

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

**Avaliação das propriedades de colagem de taninos de *Eucalyptus pellita* e de  
*Acacia mearnsii* modificados e não modificados**

Fábio Wagner Barbosa de Souza

Orientador: Prof. Dr. Roberto Carlos Costa Lelis

Seropédica, RJ  
2008

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

**Avaliação das propriedades de colagem de taninos de *Eucalyptus pellita* e de  
*Acacia mearnsii* modificados e não modificados**

Fábio Wagner Barbosa de Souza

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

Orientador: Prof. Dr. Roberto Carlos Costa Lelis

Seropédica, RJ  
2008

**Avaliação das propriedades de colagem de taninos de *Eucalyptus pellita* e de *Acacia mearnsii* modificados e não modificados**

Fábio Wagner Barbosa de Souza

Monografia aprovada em: 08/02/2008

---

Prof. Dr. Roberto Carlos Costa Lelis (Orientador)  
DPF/IF/UFRRJ

---

Prof<sup>a</sup>. Natália Dias de Souza  
DPF/IF/UFRRJ

---

Rodrigo Ribeiro de Almeida  
Engenheiro Florestal

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	5
3.1 Obtenção da madeira de <i>Eucalyptus pellita</i> .....	5
3.2 Extração de taninos da madeira de <i>Eucalyptus pellita</i> .....	5
3.3 Determinação dos teores de extrativos.....	6
3.4 Caracterização química dos taninos.....	6
3.5 Determinação da percentagem de tanino e não taninos.....	7
3.6 Obtenção do tanino de Acácia negra.....	8
3.7 Extração da madeira de <i>E. pellita</i> em autoclave.....	8
3.8 Análise das propriedades das soluções de taninos da acácia negra não modificada, de taninos da madeira de <i>E. pellita</i> e de taninos da acácia negra modificada com taninos de <i>E. pellita</i> .....	8
3.9 Avaliação das propriedades de solução tânica de acácia negra modificada.....	10
3.10 Análise estatística.....	10
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	10
4.1 Avaliação dos teores de extrativos, das propriedades químicas, dos teores de taninos e de não-taninos da madeira de <i>E. pellita</i> .....	10
4.2 Análise das propriedades das soluções de taninos da madeira de <i>E. pellita</i> e de taninos da Acácia Negra.....	14
4.3 Avaliação das propriedades da solução tânica não modificada de acácia negra e de suas misturas com <i>E. pellita</i> .....	14
4.4 Análise comparativa das propriedades da solução tânica não modificada (Nmod) e modificada de Acácia negra.....	15
5. CONCLUSÕES.....	16
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	17
ANEXOS.....	19

## Avaliação das propriedades de colagem de taninos de *Eucalyptus pellita* e de *Acacia mearnsii* modificados e não modificados

### RESUMO

O objetivo geral desse trabalho foi avaliar as propriedades de colagem de taninos da madeira de *Eucalyptus pellita*, da acácia negra, de misturas de *Eucalyptus* e acácia e de taninos de acácia modificados quimicamente. A madeira de *Eucalyptus pellita* foi extraída sob refluxo por 2 horas, com água pura e com água sob adição de diferentes produtos químicos. Foram avaliados os teores de extrativos (%), teor de taninos condensados (Nº de Stiasny-NS) e reatividade, rendimento em taninos (%) e em não-taninos (%) e pH dos extratos. O melhor tratamento foi escolhido para extração de taninos em grande quantidade. Foram preparadas as soluções de taninos da acácia negra (45%), da madeira de *E. pellita* (45%) e da acácia negra:madeira de *E. pellita* (90:10, 80:20), que foram avaliadas quanto a viscosidade, tempo de formação de gel e pH. Taninos de acácia negra foram também acidificados e sulfitados, adicionando-se 3 % e 5 % de sulfito de sódio e ácido acético até a obtenção de pH 4,0 e 5,0. As soluções foram levadas sob refluxo por uma hora. As soluções foram resfriadas e depois tiveram as suas propriedades como viscosidade, tempo de formação de gel e pH avaliadas. Os resultados mostraram que a extração de taninos com adição de 1 % de sulfito de sódio mostrou-se mais eficiente, uma vez que os extratos tânicos apresentaram alta reatividade. Os resultados revelaram também que os taninos da madeira de *Eucalyptus pellita* podem ser empregados na confecção de adesivos, pois apresentaram baixa viscosidade e baixos valores de tempo de formação de gel, indicando que são altamente reativos. A substituição de tanino de acácia por tanino da madeira de *Eucalyptus pellita* até a proporção de 20 % é possível, sem alterar as propriedades de colagem da solução. A acidificação e sulfitação dos taninos de acácia alterou positivamente as propriedades dos taninos.

Palavras chave: tanino, *Eucalyptus pellita* , acidificação

## **Evaluation of glueing properties of tannins from *Eucalyptus pellita* and *Acacia mearnsii* modified and no modified**

### **ABSTRACT**

The general objective of this work was to evaluate the properties of glueing of tannin from wattle (acacia), *Eucalyptus pellita* wood, the mixtures of wattle and *Eucalyptus pellita*, and from wattle tannin modified with sulphite under the addition of acid. The wood of *Eucalyptus pellita* were extracted under reflux for 2 hours, with distilled water and with distilled water under addition of different chemical products. The extractive content (%), the condensed tannin content (stiasny index) and reactivity, the tannin yields (%), the no-tannin yields (%) and pH of extracts were determinated. The treatment that had the best yield of tannin was chosen as reference for the extraction of tannin. The tannin extracted had been used for production of tannin solutions 45 %. Tannin solutions of the wattle (acacia) (45%), of the wood from *E. pellita* (45%) and from wattle (acacia): bark of *E. pellita* in the ratio of 90:10, 80:20 were prepared and their properties as the viscosity, gel time and pH were determined. Tannins of wattle were sulphited with 3 % and 5 % of sulphite and than the solution was acidified with acetic acid to pH 4,0 and 5,0. This solution was evaluated by viscosity, gel time and pH. The results showed that is possible to use the tannin of *Eucalyptus pellita* as adhesive for particleboards, for example. There was find good values of the viscosity and gel time. It is possible, the mixture for taninn from wattle (acacia) and from *E. pellita* until 20 %. The acidification and sulphitation were good for the glueing.

Key word: tannin, *Eucalyptus pellita*, acidification

# 1.INTRODUÇÃO

Os adesivos sintéticos, principalmente os de Uréia-Formaldeído e Fenol-Formaldeído, são largamente utilizados na colagem de madeira e seus subprodutos. Segundo ROFFAEL & SCHNEIDER (1983), 90 % das chapas de madeira aglomerada no mundo todo são produzidas com adesivo Uréia-Formaldeído.

A palavra tanino está associada ao curtimento de pele animal desde longa data: substância tanante é sinônimo de substância que tem o poder de transformar pele animal em couro devido a sua atuação adstringente de retirar a água dos interstícios das fibras, contrair tecidos orgânicos moles e impedir a sua putrefação (GONÇALVES & LELIS, 2001).

Taninos são polifenóis de alto peso molecular, solúveis em água e que têm a propriedade de precipitar proteínas. Os taninos são encontrados na maioria das plantas, sendo que na casca de algumas espécies florestais a concentração pode atingir até 40 %, permitindo assim a sua exploração comercial (PASTORE JUNIOR, 1977). Os adesivos à base de taninos são denominados Tanino-Formaldeído, ou TF, e são obtidos pela reação de flavonóides poliméricos naturais (taninos condensados) com formaldeído (PIZZI, 1994).

Pesquisas envolvendo a utilização do tanino como matéria-prima para confecção de adesivos iniciaram-se na década de cinquenta. Entretanto, o uso do tanino não pôde estabelecer-se devido à concorrência com os adesivos sintéticos de alta qualidade. Com a crise do petróleo em 1973, houve um aumento considerável no preço dos adesivos e com isso surgiram novas pesquisas sobre a possibilidade de utilização de tanino como adesivo. Com os adesivos de Tanino-Formaldeído podem ser fabricadas chapas de madeira aglomerada com altas propriedades tecnológicas (ROFFAEL & DIX, 1994). Isso se dá, entre outras coisas, em razão da grande rapidez com que os polifenóis se ligam ao formaldeído, possibilitando, assim, a sua utilização na indústria de chapas e compensados sob condições normais de colagem e prensagem (PRASETYA & ROFFAEL, 1991).

