

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE ENGENHARIAS**



TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**EFEITO DO TEOR DE SÓLIDOS E PROPORÇÃO DE CATALISADOR
NAS PROPRIEDADES DA RESINA À BASE DE TANINO DE ACÁCIA
NEGRA**

Ariane Angelita Pacheco Piccini

Pelotas, 2010

Ariane Angelita Pacheco Piccini

**EFEITO DO TEOR DE SÓLIDOS E PROPORÇÃO DE CATALISADOR NAS
PROPRIEDADES DA RESINA À BASE DE TANINO DE ACÁCIA NEGRA**

Trabalho acadêmico apresentado ao
Curso de Engenharia Industrial
Madeireira da Universidade Federal de
Pelotas, como requisito parcial à
obtenção do título de Engenheiro
Industrial Madeireiro.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Érika da Silva Ferreira

Pelotas, 2010

Banca examinadora:

Érika da Silva Ferreira (Centro de Engenharias – UFPel)

Luiz Henrique Lamb – (R&D Manager - Tanac SA)

Mônica Regina Garcez (Centro de Engenharias - UFPel)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

CENTRO DE ENGENHARIAS

A comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a monografia

**EFEITO DO TEOR DE SÓLIDOS E PROPORÇÃO DE CATALISADOR NAS
PROPRIEDADES DA RESINA À BASE DE TANINO DE ACÁCIA NEGRA**

Elaborado por

Ariane Angelita Pacheco Piccini

como requisito parcial para a obtenção do título de

Engenheiro Industrial Madeireiro

COMISSÃO EXAMINADORA:

Érika da Silva Ferreira, Dr^a. (Presidente/Orientadora)

Luiz Henrique Lamb (1^o examinadora)

Mônica Regina Garcez, Dr^a. (2^o examinadora)

Pelotas, 26 de novembro de 2010

Dedicatória

Ao meu marido Alexandre G. P. Corvello por estar ao meu lado desde o início e fazer parte da minha vida, seu amor e dedicação foi essencial para o meu sucesso, dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por der-me força para enfrentar todas as adversidades desde o início da minha trajetória para ingressar na universidade.

Aos meus familiares, especialmente aos meus padrinhos e tios que sempre tiveram ao meu lado e dispostos a contribuir e apoiar em tudo que fosse necessário para a minha formação profissional.

Aos meus pais Carlos H. A. Piccini e Berenice V. Pacheco agradeço pela força e confiança, sempre acreditando na minha capacidade de vencer e seguir em frente para atingir os meus objetivos. Especialmente a minha mãe sempre carinhosa e afetuosa, principalmente nos momentos difíceis, mas também nos momentos alegres e de satisfação pela vitória alcançada.

Aos meus irmãos Aline Piccini Roll e Harryson Pacheco Piccini, sempre muito queridos e divertidos, desde início da minha caminhada tiveram ao meu lado, especialmente a minha irmã Aline que me concedeu sua casa quando vim de Passo Fundo para estudar em Pelotas.

Aos meus avôs José S. Pacheco e Zilá Terezinha V. Pacheco que no momento mais difícil da minha vida me estenderam a mão com o amor sincero e dedicação que sempre tiveram por mim, os dois anos que residimos no mesmo prédio, vizinhos de porta, foram maravilhosos e inesquecíveis.

A minha querida orientadora e amiga Érika da Silva Ferreira agradeço pela confiança na minha capacidade de trabalho e pela atenção que sempre me deu e incentivo para as atividades do laboratório. Aos meus colegas de laboratório Michael Pinto Garcia e a Carolina Schneider pela amizade e companheirismo no andamento das atividades propostas no laboratório desde o meu 5^o semestre do curso.

A minha amiga querida e maravilhosa Kellem P. Maciel que mora no meu coração e está ao meu lado desde os tempos de tomar chá de pijama no prédio onde morávamos, nos tempos de cursinho, agradeço a sua amizade sincera e ao seu companheirismo.

Aos meus cachorros lindos Biduca, Junior, King e Aldora que eu amo de paixão e que me fazem rir todos os dias com suas estripulias e demonstração de um amor incondicional.

A empresa Tanac S.A por ter cedido o adesivo Phenotan AP.

Resumo

Piccini, Ariane Angelita Pacheco. **Efeito do teor de sólidos, e proporção de catalisador nas propriedades da resina à base de tanino de acácia negra.** 2010. 48f. Trabalho de conclusão de curso – Centro de Engenharias, Curso de Engenharia Industrial Madeireira. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

O desenvolvimento de adesivos à base de taninos vegetais é realizado em várias partes do mundo. Sua grande vantagem está na origem da matéria-prima, a qual é proveniente de recursos naturais renováveis. O objetivo desta pesquisa foi avaliar a influência do teor de sólidos e proporção de catalisador nas propriedades da resina natural a base de tanino, viabilizando sua utilização na colagem de painéis de madeira. A resina à base de tanino de acácia negra, Phenotan AP, foi disponibilizada na forma de pó, sendo posteriormente confeccionada sob diferentes concentrações (30%, 35%, 40%, 45% e 50%). Os parâmetros avaliados para as diferentes concentrações de tanino foram: viscosidade, densidade, tempo de formação de gel e pH. Para a análise da influência do tempo de formação de gel na resina a 45% foram utilizadas as seguintes proporções de formaldeído e paraformaldeído: 10%, 15% e 20%. Os valores médios de pH tiveram pouca variabilidade entre si. Os valores médios de viscosidade aumentaram significativamente no tratamento à 55% de teor de sólidos, podendo inviabilizar seu uso na produção de certos tipos de painéis de madeira. A densidade das resinas não apresentou diferenças significativas. Na análise dos tempos médios de formação de gel observou-se uma redução da reatividade após adição de paraformaldeído. Os resultados mostraram que a adição de paraformaldeído na solução a 45% de teor de sólidos aumentou significativamente o tempo de formação de gel, influenciando diretamente na produção de resinas tânicas. De modo geral foram observadas propriedades satisfatórias para produção de painéis de madeira aglomerada e de fibras, tendo como exceção apenas a concentração de 55% de resina à base de tanino.

Palavras chave: Tanino de acácia negra. Teor de sólidos. Catalisador. Propriedades da resina.

Abstract

Piccini, Ariane Angelita Pacheco. **Efeito do teor de sólidos, e proporção de catalisador nas propriedades da resina à base de tanino de acácia negra.** 2010. 48f. Trabalho de conclusão de curso – Centro de Engenharias, Curso de Engenharia Industrial Madeireira. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

The development of adhesive-based tannins are held in various parts of the world. Its great advantage is the source of raw material, which comes from renewable natural resources. The aim of this study was to evaluate the influence of solids content and ratio of catalyst in the resin properties to natural tannin based, allowing its use in bonding wood panels. The resin-based black wattle tannin, Phenotan AP was available in powder form and then be prepared under different concentrations (30%, 35%, 40%, 45% and 50%). The parameters for the different concentrations of tannin were: viscosity, density, time of gel formation and pH. To analyze the influence of time of gel formation in the resin at 45% was used the following ratios of formaldehyde and paraformaldehyde, 10%, 15% and 20%. The average pH values had little variation among themselves. The average values of viscosity increased significantly to 55% in the treatment of solids. The density of the resin showed no significant differences. Analyzing the average times of gel formation was observed a reduced reactivity after the addition of paraformaldehyde. The results showed that the addition of paraformaldehyde solution in 45% of solids significantly increased the time for gel formation, directly influencing the production of tannin resins.

Key words: Black wattle tannin, Solids content, Catalyst, Resin Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura de taninos hidrolisáveis.....	5
Figura 2	Estrutura de moléculas flavonóicas.....	5
Figura 3	Unidade flavonóide básica dos taninos condensados	6
Figura 4	Estrutura de ligação Uréia-Formaldeído.....	8
Figura 5	Estrutura de ligação Melamina-Formaldeído	9
Figura 6	Estrutura de ligação Fenol-Formaldeído	9
Figura 7	Estrutura de ligação Resorcinol-Formaldeído	11
Figura 8	Ensaio da viscosidade-Copo Ford.....	19
Figura 9	Ensaio da viscosidade-Brokfeild	20
Figura 10	Ensaio do tempo de formação de gel.....	21
Figura 11	Ensaio do pH.....	22
Figura 12	Valores médios de teor de sólidos para os diferentes tratamentos.....	24
Figura 13	Valores da viscosidade média para os diferentes Tratamentos.....	25
Figura 14	Valores médios de densidade para os diferentes tratamentos.....	26
Figura 15	Valores médios do tempo de formação de gel para os diferentes tratamentos.....	26
Figura 16	Valores médios de pH para os diferentes tratamentos.....	27
Figura 17	Valores médios do tempo de formação de gel para os diferentes proporções de catalisador.....	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Delineamento utilizado para o teor de sólidos.....	17
Tabela 2	Delineamento utilizados para o tipo de catalisador.....	17
Tabela 3	Estatística descritiva para a variável resposta densidade.....	33
Tabela 4	Análise de variância para a variável densidade.....	33
Tabela 5	Estatística descritiva para a variável resposta pH.....	33
Tabela 6	Análise de variância para a variável pH.....	34
Tabela 7	Estatística descritiva para a variável resposta tempo de formação de gel.....	34
Tabela 8	Análise de variância para a variável tempo de formação de gel.....	34
Tabela 9	Estatística descritiva para a variável resposta teor de sólidos.....	35
Tabela 10	Análise de variância para a variável teor de sólidos.....	35
Tabela 11	Estatística descritiva para a variável resposta viscosidade.....	35
Tabela 12	Análise de variância para a variável viscosidade.....	36
Tabela 13	Estatística descritiva para a variável resposta tipo de catalisador.....	36
Tabela 14	Análise de variância para a variável tipo de catalisador.....	36

