

Estudo da reatividade de taninos de folhas e cascas de
barbatimão *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) CovilleStudy of reactivity of tannins of leaves and barks
of Barbatimão *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) CovilleNatalie Ferreira de Almeida¹, Fábio Akira Mori²,
Selma Lopes Goulart³ e Lourival Marin Mendes²**Resumo**

O trabalho teve como objetivo avaliar a reatividade de taninos obtidos das folhas e cascas de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens* Mart. Coville) com paraformaldeído, estudo desta reatividade torna-se importante na procura e produção de novos adesivos naturais para madeira. Analisou-se a curva de gelatinização e a reatividade em diferentes concentrações de paraformaldeído (8, 10 e 12%), comparando-os com o adesivo comercial a base de taninos de acácia negra (*Acacia molissima*). Os taninos de folhas e cascas de barbatimão foram extraídos em água quente com 3g de sulfito de sódio misturando-se esses taninos com água mais o agente ligante paraformaldeído. A curva de gelatinização foi obtida pela determinação do tempo de gelatinização em diferentes pH's e a temperatura de pico e entalpia foram determinadas a partir da Técnica DSC (calorimetria diferencial exploratória). As misturas apresentaram caráter ácido, viscosidade elevada, teor de sólidos de aproximadamente 50% e tempo de gelatinização muito baixo. Observou-se um aumento de reatividade dos taninos com o aumento na concentração de paraformaldeído e também com o pH da mistura mais alcalina. A temperatura de pico ficou em torno de 130°C e os valores de entalpia foram altos comparados com estudos de taninos de eucalipto, mas foram mais baixos do que os valores encontrados para o adesivo comercial de acácia-negra.

Palavras-Chave: Taninos, Barbatimão, reatividade, calorimetria diferencial exploratória, paraformaldeído, adesivos.

Abstract

The work aimed at evaluating the reactivity of tannins extracted from leaves and bark of barbatimão (*Stryphnodendron adstringens* Mart. Coville) with par formaldehyde. Studies of this reactivity become important in the search and production of new natural wood adhesives. The Influence of pH on the gel time and reactivity were analyzed at different concentrations of par formaldehyde (8, 10 and 12%), by comparing them with the commercial black-wattle-tannin-based adhesive (*Acacia molissima*). The tannins of barbatimão leaves and bark were extracted in hot water with 3g of sodium sulfite by mixing these tannins with water and the binding agent par formaldehyde. The Influence of pH on the gel time was obtained by the determination of time required for gel formation at different pH's and the peak temperature and enthalpy were determined by DSC Technique (differential calorimetric scanning). The blend presented acid character, elevated viscosity, solids content of about 50% and very low gel time. An increase of reactivity with the increasing par formaldehyde concentration and adhesive pH was found. The peak temperature stayed around 130°C and enthalpy values were high compared to those reported for *Eucalyptus tannins*, but they were lower than the values found for the commercial black wattle adhesive.

Keywords: Tannins, Barbatimão, reactivity, differential calorimetric scanning, par formaldehyde, adhesives.

INTRODUÇÃO

Stryphnodendron adstringens, Barbatimão, é uma espécie pertencente à família Fabaceae e distribui-se amplamente pelo cerrado brasileiro. O cerrado está entre os biomas de maior diversidade florística do planeta (MENDONÇA *et al.*,

1998) e figura entre as regiões do mundo com a biodiversidade mais ameaçada de extinção (KLINK & MACHADO, 2005).

Atualmente, as empresas, entidades governamentais e não governamentais têm se voltado para a importância que as florestas nativas apresentam no desenvolvimento econômico e social

¹Engenheira Florestal – Universidade Federal de Lavras - CP 3037 - 37200-000 - E-mail: natalie_amd@yahoo.com.br

²Professor do Departamento de Ciências Florestais – UFPA - CP 3037 - 37200-000 - E-mail: morif@ufpa.br, lourival@ufpa.br

³Doutoranda em Ciência e tecnologia da madeira – UFPA - CP 3037 - 37200-000 - E-mail: lopesgoulart@yahoo.com.br

do país. Os recursos advindos dessas florestas, tais como óleos, resinas, substâncias tanantes, dentre outras, podem gerar bens e serviços, além de serem uma forma de conservar, ou manter a vegetação nativa no local. Portanto, é necessário que tais recursos sejam utilizados de maneira racional, considerando sua renovação futura. Além disso, tem-se cada vez mais aumentado o interesse na exploração dos produtos naturais como alternativa para substituir produtos sintéticos.

