

PARÂMETROS CINÉTICOS DE ADESIVOS PRODUZIDOS A PARTIR DE TANINOS DE *Anadenanthera peregrina* E *Eucalyptus grandis*¹

Angélica de Cássia Oliveira Carneiro², Benedito Rocha Vital², Ana Flávia Neves Mendes Castro³, Rosimeire Cavalcante dos Santos⁴, Renato Vinícius Oliveira Castro³ e Márcia Aparecida Pinheiro⁵

RESUMO – Devido à crise do petróleo, na década de 70, pesquisas tiveram o objetivo de substituir parcial ou totalmente os adesivos convencionais, à base de petróleo. Uma forma de substituição foi a utilização de fontes naturais, como os taninos, provenientes de algumas espécies arbóreas. Porém, os taninos apresentam algumas limitações de uso, que podem ser superadas através da sulfitação e da hidrólise ácida. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da hidrólise ácida e sulfitação de taninos extraídos da casca de *Eucalyptus grandis* e *Anadenanthera peregrina*, nos parâmetros cinéticos dos adesivos tânicos, através da técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC). Os taninos foram hidrolisados com ácido acético ou ácido clorídrico a 10N, empregando-se três valores de pH e três tempos de reação. A sulfitação foi realizada em solução de sulfito de sódio, à 5%, em três tempos de reação. A energia de ativação, entalpia e temperatura de cura dos adesivos foram reduzidas pela hidrólise e sulfitação dos taninos, porém apresentaram banda larga de polimerização. O tempo de reação dos taninos não teve efeito sobre os parâmetros cinéticos.

Palavras-chave: Calorimetria diferencial exploratória (DSC), Colas para madeira e Adesivos naturais.

KINETIC PARAMETERS OF ADHESIVES PRODUCED FROM TANNIN *Anadenanthera peregrina* AND *Eucalyptus grandis*

ABSTRACT – Due to the petroleum crisis in the Seventies, research had the objective of replace part or the entire conventional adhesive, based on petroleum. One way of replacement was the use of natural sources, as the tannins from some species of tree. However, the tannins present some use limitations, which can be overcome by sulfitation and acid hydrolysis. Therefore, the purpose of this study was evaluate the effect of tannin acid hydrolysis and sulfitation, extracted from the bark of *Eucalyptus grandis* and *Anadenanthera peregrina* in the kinetic parameters of tannin adhesives using the technique of differential scanning calorimetry (DSC). The tannins were hydrolyzed with acetic acid or hydrochloric acid 10N, using three pH values and three reaction times. The sulfitation was performed in a 5% sodium sulfite solution, in three reaction times. The activation energy, enthalpy and cure temperature of the adhesive were reduced by hydrolysis and sulfitation of tannins, but showed broadband polymerization. The tannins reaction time had no effect on the kinetic parameters.

Keywords: Differential scanning calorimetry (DSC), Wood adhesives and Natural adhesives.

¹ Recebido em 18.10.2011 e aceito para publicação em 28.05.2012.

² Universidade Federal de Viçosa, Centro de Ciências Agrárias, Departamento de Engenharia Florestal. E-mail: <cassiacaarneiro@ufv.br> e <bvital@ufv.br>.

³ Programa de Pós-Graduação em Doutorado em andamento em Ciência Florestal. Universidade Federal de Viçosa, Depto de Engenharia Florestal - UFV, Brasil. E-mail: <mendesafn@hotmail.com > e <castrorvo@ymail.com>.

⁴ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Brasil. E-mail: <meire_caico@yahoo.com.br>.

⁵ Programa de Pós-Graduação em Mestrado em andamento em Ciência Florestal. Universidade Federal de Viçosa, Depto de Engenharia Florestal - UFV, Brasil. E-mail: <marcia_ufv@yahoo.com.br>.

1. INTRODUÇÃO

Os principais adesivos utilizados pela indústria de painéis à base de madeira são oriundos de derivados do petróleo, acarretando alto custo de produção. As pesquisas com adesivos originados de fontes naturais iniciaram-se na década de 1970, após a crise do petróleo. Dessa forma, vários estudos foram desenvolvidos com o objetivo de substituir, parcial ou totalmente, os adesivos comerciais convencionais (CARNEIRO et al., 2001, 2004; MORI, 1997, 2000; TOSTES, 2003; TEODORO, 2008). Entre as fontes naturais, destacam-se os taninos vegetais, por terem capacidade de reagir com formaldeído e também pela facilidade de extração. Os adesivos à base de taninos, no entanto, apresentam algumas limitações que geram problemas de aplicabilidade e de diminuição da resistência da linha de cola.

A extração de taninos ocorre pela sua solubilização em diferentes solventes. Na indústria, a água tem sido o solvente mais comum, devido à sua economia e boa eficiência de extração. A extração aquosa de taninos condensados na presença de sulfito de sódio é chamada de sulfitação e pode ser executada com água quente ou fria. A sulfitação é um processo bastante utilizado na extração de taninos, que são solúveis em água, apresentando, também, menores viscosidades (PIZZI, 1994).

