

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

**Propriedades de colagem de soluções de taninos Phenotan AG e Phenotan AP sob
diferentes valores de pH**

Edinei Brambila Falqueto

Seropédica, RJ

2008

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

Edinei Brambila Falqueto

**Propriedades de colagem de soluções de taninos Phenotan AG e Phenotan AP sob
diferentes valores de pH**

**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^o. Dr. Roberto Carlos Costa Lelis

Propriedades de colagem de soluções de taninos Phenotan AG e Phenotan AP sob diferentes valores de pH

Edinei Brambila Falqueto

Monografia aprovada em: 24/07/2008

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

M.Sc. Gilmara Pires de Moura Palermo

Prof^a. M.Sc. Natália Dias de Souza
DPF/IF/UFRRJ

DEDICATÓRIA

À minha família, dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

Primeiramente Pai e Mãe, base fundamental para o desenvolver do ser humano, exemplo de luta, conquistas, trabalho; amor incondicional; Amo-vos!

À minha Grande Irmã e Amiga Camile, o que seria deste, sem vossa amizade, sem vosso amor, sem nosso verdadeiro laço fraternal.

À Edgar, Edvan, queridos irmãos.

À Alessandro, meu irmão, amigo; grande coração, faz me feliz saber que Fernanda tem um grande homem como pai.

À Querida Sobrinha Fernanda, pelos momentos alegres despreziosos.

À todos aqueles que presenciaram minha trajetória ruralina. Amigos do alojamento M3-3, Pablo, Rander, Humberto, Jair.....; grandiosa experiência esta comunidade.

À Mariana, pela amizade sincera, alegre, enriquecedora; verdadeira.

Aos Mestres Roberto Carlos Costa Lelis, Gilmara Pires de Moura Palermo e Érika Silva Ferreira; pela dedicação e disponibilidade.

À empresa TANAC.

Propriedades de colagem de soluções de taninos Phenotan AG e Phenotan AP sob diferentes valores de pH

RESUMO

O objetivo geral desse trabalho foi avaliar as propriedades de colagem dos taninos, Phenotan AP e Phenotan AG de acácia negra, em diferentes pHs. O pH foi alterado através da adição de HCl e NaOH, obtendo-se 5 tratamentos com 5 diferentes valores de pH. Os taninos Phenotan AP e Phenotan AG foram doados pela Empresa TANAC. Após a alteração do pH, as soluções de taninos tiveram suas propriedades, como viscosidade, tempo de formação de gel e teor de sólidos avaliadas. Para o tanino Phenotan AG foram confeccionadas soluções a 45% e 50%. Para todos os taninos analisados, o meio ácido (pH 3,7 - 4,9) favoreceu para a obtenção de maiores tempos de formação de gel. Para o tanino Phenotan AP houve diminuição da viscosidade em meio ácido, sendo que a redução da viscosidade chegou a quase 50%. Para Phenotan AG, a concentração da solução influenciou consideravelmente a viscosidade. A 45%, a viscosidade aumentou significativamente, tanto em meio ácido quanto alcalino. A 50%, os valores de viscosidade aumentaram consideravelmente, alcançando valores médios acima de 4200 cP. A adição de NaOH favoreceu para a diminuição dos valores de viscosidade, mas os mesmos continuaram altos.

Palavras chave: acácia negra, polifenol, viscosidade

Properties of glueing from solutions of tannins Phenotan AG and Phenotan AP under different pH values

ABSTRACT

The general objective of this work was to evaluate the glueing properties of the tannins, Phenotan AP and Phenotan AG of wattle, in different pHs. The pH was modified through the addition of HCl and NaOH, obtained 5 treatments whit differents pHs values. The tannins Phenotan AP and Phenotan AG were donated by the TANAC Company. After the modification of the pH, the solutions of tannins were evaluated for the properties as viscosity, gel time formation and solids. For the tannin Phenotan AG were made solutions to 45% and 50%. To all of the analyzed tannins, the acid middle (pH 3,7 - 4,9) favored the obtaining of larger gel times. For the tannin Phenotan AP the viscosity was decreased in acid middle, and the reduction of the viscosity arrived the almost 50%. For Phenotan AG, the concentration of the solution influenced the viscosity considerably. To 45%, the viscosity increased significantly in acid as alkaline middle. To 50%, the viscosity values increased considerably, reaching medium values above 4200 cP. The addition of NaOH favored the decrease of the viscosity values, but the values continued high.

Key words: wattle, polyphenols, viscosity

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	2
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	2
3.1 Material.....	2
3.2 Preparo das Soluções de Extrato Tânico	3
3.3. Propriedades das Resinas Tânicas	3
3.3.1 Determinação da viscosidade	3
3.3.2 Determinação do teor de sólidos	4
3.3.3 Determinação do tempo de formação de gel	4
3.3.4 Determinação do pH.....	4
3.4 Análise estatística	4
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	5
4.1 Propriedades de colagem dos extratos tânicos obtidos sob diferentes tratamentos....	5
5. CONCLUSÕES	10
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	11
7. ANEXOS	13

