

**ADESIVO TERMOFIXO À BASE DE TANINOS
DAS CASCAS DE BARBATIMÃO
(*Stryphnodendron adstringens* [MART.] COVILLE)**

DANIELA SIQUEIRA

2005

DANIELA SIQUEIRA

**ADESIVO TERMOFIXO À BASE DE TANINOS DAS CASCAS DE
BARBATIMÃO (*Stryphnodendron adstringens* [MART.] COVILLE)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós- Graduação em Engenharia Florestal, área de concentração em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de “Mestre”.

Orientador
Prof. Fábio Akira Mori

**LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL
2005**

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Siqueira, Daniela

Adesivo termofixo à base de taninos das cascas de barbatimão
(*Stryphnodendron adstringens* [Mart.] Coville) / Daniela Siqueira. –
Lavras : UFLA, 2005.

53 p. : il.

Orientador: Fábio Akira Mori
Dissertação (Mestrado) – UFLA.
Bibliografia.

1. Adesivo. 2. Barbatimão. 3. Cascas. 4. Taninos. I. Universidade
Federal de Lavras. II. Título.

CDD-668.3
-674.8

DANIELA SIQUEIRA

**ADESIVO TERMOFIXO À BASE DE TANINOS DAS CASCAS DE
BARBATIMÃO (*Stryphnodendron adstringens* [MART.] COVILLE)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal
de Lavras como parte das exigências do
Programa de Pós - Graduação em Engenharia
Florestal, área de concentração em Ciência e
Tecnologia da Madeira, para a obtenção do
título de “Mestre”.

APROVADA em 25 de Fevereiro de 2005

Prof. Dr. Lourival Marin Mendes

DCF/ UFLA

Prof. Dr. José Reinaldo Moreira da Silva

DCF/ UFLA


Prof. Dr. Fábio Akira Mori
DCF/ UFLA
(orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL

À família e amigos

OFEREÇO

*Aos meus pais, Ariel José de Siqueira e Sonia Maria Siqueira,
pelo amor, incentivo e dedicação,
À minha amada sobrinha, Sanye, por tudo que significa na minha vida,
Ao meu amor, Carlos, pela compreensão, carinho e espera,
Com toda a minha admiração e gratidão,*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela saúde, coragem e esperança em todas etapas de minha vida.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Ciências Florestais, pelo acolhimento e oportunidade de desenvolver esse trabalho.

Ao PROCAD e ao CNPq, pela concessão das bolsas de estudos.

À Coordenação do Curso de Pós-Graduação do Departamento de Ciências Florestais pelo apoio no decorrer do curso.

As madeiras Corrêa Bastos e Barreto, pela contribuição de material para pesquisa.

A ALBA QUÍMICA, pela contribuição de adesivos para pesquisa.

Ao Professor Fábio Akira Mori, pela orientação, apoio e amizade.

Ao Professor Mário Guerreiro, pela disposição, ajuda e amizade.

Aos Professores Lourival Mendes, José Reinaldo Moreira da Silva e José Tarcisio Lima, por todo apoio, contribuições e amizade durante todo o curso.

A todos professores do Departamento de Ciências Florestais, pelo carinho durante todo o curso.

Às estudantes de graduação, Gabriela e Ana Carolina, pela importante colaboração na realização deste trabalho e amizade.

Aos funcionários do Laboratório de Tecnologia da Madeira, Antônio Claret Mattos e Clair Rogério Cruz, pela colaboração na realização deste trabalho.

Às colegas e amigas: Cíntia, Celiana, Gleyce, Yustane, Fran, Graciane e Vanete, pela ótima convivência durante o curso.

À amiga Polyanna Mara, pela ajuda, disposição e anos de amizade.

Ao amigo Beto, pela disposição, ajuda e paciência nos testes mecânicos.

Aos amigos. Durante anos estivemos juntos, dividindo sentimentos que jamais serão esquecidos. Construimos sonhos e discutimos ideais. Fomos colegas na execução dos trabalhos. Amigos, para sempre.

Aos meus pais, Ariel e Sonia, pelo amor dedicado, apoio, compreensão, incentivo e confiança.

À minha sobrinha Sanye pelos momentos de alegria proporcionados.

Ao Carlos, meu amor, que abriu mão de momentos de convívio, que sofreu com a saudade e a distância quando o dever e o estudo me chamavam.

E a todos que contribuíram, direta e indiretamente, para a realização desse trabalho.

Muito obrigada.

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO	4
2.1 Barbatimão.....	4
2.2 Taninos vegetais: definição e ocorrência.....	6
2.3 Química e estrutura dos taninos.....	8
2.4 Espécies produtoras de taninos.....	11
2.5 Extração de taninos.....	12
2.6 Quantificação de taninos condensados	14
2.7 Adesivos termofixos	15
2.8 Produção de adesivo termofixo à base de taninos condensados	17
3 MATERIAL E MÉTODO.....	20
3.1 Coleta do material.....	20
3.2 Rendimento gravimétrico e obtenção dos taninos	21
3.3 Determinação de fenóis totais dos taninos das cascas de barbatimão....	23
3.4 Produção de adesivo termofixo à base de taninos de barbatimão.....	23
3.5 Determinação da curva de gelatinização dos taninos extraídos das cascas de barbatimão.....	24
3.6 Determinação das propriedades dos adesivos.....	24
3.7 Produção e avaliação das juntas coladas.....	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1 Rendimento em taninos	28
4.2 Fenóis totais	34
4.3 Curva de gelatinização dos adesivos à base de taninos	34
4.4 Propriedades dos adesivos	36
4.5 Avaliação das juntas coladas	37
5 CONCLUSÕES.....	41
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43
ANEXO.....	45

RESUMO

SIQUEIRA, Daniela. **Adesivo termofixo à base de taninos das cascas de barbatimão** (*Stryphnodendron adstringens* [Mart.] COVILLE) 2005. 53p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Lavras, Lavras¹.

O trabalho teve como objetivos determinar o conteúdo de componentes tânicos das cascas de barbatimão e das suas propriedades para colagem. Os taninos foram extraídos por meio de soluções aquosas contendo sulfito de sódio, em diferentes tempos, temperaturas e concentração de sal extrator. O rendimento gravimétrico de taninos foi determinado empregando-se o Método de Stiasny com algumas modificações. Adesivo comercial fenol-formaldeído e extensor (farinha de trigo) foram utilizados para comparação com adesivos à base de taninos das cascas de barbatimão. Os adesivos foram empregados para produzir juntas coladas constituídas de duas lâminas com dimensões finais 380 x100 x12 mm de três espécies de madeiras: eucalipto, perobinha e o falso-pau-marfim. Verificaram-se resultados satisfatórios para as propriedades dos taninos das cascas do barbatimão para a formação de um polímero termofixo. Dentre os diferentes substratos de madeiras utilizados, o melhor para colagem com taninos é a espécie falso-pau-marfim tanto para resistência na linha de cola quanto percentagem de falha na madeira. O adesivo à base taninos foi semelhante à colagem com adesivo comercial fenol-formaldeído em relação à resistência na linha de cola para o substrato de perobinha. O substrato falso-pau-marfim obteve os melhores resultados em relação à percentagem de falha na madeira em relação ao adesivo comercial fenol-formaldeído. Para adesivos à base de taninos a utilização do extensor não alterou significativamente a resistência na linha de cola e percentagem de falha na madeira. Os adesivos à base de taninos das cascas de barbatimão suportaram as condições de teste úmido, sendo até superior ao adesivo comercial fenol-formaldeído com extensor. Existindo a possibilidade de utilizar as cascas de barbatimão para extração de taninos para a produção de adesivos termofixo.

¹ Comitê de Orientação: Fábio Akira Mori (orientador) - UFLA, Lourival Marin Mendes – UFLA e José Tarcisio Lima – UFLA.

ABSTRACT

SIQUEIRA, Daniela. Tannin's thermosetting resins from barbatimão (*Stryphnodendron adstringens* [Mart.] COVILLE) barks. 2005. 53p. Dissertation (Master in Forest Engineering) – Federal University of Lavras, Lavras².

The objective of this work was to evaluate the content of tannin's components of barbatimão barks and its adhesive properties. The tannins were extracted through water solutions with sodium sulphite at different times, temperatures and salt extractor concentration. The gravimetric yield of tannin was determined through the use of the Stiasny Method with some alterations. It was also used the formaldehyde phenol commercial adhesive and extensor in order to compare with the barbatimão barks tannin. The adhesives were utilized to produce adhesive junctions constituted by two blades (380X 100X 12 mm) of three woody plants: eucalyptus, perobinha and false pau-marfim. The verified results were satisfactory for the tannin properties of barbatimão barks in producing the thermosetting. Among the different wood substratum used, the best one for tannin bark adhesive is false pau-marfim, as much as for resistance in adhesive line production as for much as for resistance in adhesive line production as for the percentage of wood failure. The tannin bark based on adhesive was similar to adhesive with formaldehyde phenol commercial adhesive in relation to resistance on adhesive line production for perobinha substratum. The false pau-marfim substratum obtained the best results in relation to the wood failure percentage to formaldehyde phenol commercial adhesive. The extensor utilization didn't affect the resistance of tannin bark based on adhesives in glue line production and wood failure percentage. The barbatimão tannin bark based on adhesive have tolerated the moist test conditions showing better results over the commercial adhesive formaldehyde phenol, and thus having the possibility of utilizing barbatimão barks to extract tannin for thermosetting adhesive production.

² Guidance Committee: Fábio Akira Mori (Major Professor) - UFLA, Lourival Marin Mendes - UFLA and - José Tarcisio Lima - UFLA.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Barbatimão

O barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) é uma árvore de pequeno porte, de forma tortuosa, pertencente à família das Fabaceae, aparecendo com maior frequência nas regiões de cerrado. Sua distribuição geográfica é ampla, no centro-oeste ela está presente em Goiás, Mato Grosso do Sul e Tocantins, no Nordeste em Alagoas, Bahia, Ceará, Maranhão, Paraíba, Pernambuco e Piauí, no Norte no Pará e no Sudeste em Minas Gerais e São Paulo (Lorenzi, 1998).

Esta espécie se desenvolve lentamente em campos abertos, formando povoamentos mais ou menos puros. Perene, floresce entre outubro e fevereiro, produzindo vagem de outubro a março. O gado alimenta-se das suas vagens, contribuindo para uma melhor dispersão de suas sementes, que germinam no esterco. A espécie exibe propriedades relacionadas à intoxicação, tanto das folhas como as favas causando aborto e intoxicações em bovinos. As árvores são “podadas” pelo gado até onde este alcança e as favas são comidas quando caem, na seca, havendo relatos de que alguns bovinos ficam “viciados” na alimentação com vagens (Lorenzi, 1998).