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	xvii
Lista de Tabelas.....	ixviii
1 Introdução.....	1
2. Objetivos.....	3
2.1 Objetivos gerais.....	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
3 Revisão de Literatura.....	4
3.1 Taninos.....	4
3.2 Resinas sintéticos.....	6
3.3 Resinas naturais.....	11
3.4 Resinas à base de taninos.....	12
3.4.1 Propriedades das resinas à base de tanino.....	13
3.5 Fontes alternativas de adesivos.....	15
4 Material e Métodos.....	16
4.1 Material.....	16
4.2 Preparo das soluções de extrato tânico.....	17
4.3 Propriedades da resinas tânicas.....	17
4.3.1 Determinação do teor de sólidos.....	18
4.3.2 Determinação do tempo de formação de gel.....	18
4.3.3 Determinação da viscosidade	20
4.3.4 Determinação da densidade.....	21
4.3.5 Determinação do pH.....	22

4.3.6	Análise estatística.....	22
5	Resultados e Discussão.....	23
5.1	Propriedades Físicas das Resinas à Base de Tanino.....	23
5.1.1	Teor de sólidos.....	23
5.1.2	Análise da viscosidade	24
5.1.3	Análise da densidade	25
5.2	Propriedades Químicas das Resinas à Base de Tanino.....	26
5.2.1	Análise do tempo de formação de gel.....	27
5.2.2	Análise do pH.....	28
5.2.3	Tempo de formação de gel para diferentes proporções de catalisadores.....	29
6	Conclusão.....	30
7	Referências	31
	Apêndice.....	33
	Anexo.....	34

1. INTRODUÇÃO

Nos países em desenvolvimento, atualmente, os painéis de madeira vêm substituindo o uso da madeira maciça, devido à crescente conscientização ambiental e ao aumento do consumo na construção civil e na indústria moveleira. O desenvolvimento de novas resinas permite a expansão das indústrias madeireiras, principalmente considerando que o custo do adesivo em relação ao custo total dos painéis de madeira aglomerada é elevado.

As resinas utilizadas para fabricação de painéis de madeira são predominantemente sintéticas, à base de uréia-formaldeído, fenol-formaldeído, resorcinol-formaldeído e melamina-formaldeído.

Uma das alternativas para minimizar os efeitos adversos ao meio ambiente, causados pelo emprego de resinas sintéticas, estão associadas ao desenvolvimento e utilização de adesivos derivados de fontes renováveis. De acordo com Margosian (1990, p.1) “outro motivo para a substituição de resinas sintéticas por resinas naturais é devido ao problema da emissão de substâncias tóxicas, como o formaldeído, para a atmosfera”. Resinas à base de tanino utilizam o formaldeído, em menores proporções, para catalisar, se comparado à resinas comerciais.

Os taninos são responsáveis por algumas das cores vistas em flores e pelo sabor adstringente de muitas frutas, chás, vinhos, forrageiras, entre outros. Ocorrem naturalmente nos vegetais, incluindo espécies economicamente importantes como a acácia negra (*Acacia mearnsii*) e pode ser encontrado abundantemente em várias partes das árvores como: raízes, galhos, folhas, flores, frutos e sementes.

Na síntese de adesivos para madeira, os taninos substituem parcial ou totalmente o fenol nos adesivos, fenol-formaldeídos, pois na presença de formaldeído os taninos reagem, formando compostos de alto peso molecular (polimerização) com propriedades adesivas (PIZZI, 1994 apud FERREIRA, 2004).

A caracterização das propriedades dos adesivos, sintéticos e naturais, ocorre pela determinação de suas propriedades físicas e químicas, tais como: densidade, viscosidade, teor de sólidos, pH e tempo de formação de gel.

De modo geral, a viscosidade de soluções de tanino é superior à viscosidade da resina fenol-formaldeído de mesma concentração, devido a concentrações de substâncias não tânicas, presente nos extratos de tanino. O pH influencia diretamente o tempo de cura e durabilidade da resina. O tempo de formação de gel é uma medida que expressa a velocidade de cura da resina, ou seja, a velocidade de formação das ligações tridimensionais que tornam a estrutura polimérica rígida. Sendo assim, é uma medida importante para se conhecer a vida útil da mistura de adesivos.

De acordo com a necessidade das indústrias, pesquisas com resinas naturais vêm sendo desenvolvidas há muitos anos em vários países a fim de se descobrir e aprimorar a utilização de substâncias renováveis que se adaptem ao uso que atualmente é empregado às resinas sintéticas.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo desta pesquisa foi avaliar o efeito de diferentes teores de sólidos e proporções de catalisadores nas propriedades da resina à base de tanino da casca de acácia negra otimizando seu uso para colagem de painéis de madeira.

2.2 Objetivos Específicos

- Produzir resinas à base de tanino da casca de acácia negra com diferentes teores de sólidos;
- Avaliar o efeito do teor de sólidos nas propriedades físicas e químicas das resinas naturais à base de tanino;
- Avaliar a influência de diferentes proporções de catalisadores na reatividade da resina à base de tanino com 45% de sólido resinoso

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Taninos

Taninos são polifenóis de alto peso molecular, solúveis em água, possuindo a propriedade de precipitar proteínas (fonte de colágeno) (FARMER, 1967 apud MORI et al., 2003).

Segundo Pizzi (1993) apud Paes (2006) os taninos vegetais, conhecidos por taninos naturais, podem ser encontrados em várias partes do vegetal, como madeira (cerne), cascas, frutos e sementes. São constituídos por polifenóis e classificados como hidrolisáveis e condensados.

Os taninos hidrolisáveis são poliésteres da glicose e são classificados, dependendo do ácido formado de sua hidrólise, em taninos gálicos ou taninos elágicos. Já os taninos condensados são constituídos por monômeros do tipo catequina e são conhecidos por flavonóides (WENZL, 1970; PIZZI, 1993; HASLAM, 1996 apud PAES, 2006).

Os taninos hidrolisáveis podem ser utilizados como substitutos parciais do fenol na produção de resinas fenol- formaldeído. No entanto, apresentam comportamento químico semelhante aos fenóis, substituídos com baixa reatividade com formaldeído. Este comportamento químico, associado à limitada produção mundial, impede que eles sejam efetivamente utilizados para a produção de adesivos fenólicos (PIZZI, 1983 apud CARNEIRO, 2001).

Segundo PIZZI e PIZZI & SCHARFETTER, 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.

A figura 1 mostra a estrutura dos taninos hidrolisáveis (Fig1).

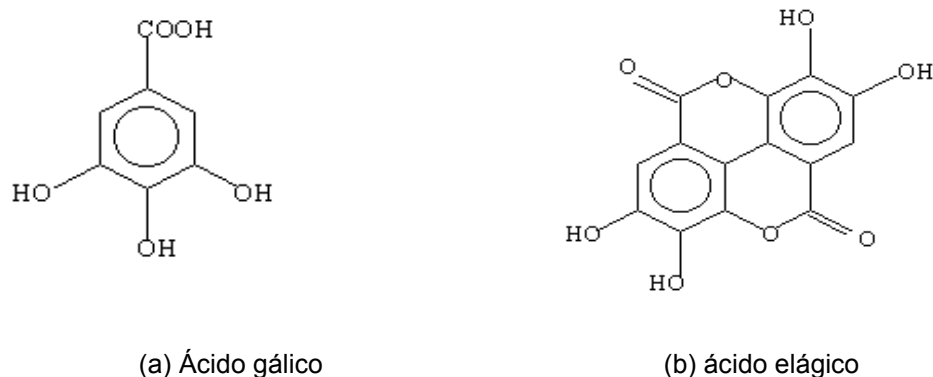


Figura 1- Estrutura de taninos hidrolisáveis.

Fonte: Ferreira, 2004, p.3.

A figura 2 mostra a estrutura química das moléculas flavonóides (Fig.2).



Figura 2 – Estrutura de moléculas flavonóides.

Fonte: Falqueto, 2008, p.1.

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, - 1983 apud LAMA).

Os taninos condensados e os flavonóides que lhe dão origem são conhecidos por sua larga distribuição, estando presentes na casca de todas as folhosas e coníferas examinadas até hoje (HERGERT, 1989 apud CARNEIRO, 2001).

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.

A figura 3 mostra a estrutura química dos taninos condensados (Fig. 3).

