técnicas que permitem a redução do tamanho das moléculas tanínicas, por exemplo, pré-tratamento via refluxo alcalino, podem minimizar os efeitos negativos das gomas.

Os trabalhos para se obter extratos refinados não foram frutíferos, pois a associação íntima entre os diversos constituintes faz a fragmentação industrial extremamente difícil.

SAAYMAN & OATLEY<sup>29</sup>, PIZZI & SCHARFETTER<sup>19</sup> e SCHARFETTER *et alii*<sup>33</sup>, reportaram que para reduzir os efeitos das impurezas, a fortificação com resinas sintéticas têm sido efetivas quando adicionadas em quantidades suficientes, para reduzir a fração não tanina abaixo de 20%.

KEINERT Jr. & WOLF<sup>10</sup>, com respeito à reações químicas tendo lugar na formação do adesivo, condições que também devem ser satisfeitas, reportaram que na violenta reação entre o tanino e formaldeído, as moléculas tanínicas relativamente grandes (compare com Figura 4), são ligadas por pontes de metileno. Isto causa poucas ligações que ocasionam uma imobilidade das moléculas de tanino, devido às primeiras pontes de metileno formadas na reação, de maneira que, as longas distâncias entre as pontes reativas impedem qualquer ligação cruzada posterior, aumentando a viscosidade e originando-se uma cura rápida, embora, muitas moléculas ainda não tenham reagido. Este fenômeno é responsável por uma linha de cola fraca e quebradiça. As pontes de metileno são consideradas demasiadamente curtas para fazer ligações efetivas com todas as moléculas tanínicas envolvidas.

Segundo SCHARFETTER *et alii*<sup>33</sup> e KEINERT Jr. & WOLF<sup>10</sup>, para melhor ramificação na reação química de formação do adesivo é importante a introdução de substâncias ligantes, as quais podem ser precursoras das resinas sintéticas (por exemplo: metilol-fenol), resinas sintéticas modificadas ou as não modificadas.

As Figuras 9, 10 e 11, indicam uma seqüência das reações do fenol-formaldeído, como agente de ligações cruzadas (resóis com um alto conteúdo do grupo metilol). Este, realiza

FIGURA 9. REAÇÃO ENTRE O FENOL E O FORMALDEÍDO

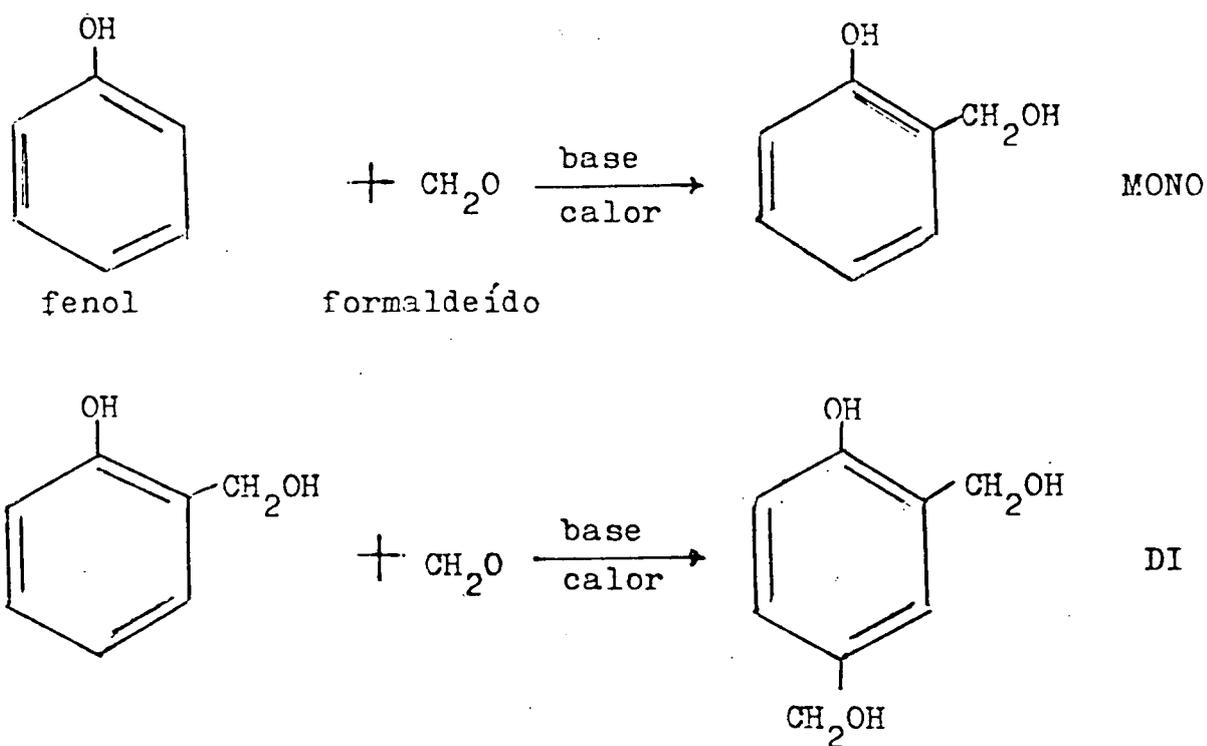
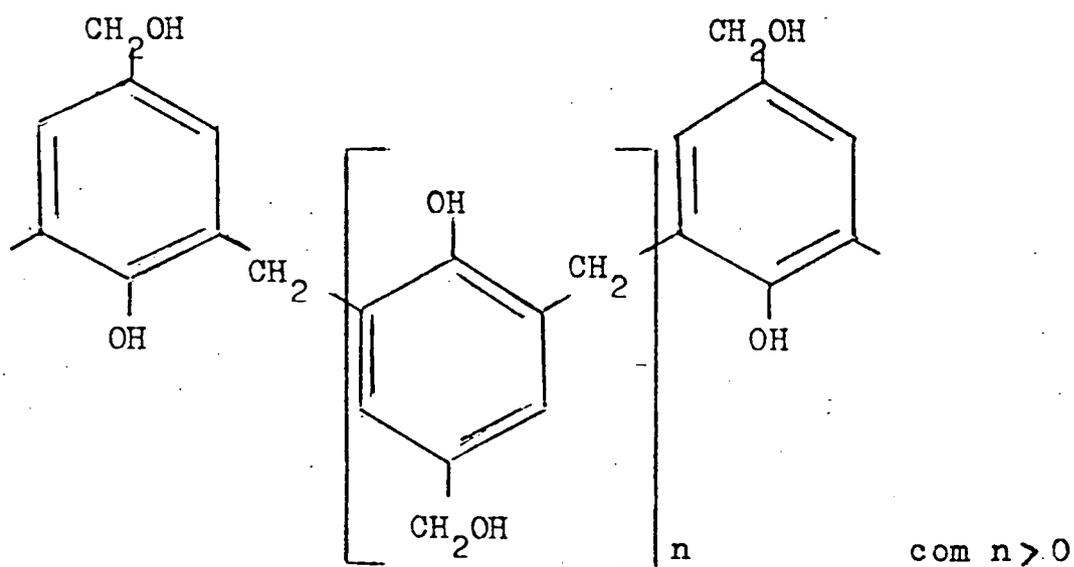


FIGURA 10. REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO DO FENOL-FORMALDEÍDO



I



NOCK & RICHTER<sup>16</sup>, reportam que a quantidade de formaldeído no adesivo influi diretamente na resistência mecânica e à água. Segundo eles, a proporção mínima de formaldeído (em relação a sólidos secos), necessário para garantir boa resistência mecânica e máxima fervura, é de 4%.

Segundo estes autores, o inchamento das chapas coladas com tanino-formaldeído diminui com o aumento de formaldeído, mostrando uma desintegração parcial de chapas de 2% de formaldeído e um inchamento (espessura) de 30%, a partir de 8% de formaldeído.

SCHARENBERG<sup>35</sup> reporta que na reação direta de condensação de tanino com formaldeído, este pode ser adicionado diretamente como solução alcalina (formalina) ou como solução em pó (paraformaldeído), que pode ser dissolvido direto na resina.

O paraformaldeído aplicado na mistura é do tipo de lenta liberação, assim que a reação não é muito rápida no momento da adição.

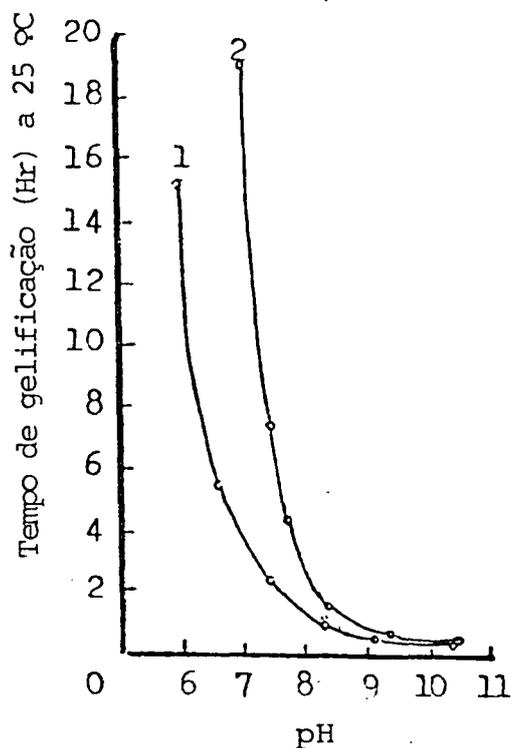
A proporção de paraformaldeído recomendada em seus trabalhos é de 5 e 9 partes, em relação a sólidos secos de tanino na mistura.

SCHARFETTER & PIZZI<sup>34</sup>, reportam que o uso de paraformaldeído como endurecedor tem a vantagem de produzir uma menor quantidade de vapor de formaldeído na linha de produção de compensados.

Segundo PLOMLEY<sup>24</sup>, o paraformaldeído e o formaldeído (solução) tem marcada influência no tempo de gelificação do adesivo, com relação ao pH, como mostrado na Figura 12.

FIGURA 12. EFEITO DO pH SOBRE O TEMPO DE GELIFICAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE TANINO DE ACÁCIA A 25°C. 1. COM FORMALDEÍDO; 2. COM PARAFORMALDEÍDO

FONTE: PLOMLEY<sup>21</sup>



Em geral, a maioria dos autores reportam em seus trabalhos com tanino, a proporção de 4 e 10% de paraformaldeído, conforme o tanino usado, faixa na qual não há mudanças significativas na resistência mecânica e à água.

#### 2.7.2--Vida útil em panela e pré-cura

Devido a alta reatividade química dos polifenóis contido nos diferentes taninos, os adesivos taninos-formaldeídos puros, geralmente, têm uma vida de panela muito curta, isto é, um aumento de viscosidade rápido e como conseqüência a vida de panela é relativamente pequena a temperaturas normalmente usadas na fabricação de compensados.

SCHARFETTER *et alii*<sup>33</sup> e NOCK & RICHTER<sup>16</sup>, afirmam que as causas prováveis para este fenômeno encontram-se no fato de que as resinas contêm uma ampla variação, em tamanho e estrutura das moléculas. Estas, são geralmente grandes e a taxa de crescimento molecular, em relação a de uniões ou formação de pontes, é alta, de forma que os adesivos tanínicos têm vidas de painéis curtas e tendem a pré-curar, tendo além disto a alta reatividade dos anéis A, como um fator muito influente.

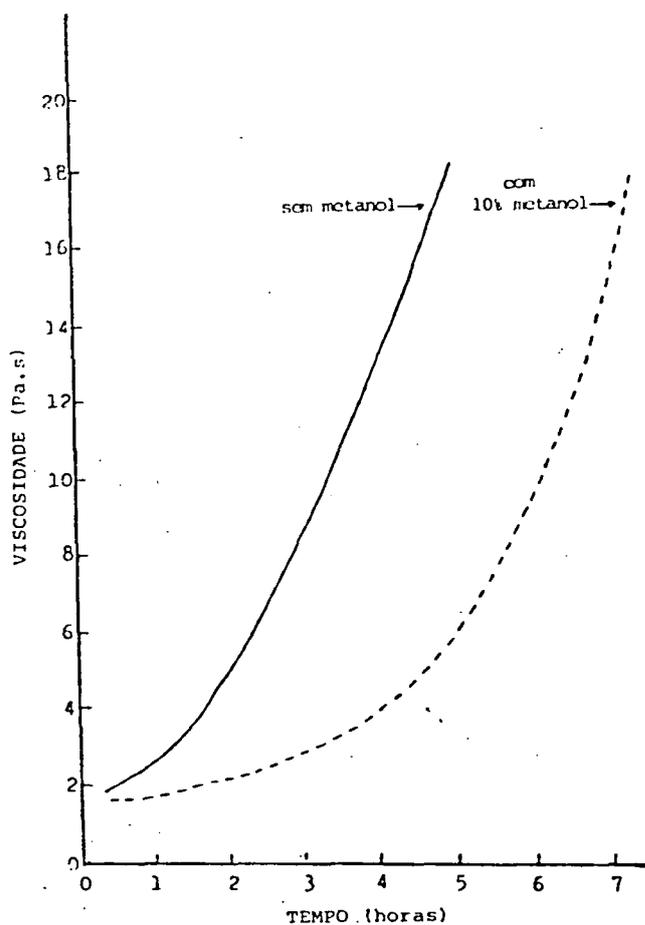
A solução deste problema poderia ser a redução do tamanho molecular, porém, isto é difícil e industrialmente não oferece solução prática.