O gênero *Acacia* compreende um grande número de espécies ricas em taninos. A maioria das espécies é originária da Austrália; no Brasil a *Acácia mearnsii* (acácia negra) foi introduzida em 1928 e representa uma das grandes reservas de florestas homogêneas do Rio Grande do Sul (POSER & GOSMANN, 1990). A casca de acácia negra apresenta um teor médio de tanino de 35% e é utilizada principalmente no curtimento de peles (ROFFAEL & DIX, 1989).

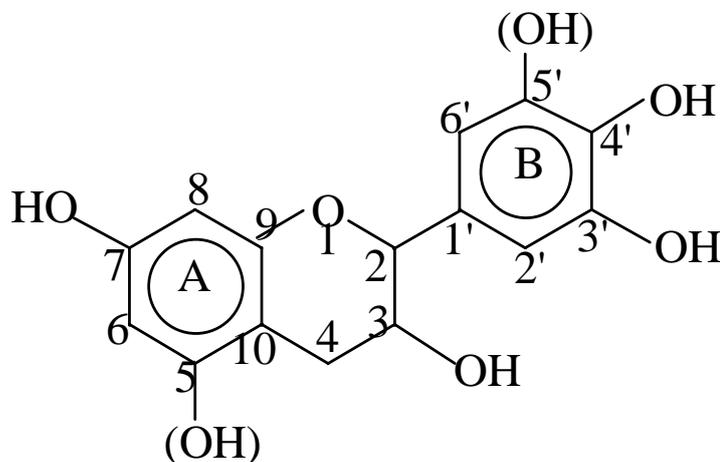
Segundo PIZZI (1983), o termo “tanino” tem sido usado freqüentemente para definir duas classes diferentes de compostos químicos de natureza fenólica, ou seja, os taninos hidrolisáveis e os taninos condensáveis. Os taninos hidrolisáveis podem ser considerados como poliésteres da glucose, podendo ser classificados em duas categorias: (a) os galotaninos, que por hidrólise ácida liberam o ácido gálico e seus derivados; (b) os elagitaninos, que por hidrólise liberam o ácido elágico, ácido valônico, sendo o ácido elágico o mais importante (PIZZI, 1983).

Numa linguagem genérica, PIZZI (1983), afirma que os taninos condensados consistem de unidades de flavonóides, denominados de flavan-3-ols (catechin) e flavan 3-4 diols (leucoantocyanidins). Apresentam diferentes graus de condensação (dependem do tipo e da origem do tanino), não sofrem hidrólise e se precipitam com formaldeído e ácido clorídrico, segundo a reação de Stiasny (WISSING, 1955). Dentre estes dois tipos, os mais importantes são os condensados, que geralmente se apresentam como polímeros, tendo um grau de condensação médio variando de 4 a 12 unidades flavonóides.

O grau de condensação, que varia para as diferentes espécies (idade e local de

crescimento das árvores), tem também grande influência na viscosidade da solução de extrativos e no entrelaçamento das unidades de tanino (DIX & MARUTZKY, 1982).

A Figura 1 mostra a estrutura flavonóide que constitui o principal monômero dos taninos condensados (PIZZI & MITTAL, 1994).



**Figura 1.** Estrutura do flavonóide de tanino

O anel A da Figura 1 pode ser resorcinólico ou floroglucinólico. É resorcinólico quando apresenta uma hidroxila no C<sub>7</sub> e é floroglucinólico quando apresenta duas hidroxilas, uma no C<sub>5</sub> e outra no C<sub>7</sub> (KEINERT & WOLF, 1984). O anel B é do tipo catecol quando possui duas hidroxilas ligadas, respectivamente, aos carbonos 3' e 4', e o anel B é pirogalol quando possui hidroxilas ligadas aos carbonos 3', 4' e 5'. Em alguns taninos pode ocorrer o anel B fenólico, que possui apenas uma hidroxila ligada ao carbono 3'.

Os taninos condensados são utilizados como substitutos de resinas sintéticas devido a sua característica de precipitar-se com formaldeído, formando assim um polímero de estrutura rígida (GONÇALVES & LELIS, 2001). A reação do tanino com formaldeído se apresenta como fundamento para o seu emprego como adesivo, já que assim surgem policondensados de alto peso molecular (ROFFAEL & DIX, 1994). A rapidez com que os polifenóis se ligam ao formaldeído, possibilita a sua utilização na indústria de painéis de madeira sob condições normais de colagem e prensagem (PRASETYA & ROFFAEL, 1991).

Os extrativos da casca de acácia negra e da madeira do quebracho são os mais importantes taninos condensados produzidos industrialmente. Os taninos condensados constituem mais de 90 % da produção mundial de taninos comerciais ultrapassando a marca de 350000 t/ano (GUANGCHENG et al., 1991).

Os polifenóis da casca são extraídos geralmente com água ou com água com adição de produtos químicos (sulfito, bisulfito e NaOH). Através do processo de sulfitação ou da extração sob condições alcalinas os teores de extrativos da casca podem ser aumentados consideravelmente. Na extração da casca com soluções alcalinas diluídas ou através da adição de sulfito ou bisulfito, os anéis pirano dos polifenóis são em parte divididos formando grupos de ácidos carboxílicos e sulfônicos. Com isso, a solubilidade dos flobafenos é aumentada consideravelmente (ROUX et al., 1975).

É de se considerar que sob estas condições de extração uma grande parte de componentes não-fenólicos são solubilizados, principalmente carboidratos, que podem atuar negativamente no processo de fabricação de adesivos.

A qualidade dos taninos depende do tipo de extração empregada. Por isso, as condições de extração devem ser padronizadas e otimizadas visando a produção de extratos com propriedades ajustadas à síntese de adesivos (PIZZI, 1983).

A nível industrial, a extração é feita colocando-se os materiais vegetais em água, dentro de autoclaves. Na extração, a temperatura e pressão são mantidas constantes durante todo o processo de extração, para que se possa obter um extrato com características adequadas para produção de adesivos. Normalmente a extração é feita com o enriquecimento sucessivo do extrato à medida que o mesmo passa de uma autoclave para outra (PIZZI, 1994).

Ao se utilizar água na extração de taninos, a temperatura de extração varia de espécie para espécie. Para acácia, as temperaturas de 94°C a 100 °C são utilizadas. Em quebracho, Pinus e pecan empregam-se temperaturas inferiores a 70 °C. O uso de altas temperaturas não melhora o rendimento em material fenólico e pode favorecer a extração de materiais não-fenólicos (PIZZI, 1994).

A qualidade do adesivo é avaliada 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). Uma alta viscosidade torna os adesivos, 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).

Segundo PIZZI (1983) e HERGERT (1989) a alta viscosidade dos extratos tânicos pode ser atribuída aos seguintes fatores:

- a) Presença de gomas hidrocoloidais de alto peso molecular no extrato tânico. A viscosidade é diretamente proporcional a quantidade de gomas presente no extrato tânico;
- b) Ligações de hidrogênio e atração eletrostática entre tanino-tanino, tanino-gomas e interações goma-goma. Dessa forma, o extrato tânico aquoso não forma uma solução verdadeira, mas uma suspensão coloidal na qual o acesso de água em todas as partes da molécula é baixa. Como consequência, torna-se difícil eliminar as ligações de hidrogênio intermoleculares somente pela simples diluição em água;
- c) Presença de taninos de alto peso molecular presentes no extrato, ou seja, existem várias unidade monoméricas unidas pelos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> e C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>.