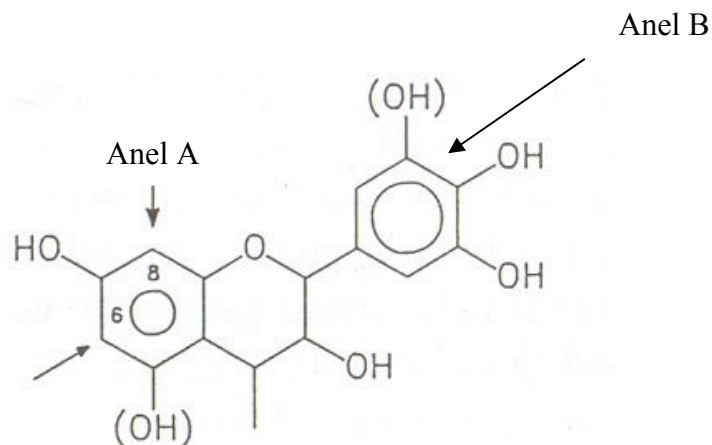


Figura 3- Unidade flavonóide básica dos taninos condensados.

Fonte: Pizzi & Mital, 1994 apud FERREIRA, (2004).

Segundo PIZZI & SCHARFETTER (1994), os formaldeídos reagem com taninos para produzir polimerização através de acoplamentos por pontes de metileno CH_2 nas posições reativas das moléculas flavonóides, principalmente no anel A.

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 a tensão, são apropriadas para colagem de madeiras (SCHARENBERG, 1995).

A formulação, dos adesivos baseia-se na reação dos componentes fenólicos presentes no extrato da casca com um aldeído, geralmente formaldeído. Devido à natureza fenólica, somente os taninos naturais são adequados para a fabricação de resinas adesivas, já que alguns dos núcleos da estrutura molecular têm 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.

Por serem formados de estruturas poliméricas, os taninos condensados, quando utilizados em misturas adesivas, necessitam de baixas quantidades de formaldeído para cura e podem formar linhas de cola altamente resistentes à ação de intempéries (PIZZI, 1983; 1994 apud CARNEIRO, 2001).

Os taninos condensados apresentam grande importância na fabricação de resinas, sendo aqueles provenientes dos extratos da casca de Acácia negra (*Acacia mearnsii*) e da madeira de Quebracho (*Schinopsis sp.*) os mais importantes taninos condensados produzidos industrialmente. Os taninos condensados constituem mais de 95% da produção mundial de taninos comerciais ultrapassando a marca de 350.000 t/ano (GUANGCHENG et al., 1991 apud GONÇALVES, 2008).

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

A extração de taninos pode ser feita através da casca e/ou do cerne de algumas espécies. Exemplos típicos são a acácia negra (*Acacia mearnsii*) e o quebracho (*Schinopsis balansae*). Outras espécies florestais que também são exploradas comercialmente para a produção de tanino são o angico (*Anadenanthera* e *Piptadenia spp*) e o barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*).

Segundo Teixeira et al. (1990) apud Trugilho, (2003) verificaram que a casca de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) possui uma quantidade de tanino variando entre 10,5% a 27,4%. Algumas espécies do gênero *Eucalyptus* também podem conter quantidade razoável deste produto em sua casca.

3.2 Resinas sintéticas

Existem dois tipos de resinas amplamente empregados na indústria madeireira: à base de fenol-formaldeído, para uso externo, sendo normalmente utilizado na construção civil e naval; à base de uréia-formaldeído, para uso interno, sendo empregado, basicamente, na indústria moveleira (DIAS & LAHR, 2003 apud ALMEIDA, 2009).

As resinas uréia-formaldeído perdem sua resistência quando estão sob a ação da umidade por tempo relativamente curto. Dessa forma, exposições contínuas a ambientes com alto teor de umidade, temperaturas iguais ou superiores a 65°C podem provocar baixo desempenho das peças, afetando-as negativamente (SAMLAIK, 1983 apud GURGEL, 2008).

A baixa resistência à umidade das resinas à base de uréia é devido à redução da relação molar uréia-formaldeído, deixando grupos livres, portanto reativos para fazer ligações com as moléculas de água. Essa redução na relação molar entre a uréia e o formaldeído fez-se necessário para redução da emissão de formaldeído, principalmente em ambiente fabril (SELLER, 1994 apud CARNEIRO, 2009).

Mais de 85% das chapas aglomeradas no mundo são fabricadas com resina à base de uréia-formaldeído. Entretanto, devido à toxidez do formaldeído, restrições vêm sendo impostas à utilização dos adesivos uréicos em produtos de madeira para interiores (SCHROEDER & THOMPSON, 1990 apud GURGEL, 2008).

A figura 4 mostra a estrutura química da resina uréica (Fig.4).

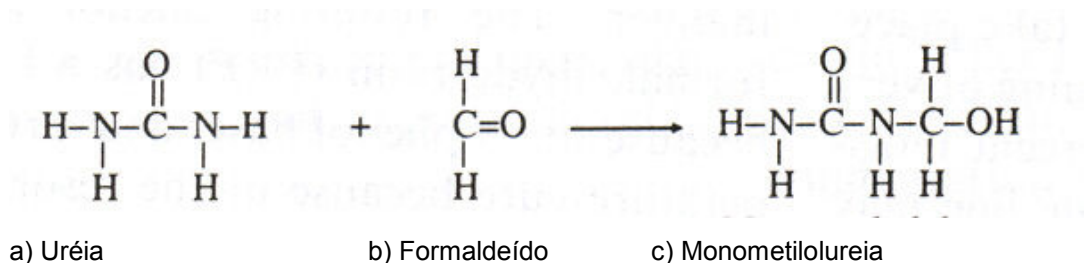


Figura 4 – Estrutura de ligação Uréia-Formaldeído.

Fonte: Ferreira, 2004, p.7.

As resinas melamínicas são comercializadas em forma de pó, porque em soluções aquosas a sua vida útil é curta. A cura, ao contrário das resinas uréia-formaldeído, pode ser efetuada sem catalisadores ácidos, simplesmente através do calor (ABIMCI, 2003 apud PSCHEIDT, 2007).

A figura 5 mostra a estrutura química da resina fenólica (Fig. 5).

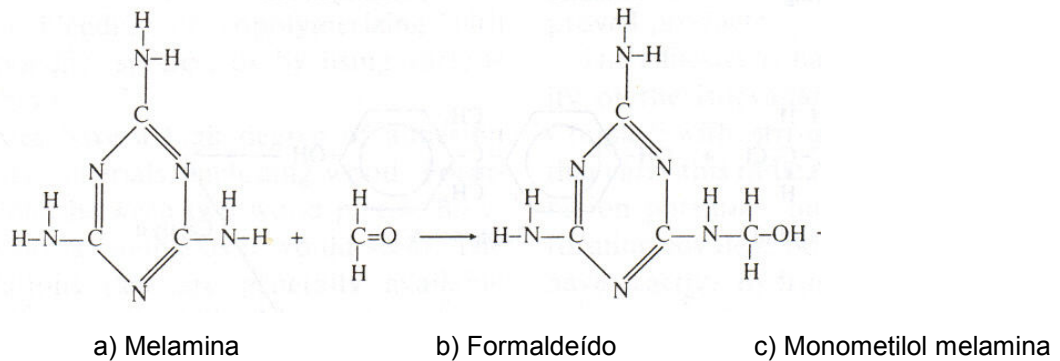


Figura 5 – Estrutura de ligação Melamina-Formaldeído.

Fonte: Ferreira, 2004, p.8.

A resina fenólica é um produto da reação do fenol com o formaldeído. Estes polímeros vêm sendo empregados na colagem de produtos estruturais de madeira adequados para o uso exterior. Somando-se a isso, os painéis de madeira fabricados com a resina fenol-formaldeído não apresentam problema de emissão de formaldeído (GONÇALVES, 2000 apud GURGEL, 2008).

A figura 6 mostra a estrutura química da resina fenólica (Fig. 6).

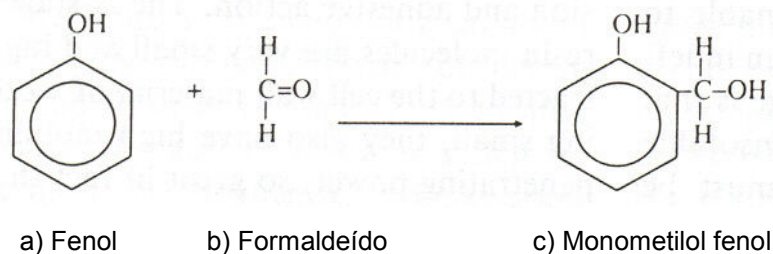


Figura 6 – Estrutura de ligação Fenol-Formaldeído.

Fonte: Ferreira, 2004, p.8.

A química da resina melamina-formaldeído envolve as mesmas reações do formaldeído com os grupos amônia para a formação dos grupos metilol, os quais são condensados por pontes metilênicas como ocorre na uréia. Só que nesse caso os grupos amônia são parte de uma estrutura cíclica de carbonos alternados com nitrogênio, chamado de melamina. Essa estrutura química, em parte, melhora a estabilidade das ligações (MARRA, 1992 apud FERREIRA, 2004).