Para a produção de adesivos, podem-se empregar a hidrólise ácida, a alcalina (refluxo alcalino) e a ácida seguida de alcalina. De acordo com Keinert e Wolf (1984), para a hidrólise ácida dos taninos normalmente são utilizados anidrido acético e ácido acético.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) tem sido usada para análise de processos de cura de polímeros termofixos. É uma ferramenta poderosa, porque não só isola o procedimento dependente da temperatura para determinado processo químico, como também permite uma medida quantitativa do calor associado com o processo (GARRO-GALVEZ, 1996). A calorimetria exploratória diferencial vem sendo empregada para monitorar o processo de cura de adesivos, em diferentes temperaturas e umidades (PARK et al., 1999).

Normalmente, variando as condições de síntese, varia-se também a exigência de energia para a cura de um adesivo. Mantidas constantes as outras propriedades, seleciona-se a formulação com a menor energia de ativação. Isso significa que tal formulação

requer um nível mínimo de energia e tempo de prensagem para atingir o estado termofixo, o que é determinante para uso em condições industriais.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da hidrólise ácida e da sulfitação de taninos, extraídos da casca de *Eucalyptus grandis* e *Anadenanthera peregrina*, nos parâmetros cinéticos dos adesivos tânicos, através da técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC).

2. MATERIALE MÉTODOS

Os taninos empregados no experimento deste trabalho foram extraídos da casca de *E. grandis* e de *A. peregrina*, provenientes de plantios da Universidade Federal de Viçosa, no Município de Viçosa, MG, com idade de 20 e 35 anos, respectivamente. As cascas foram moídas em moinho de martelo e, em seguida, peneiradas, recolhendo-se a fração que passou na peneira de 12 mm² e ficou retida na de 10 mm².

Para a extração dos taninos da casca de *E. grandis*, utilizou-se a metodologia empregada por Carneiro (2002), por ter apresentado maior rendimento em taninos. A extração foi feita em autoclave na temperatura de 70 °C, por um período de 3 h, adicionando-se 4,5% de sulfito de sódio à água de extração. A extração dos taninos da casca de *A. peregrina* foi realizada em autoclave na temperatura de 100 °C, por um período de 3 h, adicionando-se 3% de sulfito de sódio à água de extração, conforme a metodologia apresentada por Carneiro (2006). Utilizou-se uma relação licor/casca de 20:1 em ambas as espécies.

Para a sulfitação, os taninos foram dissolvidos em água, adicionando-se 5% de sulfito de sódio. Essa mistura foi levada a uma placa aquecedora, com agitação mecânica constante, em capela de fluxo laminar, variando-se o tempo de reação de 30, 60 e 90 min.

Os taninos foram solubilizados em água e hidrolisados com ácido acético concentrado ou ácido clorídrico a 10 N. O controle da extensão da hidrólise foi feito, ajustando-se o pH dos taninos e o tempo de reação. Empregaram-se tempos de 30, 60 e 90 min e os seguintes valores de pH: 3, 4, 5 e 6 (pH dos taninos não hidrolisados).

Para determinar os parâmetros cinéticos dos adesivos de taninos hidrolisados e, ou, sulfitados, primeiramente selecionaram-se aqueles com viscosidade

inferior a 1.500 cP e resistência ao cisalhamento superior a 30 kgf.cm². Aplicando esse critério, foram obtidas 11 amostras de *E. grandis* e 23 de *A. peregrina* (angico-vermelho). Tal procedimento foi adotado porque a viscosidade acima de 1.500 cP impede seu uso na indústria de aglomerados e compensados.

Foram obtidos 11 adesivos de *E. grandis*. São eles: 1 - tanino não hidrolisado, 30 min de reação; 2 - taninos hidrolisados com ácido acético em pH 3, 30 min de reação; 3 - taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 3, 30 min de reação; 4 - taninos hidrolisados com ácido acético em pH 4, 60 min de reação; 5 - taninos hidrolisados com ácido acético em pH 3, 60 min de reação; 6 - taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 4, 60 min de reação; 7 - taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 3, 60 min de reação; 8 - taninos hidrolisados com ácido acético em pH 4, 90 min de reação; 9 - taninos hidrolisados com ácido acético em pH 3, 90 min de reação; 10 - taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 4, 90 min de reação; e 11 - taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 3, 90 min de reação. Para essa espécie, a testemunha foi o adesivo ureia-formaldeído, identificado pelo número 12.