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura de moléculas flavonóides.	1
Figura 2. Valores de pH para os diferentes tratamentos de extratos tânicos de <i>Acacia mearnsii</i> . Letras iguais, para o mesmo tipo de tanino nos diferentes tratamentos, não diferem entre si, ao nível de 95 % de probabilidade, pelo teste de Tukey.	7
Figura 3. Valores de TFG para os diferentes tratamentos de extratos tânicos de <i>Acacia mearnsii</i> . Letras iguais, para o mesmo tipo de tanino nos diferentes tratamentos, não diferem entre si, ao nível de 95 % de probabilidade, pelo teste de Tukey.	8
Figura 4. Valores de viscosidade para os diferentes tratamentos de extratos tânicos de <i>Acacia mearnsii</i> . Letras iguais, para o mesmo tipo de tanino nos diferentes tratamentos, não diferem entre si, ao nível de 95 % de probabilidade, pelo teste de Tukey.	9

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tratamentos utilizados para o tanino Phenotan AP	3
Tabela 2. Tratamentos utilizados para o tanino Phenotan AG 45%	3
Tabela 3. Tratamentos utilizados para o tanino Phenotan AG 50%	3
Tabela 4. Análise das propriedades de colagem do adesivo Phenotan AP.....	5
Tabela 5. Análise das propriedades de colagem do adesivo Phenotan AG 45%.....	6
Tabela 6. Análise das propriedades de colagem do adesivo Phenotan AG 50%.....	6
Tabela 7. Resumo da análise estatística dos valores de pH obtidos para a solução de extrato tânico de Phenotan AP nos diferentes tratamentos.....	13
Tabela 8. Resumo da análise estatística dos valores de teor de sólidos obtidos para a solução de extrato tânico de Phenotan AP nos diferentes tratamentos.....	13
Tabela 9. Resumo da análise estatística dos valores de tempo de formação de gel obtidos para a solução de extrato tânico de Phenotan AP nos diferentes tratamentos ...	13
Tabela 10. Resumo da análise estatística dos valores de viscosidade obtidos para a solução de extrato tânico de Phenotan AP nos diferentes tratamentos.....	13
Tabela 11. Resumo da análise estatística dos valores de pH obtidos para a solução de extrato tânico de Phenotan AG 45% nos diferentes tratamentos.....	13
Tabela 12. Resumo da análise estatística dos valores de teor de sólidos obtidos para a solução de extrato tânico de Phenotan AG 45% nos diferentes tratamentos.....	14
Tabela 13. Resumo da análise estatística dos valores de tempo de formação de gel obtidos para a solução de extrato tânico de Phenotan AG 45% nos diferentes tratamentos	14
Tabela 14. Resumo da análise estatística dos valores de viscosidade obtidos para a solução de extrato tânico de Phenotan AG 45% nos diferentes tratamentos.....	14
Tabela 15. Resumo da análise estatística dos valores de ph obtidos para a solução de extrato tânico de Phenotan AG 50% nos diferentes tratamentos.....	14
Tabela 16. Resumo da análise estatística dos valores de teor de sólidos obtidos para a solução de extrato tânico de Phenotan AG 50% nos diferentes tratamentos.....	14
Tabela 17. Resumo da análise estatística dos valores de tempo de formação de gel obtidos para a solução de extrato tânico de Phenotan AG 50% nos diferentes tratamentos	15
Tabela 18. Resumo da análise estatística dos valores de viscosidade obtidos para a solução de extrato tânico de Phenotan AG 50% nos diferentes tratamentos.....	15

1. INTRODUÇÃO

Para a colagem de madeira e seus produtos, as indústrias de painéis e móveis utilizam em larga escala os adesivos sintéticos, principalmente os de Uréia-Formaldeído e Fenol Formaldeído. Segundo ROFFAEL & SCHNEIDER (1983), 90% das chapas de madeira aglomerada no mundo todo são produzidas com resinas de Uréia-Formaldeído.

Devido ao alto custo desses adesivos novas pesquisas são desenvolvidas com material natural. (TOSTES, 2003; MORI, 2000; CARNEIRO, 2002; TEODORO, 2008).

Dentre os materiais utilizados para substituir os adesivos sintéticos na fabricação de chapas de madeira aglomerada e compensados, destaca-se o tanino. 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 taninos vegetais ou naturais podem ser encontrados em várias partes do vegetal, como madeira (cerne), casca, frutos e sementes. São constituídos por polifenóis, classificados quimicamente em hidrolisáveis e condensados, obtidos de várias fontes renováveis. Os taninos são encontrados, por exemplo, na casca de acácia negra (*Acacia mearnsii*), *Pinus radiata*, bem como na madeira do cerne de quebracho (*Schinopsis sp.*). Os taninos apresentam grande poder de ligação e pode condensar-se com formaldeído a um determinado pH, formando deste modo, uma resina.

Os taninos hidrolisáveis são poliésteres da glicose e são classificados, dependendo do ácido formado por sua hidrólise, em taninos gálicos ou taninos elágicos (PIZZI, 1993). Já os taninos condensados são constituídos por monômeros do tipo catequina e são conhecidos por flavonóides, estando presentes nas cascas de diversas espécies florestais (HASLAM, 1966; PIZZI, 1983).