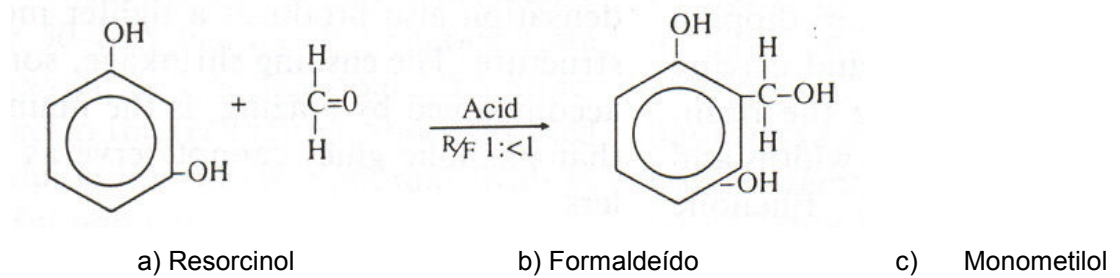
No processo de fabricação do pré-condensado de melamina-formaldeído, o pH situa-se em torno de 9, com a finalidade de não acelerar demasiadamente a reação de condensação, entretanto, a cura final ocorre no meio ácido, com a utilização de mesmos catalisadores da resina uréia-formaldeído. A temperatura de cura é na faixa de 65 a 130 0C, sendo que, na temperatura de 130 0C, não é necessário o uso de catalisador (IWAKIRI, 2005 apud EMERSON, 2010).

As resinas resorcinólicas possuem as mesmas características dos adesivos fenólicos, exceto em relação ao seu tempo de cura por ser bem mais baixo devido à presença do resorcinol (STAMM, 1964 apud FERREIRA, 2004).

As resinas resorcinol-formaldeído encontram larga aplicação em colagem de peças laminadas tais como vigas, cascos de navio e na montagem de aeronaves onde a combinação de alta durabilidade e cura a temperatura ambiente são extremamente importantes. Estas resinas são fornecidas em dois componentes sendo um deles a própria resina e o outro o catalisador.

É uma resina de cura a frio, com catalisador, e utilizada na produção de vigas laminadas, em construções navais, na aviação, etc. Apresenta coloração marrom, viscosidade na faixa de 500 a 800cp e vida útil em armazenagem em torno de um ano à temperatura de 25 0C (IWAKIRI, 2005 apud EMERSON, 2010).

A figura 7 mostra a estrutura química da resina resorcinólica (Fig.8).



Resorcinol

Figura 7 – Estrutura de ligação Resorcinol-Formaldeído.

Fonte: FERREIRA, 2004, p.9.

3.3 Resinas naturais

Alternativas para minimização dos efeitos causados pela utilização de resinas sintéticas estão associadas ao desenvolvimento e uso de resinas derivadas de fontes renováveis (SANTOS, 2008).

As resinas têm sido utilizadas por milhares de anos para uma grande diversidade de aplicações, sendo que até o início deste século as principais matérias primas utilizadas eram de origem animal ou vegetal, como o sangue de alguns animais ou resinas naturais extraídas de folhas e troncos de algumas árvores.

Atualmente uma grande variedade de resinas é produzida industrialmente a partir de substâncias sintéticas, com a finalidade de se obter propriedades adequadas aos novos materiais, como polímeros, cerâmicas especiais e novas ligas metálicas. As resinas naturais ainda são recomendadas para aplicações consideradas não especiais, como para colar papéis ou peças de madeira na construção de pequenos objetos de uso doméstico. A resina de caseína, por exemplo, tem um grande poder de adesão e pode ser facilmente preparada. (BEHMER, 1984).

A caseína é a principal proteína presente no leite (aproximadamente 3% em massa) e é bastante solúvel em água por se apresentar na forma de um sal de cálcio. Sua solubilidade é fortemente afetada pela adição de ácidos que, pela redução do pH, que reduz a presença de cargas na molécula, fazendo com que a sua estrutura terciária seja alterada e, conseqüentemente, levando-a à precipitação.

Esta redução de pH provoca a perda do cálcio, na forma de fosfato de cálcio, que é eliminado no soro.

A adição de bicarbonato de sódio leva à formação do caseinato de sódio, que tem propriedades adesivas, além de eliminar resíduos de ácido do limão. Industrialmente a precipitação da caseína é feita pela adição de ácido clorídrico ou sulfúrico ou ainda pela adição de uma enzima presente no estômago de bovinos, a renina. (BEHMER, 1984).

As resinas de albumina podem ser preparadas a partir de ovos e de sangue. Possuem utilizações especiais quando a pequena resistência da película não tem importância, mas o fundamental é a resistência a água. Os adesivos albumínicos podem ser puros ou em misturas com farinha de soja, ou outras combinações com proteína vegetal ou animal. São utilizados nas colagens de compensados colados a frio, laminados de madeira, cortiça, metal etc. (Shaw, 1975).

3.4 Resinas à base de Tanino-Formaldeído

As resinas à base de taninos são denominadas taninos-formaldeídos, ou TF, e são obtidos pela reação de flavonóides poliméricos naturais (taninos condensados) com formaldeído (PIZZI, 1994 apud CARNEIRO, 2001).

Uma das fontes de taninos mais explorada comercialmente é a acácia negra, sendo que o teor de taninos em base seca em sua casca de 27%. O grande uso da acácia negra para extração de taninos diz respeito não só à concentração da substância na casca como também à qualidade do tanino extraído. Porém, em média, o tempo mínimo para início de exploração dessa espécie é de 5 anos, sendo os melhores rendimentos observados a partir do sétimo ano (SILVA, 2002 apud BRÍGIDA, 2003).

Estas resinas naturais, à base de taninos, vêm sendo empregadas na manufatura de painéis de madeira na Alemanha, sendo que estes painéis fabricados apresentam excelentes propriedades de resistência mecânica (ROFFAEL e DIX 1994 apud TEODORO, 2005).

Freqüentemente, os taninos encontrados na madeira diferem dos encontrados na casca, nas folhagens e nos frutos. Os taninos têm forte atividade

germicida e acredita-se serem os responsáveis pela durabilidade de algumas madeiras (FARMER, 1967 apud MORI, 2003).

O tipo de extração empregada para a produção de tanino influencia na qualidade do mesmo. Portanto, as condições de extração podem ser otimizadas objetivando a produção de extratos com propriedades adequadas à síntese de adesivos. A extração industrial dos taninos é feita normalmente com água quente em presença de baixas concentrações de sais capazes de melhorar a eficiência do processo em termos de quantidade e qualidade dos taninos extraídos. Os sais mais utilizados são sulfito, bisulfito e carbonato de sódio (PIZZI, 1983; CHEN, 1991 apud TOSTES, 2003; GURGEL, 2008).

Desde os primórdios da humanidade, os taninos têm sido utilizados na manufatura do couro e, mais recentemente, para a fabricação de adesivos, na perfuração de poços de petróleo e inclusive na indústria farmacêutica (GONZALES et al., 1990 apud TRUGILHO, 2003).

3.4.1 Propriedades das resinas à base de tanino

A qualidade de uma resina é avaliada, no produto final, principalmente através da viscosidade, pH e tempo de formação de gel. A viscosidade dos extratos tânicos é também fortemente dependente da sua concentração e, em geral, os extratos tânicos são mais viscosos nas concentrações normalmente exigidas para fabricação de adesivos (PIZZI, 1983 apud FALQUETO, 2008).

Uma alta viscosidade torna as resinas à base de taninos inadequados, pois a viscosidade afeta diretamente a formulação, aplicação e resistência da linha de cola dos adesivos produzidos (KEINERT & WOLF, 1984 apud FALQUETO, 2008).

A baixa viscosidade obtida se deve à hidrólise de substâncias não tânicas presentes na solução e à quebra das ligações interflavonoícas do polímero, reduzindo o peso molecular dos taninos, conforme verificado na figura por (MORI, 2000; CARNEIRO, 2006).

O princípio de funcionamento deste método é a medição potenciométrica da diferença de potencial entre um eletrodo de vidro e um eletrodo de referência

mergulhado numa solução aquosa da substancia a analisar (SANTOS C., 2008, p. 22).

O teor de sólidos é definido como a quantidade de matéria orgânica não volátil contida na resina. O tempo de formação de gel é a velocidade com que uma resina se converte de um líquido a um sólido. Esta velocidade depende dos mecanismos químicos da resina (MARRA, 1992 apud STELLA, 2009).

3.5 Fontes alternativas de resina

Uma fonte alternativa de potencial de fenóis simples é o creosoto de eucalipto (destilado do alcatrão vegetal oriundo da pirólise da madeira). Porém, tais compostos possuem, quando comparados ao fenol, baixa reatividade em reações de hidroximetilação e policondensação gradual, necessárias à boa qualidade da resina (PIMENTA, 1990; 1995 apud SANTOS, 2003).

