

ANGÉLICA DE CÁSSIA OLIVEIRA CARNEIRO

**EFEITO DA HIDRÓLISE ÁCIDA E SULFITAÇÃO DE TANINOS DE  
*Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden e *Anadenanthera peregrina* Speg.,  
NAS PROPRIEDADES DOS ADESIVOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2006

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

C289e  
2006

Carneiro, Angélica de Cássia Oliveira, 1974-  
Efeito da hidrólise ácida e sulfitação de taninos  
de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden e  
*Anadenanthera peregrina* Speg. , nas propriedades dos  
adesivos / Angélica de Cássia Oliveira Carneiro. – Viçosa :  
UFV, 2006.

xii, 158f. : il. ; 29cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Benedito Rocha Vital.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 129-135.

1. Taninos - Testes. 2. Adesivos - Análise. 3. Chapas  
de madeira - Propriedades físicas. 4. Chapas de madeira -  
Propriedades mecânicas. I. Universidade Federal de  
Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 634.9824829

ANGÉLICA DE CÁSSIA OLIVEIRA CARNEIRO

**EFEITO DA HIDRÓLISE ÁCIDA E SULFITAÇÃO DE TANINOS DE  
*Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden e *Anadenanthera peregrina* Speg.,  
NAS PROPRIEDADES DOS ADESIVOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 30 de janeiro de 2006.

---

Prof. Ricardo Marius Della Lucia  
(Conselheiro)

---

Prof. José de Castro Silva  
(Conselheiro)

---

Prof. José Tarcisio da Silva Oliveira

---

Prof<sup>a</sup>. Ana Márcia M. Ladeira Carvalho

---

Prof. Benedito Rocha Vital  
(Orientador)

## **AGRADECIMENTOS**

A DEUS.

Aos meus pais, Venéria Maria de Oliveira Carneiro e Guido Quintão Carneiro.

Aos meus irmãos, sobrinhos e cunhados, pela companhia e paciência durante a realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de realização do curso.

À CAPES, pela concessão da bolsa.

Ao professor Benedito Rocha Vital, pela orientação, dedicação e amizade.

Aos professores Alexandre Santos Pimenta, José de Castro Silva, Ana Márcia L. Carvalho, Eduardo Euclides de Lima e Borges, Ricardo Marius Della Lucia e José Tarcísio da Silva Oliveira.

Aos funcionários do Laboratório de Painéis e Energia da Madeira, Laboratório de Sementes e Laboratório de Propriedades Físicas e Mecânicas da Madeira: Aristeu, Hésio, Maninho, Osvaldo, Gilberto, Leacyr, Francisco, Machado, Merrinho e, em especial, a José Mauro, pela paciência, apoio, respeito e dedicação.

A Andréa Mota, Claudia Ieda, Ieda, Claudeni, Kátia, Walter, Cris e Elzimar, pela ajuda nos momentos difíceis.

Aos companheiros de laboratório: Pedro, Carlos, Andréa, Flávia, Silvana, Diego, Gilson, Graziela e Juliana, pelas valiosas contribuições.

A todos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

## **BIOGRAFIA**

ANGÉLICA DE CÁSSIA OLIVEIRA CARNEIRO, nascida no dia 23 de dezembro de 1974, filha de Guido Quintão Carneiro e Venéria Maria de Oliveira Carneiro, é natural de Viçosa-MG, onde concluiu o ensino fundamental e o ensino médio na Escola Estadual Dr. Raimundo Alves Torres.

Em 1995, ingressou no curso de graduação de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa.

Em setembro de 2000, iniciou o Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, em nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, defendendo tese em agosto de 2002.

No mesmo ano, iniciou o Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, em nível de doutorado, na Universidade Federal de Viçosa, defendendo tese em janeiro de 2006.

## ÍNDICE

	Página
LISTA DE QUADROS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	xiv
RESUMO.....	xix
ABSTRACT.....	xxi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1. Ocorrência e espécies produtoras de taninos.....	3
2.2. Caracterização e química dos taninos.....	5
2.3. Principais aplicações dos taninos.....	14
2.4. Métodos de extração de taninos.....	16
2.5. Métodos para quantificar os taninos condensados.....	18
2.6. Síntese dos adesivos taninos-formaldeído.....	19
2.6.1. Dificuldades na produção dos adesivos à base de taninos.....	20
2.6.2. Hidrólise dos taninos.....	24
2.7. Análise de adesivos por calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	27
2.7.1. Princípio de funcionamento.....	29
2.7.2. Obtenção dos parâmetros cinéticos por DSC.....	31
2.7.3. Parâmetros obtidos pela técnica de DSC.....	35
2.7.3.1. Ordem de reação.....	35
2.7.3.2. Energia de ativação.....	35
2.7.3.3. Entalpia.....	36
2.7.3.4. Temperatura de pico.....	36
2.8. Cromatografia de permeação de gel – GPC.....	37
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	41
3.1. Extração dos taninos.....	41
3.2. Sulfitação dos taninos.....	42
3.3. Hidrólise dos taninos.....	42