Genericamente, os extratos de acácia negra (comumente conhecidos como taninos vegetais ou extratos de mimosa) são compostos de unidades monomérica flavonóides (compostos polifenólicos) polimerizados em vários graus de concentração, e encontram-se associados com estruturas como flavan 3-ol, flavan 3,4 diol, (Figura 1), carboidratos (pinitol, sucrose, glicose) e pequenas quantidade de amino/imino-ácidos.

Os taninos são polímeros de constituintes flavonóides e comportam-se como típicos fenóis em reações com formaldeído (PIZZI, 1994). Os adesivos à base de taninos, conhecido como tanino-formaldeído, são obtidos por reação de flavonóides poliméricos naturais (taninos condensados) com formaldeído.

Formaldeído reage com taninos modificados para produzir uma polimerização, via pontes metilênicas, em posições reativas de moléculas flavonóides, principalmente nos anéis aromáticos do tipo A.



Figura 1. Estrutura de moléculas flavonóides.

As estruturas são similares aos extratos tânicos que reagem com formaldeído, produzindo uma polimerização, via pontes metilênicas, em posições reativas de moléculas flavonóides, principalmente nos anéis aromáticos.

O Phenotan AP é um adesivo de origem vegetal, desenvolvido para a produção de aglomerados, MDF e painéis OSB, obtido através da modificação química do extrato de acácia negra. O Phenotan AP é obtido de forma a potencializar sua reatividade e *performance* em termos de viscosidade, resistência mecânica e resistência a umidade. (TANAC, 2008)

O Phenotan AG é uma resina de origem vegetal, desenvolvida para fabricação de chapas de madeira. Consiste de uma modificação química do extrato de acácia negra, que confere excelente *performance* em termos de reatividade, viscosidade, tração e resistência à água. (TANAC, 2008)

A qualidade de um 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).

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar as propriedades técnicas de colagem dos taninos Phenotan AP e Phenotan AG, sob diferentes valores de pH.

Os objetivos específicos foram:

- Modificar quimicamente os taninos Phenotan AP e Phenotan AG sob adição de HCl e NaOH.
- Avaliar as propriedades técnicas de colagem dos taninos Phenotan AP em diferentes pHs, como: pH, teor de sólidos, tempo de formação de gel, viscosidade.
- Verificar o efeito de diferentes concentrações de solução de Phenotan AG (45% e 50%) em diferentes pHs, nas propriedades de colagem das soluções.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

Os taninos Phenotan AP e Phenotan AG foram fornecidos 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, o tanino Phenotan foi desenvolvido para a fabricação de chapas de madeira, MDF e painéis OSB. O tanino Phenotan AP foi disponibilizado na forma líquida e Phenotan AG foi disponibilizado na forma de pó.

3.2 Preparo das Soluções de Extrato Tânico

As soluções de extrato tânico, obtidas a partir dos taninos Phenotan AP e Phenotan AG, tiveram seus pHs modificados pela adição de ácido ou de base, para posterior análise das propriedades dessas soluções de extratos tânicos. Para o tanino Phenotan AG foram confeccionadas soluções a 45% e 50%. Foram utilizados quinze tratamentos com cinco repetições para cada tratamento. Os tratamentos diferenciaram-se pela quantidade adicionada de ácido (HCl) e ou base (NaOH).

As Tabelas 1, 2 e 3 apresentam os tratamentos realizados para os diferentes taninos.

Tabela 1. Tratamentos utilizados para o tanino Phenotan AP

Tratamento	Quantidade HCl (mL)	Quantidade NaOH (mL)
T1	0	0
T2	10	0
T3	20	0
T4	0	40
T5	0	60

Tabela 2. Tratamentos utilizados para o tanino Phenotan AG 45%

Tratamento	Quantidade HCl (mL)	Quantidade NaOH (mL)
T1	0	0
T2	10	0
T3	20	0
T4	0	40
T5	0	60

Tabela 3. Tratamentos utilizados para o tanino Phenotan AG 50%

Tratamento	Quantidade HCl (mL)	Quantidade NaOH (mL)
T1	0	0
T2	10	0
T3	20	0
T4	0	40
T5	0	60

3.3. Propriedades das Resinas Tânicas

Na avaliação das propriedades técnicas de colagem dos taninos, as seguintes propriedades foram avaliadas: viscosidade, teor de sólidos, tempo de formação de gel e pH. Para cada análise, foram realizadas cinco repetições.

3.3.1 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:

$$V = [(3,82 \times T) - 17,28] \times D$$

sendo:

V = viscosidade (Cp);

T = tempo de escoamento (s);

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

3.3.2 Determinação do teor de sólidos

O teor de sólidos foi determinado da seguinte forma: após a homogeneização da solução, pesou uma pequena 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:

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

sendo:

TS = teor de sólidos em (%);

PS = peso seco em (g);

PU = peso úmido em (g);

3.3.3 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-maria à temperatura de 90°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.

3.3.4 Determinação do pH

O pH das soluções de extrato tânico foi determinado através de pH-metro 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.

3.4 Análise estatística

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 probabilidade.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Propriedades de colagem dos extratos tânicos obtidos sob diferentes tratamentos

Os valores médios de pH, teor de sólidos (TS), tempo de formação de gel (TFG) e viscosidade das soluções de extratos tânicos obtidos a partir dos taninos Phenotan AP, Phenotan AG 45% e Phenotan AG 50%, obtidos sob diferentes tratamentos são apresentados nas Tabelas 4, 5 e 6.