SCHARFETTER *et alii*<sup>33</sup>, reportam que as únicas formas de alongar a vida de painéis é a diminuição da viscosidade inicial pela diluição e retardação da reação. Esta última, pode ser feita pelas seguintes formas:

#### - Hemiacetais

Uma forma de retardar a reação é o uso da capacidade que têm os álcoois de formar laços hemiacetais com formaldeído (laço formado entre o grupo aldeído e um grupo OH), à temperatura ambiente, podendo liberar o formaldeído por vaporização no aquecimento na etapa de prensagem. Portanto, os álcoois podem reagir como retardantes para a reação tanino formaldeído, sendo o metanol, o álcool mais eficiente. O alongamento da vida de painéis a ser obtido está relacionado, dentro de certos limites, à quantidade de álcool usada, como indicado na Figura 13.

FIGURA 13. INFLUÊNCIA DO METANOL SOBRE A VIDA DE PANELA DE UM ADESIVO DE TANINO-FORMALDEÍDO COM pH 6,7 (1 Pa.s= 1.000 cP). FONTE: SCHAFETTER *et alii*<sup>33</sup>



#### - pH

Segundo ZOOLAGUD *et alii*<sup>45</sup>, a velocidade de reação entre o tanino e formaldeído, à temperatura de trabalho dos adesivos, é regido pelo pH.

O controle do pH é uma forma efetiva de ajustamento da vida de panela. Em geral, o pH do adesivo deve ser ajustado de maneira que o mesmo garanta uma vida de panela suficientemente longa e um curto tempo de cura na prensa, pois o pH está relacionado a estas duas propriedades.

Os autores PLOMLEY<sup>22</sup>, SANTANA *et alii*<sup>32</sup>, SCHARFETTER & PIZZI<sup>34</sup>, NOCK & RICHTER<sup>16</sup>, são unânimes em afirmar, que na formulação de adesivo a base de tanino é importante manter o pH da cola na faixa de 5 a 8, objetivando assim, uma boa viscosidade. Fora desta faixa, a vida de panela como também o tempo de cura, diminuem rapidamente. A manutenção do pH dentro desta faixa representa ainda uma vantagem de manuseio e corrosão com relação aos adesivos fenólicos, que são altamente alcalinos.

SAAYMAN & OATLEY<sup>29</sup>, reportam que elevada acidez ou alcalinidade na linha de cola pode afetar seriamente a durabilidade dos produtos de madeira.

Segundo SCHARFETTER *et alii*<sup>33</sup>, o pH no qual a reatividade da mistura tanino-formaldeído está no mínimo de 3,5 para acácia e 3,0 para *Pinus*.

ZOOLAGUD *et alii*<sup>45</sup> e BRANDT\* e VAN DER SLOOTEN\*\* citado por SANTANA *et alii*<sup>32</sup>, observaram que um aumento do pH diminui a vida útil do adesivo de tanino, mas melhora a força de ligação, enquanto sua diminuição tem efeito oposto.

No desenvolvimento dos adesivos a base de taninos de acácia e com fim de assegurar uma vida útil suficientemente longa, a maioria dos pesquisadores têm logrado bons resultados usando valores de pH da ordem de 7 ou ligeiramente acima deste valor.

\* BRANDT, T.G. Mangrove tannin-formaldehyde resins as hot-press plywood adhesives. Tectona, 42: 137-50, 1953.

\*\* VAN DER SLOOTEN, H.J. Resina de fenol-formadehido para contraplacado obtenido del tanino de *Rhizophora mangle*. IFLA, Merida, n. 6, 1960.

PIZZI<sup>17</sup> e GEORGE\*, citados por SANTANA *et alii*<sup>32</sup>, e o mesmo autor, trabalharam com pH em torno de 5 em adesivos de acácia para fabricação de compensados.

Segundo NOCK & RICHTER<sup>16</sup>, os taninos de acácia estão ajustados com pH em torno de 6,7 e 8. Os taninos de mangue mostram uma reatividade mínima entre valores de pH 2 a 5, acima destes limites aumenta a reatividade e o ajuste mais adequado deve ser em torno de 5,5 e 6,5. Os taninos de quebracho devem ser ajustados em aproximadamente 8 e 9.

ZOOLAGUD *et alii*<sup>45</sup>, trabalhando com adesivos fenol-formaldeído misturado com tanino, obteve uma vida de panela de 6,6 horas quando foi usado formalina e 7,2 horas quando foi usado paraformaldeído a uma temperatura entre 25 - 30°C.

SANTANA & SOBRAL FILHO<sup>31</sup>, reportam que o uso de elevada porcentagem de carga nos adesivos tanino-formaldeído agrava mais o problema de alta viscosidade e diminui a vida útil. O autor trabalhando com 2 e 10 partes em peso de carga na formulação, obteve 9,67 e 6,20 horas de vida útil com pH de 5,13 e 5,12. No caso de usar porcentagens de cargas maiores, a vida útil pode ser aumentada se for diminuído o pH das formulações, pois, o progresso da reação de polimerização é, consideravelmente, retardado quando o pH é mantido na faixa ácida.

#### - Hexamina

Um outro retardante, que pode ser usado em substituição ao formaldeído com a finalidade de alongar a vida de panela, é o hexametilenotetramina que dá uma vida, suficientemente,

\* GEORGE, J. Tannin adhesives for wood based panels. FAO World Consultation on Wood Based Panels. New Delhi, India, 1975. p. 6.

longa a temperatura ambiente e cura rápida a temperaturas elevadas (SCHARFETTER *et alii*<sup>33</sup>).

Em geral, a pré-cura é o caso particular da vida de panela a temperaturas mais altas que a ambiente e pode ser resolvida pelas mesmas regras usadas para controlar a vida útil em panela.

### 2.7.3 Viscosidade

Em geral, os taninos são mais viscosos que as resinas sintéticas a concentrações exigidas normalmente nos adesivos.

PLOMLEY<sup>21</sup>; NOCK & RICHTER<sup>16</sup> e SCHARFETTER *et alii*<sup>33</sup>, salientam que a viscosidade dos extratos de tanino é fortemente dependente da concentração dos sólidos tanínicos na solução e que, no caso da acácia, as concentrações de quase 58% e no caso de *Pinus* de 50%, a viscosidade aumenta rapidamente, como indicado na Figura 14.

Segundo ROUX\*, citado por SANTANA *et alii*<sup>32</sup> e SCHARFETTER *et alii*<sup>33</sup>, isto é atribuído parcialmente ao alto peso molecular das moléculas tanínicas e à presença das gomas, que também têm alto peso molecular. A viscosidade é diretamente proporcional à quantidade de gomas presentes no extrato.

A viscosidade muda rapidamente e os adesivos tanínicos são sensíveis ao efeito do pH, como indicado na Figura 15.

\* ROUX, D.G. Op. cit., p. 14

FIGURA 14. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DO EXTRATO DE TANINO SOBRE A VISCOSIDADE (1 Pa.s = 1.000 cP)

FONTE: SCHARFETTER *et alii*<sup>33</sup>

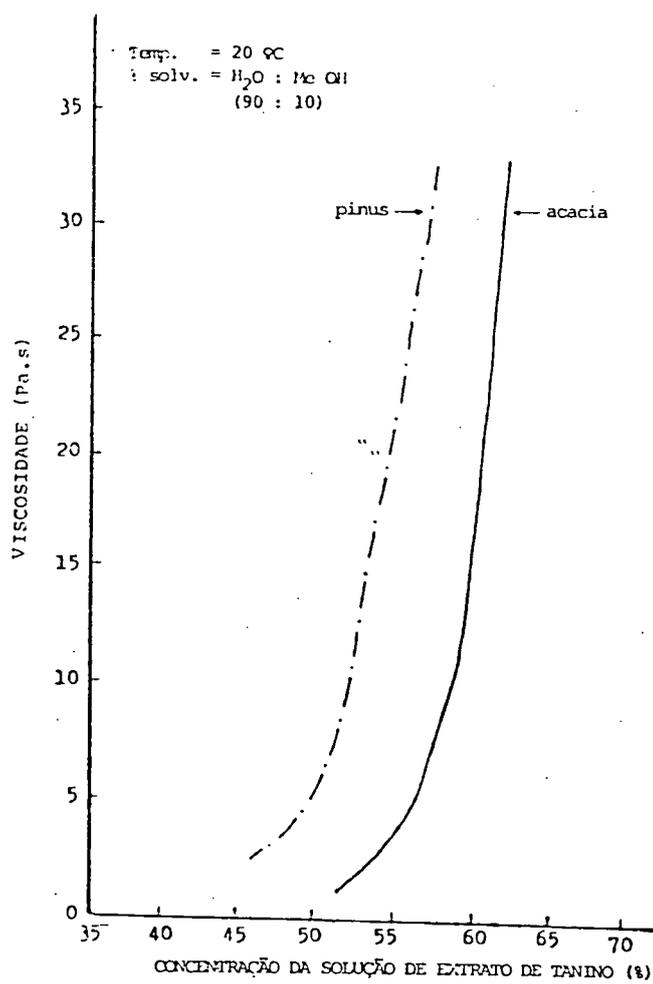
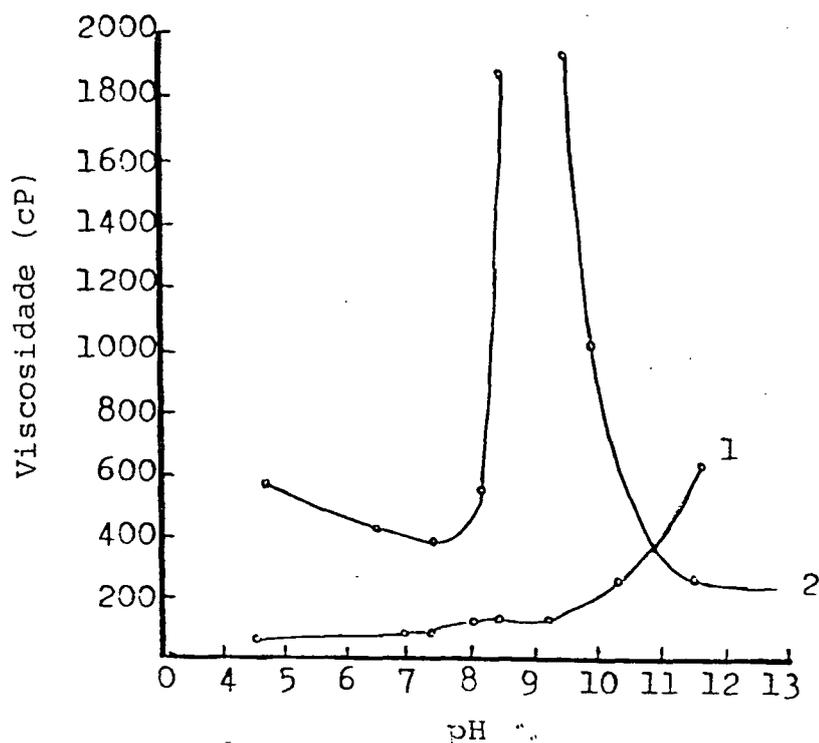


FIGURA 15. EFEITO DO pH SOBRE A VISCOSIDADE DAS SOLUÇÕES DE TANINO DE ACÁCIA E DE MANGROVE. 1. ACÁCIA. 2. MANGROVE. FONTE: PLOMLEY<sup>21</sup>



A viscosidade também pode ser manipulada pela diluição de seus sólidos tanínicos, como também o uso de pequenas quantidades de resinas fenólicas como substâncias ligadoras (SCHARFETTER *et alii*<sup>33</sup>).

Em geral, para se obter uma boa aplicação da cola na produção de compensados, a viscosidade do adesivo, deve ajustar-se entre 3.000 - 4.000 cP., para madeiras de textura grossa e 1.000 cP. (como mínimo), para aquelas de textura fina (WOLF<sup>43</sup>).

#### 2.7.4 Engrossamento após a aplicação

Os adesivos taninos tendem a se tornar densos mais rapidamente que os adesivos de resinas sintéticas, após terem sido aplicados à superfície da madeira, devido, principalmente,

ã alta afinidade da água que no adesivo de tanino está mais livre com a madeira.

SCHARFETTER *et alii*<sup>33</sup>, SANTANA *et alii*<sup>32</sup>, NOCK & RICHTER<sup>16</sup> e SANTANA & SOBRAL FILHO<sup>31</sup>, reportam que o engrossamento está relacionado com a quantidade de carga no adesivo, portanto, é maior em adesivos com porcentagem de cargas grandes.

Segundo SANTANA & SOBRAL FILHO<sup>31</sup> e SANTANA *et alii*<sup>32</sup>, as cargas são de grande importância no controle das funções de mobilidade das resinas, principalmente, o espalhamento, a penetração e o aumento da capacidade do adesivo de preencher os espaços vazios e irregularidades na superfície das lâminas.