3.4. Produção dos adesivos .....	43
3.5. Propriedades dos adesivos .....	43
3.6. Colagem das lâminas .....	43
3.7. Cromatografia de permeação em gel .....	44
3.8. Calorimetria diferencial exploratória .....	46
3.9. Produção das chapas de aglomerado .....	47
3.9.1. Preparação das partículas .....	47
3.9.2. Produção das chapas .....	47
3.10. Análise estatística dos dados .....	48
3.10.1. Análise estatística das propriedades e resistência da linha de cola dos adesivos .....	48
3.10.2. Análise estatística: GPC (cromatografia de permeação em gel) e DSC (calorimetria diferencial exploratória) .....	50
3.10.3. Análise estatística: Rendimento gravimétrico em taninos de angico-vermelho .....	50
3.10.4. Análise estatística. Propriedades das chapas de aglomerado coladas com taninos de angico-vermelho .....	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	52
4.1. Rendimento gravimétrico em taninos extraídos a partir da casca de angico-vermelho ( <i>Anadenanthera peregrina</i> ) .....	52
4.2. Propriedades dos adesivos tânicos .....	56
4.2.1. Propriedades dos adesivos tânicos de <i>Eucalyptus grandis</i> sulfitados e hidrolisados com ácido acético e ácido clorídrico .....	56
4.2.1.1. Teor de sólidos .....	57
4.2.1.2. Tempo de gelatinização .....	60
4.2.1.3. Viscosidade .....	64
4.2.2. Propriedades dos adesivos tânicos de angico-vermelho sulfitados e hidrolisados com ácido acético e ácido clorídrico .....	68
4.2.2.1. Teor de sólidos .....	69
4.2.2.2. Tempo de gelatinização .....	73
4.2.2.3. Viscosidade .....	77
4.2.2.4. Tempo de trabalho .....	79
4.3. Resistência ao cisalhamento e falha na madeira dos adesivos tânicos .....	82
4.3.1. Resistência ao cisalhamento dos adesivos produzidos com taninos extraídos a partir da casca de <i>Eucalyptus</i> <i>grandis</i> .....	82
4.3.2. Porcentagem de falha na madeira dos adesivos produzidos com taninos extraídos a partir das cascas de <i>Eucalyptus grandis</i> .....	86
4.3.3. Resistência ao cisalhamento dos adesivos produzidos com taninos extraídos a partir da casca de angico- vermelho .....	89

4.3.4. Porcentagem de falha na madeira dos adesivos produzidos com taninos extraídos a partir da casca de angico-vermelho .....	93
4.4. Análise dos adesivos por calorimetria diferencial exploratória – DSC.....	95
4.4.1. Parâmetros cinéticos dos adesivos à base de taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> .....	95
4.4.2. Parâmetros cinéticos dos adesivos à base de taninos de angico-vermelho .....	99
4.5. Determinação dos pesos moleculares dos taninos .....	102
4.6. Propriedades das chapas produzidas com adesivo tânico de angico-vermelho.....	110
4.6.1. Densidade .....	111
4.6.2. Umidade .....	112
4.6.3. Propriedades mecânicas .....	113
4.6.3.1. Tração perpendicular .....	113
4.6.3.2. Arrancamento de parafusos .....	115
4.6.3.3. Dureza Janka.....	116
4.6.3.4. Módulo de ruptura (MOR).....	117
4.6.3.5. Módulo de elasticidade (MOE).....	118
4.6.4. Propriedades físicas .....	119
4.6.4.1. Inchamento em espessura e absorção de água .....	119
4.6.4.2. Expansão linear .....	121
5. RESUMO E CONCLUSÕES .....	124
REFERÊNCIAS .....	129
APÊNDICE A .....	136
APÊNDICE B .....	148
APÊNDICE C .....	155