Para *A. peregrina* foram obtidos 23 adesivos: 1 - taninos não hidrolisado, 30 min de reação; 2 - taninos sulfitados, 30 min de reação; 3 - taninos hidrolisados com ácido acético em pH 3, 30 min de reação; 4 - taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 4, 30 min de reação; 5 - taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 3, 30 min de reação; 6 - taninos não hidrolisados, 60 min de reação; 7 - taninos sulfitados, 60 min de reação; 8 - taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 5, 60 min de reação; 9 - taninos não hidrolisados, 90 min de reação; 10 - taninos sulfitados, 90 min de reação; 11 - taninos hidrolisados com ácido acético em pH 3, 90 min de reação; 12 - taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 4, 90 min de reação; 13 - taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 3, 90 min de reação; 14 - taninos hidrolisados com ácido clorídrico em pH 4, 30 min de reação; 15 - taninos hidrolisados com ácido clorídrico em pH 3, 30 min de reação; 16 - taninos hidrolisados com ácido clorídrico em pH 4, 60 min de reação; 17 - taninos hidrolisados com ácido clorídrico em pH 3, 60 min de reação; 18 - taninos sulfitados e hidrolisados com ácido clorídrico em pH 4, 60 min de reação; 19 - taninos sulfitados e hidrolisados com ácido clorídrico

em pH 3, 60 min de reação; 20 - taninos hidrolisados com ácido clorídrico em pH 4, 90 min de reação; 21 - taninos hidrolisados com ácido clorídrico em pH 3, 90 min de reação; 22 - taninos sulfitados e hidrolisados com ácido clorídrico em pH 5, 90 min de reação; e 23 - taninos sulfitados e hidrolisados com ácido clorídrico em pH 3, 90 min de reação. Nessa espécie, assim como em *E. grandis* (tratamento 12), a testemunha foi o adesivo ureia-formaldeído, identificado pelo número 24.

As medidas termoanalíticas foram obtidas com um aparelho DSC 50 da SHIMADZU. Os dados experimentais foram analisados por um programa fornecido no aparelho, contendo o modelo cinético de Ozawa. As amostras foram acondicionadas em cápsulas de aço inoxidável capazes de resistir a pressões de vapor da ordem de 25 bar. Utilizou-se um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. Calibrações de temperatura e entalpia foram estabelecidas com o composto químico índio. Foram analisados 10 mg de adesivo líquido dos taninos hidrolisados e sulfitados. Aproximadamente 1 min antes da análise no DSC, adicionaram-se 10% de formaldeído sobre o teor de sólidos dos adesivos. Os termogramas foram obtidos da temperatura ambiente até 250 °C, com taxa de aquecimento de 5, 10 e 15 °C/min, conforme descrito por Mori (2002). Após as análises das três temperaturas, foram obtidos os parâmetros cinéticos.

Os parâmetros cinéticos dos adesivos foram agrupados e avaliados através de análises multivariadas, mediante o emprego do método de agrupamento aglomerativo hierárquico simples, com base na distância euclidiana padronizada, aplicando-se esse procedimento aos 11 adesivos tânicos de *E. grandis* e 23 adesivos tânicos de *A. peregrina*.

3. RESULTADOS

3.1. Parâmetros cinéticos dos adesivos à base de taninos de *Eucalyptus grandis*

Na Tabela 1 estão apresentados os parâmetros cinéticos dos adesivos à base de taninos de *Eucalyptus grandis*. A entalpia foi o parâmetro que mais contribuiu para a dissimilaridade entre os adesivos, sendo o maior valor encontrado no adesivo 11 (118,16 cal/g) e, o menor, no adesivo 7 (37,7 cal/g).

A dissimilaridade entre os adesivos é evidenciada pelo dendrograma mostrado na Figura 1a.

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos dos adesivos tânicos de *Eucalyptus grandis* e adesivos ureia-formaldeído obtidos por calorimetria diferencial exploratória (DSC).

Table 1 – Kinetic parameters of *Eucalyptus grandis* tannin adhesives, and urea-formaldehyde adhesives obtained by differential scanning calorimetry (DSC).

Adesivo	Ácido	pH	Tempo Reação	TP (°C)	T (min)	ΔH (cal/g)	Ea (kcal/mol)	N
1	–	6 (bruto)	30	81,15	6,42	75,05	9,79	3,80
2	Acético	3	30	81,24	6,53	70,76	7,31	4,10
3	Acético	(3)	30	86,78	7,70	116,17	8,64	5,00
4	Acético	4	60	91,00	7,62	69,47	7,09	3,10
5	Acético	3	60	90,48	7,40	43,57	2,20	4,30
6	Acético	(4)	60	91,31	7,73	81,52	6,59	2,80
7	Acético	(3)	60	86,72	6,88	37,70	6,22	4,30
8	Acético	4	90	89,73	7,62	83,57	7,47	4,70
9	Acético	3	90	90,68	7,37	94,94	3,09	4,00
10	Acético	(4)	90	92,80	7,72	60,51	8,90	3,90
11	Acético	(3)	90	89,86	7,80	118,16	8,60	3,30
12(UF)	–	–	–	109,01	9,48	101,10	12,29	2,00

() = 5% de sulfito de sódio. (Bruto) = não hidrolisado. Ea = energia de ativação, H = entalpia, TP = temperatura de pico, N = ordem de reação, T = tempo gasto para atingir a temperatura de pico e UF = ureia-formaldeído.