Observa-se que os valores de pH diferenciam-se estatisticamente em todos os tratamentos, proporcionando assim um parâmetro para melhor avaliação das propriedades físico-químicas dos extratos tânicos. Os valores de pH, para os diferentes adesivos, estão, em valores absolutos, variando de 3 a 9.

Tabela 4. Análise das propriedades de colagem do adesivo Phenotan AP

Tratamento	pH	TS (%)	TFG (min.)	Viscosidade (cP)
T1	6,84 c	46,57 a	2,78 c	794,20 a
T2	4,88 d	46,84 a	6,22 b	391,49 d
T3	3,73 e	47,20 a	9,64 a	405,22 d
T4	7,14 b	44,24 b	2,82 c	488,19 c
T5	8,12 a	43,64 b	1,89 c	735,60 b

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

T1=Resina AP + 0 mL HCl + 0 mL NaOH ; **T2** = Resina AP + 10 mL HCl + 0 mL NaOH; **T3** = Resina AP + 20 mL HCl + 0 mL NaOH; **T4** = Resina AP + 0 mL HCl + 40 mL NaOH; **T5**= Resina AP + 0 mL HCL + 60 mL NaOH.

O tempo de formação de gel apresentou uma redução no tratamento 5, onde houve uma maior adição de NaOH, porém não houve diferença significativa em relação ao tratamento 1. Houve uma redução da viscosidade nos tratamentos 2, 3 e 4, sendo mais perceptível no tratamento 2 e 3, onde foi adicionado um maior volume de HCl. A viscosidade do tratamento 5 manteve-se próxima ao valor do tratamento 1, porém diferenciou-se estatisticamente do mesmo. O tratamento 5 forneceu o maior pH e um menor tempo para a formação do gel. O teor de sólidos em meio ácido não apresentou diferença significativa em relação ao tratamento 1; já o meio alcalino favoreceu para obtenção de menores médias de teores de sólidos, diferenciando-se significativamente do tratamento 1 (Tabela 4).

Para a solução de Phenotan AG 45%, percebe-se uma diferença entre as médias do teor de sólidos, sendo que para o tratamento 5, encontra-se um teor de sólidos próximo a 45%. O tempo de formação de gel foi diminuindo com o aumento do pH. Assim para o tratamento 5, observa-se o menor tempo de formação de gel, porém a média não diferencia-se estatisticamente do tratamento 1. A viscosidade para o tratamento 1 foi de 357,95 cP. Este valor cresceu consideravelmente no tratamento 5 quando há adição de 60 mL de NaOH à solução de extrato tânico. O meio ácido, assim como o meio alcalino, favoreceu para obtenção de maiores valores de viscosidade, sendo que os valores de viscosidade para o meio alcalino foram maiores que os valores para viscosidade em meio ácido.

Tabela 5. Análise das propriedades de colagem do adesivo Phenotan AG 45%

Tratamento	pH	TS (%)	TFG (min.)	Viscosidade (cP)
T1	5,68 c	42,05 bc	5,29 bc	357,95 c
T2	4,88 d	40,57 c	8,90 ab	563,27 b
T3	3,75 e	41,40 bc	10,25 a	547,35 b
T4	7,04 b	42,92 ab	4,69 c	679,67 a
T5	8,40 a	44,96 a	2,04 c	739,60 a

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

T1=Resina AG 45% + 0 mL HCl + 0 mL NaOH ; **T2** = Resina AG 45% + 10 mL HCl + 0 mL NaOH; **T3** = Resina AG 45% + 20 mL HCl + 0 mL NaOH; **T4** = Resina AG 45% + 0 mL HCl + 40 mL NaOH; **T5**= Resina AG 45% + 0 mL HCL + 60 mL NaOH.

Para Phenotan AG 50%, os valores médios de teor de sólidos ficaram próximos a 50%, havendo entretanto diferença significativa entre os tratamentos 3 e 5. O tempo de formação de gel apresentou menores valores no tratamento 4 e 5, onde houve adição de NaOH, sendo significativo com o tratamento 1. Os tratamentos 2 e 3, onde houve adição de HCl, não diferenciaram-se estatisticamente, para o tempo de formação de gel. A viscosidade teve um grande acréscimo no tratamento 2, fornecendo as maiores médias. Para a viscosidade, nos tratamentos 3, 4 e 5, não houve diferença significativa entre as médias.

Tabela 6. Análise das propriedades de colagem do adesivo Phenotan AG 50%

Tratamento	pH	TS (%)	TFG (min.)	Viscosidade (cP)
T1	5,81 c	49,72 ab	3,70 b	4215,18 b
T2	4,91 d	48,36 ab	5,72 a	6488,96 a
T3	3,95 e	52,88 a	5,48 a	3585,37 c
T4	7,35 b	48,36 ab	2,22 c	3419,57 c
T5	8,48 a	46,52 b	1,33 c	3762,11 c

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

T1=Resina AG 50% + 0 mL HCl + 0 mL NaOH ; **T2** = Resina AG 50% + 10 mL HCl + 0 mL NaOH; **T3** = Resina AG 50% + 20 mL HCl + 0 mL NaOH; **T4** = Resina AG 50% + 0 mL HCl + 40 mL NaOH; **T5**= Resina AG 50% + 0 mL HCL + 60 mL NaOH.