Os taninos são produtos naturais de composição polifenólica que são produzidos pelo metabolismo secundário das plantas contra ao ataque de insetos e microorganismos. A aplicação mais antiga dos taninos vegetais consiste no curtimento de peles e animais (tanning) (COVINGTON, 1997). Muitos produtos farmacêuticos são produzidos a base de taninos devido a sua ação bactericida, antiviral, moliscidal e antihelmíntica, antihepatotóxica, inibição de xantina oxidase e mono-amino oxidase e inibição de glicosiltransferases (HASLAM, 1966).

O Cerrado possui espécies muito ricas em fontes fenólicas que podem ter diversos usos industriais. A espécie conhecida como Barbatimão possui uma grande quantidade de taninos em suas folhas e cascas. Corrêa (1978) relata que são as propriedades tanantes do Barbatimão que conferem suas atividades farmacológicas. Suas cascas são extraídas de forma totalmente extrativista e extensivamente utilizada na medicina popular para tratamento de diarreia, problemas ginecológicos, cicatrizantes de feridas, e também como fonte de taninos no curtume de couro e peles para comunidades locais (FELFILI e BORGES FILHO, 2004).

Os taninos podem também ser utilizados como fontes fenólicas para a produção de adesivos naturais para indústria madeireira. Com a crise do petróleo no início da década de 70, houve um crescente interesse no desenvolvimento de adesivos a partir de fontes naturais, uma vez que grande parte das matérias-primas para fabricação de adesivos é oriunda de derivados de petróleo (PIZZI, 1994).

A utilização de *Stryphnodendron adstringens* como nova fonte de taninos para produção de adesivo para madeira foi apontada por Siqueira (2005), sendo encontrado um rendimento de 30 à 35% de taninos nas cascas desta espécie. Já, Almeida, *et al.*, (2008), estudando o rendimento gravimétrico em taninos condensados de folhas da mesma espécie nos diferentes meses, encontraram valores de 21% a 32%.

No entanto, a utilização desses taninos como fonte alternativa para a produção de adesivos para madeira exige conhecimentos relacionados à sua reatividade química. A reatividade dos adesivos consiste em sua capacidade de polimerização. Alguns parâmetros que são importantes a serem analisados para que haja maior eficiência na utilização destes adesivos na confecção de painéis de madeira são: temperatura de pico do adesivo, tempo de gelatinização, entalpia, dentre outros.

Existem algumas características físico-químicas dos adesivos que influenciam diretamente na colagem, tais como: pH, viscosidade, tempo de gelatinização e teor de substâncias sólidas. Além disso, para aumentar a eficiência na produção de painéis de madeira e diminuir os custos de produção, a determinação do tempo ideal para a cura do adesivo é de grande importância. A determinação da influência do pH sobre o tempo de gelatinização permite dar informações sobre o comportamento do adesivo com o aumento da temperatura.

Diante disso, o trabalho teve como objetivo avaliar a reatividade de taninos obtidos das folhas e cascas de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) com paraformaldeído e avaliar as propriedades desta mistura. O estudo foi baseado na determinação da influência do pH sobre o tempo de gelatinização e a reatividade a partir da técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC) em diferentes concentrações de agente ligante paraformaldeído (8, 10 e 12%), comparando-os com o adesivo comercial a base de taninos de acácia negra (*Acacia molissima*).

MATERIAL E MÉTODOS

Extração dos taninos e preparação da mistura (taninos + água + paraformaldeído)

As folhas e cascas foram coletadas de 30 árvores de *Stryphnodendron adstringens*, com idade em torno de 20 anos, escolhidas ao acaso numa região de cerrado localizada próximo ao município de Lavras, Minas Gerais, Brasil.

As cascas e folhas foram picadas e secas ao ar livre, sem a presença direta de sol, e em seguida foram moídas em moinho tipo Wiley. As amostras foram passadas em peneira para uniformizar a granulometria, entre 100 e 200 mesh.

Para a extração dos taninos foram utilizadas 100 g de casca ou folhas absolutamente secas, com adição de 1.500 ml de água destilada (rela-

ção licor:casca 15:1 v/p) e 3 partes de sulfito de sódio (Na_2SO_3) para cada 100 partes de folhas e 100 partes de casca seca.