As curvas de DSC dos adesivos à base de taninos de *E. grandis* estão representadas na Figura 2.

3.2. Parâmetros cinéticos dos adesivos à base de taninos de *Anadenanthera peregrina*

Na Tabela 2 estão os parâmetros cinéticos dos adesivos à base de taninos de angico-vermelho (*A. peregrina*) e do adesivo ureia-formaldeído (UF). A entalpia foi o parâmetro que mais contribuiu para a dissimilaridade entre os adesivos, sendo o maior valor obtido no adesivo 8 (122,58 cal/g) e o menor no adesivo 7 (68,74 cal/g).

Na Figura 1b está apresentado o dendrograma dos adesivos à base de tanino de *A. peregrina*.

As curvas de DSC dos adesivos à base de taninos de *A. peregrina* estão representadas na Figura 3.

4. DISCUSSÃO

4.1. Parâmetros cinéticos dos adesivos à base de taninos de *Eucalyptus grandis*

Na Figura 1a, pode-se observar a formação de cinco grupos, ficando os adesivos 9 e 12 distantes dos demais. Constata-se que a temperatura de pico, a energia de ativação e a entalpia dos adesivos à base de taninos foram menores que a do adesivo comercial de ureia, significando, assim, redução no consumo

energético durante a prensagem de painéis de madeira, por exemplo. Verifica-se, ainda nessa figura, que o tempo gasto para atingir a temperatura de pico também foi menor.

Na Figura 1a, nota-se que os adesivos 4 e 10, produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 4, foram agrupados com alto grau de similaridade entre si, indicando que não houve efeito do sulfito de sódio e do tempo de reação dos taninos sobre os parâmetros cinéticos desses adesivos. Observa-se, também, que houve similaridade entre os adesivos 6 e 8, ou seja, não ocorrendo efeito do sulfito de sódio e do tempo de reação sobre os parâmetros cinéticos desses mesmos adesivos. Constata-se também, pelo dendrograma dessa figura, que os adesivos 3 e 11, produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 3 e com sulfito de sódio, foram agrupados com grande similaridade, mostrando, assim, que não houve efeito do tempo de reação sobre os parâmetros cinéticos desses adesivos. Observa-se, ainda, que existe similaridade entre os adesivos 5 e 7, produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 3, em que se verificou que não houve efeito do sulfito de sódio nesses adesivos. porém verifica-se que existe dissimilaridade entre esses adesivos e os adesivos 2, 3, 9 e 11, mostrando efeito significativo do tempo de reação, principalmente na variável energia de ativação. Entre as diferentes formulações adesivas, o adesivo 1 apresentou a maior energia de ativação, requerendo,

no entanto, maior energia para iniciar o processo de polimerização dos adesivos.

De modo geral, os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 3, na ausência de sulfito de sódio, e no tempo de reação de 60 e 90 min, apresentaram os menores valores médios de energia de ativação e entalpia. A temperatura de pico

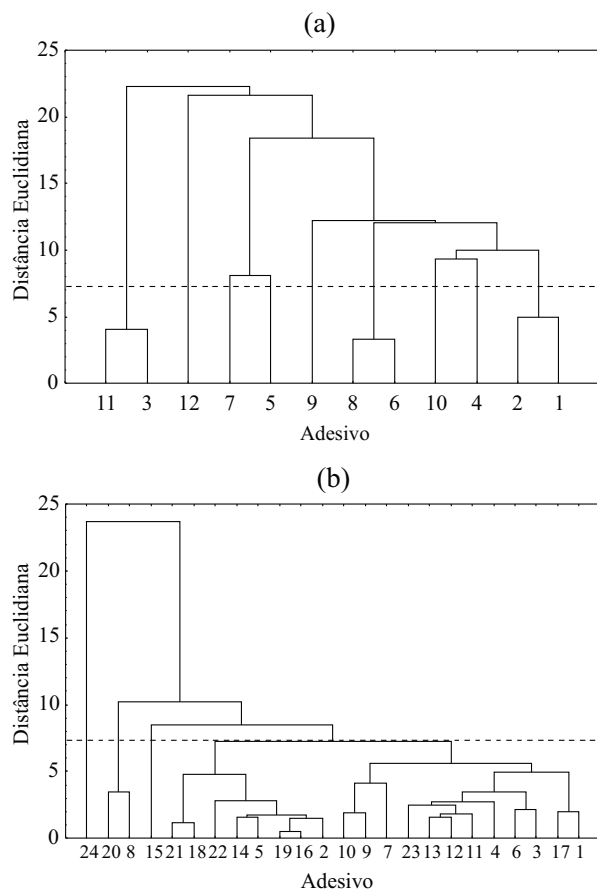


Figura 1 – Dendrograma construído a partir das distâncias euclidianas padronizadas para os parâmetros cinéticos (energia de ativação, entalpia, temperatura de pico, ordem de reação e tempo) dos adesivos à base de taninos de: (a) *Eucalyptus grandis* e adesivo ureia-formaldeído e (b) *Anadenanthera peregrina* e adesivo ureia-formaldeído.