A Figura 2 ilustra a variação dos valores de pH para os diferentes taninos e tratamentos.

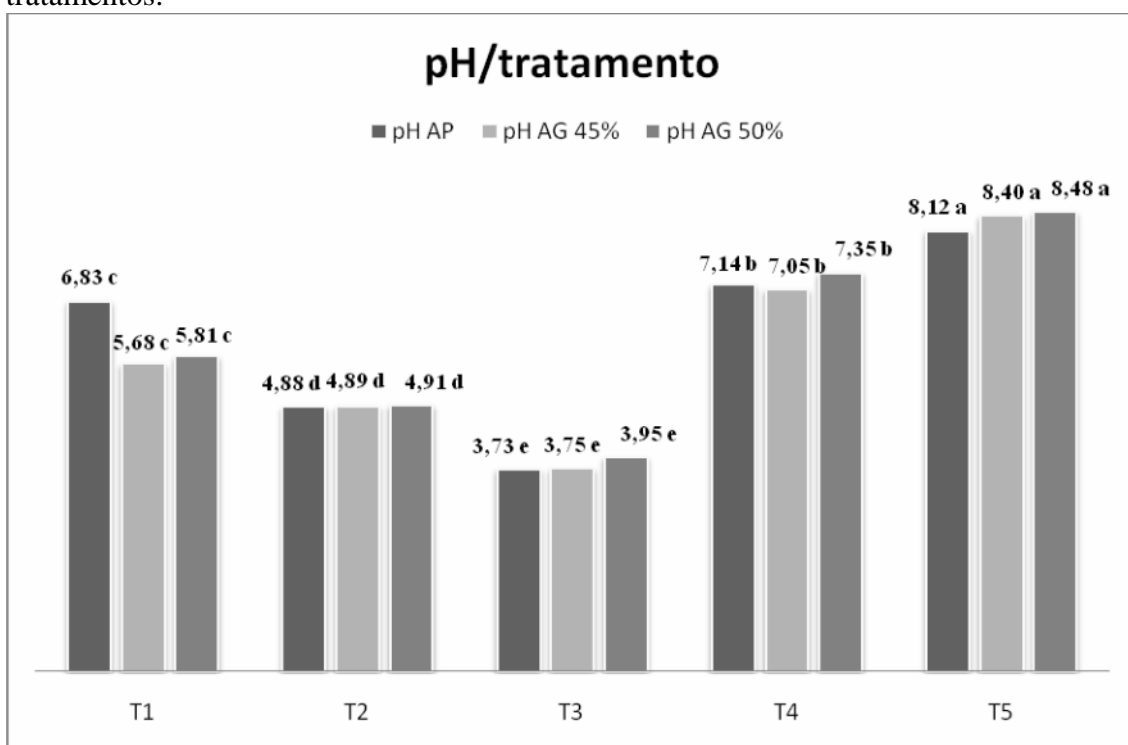


Figura 2. Valores de pH para os diferentes tratamentos de extratos tânicos de *Acacia mearnsii*. Letras iguais, para o mesmo tipo de tanino nos diferentes tratamentos, não diferem entre si, ao nível de 95 % de probabilidade, pelo teste de Tukey.

T1=Resinas AP, AG 45%, AG 50%+ 0 mL HCl +0 mL NaOH ; **T2** = Resina AP, AG 45%, AG 50%+ 10 mL HCl + 0 mL NaOH; **T3** = Resina AP, AG 45%, AG 50%+ 20 mL HCl + 0 mL NaOH; **T4** = Resina AP, AG 45%, AG 50%+ 0 mL HCl + 40 mL NaOH; **T5**= Resina AP, AG 45%, AG 50%+ 0 mL HCL + 60 mL NaOH.

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 2, os valores de pH tiveram um aumento progressivo à medida que houve uma maior adição de NaOH, e reduzindo proporcionalmente em relação ao teor de HCl adicionado às soluções de extratos tânicos. Os Tratamentos 2 e 3 apresentaram pH em uma faixa compreendida entre 4,8 – 3,7 enquanto os Tratamentos 4 e 5 ficaram compreendidos entre 7,0 – 8,5. O Tratamento 1, onde não houve a adição de ácido ou base, apresentou valores de pH na faixa de 5,8 – 6,9.

Observa-se também que as médias diferem-se em todos os tratamentos a uma probabilidade de 95% pelo teste de Tukey.

A Figura 3 ilustra os valores médios do tempo de formação de gel para os diferentes tratamentos.