Minimizou-se tal problema, desmetilando o creosoto com ácido bromídrico, para que os grupos metoxílicos (OCH₃) ligados à molécula fenólica fossem substituídos por grupos hidroxílicos (OH), o que aumentou a reatividade dos compostos fenólicos com o formaldeído. (EGREJA, 1999 apud SANTOS, 2003)

A resina à base do extrato de Pracuúba (*Mora paraensis Ducke*) conferiu uma colagem semelhante a resinas sintéticas de uréia-formaldeído em relação à resistência na linha de cola, destacando-se como fonte potencial na produção de resina natural para colagem de madeira (SANTOS, 2008 apud KARLA, 2008).

Visando ao melhor aproveitamento dos resíduos gerados na indústria madeireira, a casca de *Anadenanthera peregrina* é uma alternativa para a extração de taninos, o que poderá reduzir o volume dos resíduos e dar maior valor agregado às cascas. Após a extração, a casca ainda poderia ser queimada para geração de energia, produção de compostos orgânicos ou outras formas de utilização (MORI, 2000; MORI et al., 2001 apud CARNEIRO, 2009).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

A resina Phenotan AP foi fornecida pela Empresa TANAC S/A. A Empresa tem o maior plantio de acácia negra do mundo, com mais de 27.500 hectares de florestas, possuindo também a maior e mais moderna unidade isolada de produção de taninos e seus derivados do mundo, com uma capacidade de produção de 30.000 toneladas/ano, em sua unidade localizada em Montenegro, Rio Grande do Sul.

Obtido através de extratos de acácia negra, a resina Phenotan foi desenvolvida para a fabricação de chapas de madeira, MDF e painéis OSB. A resina Phenotan AP foi disponibilizada na forma de pó.

4.2 Preparo das Resinas de Extrato Tânico

Foram produzidas resinas à base de tanino da casca de acácia negra com os seguintes teores de sólido resinoso: 35%, 40%, 45%, 50% e 55%.

Para posterior análise da reatividade da resina a 45% foram utilizados como catalisadores uma solução de formaldeído a 37% de sólidos e paraformaldeído em pó nas concentrações a seguir: 10%, 15% e 20% sobre o teor de sólidos da resina tânica. Para as demais concentrações de resina foi utilizado como catalisador a solução de formaldeído na proporção de 20%.

A tab. 1 mostra o delineamento utilizado para o teor de sólidos (tab.1).

Tabela 1 Delineamento experimental utilizado para avaliação da influência do teor de sólidos sobre as propriedades da resina à base de tanino

Tratamento	Teor de sólidos	Teor de umidade do pó (%)
T1	35%	13,21
T2	40%	13,21
T3	45%	13,21
T4	50%	13,21
T5	55%	13,21

A tab. 2 mostra o delineamento utilizado para o tipo de catalisador (tab.2).

Tabela 2 Delineamento experimental para avaliar a influência do tipo e proporção de catalisador sobre a reatividade da resina à base de tanino a 45% de sólidos

Tratamentos	Tipo de catalisador
TC1	Paraformaldeído 10%
TC2	Paraformaldeído 15%
TC3	Paraformaldeído 20%
TC4	Formaldeído 10%
TC5	Formaldeído 15%
TC6	Formaldeído 20%

4.3 Propriedades das resinas tânicas

Para avaliação propriedades físicas e químicas da das resina à base de tanino foram determinadas as seguintes propriedades: teor de sólidos, viscosidade, densidade, tempo de formação de gel e pH. Para cada tratamento foram realizadas três repetições.

4.3.1 Determinação do teor de sólidos

O teor de sólidos foi determinado da seguinte forma: após a homogeneização da solução, pesou-se 1 grama da amostra, obtendo-se o peso úmido. Após a secagem por aproximadamente 15 horas em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ determinou-se seu peso seco. O teor de sólidos foi calculado de acordo com a seguinte fórmula:

$$TS = (PS/PU) \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

, sendo:

TS = teor de sólidos em (%);

PS = peso seco em (g);

PU = peso úmido em (g);

4.3.2 Determinação da viscosidade

A viscosidade foi determinada através do copo Ford (Universal, ASTM-D1200). Aproximadamente 130mL da solução foram colocados no copo do aparelho, e o tempo gasto para o escoamento do extrato foi registrado com um cronômetro. O valor da viscosidade foi obtido com o uso da seguinte fórmula:

$$V = [(3,82 \times T) - 17,28] \times D \quad \text{Equação 1}$$

sendo:

V = viscosidade (Cp);

T = tempo de escoamento (s);

D = densidade da solução tânica (g/cm^3).

O equipamento, Copo Ford (orifício número 4), foi utilizado para a determinação da viscosidade de resinas acima de 500 mPa.s.

A figura 8 mostra o ensaio para determinação da viscosidade (Fig.8).



Figura 8- Ensaio da viscosidade-Copo Ford.

A viscosidade abaixo de 500 mPa.s foi determinada com o uso do viscosímetro Brookfield a temperatura de 25°C. Para isso, coloca-se 400 ml da resina em um becker, onde será utilizado o *spin* (haste) número (a ser testado) do equipamento, nas velocidades 6, 12 e 30. Retirou-se uma média dos três valores obtidos na escala do equipamento e posteriormente foi feita a conversão em mPa.s, com auxílio da Tabela existente no próprio equipamento.

A figura 9 mostra o segundo ensaio para determinação da viscosidade (Fig.9).



Figura 9- Ensaio da viscosidade-Brookfeild.

4.3.3 Densidade

A densidade é determinada pesando-se o adesivo em um recipiente de volume conhecido. Aplicando-se a fórmula:

$$D=P/V$$

Equação 3

sendo:

D = densidade

P = peso do adesivo

V = volume do recipiente (gcm^3)

4.3.4 Determinação do tempo de formação de gel

Uma quantidade de 10g de extrato foi colocada em um tubo de ensaio. Em seguida, adicionou-se uma solução de formaldeído a 37% (catalisador) na proporção de 20% sobre o teor de sólidos contidos na solução de extrato. A mistura foi homogeneizada com bastão de vidro em banho de óleo à temperatura de 120° C até o ponto de endurecimento.

O tempo necessário para que a mistura atinja a fase de gel expressa o tempo de formação de gel.

A figura 10 mostra o ensaio para determinação do TFG (Fig.10).



Figura 10- Ensaio do Tempo de Formação de Gel.

4.3.5 Determinação do pH

O pH das soluções de extrato tânico foi determinado através de pHmetro digital, da marca QUIMIS Aparelhos Científicos LTDA, à temperatura ambiente. O valor do pH foi registrado após um tempo aproximado de 4 minutos de contato do eletrodo com a solução.

A figura 11 mostra o ensaio para determinação do pH (Fig. 11).



Figura 11- Ensaio do pH.

4.3.6 Análise estatística

O delineamento utilizado foi inteiramente casualizado com três repetições. Para cada tratamento procedeu-se a análise de variância e, havendo diferença significativa, as médias foram comparadas através do Teste Tukey ao nível de 5% de significância.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Propriedades Físicas das Resinas à Base de Tanino

5.1.1 Teor de sólidos

A Figura 12 ilustra o valor do teor de sólidos para os diferentes tratamentos (Fig.12).

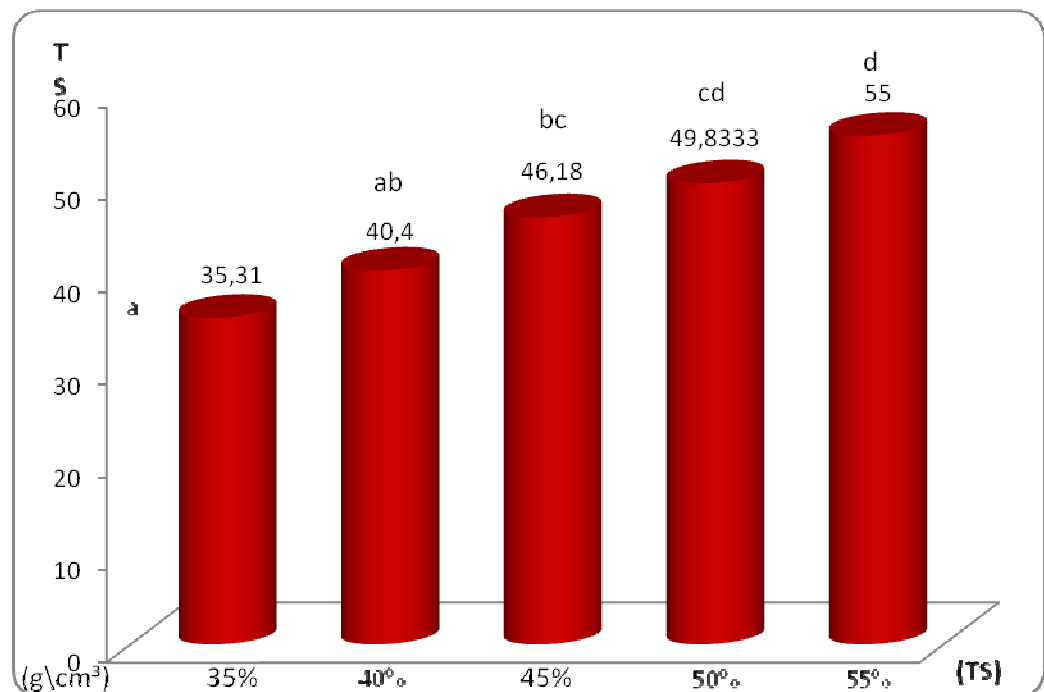


Figura 12- Valores médios de teor de sólidos para os diferentes tratamentos.