As extrações foram feitas em banho-maria à temperatura de 100°C à pressão atmosférica por um período de três horas. Em seguida, o extrato foi filtrado, empregando-se um coador de pano fino e um cadinho de vidro sinterizado de porosidade n $^\circ$ 0. Após a filtragem, os extratos foram colocados em refratários de vidro e secos em estufa com circulação de ar à temperatura de 40°C por aproximadamente quatro dias.

Os taninos foram macerados em almofariz e pistilo de porcelana até a obtenção de um pó bem fino de granulometria em torno de 200 mesh. Posteriormente foram misturados com água numa relação (1:1) e as porcentagens de paraformaldeído foram de 8, 10 e 12% em relação à massa seca de taninos. Os taninos reagem com o paraformaldéido através de pontes metilênicas como pode ser observado na Figura 1.

Propriedades da mistura de taninos com paraformaldeído

O pH da mistura foi obtido através de um pHmetro digital, o teor de sólidos a partir da norma ASTM-D 1582-60, (ASTM, 1994) e a viscosidade foi obtida utilizando-se um viscosímetro do tipo Copo Ford, com furo de 4 mm de diâmetro, em que mede-se o tempo de escoamento do adesivo pelo furo do copo. O tempo de gelatinização foi contado a partir da imersão de tubos de ensaio, com a mistura, em banho de glicerina à 130°C , até o momento em que a mistura endureceu.

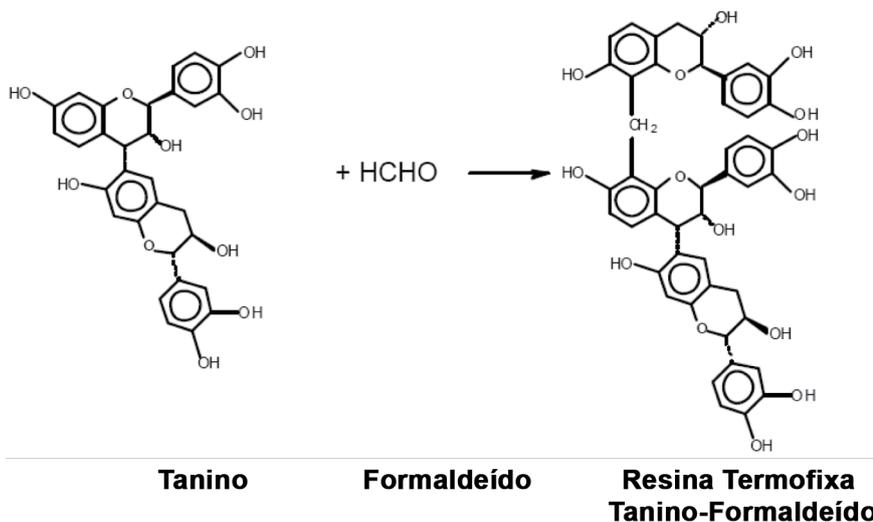


Figura 1. Reação do tanino com o paraformaldeído de adesivo à base de taninos de Acácia negra (Manual de utilização do adesivo PHENOTAN M).

Figure 1. Reaction of tannin with para formaldehyde of black wattle-tannin-based adhesive (User Manual adhesive PHENOTAN M).

Influência do pH sobre o tempo de gelatinização

Foi determinada em função do pH entre 2 e 12, com adição de ácido acético glacial e hidróxido de sódio, para as diferentes concentrações de paraformaldeído. A concentração de ácido acético glacial e hidróxido de sódio utilizada variou em relação ao ajuste do pH. O tempo de gelatinização foi determinado conforme a metodologia descrita no item anterior, porém com alteração no pH da amostra.

Análise cinética da cura por Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

Os parâmetros cinéticos dos adesivos foram obtidos com um aparelho DSC - 60A da Shimadzu e analisados pelo programa TA Acquisition do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras. Foram pesados aproximadamente 3 mg de cada amostra de adesivo e colocados em cápsulas de alumínio com fluxo de nitrogênio de 30ml/min, utilizando-se varredura a partir de 30°C até 250°C .