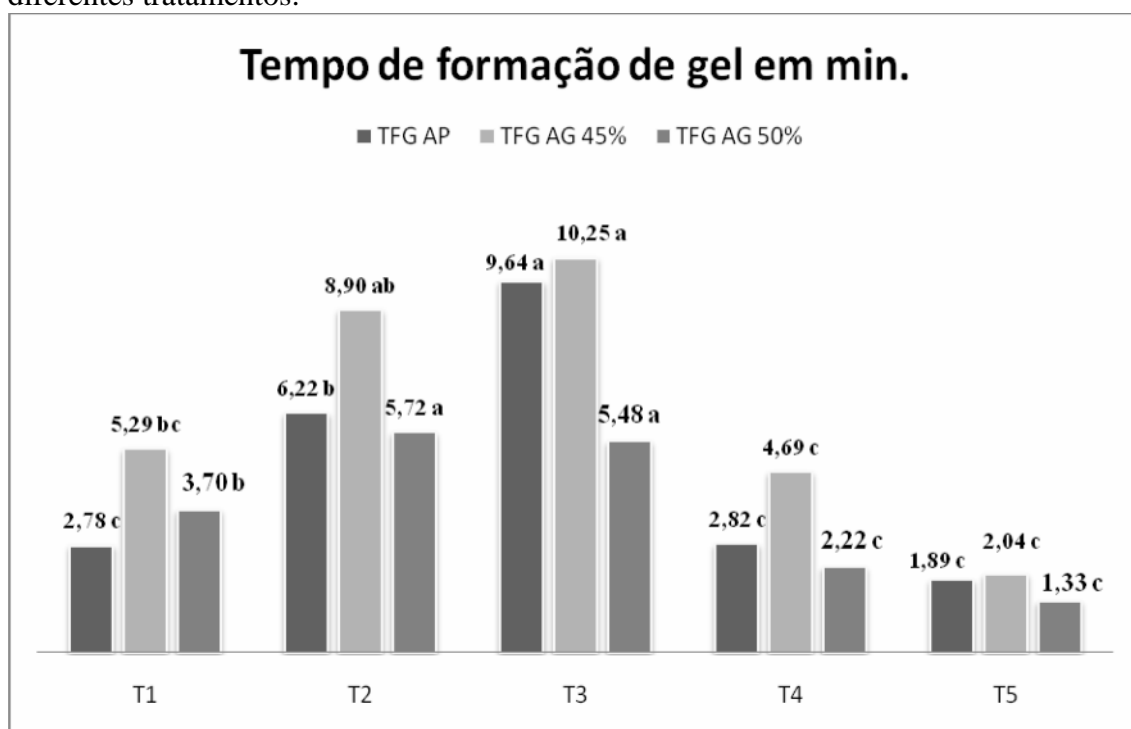


Figura 3. Valores de TFG para os diferentes tratamentos de extratos tânico de *Acacia mearnsii*. Letras iguais, para o mesmo tipo de tanino nos diferentes tratamentos, não diferem entre si, ao nível de 95 % de probabilidade, pelo teste de Tukey.

T1=Resina AP, AG 45%, AG 50% + 0 mL HCl + 0 mL NaOH ; **T2** = Resina AP, AG 45%, AG 50% + 10 mL HCl + 0 mL NaOH; **T3** = Resina AP, AG 45%, AG 50% + 20 mL HCl + 0 mL NaOH; **T4** = Resina AP, AG 45%, AG 50%+ 0 mL HCl + 40 mL NaOH; **T5**= Resina AP, AG 45%, AG 50% + 0 mL HCL + 60 mL NaOH.

De modo geral, maiores valores de tempo de formação de gel foram obtidos no tratamento 3, onde houve alteração do pH, a partir da adição de 20 mL de HCL e 0 mL de NaOH. E no tratamento 5, onde houve uma adição de 60 mL de NaOH, o tempo de formação de gel foi reduzido, ficando numa faixa de 1,3 minutos – 1,9 minutos, para os três tipos de taninos. Percebe-se assim, que quanto mais alcalino a solução, menor o tempo de formação de gel.

A Figura 4 ilustra os valores médios da viscosidade para os diferentes taninos e tratamentos.