Para atenuar o efeito da alta viscosidade e obter melhores propriedades de colagem, existem as seguintes alternativas:

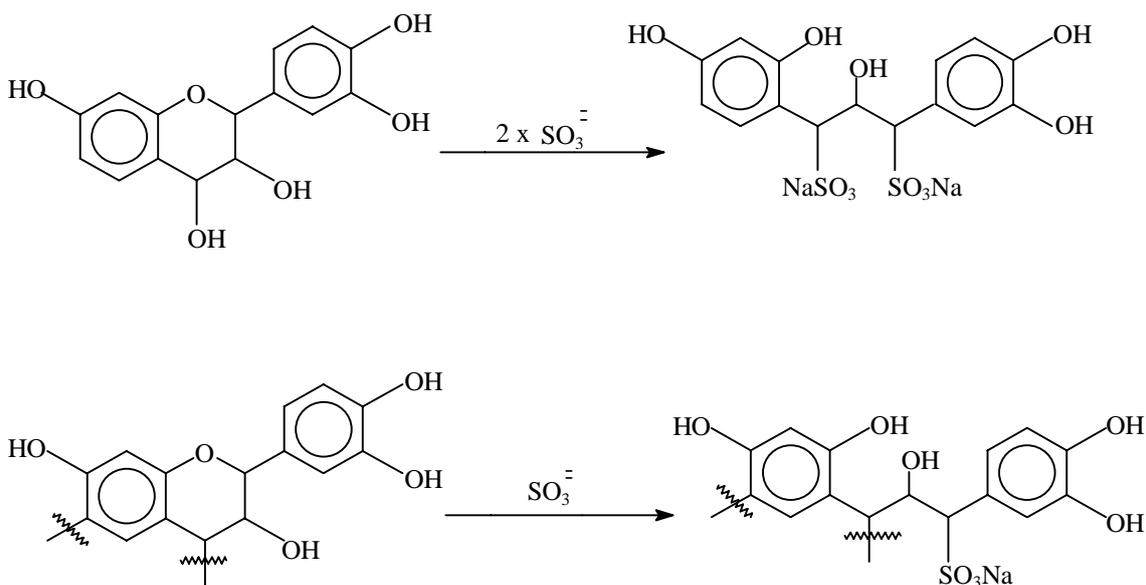
- a) Introdução de substâncias ligantes para conseguir uma melhor ramificação; tais substâncias podem ser precursoras dos adesivos sintéticos (Fenol-Formaldeído modificados ou não-modificados) (KEINERT & WOLF, 1984),
- b) Substituição do formaldeído por outra substância portadora de formaldeído, como por exemplo paraformaldeído, que libera o formaldeído somente durante a prensagem à quente (KEINERT & WOLF, 1984),
- c) Hidrólise ácida e alcalina. Este tipo de hidrólise permite reduzir a viscosidade do extrato tânico, pois hidrolisa gomas hidrocoloidais de alto peso molecular, açúcares e permite o rompimento das ligações inter-flavonóides (PIZZI, 1983). Na hidrólise ácida pode-se empregar anidrido acético e na alcalina o hidróxido de sódio (KEINERT & WOLF, 1984).

A ação deste ácido e base se baseia no fato de que eles: - promovam a abertura do anel eterocíclico da unidade flavonóide, - clivagem das ligações inter-flavonóides (entre os C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> e/ou C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>), - hidrólise das gomas hidrocoloidais de alto peso molecular (PIZZI, 1983).

Como resultado da hidrólise, os componentes flavonóides tornam-se de menor tamanho molecular, as moléculas ficam com maior mobilidade molecular e os extratos tânicos livres de gomas, reduzindo assim a viscosidade, permitindo um melhor preparo dos adesivos e a adesão química torna-se mais eficiente entre as moléculas polifenólicas e o agente ligante, formaldeído ou paraformaldeído (SOWUNMI et. al. 1996).

d) Sulfitação dos taninos. Esta reação é uma das mais antigas na química de flavonóides e ela é uma das mais utilizadas para redução da viscosidade de extratos tânicos vegetais destinados à síntese de adesivos fenólicos (HERGERT, 1989) e (PIZZI & MITTAL, 1994). A sulfitação é usada também para aumentar o rendimento durante a extração dos taninos da casca. Com a sulfitação (Figura 2), podem ser obtidos taninos mais solúveis em água e extratos com viscosidades mais baixas. Segundo HERGERT (1989) e PIZZI & MITTAL (1994), esses dois efeitos se devem basicamente a:

1. eliminação do grupo éter eterocíclico;
2. introdução de um grupo sulfônico e outro grupo hidroxila, ambos hidrofílicos;
3. diminuição da rigidez do polímero obtido pela abertura do anel eterocíclico;
4. hidrólise ácida das gomas hidrocoloidais e das ligações interflavonóides.



**Figura 2.** Reação de sulfitação dos taninos condensados

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar as propriedades de colagem de taninos da madeira de *Eucalyptus pellita*, da acácia negra, de misturas de Eucalyptus e acácia e de taninos de acácia modificados quimicamente, de modo que os mesmos possam ser empregados na colagem de painéis de madeira.

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar, através de otimização das condições de extração com diferentes produtos químicos, a melhor forma de extração dos taninos da madeira de *E. pellita*;
- Proceder a caracterização química dos taninos da madeira de *E. pellita*;
- Avaliar as propriedades técnicas de soluções de taninos de acácia negra e da madeira de *E. pellita*, importantes para o processo de colagem, principalmente a reatividade dos mesmos frente ao formaldeído.;
- Avaliar as propriedades de colagem de soluções de tanino de acácia negra, da madeira de *E. pellita* e de suas misturas;
- Modificar quimicamente soluções de tanino de acácia e avaliar o efeito desta modificação nas propriedades de colagem dos taninos.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Obtenção da madeira de *Eucalyptus pellita*

O material foi coletado de um povoamento localizado no campus da UFRRJ, no município de Seropédica, RJ. Quatro árvores, com diâmetro variando de 15 à 20 centímetros, foram escolhidas por sorteio em uma parcela de 300 metros quadrados. Após o sorteio, as árvores foram marcadas, abatidas e tiveram as suas cascas removidas. Em seguida, o material foi seccionado em troncos menores e transportado para o Laboratório de Tecnologia da Madeira do Departamento de Produtos Florestais. Após a picagem dos troncos, os mesmos foram moídos em moinho de martelo, obtendo-se assim as partículas que foram classificadas em peneiras vibratórias. As partículas que passaram pela peneira de 1,68 mm e ficaram retidas na de 0,48 mm foram utilizadas nas extrações para obtenção dos taninos.

### 3.2 Extração de taninos da madeira de *Eucalyptus pellita*

A madeira sofreu tratamentos com produtos químicos em diferentes concentrações, com o objetivo de aumentar o rendimento da extração e também o teor de polifenóis. O material foi extraído em balão volumétrico sob refluxo por 2 horas, utilizando-se uma relação licor/madeira igual a 24:1. Após a extração o material foi filtrado a vácuo, em cadinho de vidro sinterizado. O filtrado foi separado para posterior análise. Os tratamentos estão apresentados a seguir:

- T1: Extração com água pura
- T2: Extração com água sob adição de 1% Uréia
- T3: Extração com água sob adição de 2% Uréia
- T4: Extração com água sob adição de 5 % Uréia
- T5: Extração com água sob adição de 1 % Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>
- T6: Extração com água sob adição de 2% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>
- T7: Extração com água sob adição de 5 % Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

Obs.: % de produto químico calculado em relação ao peso seco de madeira

Para cada tratamento, foram realizadas cinco repetições sendo determinados os teores de extrativos e suas propriedades, a saber: teor de polifenóis condensados - método de Stiasny (LELIS, 1995) e método UV (ROFFAEL, 1982), rendimento em tanino, rendimento em não-taninos e valor-pH. O melhor tratamento foi escolhido para obtenção de grandes quantidades de extratos tânicos da madeira de *E. pellita*.

### **3.3 Determinação dos teores de extrativos**

Após cada extração, separou-se uma alíquota de 20 ml para a determinação da massa de extrativos totais da madeira. Esta alíquota foi colocada em uma placa de petri, de peso previamente conhecido, em estufa à 105° ± 3° C, até obtenção de peso constante. A diferença entre a massa da placa de petri seca antes e depois de ser levada à estufa com a alíquota, forneceu a quantidade de extrativos em gramas em 20 ml de solução e considerando-se a quantidade de partículas (base seca) e o volume inicial empregados na extração, calculou-se o teor de extrativos em porcentagem.

### **3.4 Caracterização química dos taninos**

#### **3.4.1 Teor de polifenóis condensados – Método de Stiasny**

O cálculo do teor de polifenóis condensados baseou-se na metodologia de WISSING (1955) e LELIS (1995).