SANTANA & SOBRAL FILHO<sup>31</sup>, reportam que o uso de elevada porcentagem de carga agrava o problema da alta viscosidade e trabalhando com cargas de 10 e 20 partes por peso, em adesivos de tanino formaldeído para colagem de lâminas de ucuúba (*Virola* sp), obteve-se 3.020 e 4.325 cP. de viscosidade inicial, com um pH de 5. Com cargas de 2 e 5 partes por peso obteve-se 721 e 1.307 cP de viscosidade.

A causa do engrossamento é resultante do tanino penetrar na madeira deixando a carga na linha de cola, produzindo seu enfraquecimento (SCHARFETTER *et alii*<sup>33</sup>).

Em geral, o grau de carga ou extensor a se usar deve ser, principalmente, determinado em função da qualidade da linha de cola, ou seja, do uso final do produto colado (uso interior ou exterior), assim, como regra, a máxima proporção no uso de farinha de madeiras, côco e noz é de 5 a 10% com um mínimo de 180 mesh (NOCK & RICHTER<sup>16</sup>).

## 2.8 VARIÁVEIS DE PROCESSAMENTO NA UTILIZAÇÃO DE ADESIVOS A BASE DE TANINO EM COMPENSADOS

Nas condições de prensagem, geralmente, desde a massa específica da madeira, teor de umidade da lâmina, tempo de montagem, quantidade de cola aplicada, temperatura, tempo e pressão na prensa variam com a natureza do adesivo usado e produto final requerido.

### 2.8.1 Massa específica da madeira

A massa específica da madeira caracteriza seu comportamento quanto ao uso final.

Microscopicamente, observa-se nas madeiras que a percentagem de substância lenhosa em relação aos espaços de ar são diferente entre as espécies, sendo menor nas espécies com baixa densidade e crescendo a medida que a densidade aumenta. As diferenças nas características (espessura de parede das células, diâmetro de células, diâmetro de vasos, espaços porosos, etc), são evidentes e determinação a textura da madeira.

A textura da madeira tem grande importância no comportamento face à colagem. Madeiras com textura grossa absorvem grande quantidade de substâncias que lhe são aplicadas. A excessiva absorção do adesivo por uma superfície porosa pode causar uma má colagem, além do perigo de ultrapassagem da cola até a outra face do compensado, prejudicando a sua aparência. Ao contrário, madeiras de estrutura muito fechada e superfícies lisas, devido a deficiência de penetração do adesivo, apresentam freqüentemente uma linha de cola fraca (RICHTER & BURGER<sup>25</sup>).

Por outro lado, a madeira contrai quando perde umidade (abaixo do ponto de saturação das fibras) e incha quando adsorve umidade. Estas mudanças dimensionais, geralmente, induzem a tensões nas juntas dos produtos colados, as quais devem ser equilibradas com as forças produzidas pela linha de cola, para evitar a falha na união colada.

Quanto maior é a massa específica das madeiras, tanto maior são as suas mudanças dimensionais em função do ganho e perda de água, portanto, sendo necessário para madeiras mais densas uma cola mais forte para equilibrar tensões produzidas e evitar as falhas em função das mudanças dimensionais (SELBO<sup>36</sup>).

KOCH<sup>11</sup>, estudando a influência da massa específica e a velocidade de crescimento em *Pinus*, determinou que dentro das espécies de baixa densidade, as de crescimento mais lento, colaram melhor.

PLOMLEY, citado por SANTANA *et alii*<sup>32</sup>, indica que a densidade da madeira é um fator importante a ser considerado na determinação de uma resina fortificante à mistura de tanino-formaldeído.

Com relação ao anterior, PLOMLEY<sup>22</sup> reporta que algumas espécies de baixa densidade podem ser coladas com adesivos de tanino não fortificados, fato confirmado por SANTANA *et alii*<sup>32</sup> quando usou lâminas de ucuúba (*Virola* sp), na fabricação de compensados a base de tanino-formaldeído, madeira cuja densidade média é de 0,44 g/cm<sup>3</sup>, densidade similar ao *Pinus elliottii*.

## 2.8.2 Teor de umidade da lâmina

Como em todas as resinas fenólicas, o teor de umidade das lâminas é uma variável crítica na colagem com adesivos de taninos.

Em geral, em teores de umidade muito baixos, em combinação de tempos abertos extensos, o adesivo tende a perder sua umidade rapidamente. Por outro lado, a teores de umidade altos, o adesivo tende a penetrar na lâmina e se afastar da linha de cola (NOCK & RICHTER<sup>16</sup>).

O conteúdo de umidade da madeira, afeta a velocidade de troca da viscosidade de muitos adesivos, durante o período de junção. Também a umidade afeta a velocidade de cura e na prensagem quente pode formar bolhas de vapor de água, quando o conteúdo é maior que o desejado (SELBO<sup>36</sup>).

PLOMLEY & PANCKEVICIUS<sup>23</sup>, estudando as mudanças da umidade nos adesivos de tanino-formaldeído (T.F.) e fenol-formaldeído (F.F.) em contato com lâminas de coachwood (*Eucryphia moorei* F.v.M) com 3 e 9% de umidade, encontraram que o T.F. perde umidade mais rapidamente que o F.F., alcançando o filme de cola uma umidade crítica de 17%, para as chapas com 9% de conteúdo de umidade em 50 minutos, e 20 minutos para chapas com 3% de conteúdo de umidade, indicado na Figura 16. Este nível de umidade da cola é o mínimo exigido para uma boa colagem sem perda de resistência, como indicado na Figura 17.

SANTANA *et alii*<sup>32</sup>, trabalhando com lâminas de ucuúba (*Virola* sp), com umidades de 3 e 7%, reportam que a umidade de 3% ou inferior é a que apresenta melhores resultados e que em geral o teor de umidade da lâmina apresentam-se como uma das

FIGURA 16. INFLUÊNCIA DO TEOR DE UMIDADE DA LÂMINA SOBRE O TEOR DE UMIDADE DO ADESIVO DE FENOL E TANINO-FORMALDEÍDO DEPOIS DE ESPALHADO  
 1. FENOL-FORMALDEÍDO; LÂMINA COM TEOR DE UMIDADE 3%; 2. TANINO-FORMALDEÍDO; LÂMINA COM CONTEÚDO DE UMIDADE 9%; 3. TANINO-FORMALDEÍDO; LÂMINA COM TEOR DE UMIDADE 3%  
 FONTE: PLOMLEY & PANKEVICIUS<sup>23</sup>

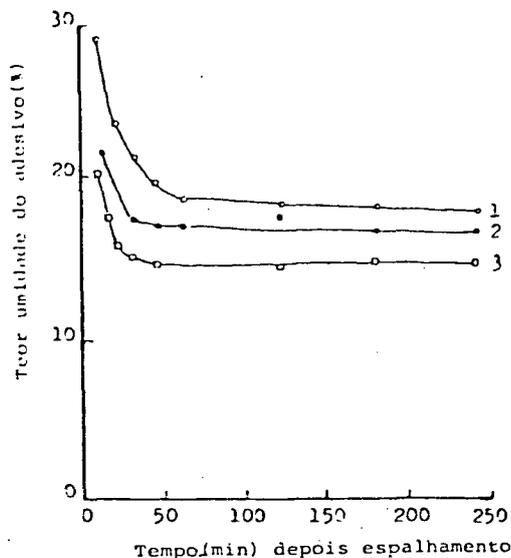
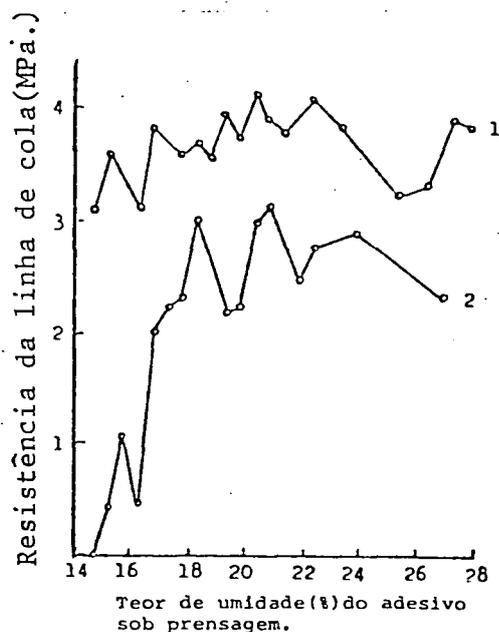


FIGURA 17. RELAÇÃO ENTRE O TEOR DE UMIDADE E A RESISTÊNCIA DA LINHA DE COLA, EM COMPENSADOS DE DUAS LÂMINAS DE COACHWOOD (1 MPa. = 10,20 Kg/cm<sup>2</sup>)  
 1. FENOL-FORMALDEÍDO; 2. TANINO-FORMALDEÍDO (TANINO DE ACÁCIA)  
 FONTE: PLOMLEY & PANKEVICIUS<sup>23</sup>



variáveis mais crítica no processo de colagem com adesivos de tanino-formaldeído.

Segundo TOMASELLI<sup>38</sup>, para a grande maioria dos processos na fabricação de compensados, um teor de umidade das lâminas entre 7 e 10% é considerado como ideal.

### 2.8.3 Tempo de montagem

Em geral, as superfícies de madeiras cobertas com cola e exposta ao ar, sofrem uma evaporação do solvente e mudanças na consistência do adesivo, sendo mais rápido quando as superfícies estão em contato.

Um curto período de montagem, em espécies densas, resulta em uma linha de cola "faminta" e de baixa viscosidade, visto que estas espécies absorvem a umidade da cola lentamente. Ao contrário, um tempo aberto longo pode resultar na formação de uma camada de cola inerte, devido a evaporação do solvente, resultando em ambos casos em uma inadequada transferência do adesivo da superfície espalhada à não espalhada (SELBO<sup>36</sup>).

Quando o tempo de montagem é mais de 13 minutos a qualidade de colagem diminui, isto é válido para *Pinus* do sul dos Estados Unidos de alta densidade. Para baixas densidades, tempos de espera de 27 minutos são aceitáveis (KOCH<sup>11</sup>).

SAYMAN & OATLEY<sup>29</sup>, indicam uma faixa de 15 a 60 minutos como tempo de montagem, na fabricação de compensados de okoumé (*Aucoumea klaineana*), colados em tanino-formaldeído com 4 e 10% de conteúdo de umidade.

PLOMLEY & PANCKEVICIUS<sup>23</sup>, trabalhando com cola a base de tanino em chapas de coachwood, com 3 e 9% de umidade, repor-

portam que o tempo aberto máximo e crítico para uma boa colagem é de 20 minutos para as lâminas de 3% de umidade e 50 minutos para as de 9% de umidade, como indicado na Figura 16.

#### 2.8.4 Aplicação da cola

Segundo SANTANA *et alii*<sup>32</sup>, a quantidade de cola é uma variável crítica na colagem de madeiras com adesivos tanino-formaldeído.

ROBERTSON\*, citado por SANTANA & SOBRAL FILHO<sup>31</sup>, indica que a qualidade da colagem em compensados decresce, substancialmente, quando a quantidade de sólidos resinosos é inferior a 97 e 137 g/m<sup>2</sup> por linha dupla de cola, apesar do decréscimo em sólidos resinosos serem compensados pelo aumento de extensores com propriedades adesivas.

A quantidade de cola aplicada varia, consideravelmente, com o tipo de adesivo usado, produtos a serem colados, espécie, teor de umidade da madeira, temperatura e umidade da área colada (SELBO<sup>36</sup>).

SAYMAN & OATLAY<sup>29</sup>, reportam valores gerais para colagem de compensados de uso semi-externo e externo: para folhosas é conveniente o uso de 150 a 200 gramas de cola por m<sup>2</sup> e em coníferas 200 a 250 gramas por m<sup>2</sup>, por linha simples.

Segundo PIZZI & SCHARFETTER<sup>19</sup>, para um bom espalhamento de cola a base de tanino em compensados, deve-se usar 180 g/m<sup>2</sup> por linha simples de cola.

SANTANA & SOBRAL FILHO<sup>31</sup> e SANTANA *et alii*<sup>32</sup>, recomendam o uso de 300 g/m<sup>2</sup> por linha de colagem, para compensados colados com adesivos a base de taninos.

\* ROBERTSON, J.E. & ROBERTSON, R.R.P. Fillers and extenders in plywood production - U.S. and foreign practices. Forest Prod. J., 29(6): 15-21, 1979.

SCHARENBERG<sup>35</sup>, em compensados de *Araucaria angustifolia* colados com tanino-formaldeído usou 300 e 320 g/m<sup>2</sup> por linha dupla de cola.

Em geral, as diferentes empresas produtoras de adesivos fenólicos, a prova de água, recomendam a utilização de 300 a 400 g/m<sup>2</sup> por linha dupla de colagem.

#### 2.8.5 Temperatura, pressão e tempo de prensagem

KOLLMANN *et alii*<sup>12</sup>, diz que as temperaturas altas reduzem a qualidade dos compensados, a plasticidade da madeira aumenta rapidamente acima do ponto de ebulição da água o que conduz a uma indesejável compressão da madeira.