Figure 1 – Dendrogram constructed from Euclidean distances between standardized kinetic parameters (activation energy, enthalpy, peak temperature, reaction order and time) of: (a) *Eucalyptus grandis* adhesive based tannins and urea-formaldehyde adhesive; (b) *Anadenanthera peregrina* adhesives based tannin and urea-formaldehyde adhesive.

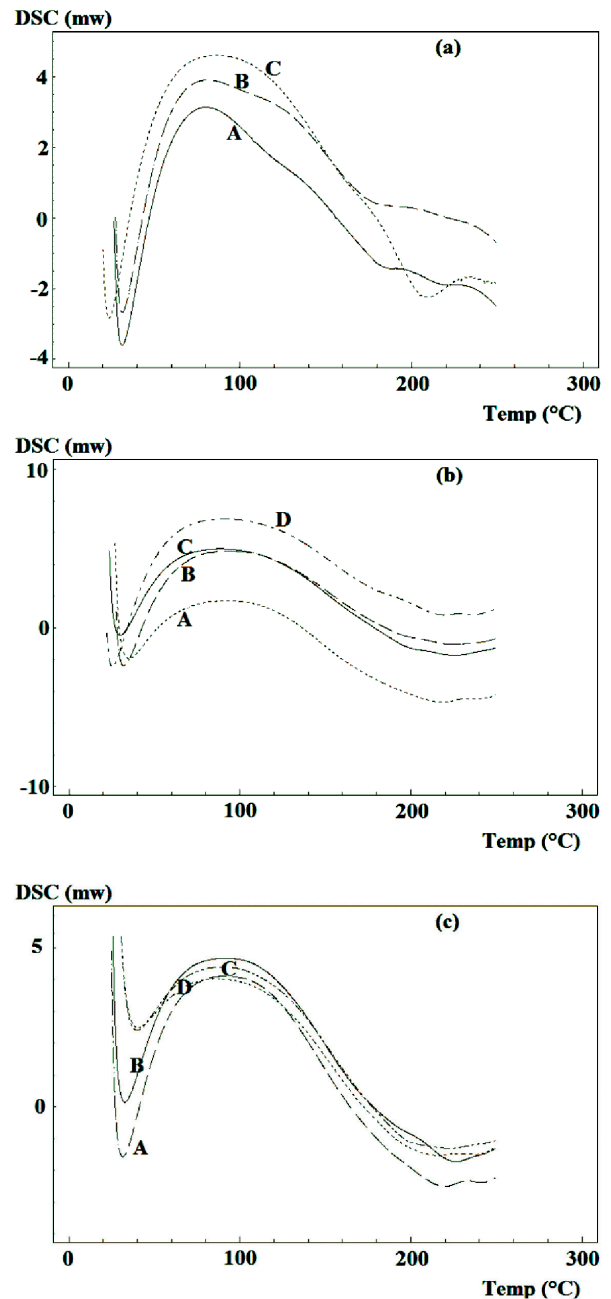


Figura 2 – Termogramas dos adesivos de *Eucalyptus grandis*, em que (a): A = adesivo 1, B = adesivo 2 e C = adesivo 3; (b): A = adesivo 4, B = adesivo 5, C = adesivo 6 e D = adesivo 7; e (c): A = adesivo 8, B = adesivo 9, C = adesivo 10 e D = adesivo 11.

Figure 2 – Thermograms of *Eucalyptus grandis* adhesives, in which (a): A: adhesive 1; B: adhesive 2 and C: adhesive 3; (b): A: adhesive 4; B: adhesive 5; C: adhesive 6 and D: adhesive 7 and (c): A: adhesive 8; B: adhesive 9; C: 10 adhesive and D: adhesive 11.

Tabela 2 – Parâmetros cinéticos dos adesivos tânicos de *Anadenanthera peregrina* e adesivos ureia-formaldeído obtidos por calorimetria diferencial exploratória (DSC).Table 2 – Kinetic parameters of *Anadenanthera peregrina* tannin adhesives, and urea-formaldehyde adhesives obtained by differential scanning calorimetry (DSC)..