## LISTA DE QUADROS

	Página
1	Peso molecular aritmético (Mn), peso molecular médio (Mw) e polidispersidade (DP=Mw/Mn) do extrato aquoso das cascas de <i>E. grandis</i> , <i>E. saligna</i> e <i>E. urophylla</i> , após a sulfitação ácida ..... 39
2	Combinações empregadas para confecção dos adesivos à base de taninos, para as duas espécies em estudo. .... 49
3	Rendimento gravimétrico em taninos extraídos a partir das cascas de angico-vermelho ( <i>Anadenanthera peregrina</i> )..... 52
4	Propriedades dos adesivos tânicos de <i>Eucalyptus grandis</i> sulfitados e hidrolisados com ácido acético concentrado..... 56
5	Propriedades dos adesivos tânicos de <i>Eucalyptus grandis</i> sulfitados e hidrolisados com ácido clorídrico (10 N) ..... 57
6	Valores médios de teor de sólidos (%) para os adesivos produzidos com taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> , em função do tipo de ácido e do pH..... 58
7	Valores médios de teor de sólidos (%) para os adesivos produzidos com taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> , em função do tipo de ácido e do tempo de reação ..... 59
8	Valores médios de teor de sólidos (%) para os adesivos produzidos com taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> , em função do pH e do tempo de reação..... 59
9	Valores médios de tempo de gelatinização (s) para os adesivos produzidos com taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> , em função do tipo de ácido e do pH..... 60
10	Valores médios de tempo de gelatinização (s) para os adesivos produzidos com taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> , em função do pH na presença ou ausência do sulfito de sódio..... 61

11	Valores médios de tempo de gelatinização (s) para os adesivos produzidos com taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> , em função do tipo de ácido e do tempo de reação .....	62
12	Valores médios de tempo de gelatinização (s) para os adesivos produzidos com taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> , em função do tempo de reação na presença ou ausência do sulfito de sódio.....	63
13	Valores médios de tempo de gelatinização (s) para os adesivos produzidos com taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> , em função do pH e do tempo de reação.....	63
14	Valores médios de viscosidade (cP) para os adesivos produzidos com taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> , em função do tipo de ácido na presença ou ausência de sulfito de sódio.....	64
15	Valores médios de viscosidade (cP) para os adesivos produzidos com taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> , em função do tipo de ácido e do pH .....	65
16	Valores médios de viscosidade (cP) para os adesivos produzidos com taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> , em função do pH na presença ou ausência do sulfito de sódio.....	66
17	Valores médios de viscosidade (cP) para os adesivos produzidos com taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> , em função do tipo de ácido e do tempo de reação.....	66
18	Valores médios de viscosidade (cP) para os adesivos produzidos com taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> , em função do tempo de reação na presença ou ausência do sulfito de sódio.....	67
19	Valores médios de viscosidade (cP) para os adesivos produzidos com taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> , em função do pH e do tempo de reação.....	67
20	Propriedades dos adesivos tânicos de angico-vermelho, sulfitados e hidrolisados com ácido acético concentrado.....	68
21	Propriedade dos adesivos tânicos de angico-vermelho, sulfitados e hidrolisados com ácido clorídrico (10N).....	69
22	Valores médios de teor de sólidos (%) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do ácido na presença ou ausência de sulfito de sódio.....	70
23	Valores médios de teor de sólidos (%) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do ácido e do pH .....	70
24	Valores médios de teor de sólidos (%) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do pH na presença ou ausência de sulfito de sódio.....	71
25	Valores médios de teor de sólidos (%) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do tempo de reação na presença ou ausência do sulfito de sódio.....	72

<b>26</b>	Valores médios de teor de sólidos (%) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do pH e do tempo de reação.....	72
<b>27</b>	Valores médios de tempo de gelatinização (s) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do tipo de ácido na presença ou ausência de sulfito de sódio .....	73
<b>28</b>	Valores médios de tempo de gelatinização (s) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do tipo de ácido e do pH.....	74
<b>29</b>	Valores médios de tempo de gelatinização (s) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do pH na presença ou ausência de sulfito de sódio.....	74
<b>30</b>	Valores médios de tempo de gelatinização (s) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do tipo de ácido e do tempo de reação .....	75
<b>31</b>	Valores médios de tempo de gelatinização (s) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do tempo de reação na presença ou ausência do sulfito de sódio.....	76
<b>32</b>	Valores médios de tempo de gelatinização (s) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do pH e do tempo de reação.....	76
<b>33</b>	Valores médios de viscosidade (cP) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do tipo de ácido e do pH .....	77
<b>34</b>	Valores médios de viscosidade (cP) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do pH na presença ou ausência do sulfito de sódio .....	78
<b>35</b>	Valores médios de viscosidade (cP) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do pH e do tempo de reação.....	79
<b>36</b>	Valores médios de tempo de trabalho (min) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do tipo de ácido na presença ou ausência do sulfito de sódio .....	79
<b>37</b>	Valores médios de tempo de trabalho (min) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do tipo de ácido e do pH.....	80
<b>38</b>	Valores médios de tempo de trabalho (min) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do pH na presença ou ausência do sulfito de sódio.....	81
<b>39</b>	Valores médios de tempo de trabalho (min) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do tipo de ácido e do tempo de reação .....	81
<b>40</b>	Valores médios de tempo de trabalho (min) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do pH e do tempo de reação.....	82