Após cada extração foi separada uma alíquota de 50 ml que foi colocada em um balão de 500 mL. À alíquota foram adicionados 5 mL de ácido clorídrico e 10 mL de formaldeído (37%). Esse material foi então colocado em refluxo por 30 minutos, sendo a seguir filtrado e lavado com água destilada quente em cadinho filtrante de peso previamente conhecido. O resíduo (tanino) foi colocado em estufa a 103 ± 3°C até obtenção de peso constante. O percentual de tanino condensado contido nos extratos (Número de Stiasny - NS) foi determinado pela razão entre a massa de tanino e a massa dos extrativos totais extrapolada para 50 ml e o resultado convertido em porcentagem:

$$NS = \frac{\text{massa de tanino}}{\text{massa de extr. totais}} \times 100$$

### 3.4.2 Teor de polifenóis – Método Ultra Violeta (UV)

O procedimento é o mesmo do método de Stiasny (item 3.3.1) e a metodologia foi desenvolvida por ROFFAEL (1976). Para a determinação dos polifenóis reativos foi utilizado 50 mL do extrato aquoso ao qual foi adicionado 5 mL de ácido clorídrico e 10 mL de formaldeído, colocado sob refluxo por 30 minutos. Após o resfriamento, a solução foi filtrada em cadinho de vidro sinterizado e o filtrado foi utilizado para determinação da absorbância em espectrofotômetro à 280nm. Para o cálculo da reatividade dos polifenóis também foi utilizado o filtrado do extrato aquoso que não sofreu tratamento com ácido clorídrico e formaldeído. Dada a alta concentração de polifenóis do extrato, precedeu-se a diluição da mesma.

O cálculo da reatividade foi feito através da leitura no comprimento de onda de 280nm, levando-se em consideração a diluição.

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

R = Reatividade em %

Aa = Absorbância do extrato antes da reação de Stiasny

Ad = Absorbância do extrato após reação de Stiasny

### 3.4.3 Determinação do valor pH

Os valores de pH dos extratos totais da madeira para todos os tratamentos foram obtidos através de leitura direta em um pH-metro previamente calibrado com solução padrão de pH 7,1 e pH 4,1, durante 4 min de contato com o filtrado.

### 3.5 Determinação da percentagem de tanino e não taninos

A percentagem de tanino foi calculada considerando-se o teor de polifenóis (NS) em cada extrato. A percentagem de tanino e de não taninos no extrato foi calculada da seguinte forma:

$$\% \text{Tan} = \frac{\text{NS} \times \% \text{E}}{100}$$

$$\% \text{NT} = \% \text{E} - \% \text{Tan}$$

% Tan = Porcentagem de tanino no extrato

NS = Número de Stiasny

% E = Porcentagem de extrativos

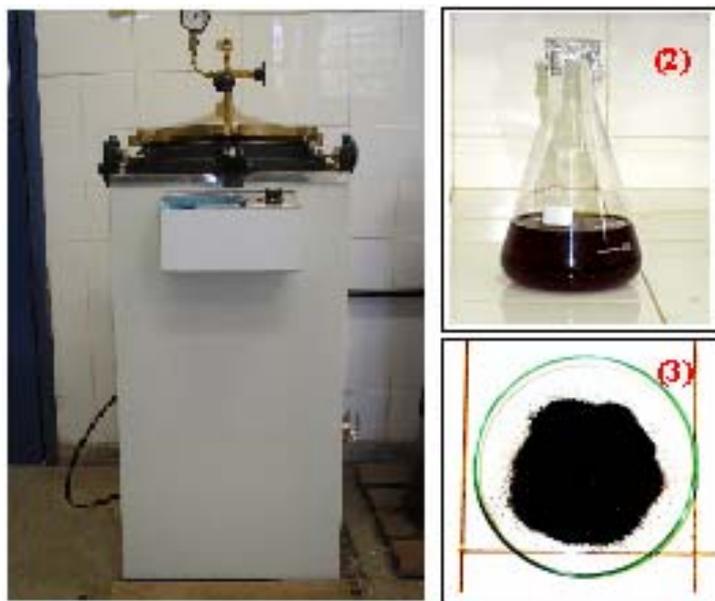
% NT = Porcentagem de não taninos no extrato

### 3.6 Obtenção do tanino de Acácia negra

O tanino utilizado foi fornecido pela Empresa TANAC, de Montenegro – RS com o nome comercial de Phenotan M.

### 3.7 Extração da madeira de *E. pellita* em autoclave

Na extração dos taninos da madeira foram utilizadas as partículas que atravessaram a peneira de 4,37 mm e que ficaram retidas na de 0,61 mm. O material foi extraído com água destilada sob adição de 1% de sulfito de sódio em autoclave de laboratório por 3 horas à temperatura de 100°C utilizando-se uma relação licor/madeira igual a 24:1. A percentagem de produto químico foi calculada em relação ao peso seco de madeira. Após a extração, o material foi filtrado a vácuo, utilizando-se cadinho de vidro sinterizado e depois concentrado através de aquecimento em fogão à gás. A seguir, o material foi colocado em estufa à 60 °C até secagem completa, quando foi então moído obtendo-se o extrato tânico na forma de pó (Figura 3). Os extratos foram utilizados na confecção de soluções tânicas à 45 %, que tiveram suas propriedades avaliadas, bem como nas misturas com tanino de acácia negra.



**Figura 3.** Etapas de extração do tanino: 1) autoclave, 2) extrato concentrado, 3) tanino em pó

### 3.8 Análise das propriedades das soluções de taninos da acácia negra não modificada, de taninos da madeira de *E. pellita* e de taninos da acácia negra modificada com taninos de *E. pellita*

As soluções tânicas de acácia negra e da madeira de *E. pellita* foram avaliadas quanto a sua qualidade de colagem através das seguintes propriedades: Viscosidade, tempo de formação de gel, teor de sólidos e pH. Para isso, foram confeccionadas soluções tânicas a 45

%. Também foram avaliadas as propriedades de colagem de soluções de acácia negra a 45 % modificadas com soluções de tanino da madeira de *E. pellita* nas proporções de 80:20 e 90:10.

### 3.8.1 Determinação da viscosidade

Após preparo e homogeneização de solução tânica a 45 %, a viscosidade foi determinada utilizando-se copo Ford (Universal) ASTM D-1200. Aproximadamente 130ml de solução de extrato foram colocadas no copo e o tempo necessário para o escoamento do extrato pelo copo foi registrado. O valor da viscosidade foi obtido de acordo com a seguinte fórmula:

$$V = (3,82 \times t - 17,28) \times d, \text{ onde:}$$

V= viscosidade expressa em cp;  
t = tempo de escoamento (em segundos)  
d= densidade da solução tânica em g/cm<sup>3</sup>.

### 3.8.2 Determinação do teor de sólidos

O teor de sólidos foi determinado de acordo com BRITO (1995). Cinco gramas de solução a 45 % foram colocadas em um cadinho de peso conhecido que foi levado posteriormente à estufa por 24 horas sendo seco à temperatura de  $103 \pm 3$  °C. O teor de sólidos foi calculado através da seguinte fórmula:

$$TS = \frac{P_s}{P_u} \times 100, \text{ onde:}$$

TS = Teor de sólidos (%);  
Pu = Peso inicial (g);  
Ps = Peso seco (g).

### 3.8.3 Determinação do tempo de formação de gel

O tempo de formação de gel expressa a velocidade de formação de ligações tridimensionais que tornam a estrutura polimérica rígida. Em um tubo de ensaio foram colocados 10 g de uma solução de extrato a 45 %. Em seguida, adicionou-se formaldeído (catalisador) na razão de 20% sobre o teor de sólidos da solução de extrato, sendo o tubo homogeneizado com bastão de vidro em banho-maria à temperatura de 90°C até o ponto de endurecimento (formação de gel). O tempo necessário para que a mistura atingisse a fase gel expressou o tempo de formação de gel.

### 3.8.4 pH

O pH das soluções tânicas foi obtido conforme item 3.3.3

### **3.9 Avaliação das propriedades de solução tânica de acácia negra modificada**

Taninos de acácia negra foram modificados através da adição de 3 % e 5 % de sulfito de sódio, em dois níveis de pH (4 e 5).