Para cada amostra utilizaram-se três taxas de aquecimento, 5, 10 e $15^\circ\text{C}/\text{min}$, e foram avaliados os seguintes parâmetros cinéticos: entalpia e temperatura de cura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Propriedades da mistura

Na tabela 1 estão representadas as propriedades das misturas obtidas com taninos de folhas e cascas de barbatimão e do adesivo comercial, em diferentes concentrações de paraformaldeído (8, 10 e 12%): pH natural, teor de sólidos, viscosidade e tempo de gelatinização.

Tabela 1. Propriedades da mistura em diferentes concentrações de paraformaldeído.

Tabela 1. Blend properties in different par formaldehyde concentrations.

Tratamentos	pH natural	Teor de sólidos (%)	Viscosidade (cP) 25°C	Tempo de gel (s)
Tanino-folha (8%)	5,7	51,13	857,9	82,0b*
Tanino-folha (10%)	5,6	51,13	918,0	79,7b
Tanino-folha (12%)	5,6	51,13	940,2	53,3a
Tanino-casca (8%)	4,9	54,16	1171,2	47,7
Tanino-casca (10%)	4,9	54,16	1278,9	48,3
Tanino-casca (12%)	4,9	54,16	1487,7	42,0
Tanino-acácia negra (8%)	4,4	55,45	673,3	86,3b*
Tanino-acácia negra (10%)	4,4	55,45	778,8	72,7a
Tanino-acácia negra (12%)	4,4	55,45	1384,4	95,7b

*Significativo, a 5% de significância. As médias seguidas da mesma letra, não diferem entre si, pelo teste de Scott-Knott, a 5% de significância.

Nota-se que a mistura à base de taninos e o adesivo comercial apresentaram caráter ácido. Observa-se também que o pH não sofreu influência da concentração de paraformaldeído, sendo que, de modo geral, os valores de pH encontrados para a mistura de taninos de cascas de barbatimão foram bem semelhantes ao adesivo comercial. Já em relação à mistura obtida com taninos de folhas o pH apresentou-se um pouco mais elevado em relação aos outros. Conforme descrevem Mori (1997) e Mori (2000), a mistura de taninos é ácida. De acordo com os trabalhos do autor, para os adesivos de taninos de *Eucalyptus* e de acácia-negra comercial, o pH é inferior a 5,0.

Os teores de sólidos encontrados para a mistura das folhas foram de aproximadamente 51%, e de 55% para a mistura das cascas e adesivo de acácia-negra. Verifica-se em vários trabalhos a possibilidade de trabalhar com teores de sólidos para adesivos à base de taninos entre 40 à 55%. Carneiro *et al.*, (2009) encontrou valores de aproximadamente 44% para adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus grandis*. Vital *et al.*, (2004), encontrou para adesivo de taninos sulfitados de *Eucalyptus pellita*, teor de sólidos de 40%.

A viscosidade, porém, é um fator limitante na utilização de adesivos à base de taninos. Adesivos muito viscosos apresentam maiores dificuldades no espalhamento e adesivos pouco viscosos podem formar uma linha de cola faminta. Observa-se que a viscosidade das misturas e do adesivo comercial foi elevada, principalmente a de taninos de casca. Além disso, nota-se um aumento da viscosidade à medida que a porcentagem de paraformaldeído foi elevada.

Muitos estudos já foram realizados para diminuir a viscosidade de adesivos à base de taninos de *Eucalyptus*, por meio de hidrólise ácida. A sulfitação ácida dos taninos pode promover a hidrólise de carboidratos, gomas hidrocoloidais de peso molecular relativamente alto e também o rompimento das ligações interflavonóides

(C4-C6 ou C4-C8) das unidades poliméricas dos taninos. A presença dessas gomas de alto peso molecular é responsável pela alta viscosidade característica do extrato tânico (PIZZI, 1994).

Considerando a influência da concentração de paraformaldeído sobre o tempo de gelatinização, observa-se que houve diferenças significativas para os adesivos de acácia negra e da mistura de taninos de folhas de barbatimão. A mistura de taninos de cascas não apresentou diferenças significativas no nível de 5% de significância. Pelo teste de média observa-se que a reatividade do adesivo de acácia foi maior a 10% de paraformaldeído e para a mistura de folhas foi a 12%.

Percebe-se no geral, que o aumento na porcentagem de paraformaldeído não teve tanta influência no tempo de gelatinização, exceto para a mistura de taninos de folhas que apresentou maior reatividade na maior concentração do agente ligante. O menor tempo de gelatinização significa maior rapidez na velocidade de cura do adesivo, no entanto pode dificultar o processo de montagem dos painéis, podendo antecipar a cura do adesivo e formar uma linha de cola deficiente.