41	Valores médios de resistência ao cisalhamento e falha na madeira dos adesivos tânicos de <i>Eucalyptus grandis</i> sulfitados e hidrolisados com ácido acético concentrado .....	83
42	Valores médios de resistência ao cisalhamento e falha na madeira dos adesivos tânicos de <i>Eucalyptus grandis</i> , sulfitados e hidrolisados com ácido clorídrico (10N).....	84
43	Valores médios de resistência ao cisalhamento (kgf/cm <sup>2</sup> ) para os adesivos produzidos com taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> , em função do tipo de ácido na presença ou ausência do sulfito de sódio .....	84
44	Valores médios de resistência ao cisalhamento (kgf/cm <sup>2</sup> ) para os adesivos produzidos com taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> , em função do pH na presença ou ausência do sulfito de sódio .....	85
45	Valores médios de resistência ao cisalhamento (kgf/cm <sup>2</sup> ) para os adesivos produzidos com taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> , em função do pH e do tempo de reação .....	86
46	Valores médios de falha na madeira para os adesivos produzidos com taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> , em função do tipo de ácido e do pH .....	87
47	Valores médios de falha na madeira para os adesivos produzidos com taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> , em função do tipo de ácido e do tempo de reação.....	87
48	Valores médios de falha na madeira para os adesivos produzidos com taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> , em função do tempo de reação na presença ou ausência do sulfito de sódio.....	88
49	Valores médios de falha na madeira para os adesivos produzidos com taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> , em função do pH e do tempo de reação.....	89
50	Valores médios de resistência ao cisalhamento e falha na madeira dos adesivos tânicos de angico-vermelho, sulfitados e hidrolisados com ácido acético concentrado .....	90
51	Valores médios de resistência ao cisalhamento e falha na madeira dos adesivos tânicos de angico-vermelho, sulfitados e hidrolisados com ácido clorídrico (10N).....	91
52	Valores médios de resistência ao cisalhamento (kgf/cm <sup>2</sup> ) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do tipo de ácido e do pH.....	91
53	Valores médios de resistência ao cisalhamento (kgf/cm <sup>2</sup> ) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do pH e do tempo de reação .....	92
54	Valores médios de falha na madeira para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do pH na presença ou ausência do sulfito de sódio .....	94
55	Valores médios de falha na madeira para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do pH e do tempo de reação.....	95