Existem 28 espécies, principalmente nos cerrados brasileiros, dentre elas: *S. adstringens* (*S. barbatimao*) e *S. coriaceum* comprovados como tóxicos, porém, não foram ainda confirmados como abortivos devido à presença de taninos e saponinas. O desenvolvimento das mudas no campo é lento e o cultivo de mudas também é lento. O tronco da árvore de barbatimão possui uma casca grossa com fendas no fuste e, nos galhos mais novos, a casca torna-se menos rústica, sendo o diâmetro do tronco variável entre 15-30 cm. As folhas possuem comprimento de 20-30 cm; a germinação de sementes varia entre 20 a 30 dias (Embrapa, 2004).

O estado de Minas Gerais é caracterizado por apresentar vasta área de cerrado e cobertura florestal desses cerrados apresenta variedade elevada de espécies florestais algumas de alto valor econômico, seja pela qualidade de sua madeira ou pelo valor dos produtos retirados.

O manejo do barbatimão necessita, assim, de estudos, devido à pouca informação existente. Notam-se a rapidez e o vigor com que as plantas do cerrado emitem novos brotos logo após a queimada; algumas poucas semanas são necessárias para que o verde reapareça e substitua o tom cinza deixado pelo fogo. Entre as árvores, o barbatimão é um bom exemplo desta incrível capacidade regenerativa; no estrato herbáceo/subarbustivo, bastam alguns dias para que seus órgãos subterrâneos recomecem a brotar (Lorenzi, 1998)

Algumas espécies florestais são intensamente exploradas, como é o caso do barbatimão (Figura 1), do qual são extraídos taninos de suas cascas e possuem grande importância farmacológica no meio popular. Os taninos podem ser utilizados tanto em curtumes nas indústrias de plástico, farmacêutica, tintas e até na produção de adesivos para madeira.

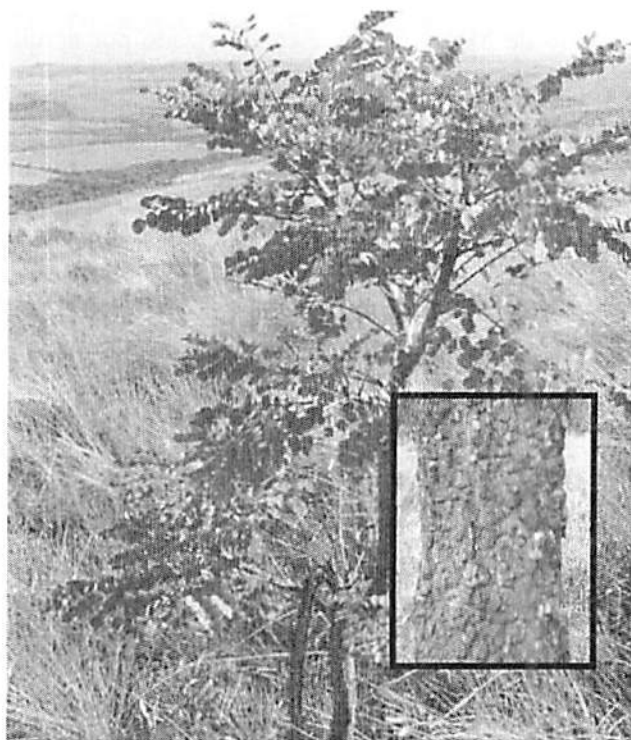


FIGURA 1: Exemplo de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens* [Mart.] Coville) e aspecto da casca.

2.2 Taninos vegetais: definição e ocorrência

Conforme Herget (1962) taninos são produtos naturais, de composição polifenólica de peso molecular elevado e possuem a propriedade de complexar fortemente com carboidratos e proteínas. São utilizados no processo de curtimento de couro e na síntese de adesivos dentre outras utilizações.

A utilização dos taninos pela humanidade em artefatos de couros é antiga pela considerando que os arqueólogos encontraram artigos em couro datados de 10.000 AC, apresentando traços de taninos (Zaman e Khan, 1961).

Os taninos pertencem a um grupo de compostos fenólicos provenientes do metabolismo secundários das plantas e estão associados com o mecanismo de defesa das plantas.

Na forma não oxidada, os taninos reagem com as proteínas por meio de pontes de hidrogênio e ou ligações hidrofóbicas e quando oxidados, estes se transformam em quinonas nas quais formam-se ligações covalentes com alguns grupos funcionais das proteínas, principalmente os grupos sulfidrícos da cisteína e amino da lisina (Haslam, 1996)

Eles são amplamente distribuídos dentro do reino vegetal, sendo comuns tanto em espécies gimnospermas como angiospermas. Dentro das angiospermas, os taninos são mais comuns nas dicotiledôneas. Ricas em taninos são as leguminosas, anacardiáceas, combretáceas, rhizoporaceae, mirtácea e polinaceae (Prance & Prance, 1993). Em espécies florestais, os taninos ocorrem mais predominantemente na casca e cerne de suas madeiras, sendo que as propriedades dos taninos variam entre e dentro das espécies, dependendo do tecido vegetal o qual eles são extraídos. São encontrados principalmente nos vacúolos das plantas e nestes locais não interferem no metabolismo da planta; somente após lesão ou morte das plantas eles agem e tem metabolismo eficiente (Prance & Prance , 1993).

Pizzi e Bariska (1986), citados por Mori (2000), relatam a interação dos taninos com a parede celular, possivelmente com as hemiceluloses, podendo associarem-se aos taninos juntamente com a parede celular uma função estrutural.

2.3 Química e estrutura dos taninos

Os taninos são classificados quimicamente em dois grupos distintos : 1) taninos hidrolisáveis que após a hidrólise produzem carboidratos e ácidos fenólicos e 2) taninos condensados ou não hidrolisáveis que são resistentes à hidrólise , e são oligômeros dos grupos flavan-3-ols ou flavan3,4-diols (Browning, 1963).

Os taninos hidrolisáveis são unidos por ligações éster- carboxila, sendo prontamente hidrolisáveis em condições ácidas ou básicas. A unidade básica estrutural desse tipo de tanino é um polyol, com seus grupos hidroxilas esterificados pelo ácido gálico (galotaninos) ou pelo ácido hexadihidroxifênico (elagitaninos) (Hagerman e Butler, 1981).

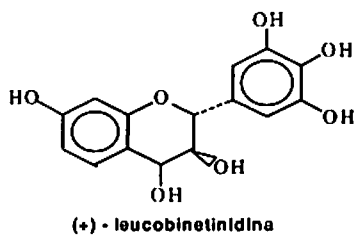
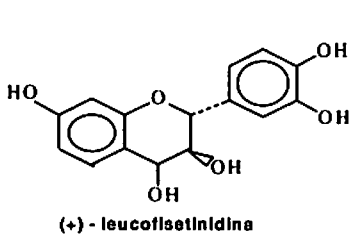
Os taninos condensados são encontrados em grandes quantidades nas diferentes partes das plantas seja nas folhas, frutas e cascas, mas não têm sido encontrados em monocotiledôneas. Eles podem conter de duas a cinquenta unidades flavanóides, possuem estruturação complexa, são mais resistente à hidrólise, mas podem ser solúveis em solventes orgânicos aquosos, de acordo com sua estrutura (Pizzi, 1983).

Segundo Pizzi (1983), os taninos hidrolisáveis podem ser utilizados como substitutos parciais do fenol na fabricação de resinas fenol-formaldeído e o comportamento químico destes taninos é análogo ao dos fenóis simples de baixa reatividade, em relação ao formaldeído . Tais características, como baixo caráter nucleofílico, baixo nível de substituição de fenol e produção limitada, desfavorecem o interesse na utilização dos taninos hidrolisáveis para a produção de adesivos para madeira.

Pizzi (1983) afirma que os taninos condensados consistem de unidades de flavonóides possuindo diferentes graus de condensação e estão invariavelmente associados com seus precursores inéditos, denominados de 3-

flavonóis e 3,4-flavodióis. Na Figura 2, são mostrados alguns flavonóides precursores dos taninos condensados.

a) 3,4- flavonodióis



b) 3- flavonóis

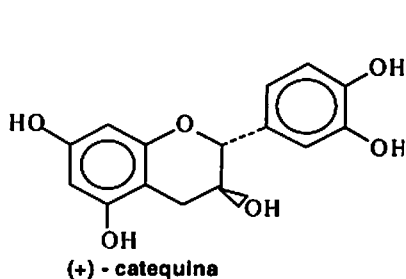
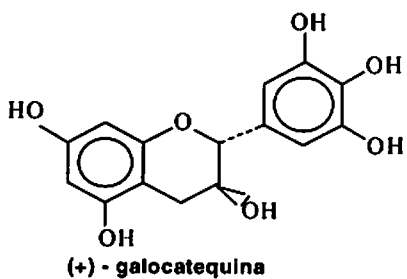
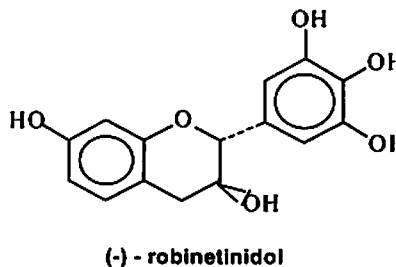
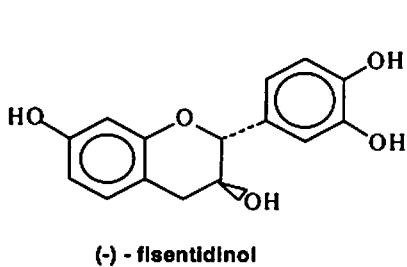


FIGURA 2: Flavonóides precursores dos taninos condensados (Pizzi, 1983).

A Figura 3 apresenta o principal monômero que constitui a estrutura dos taninos condensados. Nessa estrutura de flavonóide, o anel A pode ser resorcinólico ou floroglucinólico. É resorcinólico quando apresenta uma hidroxila no C7 e é floroglucinólico quando apresenta duas hidroxilas, uma no C5 e outra no C7 (Keinert e Wolf, 1984). Essas unidades de flavonóides podem estar unidas entre si pelos C4-C6 ou C4-C8, formando o tanino. As ligações interflavonóides entre C4-C8 predominam em taninos compostos de catequina (anel A floroglucinólico e anel B catecol) e galocatequina (anel A floroglucinólico e anel B pirogalol).

Pizzi e Mittal (1994), citados por Mori (2000), relatam que os taninos condensados constituem mais de 90% da produção comercial mundial, que é de aproximadamente, 200.000 toneladas/ano, e são química e economicamente mais interessantes para a produção de adesivos. Os taninos condensados podem ainda atingir entre 2% e 40 % da massa seca da casca de várias espécies florestais (Herget, 1962), tornando o produto economicamente viável para a exploração industrial .