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).

Influência do pH sobre o tempo de gelatinização

A influência do pH sobre o tempo de gelatinização para os adesivos à base de taninos de acácia negra e adesivos à base de taninos de cascas e folhas de barbatimão podem ser observados na Tabela 2, 3 e 4.

Para o adesivo comercial observa-se que em todas as concentrações de paraformaldeído houve uma diferença significativa entre os diferentes pH's e o tempo de gelatinização. Pelos testes de média pode-se observar que os tratamentos apre-

sentam a mesma tendência da influência do pH sobre o tempo de gelatinização. À medida que o pH diminui o tempo para a polimerização da mistura aumenta, ou seja, sua reatividade diminui. Isso deve ter ocorrido devido à quebra das ligações interflavonoides causada pelo ácido.

Nota-se que para a mistura à base de taninos de casca de barbatimão, apenas a concentração de 8% de paraformaldeído não apresentou diferenças significativas. Pelo teste de média percebe-se novamente que o aumento da alcalinidade do pH acarretou numa maior reatividade dos taninos.

A mistura à base de taninos de folhas a 8% de paraformaldeído não apresentou diferenças significativas. As misturas com 10 e 12% de paraformaldeído apresentaram diferenças e pelo teste de média apresentaram menor tempo de gelatinização nos pH's mais alcalinos.

De modo geral, nota-se que na maioria dos tratamentos o aumento do pH das misturas e do adesivo possibilitou uma maior velocidade

de de reação. Siqueira (2005), estudando a reatividade do adesivo de taninos de casca de barbatimão, com 6% de paraformaldeído em diferentes pH's, constatou 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. A autora ainda relata que essa alta reatividade dos taninos deve-se, provavelmente, ao caráter nucleofílico do anel A da unidade flavonóide. De acordo com Pizzi (1994), o anel A de qualquer unidade de flavonóides tende a ser mais reativo do que o anel B. O formaldeído reage com taninos através de ligações de pontes metilênicas em posições reativas das moléculas de flavonóides, principalmente dos anéis A. Assim, os anéis B não participam na reação, exceto em alta os valores de pH (pH 10), a reatividade do Anel A com formaldeído é tão elevada que os adesivos tanino-formaldeído preparados têm vida útil muito curta (Figura 2).

Tabela 2. Influência do pH sobre o tempo de gelatinização de adesivo a base de taninos de acácia negra em diferentes concentrações de paraformaldeído (8, 10 e 12%).

Table 2. Influence of pH on the gel time of black wattle-tannin-based adhesive in different paraformaldehyde concentrations (8,10,12%).

8%		10%		12%	
pH	Tempo de gel (s)	pH	Tempo de gel(s)	pH	Tempo de gel (s)
3,5	95,7b*	3,7	97,0c*	3,5	110,0c*
4,4	86,3b	4,4	72,7b	4,4	95,7c
6,0	50,0a	5,4	39,7a	6,2	68,0b
7,8	57,3a	6,7	38,0a	7,5	48,3a

*Significativo, a 5% de significância. As médias seguidas da mesma letra, não diferem entre si, pelo teste de Scott-Knott, a 5% de significância.

Tabela 3. Influência do pH sobre o gel time da mistura a base de taninos de cascas de barbatimão em diferentes concentrações de paraformaldeído (8, 10 e 12%).

Table 3. Influence of pH on the gel time of barbatimão-bark-tannin-based blend in different paraformaldehyde concentrations (8,10,12%).

8%		10%		12%	
pH	Tempo de gel (s)	pH	Tempo de gel (s)	pH	Tempo de gel (s)
2,8	56,3	3,1	71,0b*	3,1	58,3b*
4,9	47,7	4,9	48,3a	4,9	42,0a
6,7	51,0	5,3	46,7a	5,9	38,3a
7,5	44,0	7,2	41,3a	7,4	36,3a

*Significativo, a 5% de significância. As médias seguidas da mesma letra, não diferem entre si, pelo teste de Scott-Knott, a 5% de significância.

Tabela 4. Influência do pH sobre o tempo de gelatinização da mistura a base de taninos de folhas de barbatimão em diferentes concentrações de paraformaldeído (8, 10 e 12%).