<b>56</b>	Parâmetros cinéticos dos adesivos tânicos de <i>Eucalyptus grandis</i> , obtidos por DSC.....	96
<b>57</b>	Parâmetros cinéticos dos adesivos tânicos de angico-vermelho, obtidos por DSC .....	99
<b>58</b>	Peso molecular aritmético (Mn), peso molecular médio (Mw) e polidispersidade (DP=Mw/Mn) dos taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> , após sulfitação e, ou, hidrólise ácida dos taninos.....	103
<b>59</b>	Peso molecular aritmético (Mn), peso molecular médio (Mw) e polidispersidade (DP=Mw/Mn) dos taninos de angico-vermelho, após sulfitação e, ou, hidrólise ácida dos taninos .....	107
<b>60</b>	Peso molecular aritmético (Mn), peso molecular médio (Mw) e polidispersidade (DP=Mw/Mn) dos taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> e angico-vermelho (após extração em metanol-água), e do tanino comercial de acácia-negra.....	110
<b>61</b>	Valores médios de densidade (g/cm <sup>3</sup> ) de chapas de aglomerado, produzidas com adesivos de uréia-formaldeído e taninos hidrolisados de angico-vermelho .....	111
<b>62</b>	Comparações dos valores médios de umidade (%) após equilíbrio, nas chapas produzidas com adesivos de uréia-formaldeído e taninos hidrolisados de angico-vermelho .....	112
<b>63</b>	Comparações dos valores médios das propriedades mecânicas, em chapas produzidas com adesivos de uréia-formaldeído (U-F) e taninos hidrolisados de angico-vermelho (T-F) .....	113
<b>64</b>	Comparações dos valores médios de inchamento em espessura e absorção de água após 2 e 24 horas de imersão, em chapas produzidas com adesivos de uréia-formaldeído (U-F) e taninos hidrolisados de angico-vermelho (T-F).....	119
<b>65</b>	Comparações dos valores médios de expansão linear e umidade de equilíbrio (90%), em chapas produzidas com adesivos de uréia-formaldeído (U-F) e taninos hidrolisados de angico-vermelho (T-F).....	122
<b>1A</b>	Resumo da análise estatística descritiva para os parâmetros cinéticos dos adesivos à base de taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> e adesivo uréia-formaldeído .....	136
<b>2A</b>	Resumo da análise estatística descritiva para os parâmetros cinéticos dos adesivos à base de taninos de angico-vermelho e adesivo uréia-formaldeído .....	136
<b>3A</b>	Resumo da análise estatística descritiva para os pesos moleculares aritmético (Mn), peso molecular médio (Mw) e polidispersidade (DP=Mw/Mn) dos taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> após a sulfitação e a hidrólise ácida.....	136
<b>4A</b>	Resumo da análise estatística descritiva para os peso molecular aritmético (Mn), peso molecular médio (Mw) e polidispersidade (DP=Mw/Mn) dos taninos de angico-vermelho ( <i>Anadenanthera peregrina</i> ) após a sulfitação e a hidrólise ácida dos taninos .....	137

<b>5A</b>	Propriedades dos adesivos uréia-formaldeído, fenol-formaldeído e taninos-formaldeído de acácia-negra comercial.....	137
<b>6A</b>	Propriedades dos adesivos de uréia-formaldeído, taninos-formaldeído de angico-vermelho e mistura dos dois adesivos.....	137
<b>1B</b>	Tratamentos aplicados para a produção dos adesivos .....	150
<b>2B</b>	Propriedades dos adesivos produzidos com taninos de <i>Eucalyptus pellita</i> .....	153
<b>3B</b>	Parâmetros cinéticos dos adesivos à base de taninos de <i>Eucalyptus pellita</i> .....	153
<b>4B</b>	Peso molecular aritmético (Mn), peso molecular médio (Mw) e polidispersidade (DP=Mw/Mn) dos taninos de <i>Eucalyptus pellita</i> ..	154

## LISTA DE FIGURAS

	Página
1 Estruturas de pentagalloylglucopiranosose (A = galotanino) e trigalloyl-HHDP-glucopyranose (B = elagitanino). .....	9
2 Modelo de estrutura de um tanino condensado. A ligação 4→6 (linha pontilhada) é uma alternativa de ligação interflavonóide.....	9
3 Estrutura química dos monoflavonóides.....	12
4 Unidade básica dos taninos condensados .....	13
5 Reação entre taninos e formaldeído.....	19
6 Sulfitação dos taninos condensados. ....	21
7 Mecanismo de hidrólise alcalina dos taninos. ....	24
8 Mecanismo de hidrólise ácida dos taninos.....	25
9 Pontos de quebra das ligações interflavonóides dos taninos condensados. ....	26
10 Esquema de um equipamento genérico para análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). ....	29
11 Termogramas dos adesivos obtidos por análises em DSC.....	33
12 Taninos acetilados - precipitado visível obtido por acetilação.....	46
13 Desenho esquemático dos tratamentos aplicados às duas espécies estudadas. ....	50
14 Rendimento em sólidos totais em função da porcentagem de sulfito de sódio.....	54
15 Índice de Stiasny em função da porcentagem de sulfito de sódio..	54
16 Rendimento em substâncias tânicas em função da porcentagem de sulfito de sódio.....	55
17 Rendimento em substâncias não-tânicas em função da porcentagem de sulfito de sódio.....	55