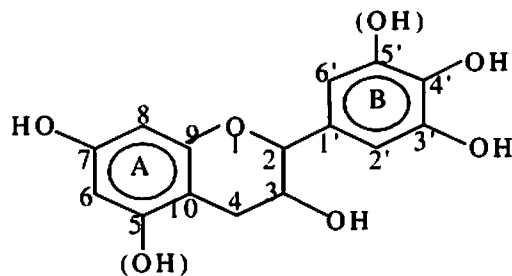
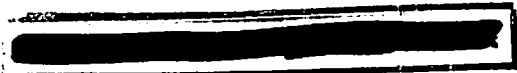


FIGURA 3: Flavonóide de taninos (Pizzi & Mittal , 1994)

Aproximadamente 70% dos taninos encontrados na casca de acácia-negra (*Acácia mollissima*) são formados por flavanóides cujos anéis são resorcinólico e pirogalol, e cerca de 25% dos taninos de acácia-negra possuem



também os anéis resorcinólico e catecol (Mori, 2000). Nas folhas e cascas mais novas de acácia-negra, ocorrem taninos constituídos de flavanóides, sendo os anéis floroglucinólico e pirogalol e com anéis floroglucinólico e catecol (Mori, 2000).

2.4 Espécies produtoras de taninos

Os taninos se encontram amplamente distribuídos nas plantas superiores, ocorrendo em aproximadamente 30% das famílias (Zucker, 1983), podendo alcançar uma concentração acima de 40% nas cascas de algumas espécies florestais (Mori, 2000).

Comparada à madeira, a casca apresenta um conteúdo em extrativos superior e na maioria das vezes, a extração destes produtos da casca se faz a partir dos mesmos métodos utilizados para a madeira (Browning, 1963).

Segundo Haslam (1966) as fontes de importância comercial para extração dos taninos são os cernes de *Schinopsis lorentzii* e *Schinopsis balansae* (quebracho), a casca e o cerne de *Acacia mollissima* (acácia-negra) e a casca e *Rhizophora* sp. (mangue). Em muitas dicotiledôneas, principalmente nas famílias Anarcadiaceae, Fagaceae, Myrtaceae e Leguminosae, produzem quantidades consideráveis de taninos condensados.

A Tabela 1, apresenta as principais fontes de taninos condensados.

TABELA 1: Principais fontes de taninos condensados

Família	Espécie	Rendimento (%)
Myrtaceae	<i>Eucalyptus astringens</i> (casca)	40-50
	<i>Eucalyptus wandoo</i> (casca e cerne)	12-15
Leguminosae	<i>Acacia catechu</i> (cerne)	15
	<i>Acacia mollissima</i> (casca)	35-40
Anacardiaceae	<i>Schinopsis balansae</i> (cerne)	20-25
	<i>Schinopsis lorentzii</i> (cerne)	16-17
Rhizophoraceae	<i>Rhizophora candelaria</i> (casca)	25-30
	<i>Rhizophora mangle</i> (casca)	20-30
	<i>Rhizophora mucronata</i> (casca)	10-50
Fagaceae	<i>Quercus robur</i> (casca)	16
Pinaceae	<i>Picea abies</i> (casca)	5-20
	<i>Pinus sylvestris</i> (casca)	16
	<i>Pinus radiata</i> (casca)	15-25

Fonte: Haslam (1966).

2.5 Extração de taninos

Alguns tipos de taninos podem ser extraídos a partir de processos industriais simples, devido à solubilidade destes compostos em água. A qualidade dos taninos varia com o tipo de extração empregada. Assim as condições de extração devem ser uniformizadas e otimizadas, objetivando a produção de extratos com propriedades ajustadas à síntese de adesivos para madeira (Pizzi, 1983).

A viabilidade técnica e econômica do processo de extração das cascas para a obtenção de taninos seria altamente favorecida não somente pela grande

disponibilidade deste resíduo nas principais indústrias de transformação da madeira, como também por ser a água um produto integrado a vários tipos de atividade industrial. Isso não ocorre certamente com a maioria dos outros tipos de solventes, os quais freqüentemente estão associados a problemas de custos, armazenamento, manipulação e recuperação, que constituem, sem dúvida, obstáculos à implantação de um sistema de exploração industrial da casca para recuperação de determinados tipos de extrativos de interesse global.

De acordo com Pizzi (1994), citado por Mori (2000), a extração de taninos é feita colocando-se os materiais vegetais em água, dentro de autoclaves. Na extração, após determinada a temperatura e a pressão, elas são mantidas constantes durante todo o processo de extração, a fim de que se possa obter um extrato com características adequadas para a produção dos adesivos. Normalmente, a extração é feita com o enriquecimento sucessivo do extrato, à medida que este passa de uma autoclave para outra. Ainda segundo este autor, a temperatura de extração com água varia de espécie para espécie.

Para acácia, por exemplo, as temperaturas de 94°C a 100°C são normalmente utilizadas, em quebracho emprega-se temperatura na faixa de 70°C. O uso de altas temperaturas não melhora o rendimento em material fenólico, podendo favorecer a extração de materiais não-fenólicos.

Os taninos podem também ser extraídos dos vegetais por outros solventes além da água, tais como acetona, etanol ou por soluções aquosas adicionadas de alguns sais, como o sulfito de sódio (Na_2SO_3) e o carbonato de sódio, dentre outros, melhorando-se assim o rendimento na extração e a qualidade do tanino extraído, principalmente para a produção de adesivo.

2.6 Quantificação de taninos condensados

Conforme Pizzi e Mittal (1994) a extração aquosa de taninos das cascas ou de madeiras, envolve a retirada, simultaneamente, também de outros grupos de compostos químicos (polissacarídeos, gomas, açúcares, etc.). Assim, ao ser obtido um determinado extrato, torna-se necessário saber que percentagem dos sólidos extraídos corresponde aos taninos propriamente ditos.

De acordo com Hemingway e Karchesy (1989), citados por Mori (2000), as primeiras análises quantitativas de taninos eram praticamente realizadas por métodos colorimétricos baseados na reação de taninos com vanilina em meio ácido (ácido sulfúrico), formando compostos coloridos.

Existem vários outros métodos para a determinação do conteúdo de taninos, os quais podem ser agrupados em duas grandes classes: aqueles que visam determinar o teor de material tânico no extrato, que poderiam participar do processo de curtimento de couro (reação dos taninos com a pele do animal, método chamado de adstringência, que foi posteriormente adotado como método do pó-de-couro), e métodos que visam determinar a quantidade de material fenólico presente no extrato que podem reagir com o formaldeído (Pizzi, 1983). Estes são utilizados particularmente em extratos tânicos que serão utilizados para a síntese de adesivos (Método de Stiasny).

O método de Stiasny consiste na determinação gravimétrica dos produtos precipitados durante a reação dos taninos com o formaldeído, na presença de ácido clorídrico (HCl). O extrato tânico diluído é tratado sob refluxo em meio ácido e com excesso de formaldeído. As frações dos extrativos que são aptas a reagir com formaldeído, precipitado na solução, são então, filtradas e pesadas, e os resultados são relatados como número de precipitação

com formaldeído (Pizzi, 1983). O método de Stiasny não fornece a percentagem exata de material fenólico no extrato, mas é consideravelmente utilizado, pois tem a vantagem de dar uma medida comparativa da quantidade de taninos que é capaz de reagir com formaldeído, sob condições de formação de adesivos (Pizzi, 1983).

Um outro método para a determinação de taninos, proposto por Yakazaki et al. (1993), citado por Mori (2000), é o de absorção de luz no ultravioleta. Este método apresenta forte correlação com o índice de Stiasny e baseia-se no fato de que a maioria dos taninos que são flavonóides absorve fortemente na região do ultravioleta no comprimento de onda na faixa de 250-280 nm. É considerado um método rápido e eficiente, mas a sua inconveniência, é a de que existem outros compostos que podem absorver também neste comprimento de onda.

2.7 Adesivos termofixos

Adesivos termofixos são aqueles que endurecem por meio de reações químicas ativadas pela temperatura ou catalisadores e possuem normalmente elevada resistência à umidade e ao calor, destacando-se entre eles: o resorcinol-formaldeído (RF), o fenol-formaldeído (FF), a uréia-formaldeído (UF), a melamina-formaldeído (MF) e o adesivo tanino-formaldeído (TF) de origem natural. A seguir serão descritos todos esses tipos de adesivos:

- ✓ Resorcinol-formaldeído: a cura deste adesivo está na faixa de 5°C a 100°C, sendo normalmente sua cura realizada à temperatura ambiente.

Forma uma linha de cola muito forte e resistente a umidade, sendo utilizado principalmente em elementos estruturais de madeira. O custo deste adesivo é relativamente elevado comparado às outras classes de adesivos sintéticos, principalmente o fenol-formaldeído (Pizzi, 1983).

- ✓ Fenol-formaldeído: a cura deste adesivo varia de 30°C a 170°C, dependendo do catalizador utilizado; normalmente utiliza-se o calor na temperatura de 130°C a 150°C. Forma linha de cola bastante forte e resistente à umidade. Apresenta custo elevado, mas inferior ao do resorcinol-formaldeído (Pizzi, 1983).
- ✓ Uréia-formaldeído: a temperatura de cura varia de 95°C a 135°C e forma uma linha de cola forte mas não muito resistente à umidade. O seu custo é inferior aos adesivos resorcinol-formaldeído (RF) e fenol-formaldeído (FF) (Pizzi, 1983).
- ✓ Melamina-formaldeído (MF): a temperatura de cura varia de 50°C a 100°C. Forma uma linha de cola forte e incolor e bastante resistente à umidade. Devido ao seu custo ser relativamente superior à uréia-formaldeído, a melamina-formaldeído geralmente é misturada ao adesivo uréia-formaldeído (Pizzi, 1983).
- ✓ Tanino-formaldeído (TF): o adesivo tanino formaldeído apresenta o mesmo comportamento do adesivo fenol-formaldeído, porém, de origem natural (taninos) (Pizzi, 1994). Os adesivos à base de tanino de acácia-negra já apresentam custo similar aos adesivos fenol-formaldeídos.

2.8 Produção de adesivo termofixo à base de taninos condensados

Adesivos termofixos à base de taninos são obtidos reagindo-se flavonóides poliméricos de origem natural com um aldeído, normalmente, o formaldeído, como agente ligante com cura quente à temperatura 130°C a 140°C, sendo denominados de tanino-formaldeído (TF) (Pizzi, 1994).

Skeist (1977) relatou que a tecnologia utilizada para produção de adesivos à base de fenol-formaldeído não é a mesma para produção de adesivos à base de taninos-formaldeído. No primeiro grupo, o formaldeído reage nas três posições reativas do fenol, formando unidades trimetilol-fenóis que reagem entre si, gerando um resol e que, ainda, possuem grupos metilol não-reagidos. A reação é paralisada nesse grau de condensação, no qual o adesivo encontra-se ainda solúvel. Após a aplicação da cola, o processo de condensação é terminado pela ação do calor ou outro catalizador.