Adesivo	Ácido	pH	Tempo reação	TP (°C)	T (min)	"H (cal/g)	Ea (kcal/mol)	N
1	–	6 - Bruto	30	81,74	6,42	86,58	8,02	4,2
2	–	6 (bruto)	30	86,02	6,90	98,77	6,63	3,8
3	Acético	3	30	80,22	6,48	81,36	6,25	3,8
4	Acético	(4)	30	81,62	6,97	78,68	7,92	3,8
5	Acético	(3)	30	84,80	7,30	102,68	7,31	3,9
6	–	6 - Bruto	60	79,10	6,25	82,41	7,65	4,4
7	–	6 (bruto)	60	79,50	6,35	68,74	7,22	4,5
8	Acético	(5)	60	82,19	7,12	122,58	9,64	4,1
9	–	6 - Bruto	90	78,36	6,27	74,31	7,12	4,5
10	–	6 (bruto)	90	79,52	6,30	72,86	7,66	4,2
11	Acético	3	90	85,16	7,23	75,42	8,74	3,8
12	Acético	(4)	90	84,51	6,82	77,03	8,19	3,9
13	Acético	(3)	90	84,33	6,93	78,58	7,76	4,0
14	Clorídrico	4	30	86,14	7,02	101,91	7,22	4,3
15	Clorídrico	3	30	87,36	7,07	110,73	8,01	4,1
16	Clorídrico	4	60	85,93	7,07	100,24	6,92	4,0
17	Clorídrico	3	60	83,08	7,13	85,47	8,59	3,8
18	Clorídrico	(4)	60	84,21	7,18	94,40	7,13	4,2
19	Clorídrico	(3)	60	85,79	7,17	100,13	7,27	3,7
20	Clorídrico	4	90	83,98	7,42	120,33	7,78	3,7
21	Clorídrico	3	90	84,29	7,03	93,33	7,64	4,2
22	Clorídrico	(5)	90	82,26	6,72	101,89	8,01	4,2
23	Clorídrico	(3)	90	87,29	7,23	74,30	8,24	3,6
24	–	–	–	109,01	9,48	101,10	12,29	2,0

() = 5% de sulfito de sódio. (Bruto) = não hidrolisado. Ea = energia de ativação, DH = entalpia, TP = temperatura de pico, N = ordem de reação e T = tempo gasto para atingir a temperatura de pico.

não diferenciou muito entre os adesivos tânicos, no entanto foram bem menores que as temperaturas encontradas por Mori et al. (1999) e Carneiro (2002), indicando que a hidrólise dos taninos reduziu a temperatura de cura dos adesivos tânicos de *E. grandis*. O tempo gasto para atingir a temperatura de cura não alterou muito entre os adesivos tânicos de *E. grandis*; no entanto, foi menor que o tempo gasto para o adesivo de ureia-formaldeído se polimerizar. A ordem de reação do adesivo de ureia foi menor, o que evidencia que menor número de moléculas está envolvido nas reações de polimerização desse adesivo.

Os valores de energia de ativação do adesivo 1 foram maiores que os dos adesivos hidrolisados, mostrando a influência da hidrólise sobre esse parâmetro. Fechtal e Riedl (1993), estudando os adesivos de eucalipto, encontraram valores de energia de ativação maiores que os observados na Tabela 1.

4.2. Parâmetros cinéticos dos adesivos à base de taninos de *Anadenanthera peregrina*

Analisando o dendrograma da Figura 1b, constatou-se que existe dissimilaridade entre os adesivos, confirmando o efeito dos tratamentos sobre eles. A maior dissimilaridade ocorreu entre os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido acético e ácido clorídrico, com exceção de alguns adesivos. Pode-se observar, nessa figura, que o adesivo 24 (ureia-formaldeído) foi diferente dos adesivos à base de taninos de angico-vermelho. No entanto, observa-se, através do dendrograma dessa figura, que houve formação de dois grandes grupos: um formado, na sua maioria, por adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido acético e outro com taninos hidrolisados com ácido clorídrico, porém constata-se pequena dissimilaridade dentro de cada tipo de ácido.