*Letras iguais não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 95% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Através da análise da Fig. 13 pode-se observar um aumento no teor de sólidos. Conforme foi aumentada a proporção de tanino houve um acréscimo gradual no teor de sólidos das resinas modificadas o que poderá influenciar de maneira complexa as propriedades como viscosidade e tempo de formação de gel das resinas avaliadas.

5.1.2 Viscosidade

A Figura 13 ilustra o resultado da viscosidade para os diferentes tratamentos analisados (Fig. 13).

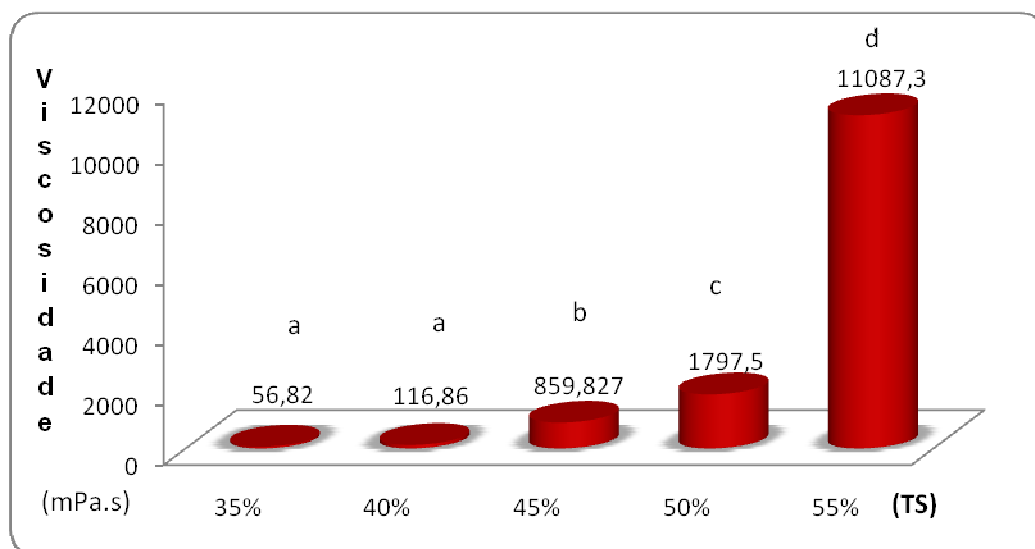


Figura 13- Valores da viscosidade média para os diferentes tratamentos.

*Letras iguais não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 95% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Pode-se verificar que houve diferença estatística muito significativa nos valores de viscosidade, à medida que o teor de sólidos é aumentado a viscosidade aumentou de 56,82 mPa.s a 35% para 11087,3 mPa.s a 55%. Altas viscosidades para produção de painéis aglomerados, por exemplo, podem gerar resistência quanto à penetração nas partículas sólidas da madeira dificultando a homogeneidade da colagem.

A viscosidade está diretamente relacionada à quantidade de sólidos presentes na resina, isto é atribuído parcialmente ao alto peso molecular das moléculas tânicas e a possível presença de gomas, açúcares, extrativos e outras substâncias não tanantes contidas nos extratos.

A viscosidade deve estar, em uma faixa ideal, permitindo a espalhabilidade da resina de forma fluida, no momento de aplicação nos painéis de madeira.

5.1.3 Densidade

A Figura 14 ilustra o resultado da densidade para os diferentes tratamentos analisados (Fig.14).

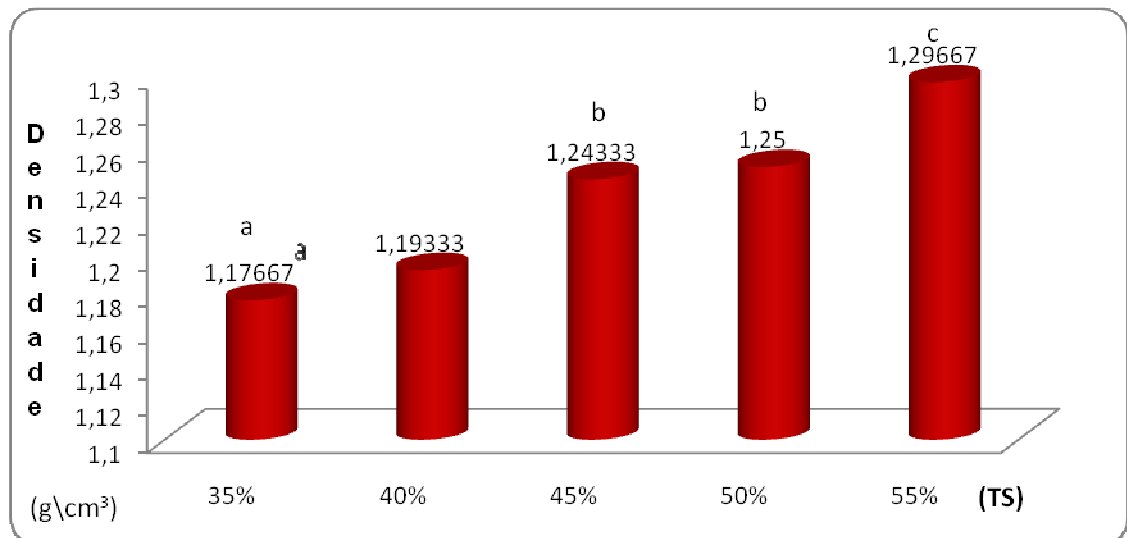


Figura 14- Valores médios de densidade para os diferentes tratamentos.

*Letras iguais não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 95% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

A avaliação da densidade para resinas modificadas a 35% e 40% não apresentou diferença significativa (ANOVA - apêndice – tabela 4). Nos tratamentos a 45% e 50% os valores para densidade se mantiveram estatisticamente iguais entre si, a variação mais significativa foi para o tratamento que apresentou o resultado de 1,29 g/cm³ com teor de sólidos de 55%.

5.2 Propriedades Químicas das Resinas à Base de Tanino

5.2.1 Tempo de Formação de Gel

A Figura 15 ilustra o resultado do tempo de formação de gel para os diferentes tratamentos analisados (Fig. 15).

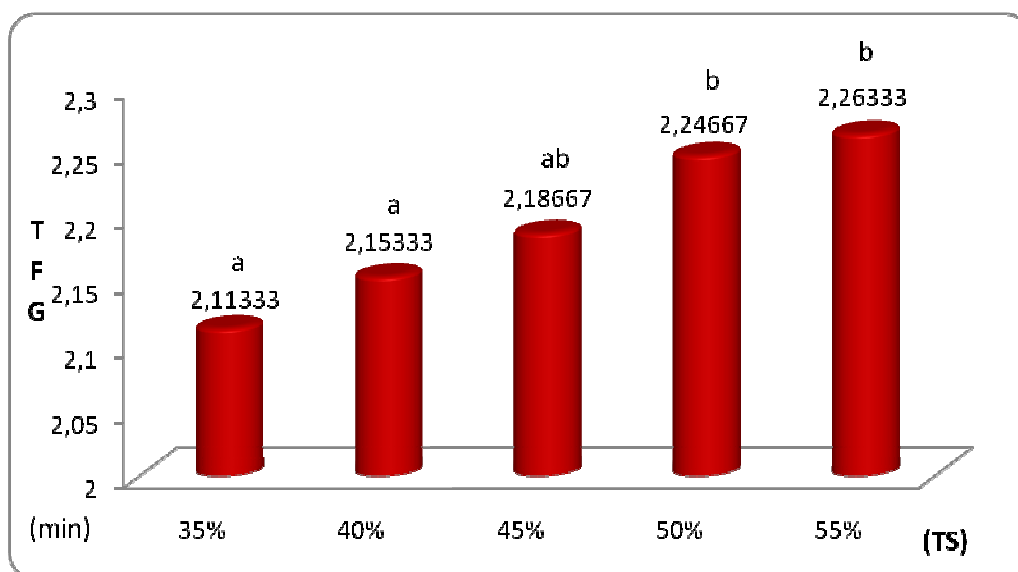


Figura 15- Valores médios de tempo de formação de gel (min) – TFG para os diferentes tratamentos. *Letras iguais não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 95% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Em relação ao tempo de formação de gel, houve uma diferença estatisticamente significativa (ANOVA – apêndice – Tabela 8) nos valores médios à medida que se adicionou extrato de tanino nas proporções entre 35% a 55%. A reatividade dos taninos é avaliada pelo tempo de formação de gel, sendo uma medida que expressa a velocidade de cura do adesivo. Taxas de cura muito rápidas afetam a espalhabilidade do adesivo comprometendo a colagem em painéis de madeira.