Table 4. Influence of pH on the gel time of barbatimão-leaf-tannin-based blend in different paraformaldehyde concentrations (8,10,12%).

8%		10%		12%	
pH	Tempo de gel (s)	pH	Tempo de gel (s)	pH	Tempo de gel (s)
3,4	74,7	3,3	69,3b*	3,3	65,3c*
4,2	87,0	3,9	80,0b	3,9	54,0b
5,7	82,0	5,6	79,7b	5,6	53,3b
7,7	64,3	8,2	45,3a	7,0	42,0a

*Significativo, a 5% de significância. As médias seguidas da mesma letra, não diferem entre si, pelo teste de Scott-Knott, a 5% de significância.

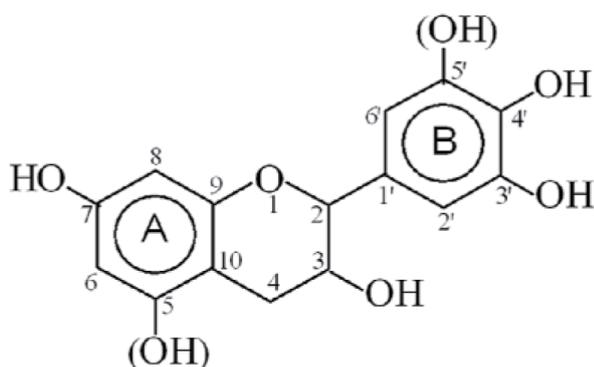


Figura 2. Flavonóide de taninos (PIZZI, 1994).
Figure 2. Flavonoid tannin (PIZZI, 1994).

A mistura à base de taninos de casca, na concentração de 8% de paraformaldeído, teve seu maior tempo de gelatinização de 56,3 segundos no pH 2,8. Com a concentração de 10% o maior tempo foi de 71 segundos no pH 3,7 e na concentração de 12% o maior tempo de gelatinização foi de 58,3 segundos no pH 3,1. Siqueira (2005), em seu trabalho obteve um maior tempo de gelatinização, de 169 segundos no pH 4,5 para o adesivo de tanino de casca de barbatimão com 6% de paraformaldeído. Esse maior tempo obtido pela autora pode ter tido como consequência a menor porcentagem de paraformaldeído colocada. Observa-se uma falta de tendência nos resultados, mostrando que não houve influência da concentração de paraformaldeído no tempo de gelatinização dos taninos de casca.

Para a mistura de tanino de folhas com 8% de paraformaldeído observa-se um maior tempo de gelatinização de 87 segundos no pH 4,4. Com 10% de paraformaldeído o maior tempo de gelatinização foi de 80 segundos no pH 3,9 e para mistura com 12% de paraformaldeído o maior tempo foi 65,3 segundos no pH 3,3.

Campos (2006) estudando a curva de gelatinização de adesivo à base de taninos extraídos das folhas de barbatimão, observou uma reação bastante rápida, sendo o maior tempo de gelatinização médio de 51,4 s para o pH

5. A autora observa ainda que temperatura influencia neste tempo de gelatinização, pelo fato de que o aumento da temperatura acelera as reatividades químicas e conseqüentemente, reduz o tempo de gelatinização. Portanto uma das formas de se tentar aumentar o tempo de gelatinização do adesivo de barbatimão seria diminuir a temperatura de prensagem nos procedimentos de colagem.

Para o adesivo de acácia negra, para as diferentes concentrações de paraformaldeído (8, 10, 12%), os maiores tempos de gel foram 95,7 segundos no pH 3,5; 97 segundos no pH 3,7 e 110 segundos no pH 3,5. Siqueira (2005), encontrou o tempo de 115 segundos no pH 4,9 para o adesivo de acácia-negra a 6% de paraformaldeído e Campos, 2006 demonstra que à medida que o pH aumenta de 3, o tempo de gelatinização é reduzido. Segundo o manual de utilização do adesivo Phenotan M, o pH abaixo de 3 também causa redução do Gel-Time.

Percebe-se então, que os maiores tempos para a polimerização das misturas dos taninos com o agente ligante ocorrem nos pH's mais baixos, ou seja, a maior acidez dificulta a reatividade dos taninos e aumenta conseqüentemente o tempo de gelatinização. O tempo de gelatinização maior permite um maior tempo de montagem das juntas (aplicação de adesivo e tempo de montagem), permitindo assim uma melhora adesão específica.