Na fabricação de compensados, utilizando *Pinus* do sul dos Estados Unidos, podem ser utilizados os seguintes intervalos, como regra geral para todos os tipos de adesivos fenólicos: pressão específica 7 a 21 Kg/cm<sup>2</sup> e temperatura de 135 a 157°C (KOCH<sup>11</sup>).

SAAYMAN & OATLEY<sup>29</sup>, indicam as seguintes condições de prensagem a quente para compensados, em geral, usando adesivo tanino-formaldeído fortificados:

- pressão	12 (Kg/cm <sup>2</sup> )
- temperatura	120°C (mínimo)
- tempo de prensagem	5 minutos básico, mais um minuto por afastamento da linha de cola.

ZOOLAGUD *et alii*<sup>45</sup>, reportam como temperaturas de prensagem comum 125 e 130°C, uma pressão de 12-14 Kg/cm<sup>2</sup> e um tempo de prensagem de 5-6 minutos, para compensados trilaminados de 4 mm de espessura das lâminas.

SANTANA *et alii*<sup>32</sup>, trabalhando com compensados trilaminados de ucuúba (*Virola* sp), de 2 mm de espessura de lâminas, temperaturas de 140 e 150°C e pressão de 8 e 12 Kg/cm<sup>2</sup>, encontraram que o uso indistinto de 140 e 150°C ou 8 a 12 Kg/cm<sup>2</sup> na prensagem não tem influência significativa nas propriedades da linha de cola.

SCHARENBERG<sup>35</sup>, reporta temperatura de 120°C e uma pressão de prensagem de 10 Kg/cm<sup>2</sup> para compensados de *Araucaria angustifolia*, colados com tanino-formaldeídos fortificados.

XAVIER<sup>44</sup>, reporta que uma temperatura de prensa de 110°C, tempo de prensagem de 1 min/mm mais 3 minutos e uma pressão entre 12 e 13 Kg/cm<sup>2</sup> são características básicas para colagem de compensados com cola a base de tanino.

Em geral, as resinas a base de taninos de acácia precisam de menor tempo aberto e tempo de prensagem que a maioria das formulações fenol-formaldeído, devido a que estes taninos têm uma maior reatividade que o fenol (SAAYMAN & OATLEY<sup>29</sup>).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 COMPONENTES DO ADESIVO

O tanino usado nesta pesquisa foi o produto comercial em forma de xarope, o qual consiste na mistura de extrato de tanino lixiviado da acácia negra (*Acacia mearnsii* De Wild), diluído em água, cuja concentração é de 50% de sólidos. As características do tanino fornecidas pelo produtor são apresentadas na Tabela 2.

TABELA 2. ANÁLISE DO PÓ DE TANINO\*

Método de Agitação (%)	Método de Filtração (%)
Taninos	68,70 / 70/72
Não Taninos	22/23 / 21/22
Insolúveis	0,9/1,1 / 0,9/1,1
Água	6,7 / 6,7
pH	4,5/5,0
Ácidos (**)	7/8
Sais (**)	44/46
Cor (***)	
Vermelho	2,1/3,5
Amarelo	4,2/5,2

\* Dados fornecidos pela Companhia Tanac S/A

\*\* Expresso em equivalente miligrama por gramas de sólidos solúveis.

\*\*\* Calculada a partir da solução analítica observada com uma concentração de tanino a 0,5%, e expresso em valores da "Munsell Color Standards, Munsell Book of Color, Maryland U.S.A."

Na preparação das diferentes misturas de cola foi usado o xarope (50% sólidos) cuja formulação é feita de acordo as equações 1 e 2.

$$P_p = \frac{P_x \cdot C_x}{C_p} \quad (\text{Equação 1})$$

onde:

$P_p$  = peso de tanino em pó a adicionar (g);

$P_x$  = quantidade de xarope desejado (g);

$C_x$  = concentração desejada para o xarope (%);

$C_p$  = concentração do pó (pó de tanino - U) (%);

U = umidade do tanino em pó.

$$Q = P_x - P_p \quad (\text{Equação 2})$$

onde:

Q = quantidade de água a adicionar (g).

Na preparação da mistura colante, o formaldeído usado foi o paraformaldéido com 96% de pureza. Como extensor utilizou-se farinha de casca de côco, com uma granulação de 180 mesh, sendo de 12 partes por peso em relação ao peso do pó de tanino e fixo para todos os tratamentos.

### 3.2 PREPARAÇÃO DO ADESIVO

A solução de tanino/água a 50%, adicionou-se a porcentagem de carga determinada para cada formulação e equivalente em água, para que a porcentagem de sólidos totais fosse mantida constante. O pH da solução é 4,6 sendo este valor uma das variáveis usada. Para ajuste do pH para 7,0, usou-se hidróxido

de sódio (4N). Por último adicionou-se o paraformaldeído.

### 3.3 LÂMINAS UTILIZADAS NA FABRICAÇÃO DOS COMPENSADOS

Na confecção de chapas com três lâminas de 60 x 60 cm, foram usadas lâminas de 2,4 mm de espessura para capa e contra capa e lâmina de 3,0 mm de espessura para miolo.

As lâminas de *Pinus elliottii* foram as comumente encontradas no mercado da região de Canoinhas - Santa Catarina.

### 3.4 MODELO EXPERIMENTAL NA PRODUÇÃO DE COMPENSADOS

Desenvolveu-se um modelo experimental para compensados de *Pinus elliottii*, com quatro variáveis para a cola e processamento e com dois níveis de tratamento para cada, foram avaliados segundo seus efeitos na qualidade da resistência da cola através de diferentes testes físico-mecânicos.

As variáveis analisadas para a cola, foram a quantidade de paraformaldeído e o pH, para as quatro colas ( $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$  e  $F_4$ ) de distinta composição, como se indica na Tabela 3.

As variáveis de processamento consideradas no modelo experimental foram:

Quantidade de cola (linha dupla de colagem)	320 e 400 g/m <sup>2</sup>
Teor de umidade da lâmina	5 e 10%

TABELA 3. FORMULAÇÕES DOS ADESIVOS

Formulações	Componentes (parte da massa)					Polifenóis (%)	Sólidos totais (%)
	Tanino (seco)	Água	Extensor	Paraformaldeído	pH		
F <sub>1</sub>	100	112	12	5	4,6	43,70	51,10
F <sub>2</sub>	100	112	12	5	7,0	43,70	51,10
F <sub>3</sub>	100	112	12	9	4,6	43,92	51,93
F <sub>4</sub>	100	112	12	9	7,0	42,92	51,93

A temperatura, pressão, tempo de prensagem e tempo de montagem usados no processo foram fixos para todos os tratamentos, como segue:

Temperatura de prensagem	120°C
Pressão de prensagem	9 Kg/cm <sup>2</sup>
Tempo de prensagem	7 min
Tempo de montagem	12 min

Cada combinação do adesivo ( $F_1, F_2, F_3, F_4$ ) exigiu 4 tratamentos e para cada tratamento 5 repetições, como indicado na Tabela 4, resultando na preparação de um total de 80 painéis de ensaio.

As chapas foram prensadas a quente, utilizando-se uma prensa hidráulica de uma única abertura, de laboratório.

### 3.5 MEDIÇÃO DA VISCOSIDADE DOS ADESIVOS

As medidas de viscosidade, para a determinação da vida útil do adesivo, foram feitas com viscosímetro de rotação, modelo RVF, de acordo com a norma ASTM D-2556<sup>2</sup>.

O cálculo da vida útil foi feito tendo em vista o limite máximo de 10.000 cp., valor a partir do qual o adesivo é considerado impróprio para colagem de compensados de madeira, devido às dificuldades de espalhamento (SANTANA & PASTORE JUNIOR<sup>30</sup> e SANTANA *et alii*<sup>32</sup>).

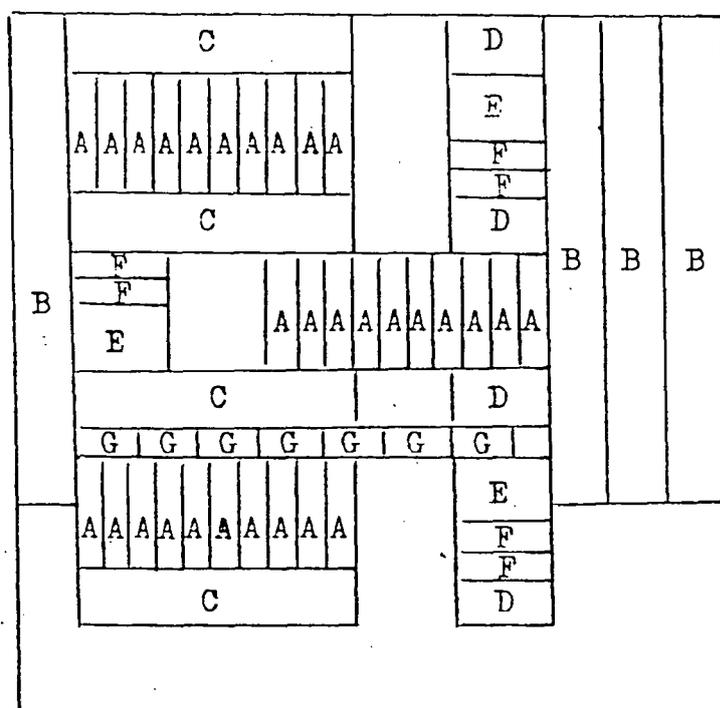
### 3.6 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS CHAPAS

A retirada dos corpos de prova das chapas foi feito de maneira sistemática, conforme o esquema da Figura 18, cujas

TABELA 4. TRATAMENTOS REALIZADOS

Tratamentos	pH	Paraformaldeído	Umidade de lâmina (%)	Quantidade de cola (g/m <sup>2</sup> ) L.D.	
F <sub>1</sub>	T <sub>1</sub>	4,6	5	320	
	T <sub>2</sub>	4,6	5	400	
	T <sub>3</sub>	4,6	5	10	320
	T <sub>4</sub>	4,6	5	10	400
F <sub>3</sub>	T <sub>9</sub>	7,0	5	320	
	T <sub>10</sub>	7,0	5	400	
	T <sub>11</sub>	7,0	5	10	320
	T <sub>12</sub>	7,0	5	10	400
F <sub>2</sub>	T <sub>5</sub>	4,6	9	320	
	T <sub>6</sub>	4,6	9	5	400
	T <sub>7</sub>	4,6	9	10	320
	T <sub>8</sub>	4,6	9	10	400
F <sub>4</sub>	T <sub>13</sub>	7,0	9	5	320
	T <sub>14</sub>	7,0	9	5	400
	T <sub>15</sub>	7,0	9	10	320
	T <sub>16</sub>	7,0	9	10	400

FIGURA 18. DIAGRAMA DE RETIRADA DE CORPOS DE PROVA



- A - Tração cizalhamento
- B - Flexão estática paralela
- C - Flexão estática perpendicular
- D - Umidade
- E - Massa específica
- F - Absorção de água
- G - Inchamento em espessura

dimensões foram as especificadas pelas normas relativas a cada teste. Os corpos de prova depois de confeccionados, foram colocados em câmara de aclimação (temperatura de 20°C e umidade relativa de 65%) até estabilização da umidade, quando então foram pesados para posterior determinação da densidade e do teor de umidade.

Para avaliar a qualidade da dola foram realizados testes de cisalhamento por tração a seco e úmido usando-se como critério o porcentual de falha na madeira e a resistência dos compensados.

Para caracterizar as propriedades das chapas foram feitos os seguintes testes:

- flexão estática (módulo de ruptura e elasticidade);
- absorção de água;
- inchamento e recuperação em espessura.

Foi utilizada máquina de ensaio universal para os testes de natureza mecânica, com capacidade de carga de 30 toneladas, sendo que a escala utilizada foi de até 300 Kg, a que melhor se adaptou aos testes de resistência do material.

### 3.6.1 Cisalhamento

Os corpos de prova para este fim foram confeccionados segundo a norma DIN 53255<sup>6</sup> e testados segundo DIN 68705, parte 3, secção 4, perfazendo um total de 1120 amostras entre teste seco e úmido.

As amostras destinadas ao teste úmido foram submetidas a dois ciclos de fervura de acordo com as especificações de classificação da secção 2 da norma DIN 68705, para compensados de uso externo.

Os resultados obtidos de resistência e retenção de fibras, foram comparados aos valores mínimos exigidos pelas normas DIN 68705 na secção 3 e PS 1-74<sup>1</sup>.

### 3.6.2 Flexão estática

No teste de flexão estática foram determinados o módulo de ruptura (MOR) e o módulo de elasticidade (MOE). Os corpos de prova foram confeccionados e testados segundo a norma ASTM D3046 da secção 5, perfazendo um total de 560 amostras, tanto no sentido paralelo e perpendicular.

### 3.6.3 Absorção de água

Neste teste foi determinada a absorção de água, expressa em porcentagem. Os corpos de prova foram confeccionados de acordo com a norma ASTM D3502, perfazendo um total de 480 corpos de prova.