O preparo da solução obedeceu a proporção de 100 partes de água destilada para 150 partes de tanino. A essa solução foi adicionado 3 % de sulfito de sódio (percentagem com base na massa seca de tanino). Da mesma forma, foi preparada outra solução adicionando-se 5 % de sulfito de sódio. Para acidificação dos taninos foi adicionado ácido acético em quantidade suficiente para se atingir o pH 4 e pH 5 para cada solução. Para comparação foi utilizada solução de tanino não modificada. Os tratamentos estão esquematizados abaixo:

T1 = acácia negra não modificada

T2 = 3 % sulfito, pH = 4,0

T3 = 5 % sulfito, pH = 4,0

T4 = 3 % sulfito, pH = 5,0

T5 = 5 % sulfito, pH = 5,0

Após preparo das soluções de tanino de acácia negra, o material foi levado em balão sob refluxo por 1 hora. Em seguida, foi retirada uma alíquota de aproximadamente 3g e levada a estufa de  $103^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ , para determinação do teor de sólidos (TS) e posterior análise das propriedades da solução conforme item 3.7.

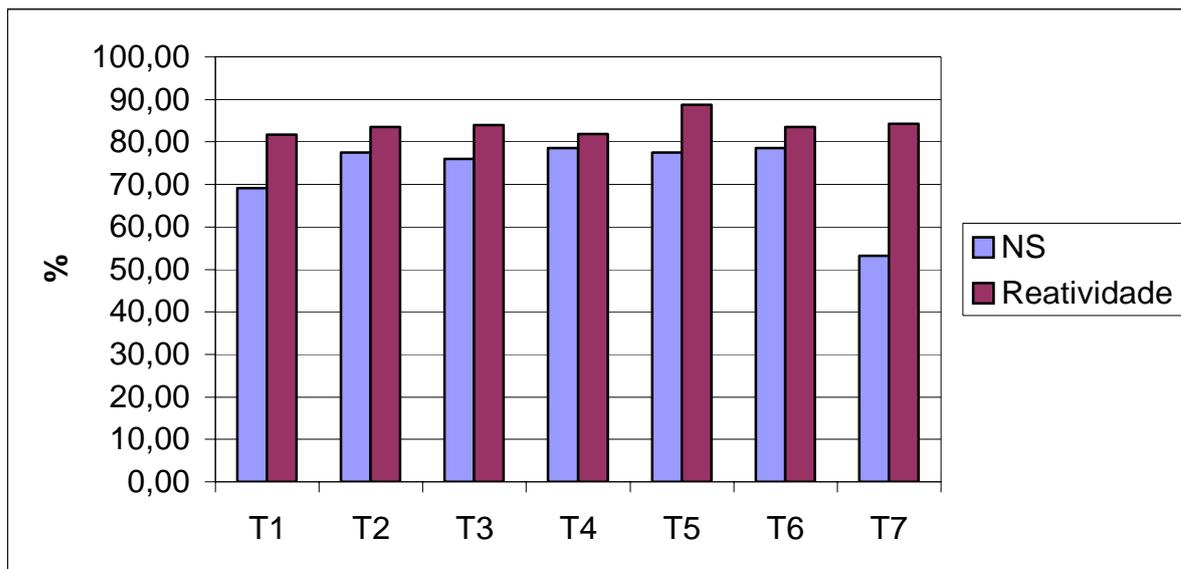
### **3.10 Análise estatística**

A análise estatística do presente trabalho foi desenvolvido pelo teste Scott- Knott ao nível de significância de 95%. As análises estatísticas estão em anexo.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Avaliação dos teores de extrativos, das propriedades químicas, dos teores de taninos e de não-taninos da madeira de *E. pellita***

Os resultados dos teores de polifenóis calculados através do número de Stiasny (NS) e pela reatividade (método UV) estão apresentados na Figura 4.

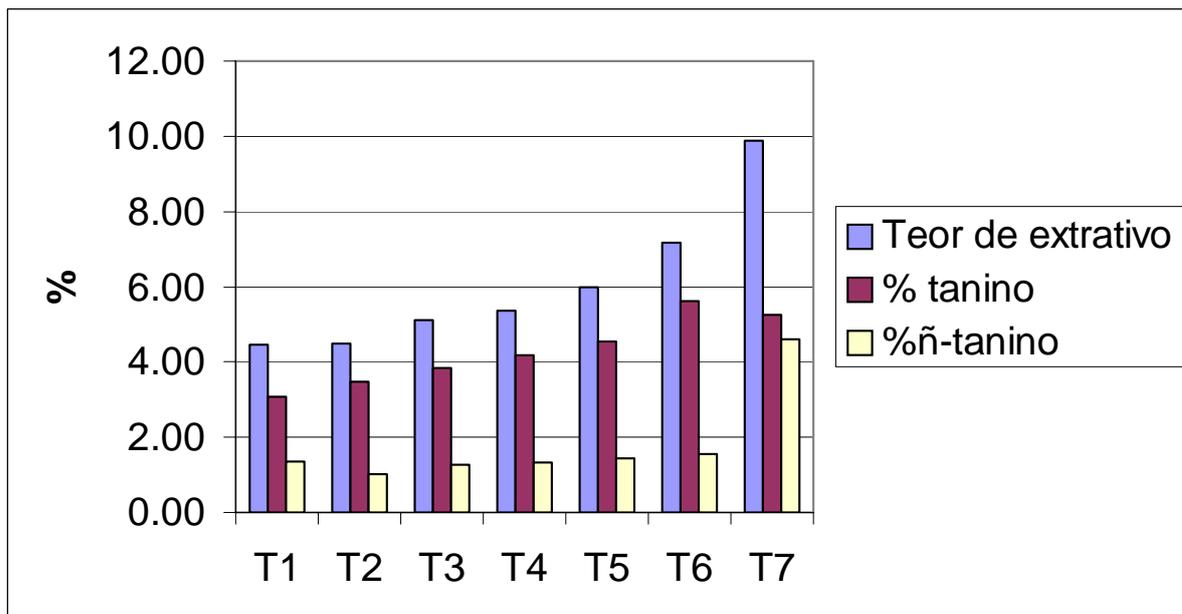


**Figura 4.** Teores de polifenóis (NS) e reatividade (UV) dos extratos da madeira de *Eucalyptus pellita* para os diferentes tratamentos. T1= extração com água; T2 = água + 1% de uréia; T3 = água + 2% de uréia; T4 = água + 5% de uréia; T5= água + 1% de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; T6= água + 2% de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; T7 = água + 5% de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.

Como visto na Figura 4 o teor de polifenóis (NS) se apresenta na faixa de 57 a 80%, nos diferentes tratamentos, ocorrendo pequenas variações nos teores de polifenóis a medida que adicionou-se uréia à extração. Analisando pelo método UV, verifica-se que a reatividade encontra-se, para todos os tratamentos acima de 80%. A extração com água sob adição de 1% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> apresentou maior reatividade, enquanto a extração somente com água o menor índice.

Na Tabela 1 são apresentadas as comparações das médias para os teores de polifenóis determinados através do NS e UV, pelo teste Scott-Knott a 5 % de probabilidade. Somente o tratamento T7 (água + 5% de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) foi diferente significativamente dos demais quanto ao teor de polifenóis (NS). A adição de uréia a extração não favoreceu para o aumento do teor de polifenóis da madeira. A adição de 1 % e 2 % de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> favoreceu para o aumento do NS, embora não tenha sido significativo com o tratamento com água pura. Já a adição de 5% de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> favoreceu para redução considerável do teor de polifenóis, sendo significativo. Com relação ao teor de polifenóis pelo método UV (reatividade), a extração com 1 % de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (T5) apresentou o melhor resultado, ocorrendo diferença significativa com os outros tratamentos. SOUSA (2006) encontrou valores de NS para a madeira de *E. pellita* de 56,7 %.