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

5.2.2 pH

A Figura 16 ilustra o valor do pH para os diferentes tratamentos (Fig.16).

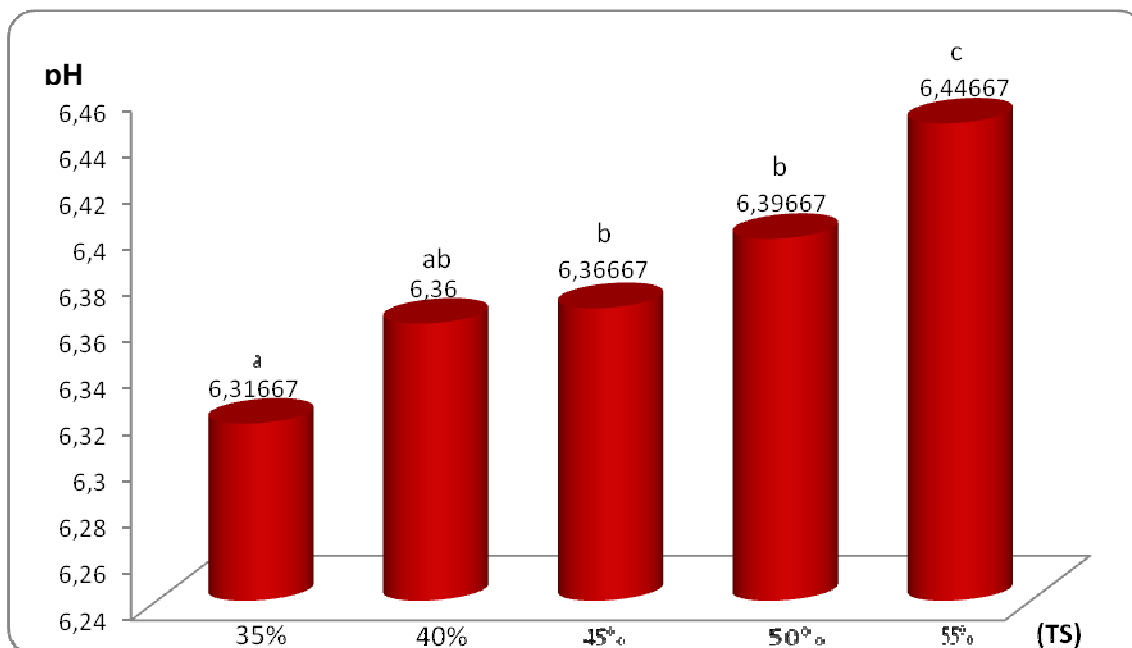


Figura 16- Valores médios de pH para os diferentes tratamentos.

*Letras iguais não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 95% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

De acordo com os dados observados nota-se que houve diferença estatística entre os resultados avaliados.

Analisando-se o pH das resinas, pode-se inferir que o mesmo desempenha um papel importante no tempo de formação de gel. A principal vantagem desta propriedade é a possibilidade de sintetizar resinas de taninos em pH ácido ou mesmo neutro, e a principal desvantagem é a necessidade de controlar o pH, que deve ser ajustado corretamente para evitar o endurecimento acelerado da resina.

A velocidade de reação entre o tanino e o formaldeído e a temperatura de reação das resinas fenólicas é regido pelo pH. Portanto, a resina deve ser ajustada de maneira que a mesma garanta uma vida de “panela” suficientemente longa e um curto tempo de cura na prensa (produção de painéis).

5.2.3 Tempo de formação de gel para diferentes proporções de catalisadores

A Figura 17 ilustra o valor do Tempo de formação de gel para os diferentes tratamentos analisados (Fig.17).

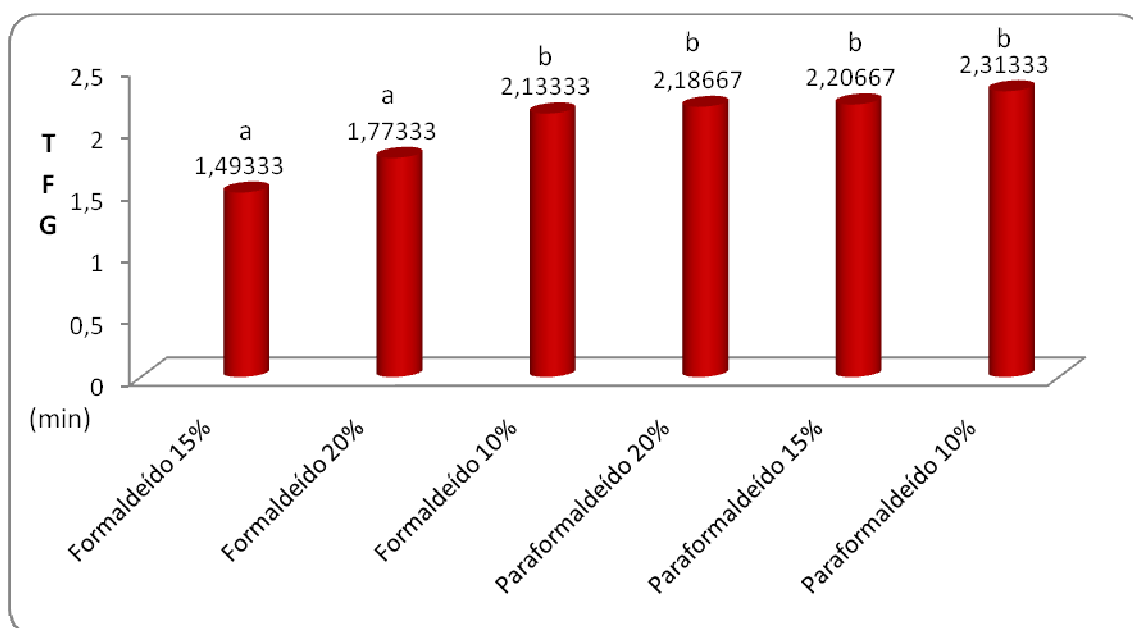


Figura 17- Valores médios do tempo de formação de gel para os diferentes tratamentos.

*Letras iguais não diferem estatisticamente entre si, ao nível de 95% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Os resultados observados diferem-se estatisticamente em dois grupos principais. De modo geral, maiores valores de tempo de formação de gel foram observados nos tratamentos em que houve a adição de 10% de formaldeído e paraformaldeído, estando numa faixa de 2,13 minutos – 2,31 minutos. Em contrapartida, a adição de proporções de formaldeído acima de 10% ocasionou uma redução significativa no tempo de formação de gel que passou de 1,49 minutos a 15% para 2,13 minutos a 10%.

Por serem fenólicos, os taninos são muito reativos quimicamente, formam pontes de hidrogênio, intra e intermoleculares.

A alta reatividade dos taninos é influenciada também, pelo número de grupos hidroxilas presentes na estrutura dos taninos, uma vez que, a reação do formaldeído com o tanino produz a polimerização através de pontes metilênicas que ocorrem nos sítios reativos das moléculas do flavonóide.

Para obtenção de resinas, os taninos condensados são normalmente misturados com paraformaldeído, formaldeído ou he-xametilenotetramina, sendo que para ocorrer um aumento no tempo de formação de gel utilizou-se o paraformaldeído, devido a aparência de sólido em pó, o tempo para a formação aquosa de formaldeído é maior.

6. CONCLUSÕES

- ❖ A viscosidade da resina tânica a 55% de teor de sólidos mostrou-se bastante superiores aos demais tratamentos, alcançando valores que inviabilizam a utilização desta proporção em resinas para colagem de painéis de madeira;
- ❖ A avaliação da densidade para as resinas com teores de sólidos acima de 40% apresentou valores satisfatórios para produção de resinas;
- ❖ O tempo de formação de gel para a resina a 55% de teor de sólidos com adição de formaldeído foi superior aos demais tratamentos avaliados, essa alta reatividade possivelmente, decorre do anel A dos taninos, podendo atingir, em condições similares, velocidade de reação de 10 a 15 vezes maior que a da reação do fenol com o formaldeído;
- ❖ A adição de paraformaldeído na resina a 45% de teor de sólidos aumentou significativamente o tempo de formação de gel, reduzindo a reatividade do tanino;
- ❖ De modo geral os valores de pH se encontraram numa faixa ideal para produção de resinas, é importante manter o pH na faixa de 5 a 8 uma vez que essa propriedade influencia diretamente na viscosidade e também na reatividade da resina à base de tanino.