### 3.6.4 Inchamento e recuperação em espessura

O inchamento em espessura e recuperação de produtos comprimidos foram expressos em porcentagem. Os corpos de prova foram confeccionados segundo a norma ASTM D3503, sendo um total de 400 amostras testadas.

## 3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para determinar a influência líquida de cada fator, sem interferência das demais variáveis e o efeito simultâneo ou conjunto de fatores, o experimento foi conduzido com arranjo

fatorial ( $2^4$ ) analisado estatisticamente através do delineamento totalmente casualizado, sendo a resistência da linha de cola a variável resposta. Para todos os testes verificou-se a homogeneidade de variâncias pelo método de Bartlett.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 COMPORTAMENTO DA COLA

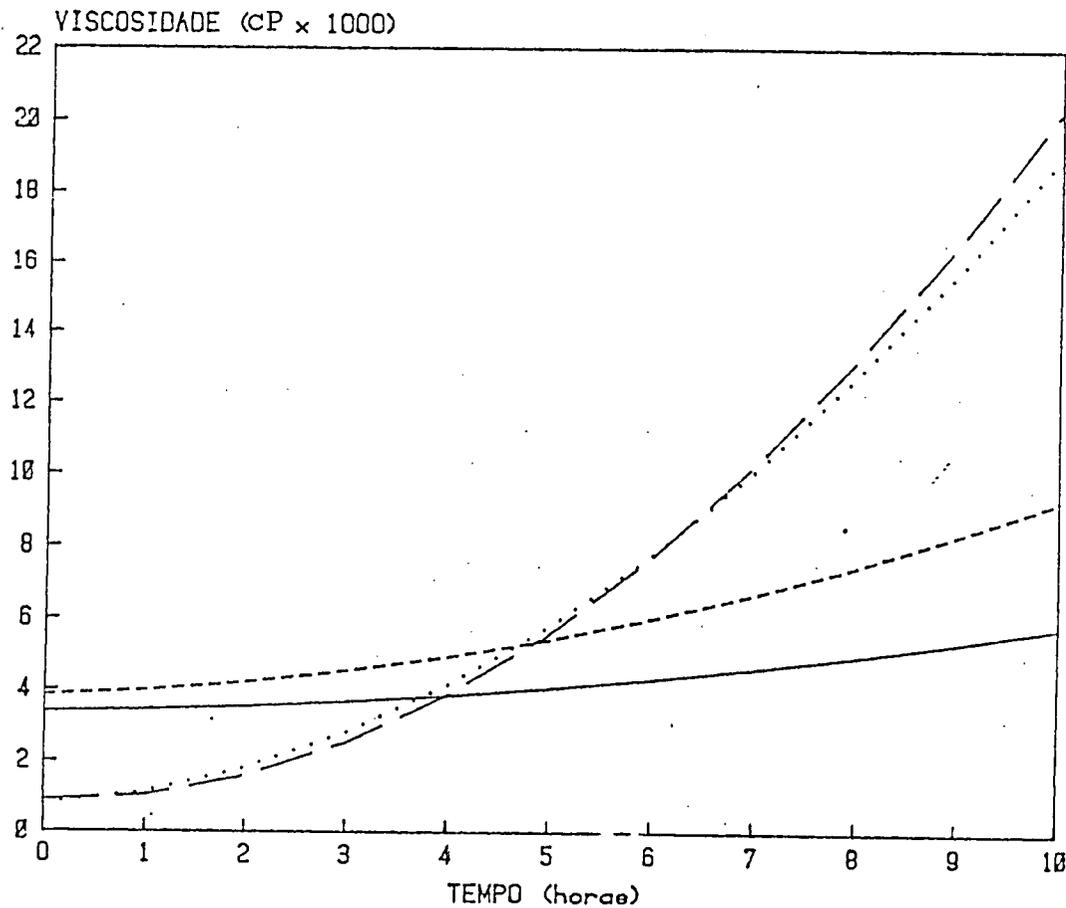
A viscosidade da cola é uma propriedade altamente correlacionada ao comportamento do adesivo a base de tanino, principalmente à vida útil de panela, pré-cura e engrossamento após a aplicação e espalhamento da cola, com relação ao tipo de superfície de madeira usada. A Figura 19, apresenta a viscosidade em função do tempo, para as quatro colas usadas (F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub> e F<sub>4</sub>).

Comparando, na Figura 19, as viscosidades iniciais das colas F<sub>1</sub> e F<sub>3</sub>, de 3.944 cp. e 3.849 cp. e de vida útil de 17 e 10 horas (tiradas das equações de regressão), às viscosidades das colas F<sub>2</sub> e F<sub>4</sub>, de 793 cp. e 907 cp. e 6,9 e 6,8 horas de vida útil, considerando o valor limite de 10.000 cp., evidenciou-se o efeito significativo do pH e em um menor grau da quantidade de formaldeído na mistura.

Observa-se nas curvas que a velocidade de reação do tanino e formaldeído é regida pelo pH, como indicado por ZOOLAGUD *et alii*<sup>45</sup> e um aumento do pH diminui a vida útil do adesivo de tanino, como explicado por SANTANA *et alii*<sup>32</sup> e PLOMLEY<sup>22</sup>.

O aumento da vida útil para as quatro formulações em geral pode ter sido influenciada em menor proporção que o pH pelo uso de paraformaldeído na mistura e por ser este do tipo

FIGURA 19. VISCOSIDADE EM cP. DAS COLAS F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub> E F<sub>4</sub>, A 20°C



F1	$\eta = 3.343,643 + 27,036 T + 21,107 T^2$
	$r = 0,95$
F2	$\eta = 793,381 + 178,893T + 164,798 T^2$
	$r = 0,97$
F3	$\eta = 3.849,191 + 91,214 T + 45,310 T^2$
	$r = 0,96$
F4	$\eta = 906,83 - 63,429 T + 200,595 T^2$
	$r = 0,99$
	T = tempo

- F<sub>1</sub>: (pH 4,6 e paraformaldeído 5%)
- F<sub>2</sub>: (pH 7,0 e paraformaldeído 5%)
- F<sub>3</sub>: (pH 4,6 e paraformaldeído 9%)
- F<sub>4</sub>: (pH 7,0 e paraformaldeído 9%)

de lenta liberação torna a reação mais lenta no momento da adição.

A diferença na viscosidade inicial entre  $F_1$  e  $F_3$ , para um mesmo nível de pH, deve-se possivelmente a uma maior quantidade de formaldeído na mistura, que aumenta a reatividade por haver mais pontes de interligação na copolimerização inicial da cola.

Um outro fator que pode ter influenciado no desempenho da viscosidade é a concentração do tanino usado (50%) e que no caso do uso de extrato de acácia em concentrações acima deste valor, provocam um aumento rápido na viscosidade da solução de tanino (SCHARFETTER *et alii*<sup>33</sup>).

Por outro lado, os valores da viscosidade inicial das formulações  $F_1$  e  $F_3$  estão dentro dos resultados encontrados por SANTANA & SOBRAL FILHO<sup>31</sup> em adesivos de tanino-formaldeído para iguais níveis de carga e pH e também aplicáveis em compensados de madeiras de *Pinus* (WOLF<sup>43</sup>).

Finalmente, observa-se na Tabela 8, que a qualidade da resistência da linha de cola em média não foi tão significativa no aumento do pH de 4,6 a 7,0, como indicado por SANTANA *et alii*<sup>32</sup>, o que é evidente nos tratamentos  $T_5$  e  $T_{14}$  que são considerados os melhores.

## 4.2 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS COMPENSADOS

### 4.2.1 Propriedades físicas

4.2.1.1 - Massa específica aparente - A Tabela 5, mostra os resultados médios obtidos para massa específica aparente (12%

TABELA 5. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS COMPENSADOS DE *Pinus elliottii*

T	Propriedades Físicas														
	massa específica aparente (g/cm <sup>3</sup> )			Inchamento em espessura (%)			Recuperação (%)			Teor de umidade (%)			Absorção de água (%)		
	$\bar{X}$	s	C.V.	$\bar{X}$	s	C.V.	$\bar{X}$	s	C.V.	$\bar{X}$	s	C.V.	$\bar{X}$	s	C.V.
T <sub>1</sub>	0,553	0,049	8,94	8,49	0,32	3,77	2,19	0,685	31,28	10,27	0,434	4,23	64,74	9,37	14,48
T <sub>2</sub>	0,534	0,055	10,30	8,49	1,53	18,02	1,83	1,288	70,38	10,41	0,174	1,67	64,42	2,72	4,22
T <sub>3</sub>	0,593	0,059	9,99	9,48	1,98	20,88	2,52	0,770	30,56	10,67	0,327	3,06	60,50	17,33	28,64
T <sub>4</sub>	0,575	0,043	7,50	7,07	2,25	31,82	3,11	1,262	40,58	11,09	0,737	6,65	60,16	3,08	5,12
T <sub>5</sub>	0,590	0,036	6,05	8,13	1,24	15,25	2,23	0,455	20,40	10,60	0,675	6,37	60,64	3,79	2,30
T <sub>6</sub>	0,533	0,042	7,99	7,34	0,76	10,35	1,54	0,201	13,05	10,94	0,139	1,27	65,18	2,91	4,47
T <sub>7</sub>	0,539	0,054	10,00	6,86	1,83	26,68	2,34	0,649	27,74	11,19	0,882	7,88	68,84	4,44	6,44
T <sub>8</sub>	0,559	0,072	12,81	8,15	0,90	11,04	2,26	0,649	28,72	11,20	0,423	3,78	65,28	6,20	9,50
T <sub>9</sub>	0,556	0,074	13,24	7,50	1,52	20,27	2,16	0,622	28,80	11,15	0,228	2,04	67,26	7,28	10,83
T <sub>10</sub>	0,539	9,045	8,41	7,59	0,96	12,65	1,82	0,783	43,02	11,21	0,476	4,25	64,08	5,86	9,15
T <sub>11</sub>	0,537	0,055	10,20	8,42	1,55	18,41	2,49	0,377	15,14	10,83	0,786	7,26	56,96	4,92	7,34
T <sub>12</sub>	0,559	0,063	11,33	9,73	0,80	8,22	2,92	0,863	29,55	11,10	0,312	2,81	53,76	11,44	21,27
T <sub>13</sub>	0,575	0,036	6,33	8,56	0,91	10,63	1,76	1,005	57,01	10,50	0,445	4,24	61,02	4,24	6,94
T <sub>14</sub>	0,581	0,057	9,76	8,63	0,90	10,43	1,46	0,957	65,54	11,10	0,268	2,41	61,94	7,23	11,67
T <sub>15</sub>	0,490	0,047	9,65	8,96	0,54	6,03	3,33	0,686	20,60	10,77	0,565	5,25	66,24	7,46	11,26
T <sub>16</sub>	0,570	0,090	15,92	9,55	0,58	6,07	4,16	3,188	76,63	10,65	0,283	2,66	61,00	4,89	7,99
$\bar{X}_g$	0,555	0,026	4,74	8,31	0,87	10,49	2,38	0,712	29,88	10,86	0,310	2,86	63,25	3,72	5,89

$\bar{X}_g$  = média geral para todos os tratamentos

umidade), dos 16 tratamentos com seus respectivos desvios padrões e coeficientes de variação.

Neste estudo, observa-se que os valores médios da massa específica aparente variaram de 0,490 a 0,593 g/cm<sup>3</sup>, sendo a média de 0,555 g/cm<sup>3</sup>.

Em geral, a densidade de um compensado depende da espécie, umidade, pressão e da temperatura usadas na fabricação. Para a faixa de pressões de 7 a 21 Kg/cm<sup>2</sup>, normalmente usados na indústria, ocorre uma contração de 5 a 10%, para um teor de umidade de lâmina de até 9%, ocasionando uma redução do volume por esmagamento principalmente do lenho primaveril e um leve aumento da densidade do produto comprimido. Sendo assim, a densidade de um compensado é um pouco maior do que a da madeira sólida (KOLLMANN *et alii*<sup>12</sup> e WELLONS *et alii*<sup>42</sup>).

Comparando os resultados deste estudo, aos valores médios de pesos específicos aparentes da madeira de *Pinus elliottii*, indicados na Tabela 6, observa-se este comportamento, sendo que a variação encontrada nos compensados pode ser atribuída as diferenças de massas específicas da própria madeira.

Assim, lâminas que apresentarem predominância de lenho outonal, madeira adulta e madeira da base da tora, contribuiram diretamente no aumento do peso específico. Este fato também pode ser atribuído aos valores maiores encontrados em compensados de *Pinus elliottii* por outros autores, indicados na Tabela 7.

4.2.1.2 - Inchamento e recuperação em espessura - Os valores médios de inchamento em espessura apresentados na Tabela 5, variaram de 6,86 a 9,73% e de 1,4 a 4,16, no caso da recuperação de espessura.