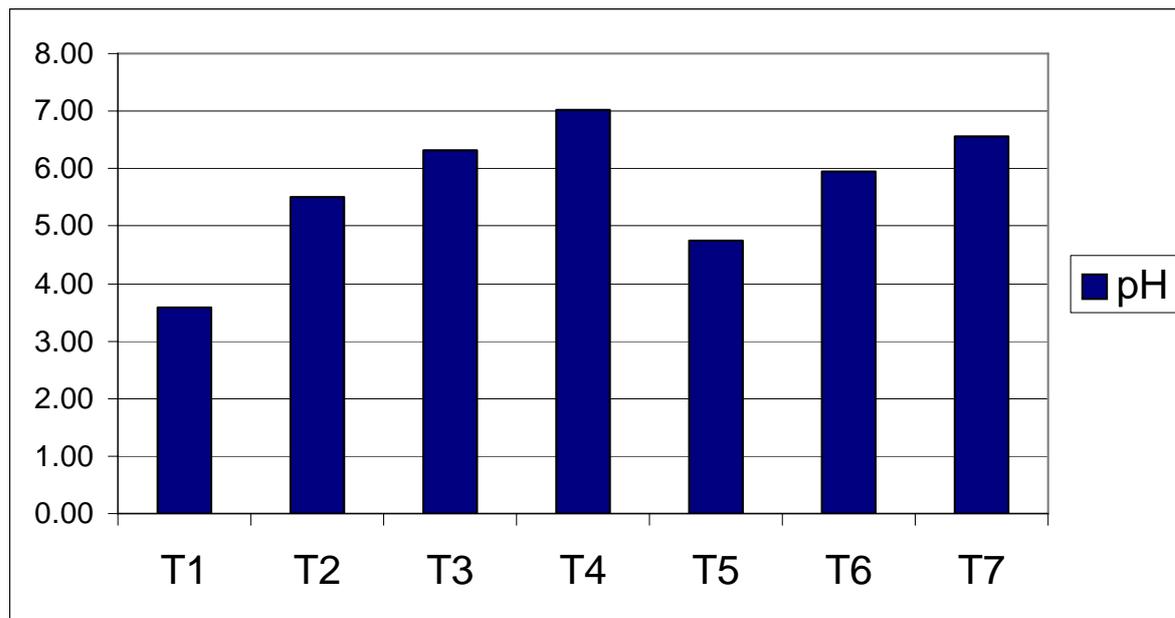
Os resultados dos teores de extrativos (%), rendimento em taninos (%) e não taninos (%) estão apresentados na Figura 5. Na Tabela 1 pode-se observar a comparação das médias para os diferentes tratamentos.



**Figura 5.** Teores de extrativos, % de taninos e % de não-taninos dos extratos da madeira de *Eucalyptus pellita* T1= extração com água; T2 = água + 1% de uréia; T3 = água+ 2% de uréia; T4 = água + 5% de uréia; T5= água + 1% de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; T6 = água + 2% de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. T7= água + 5% de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.

A porcentagem de extrativos foi bem maior no tratamento que teve adição de 5 % de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (T7); porém, foi o tratamento que apresentou maior valor de Não-taninos. Segundo a Figura 5, a porcentagem de extrativo cresce com o aumento na concentração de produtos químicos, entretanto, não houve diferença significativa na porcentagem de tanino para os diferentes tratamentos. Na relação não-tanino/tanino os tratamentos que obtiveram os menores resultados foram os T2, T5 e T6.

A Figura 6 mostra os resultados de pH dos extratos para cada tratamento.



**Figura 6.** Valores de pH para os diferentes tratamentos da casca de *Eucalyptus pellita*. **T1**= extração com água; **T2** = água + 1% de uréia; **T3** = água + 2% de uréia; **T4** = água + 5% de uréia; **T5**= água + 1% de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; **T6** = água + 2% de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. **T7**= água + 5% de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.

O pH é muito importante para o processo de colagem, uma vez que pode interferir no processo de endurecimento de uma resina (ROFFAEL & DIX, 1994).

De acordo com os dados apresentados na Figura 6, os valores de pH tiveram um aumento progressivo à medida que as concentrações dos sais nos diferentes tratamentos foram aumentadas. Os tratamentos com uréia apresentaram pH em uma faixa compreendida entre 5,5 – 7,0 enquanto os tratamentos com Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ficaram compreendidos entre 4,7 – 6,5.

**Tabela 1.** Comparação das médias para os teores de polifenóis (NS e UV), % de Extrativos, % de Taninos e não taninos e pH nos diferentes tratamentos com a madeira de *E. pellita*.

Trat	% extrativo	NS	% Tanino	% N-tanino	Reatividade (UV)	pH
T1	4,45 c	69,17 a	3,08 a	1,37 b	81,67 b	3,58 e
T2	4,47 c	77,50 a	3,46 a	1,02 b	83,48 b	5,52 d
T3	5,10 c	76,00 a	3,84 a	1,26 b	83,94 b	6,32 b
T4	5,86 c	78,50 a	4,17 a	1,31 b	81,80 b	7,03 a
T5	5,98 c	77,50 a	4,55 a	1,44 b	88,76 a	4,75 d
T6	7,18 b	78,57 a	5,26 a	1,56 b	83,47 b	5,95 c
T7	9,87 a	57,27 b	5,62 a	4,61 a	84,33 b	6,56 b

Letras iguais, dentro de uma mesma coluna, não diferem entre si, ao nível de 95 % de probabilidade, pelo teste de Scott-knott. **T1**= extração com água; **T2** = água + 1% de uréia; **T3** = água + 2% de uréia; **T4** = água + 5% de uréia; **T5**= água + 1% de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; **T6** = água + 2% de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. **T7**= água + 5% de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.

Uma vez que não houve diferença significativa para o rendimento em tanino nos diferentes tratamentos, tomou-se por base a reatividade dos extratos para escolha da melhor forma de extração de tanino. Assim, a extração com água sob adição de 1% de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> foi empregada para obtenção de grandes quantidades de taninos.

## 4.2 Análise das propriedades das soluções de taninos da madeira de *E. pellita* e de taninos da Acácia Negra

A Tabela 2 apresenta os valores médios da viscosidade, teor de sólidos, tempo de formação de gel e pH das soluções de extratos tânicos, a 45 %, da madeira de *E. pellita* e de acácia negra.

**Tabela 2.** Valores médios para viscosidade, teor de sólidos, tempo de formação de gel e pH das soluções de taninos, a 45 %, da madeira de *E. pellita* e da acácia negra.

Tratamento	Viscosidade (cp)	Teor de sólidos (%)	Tempo de formação de gel (minutos)	pH
Madeira <i>E. pellita</i>	333,4	40,4	1' 36''	3,87
Acácia Negra	358,7	42,1	3' 17''	5,29

Pode-se observar que o extrato da madeira de *E. pellita* apresentou menor viscosidade que o extrato da acácia negra; porém, essa diferença não foi significativa. Esse fato é bastante considerável uma vez que na literatura os valores encontrados para viscosidade de extratos tânicos da madeira de *Eucalyptus* são bastantes elevados (MORI et al.,1999), (TEODORO & LELIS, 2003). As soluções tânicas de acácia negra apresentaram maiores tempos de formação de gel do que as soluções da madeira de *E. pellita*.

O pH é um fator importantíssimo durante o processo de colagem, uma vez que pode interferir no processo de endurecimento de uma resina (ROFFAEL & DIX,1994). Ao se trabalhar com casca de *E. grandis*, MORI et al. (1999) verificaram que o aumento do pH acelerou o endurecimento dos extratos analisados. TEODORO & LELIS (2003) encontraram para extratos tânicos da casca de *E. pellita* valores de tempo de gelatinização próximos a 1 min. Isso demonstra que a reatividade da casca é maior do que a madeira. Também, ao contrário da madeira, os extratos tânicos da casca podem ser bem mais viscosos do que os de madeira. Os autores encontraram valores de 1069 cP para solução de tanino da casca a 45 %.

## 4.3 Avaliação das propriedades da solução tânica não modificada de acácia negra e de suas misturas com *E. pellita*

Os valores médios para a viscosidade, teor de sólidos, tempo de formação de gel e pH das soluções tânicas da acácia negra, da madeira de *E. pellita* e da acácia negra modificada com soluções tânicas da madeira de *E. pellita* nas proporções de 90:10 e 80:20, a 45%, estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Valores médios para viscosidade, tempo de formação de gel e pH das soluções tânicas da acácia negra, da madeira de *E. pellita* e da acácia negra: madeira de Eucalyptus (90:10 e 80:20) a 45%.