18	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 <i>Eucalyptus grandis</i> e adesivo uréia-formaldeído.....	97
19	Dispersão do adesivo uréia-formaldeído e dos 11 adesivos produzidos com taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> , tendo como base os parâmetros cinéticos: Ea= energia de ativação, TP= temperatura de pico e Entalpia.....	97
20	Dendrograma construído a partir das distâncias euclidianas padronizadas para os parâmetros cinéticos (energia de ativação, temperatura de pico, ordem de reação, tempo e entalpia) dos adesivos à base de taninos de angico-vermelho e adesivo uréia-formaldeído.....	100
21	Dispersão do adesivo uréia-formaldeído e dos 23 adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, tendo como base os parâmetros cinéticos: Ea= energia de ativação, TP= temperatura de pico e Entalpia.....	101
22	Dendrograma construído a partir das distâncias euclidianas padronizadas para o peso molecular aritmético (Mn), o peso molecular médio (Mw) e a polidispersidade (DP=Mw/Mn) dos taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> .....	104
23	Dispersão dos 11 adesivos produzidos com taninos de <i>Eucalyptus grandis</i> e taninos extraídos em metanol, tendo como base o peso molecular médio (MW), o peso molecular numérico (MN) e a polidispersidade (DP). ....	104
24	Dendrograma construído a partir das distâncias euclidianas padronizadas para o peso molecular aritmético (Mn), peso molecular médio (Mw) e polidispersidade (DP=Mw/Mn) dos taninos de angico-vermelho.....	108
25	Dispersão dos 30 adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho e taninos extraídos em metanol, tendo como base no peso molecular médio (MW), o peso molecular numérico (MN) e a polidispersidade (DP). ....	108
26	Valores médios de densidade nos diferentes tratamentos e valor da densidade desejada.....	111
27	Valores médios de umidade nos diferentes tratamentos.....	112
28	Valores médios de tração perpendicular nos diferentes tratamentos e valor mínimo estabelecido pela norma ANSI/A1-280/93.....	114
29	Valores médios de arrancamento de parafuso nos diferentes tratamentos e valor mínimo estabelecido pela norma ANSI/A1-280/93.....	115
30	Valores médios de dureza Janka nos diferentes tratamentos e valor mínimo estabelecido pela norma ANSI/A1-280/93.....	116

<b>31</b>	Valores médios de módulo de ruptura nos diferentes tratamentos e valor mínimo estabelecido pela norma ANSI/A1-280/93. ....	117
<b>32</b>	Valores médios de módulo de elasticidade nos diferentes tratamentos e valor mínimo estabelecido pela norma ANSI/A1-280/93. ....	118
<b>33</b>	Valores médios do inchamento em espessura (%) após 2 e 24 horas de imersão em água nos diferentes tratamentos e valor máximo estabelecido pela norma DIN 68m761 (1). ....	120
<b>34</b>	Valores médios de absorção de água (%) após 2 e 24 horas de imersão em água nos diferentes tratamentos e valor máximo estabelecido pela norma DIN 68m761 (1). ....	120
<b>35</b>	Valores médios de expansão linear (%) nos diferentes tratamentos e valor máximo estabelecido pela norma ANSI/A1-280/93. ....	122
<b>1A</b>	Termogramas dos adesivos de <i>Eucalyptus grandis</i> , em que A: adesivo 1 (Tanino não-hidrolisado), B: adesivo 2 (Taninos hidrolisados com ácido acético em pH 3) e C: adesivo 3 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 3). – Tempo de reação dos taninos: 30 minutos. ....	138
<b>2A</b>	Termogramas dos adesivos de <i>Eucalyptus grandis</i> , em que A: adesivo 4 (Taninos hidrolisados com ácido acético em pH 4), B: adesivo 5 (Taninos hidrolisados com ácido acético em pH 3), C: adesivo 6 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 4) e D: adesivo 7 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 3). – Tempo de reação dos taninos: 60 minutos. ....	138
<b>3A</b>	Termogramas dos adesivos de <i>Eucalyptus grandis</i> , em que A: adesivo 8 (Taninos hidrolisados com ácido acético em pH 4), B: adesivo 9 (Taninos hidrolisados com ácido acético em pH 3), C: adesivo 10 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 4) e D: adesivo 11 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 3). – Tempo de reação dos taninos: 90 minutos. ....	139
<b>4A</b>	Termogramas dos adesivos de angico-vermelho, em que A: adesivo 1 (Taninos não-hidrolisado), B: adesivo 2 (Taninos sulfitados), C: adesivo 3 (Taninos hidrolisados com ácido acético em pH 3), D: adesivo 4 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 4) e E: adesivo 5 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 3). – Tempo de reação dos taninos: 30 minutos. ....	139
<b>5A</b>	Termogramas dos adesivos de angico-vermelho, em que A: adesivo 6 (Taninos não-hidrolisados), B: adesivo 7 (Taninos sulfitados) e C: adesivo 8 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 5). – Tempo de reação dos taninos: 60 minutos. ....	140