TABELA 6. VALORES DE MASSA ESPECÍFICA A 12% DE UMIDADE E CONTRAÇÃO RADIAL DE MADEIRA DE *Pinus elliottii*, ENCONTRADOS POR DIFERENTES AUTORES

Tipo de madeira	Massa específica aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Contração radial (%)	Observações
Madeira juvenil	0,421	3,28	Madeira de 18 anos: toras coletadas na base (TOMASELLI <sup>37</sup> )
Madeira adulta	0,597	5,21	
Valor médio	0,509	4,25	
Madeira juvenil	0,408	3,31	Madeira de 18 anos: toras coletadas no médio da altura comercial (TOMASELLI <sup>37</sup> )
Madeira adulta	0,551	4,97	
Valor médio	0,479	4,14	
Valor médio da tora	0,515	3,95	Madeira de 17 anos: tora coletada na base (HAYASHIDA <sup>8</sup> )
Valor médio da tora	0,495	3,75	Madeira de 17 anos: tora coletada no médio da altura comercial (HAYASHIDA <sup>8</sup> )
Valor médio da tora	0,544	5,88	Madeira de 15 anos: tora coletada a altura do DAP (TOMASELLI <i>et alii</i> <sup>39</sup> )

TABELA 7. VALORES MÉDIOS DE PROPRIEDADES FÍSICAS EM DIFERENTES COMPENSADOS DE *Pinus elliottii*

Tipo de compensado	Massa específica aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Umidade (%)	Inchamento em espessura (%)	Absorção de água (%)
Compensado com 7,6 m de espessura composto por 3 lâminas (RESULTADO DA DISSERTAÇÃO)	0,555	10,86	8,31	63,25
Compensado com 8 mm de espessura composto por 5 lâminas (HAYASHIDA <sup>8</sup> )	0,690	13,30	9,50	50,00
Compensado com 8 mm de espessura composto por 5 lâminas (HAYASHIDA <sup>7</sup> )	0,760	11,80	7,80	42,50
Compensado com 9 mm de espessura composto por 3 lâminas (MEDINA <sup>15</sup> )	0,471	10,46	9,24	-

Comparando a diferença entre os valores médios do inchamento e recuperação, que é de 5,45% (inchamento puro), aos valores médios encontrados para contração radial da madeira de *Pinus elliottii* indicados na Tabela 6, observa-se pouca diferença. A diferença pode ser atribuída a predominância do tipo de madeira onde foi coletada a tora e do tipo de lenho presente nas lâminas.

Com relação a um maior inchamento das chapas, indicado por NOCK & RICHTER<sup>16</sup>, com o uso de paraformaldeído acima de 8%, este estudo não apresentou dito comportamento, sendo que a variação encontrada entre os tratamentos não foi superior a 11%.

O inchamento em espessura médio dos compensados em estudo, comparados aos valores médios indicados na Tabela 7 por outros autores, são semelhantes e a diferença pode ser atribuída às diferentes temperaturas de prensagem, pressão e umidade de lâminas usadas no processo de fabricação.

Segundo KOLLMANN *et alii*<sup>12</sup> e WELLONS *et alii*<sup>42</sup>, a mudança nas dimensões na direção tangencial e longitudinal de um compensado diferenciam-se pouco da madeira sólida, mas no sentido ortogonal à estratificação (radial) se produz uma mudança um pouco maior. Este fato deve-se a que, a temperatura de prensagem induz uma plasticidade na madeira, aumentando a contração originada pela pressão, sendo maior esta contração a medida que aumenta a umidade das lâminas. Por exemplo, entre 1 e 9% de umidade das lâminas, pressão de 9 a 14 Kg/cm<sup>2</sup>, o aumento da contração foi de 10% em compensados de *Pseudotsuga menziesii*. A pressão induz tensões internas no compensado que ficam localizadas em seu corpo com distintas intensidades, devido a constituição anisotrópica e heterogênea da madeira, as

quais voltam-se ativas ao sobrevir o inchamento. Portanto, a percentagem de inchamento real do produto comprimido deveria ser similar ou um pouco maior (dependendo das tensões induzidas), que a contração radial da madeira sólida.

4.2.1.3 Absorção de água - A absorção total de água, 63,25% em média, resultou superior aos valores médios encontrados por outros autores em compensados de *Pinus elliottii*, indicados na Tabela 7.

Este fato, parece ter sido influenciado pela origem das lâminas, já que a velocidade de admissão de água depende, como na madeira ao natural, da densidade, do tamanho, especialmente da espessura das chapas, do relaxamento produzido na sua elaboração (desenrolado), da temperatura e do gradiente de umidade. Em geral, as lâminas e compensados absorvem água mais rápido que a madeira sólida, KOLLMANN *et alii*<sup>12</sup>. Uma outra causa de aumento ou diminuição de umidade é a influência do tipo de cola usada, dependendo do grau de afinidade desta com a água e o tanino pela sua constituição pode haver influído no aumento da adsorção.

4.2.1.4 Teor de umidade - O teor de umidade dos compensados foi praticamente uniforme, sendo em média de 10,86%.

Este comportamento dos compensados de não alcançarem a umidade de equilíbrio de 12% nas condições de aclimação recomendados pelas normas segundo KOLLMANN *et alii*<sup>12</sup>, é influenciado pela linha de cola, devido a cura da resina não permitir adsorção de água no caso de colas fenólicas. Por outro lado, a aplicação de altas temperaturas na secagem das lâminas e a temperatura de prensagem

utilizadas no processo de fabricação dos compensados, reduzem a capacidade de sorção da madeira. As inter-relações são complicadas, devido a uma fina capilaridade (sub-microscópica) no sistema madeira-linha de cola e lâminas.

Segundo este autor, o teor de umidade em diferentes compensados (pesos específicos entre 0,430 e 0,794 g/cm<sup>3</sup>), depois da armazenagem em um clima normal (umidade relativa 65% ± 2%, temperatura 20°C ± 1°C), variou entre 7,3 e 12,7%, sendo 10% o seu valor médio.

#### 4.2.2 Propriedades Mecânicas

4.2.2.1 Resistência da linha de cola dos compensados - O teste de tensão de cisalhamento úmido é indicado como o mais adequado para avaliação da qualidade da união colada em compensado de uso externo.

Para a valorização da qualidade de colagem, além da resistência da linha de cola, usou-se o aspecto externo da superfície de ruptura e os valores médios foram comparados com as exigências mínimas das normas DIN e PS 1-74.

A Tabela 8, mostra para todos os tratamentos, os resultados médios obtidos para resistência da linha de cola e porcentagem de retenção de fibras, bem como seus respectivos desvios padrões e coeficientes de variação.

Feita a análise de variância para os 16 tratamentos com 5 repetições cada, para o teste úmido, constatou-se haver diferença significativa entre os tratamentos para um nível de 1% de probabilidade, conforme mostrado no Apêndice.

TABELA 8. RESISTÊNCIA DA LINHA DE COLA SECO E ÚMIDO N/mm<sup>2</sup> E PERCENTAGEM DE FALHA NA MADEIRA

T	Teste Seco						Teste Úmido					
	Resistência N/mm <sup>2</sup>			Falha na madeira %			Resistência N/mm <sup>2</sup>			Falha na madeira %		
	$\bar{X}$	s	C.V.	$\bar{X}$	s	C.V.	$\bar{X}$	s	C.V.	$\bar{X}$	s	C.V.
T <sub>1</sub>	2,038	0,216	10,58	36,00	21,000	58,33	0,868	0,213	24,60	18,60	2,881	15,49
T <sub>2</sub>	2,112	0,125	5,93	43,80	22,118	50,50	0,821	0,079	9,67	35,00	6,205	17,73
T <sub>3</sub>	1,784	0,269	15,06	25,80	4,919	19,07	0,691	0,179	25,94	22,20	4,382	19,74
T <sub>4</sub>	2,381	0,160	6,75	33,60	20,959	63,38	0,771	0,133	17,24	21,00	2,236	10,65
T <sub>5</sub>	2,586	0,327	12,65	56,80	11,360	20,00	1,121	0,173	15,41	49,00	8,408	17,16
T <sub>6</sub>	2,562	0,198	7,74	47,00	10,536	22,42	1,007	0,156	15,46	39,00	3,647	9,35
T <sub>7</sub>	2,148	0,197	9,17	49,60	14,843	29,93	0,834	0,101	12,11	36,00	2,388	6,63
T <sub>8</sub>	2,503	0,312	12,45	40,60	8,503	20,94	1,075	0,098	9,14	37,00	3,715	10,04
T <sub>9</sub>	2,043	0,339	16,57	31,60	6,025	19,07	0,784	0,147	18,76	27,20	9,747	35,83
T <sub>10</sub>	2,140	0,317	14,80	54,00	10,025	18,57	0,810	0,140	17,29	37,00	6,656	17,99
T <sub>11</sub>	1,740	0,226	12,99	27,00	3,937	14,58	0,799	0,173	21,62	21,60	5,030	23,29
T <sub>12</sub>	2,212	0,467	21,13	46,60	19,126	41,04	0,893	0,106	11,88	23,20	6,017	25,93
T <sub>13</sub>	2,349	0,221	9,43	54,20	18,143	33,48	1,027	0,138	13,41	48,00	4,549	9,48
T <sub>14</sub>	2,587	0,486	18,78	72,00	11,511	15,98	1,147	0,088	7,64	54,00	7,416	13,73
T <sub>15</sub>	2,277	0,635	27,89	50,20	22,819	45,47	0,899	0,221	24,62	40,60	4,561	11,23
T <sub>16</sub>	2,743	0,477	19,32	46,40	8,649	18,64	1,076	0,287	26,65	38,00	7,797	20,52

A análise de variância do esquema fatorial a níveis de 1 e 5% de probabilidade, conduzida com todos os resultados, revelou que a quantidade de formaldeído teve uma influência altamente significativa na qualidade de resistência da cola e significativa na interação umidade de lâmina e quantidade de cola.

Examinando a influência dos níveis de formaldeído por uma comparação de médias, dos tratamentos que apresentavam 5% aos tratamentos com 9% de formaldeído, verificou-se que a quantidade de 9% de formaldeído teve uma influência significativa na resistência da cola, resultados concordantes com SANTANA *et alii*<sup>32</sup> e SCHARENBER<sup>35</sup>).

Todavia, a análise fatorial revelou que os níveis de pH, quantidade de cola e umidade de lâmina testados não tiveram influência significativa na qualidade de resistência. O pH é uma variável que está mais relacionada com a velocidade de reação entre o tanino, o formaldeído e a temperatura de trabalho da cola (ZOOLOGUD *et alii*<sup>45</sup>). Quanto a não significância dos níveis de umidade das lâminas testados poderia ter sido explicada pelo valor de 10% estar dentro do intervalo de umidade máximo exigido para colagem de compensados (TOMASELLI<sup>38</sup>), e o teor de umidade de 5% ser o recomendado como ideal para colagem com adesivos fenólicos.

Com respeito ao fator quantidade de cola, a não significância poderia ser explicada por estarem os níveis testados dentro dos valores mínimos exigidos para colagem com tanino em compensados de coníferas (SAAYMAN & CATLAY<sup>29</sup> e SCHARENBERG<sup>35</sup>).

Portanto, sendo que os dois fatores quantidade de cola e umidade de lâmina não apresentaram diferenças estatisticamente significativas

no desempenho da qualidade de resistência da cola, mas como foi significativa a interação entre eles, foi feita uma avaliação da interação em forma desdobrada para constatar quais dos níveis dos fatores tiveram influência dentro das faixas testadas, assim encontrou-se altamente significativo o efeito do nível de 320 g/m<sup>2</sup> de cola com o nível de 5% de umidade de lâminas, conforme pode ser observado no Apêndice.

Com o propósito de determinar os tratamentos melhores pelos padrões mínimos exigidos pelas normas, além do valor da resistência dos 8 tratamentos que tinham o nível de 9% de formaldeído, associou-se a percentagem de falha na madeira. Sendo assim os valores médios de resistência dos tratamentos T<sub>14</sub>, T<sub>5</sub>, T<sub>16</sub>, T<sub>8</sub>, T<sub>13</sub> e T<sub>6</sub> enquadraram-se com o padrão da norma DIN, que considera valores de resistência para avaliação da linha de cola, a qual deve ser no mínimo de 0,98 N/mm<sup>2</sup>, para compensados feitos de madeiras cuja massa específica aparente seja igual ou inferior a 0,50 g/cm<sup>3</sup>.

Por outro lado, ao considerar-se a porcentagem de retenção de fibras, todos os 8 tratamentos estão dentro das especificações da norma PS 1-74, que considera como mínimo 30% de falha na madeira, quando 95% dos painéis testados apresentarem esta porcentagem.

Finalmente, associando-se a estes 8 tratamentos, além da resistência e retenção de fibras a úmido, os valores médios de resistência e falha na madeira a seco e o coeficiente de variação, nota-se que os tratamentos T<sub>14</sub> e T<sub>5</sub> apresentam melhor qualidade de colagem.

4.2.2.2 Flexão estática - Na Tabela 9, estão apresentados para flexão estática, bem como seus respectivos desvios padrões e coeficientes de variação.

Para todos os valores foi feita a análise de variância a qual revelou que não houve diferença significativa entre os tratamentos para um nível de 95 e 99% de probabilidade, conforme Apêndice.