A mistura à base de taninos de barbatimão reagiu mais rapidamente que o adesivo comercial de acácia negra. Essa diferença pode ter sido ocasionada por uma provável diferença na constituição química do anel A da unidade flavonóide, que pode ser floroglucínica ou resorcinólica. A unidade floroglucínica reage mais rapidamente com o formaldeído. Cerca de 70% dos taninos das cascas de acácia negra são formados por flavonóides cujo anel A é resorcinólico e anel B pirogallol e cerca de 25% têm o anel A resorcinólico e anel B catecol (Figura 3).

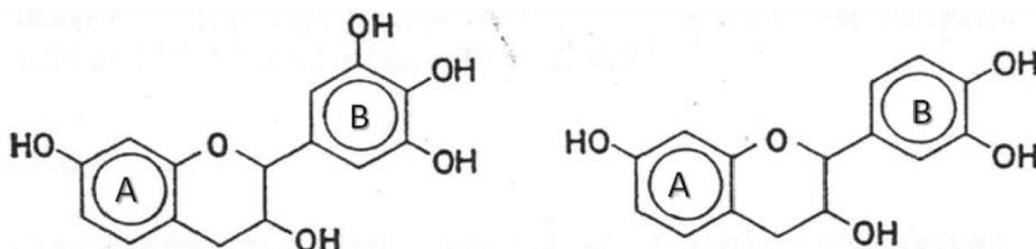


Figura 3. Anel A resorcinólico e B pirogallol; Anel A resorcinólico e B catecol (PIZZI, 1994).

Figure 3. Resorcinol A rings and pyrogallol B rings; resorcinol A rings and catechol B rings (PIZZI, 1994).

Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Os parâmetros cinéticos das misturas dos taninos com o agente ligante e do adesivo à base de taninos de acácia-negra foram avaliados com os valores médios das taxas de aquecimento, 5, 10 e 15 °C/min. Tabela 5.

Observa-se pela Tabela 5 que os valores de temperatura de pico para todos os tratamentos encontram-se em torno de 130°C.

A temperatura de pico mais baixa é importante para se obter menor tempo de prensagem para atingir a polimerização. As menores temperaturas para os tratamentos foram de 126,37°C para taninos de folhas de barbatimão a concentração de 8% de paraformaldeído; para o tanino de casca foi de 128,22°C a 12% de paraformaldeído e para o tanino de acácia negra foi de 118,22°C a 10% de paraformaldeído.

Observa-se que a concentração de paraformaldeído não teve influência na temperatura de pico e no valor de entalpia das misturas e do adesivo comercial. No entanto, estes valores estão bons comparados aos valores encontrados por Mori, *et al.*, (2002) estudando a reatividade de taninos de *Eucalyptus*, em que as temperaturas de pico variavam de 183 °C à 222°C e por valores encontrados por Vital *et al.*,(2004) de 136,44 °C para o adesivo de uréia formaldeído, de 199,91 °C para tanino *Eucalyptus grandis* (sulfitado) e de 191,71°C para o tanino *Eucalyptus pellita* (sulfitado).

A entalpia corresponde à energia absorvida pela amostra, necessária à elevação de sua temperatura. Os maiores valores de entalpia foram encontrados para o adesivo de acácia negra, variando entre 372,79J/g a 515,25J/g, sendo o maior a 8% de paraformaldeído. Já para as folhas e cascas de barbatimão os maiores valores foram de 386,13J/g a 10% para folha e 311,38J/g a 12% para a casca.

Vital *et al.*,(2004) estudando os parâmetros cinéticos dos adesivos de taninos de eucalipto observou que os taninos de *Eucalyptus pellita* tiveram os menores valores de entalpia em relação aos adesivos à base de taninos de *Eucalyptus grandis*. Os autores relatam que essa diferença provavelmente foi ocasionada pelo menor teor de sólidos dos adesivos à base de taninos de *Eucalyptus pellita*. Portanto, observa-se que o teor de sólidos do adesivo de acácia negra foi maior comparado aos taninos de barbatimão, podendo este ter ocasionado sua maior entalpia. Este mesmo autor encontrou valores de 172,46J/g para o adesivo de uréia formaldeído, de 169,85J/g para tanino *Eucalyptus grandis* (sulfitado) e de 147,75J/g para o tanino *Eucalyptus pellita* (sulfitado).