Soluções	Viscosidade	TFG (min)	pH
Acácia Negra	358,7 b	3' 17'' a	5,29 a
Madeira <i>E. pellita</i>	333,4 b	1' 36'' b	3,87 b
Acácia: Eucalyptus90:10	267,5 b	2' 58'' a	5,20 c
Acácia: Eucalyptus80:20	943,9 a	2' 51'' a	5,15 d

Letras iguais, dentro de uma mesma coluna, não diferem entre si, ao nível de 95 % de probabilidade, pelo teste Scott-knott

Observando-se a Tabela 3, nota-se diferença significativa na viscosidade da solução de *E. pellita* 80:20, comparada com os demais tratamentos. SOUZA (2006) encontrou valores médios de viscosidade para solução tânica de acácia: eucalyptus 80:20 em torno de 398,6 cP. Deve-se ressaltar, entretanto, que a extração do tanino da madeira de *E. pellita* neste trabalho foi feita com adição de sulfito de sódio, enquanto que no trabalho de SOUZA (2006) a extração foi realizada com adição de uréia. A adição de extrato tânico da madeira de *E. pellita* ao tanino de acácia favoreceu para o aumento da viscosidade na relação 80:20 e uma diminuição comparada à relação 90:10. A diferença foi significativa.

As soluções de tanino da madeira de *E. pellita* apresentaram os menores valores de tempo de formação de gel, havendo diferença significativa com as demais soluções. Com adição de tanino de *E. pellita* à solução de acácia, não houve aumento nos tempos de formação de gel. O aumento da proporção de tanino da madeira de *E. pellita* à solução tânica de acácia não influenciou no Tempo de formação de gel.

Comparando-se os valores de pH, observa-se variação significativa entre todas as soluções. A solução de taninos da madeira de *E. pellita* apresentou um pH mais ácido quando comparado com as demais.

#### 4.4 Análise comparativa das propriedades da solução tânica não modificada (Nmod) e modificada de Acácia negra.

Os valores médios para Viscosidade, Tempo de Formação de Gel e pH das soluções tânicas de acácia negra e de suas modificações estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Valores médios para viscosidade, tempo de formação de gel e pH das soluções tânicas de acácia negra a 45 % modificada com 3% e 5% de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> nos pH 4 e 5 após refluxo.

Soluções	Viscosidade(cP)	TFG(min)	pH
Acácia negra Nmod	358,7 a	3' 17'' b	5,29 b
3% de Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> pH 4	70,4 c	4' 24" ab	4,26 c
5% de Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> pH 4	55,9 d	4' 49" a	4,24 c
3% de Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> pH 5	119,2 a	4' 10" b	5,12 b
5% de Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> pH 5	104,3 b	3' 52" b	5,32 a

Letras iguais, dentro de uma mesma coluna, não diferem entre si, ao nível de 95 % de probabilidade, pelo teste Scott-knott.

Após as reações de sulfitação e acidificação, as soluções de tanino de acácia negra modificadas apresentaram teores de sólidos que variaram de 42 a 45 %, ficando próximos ou iguais aos valores da acácia negra não modificada (42 %).

Segundo dados apresentados, só não houve diferença significativa nos valores de viscosidade entre as soluções tânicas de acácia negra não modificada com as soluções modificadas para a solução com 3% de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> pH5. Ao se analisar a variação da viscosidade entre as soluções de acácia negra modificada verifica-se diferença significativa entre os tratamentos. Desta forma, a percentagem de sulfito de sódio e o pH influenciaram nos valores de viscosidade.

YAZAKI & COLLINS (1994) sulfitararam os taninos da casca de *Pinus radiata* com 5% sulfito de sódio por duas horas à temperatura de 100 °C e eles verificaram que os taninos sofreram uma redução na sua viscosidade, ficando a viscosidade em torno de 1200 cP à uma concentração de 45% de sólidos, um nível considerado satisfatório para o preparo de adesivos à base de taninos.

Não houve alteração significativa do tempo de formação de gel entre os tratamentos com 3% e 5% de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> no pH 5, assim como entre 3% e 5 % de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> no pH 4. O tempo de formação de gel das soluções de tanino de acácia não modificada foi diferente significativamente somente das soluções modificadas com 5% de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> no pH 4.

A percentagem de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> nas soluções influenciou na modificação do pH, haja visto que o pH das soluções modificadas também alterou significativamente após o refluxo, exceto entre as soluções cujo pH antes do refluxo estavam em torno de 4. O pH da solução de acácia negra não mostrou diferença significativa, comparado com a solução de 3% de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> pH 5.

## 5.CONCLUSÕES

- ✓ Os taninos extraídos da madeira de *E. pellita* utilizando-se sulfito de sódio mostraram-se altamente reativos, possibilitando sua utilização como adesivo para colagem de painéis de madeira e de materiais de madeira;
- ✓ Os taninos de acácia negra apresentaram excelentes propriedades químicas, possibilitando seu uso como adesivo para madeira;
- ✓ Os extratos tânicos da madeira de *E. pellita* apresentaram baixa viscosidade, sendo, portanto viáveis para confecção de adesivos;
- ✓ A adição de taninos da madeira de *E. pellita* em soluções de tanino de acácia negra alterou as suas propriedades químicas, mas em níveis aceitáveis para a confecção de adesivos. Dessa forma, é viável a adição de tanino de *E. pellita* ao tanino de acácia negra para confecção de adesivos;
- ✓ Os testes de modificação química do tanino de acácia negra demonstraram melhoria nas suas propriedades e conseqüentemente na qualidade da cola, haja vista a significativa diminuição da viscosidade comparada com a solução tânica de acácia negra não modificada.
- ✓ A acidificação e a sulfitação das soluções tânicas de acácia negra não alterou negativamente os valores do tempo de formação de gel.

## 6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRITO, E. O. **Produção de chapas de partículas de madeira a partir de maravalhas de *Pinus elliottii* Engelm. Var. *elliottii* plantado no sul do Brasil.** 1995, 123f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal), Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná - UFPR, Curitiba - PR
- DIX, B., MARUTZKY, R. Möglichkeiten der Verleimung von Holz mit Klebstoffen auf der Basis von natürlichen Polyphenolen. **Adhäsion** 12:4-10, 1982.
- GONÇALVES, C. A.; LELIS, R. Teores de tanino da casca e da madeira de cinco leguminosas arbóreas. **Floresta e Ambiente**, Seropédica-RJ, V.8,n.1, p 167-173,2001
- GUANGCHENG, Z., YUNLU, L., YAZAKI, Y. Extractives yields, Stiasny values and polyflavanoid contents in barks from six acacia species in Australia. **Australian Forestry**, v.3, n.54, p.154-156, 1991.
- HERGERT, H .L. Condensed Tannins in Adhesives. In: HEMINGWAY, R.W., CONNER, A. H., BRANHAM, S.J. **Adhesives from renewable resources.** Washington, D.C.American Chemical Society, 1989. p.155-171. (ACS Symposium).
- KEINERT, J., WOLF, F. **Alternativas de adesivos à base de taninos para madeira.** Curitiba: FUPEF, 1984. 25 p. (FUPEF série técnica).
- LELIS, R. **Zur Bedeutung der Kerninhaltsstoffe obligatorisch verkernter Nadelbaumarten bei der Herstellung von feuchtebeständigen und biologisch resistenten Holzspanplatten, am Beispiel der Douglasie (*Pseudotsuga menziesii* Mirb. Franco).** Dissertation an der Forstlichen Fakultät der Universität Göttingen, 1995. (Tese de Doutorado)
- MORI, F.A.; VITAL, B.R.; LUCIA, R.M.; VALENTE, O.F.; PIMENTA, A.S. Utilização de resinas à base de taninos das cascas de *Eucalyptus grandis* w. Hill ex Maiden na produção de painéis compensados. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, V. 23, p.455-461, 1999.
- PASTORE JUNIOR, F. **Produção de adesivos à base de tanino.** Comunicação técnica nº 19, PRODEPEF, Brasília, BR, 1977.
- PIZZI, A. **Wood adhesives: chemistry and technology.** New York: Marcell Dekker, 1983. 364 p.
- PIZZI, A. **Natural Phenolic Adhesive I: Tannin. IN: Handbook of adhesive technology.** Marcel Dekker, New York, 347-358, 1994
- PIZZI, A., MITTAL, K.L. **Handbook of adhesive technology.** New York: Marcell Dekker, 1994. 680 p.
- POSER, G. L. von; GOSMANN, G. Acácia-Negra. **Ciência Hoje**, vol.11, n.63, p.68-70,1990.

PRASETYA, B.; ROFFAEL, E. Neuartige charakterisierung von natürlichen Polyphenolen hinsichtlich ihrer Vernetzbarkeit. **Holz als Roh-Werkstoffe**. 49: 481-484, 1991.

SOUZA, J.S. **Utilização de adesivos à base de taninos de Acácia Negra e *Eucalyptus pellita* para fabricação de painéis OSB**. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica – RJ, 2006, 51p.