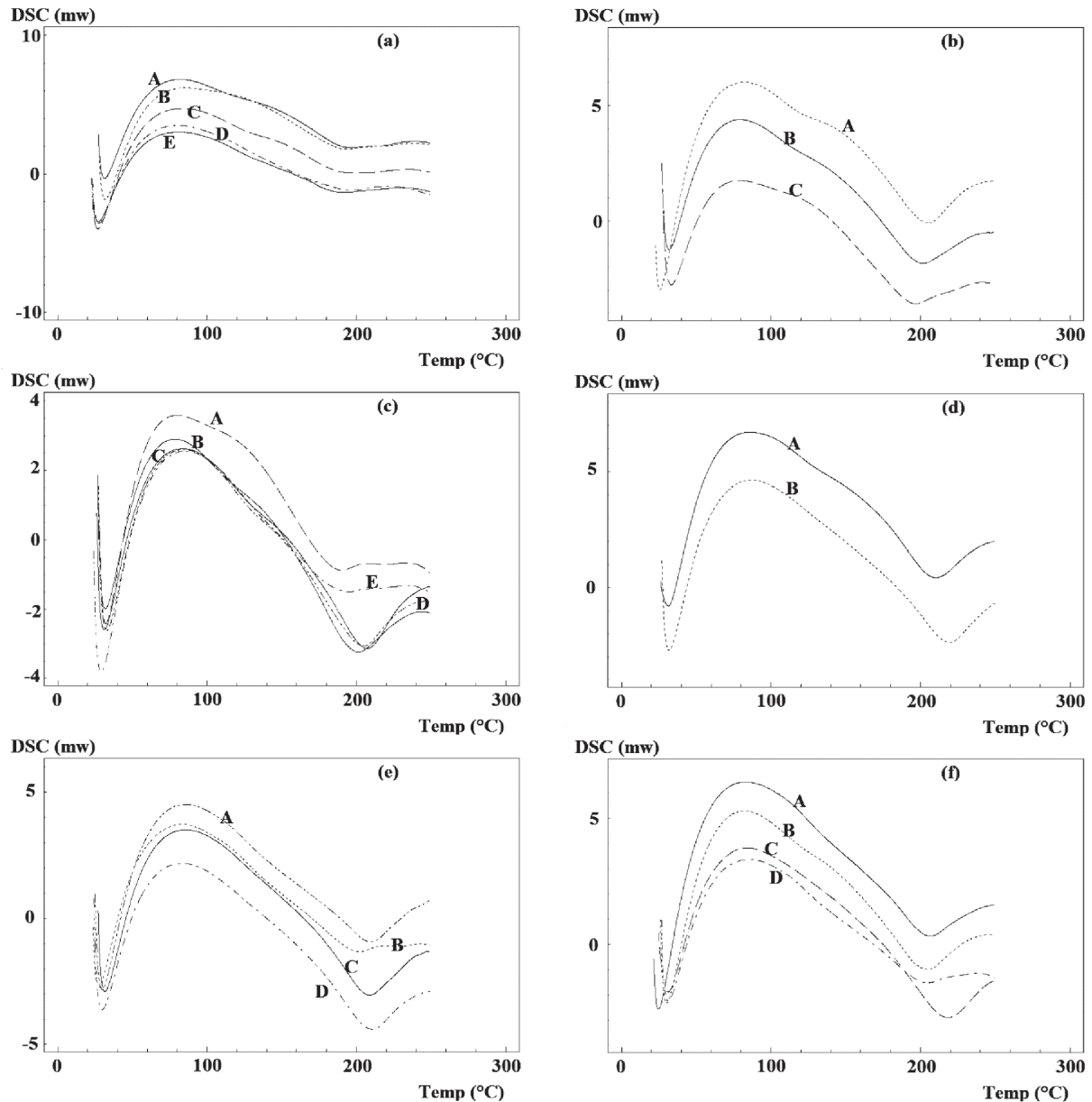


Figura 3 – (a): Termogramas dos adesivos de *Anadenanthera peregrina*, em que A = adesivo 1, B = adesivo 2, C = adesivo 3, D = adesivo 4 e E = adesivo 5; (b): A = adesivo 6, B = adesivo 7 e C = adesivo 8; (c): A = adesivo 9, B = adesivo 10, C = adesivo 11, D = adesivo 12 e E = adesivo 13; (d): A = adesivo 14 e B = adesivo 15; (e): A = adesivo 16; B = adesivo 17, C = adesivo 18 e D = adesivo 19; e (f): A = adesivo 20, B = adesivo 21, C = adesivo 22 e D = adesivo 23.

Figure 3 – (A) Thermograms of *Anadenanthera peregrina* adhesives, where A: adhesive 1; B: adhesive 2; C: adhesive 3; D: adhesive 4 and E: adhesive 5; (b): A: adhesive 6; B: adhesive 7 and C: adhesive 8; (c): A: adhesive 9; B: adhesive 10; C: adhesive 11; D: adhesive 12 and E: adhesive 13; (d): A: adhesive 14 and B: adhesive 15; (e): A: adhesive 16; B: adhesive 17; C: adhesive 18 and D: adhesive 19; (f): A: adhesive 20; B: adhesive 21; C: adhesive 22 and D: adhesive 23.

Nos adesivos tânicos de angico-vermelho produzidos com taninos com pH igual a 6 (não hidrolisado), o tempo de reação dos taninos não alterou os parâmetros cinéticos dos adesivos. De modo geral, houve ligeira diminuição nos valores médios de entalpia à medida que aumentou o tempo de reação dos taninos.