O valores de entalpia dos taninos de eucalipto, acácia negra e da resina fenol-formaldeído encontrados por Mori *et al.*, (2002) foram bem baixos comparados ao encontrado neste trabalho. Os autores encontraram entalpia variando entre 67,44J/g a 174,54J/g.

CONCLUSÕES

Após as análises dos resultados, tornou-se possível as seguintes conclusões:

- A reatividade e as propriedades das misturas à base de taninos de folhas e cascas de barbatimão foram próximas ao adesivo comercial.
- Em relação à influência do pH sobre o tempo de gelatinização, observou-se que a reatividade dos taninos aumentou com o aumento da concentração de paraformaldeído na mistura e também com o pH mais alcalino.
- De modo geral, a temperatura de pico e entalpia das misturas não foram influenciadas pelas concentrações de paraformaldeído e os valores ficaram bem próximos dos encontrados para o adesivo comercial.

Tabela 5. Valores médios obtidos pelo DSC para a mistura à base de taninos de barbatimão e do adesivo de acácia-negra em diferentes concentrações de paraformaldeído.

Table 5. Mean values obtained by DSC for barbatimão-tannin-based blend and Black-wattle-tannin-based adhesive in different paraformaldehyde concentrations.

Tratamento	Temperatura de Pico (°C)	Entalpia (J/g)
Tanino-folha (8%)	126,37	97,09
Tanino-folha (10%)	131,88	386,13
Tanino-folha (12%)	134,56	229,18
Tanino-casca (8%)	130,82	102,08
Tanino-casca (10%)	133,58	178,19
Tanino-casca (12%)	128,22	311,38
Tanino-acácia negra (8%)	125,47	515,25
Tanino-acácia negra (10%)	118,22	372,79
Tanino-acácia negra (12%)	123,91	429,9

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, N.E.; *et al.* Rendimentos em taninos das folhas de barbatimão [*Stryphnodendron adstringens*] em diferentes períodos de coleta visando a produção de adesivo para a madeira. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRA E ESTRUTURAS DE MADEIRA, 11, 2008, Londrina. *Anais...* Londrina: EBRAMEM, 2008. p.5-8.

ASTM - AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. *Annual book of ASTM standards: adhesives*. Washington D.C. ASTM, 1994. v.15.06, 608 p.

CAMPOS, A.C.M. *Extração e reatividade de taninos das folhas de Stryphnodendron adstringens (barbatimão) e possibilidade de uso na produção de adesivo termofixo*. 2006, 47 p. Monografia (Graduação em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2006.

CARNEIRO, A. *et al.* Efeito da hidrólise ácida dos taninos de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden nas propriedades dos adesivos tânicos. *Revista Árvore*, Viçosa, v.33, n.4, p.733-739, 2009.

CORRÊA, M.P. *Dicionário das plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas*. 6.ed. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional, 1978. v.B1. 590 p.

COVINGTON, A.D., *Modern tanning chemistry*. *Chemical Society Reviews*, Cambridge, v.26, p.111-126, 1997.

FELFILL, J.M.; BORGES FILHO, H.C. *Extratativismo racional da casca de barbatimão (Stryphnodendron adstringens Mart Coville)*. Brasília: UnB, 2004. 31 p.

HASLAM, E. *Chemistry of vegetable tannins*. London: Academic, 1966. 177 p.

KLINK, C.A.; MACHADO, R.B. A conservação do cerrado brasileiro. *Megadiversidade*, Belo Horizonte, v.1, n.1, p.147-155, 2005.

MENDONÇA, R. *et al.* Flora vascular do Cerrado. In: Sano, S.; Almeida, S. (Eds.) *Cerrado: ambiente e flora*. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, 1998. p.287-556

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

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

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*, Viçosa, v.26, n.4, p.493-497, 2002.

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

SIQUEIRA, D. *Adesivo termofixo à base de taninos das cascas de barbatimão (Stryphnodendron adstringens [Mart.] Coville)*. 2005, 53p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2005.

VITAL, B.R. *et al.* Adesivos à base de taninos das cascas de duas espécies de eucalipto para produção de chapas de flocos. *Revista Árvore*, Viçosa, v.28, n.4, p. 571-582, 2004.

Recebido em 24/11/2009

Aceito para publicação em 18/06/2010