<b>6A</b>	Termogramas dos adesivos de angico-vermelho, em que A: adesivo 9 (Taninos não-hidrolisado), B: adesivo 10 (Taninos sulfitados), C: adesivo 11 (Taninos hidrolisados com ácido acético em pH 3), D: adesivo 12 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 4) e E: adesivo 13 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 3). – Tempo de reação dos taninos: 90 minutos.....	140
<b>7A</b>	Termogramas dos adesivos de angico-vermelho, em que A: adesivo 14 (Taninos hidrolisados com ácido clorídrico em pH 4) e B: adesivo 15 (Taninos hidrolisados com ácido clorídrico em pH 3). – Tempo de reação dos taninos: 30 minutos .....	141
<b>8A</b>	Termogramas dos adesivos de angico-vermelho, em que A: adesivo 16 (Taninos hidrolisados com ácido clorídrico em pH 4) e B: adesivo 17 (Taninos hidrolisados com ácido clorídrico em pH 3). C: adesivo 18 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido clorídrico em pH 4) e D: adesivo 19 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido clorídrico em pH 3). – Tempo de reação dos taninos: 60 minutos.....	141
<b>9A</b>	Termogramas dos adesivos de angico-vermelho, em que A: adesivo 20 (Taninos hidrolisados com ácido clorídrico em pH 4) e B: adesivo 21 (Taninos hidrolisados com ácido clorídrico em pH 3). C: adesivo 22 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido clorídrico em pH 5) e D: adesivo 23 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido clorídrico em pH 3). – Tempo de reação dos taninos: 90 minutos.....	142
<b>10A</b>	Cromatograma dos taninos de eucalipto reagidos durante 30 minutos. ....	142
<b>11A</b>	Cromatograma dos taninos de eucalipto reagidos durante 60 minutos. ....	143
<b>12A</b>	Cromatograma dos taninos de eucalipto reagidos durante 90 minutos. ....	143
<b>13A</b>	Cromatogramas dos taninos de angico-vermelho reagidos durante 30 minutos com ácido acético. ....	143
<b>14A</b>	Cromatogramas dos taninos de angico-vermelho reagidos durante 60 minutos com ácido acético. ....	144
<b>15A</b>	Cromatogramas dos taninos de angico-vermelho reagidos durante 90 minutos com ácido acético. ....	144
<b>16A</b>	Cromatogramas dos taninos de angico-vermelho reagidos durante 30 minutos com ácido clorídrico. ....	144
<b>17A</b>	Cromatogramas dos taninos de angico-vermelho reagidos durante 60 minutos com ácido clorídrico. ....	145
<b>18A</b>	Cromatogramas dos taninos de angico-vermelho reagidos durante 90 minutos com ácido clorídrico. ....	145
<b>19A</b>	Cromatogramas dos taninos de angico-vermelho, <i>Eucalyptus grandis</i> e <i>acácia-negra</i> extraídos em metanol.....	145

<b>20A</b>	Cromatogramas dos reagentes utilizados para acetilação dos taninos. ....	146
<b>21A</b>	Curva de calibração para determinação dos pesos moleculares dos taninos em cromatografia de permeação em gel.....	146
<b>1B</b>	Termograma dos adesivos produzidos sem sulfito de sódio: a) 30 minutos; b) 60 minutos; c) 90 minutos de reação.....	153
<b>2B</b>	Termograma dos adesivos produzidos com sulfito de sódio: a) 30 minutos; b) 60 minutos; c) 90 minutos de reação.....	154
<b>3B</b>	Cromatogramas dos taninos de <i>Eucalyptus pellita</i> .....	154
<b>1C</b>	Termograma do adesivo 1 de taninos de <i>E. pellita</i> . ....	155
<b>2C</b>	Termograma do adesivo 1 de taninos de <i>E. pellita</i> . ....	155
<b>3C</b>	Termograma do adesivo 2 de taninos de <i>E. pellita</i> . ....	155
<b>4C</b>	Termograma do adesivo 2 de taninos de <i>E. pellita</i> . ....	156
<b>5C</b>	Termograma do adesivo 3 de taninos de <i>E. pellita</i> . ....	156
<b>6C</b>	Termograma do adesivo 3 de taninos de <i>E. pellita</i> . ....	156
<b>7C</b>	Termograma do adesivo 4 de taninos de <i>E. pellita</i> . ....	157
<b>8C</b>	Termograma do adesivo 4 de taninos de <i>E. pellita</i> . ....	157
<b>9C</b>	Termograma do adesivo 5 de taninos de <i>E. pellita</i> . ....	157
<b>10C</b>	Termograma do adesivo 5 de taninos de <i>E. pellita</i> . ....	158
<b>11C</b>	Termograma do adesivo 6 de taninos de <i>E. pellita</i> . ....	158
<b>12C</b>	Termograma do adesivo 6 de taninos de <i>E. pellita</i> . ....	158