Nos taninos, o anel A (resorcinólico ou floroglucinólico) da unidade flavonóide é altamente reativo com o formaldeído, com velocidades de reação de 10 a 15 vezes maiores que a reação do fenol com formaldeído. Os taninos-resóis contendo grupos metilol condensam com outros núcleos fenólicos de taninos em muito pouco tempo. Desse modo, os taninos-resóis não são estáveis e a vida média é muito curta, ficando sem condições de uso (Pizzi, 1994). Por isso, os endurecedores, que podem ser o formaldeído, o paraformaldeído ou a hexametilenotetramina, são adicionados aos taninos na mistura da cola imediatamente antes da aplicação na madeira (Pizzi, 1994).

Keinert e Wolf (1984) relataram que a limitação da reação entre os taninos e o formaldeído é que as moléculas tânicas, relativamente grandes, são ligadas entre si por pontes metilênicas. A reatividade é muito alta, ou seja, a

reação dos taninos com o aldeído é muito rápida. Este fato impede a formação de novas ligações, causando imobilidade das moléculas e aumento da viscosidade, fazendo com que a cura seja completada antes que as outras pontes metilênicas possam se formar. Esse fenômeno é responsável por uma linha de cola fraca e quebradiça. As pontes metilênicas são consideradas demasiadamente curtas para fazer ligações efetivas com todas as moléculas tânicas envolvidas

Os adesivos à base de tanino-formaldeído também apresentam outras limitações. Os extratos tânicos contêm, além de componentes fenólicos ativos, outras substâncias, principalmente açúcares e gomas hidrolóidais de alto peso molecular, que influenciam a viscosidade dos extratos tânicos. Pesquisas mostraram que a resistência da linha de cola diminui na mesma proporção em que a quantidade de açúcares e gomas aumenta (Pizzi e Mittal, 1994). 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).

Segundo Pizzi (1983) e Hergert (1989) a alta viscosidade dos extratos tânicos se deve a:

- presença de gomas hidrolóidais 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, tanino-gomas e interações goma-goma. Portanto, 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 presentes no extrato, ou seja, há várias unidades monoméricas pelos C₄-C₈ e C₄-C₆.

Santana et al. (1995) descreveram que a casca de acácia-negra (*Acacia mollissima*) é uma das fontes de taninos mais empregadas na produção de adesivos no mundo e que muitos países já utilizam esses adesivos em escala comercial.

Mori (1997) apresentou em estudos realizados com adesivos produzidos com taninos das cascas de *Eucalyptus grandis*, resultados promissores para a colagem de madeira, desde que estes taninos fossem submetidos a algum tipo de tratamento químico para reduzir sua viscosidade, melhorando sua reatividade e qualidade.

Fechtal e Riedl (1993), citados por Mori (2000) demonstraram que taninos sulfonados de *Eucalyptus astringens*, *Eucalyptus sideroxylon* e *Acacia mollissima* podem ser fontes de adesivos para fabricação de aglomerados. Verificaram também que estes apresentavam baixa resistência à umidade e que essas chapas poderiam ser utilizadas nas aplicações em ambientes interiores, em que a resistência à umidade não fosse muito exigida.

A literatura parece não fornecer dados sobre adesivos à base de taninos das cascas de barbatimão, os quais são mais utilizados com finalidades farmacológicas e de modo bastante popular.

3 MATERIAL E MÉTODO

3.1 Coleta do material

Para o desenvolvimento do trabalho, utilizaram-se as cascas externas de dez árvores de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens* Mart. Coville), com idade próxima de 20 anos, escolhidas ao acaso na região de Lavras, MG. As cascas foram retiradas das árvores vivas com auxílio de um facão, tentando-se cortar aproximadamente 25% a 30% de volume de cascas ao longo do tronco, conforme ilustrado na Figura 4.

Após a coleta, as cascas foram picadas com auxílio de um facão. O material picado foi seco ao ar livre, por um período de três semanas, sendo o material revolvido periodicamente para ativar o processo de secagem expondo as áreas mais úmidas favoráveis ao desenvolvimento de fungos.

Após a secagem, as cascas foram moídas em moinho de martelo visando à obtenção de um material mais fino e uniforme, empregando-se uma peneira de 1mm^2 e, posteriormente sendo determinada a umidade do material e realizado o armazenamento das cascas em sacos plásticos para evitar alterações na umidade.

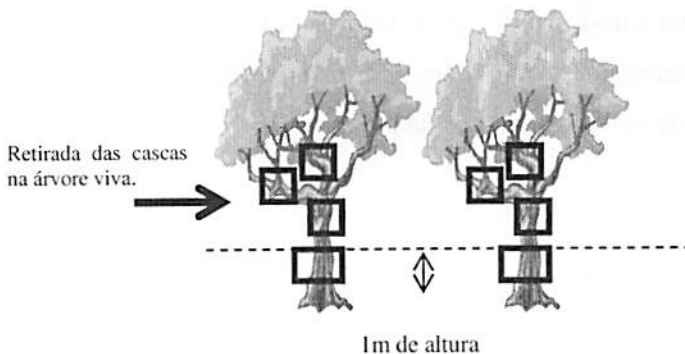


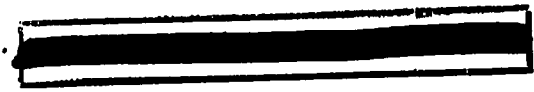
FIGURA 4: Ilustração da extração de cascas das árvores de barbatimão

3.2 Rendimento gravimétrico e obtenção dos taninos

Para a determinação dos rendimentos em taninos condensados das cascas de barbatimão, foram utilizados 100 g de casca seca, com adição de 1.500 ml de água e 2, 3 e 5 partes de sulfito de sódio (Na_2SO_3) para cada 100 partes de casca seca; realizou-se também extração somente com água como testemunha. As extrações foram feitas em banho-maria no laboratório, à temperatura de 70°C e 100°C à pressão atmosférica por um período de duas, três e quatro horas. Todas as extrações foram feitas em duplicata. Após as diferentes extrações, o material foi então filtrado, empregando-se uma peneira com malha de $1,0\text{ mm}^2$. Em seguida, as cascas retidas na peneira foram lavadas com cerca de 500 mL de água fervente, para melhor remoção dos compostos químicos.

A solução obtida foi novamente filtrada, empregando-se uma flanela e posteriormente, um cadinho de vidro sinterizado de porosidade nº 1. O filtrado, cujo volume era de aproximadamente 1500 ml, foi concentrado, por evaporação, até um volume de 120 ml, utilizando-se uma chapa de aquecimento e capela de refluxo de ar.

A massa e o volume do extrato concentrado foram determinados e retiradas duas amostras de 10 g, para a determinação o teor de sólidos e duas amostras de 20 g, para a determinação do índice de Stiasny. O teor de sólidos foi determinado evaporando-se a água contida nas amostras, até massa constante, a uma temperatura de $103 \pm 2^\circ\text{C}$, multiplicando-se a massa seca por 100 e dividido pela massa inicial antes de levar à estufa. O índice de Stiasny foi determinado empregando-se o procedimento adotado por Mori (2000) adaptado de Guangcheng et al. (1991) com algumas modificações (sem adição de areia). Para isso, a cada amostra de 20 g que foi retirada do extrato concentrado, adicionaram-se 10 g de água destilada, 4 ml de formaldeído (37% m/m) e 2 ml



HCl 10 N. Essa mistura foi aquecida durante 30 minutos sob refluxo. Após o término da reação, o extrato foi filtrado em cadinho de vidro sinterizado de porosidade nº 2 e colocado em uma estufa à temperatura de 103 ± 2 °C até massa constante. Após obter o peso seco do precipitado, calculou-se o índice de Stiasny, descrito pela fórmula:

$$I = (P_2 / P_1) \times 100$$

em que:

I: Índice de Stiasny (%);

P₁: Massa total de sólidos em 20 g de extrato; e

P₂: Massa seca do precipitado tanino-formaldeído

O rendimento em percentagem de sólidos foi obtido multiplicando-se o teor de sólidos de cada tratamento pela massa em 120 ml de extrato concentrado. Para se obter o rendimento gravimétrico em taninos (%), foi multiplicado o rendimento em sólidos pelo respectivo índice de Stiasny de cada tratamento. O rendimento em componentes não-tânicos foi obtido pela diferença entre o rendimento em sólidos e o rendimento em taninos (%)

Após a quantificação dos rendimentos gravimétricos, foram realizadas as extrações dos taninos com o melhor sistema de extração para a produção dos adesivos mais otimizados. A melhor forma de extrair os taninos foi baseada na maior em relação de rendimento em taninos, maior índice de Stiasny e menor percentagem de compostos não tânicos. Após a extração, os extratos foram então colocados em bandejas de alumínio e secos em estufa com circulação de ar à temperatura de 40°C. Após, foram secos e moídos numa granulometria de 200 mesh e acondicionados em sacos plásticos hemerticamente fechados.

3.3 Determinação de fenóis totais dos taninos das cascas de barbatimão

O teor de fenóis totais foi determinado através do Método de Folin-Denis AOAC (1970), no Laboratório de Alimentos (DCA) da UFLA. Foram pesados 2 g de taninos em um erlenmeyer, adicionando-se 100 ml de metanol (80%) e levados à chapa aquecedora, após fervura foram marcados 15 minutos. Após este tempo o material foi filtrado em papel de filtro Whatmanm nº 12, voltando o resíduo do papel para o erlenmeyer. Adicionaram-se novamente 100 ml de metanol (80%), retornando-se à chapa por mais 15 minutos. Este procedimento foi repetido por mais duas vezes. Realizadas as três repetições os filtrados foram então levados à chapa aquecedora e secos até ± 5 ml completando-se o volume com 500 ml de água destilada. Deste material retirou-se amostras de 0,1ml e este foi adicionado em tubo de ensaio com 8,4 ml de água destilada, 0,5 ml de reagente Folin-Denis e 1,0 ml de carbonato de sódio. Estas amostras foram agitadas e guardadas por 30 minutos, após este período foram feitas as leituras à 760 nm, determinando-se os teores de fenóis totais, utilizando-se uma curva de calibração padrão.

3.4 Produção de adesivo termofixo à base de taninos de barbatimão

Os adesivos termofixos à base de taninos foram sintetizados de maneira bastante simples, misturando-se os taninos em pó mais água, numa concentração aproximadamente de 50% de sólidos totais, com hidratação do pó do tanino mais água por 24 horas. Adicionaram-se, em seguida, 6% do paraformaldeído (agente ligante) em relação `a massa seca de taninos em pó.

3.5 Determinação da curva de gelatinização dos taninos extraídos das cascas de barbatimão

A curva de gelatinização foi obtida utilizando-se amostras de 10g de adesivo à base de taninos, colocadas em tubos de ensaio de 15 cm de altura e 2 cm de diâmetro, cujo interior foi mergulhado um bastão de vidro. O conjunto tubo-bastão foi mergulhado em um banho de glicerina à temperatura de 130°C, sendo a agitação do bastão dentro do tubo feita manualmente. Determinou-se o tempo de gelatinização em função do pH entre 1 a 8 com adição de ácido acético glacial e hidróxido de sódio. O tempo foi contado a partir da imersão do tubo no banho de glicerina e o cronômetro desligado no momento em que o adesivo endureceu, impedindo que o bastão continuasse a girar.