ROFFAEL, E. Über die Reaktivität von wäßrigen Rindenextrakten gegenüber Formaldehyd. **Adhäsion**, V. 20, n.11, p.306-311, 1976

ROFFAEL, E. **Die Formaldehydabgabe von Spanplatten und anderen Holzwerkstoffen**. DRW-Verlag, Stuttgart. 154S, 1982.

ROFFAEL, E.; DIX, B. Tannine als Bindemittel für Holzwerkstoffe. **Holz-Zentralblatt** 120 (6): 90-93, 1994.

ROFFAEL, E.; DIX, B. Zur Verwertung von Rindenextraktstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Rindenpolyphenole. **Holz-Zentralblatt**. 115(133): 2084-2085, 1989.

ROFFAEL, E.; SCHNEIDER, A. Untersuchungen über den Einfluß von Kochsalz als Bindemittelzusatz auf Eigenschaften von Spanplatten. **Holz-Zentralblatt**, Stuttgart, V.109, p.1414-1415, 1983.

ROUX, D.G.; FERREIRA, D.; HUNDT, H.K.L.; MALAN, E. Structure, stereochemistry and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application. In: **Appl. Polymer Symp.** 28. p. 335-353, 1975.

SOWUNMI, S., EBWELLE, A., CONNER, A.H., RIVER, B.H. Fortified Mangrove tannin-based plywood adhesive. **Journal of applied polymer science**, v.62, p. 577-584, 1996.

TEODORO, Â. S.; LELIS, R. C. A.; Extração de taninos da casca de *Eucalyptus pellita* e avaliação de suas propriedades. **Rev. Univ. Rural, Série Ciências da Vida**, Seropédica, RJ, V. 23, n. 2, p.65-70, 2003.

YAZAKI, Y., COLLINS, P. J. Wood adhesives from high yield *Pinus radiata* bark extracts treated by a simple viscosity reduction process. **Holzforschung**, v. 48, n. 3, p. 241-243, 1994.

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

## ANEXOS

### ANOVA DOS TRATAMENTOS

**Tabela 1:** Resumo da análise estatística dos valores obtidos para os teores de extrativos nos diferentes tratamentos com a madeira de *E. pellita*.

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
<b>TRATAMENTO</b>	6	89,11795	14,85299	22,308*	0,00000	13,464
<b>RESIDUO</b>	21	13,98208	0,6658134			
<b>TOTAL</b>	27	103,10003	15,5188034			

\*= SIGNIFICATIVO AO NIVEL DE 5% DE PROBABILIDADE

**Tabela 2:** Resumo da análise estatística dos valores obtidos para o número de stiasny nos diferentes tratamentos com a madeira de *E. pellita*.

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
<b>TRATAMENTO</b>	6	2058,295	343,0492	4,272*	0,00576	12,287
<b>RESIDUO</b>	21	1686,240	80,29712			
<b>TOTAL</b>	27	3744,535	423,34632			

\* = SIGNIFICATIVO AO NIVEL DE 5% DE PROBABILIDADE

**Tabela 3:** Resumo da análise estatística dos valores obtidos para o percentual de taninos nos diferentes tratamentos com a madeira de *E. pellita*.

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
<b>TRATAMENTO</b>	6	7,958579	1,326430	2,364 <sup>(NS)</sup>	0,06670	18,676
<b>RESIDUO</b>	21	11,78336	0,5611126			
<b>TOTAL</b>	27	19,741939	1,8875426			

NS = NÃO SIGNIFICATIVO

**Tabela 4:** Resumo da análise estatística dos valores obtidos para o percentual de não taninos nos diferentes tratamentos com a madeira de *E. pellita*.

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
<b>TRATAMENTO</b>	6	37,58973	6,264955	13,908*	0,00000	37,415
<b>RESIDUO</b>	21	9,459470	0,4504509			
<b>TOTAL</b>	27	47,0492	6,7154059			

\* = SIGNIFICATIVO AO NIVEL DE 5% DE PROBABILIDADE

**Tabela 5:** Resumo da análise estatística dos valores médios de pH para os extratos aquosos nos diferentes tratamentos com a madeira de *E. pellita*.

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
<b>TRATAMENTO</b>	6	30,81169	5,135281	92,083*	0,00000	4,087
<b>RESIDUO</b>	21	1,171125	0,5576786E-01			
<b>TOTAL</b>	27	31,982815	5,190857786			

\* = SIGNIFICATIVO AO NIVEL DE 5% DE PROBABILIDADE

**Tabela 6:** Resumo da análise estatística dos valores médios de reatividade para os extratos aquosos nos diferentes tratamentos com a madeira de *E. pellita*.

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
<b>TRATAMENTO</b>	6	196,2686	32,71143	3,768*	0,01055	3,491
<b>RESIDUO</b>	21	182,2951	8,680718			
<b>TOTAL</b>	27	378,5637	41,392148			

\* = SIGNIFICATIVO AO NIVEL DE 5% DE PROBABILIDADE

**Tabela 7:** Resumo da análise estatística dos valores obtidos para a viscosidade das soluções tânicas de acácia negra, *E. pellita* e sua misturas.

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
<b>TRATAMENTO</b>	3	1482832,0	494277,4	35,971 <sup>(NS)</sup>	0,00000	24,632
<b>RESIDUO</b>	16	219853,2	13740,83			
<b>TOTAL</b>	19	1702685,2	508018,23			

NS = NÃO SIGNIFICATIVO

**Tabela 8:** Resumo da análise estatística dos valores obtidos para o pH das soluções tânicas de acácia negra, *E. pellita* e sua misturas

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
<b>TRATAMENTO</b>	3	6,798280	2,266093	11620,991*	0,00000	0,286
<b>RESIDUO</b>	16	0,3120000E-02	0,1950000E-03			
<b>TOTAL</b>	19	6,8014	2,266288			

\* = SIGNIFICATIVO AO NIVEL DE 5% DE PROBABILIDADE

**Tabela 9:** Resumo da análise estatística dos valores obtidos para o TFG das soluções tânicas de acácia negra, *E. pellita* e sua misturas

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
<b>TRATAMENTO</b>	3	31028,20	10942,73	6,490*	0,00443	24,506
<b>RESIDUO</b>	16	25497,60	1593,600			
<b>TOTAL</b>	19	56525,8	11936,33			

\* = SIGNIFICATIVO AO NIVEL DE 5% DE PROBABILIDADE

**Tabela 10:** Resumo da análise estatística dos valores obtidos para a viscosidade das soluções tânicas modificadas de acácia negra.

<b>FV</b>	<b>GL</b>	<b>SQ</b>	<b>QM</b>	<b>F</b>	<b>SIGNIF</b>	<b>CV</b>
<b>TRATAMENTO</b>	4	290490,5	72622,61	5,813*	0,00438	73,504
<b>RESIDUO</b>	16	199897,4	12493,59			
<b>TOTAL</b>	20	490387,9	85116,2			

\* = SIGNIFICATIVO AO NIVEL DE 5% DE PROBABILIDADE

**Tabela 11:** Resumo da análise estatística dos valores obtidos para o pH das soluções tânicas modificadas de acácia negra

<b>FV</b>	<b>GL</b>	<b>SQ</b>	<b>QM</b>	<b>F</b>	<b>SIGNIF</b>	<b>CV</b>
<b>TRATAMENTO</b>	4	5,016065	1,254016	3220,588 <sup>(NS)</sup>	32220,588	0,0000
<b>RESIDUO</b>	16	0,6230000E-03	0,3893750E-03			
<b>TOTAL</b>	20	5,022295	1,254405375			

NS = NÃO SIGNIFICATIVO

**Tabela 12:** Resumo da análise estatística dos valores obtidos para o TFG das soluções tânicas modificadas de acácia negra.

<b>FV</b>	<b>GL</b>	<b>SQ</b>	<b>QM</b>	<b>F</b>	<b>SIGNIF</b>	<b>CV</b>
<b>TRATAMENTO</b>	4	20959,69	5239,922	4,192*	0,01646	14,582
<b>RESIDUO</b>	16	20001,55	1250,097			
<b>TOTAL</b>	20	20961,24	6490,019			

\* = SIGNIFICATIVO AO NIVEL DE 5% DE PROBABILIDADE