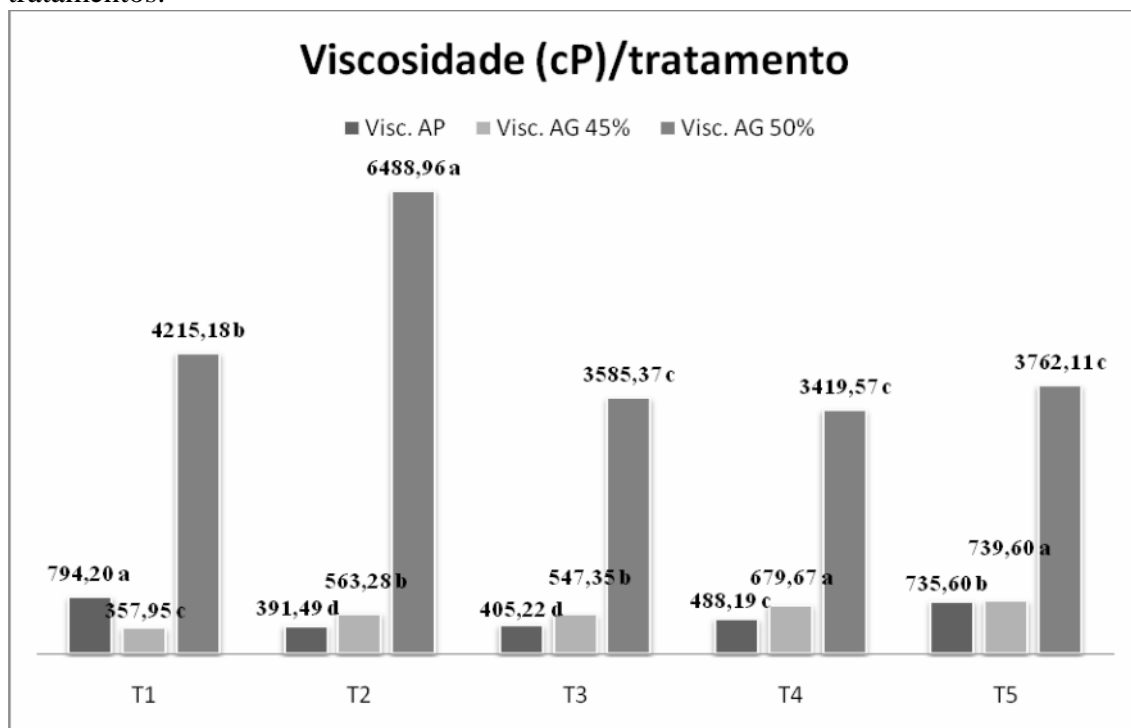


Figura 4. Valores de viscosidade para os diferentes tratamentos de extratos tânicos de *Acacia mearnsii*. Letras iguais, para o mesmo tipo de tanino nos diferentes tratamentos, não diferem entre si, ao nível de 95 % de probabilidade, pelo teste de Tukey.

T1=Resina AP, AG 45%, AG 50%+ 0 mL HCl + mL NaOH ; **T2** = Resina AP, AG 45%, AG 50%+ 10 mL HCl + 0 mL NaOH; **T3** = Resina AP, AG 45%, AG 50%+ 20 mL HCl + 0 mL NaOH; **T4** = Resina AP, AG 45%, AG 50%+ 0 mL HCl + 40 mL NaOH; **T5**= Resina AP, AG 45%, AG 50%+ 0 mL HCL + 60 mL NaOH.

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

- Presença de gomas hidrocoloidais de alto peso molecular no extrato tânico. A viscosidade é diretamente proporcional à quantidade de gomas presente no extrato tânico;
- Ligações de hidrogênio e atração eletrostática entre tanino-tanino, taninos-goma 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 baixo. Como consequência, torna-se difícil eliminar as ligações de hidrogênio intermoleculares somente pela simples diluição em água;
- Presença de taninos de alto peso molecular presente no extrato, ou seja, existem várias unidades monoméricas unidas pelos C₄-C₈ e C₄-C₆.

A viscosidade apresentou maiores valores, em todos os tratamentos, para o tanino Phenotan AG 50%. Porém houve um maior destaque para o tratamento 2, onde o tanino Phenotan AG 50 % gerou um valor muito alto para viscosidade, sendo igual a 6488,9619 cP.

5. CONCLUSÕES

- O meio ácido (pH 3,7 – 4,9) favoreceu para obtenção de maiores tempos de formação de gel;
- Para o tanino Phenotan AP houve diminuição de viscosidade em meio ácido, sendo que a redução da viscosidade chegou a quase 50%;
- Para Phenotan AG, a concentração das soluções de tanino influenciou consideravelmente a viscosidade;
- O tanino Phenotan AG 45% teve viscosidade aumentada significativamente, tanto em meio ácido quanto alcalino;
- Para o tanino Phenotan AG 50%, os valores de viscosidade aumentaram consideravelmente, alcançando valores médios acima de 4200 cP.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CARNEIRO, A. C. O. **Efeito da sulfitação dos taninos de *E. grandis* e *E. pellita* para produção de chapas de flocos.** 2002. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2002.

HASLAM, E. **Chemistry of vegetable tannins.** New York: Academic Press, 1966. 177 p.

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).

MORI, F. A. **Caracterização parcial dos taninos da casca e dos adesivos de três espécies de eucaliptos.** 2000. 73p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2000.

PASTORE JUNIOR, F. **Produção de adesivos à base de tanino.** Comunicação técnica n° 19, PRODEPEF, Brasília, BR, 1977.

PIZZI, A. **Natural Phenolic Adhesive I: Tannin.** IN: **Handbook of adhesive technology.** Marcel Dekker, New York, 347-358, 1994

PIZZI, A. **Wood adhesives: chemistry and technology.** New York: Marcell Dekker, 1983. 364 p.

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

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.

TANAC, 2008. Circular técnica. Disponível em: http://www.tanac.com.br/PT/upload/produtos/FISPQ_PHENOTAN%20AG.pdf. Acesso em: 10 de julho de 2008.

TANAC, 2008. Circular técnica. Disponível em: http://www.tanac.com.br/PT/upload/produtos/FISPQ_PHENOTAN%20AP.pdf. Acesso em: 10 de julho de 2008.