3.6 Determinação das propriedades dos adesivos

Determinaram-se as seguintes propriedades dos adesivos à base taninos das cascas de barbatimão: pH, teor de sólidos, viscosidade e tempo de gelatinização à temperatura de 130 °C.

O teste para teor de sólidos foi adaptado a partir da norma ASTM-D 1582-60 (1994). Pesaram-se 10 g de adesivos de taninos em um béquer, levados à estufa a temperatura de 105°C por 3 horas. Depois de resfriada, em dessecador, por 15 minutos, obtém-se o teor de sólidos em relação a massa inicial.

A viscosidade foi obtida utilizando-se um viscosímetro do tipo Copo Ford, com furo de 4 mm de diâmetro.

O pH foi determinado utilizando-se um pHmetro digital, fazendo-se a leitura diretamente no aparelho (calibrado com soluções padrões de pH: 2; 5; 7 e 14).

O tempo de gelatinização foi obtido utilizando-se amostras de amostras de 10 g de adesivo, colocadas em tubos de ensaio de 15 cm de altura e 2 cm de diâmetro, cujo interior foi mergulhado um bastão de vidro. O conjunto tubo-bastão foram mergulhados em um banho de glicerina à temperatura de 130°C, sendo a agitação do bastão dentro do tubo feita manualmente. O tempo de gelatinização, para cada amostra, foi contado a partir da imersão do tubo no banho de glicerina e o cronômetro desligado no momento em que o adesivo endureceu, impedindo que o bastão continuasse a girar.

3.7 Produção e avaliação das juntas coladas

Foram produzidas 48 juntas, de duas lâminas cada. A espessura das lâminas era de 6mm com umidade base seca próxima de 8,9%. As espécies de madeiras utilizadas foram *Eucalyptus* spp com densidade aparente de 0,43 g/cm³, a perobinha (*Aspidosperma polyneuron*) com densidade aparente de 0,63 g/cm³ e falso pau-marfim (*Euxylophora paraensis*) com densidade aparente 0,69 g/cm³. As dimensões finais das juntas coladas foram de 380 X 100 X 12 mm, aplicando-se 250 g/m² de adesivo em face simples de cada junta, do adesivo comercial fenol-formaldeído (FF), tanino-formaldeído da casca de barbatimão (TF). Em algumas colagens utilizou-se, como extensor, a farinha de trigo. O tempo de prensagem foi de 6 minutos, deixando-se um tempo em aberto de 15 minutos. A prensagem foi realizada na Unidade Experimental de Produção de Painéis de Madeira do DCF/UFLA. Para esta operação foi utilizada Prensa Hidráulica (Marconi, Modelo 098). A pressão utilizada foi de 12 kgf/cm² à temperatura de 150°C nos pratos superior e inferior. As densidades aparentes

das juntas coladas foram $0,53 \text{ g/cm}^3$ para o *Eucalyptus* spp , $0,83 \text{ g/cm}^3$ para perobinha e $0,89 \text{ g/cm}^3$ para o falso pau-marfim. Para cada espécie obtiveram-se as seguintes juntas coladas:

FF: Juntas coladas com adesivo comercial fenol-formaldeído

FF + 10% e: Juntas coladas com adesivo comercial fenol-formaldeído + 10% de extensor;

TF: Juntas coladas com adesivo de tanino-formaldeído;

TF + 10%e: Juntas coladas com adesivo de tanino-formaldeído + 10% de extensor;

Para os tratamentos FF+ 10% e e TF +10%e , utilizaram-se 6% de paraformaldeído.

Para cada espécie de madeira foram feitas quatro repetições de cada tratamento, totalizando 48 juntas coladas. De cada tratamento 20% das juntas coladas foram utilizadas no teste úmido (ciclo de envelhecimento) e o restante para o teste seco.

Todas as juntas foram acondicionadas à temperatura de 25°C e 65% de umidade relativa na sala climatizada do Laboratório de Tecnologia da Madeira do DCF/UFLA. Posteriormente foram feitos os corpos-de-prova para avaliação da resistência da linha de cola e a percentagem de falha na madeira., segundo a norma ASTM D 2339-70 (1994)

Quando possível, devido algumas juntas coladas não resistirem ao teste úmido, determinou-se a resistência da linha de cola e a percentagem de falha na madeira para o teste úmido, depois das amostras ficarem por 4 horas em autoclave a 45°C com pressão de $0,52 \text{ kgf/cm}^2$ e colocadas em estufa à temperatura de 65°C , durante 15 horas. A análise estatística dos dados foi feita utilizando-se delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições para cada tratamento.

Para normatizar os valores da porcentagem de falha na madeira foram transformadas conforme Steel e Torrie (1960), citados por Mori (1997,) pela fórmula $\text{arc.sen} \sqrt{\% \text{falha na madeira} / 100}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Rendimento em taninos

No Quadro 1 e Figuras 5, 6 e 7, são apresentados os rendimentos em taninos condensados, rendimento em compostos não-tânicos e o índice de Stiasny das cascas de barbatimão, em diferentes temperaturas, tempos e concentração do sal extrator (sulfito de sódio).

QUADRO 1: Extração aquosa de taninos condensados das cascas de barbatimão, em diferentes temperaturas, tempos e concentração do sal extrator (sulfito de sódio). Valores entre parênteses indicam a variação percentual em relação ao tratamento somente com água.

Tratamentos	Rend. taninos (%)	Rend. não-tânicos (%)	Índice de Stiasny (%)
Água (70°C 2h)	22,14 (100)	1,95 (100)	95,23 (100)
Água + 2g Na ₂ SO ₃ (70°C 2h)	29,75 (34,37)	2,38 (22,05)	92,01 (-3,38)
Água + 3g Na ₂ SO ₃ de (70°C 2h)	28,14 (27,10)	3,75 (92,3)	89,6 (-5,91)
Água + 5g Na ₂ SO ₃ (70°C 2h)	31,33 (41,50)	8,74 (348,20)	79,09 (-16,94)
Água (70°C 3h)	24,3 (100)	1,26 (100)	94,31 (100)
Água + 2g Na ₂ SO ₃ (70°C 3h)	32,56 (33,99)	2,01 (59,52)	89,96 (-4,61)
Água + 3g Na ₂ SO ₃ (70°C 3h)	33,25 (36,83)	1,85 (46,82)	95,12 (0,85)
Água + 5g Na ₂ SO ₃ (70°C 3h)	33,65 (0,38)	6,78 (438,09)	87,36 (-7,36)
Água (70°C 4h)	26,18 (100)	1,08 (100)	94,32 (100)
Água + 2g Na ₂ SO ₃ (70°C 4h)	27,16 (3,74)	1,85 (71,29)	89,56 (-5,04)

“continua...”

QUADRO I Continuação...

Água + 3g Na ₂ SO ₃ (70°C 4h)	31,29 (19,51)	2,54 (135,18)	94,01 (-0,32)
Água + 5g Na ₂ SO ₃ (70°C 4h)	29,23 (11,65)	2,12 (96,29)	92,01 (-2,44)
Água (100°C 2h)	23,15 (100)	1,02 (100)	94,3 (100)
Água + 2g Na ₂ SO ₃ (100°C 2h)	29,75 (28,50)	1,85 (81,37)	94,03 (-0,28)
Água + 3g Na ₂ SO ₃ (100°C 2h)	31,12 (34,42)	2,6 (154,9)	88,9 (-5,72)
Água + 5g Na ₂ SO ₃ (100°C 2h)	31,33 (35,33)	2,2 (115,68)	93,29 (-1,07)
Água (100°C 3h)	24,12 (100)	1,01 (100)	89,23 (100)
Água + 2g Na ₂ SO ₃ (100°C 3h)	28,25 (17,12)	1,54 (52,47)	91,16 (12,16)
Água + 3g Na ₂ SO ₃ (100°C 3h)	30,14 (24,95)	2,6 (57,42)	87,15 (-2,33)
Água + 5g de Na ₂ SO ₃ (100°C 3h)	34,23 (41,91)	2,1 (7,92)	79,23 (11,20)
Água (100°C 4h)	24,78 (100)	1,06 (100)	79,23 (100)
Água + 2g Na ₂ SO ₃ (100°C 4h)	28,32 (14,28)	1,74 (64,15)	92,16 (16,31)
Água + 3g Na ₂ SO ₃ (100°C 4h)	31,12 (25,58)	2,47 (33,01)	88,14 (11,24)
Água + 5g Na ₂ SO ₃ (100°C 4h)	32,12 (29,62)	3,12 (94,33)	78,56 (0,84)

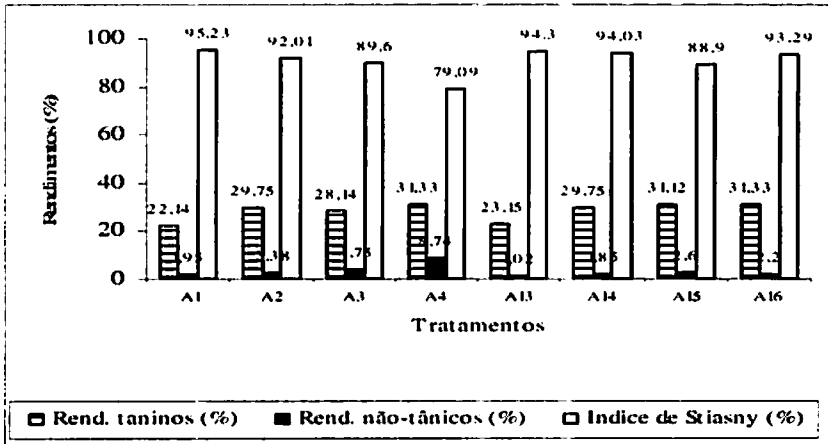


FIGURA 5: Rendimentos em taninos, não tânicos e índice de Stiasny das cascas de barbatimão, em temperatura de 70° e 100°C, com diferentes concentrações do sal extrator, durante 2 horas.

A₁: Água (70°C 2h); A₂: Água + 2g Na₂SO₃ (70°C 2h); A₃: Água + 3g Na₂SO₃ (70°C 2h); A₄: Água + 5g Na₂SO₃ (70°C 2h); A₅: Água (100°C 2h); A₆: Água + 2g Na₂SO₃ (100°C 2h); A₇: Água + 3g Na₂SO₃ (100°C 2h); A₈: Água + 5g Na₂SO₃ (100°C 2h).