Referências

- ALMEIDA, N. F.; MORI, F. A.; GOULART, S. L.; MENDES, L.M. Estudo da reatividade de taninos de folhas e cascas de barbatimão *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville. **Sci. For** [da] Universidade Federal de Lavras, v. 38, n. 87, p. 401-408, set. 2010.
- BRIGIDA, A. I. S.; ROSA, Morsyleide F. Determinação do Teor de Taninos na Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*). Embrapa Agroindústria Tropical. (Fortaleza, Ce, Brasil), CP 3761, 60.511-110, out.- 2003.
- CARNEIRO, A.C.O.; VITAL, B.R.; PIMENTA, A.S.; MORI, F.A. Reatividade dos taninos da casca de *Eucalyptus grandis* para produção de adesivos. **Cerne** (Viçosa, Minas Gerais), n.001, pp.1-9, 2001.
- CARNEIRO, A. Propriedades de chapas de aglomerado fabricadas com adesivo tânico de Angico-Vermelho (*Anadenanthera peregrina*) e uréia-formaldeído. **Revista Árvore** (Viçosa, MG), n.3, p.521-531, abr 2009.
- CARNEIRO, A. C.O.; VITAH, B.R.; FREDERICO, P.G.U.; MOREIRA, A.B.; DAMBROZI, C.S. Efeito do sulfito de sódio na extração de tanino da casca de *Anadenanthera peregrina*. **Floresta e ambiente** (Viçosa , Minas Gerais), n.1, p. 65 - 69, dez. 2007.
- EMERSON, Denis. **Método de análise de formaldeído e otimização da reação de Hantzsch**. 2010. 91f. Trabalho de conclusão de curso (Estágios)-Curso de Engenharia Industrial Madeireira, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- FERREIRA, É. S. **Utilização dos polifenóis da casca de pinus para produção de adesivos para compensados**. 2004.101f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.
- FERNANDES, M.; LELIS, R.C.; TOSTES, A.S.; BRITO, E.O.; LIMA, A.M. Avaliação da qualidade de chapas de partículas manufaturadas com resina tanino-formaldeído no Rio de Janeiro. **Floresta e Ambiente**, n.2, p.100 - 104, ago./dez. 2003.
- GONÇALVES, F.G.; LELIS, R.C.C.; OLIVEIRA, J.T.S. Influencia da composição da resina tanino-uréia-formaldeído nas propriedades físicas e mecânicas de chapas aglomeradas. **Revista Árvore** (Viçosa, MG), n.4, p.715-722, 2008.
- IWAKIRI, S. CUNHA, A. B.; ALBUQUERQUE, C. E.C.; GORNIK, Elenice; MENDES, Lourival M. Utilização de extensores alternativos na produção de compensados multilaminados. **Ciência Florestal** [da] Universidade Federal de Santa Maria, v.10, n.1, p.77-83, 2000.
- KARLA, J. Adesivos naturais. **Ascom/Inpa**. 2008.

MORI, F. A.; MORI, C.L.S.O.; MENDES, L.M.; SILVA, J.R.M.S.; MELO, V.M. Influência do sulfito e hidróxido de sódio na quantificação em taninos da casca de barbatimão. **Floresta e ambiente** (Lavras, Minas Gerais), n.1, p.86 - 92, jan./jul. 2003.

MORI, F. A.; MORI, C.L.S.O.; MENDES, L.M.; SILVA, J.R.M.S.; MELO, V.M. Influência do sulfito e hidróxido de sódio na quantificação em taninos da casca de barbatimão. **Floresta e ambiente** (Lavras, Minas Gerais), n.1, p.86 - 92, jan./jul. 2003.

PSCHEIDT, Liana. **Avaliação das etapas do processo produtivo de portas lisas na empresa Dal Pai**. 2007. 51f. Monografia (Título de Engenharia Industrial Madeireira)- Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

STELLA, J. **A influência de variáveis do ciclo de prensagem e gramatura de colas nas propriedades mecânicas de compensados de paricá (*Schizolobium amazonicum*)**. 2009. 51f. Monografia (Título de Bacharel em Engenharia Industrial Madeireira). Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SANTOS, Catarina. **Caracterização de Adesivos baseados em Dispersões Aquosas Vinílicas Desenvolvimento de Métodos de Ensaio**. 2008. 105f. Dissertação (Grau de Mestre em Engenharia Química)- Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.

TRUGILLO, P.; MORI, F.; LIMA, J.; CARDOSO, D. Determinação do teor de taninos na casca de *Eucalyptus spp*. **Cerne** (Lavras, Minas Gerais), n. 2, p. 246-254, 2003.

TEODORO, Â. S.; LELIS, R. C.L. Colagem de madeira sólida com adesivo natural à base de tanino. **Revista Ci. Vida** [da] Universidade Rural de Seropédica, v. 25, n. 1, p. 55-59, Jan.-Jun. 2005.

Tanac S.A. Disponível em:
<<http://www.tanac.com.br/PT/index.php>>
Acesso em: 28 jul 2010.

Apêndice

Tabela 3- Estatística descritiva para a variável resposta densidade

Tratamento	Densidade (g\cm³)	C.V	Mínimo	Máximo
T1	1,29667 ^c	0,890515%	1,29	1,31
T2	1,25 ^b	0,8%	1,24	1,26
T3	1,24333 ^b	0,464357%	1,24	1,25
T4	1,19333 ^a	0,967626%	1,18	1,2
T5	1,17667 ^a	0,490666%	1,17	1,18
Total	1,232	3,65839%	1,17	1,31

Tabela 4. Análise de variância para a variável densidade.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	F	P
Between groups	0,0275733	4	0,00689333	79,54	0,0000
Within groups	0,000866667	10	0,0000866667		
Total	0,02844	14			

Tabela 5. Estatística descritiva para a variável resposta pH.

Tratamento	pH	C.V	Maximo	Mínimo
T1	6,31667	0,241825%	6,33	6,3
T2	6,36667	0,0906833%	6,37	6,36
T3	6,36	0,272335%	6,38	6,35
T4	6,39667	0,502535%	6,42	6,36
T5	6,44667	0,089558%	6,45	6,44
Total	6,37733	0,738976%	6,45	6,3

Tabela 6- Análise de variância para a variável pH.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	F	P
Entre grupos	0,0278267	4	0,00695667	21,30	0,0001
Dentro dos grupos	0,00326667	10	0,000326667		
Total	0,0310933	14			

Tabela 7- Estatística descritiva para a variável resposta tempo de formação de gel.

Tratamento	TFG	C.V	Mínimo	Maximo
T1	2,11333	2,18555%	2,06	2,14
T2	2,24667	1,56315%	2,21	2,28
T3	2,18667	0,698563%	2,17	2,2
T4	2,15333	0,966718%	2,13	2,17
T5	2,26333	0,510177%	2,25	2,27
Total	2,19267	2,8765%	2,06	2,28

Tabela 8- Análise de variância para a variável tempo de formação de gel.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	F	P
Entre os grupos	0,04736	4	0,01184	14,21	0,0004
Dentro dos grupos	0,00833333	10	0,000833333		
Total (Corr.)	0,0556933	14			

Tabela 9- Estatística descritiva para a variável resposta teor de sólidos.

Tratamento	T.S	C.V	Mínimo	Máximo
T1	55,0	1,81818%	54,0	56,0
T2	49,8333	8,04763%	46,0	54,0
T3	46,18	3,46281%	45,0	48,0
T4	40,4	4,21527%	38,61	42,0
T5	35,31	7,05592%	32,67	37,62
Total	45,3447	16,4097%	32,67	56,0

Tabela 10- Análise de variância para a variável teor de sólidos.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	F	P
Entre os grupos	717,647	4	179,412	31,20	0,0000
Dentro dos grupos	57,4959	10	5,74959		
Total	775,143	14			

Tabela 11- Estatística descritiva para a variável resposta viscosidade.

Tratamento	Viscosidade	C.V	Mínimo	Máximo
T1	11087,3 ^a	0,254073%	10824,4	11348,9
T2	1797,5 ^b	0,0%	1797,5	1797,5
T3	859,827 ^c	0,0754276%	855,05	863,65
T4	116,86 ^d	0,0%	116,86	116,86
T5	56,82 ^e	0,0%	56,82	56,82
Total	2783,66	30,3764%	56,82	11348,9

Tabela 12- Análise de variância para a variável viscosidade.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	F	P
Entre os grupos	54,126	4	13,5315	115475,98	0,0000
Dentro dos grupos	0,0011718	10	0,00011718		
Total	54,1272	14			

Tabela 13- Estatística descritiva para a variável resposta tipo de catalisador.

Catalisador	TFG	C.V	Mínimo	Máximo
Formaldeído 10%	2,13333	4,43045%	2,06	2,24
Formaldeído 15%	1,49333	0,386618%	1,49	1,5
Formaldeído 20%	1,77333	16,1905%	1,53	2,09
Paraformaldeído 10%	2,31333	1,74703%	2,27	2,35
Paraformaldeído 15%	2,20667	0,523278%	2,2	2,22
Paraformaldeído 20%	2,18667	0,698563%	2,17	2,2
Total	2,01778	15,607%	1,49	2,35

Tabela 14- Análise de variância para a variável tipo de catalisador.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	F	P
Entre os grupos	1,49911	5	0,299822	19,26	0,0000
Dentro dos grupos	0,1868	12	0,0155667		
Total	1,68591	17			