Observando os valores médios do MOR e MOE, evidenciou-se uma diferença entre a resistência no sentido paralelo e o transversal. Esta diferença é devida ao fato do painel ser confeccionado com 3 lâminas, pois quanto maior é o número de camadas maior é a equalização em termos de resistência nas duas direções e melhor a distribuição de carga através do painel (KEINERT Jr.<sup>9</sup>).

Comparados os resultados médios com os valores mínimos exigidos pelas normas e outros resultados de compensados manufaturados com diferentes espécies de *Pinus*, indicados na Tabela 10, observou-se que o MOR no sentido paralelo está dentro da norma DIN e o MOE semelhante aos resultados médios encontrados por MEDINA<sup>15</sup> e ROMEIRO DE AGUIAR<sup>27</sup>. Com respeito aos outros valores, observou-se um desempenho semelhante quanto à flexão estática, podendo a diferença ter sido em função do maior número de lâminas dos compensados comparados.

Os valores médios da flexão paralela variaram entre 5174 e 8268 N/mm<sup>2</sup> para o MOE e de 43,65 e 64,09 N/mm<sup>2</sup> para o MOR, os quais comparados aos valores encontrados para madeira sólida de *Pinus elliottii*, como pode ser observado na Tabela 10, são um pouco inferiores, sendo esta uma característica de produtos compensados os quais têm uma redução na resistência máxima da madeira e um aumento na resistência mínima (KEINERT Jr.<sup>9</sup>).

TABELA 9. VALORES MÉDIOS DE RESISTÊNCIA A FLEXÃO ESTÁTICA EM N/mm<sup>2</sup>

T	Módulo de Ruptura (N/mm <sup>2</sup> )						Módulo de Elasticidade (N/mm <sup>2</sup> )					
	Paralelo a grã da capa			Transversal a grã da capa			Paralelo a grã da capa			Transversal a grã da capa		
	$\bar{X}$	s	C.V.	$\bar{X}$	s	C.V.	$\bar{X}$	s	C.V.	$\bar{X}$	s	C.V.
T <sub>1</sub>	56,78	9,40	16,64	8,13	1,72	21,10	6.362	1.253	19,69	653	145	22,15
T <sub>2</sub>	54,50	12,83	22,21	10,81	2,77	25,62	6.368	2.279	35,78	918	239	26,04
T <sub>3</sub>	57,14	12,41	21,72	9,31	2,31	24,81	6,362	1,250	19,65	792	147	18,53
T <sub>4</sub>	64,09	14,67	22,88	10,09	2,25	22,30	6.863	1.883	27,44	662	158	23,93
T <sub>5</sub>	52,50	9,36	17,83	10,56	3,05	28,88	6.595	2.020	30,64	881	223	25,27
T <sub>6</sub>	50,74	11,37	22,41	9,31	2,34	25,13	6.345	2.102	33,12	823	155	18,87
T <sub>7</sub>	54,77	7,18	13,11	8,89	1,55	17,44	6.445	0945	14,67	675	96	14,20
T <sub>8</sub>	52,56	13,76	26,19	9,84	2,14	21,75	6.537	2.472	37,81	684	216	31,64
T <sub>9</sub>	49,58	14,36	29,97	10,20	1,89	18,53	5.174	1.540	29,76	884	219	24,77
T <sub>10</sub>	47,45	7,64	16,01	9,13	1,51	16,54	6.236	1.797	28,81	720	76	10,57
T <sub>11</sub>	47,13	6,75	14,32	8,56	1,13	13,20	5.092	635	12,47	787	168	21,36
T <sub>12</sub>	50,46	7,58	15,01	8,74	1,50	17,16	5.428	737	13,58	703	129	18,38
T <sub>13</sub>	51,21	9,35	18,27	9,66	1,82	18,84	6.246	1.196	19,15	814	214	26,29
T <sub>14</sub>	61,58	6,25	10,14	9,70	3,11	32,06	8.268	2.673	33,41	832	311	37,42
T <sub>15</sub>	43,65	8,38	19,19	7,85	1,45	18,47	6.190	1.792	28,95	690	138	20,06
T <sub>16</sub>	46,71	15,10	32,32	10,08	2,65	26,29	7.047	2.628	37,50	867	199	22,96

TABELA 10. FLEXÃO ESTÁTICA (N/mm<sup>2</sup>). VALORES DE COMPARAÇÃO

Norma e espécie	Flexão paralela N/mm <sup>2</sup>		Flexão transversal N/mm <sup>2</sup>		Observações
	MOR	MOE	MOR	MOE	
<i>Pinus elliottii</i>	53,00	6.349	9,50	774	Compensado com 7,8 mm de espessura composto por 3 lâminas (RESULTADO DA DISSERTAÇÃO)
DIN 68705	40,00		15,00		Valores mínimos exigidos para compensados de construção
<i>Pinus elliottii</i>	55,73	6.677	13,91	653	Compensado com 9 mm de espessura composto por 3 lâminas (MEDINA <sup>15</sup> )
<i>Pinus elliottii</i>	49,00	6.733	47,00	4.283	Compensado com 8 mm de espessura composto por 5 lâminas (ROMEIRO DE AGUIAR <sup>27</sup> )
<i>Pinus caribaea hondurensis</i>	72,00		15,00		Compensado com 9 mm de espessura composto por 3 lâminas (ROMEIRO DE AGUIAR <sup>27</sup> )
<i>Pinus strobus chiapensis</i>	39,00				Compensado com 15 mm de espessura composto por 5 lâminas (ROMEIRO DE AGUIAR <sup>27</sup> )
<i>Pinus elliottii</i>	68,60	8.932	55,30	7.252	Compensado com 8 mm de espessura composto por 5 lâminas (HAYASHIDA <sup>7</sup> )
<i>Pinus elliottii</i>	73,50	11.731			Madeira sólida coletada na base (TOMASELLI <sup>37</sup> )
<i>Pinus elliottii</i>	68,00	10.721			Madeira sólida coletada no médio da altura comercial (TOMASELLI <i>et alii</i> <sup>39</sup> )

A não significância dos resultados das colas testadas na flexão pode ter sido porque a resistência em flexão de um compensado depende, principalmente, das propriedades da seção produzida na construção do painel por laminação cruzada, das combinações das espessuras das lâminas, do número de lâminas, da direção do grã e das espécies utilizadas, sendo que a cola poderia influir em um menor grau se a qualidade de adesão for muito inferior ao extremo de permitir deslizamento entre as lâminas (KEINERT Jr.<sup>9</sup>).

#### 4.3 ASPECTOS ECONÔMICOS

Pode-se observar, na Tabela 11, que os preços das matérias primas dos adesivos sintéticos são superiores aos dos adesivos à base de tanino. Por outro lado, tendo o paraformaldeído um custo elevado, sua menor participação na formulação faz que não influa, demasiadamente, no custo final do adesivo de tanino.

TABELA 11. PREÇOS DE ADESIVOS E MATÉRIA-PRIMA BÁSICA SEGUNDO FORNECEDORES

Tipo de cola e componentes	Preço de Cola e Produtos Componentes*	
	Cr\$/Kg	ORTN/Kg
1. Uréia-formol (líquida)	5.274	0,075
Uréia-formol (pó)	8.269	0,117
2. Fenólica (45% sólidos)	5.659	0,080
3. Extensor (farinha de trigo)	4.012	0,057
4. Formalina (formol 37% conc.)	3.569	0,051
5. Tanino (pó 96% sólidos)	4.950	0,070
6. Tanino (xarope 50% sólidos)	2.640	0,037
7. Extensor (a base casca de coco)	2.380	0,034
8. Paraformaldeído	20.000	0,283
9. Adesivo tanino-formaldeído (9% de paraformaldeído e 12% extensor casca de coco)	3.683	0,052
10. Adesivo fenólico (10% de extensor casca de coco e 10% de água)	5.897	0,084

\* Preços correspondentes ao mês de dezembro de 1985.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

1 Na análise fatorial, o efeito da quantidade de paraformaldeído sobre a resistência da linha de cola foi significativa ao nível de 1% de probabilidade. Porém o efeito da umidade de lâmina e quantidade de cola não tiveram influência significativa nos níveis de (5 e 10% e 320 e 400 g/m<sup>2</sup>) testados. Sendo assim, o nível de 9% de paraformaldeído presente na mistura colante apresentou o melhor desempenho quanto à resistência da linha de cola.

2 A resina não fortificada de tanino-formaldeído, numa proporção de 50% e 9% respectivamente, é apropriada para a fabricação de compensados de *Pinus elliottii* para uso exterior, aplicando 320 g/m<sup>2</sup> de cola por linha dupla, umidade de lâmina de 5%, temperatura de prensagem de 120°C e 12% de extensor. Assim, obtivemos resultados de resistência da linha de cola acima de 0,98 N/mm<sup>2</sup> exigido como mínimo pela norma DIN para madeiras de densidade inferior a 0,5 g/cm<sup>3</sup> e porcentagem superior a 50% de retenção de fibras, que segundo a norma PS 1-74 é aceitável para compensados de uso exterior (nos melhores tratamentos T<sub>14</sub> e T<sub>15</sub>).

3 Na formulação de tanino é importante manter-se o pH da cola um pouco maior que 4,6 e menor ou igual a 7, objetivando uma boa viscosidade e uma vida útil suficientemente longa.

4 Os compensados de *Pinus elliottii*, apresentaram características bastante satisfatórias com relação às propriedades de resistência em flexão estática e estabilidade dimensional. De maneira geral, o comportamento foi semelhante aos resultados encontrados em outros trabalhos, em termos de MOE, MOR, densidade aparente (12% de umidade), inchamento e recuperação em espessura e umidade de equilíbrio para todos os compensados.

5 A cola de tanino-formaldeído, produzida neste trabalho usando o paraformaldeído custa Cr\$ 1.179/m<sup>2</sup>, usando 320 g/m<sup>2</sup>, com base nos preços do final de 1985, enquanto que a cola comercial de fenol-formaldeído custa Cr\$ 1.887/m<sup>2</sup>, usando 320 g/m<sup>2</sup>. O preço da cola sintética excede 37% do preço da resina tanino-formaldeído. Os componentes da cola que entram na manufatura dos compensados estão todos disponíveis no mercado nacional, necessitando de importação, somente o paraformaldeído. Os adesivos de tanino poderão competir atualmente, em posição favorável, com as colas sintéticas no mercado nacional.

6 O uso de cola de tanino-formaldeído de grau externo é mais barata que os adesivos de uréia-formaldeído de grau interno, sendo que a aplicação interna de adesivo de tanino leva uma distinta superioridade na resistência à água, como também, um bom desempenho quanto a resistência da linha de cola e porcentagem de falha na madeira a seco. Além disto, ao ser usado industrialmente, teria a vantagem de ser estocado um só tipo de adesivo em vez de dois (para uso interno e externo).

Com base nas conclusões, sugere-se ainda que:

1. Devido que o uso de paraformaldeído onera o processo e tendo em vista seu alto custo e necessidade de importação, seria de interesse desenvolver estudos adicionais com outros substitutos, tais como:

- a) soluções concentradas de formaldeído, que são compostos de uma mistura de metilouréias e formaldeído em uma proporção aproximadamente 15-23% de uréia e 55-60% de formaldeído;
- b) formalina (formol 37% de concentração), a qual é mais reativa que o paraformaldeído, sendo necessário neste caso ainda pesquisar pH, quantidade de formalina e/ou uso de extensor no adesivo. Um outro fato que deve levar-se em conta na utilização de formalina é o rápido fluxo de vapor de formaldeído durante a prensagem, problema que pode ser contornado com a adição de um emulsionante específico como a parafina ou óleo natural.

2. Com a finalidade de reduzir os efeitos das impurezas presentes no tanino que influem diretamente sobre a resistência da linha de cola, seria de interesse estudar o uso de resinas sintéticas como fortificantes, tais como o fenol-formaldeído.

3. Desenvolver estudos no sentido de melhorar as propriedades de resistência dos compensados de *Pinus* para uso estrutural, utilizando mais lâminas na fabricação, visando uma maior resistência nos dois sentidos. Estudar também o uso de pré-tratamentos como revestimento superficial e/ou tratamentos adicio-

nais como resinas hidrófugas com a finalidade de melhorar a absorção de água nos compensados de *Pinus*, por ser esta um tanto acentuada para uso externo.

4 A viabilidade técnica dos compensados para uso externo e interno manufaturados a partir de *Pinus elliottii* ficou comprovada neste trabalho, restando elaborar estudos de produtos compensados de outras espécies de *Pinus* da região sul do país.