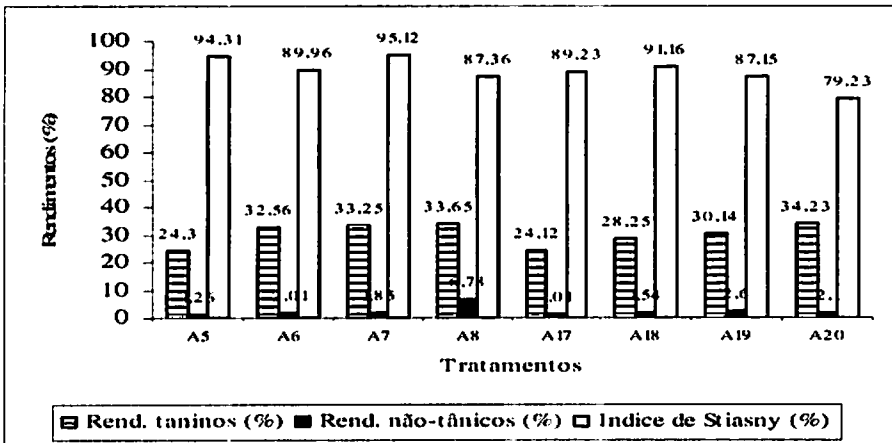


FIGURA 6: Rendimentos em taninos, não tânicos e índice de Stiasny das cascas de barbatimão, em temperatura de 70° e 100°C, com diferentes concentrações do sal extrator, durante 3 horas.

A₅: Água (70°C 3h); A₆: Água + 2g Na₂SO₃ (70°C 3h); A₇: Água + 3g Na₂SO₃ (70°C 3h); A₈: Água + 5g Na₂SO₃ (70°C 3h); A₉: Água (100°C 3h); A₁₀: Água + 2g Na₂SO₃ (100°C 3h); A₁₁: Água + 3g Na₂SO₃ (100°C 3h); A₁₂: Água + 5g Na₂SO₃ (100°C 3h).

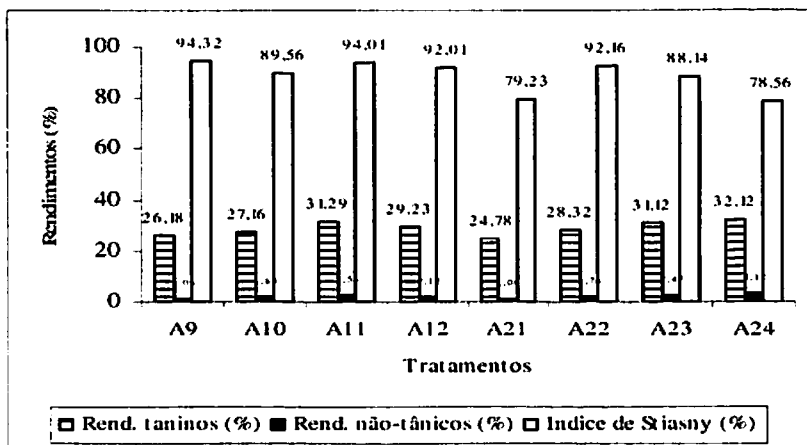


FIGURA 7: Rendimentos em taninos, não tânicos e índice de Stiasny das cascas de barbatimão, em temperatura de 70° e 100°C, com diferentes concentrações do sal extrator, durante 4 horas.

A₉: Água (70°C 4h); A₁₀: Água + 2g Na₂SO₃ (70°C 4h); A₁₁: Água + 3g Na₂SO₃ (70°C 4h); A₁₂: Água + 5g Na₂SO₃ (70°C 4h); A₂₁: Água (100°C 4h); A₂₂: Água + 2g Na₂SO₃ (100°C 4h); A₂₃: Água + 3g Na₂SO₃ (100°C 4h); A₂₄: Água + 5g Na₂SO₃ (100°C 4h).


Pode-se observar, pelo Quadro 1 e Figura 5, que com a adição de 2g de sulfito de sódio a uma temperatura de 70°C e tempo de 2h, os rendimentos em taninos aumentaram 34,37% e o rendimento em não-tânicos aumentaram 22,05%, enquanto que o índice de Stiasny sofreu uma redução de 3,38%. Com o aumento da concentração de sulfito de sódio para 3 e 5 g, nas mesmas condições, observou-se aumento significativo nos rendimentos em não-tânicos. A redução do índice de Stiasny foi consequência do aumento de substâncias não-tânicas no extrato ou de componentes com características fenólicas, que não reagem com formaldeído.

Observam-se pelo Quadro 1 e Figura 6, os resultados utilizando-se uma temperatura de 70°C e tempo de 3h, que, com adição de 2g de sulfito de sódio, os rendimentos em taninos aumentaram 33,99% e o rendimento em não-tânicos aumentaram 59,52%, enquanto que o índice de Stiasny sofreu uma redução de 4,61%. Com o aumento da concentração de sulfito de sódio para 3g, a uma

temperatura de 70°C e tempo de 3 h, observou-se um aumento de 36,83 % em rendimentos de taninos, o rendimento em não-tânicos teve aumento de 46,82% e o índice de Stiasny aumentou em 0,85%. Observou-se que com a adição de 5 g de sulfito de sódio a temperatura de 70°C e tempo de 3h, ocorreu um aumento de 38,47 % em rendimentos de taninos; o rendimento em não-tânicos aumentou 438,09%, enquanto que o índice de Stiasny sofreu uma redução de 7,36%.

Podem-se observar, pelo Quadro 1 e Figura 7, os resultados utilizando-se uma temperatura de 70°C e tempo de 4h. Com a adição de 2g de sulfito de sódio ocorreu um aumento no rendimento em taninos de 3,74% , o rendimento em não-tânicos aumentou 71,29%, enquanto que o índice de Stiasny sofreu uma redução de 5,04%. Com o aumento da concentração de sulfito de sódio para 3g a uma temperatura de 70°C e tempo de 4h. observou-se um aumento nos rendimentos em taninos de 19,51%; o rendimento em não-tânicos aumentou 135,18%, enquanto que o índice de Stiasny sofreu uma redução em 0,32%. Observou-se que com a adição de 5 g de sulfito de sódio, a temperatura de 70°C e tempo de 4h, ocorreu um aumento em taninos de 11,65% e o rendimento em não-tânicos aumentou 92,29%, enquanto que o índice de Stiasny sofreu uma redução de 2,44%.

No Quadro 1 e Figura 5, observou-se que, com a adição de 2g de sulfito de sódio a uma temperatura de 100°C e tempo de 3h, ocorreu um aumento no rendimento em taninos de 17,12%; o rendimento em não-tânicos aumentou 52,47% e um aumento de 2,16 no índice de Stiasny. Com o aumento da concentração de sulfito de sódio para 3g a uma temperatura de 100°C e tempo de 3h, observou-se um aumento nos rendimentos em taninos de 24,95% e o rendimento em não-tânicos aumentou 157,42%; já o índice de Stiasny sofreu uma redução de 2,33%. Com a adição de 5 g de sulfito de sódio a temperatura de 100°C e tempo de 3h, observou-se que ocorreu um aumento nos rendimentos




em taninos de 41,91%, o rendimento em não-tânicos aumentou 107,92%, enquanto que o índice de Stiasny sofreu uma redução de 11,20%.

Pode-se observar, pelo Quadro 1 e Figura 7 que, com a adição de 2g de sulfito de sódio a uma temperatura de 100°C e tempo de 4h, os rendimentos em taninos aumentaram 14,28%, o rendimento em não-tânicos aumentou 64,15% e o índice de Stiasny aumentou em 16,34%. Com o aumento da concentração de sulfito de sódio para 3g a uma temperatura de 100°C e tempo de 4h, observou-se um aumento de 25,58% nos rendimentos em taninos, o rendimento em não-tânicos aumentou 133,01% e o índice de Stiasny aumentou em 11,24%. Com adição de 5 g de sulfito de sódio a temperatura de 100°C e tempo de 4h, ocorreu um aumento 29,62% nos rendimentos em taninos, o rendimento em não-tânicos aumentou 194,34%, enquanto que o índice de Stiasny sofreu uma redução de 0,99%.

Comparando-se os dados obtidos, pode-se observar que o aumento da temperatura de extração e o tempo não proporcionaram aumentos expressivos nos rendimentos em taninos, podendo aumentar os custos de extração, bem como aumento no conteúdo de compostos não-tânicos e diminuição no índice de Stiasny. Isso não é tecnicamente interessante, uma vez, que quanto maior o índice de Stiasny, maior é a quantidade de compostos para reação na formação de cola, sendo que quanto maior o conteúdo de compostos não-tânicos há uma influência negativa na formação da linha de cola, aumentando principalmente a viscosidade do adesivo produzido. Estas observações já foram notadas em vários trabalhos com adesivos (Pizzi, 1983 ; Mori 2000).

Testes de Stiasny realizados com com taninos de acácia-negra, apresentaram valor de 83,6% , inferior ao índice de Stiasny obtido com taninos de barbatimão, que é de 95,12 % para extração de 3h com 3% de sulfito de sódio, à temperatura de 70° C. Isso indica um alto conteúdo tânico nessa



espécie, o que constitui uma das principais razões do estudo dessa espécie ser utilizada como fonte de taninos para produção de adesivos.

4.2 Fenóis totais

O teor de fenóis totais nos taninos das cascas de barbatimão foi de 49,23%.

A quantidade de fenóis é importante na produção de adesivos, pois nestes baseia-se a colagem em relação ao adesivo comercial fenol-formaldeído (FF). Observando-se um rendimento em taninos condensados utilizando-se uma temperatura de 70°C por 3h e 3% de sulfito de sódio de 33,25%, observa-se uma grande quantidade de taninos condensados na casca de barbatimão, importante na produção de adesivos. A diferença para 49,23% , pode-se supor que 15,58% são representados por taninos hidrolisáveis ou fenóis de composição mais simples.

4.3 Curva de gelatinização dos adesivos à base de taninos

Na Figura 8 estão apresentadas as médias dos valores dos tempos de gelatinização em função do pH dos adesivos à base de taninos de barbatimão.

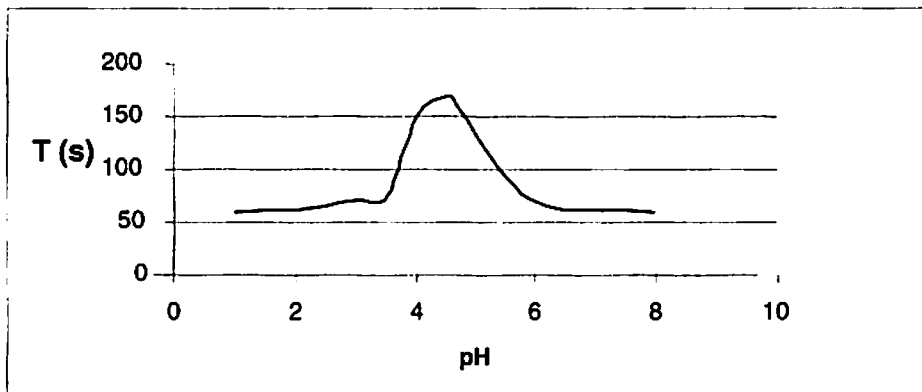


FIGURA 8: Curva de gelatinização dos adesivos à base de taninos das cascas de barbatimão

A reatividade dos taninos é mostrada pelo tempo de gelatinização, que é a medida que expressa a velocidade de cura dos adesivos, ou seja, a reação do agente ligante (aldeído) nos pontos reativos da unidade flavonóide para polimerização e, conseqüentemente, formação do adesivo. Verifica-se, pela Figura 8 que o aumento do pH do extrato tânico com NaOH (50%*m/m*) aumentou rapidamente o endurecimento do extrato de taninos de barbatimão, ou seja, o tempo de gelatinização foi bem baixo. Essa alta reatividade dos taninos em relação ao formaldeído deve-se, provavelmente, ao caráter nucleofílico do anel A da unidade flavonóide. Observa-se, pela Figura 8, um maior tempo de gelatinização, de 169 segundos no pH 4,5. Este tempo é próximo dos taninos de acácia-negra (pH 4,9 e tempo gelatinização 115 segundos) já utilizado como adesivo comercial.