Verificou-se que a temperatura de pico dos adesivos tânicos não foi influenciada pelos diferentes tratamentos, no entanto os valores encontrados foram menores que os relatados por Mori et al. (1999) e Carneiro (2002), que verificaram temperaturas superiores a 170 °C nos adesivos à base de taninos de *E. grandis*. Fechtal e Riedl (1993), estudando os parâmetros cinéticos dos adesivos à base de taninos de *Acacia mollissima*, encontraram valor médio de temperatura de pico igual a 172,9 °C.

O tempo gasto para os adesivos não hidrolisados (pH 6) atingirem a temperatura de pico foi menor que o para aqueles produzidos com taninos hidrolisados em razão, provavelmente, da alta reatividade dos taninos com o formaldeído. Entre os adesivos produzidos com taninos hidrolisados não foram verificadas grandes diferenças.

Nos adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido clorídrico e na ausência do sulfito de sódio, observou-se que, quando diminui o pH de hidrólise dos taninos de 4 para 3, o parâmetro cinético entalpia diminuiu, à exceção dos adesivos produzidos com taninos reagidos durante 30 min. Também, não foi verificado efeito do sulfito de sódio sobre a entalpia dos adesivos.

A energia de ativação do adesivo 1, produzido com taninos não sulfitados, foi maior que a do adesivo 2, sulfitado, provavelmente devido à quebra das ligações interflavonoides das moléculas de taninos e hidrólise das substâncias não tânicas presentes no extrato, aumentando, assim, os sítios de reação da molécula. No geral, não houve muitas diferenças para a energia de ativação entre os diferentes adesivos, não tendo sido constatado, portanto, efeito do tipo de ácido. Isso pode ser verificado pela análise estatística descritiva dos dados (Tabela 2), em que a energia de ativação apresenta baixa variância.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados, conclui-se que nos adesivos à base de taninos de *E. grandis* a hidrólise e sulfitação dos taninos tiveram efeito positivo, pois foram obtidos menores valores de temperaturas de pico,

energia de ativação e entalpia em relação aos conseguidos para o adesivo ureia-formaldeído (UF). Isso significa, portanto, menor consumo de energia para os adesivos tânicos durante a prensagem de painéis.

A análise dos dendrogramas permitiu agrupar os adesivos com alto grau de similaridade entre si. Em grande parte dos adesivos, não houve efeito da adição de sulfito de sódio aos taninos sobre os seus parâmetros cinéticos, e o tempo de reação dos taninos não teve efeito sobre esses parâmetros.

Nos adesivos produzidos com os taninos extraídos a partir das cascas de *A. peregrina*, a entalpia foi o parâmetro que mais contribuiu para a dissimilaridade entre os adesivos, mostrando o efeito positivo da hidrólise.

6. AGRADECIMENTOS

À FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

7. REFERÊNCIAS

- CARNEIRO, A. C. O. et al. Reatividade dos taninos da casca de *Eucalyptus grandis* para produção de adesivos. **Revista Cerne**, v.7, n.1, p.1-9, 2001.
- CARNEIRO, A. C. O. **Efeito da sulfitação dos taninos de *E. grandis* e *E. pellita* para produção de chapas de flocos**. 2002. 91f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2002.
- CARNEIRO, A. C. O. et al. Propriedades de chapas de flocos fabricadas com adesivo de uréia-formaldeído e de taninos de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden e de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Revista Árvore**, v.28, n.5, p.715-724, 2004.
- CARNEIRO, A. C. O. **Efeito da hidrólise ácida e sulfitação de taninos de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden e *Anadenanthera peregrina* Speg., nas propriedades dos adesivos**. 2006. 158f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2006.
- FECHTAL, M.; RIEDL, B. Use of Eucalyptus and *Acacia mollissima* bark extract formaldehyde adhesives in particleboard manufacture. **Holzforschung**, v.47, n.4, p.349-357, 1993.
- GARRO-GALVEZ, J. M.; RIEDL, B.; FECHTAL, M. Gallic acid as a model of tannins in condensation with formaldehyde. **Thermochimica Acta**, v.274, p.149-163, 1996.

KEINERT, J.; WOLF, F. **Alternativas de adesivos à base de taninos para madeira**. Curitiba: FUPEF, 1984. 25p. (FUPEF, série técnica).

MORI, F. A. **Uso de Taninos da casca de *Eucalyptus grandis* para produção de adesivos de madeira**. 1997. 47f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1997.

MORI, F. A. et al. Utilização de resinas a base de taninos da casca de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden na produção de painéis compensado. **Revista Árvore**, v.23, n.4, p.455-462, 1999.

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

MORI, F.A. et al. Análise cinética da cura de adesivos de taninos das cascas de três espécies de *Eucalyptus* por calorimetria diferencial exploratória (DSC). **Revista Árvore**, v.26, n.4, p.493-497, 2002

PARK, A. B.-D. et al. Differential scanning calorimetry of phenol–formaldehyde resins cure-accelerated by carbonates. **Polymer**, v.40, p.1689-1699, 1999.

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

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) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2008.

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) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2003.