## SUMMARY

Tannin-formaldehyde adhesive was tested in the manufacture of Pinus elliottii Engelm. plywood for external use. The adhesive used was composed of tannin, extracted from bark of black wattle (Acacia mearnsii De Wild) grown in Southern Brazil, and of imported formaldehyde (paraformaldehyde). Two adhesive characteristics were tested, i.e., pH (4,6 and 7,0) and formaldehyde concentration (5% and 9%). Two processing characteristics were also tested, i.e. ply moisture content (5% and 10%) and adhesive quantity used (320 g/m<sup>2</sup> and 400 g/m<sup>2</sup>, double glue line). These four variables were evaluated according to their effects on adhesive strength, using 80 plywood panels. To determine adhesive strength quality, minimal values of shear strength according to DIN standard were used as well as minimal values of wood failure according to PS 1-74 standard. Statistical analysis showed that formaldehyde at 9% showed high significant influence on adhesive strength quality. Formaldehyde at 5%, pH, ply moisture and adhesive quantity did not show any significance. The characterization of plywood behaviour was obtained through the following physico-mechanical tests; static bending (modulus of rupture (MOR) and elasticity (MOE), swelling and thickness recovery, water absorption, specific gravity and moisture content. Mean values, considering all treatments, were: MOR = 53,00 N/mm<sup>2</sup> parallel to surface and 9,50 N/mm<sup>2</sup> perpendicular to surface; MOE = 6349 N/mm<sup>2</sup> parallel to surface and 774 N/mm<sup>2</sup> perpendicular to surface; thickness swelling = 8,31%; water absorption = 63,5%; thickness recovery = 2,38%; apparent specific gravity = 0,555 g/cm<sup>3</sup>; moisture content = 10,86%. These results agree with those found in other experiments made with Pinus elliottii external plywood.

## APÊNDICE

TABELA 12. TESTE ÚMIDO. RESISTÊNCIA DA LINHA DA COLA. ANÁLISE DE VARIÂNCIA

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Ef. A pH	1	1,842	1,842	0,683
Ef. B paraformaldeído	1	98,701	98,701	36,600**
Ef. C Umidade de lâmina	1	9,481	9,481	3,515
Ef. D Quantidade de cola	1	10,614	10,614	3,935
Ef. AB	1	0,008	0,008	0,003
Ef. AC	1	3,672	3,672	1,362
Ef. AD	1	2,332	2,332	0,865
Ef. BC	1	2,880	2,880	1,068
Ef. BD	1	2,528	2,528	0,937
Ef. CD	1	11,598	11,598	4,300*
Ef. ABC	1	2,854	2,854	1,058
Ef. ABD	1	0,190	0,190	0,070
Ef. BCD	1	1,554	1,554	0,576
Ef. ACD	1	3,952	3,952	1,465
Ef. ABCD	1	1,991	1,991	0,738
Tratamento	15	154,291	10,286	3,814**
Erro	64	172,582	2,697	
Total	79	326,873		

$$F(15-64; 0,95) = 1,834$$

$$F(15-64; 0,99) = 2,239$$

$$F(1-64; 0,95) = 3,995$$

$$F(1-64; 0,99) = 7,065$$

TABELA 13. TESTE ÚMIDO. ANÁLISE ESTATÍSTICA DA INTERAÇÃO CD

<u>EFEITO DA INTERAÇÃO</u>		
	$d_1$	$d_2$
$C_1$	193,81 (20)	193,15 (20)
$C_2$	164,81 (20)	194,61 (20)
$Z$	358,62 (40)	387,76 (40)

$c_1$ : umidade de lâmina 5%                       $d_1$ : quantidade de cola 320 g/m<sup>2</sup>  
 $c_2$ : umidade de lâmina 10%                       $d_2$ : quantidade de cola 400 g/m<sup>2</sup>

. ANOVA DA INTERAÇÃO

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Ef. C em $d_1$	1	21,025	21,025	7,796**
Ef. C em $d_2$	1	0,053	0,053	0,020
Erro	64	172,582	2,697	

$$F(1-64; 0,95) = 3,995$$

$$F(1-64; 0,99) = 7,065$$

TABELA 14. FLEXÃO ESTÁTICA SENTIDO PARALELO. MÓDULO DE RUPTURA N/mm<sup>2</sup>. ANÁLISE DE VARIÂNCIA

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Tratamento	15	2.232,728	148,849	1,285 n.s.
Erro	64	7.415,604	115,869	
Total	79	9.648,332		

$$F(15-64; 0,95) = 1,834$$

$$F(15-64; 0,99) = 2,239$$

TABELA 15. FLEXÃO ESTÁTICA SENTIDO PARALELO. MÓDULO DE ELASTICIDADE N/mm<sup>2</sup>. ANÁLISE DE VARIÂNCIA

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Tratamento	15	41.981.082	2.798.738,800	0,843 n.s.
Erro	64	212.407.178	3.318.862,156	
Total	79	254.388.260		

$$F(15-64; 0,95) = 1,834$$

$$F(15-64; 0,99) = 2,239$$

TABELA 16. FLEXÃO ESTÁTICA SENTIDO TRANSVERSAL. MÓDULO DE RUP-TURA N/mm<sup>2</sup>. ANÁLISE DE VARIÂNCIA

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Tratamento	15	53,720	3,581	0,771 n.s.
Erro	64	297,063	4,642	
Total	79	350,783		

$$F(15-64; 0,95) = 1,834$$

$$F(15-64; 0,99) = 2,239$$

TABELA 17. FLEXÃO ESTÁTICA SENTIDO TRANSVERSAL. MÓDULO DE ELASTICIDADE N/mm<sup>2</sup>. ANÁLISE DE VARIÂNCIA

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Tratamento	15	606.273,780	40.418,252	1,167 n.s.
Erro	64	2.217.403,760	34.646,934	
Total	79	2.2823.677,540		

$$F(15-64; 0,95) = 1,834$$

$$F(15-62; 0,99) = 2,239$$

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AMERICAN PLYWOOD ASSOCIATIONS. APA U.S. Product Standard PS 1-74 for construction & industrial plywood, 1974.
- 2 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM. Wood; adhesives. Philadelphia, 1981.
- 3 BÜHRER, E.N. Química e tecnologia dos plásticos. Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 1966. 128 p.
- 4 CHUGG, W.A. Glulam. London. Ernest Benn, 1964. 423 p.
- 5 DAVIES, D.D.; GIOVANELLI, B. & REES, M.A. Bioquímica vegetal. Barcelona, Omega, 1969. 504 p.
- 6 DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. DIN. Normen für Holzfaserplatten Spanplatten, Sperrholz. Berlin, 1982.
- 7 HAYASHIDA, K. Compensado de *Pinus elliottii* e suas propriedades físicas e mecânicas. São Paulo, IPT, 1972. 6 p. (Relatório nº 6.248)
- 8 . Laminação e contraplacado de *Pinus elliottii* Eng.var. *elliottii*. São Paulo, 1973. 21 p. (Trabalho nº 8).
- 9 KEINERT Jr., S. Influência de diversos parâmetros nas propriedades de chapas de partículas. Paraná Florestal, 3: 19-23, 1984.
- 10 . & WOLF, F. Alternativas de adesivos a base de tanino para madeira. Série Técnica FUPEF, 13, 1984. 24 p.
- 11 KOCH, P. Utilization of southern pines. Washington, USDA, 1972. v. 2, 420 p. (Agriculture handbook).

- 12 KOLLMANN, F. F.P.; KUENZI, E.W. & STAMM, A.J. Principles of wood science and technology. Berlin, Springer, 1975. v. 2, 703 p.
- 13 KULVIK, E. Review of past research on utilization of naturally occurring organic product as replacement of sintethic phenolic in wood adhesives. Unido Workshop on adhesives. Vienna, Austria, 1977. 27 p.
- 14 KUNISUKE, H.; SUGANO- E.; KATSUZAWA, Y.; HAYASHIDA, K. Synthesis of tannin adhesives and their properties. In: CONFERENCE ON WOOD GLUING, Madison, 1976. Proceedings.
- 15 MEDINA, J.C. Efeito de três temperaturas de laminação na produção de lâminas por desenrolo e na qualidade mecânica da linha de cola de compensados fenólicos produzidos a partir de *Pinus elliottii*. Dissertação Mestrado em andamento. Curitiba, 1986. Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências Agrárias. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal.
- 16 NOCK, H.P. & RICHTER, H.G. Adesão e adesivos. Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 1978. 93 p.
- 17 PIZZI, A. Hot setting tannin-urea formaldehyde exterior. Adhesives age, Dec., 1977. p. 27-29.
- 18 \_\_\_\_\_. Tannin-based adhesives. J. Macromol. Sci., 18(2): 247-315, 1980.
- 19 \_\_\_\_\_. & SCHARFETTER, H.O. The chemistry and development of tannin-based adhesives for exterior plywood. J. Appl. Polym. Sci., 22: 1745-1761, 1978.
- 20 \_\_\_\_\_.; SCHARFETTER, H.O. & KES, E.W. Adhesives and techniques open new possibilities for the wood processing industry. Holz als Roh- und Werkstoff, 39: 85-89, 1981.
- 21 PLOMLEY, K.F. Tannin-formaldehyde adhesives for wood. Australia Div. For. Prod. Technol. Pap., n. 29, 1966. 16 p.
- 22 \_\_\_\_\_. Tannin resin in use in Australia. World Wood, 17(3): 21-22, 1976.
- 23 \_\_\_\_\_. & PANKEVICIUS, E.R. Moisture changes in tannin-formaldehyde and phenol-formaldehyde adhesives in contact with wood and minimum resin mixture contents for hot press banding (Topic 1/27). In: FOREST PRODUCTS RESEARCH CONFERENCE, 18., Highett, 1977. Contributed Papers. 3 p.

24. PLOMLEY, K.F. The development of wattle tannin-formaldehyde adhesives for wood. CSIRO. Doc. nº 13. FAO WORLD CONSULTATION.
25. RICHTER, H.G. & BURGER, L.M. Anatomia da madeira. Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 1978. 76 p.
26. RIZZINI, C.T. & MORS, W.B. Botânica econômica brasileira. São Paulo, EDUSP, 1976. 69 p.
27. ROMEIRO DE AGUIAR, O.J. Utilização de *Pinus* na produção de laminados e compensados. Silvicultura, 34: 37-43, 1984.
28. SAAYMAN, H.M. & BROWN, C.H. Wattle-base tannin-starch adhesives for corrugated containers. For. Prod. J., 27(4): 21-25, 1979.
29. \_\_\_\_\_. & OATLEY, J.A. Wood adhesives from wattle bark extract. For. Prod. J., 26(12): 27-33, 1976.
30. SANTANA, M.A. & PASTORE, F. Adesivo de tanino-formaldeído para aglomerados. Série Técnica IBDF, 2, 1981. 12 p.
31. \_\_\_\_\_. & SOBRAL FILHO, M. Desenvolvimento de adesivos tanino formaldeído: efeito da quantidade de carga (filler) na qualidade da colagem. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 3., Manaus, 1978. Anais. São Paulo, Sociedade Brasileira de Silvicultura, 1978.
32. \_\_\_\_\_.; COPPENS, H.A.; PASTORE Jr., P.; NAKAMURA, R.M. Adesivo de tanino-formaldeído para fabricação de compensados e aglomerados para uso interior e exterior. Série Técnica IBDF, 2., 1970. 19 p.
33. SHARFETTER, H.; PIZZI, A. & ROSSOUW, T. Some new ideas on tannin adhesives for wood. In: IUFRO MEETING, Mérida, Venezuela, 1977. 16 p.
34. SCHARFETTER, H. & PIZZI, A. Tannin adhesives-from laboratory to industry. In: IUFRO WORLD CONGRESS, 17., Tokyo, Japan, 1981. Proceedings. Vienna, IUFRO, 1981.
35. SCHARENBERG, J.C. Economic aspects of tannin extracts as wood adhesive binders. Unido Workshop on Adhesives. Vienna, Austria, 1977. 28 p.

- 36 SELBO, M.L. Adhesive bonding of wood. Technical B. For. Serv. USDA, 1512, 1975. 121 p.
- 37 TOMASELLI, I. Comparação da qualidade da madeira de *Araucaria angustifolia* e *Pinus elliottii* spp. produzida em reflorestamentos. In: PROBLEMAS FLORESTAIS DO GÊNERO ARAUCARIA, Curitiba, 1980. Anais. Curitiba, FUFEP, 1980.
- 38 \_\_\_\_\_. Secagem das lâminas para indústria de painéis. Madeira/Móveis, 1(1): 27-33, 1983.
- 39 \_\_\_\_\_.; MORESCHI, J.C. & CASTRO, N.S. Influência da resina-gem na qualidade da madeira de *Pinus elliottii*, estudos preliminares. Série Técnica FUFEP, 9, 1981. 11 p.
- 40 UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA. Tecnologia florestal. Lisboa, UTL. Instituto Superior de Agronomia, 1965. 357 p.
- 41 UNIVERSIDAD NACIONAL DE SANTIAGO DEL ESTERO - UNSE. Tecnología de polímeros. Santiago del Estero, 1968. 177 p.
- 42 WELLONS, J.D.; KRAHMER, R.L.; SANTOS, M.D.; JOKERST, R.W. Thickness loss in hot-pressed plywood. For. Prod. J., 33(1): 27-34, 1983.
- 43 WOLF, F. Notes on plywood bonding with mimosa-based adhesive. Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 1973. 6 p.
- 44 XAVIER, T.G. Colagem de madeiras compensadas à prova de água. Móvil, 31, 1985. 13 p.
- 45 ZOOLAGUD, S.S.; MOHANDAS, K.K.; RANGAZAJU, T.S.; NAZAYANA PRASAD, T.R.; GEORGE, J. Tannin extended phenol-formaldehyde resin adhesive for BWP grade plywood. IPIRI J., (2): 59-63. 1975.