4.4 Propriedades dos adesivos

No Quadro 2, são apresentados os valores de pH, viscosidade, teor de sólidos, tempo de gelatinização de adesivo comercial fenol-formaldeído (FF) e do adesivo à base de taninos das cascas de barbatimão.

QUADRO 2- Propriedades do adesivo comercial fenol-formaldeído (FF) e de tanino-formaldeído de barbatimão (TF)

Propriedades	Adesivo Fenol – formaldeído	Adesivo Tanino-formaldeído
pH	13,44	5,15
Viscosidade (cP) 25°C	950	600
Teor de sólidos (%)	48,0	54,58
Tempo de gelatinização (s)	344	130,34

Nota-se, pelos dados do Quadro 2, que o pH do adesivo à base de taninos das cascas de barbatimão é bem inferior ao pH do adesivo comercial fenol-formaldeído, que o fenol-formaldeído é sintetizado utilizando-se hidróxido de sódio (NaOH), apresentando assim caráter básico. O adesivo de tanino é ácido; conforme descrevem Mori (1997) e Mori (2000), para os adesivos de taninos de *Eucalyptus* e de acácia-negra comercial o pH é inferior a 5,0.

Observa-se, pela Figura 8, que o pH no valor de 5,5 para adesivo de taninos está na faixa da curva de gelatinização (pH entre 4 a 5) tendo o seu maior tempo de gelatinização em torno de 160 segundos. Este fato mostra que pH próximo de 5,0 é o ideal para a síntese do adesivo à base de taninos das cascas de barbatimão, uma vez que o tempo de gelatinização é maior.

Observa-se, pelos dados do Quadro 2, que o tempo de gelatinização para o adesivo tanino-formaldeído foi de 130,34 segundos e do adesivo comercial fenol-formaldeído de 344 segundos. O tempo de gelatinização maior permite um maior tempo de montagem das juntas (aplicação de adesivo e tempo de assemblagem), permitindo assim uma melhora adesão específica.

Uma das grandes limitações na utilização de adesivo à base de taninos é a alta reatividade dos taninos com o agente ligante, formando assim um adesivo de cura muito rápida (Mori, 2000). Uma outra limitação é a viscosidade, que exerce elevada influência negativamente na aplicabilidade do adesivo. Varias pesquisas com adesivos à base de taninos foram feitas no sentido de diminuir a viscosidade de adesivos de *Eucalyptus* através de uma hidrólise ácida. Observa-se, pelo Quadro 2, que a viscosidade de adesivo dos taninos da casca de barbatimão (600 cp) é inferior ao adesivo comercial fenol-formaldeído (950 cP), fato este que influencia positivamente na colagem, podendo o adesivo destes ser até aplicado (pulverizados) para fabricação de chapas de partículas.

O teor de sólidos indica, de maneira geral, a percentagem de sítios reativos com o agente ligante, normalmente, um maior teor de sólidos do adesivo é melhor, tornando resistente a sua linha de cola. Os adesivos comerciais utilizados nas empresas situam-se num teor de sólido entre 45% a 60%. Verifica-se, portanto, pelo Quadro 2, um efeito positivo dos adesivos de taninos da casca de barbatimão, com teor de sólidos próximo de 50%.

4.5 Avaliação das juntas coladas

Nas Tabelas 2 e 3, estão apresentadas as médias dos valores de resistência na linha de cola das amostras e percentagem de falha na madeira, em condição de teste seco.

TABELA 2 - Resumo dos resultados das médias das análises de resistência na linha de cola (MPa). Teste seco.

Espécie	Tratamentos							
	FF		FF+10% _e		TF		TF+10% _e	
Eucalipto	15.3342	a A	6.7058	c C	9.2889	a B	10.3914	a B
Marfim	15.0052	a A	14.8799	a A	11.4466	a B	10.7334	a B
Perobinha	14.3658	b A	9.9466	b A	9.4031	a A	10.3451	a A

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna não diferem entre si, pelo teste Scott-Knott ($p > 0,05$).

C.V. = 20,01%

FF: Juntas coladas com adesivo comercial fenol-formaldeído ;FF + 10% e: Juntas coladas com adesivo comercial fenol-formaldeído + 10% de extensor; TF: Juntas coladas com adesivo de tanino-formaldeído da casca de barbatimão;TF + 10% e: Juntas coladas com adesivo de tanino-formaldeído da casca de barbatimão +10 % de extensor.

TABELA 3 –Resumo dos resultados das médias das análises de percentagem falha na madeira (%). Teste seco.

Espécie	Tratamentos							
	FF		FF+10% _e		TF		TF+10% _e	
Eucalipto	76.56	b A	28.23	b A	48.75	a A	48.80	b A
Marfim	85.94	a A	25.12	b A	77.29	a A	80.71	a A
Perobinha	10.52	c A	58.23	a A	21.66	b A	3.12	c A

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na linha e minúscula na linha são estatisticamente iguais, pelo teste Scott-Knott ($p > 0,05$).

C.V. = 18.75 % (coeficiente de variação)

FF: Juntas coladas com adesivo comercial fenol-formaldeído; FF + 10%e: Juntas coladas com adesivo comercial fenol-formaldeído + 10% de extensor;TF: Juntas coladas com adesivo de tanino-formaldeído da casca de barbatimão; TF + 10%e: Juntas coladas com adesivo de tanino-formaldeído da casca de barbatimão +10 % de extensor.

Avaliando-se as juntas coladas com os adesivos tanino-formaldeído em comparação com o adesivo comercial fenol-formaldeídos (FF) aplicados no

substrato *Eucalyptus* (Tabela 2), observa-se que o adesivo tanino-formaldeído foi inferior na resistência da linha de cola. Adicionando-se extensor aos adesivos, o adesivo tanino-formaldeído foi superior ao adesivo comercial fenol-formaldeído com extensor; a utilização de extensor reduz o custo dos adesivos, e em alguns casos, pode melhorar a propriedade adesívica.

A perobinha foi o melhor substrato para o teste de resistência na linha de cola, tendo seus resultados sido similares ao adesivo comercial fenol-formaldeído. Entre as espécies não houve diferença estatística.

Observando a Tabela 3, as juntas coladas produzidas com o falso pau-marfim obtiveram os melhores resultados para avaliação de percentagem de falha na madeira para todos os adesivos aplicados, podendo também utilizar extensor.

Nas Tabelas 4 e 5, estão apresentadas as médias dos valores de resistência na linha de cola das amostras e percentagem de falha na madeira, em condição úmida (Teste Úmido).

TABELA 4 - Resumo dos resultados das médias das análises de resistência na linha de cola (MPa). Teste úmido.

Espécie	FF	TF	TF+10% e	
Eucalipto	14.5278	9.7069	7.1064	a
Marfim	14.7161	13.3574	9.4977	a
Perobinha	9.9922	-	9.4433	a
Média	12.995	A 11.5321	B 8.6825	C

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna não diferem entre si, pelo teste Scott-Knott ($p > 0,05$).

C.V. = 22,14 %

FF: Juntas coladas com adesivo comercial fenol-formaldeído; TF: Juntas coladas com adesivo de tanino-formaldeído da casca de barbatimão; TF + 10% e: Juntas coladas com adesivo de tanino-formaldeído da casca de barbatimão + 10 % de extensor.

TABELA 5 - Resumo dos resultados das médias das análises de percentagem falha na madeira (%). Teste úmido.

Espécie	Tratamentos			
	FF	TF	TF+10% e	
Eucalipto	39.49	42.54	27.18	b
Marfim	81.25	52.5	85	a
Perobinha	12.21	2.5	5.83	c
Média	44.31	A	32.51	A

Médias seguidas de mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna não diferem entre si, pelo teste Scott-Knott ($p > 0,05$).

C.V.=20.39% (coeficiente de variação)

FF: Juntas coladas com adesivo comercial fenol-formaldeído; TF: Juntas coladas com adesivo de tanino-formaldeído da casca de barbatimão; TF + 10% e: Juntas coladas com adesivo de tanino-formaldeído da casca de barbatimão +10 % de extensor.

As juntas coladas com o adesivo comercial fenol-formaldeído (FF) com adição de extensor não suportaram o teste úmido. As juntas coladas produzidas com o substrato perobinha com aplicação do adesivo tanino-formaldeído (TF) também não suportaram ao teste úmido. Nota-se, pelas Tabelas 4 e 5 que juntas coladas produzidas com o substrato falso pau-marfim obteve os melhores resultados, tanto para resistência na linha de cola quanto percentagem de falha na madeira para os adesivos fenol-formaldeído (FF), tanino-formaldeído (TF) e tanino-formaldeído com extensor (TF+ 10% e).

Na Tabela 5, observa-se que não houve diferença significativa entre os tratamentos aplicados, mas houve diferença em relação às espécies de madeira no teste de falha na madeira, independente do tipo de adesivo aplicado.

Quanto ao teste úmido, não houve diferença estatística entre as espécies para percentagem de falha na madeira.

5 CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos pode-se chegar a seguintes conclusões:

- ✓ o melhor resultado obtido para a extração dos taninos das cascas de barbatimão foi a extração aquosa por um período de 3 horas a 70°C com 3% de sulfito de sódio, apresentando um rendimento de 33,25% de taninos com um Índice de Stiasny de 95,12% e 1,85 % de compostos não-tânicos. O rendimento em taninos das cascas de barbatimão foi considerado muito satisfatório;
- ✓ as propriedades dos adesivos à base de taninos de barbatimão foram consideradas muito boas. A reatividade foi boa na formação de polímero termofixo e a viscosidade boa para a síntese do adesivo, podendo trabalhar em um teor de sólido adequado para adesivo no pH natural do próprio tanino;
- ✓ dentre os diferentes substratos de madeira utilizados, o melhor para colagem com tanino é a espécie falso-pau-marfim para resistência na linha de cola e percentagem de falha na madeira. O adesivo de tanino foi semelhante à colagem com adesivo comercial fenol-formaldeído em relação à resistência na linha de cola para o substrato de perobinha. O substrato falso pau-marfim obteve os melhores resultados em relação à percentagem de falha na madeira comparando ao adesivo comercial fenol-formaldeído. Para adesivos à base de taninos a utilização do extensor não alterou significativamente a resistência na linha de cola e percentagem de falha na madeira;
- ✓ os adesivos à base de taninos das cascas de barbatimão suportaram a condição de teste úmido, sendo até superior ao adesivo comercial fenol-formaldeído com extensor;

- ✓ existe a possibilidade de utilizar as cascas de barbatimão para extração de taninos para a produção de adesivos termofixo.