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

TOSTES, A.S. Tanino da casca de Eucalyptus pellita F. Muell como fonte de adesivos para produção de chapas de madeira aglomerada. 2003. 100f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais), Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ, Seropédica – RJ

7. ANEXOS

ANOVA DOS TRATAMENTOS

Tabela 7. Resumo da análise estatística dos valores de pH obtidos para a solução de extrato tânico de Phenotan AP nos diferentes tratamentos

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
TRATAMENTO	4	64,051110	16,012770	15192,385*	0,00000	0,528
RESÍDUO	20	0,0210800	0,0010540			
TOTAL	24	64,07219	16,013824			

*= SIGNIFICATIVO AO NIVEL DE 5% DE PROBABILIDADE

Tabela 8. Resumo da análise estatística dos valores de teor de sólidos obtidos para a solução de extrato tânico de Phenotan AP nos diferentes tratamentos

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
TRATAMENTO	4	53,39098	13,34774	12,849*	0,00002	2,230
RESÍDUO	20	20,77648	1,038824			
TOTAL	24	74,16746	14,386564			

*= SIGNIFICATIVO AO NIVEL DE 5% DE PROBABILIDADE

Tabela 9. Resumo da análise estatística dos valores de tempo de formação de gel obtidos para a solução de extrato tânico de Phenotan AP nos diferentes tratamentos

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
TRATAMENTO	4	209,2867	52,32168	23,639*	23,639	0,000
RESÍDUO	20	44,16568	2,208284			
TOTAL	24	253,45238	54,529964			

* = SIGNIFICATIVO AO NIVEL DE 5% DE PROBABILIDADE

Tabela 10. Resumo da análise estatística dos valores de viscosidade obtidos para a solução de extrato tânico de Phenotan AP nos diferentes tratamentos

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
TRATAMENTO	4	715748,6	178937,2	664,339*	0,000	2,915
RESÍDUO	20	5386,927	269,3463			
TOTAL	24	721135,52	179206,546			
		7	3			

* = SIGNIFICATIVO AO NIVEL DE 5% DE PROBABILIDADE

Tabela 11. Resumo da análise estatística dos valores de pH obtidos para a solução de extrato tânico de Phenotan AG 45% nos diferentes tratamentos

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
TRATAMENTO	4	67,33705	16,83426	430,571*	0,000	3,340
RESÍDUO	20	0,7819500	0,03909750			
TOTAL	24	68,119	16,8733575			

* = SIGNIFICATIVO AO NIVEL DE 5% DE PROBABILIDADE

Tabela 12. Resumo da análise estatística dos valores de teor de sólidos obtidos para a solução de extrato tânico de Phenotan AG 45% nos diferentes tratamentos

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
TRATAMENTO	4	59,61667	14,90417	9,837*	0,00014	2,909
RESÍDUO	20	30,30333	1,515167			
TOTAL	24	89,92	16,419337			

* = SIGNIFICATIVO AO NIVEL DE 5% DE PROBABILIDADE

Tabela 13. Resumo da análise estatística dos valores de tempo de formação de gel obtidos para a solução de extrato tânico de Phenotan AG 45% nos diferentes tratamentos

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
TRATAMENTO	4	226,1187	56,52967	12,524*	0,00003	33,315
RESÍDUO	20	90,27701	4,513850			
TOTAL	24	316,39571	61,04352			

* = SIGNIFICATIVO AO NIVEL DE 5% DE PROBABILIDADE

Tabela 14. Resumo da análise estatística dos valores de viscosidade obtidos para a solução de extrato tânico de Phenotan AG 45% nos diferentes tratamentos

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
TRATAMENTO	4	380427,3	95106,83	28,782*	0,000	9,813
RESÍDUO	20	66087,18	3304,359			
TOTAL	24	446514,48	98,411.189			

* = SIGNIFICATIVO AO NIVEL DE 5% DE PROBABILIDADE

Tabela 15. Resumo da análise estatística dos valores de ph obtidos para a solução de extrato tânico de Phenotan AG 50% nos diferentes tratamentos

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
TRATAMENTO	4	66,68890	16,67222	27787,0*	0,000	0,402
RESÍDUO	20	0,012000	0,000600			
TOTAL	24	66,8089	16,67282			

* = SIGNIFICATIVO AO NIVEL DE 5% DE PROBABILIDADE

Tabela 16. Resumo da análise estatística dos valores de teor de sólidos obtidos para a solução de extrato tânico de Phenotan AG 50% nos diferentes tratamentos

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
TRATAMENTO	4	112,0064	28,00160	3,212*	0,03439	6,005
RESÍDUO	20	174,3680	8,718400			
TOTAL	24	286,3744	36,72			

* = SIGNIFICATIVO AO NIVEL DE 5% DE PROBABILIDADE

Tabela 17. Resumo da análise estatística dos valores de tempo de formação de gel obtidos para a solução de extrato tânico de Phenotan AG 50% nos diferentes tratamentos

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
TRATAMENTO	4	75,31382	18,82845	48,879*	0,000	16,809
RESÍDUO	20	7,704040	0,3852020			
TOTAL	24	83,01786	19,213652			

* = SIGNIFICATIVO AO NIVEL DE 5% DE PROBABILIDADE

Tabela 18. Resumo da análise estatística dos valores de viscosidade obtidos para a solução de extrato tânico de Phenotan AG 50% nos diferentes tratamentos

FV	GL	SQ	QM	F	SIGNIF	CV
TRATAMENTO	4	$0,3186 \times 10^{-8}$	7967207,0	165,170*	0,000	5,114
RESÍDUO	20	964730,2	48236,51			
TOTAL	24	964730,2	8015443,5			

* = SIGNIFICATIVO AO NIVEL DE 5% DE PROBABILIDADE