RECOMENDAÇÕES

- ✓ Estudar planos de manejo florestal para a retirada de cascas de árvores vivas de barbatimão.
- ✓ Estudar o rendimento de taninos em função da posição de retirada das cascas ao longo do tronco.
- ✓ Comparar este adesivo produzido com o adesivo comercial de taninos de acácia-negra, na colagem.
- ✓ Testar o adesivo à base de taninos das cascas de barbatimão em outros produtos reconstituídos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Annual book of ASTM standards adhesives**. Washington, 1994. v. 15.06, 608 p.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of Oficial Analytical Chemists**. 11. ed. Washington, 1970. 1015 p.

BARBATIMÃO (*Stryphnodendron adstringens*). Disponível em: <<http://www.cnpqc.embrapa.br/publicacoes/livros/plantastoxicas/12barbatimao.html>>. Acesso em: 15 jun. 2004.

BROWNING, B. L. The composition and Chemistry reactions of wood. In: **The Chemistry of Wood**. Malabar: John Wiley & Sous, 1963. p. 58-101.

DALTON, L. K. Tannin-formaldehyde resins as adhesives for wood. *Forest Wood Australian Journal*, v. 1 , p. 54-70, 1950.

HASLAM, E. **Chemistry of vegetable tannins**. London: Academic Press, 1996.

HERGERT, H.L. Economic importance of flavonoid compounds: wood and bark. In: **The chemistry of flavonoid compounds**. New York: The Macmillan, 1962. p. 553-595.

KEINERT, J.; WOLF, F. **Alternativas de adesivos à base de taninos para madeira**. Curitiba: FUPEF, 1984. 27p. (FUPEF Série Técnica)

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. v 2. Nova Odessa, São Paulo, 1998.

MORI, F. A. **Uso de taninos da casca de Eucalyptus grandis para produção de adesivos de madeira**. 1997. 47 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

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

PIZZI, A. Advanced wood adhesives technology. New York: Marcell Decker, 1994. 289 p.

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

PIZZI, A.; MITTAL, K.L. Handbook of adhesive technology. New York: Marcell Dekker, 1994. 680 p.

PRANCE, G. T., PRANCE, A. E. Bark: The formation, characteristics and uses of bark around the world. Portland: Timber , 1993. 175p.

SKEIST, I. Handbook of adhesives. New York: Van Nostrand Reinhold, 1997. 921p.

ZAMAN, M. B.; KHAN, A. A. Studies on the indigenous tannin-bearing plants of Pakistan. The Pakistan Journal Forestry, Karachi, v. 11, n. 2, p. 162-167, 1961.

ZUCKER, W.V. 1983, Tannins: does structure determine function An ecological perspective., The American Naturalist, Lancaster, v. 121, n. 3, p. 335-365, Mar. 1983.

ANEXO

ANEXO A	Página
TABELA 1.A Curva padrão para determinação dos fenôis totais.....	45
TABELA 2.A Análise de variância da resistência a linha de cola.....	45
TABELA 3.A Análise de variância do desdobramento de espécie dentro de cada nível de tratamento	46
TABELA 4.A Desdobramento de espécie.....	46
TABELA 5.A Desdobramento de espécie.....	46
TABELA 6.A Desdobramento de espécie.....	46
TABELA 7.A Desdobramento de espécie	47
TABELA 8.A Análise do desdobramento de tratamento dentro de cada nível de espécie.....	47
TABELA 9.A Desdobramento de tratamento	47
TABELA 10.A Desdobramento de tratamento.....	47
TABELA 11.A Desdobramento de tratamento	48
TABELA 12.A Análise de variância para percentagem de falha na madeira	48
TABELA 13.A Análise do desdobramento de espécie dentro de cada nível de tratamento	48
TABELA 14.A Desdobramento de espécie	49
TABELA 15.A Desdobramento de espécie	49
TABELA 16.A Desdobramento de espécie	49
TABELA 17.A Desdobramento de espécie	49
TABELA 18.A Análise do desdobramento de tratamento	50
TABELA 19.A Desdobramento de tratamento	50
TABELA 20.A Desdobramento de tratamento	50
TABELA 21.A Desdobramento de tratamento	50

TABELA 1.A Curva padrão para determinação dos fenóis totais

	SOLUÇÃO PADRÃO	H ₂ O DESTILADA	FOLEN DENIS	CARBONATO DE SÓDIO
01	0,1 mL	8,4 mL	0,5 mL	1,0 mL
02	0,2 mL	8,3 mL	0,5 mL	1,0 mL
03	0,3 mL	8,2 mL	0,5 mL	1,0 mL
04	0,4 mL	8,1 mL	0,5 mL	1,0 mL
05	0,5 mL	8,0 mL	0,5 mL	1,0 mL
06	0,6 mL	7,9 mL	0,5 mL	1,0 mL
07	0,7 mL	7,8 mL	0,5 mL	1,0 mL
08	0,8 mL	7,7 mL	0,5 mL	1,0 mL
09	0,9 mL	7,6 mL	0,5 mL	1,0 mL
10	1,0 mL	7,5 mL	0,5 mL	1,0 mL
BRANCO	----	8,5 mL	0,5 mL	1,0 mL
TOTAL	5,5 mL	----	----	----

TABELA 2.A Análise de variância da resistência a linha de cola

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
ESPECIE	2	88,543981	44,271990	14,561	0,0000
PROCESSO	3	68,717024	22,905675	7,534	0,0005
ESPECIE*PROCESSO	6	116,377915	19,396319	6,380	0,0001**
erro	36	109,453036	3,040362		
Total corrigido	47	383,091956			
CV (%) =	15.81				

Média geral: 11,0313979

Número de observações: 48

TABELA 3.A Análise de variancia do desdobramento de espécie dentro de cada nível de tratamento

FV	GL	SQ	QM	Pr>Fc
1. ESPECIE : FF	2	57,229480	28,614740	0,0005
2. ESPECIE : FF+10%e	2	135,539665	67,769833	0,0000
3. ESPECIE : TF	2	11,792827	5,896414	0,1554
4. ESPECIE TF+10%e	2	0,359924	0,179962	0,9441
Resíduo	36	109,453036	3,040362	

TABELA 4.A Desdobramento de espécie dentro da codificação:1

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
Perobinha	9,992225	a1
Eucalipto	14,527825	a2
Marfim	14,716100	a2

TABELA 5.A Desdobramento de espécie dentro da codificação:2

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
Eucalipto	6,705800	a1
Perobinha	9,946625	a2
Marfim	14,879850	a3

TABELA 6.A Desdobramento de espécie dentro da codificação:3

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
Eucalipto	9.288850	a1
Perobinha	9.403100	a1
Marfim	11.446575	a1

TABELA 7.A Desdobramento de espécie dentro da codificação: 4

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
Perobinha	10,345050	a1
Eucalipto	10,391375	a1
Marfim	10,733400	a1

TABELA 8.A Análise do desdobramento de tratamento dentro de cada nível de espécie

FV	GL	SQ	QM	Pr>Fc
Eucalipto	3	127,212325	42,404108	0,0000
Marfim	3	56,067550	18,689183	0,0017
Perobinha	3	1,815065	0,605022	0,8961
Resíduo	36	109,453036	3,040362	

TABELA 9.A Desdobramento de tratamento dentro da codificação:1

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
FF+10%e	6,705800	a1
TF	9,288850	a2
TF+10%e	10,391375	a2
FF	14,527825	a3

TABELA 10.A Desdobramento de tratamento dentro da codificação:2

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
TF+10%e	10,733400	a1
TF	11,446575	a1
FF	14,716100	a2
FF+10%e	14,879850	a2

TABELA 11.A Desdobramento de tratamento dentro da codificação:3

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
TF	9,403100	al
FF+10%e	9,946625	al
FF	9,992225	al
TF+10%e	10,345050	al

TABELA 12.A Análise de variância para percentagem de falha na madeira

FV	GL	SQ	QM	Pr>Fc
ESPECIE	2	6,926354	3,463177	0,0000
PROCESSO	3	0,129685	0,043228	0,5369
ESPECIE*PROCESSO	6	0,763599	0,127266	0,0689*
erro	36	2,111750	0,058660	
Total corrigido	47	9,931388		
CV (%) =	36,30			

Média geral: 0,6672229

Número de observações: 48

TABELA 13.A Análise do desdobramento de espécie dentro de cada nível de tratamento

FV	GL	SQ	QM	Pr>Fc
ESPECIE : FF	2	1,553476	0,776738	0,0000
ESPECIE : FF+10%e	2	1,369299	0,684650	0,0001
ESPECIE : TF	2	1,630703	0,815352	0,0000
ESPECIE : TF+10%e	2	3,136474	1,568237	0,0000
Resíduo	36	2,111750	0,058660	

TABELA 14.A Desdobramento de espécie dentro da codificação: 1

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
Perobinha	0,255900	a1
Eucalipto	0,698375	a2
Marfim	1,137225	a3

TABELA 15.A Desdobramento de espécie dentro da codificação:2

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
Eucalipto	0,366200	a1
Perobinha	0,425300	a1
Marfim	1,110500	a2

TABELA 16.A Desdobramento de espécie dentro da codificação: 3

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
Perobinha	0,112750	a1
Eucalipto	0,692725	a2
Marfim	1,002100	a2

TABELA 17.A Desdobramento de espécie dentro da codificação: 4

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
Perobinha	0,113500	a1
Eucalipto	0,726400	a2
Marfim	1,365700	a3

TABELA 18.A Análise do desdobramento de tratamento dentro de cada nível de espécie

FV	GL	SQ	QM	Pr>Fc
Eucalipto	3	0,348654	0,116218	0,1330
Marfim	3	0,280256	0,093419	0,2067
Perobinha	3	0,264373	0,088124	0,2289
Resíduo	36	2,111750	0,058660	

TABELA 19.A Desdobramento de tratamento dentro da codificação:1

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
FF+10%e	0,366200	al
TF	0,692725	al
FF	0,698375	al
TF+10%e	0,726400	al

TABELA 20.A Desdobramento de tratamento dentro da codificação:2

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
TF	1,002100	al
FF+10%e	1,110500	al
FF	1,137225	al
TF+10%e	1,365700	al

TABELA 21.A Desdobramento de tratamento dentro da codificação:3

Tratamentos	Médias	Resultados do teste
TF	0,12750	al
TF+10%e	0,113500	al
FF	0,255900	al
FF+10%e	0,425300	al