## RESUMO

CARNEIRO, Angélica de Cássia Oliveira, D.S., Universidade Federal de Viçosa, janeiro de 2006. **Efeito da hidrólise ácida e sulfitação de taninos de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden e *Anadenanthera peregrina* Speg., nas propriedades dos adesivos.** Orientador: Benedito Rocha Vital. Conselheiros: Ricardo Marius Della Lucia e José de Castro Silva.

O objetivo principal deste estudo foi avaliar o efeito da hidrólise ácida e da sulfitação sobre as propriedades e a resistência dos adesivos de taninos extraídos a partir da casca de *Eucalyptus grandis* e *Anadenanthera peregrina* (angico-vermelho). Os taninos foram hidrolisados e sulfitados, empregando-se quatro valores de pH, dois tipos de ácido e três tempos de reação na presença ou ausência de sulfito de sódio. Após a produção dos adesivos, determinaram-se as propriedades adesivas de cada tratamento. Foram produzidas 384 juntas, constituídas de duas lâminas de *Eucalyptus grandis*, coladas com adesivos à base de taninos, para avaliar a resistência da linha de cola. Para produzir os adesivos tânicos adicionaram-se 10% de formaldeído sobre a massa seca de sólido dos mesmos. As resistências ao cisalhamento e à falha na madeira foram determinadas de acordo com a norma ASTM 2339-93. Determinou-se o peso molecular dos taninos, através da técnica de cromatografia de permeação em gel. Os parâmetros cinéticos foram obtidos através da calorimetria diferencial exploratória. Foram produzidas, também, 15 chapas de aglomerado,

com partículas de *Pinus*, com dimensões aproximadas de 40 x 40 x 1 cm, com densidade média de 0,7 g/cm<sup>3</sup>, constituindo um total de cinco tratamentos, com três repetições. Foram empregadas 8% de formulações adesivas contendo taninos hidrolisados de angico-vermelho e adesivo à base de uréia-formaldeído sobre a massa seca de partículas. As propriedades físicas e mecânicas dos painéis foram determinadas em conformidade com a norma ASTM D-1037-93. Os resultados dos testes mecânicos foram comparados com os valores mínimos estabelecidos pela norma ANSI/A 208.1-1993 (*Wood Particleboard*), e os resultados dos testes de absorção de água e inchamento em espessura foram comparados com os valores máximos estabelecidos pela norma DIN 68m761 (1)-1961. As propriedades dos adesivos foram modificadas com a hidrólise e sulfitação dos taninos. O tempo de reação não influenciou, de forma significativa, as propriedades. A redução do pH da hidrólise dos taninos diminuiu a viscosidade e aumentou o tempo de gelatinização e o tempo de trabalho dos adesivos. O peso molecular dos taninos foi reduzido com a hidrólise e com a sulfitação dos taninos. Em relação aos parâmetros cinéticos, os resultados mostram que a energia de ativação, a entalpia e a temperatura de cura dos adesivos foram reduzidas pela hidrólise e pela sulfitação dos taninos, no entanto apresentaram banda larga de polimerização. A resistência ao cisalhamento de juntas produzidas com os adesivos tânicos foi aumentada com a hidrólise e a sulfitação dos taninos, o que, conseqüentemente, reduziu a viscosidade dos adesivos. Os valores médios observados para a resistência ao cisalhamento foram próximos àqueles observados para o adesivo comercial de uréia-formaldeído. Verificou-se que a resistência mecânica das chapas de aglomerados produzidas com o adesivo à base de taninos de angico-vermelho, com exceção do módulo de elasticidade, ultrapassou os valores mínimos requeridos pela norma ANSI/A1-280/93. A absorção de água e inchamento em espessura, após 2 e 24 horas de imersão, de todas as chapas excederam o valor máximo estabelecido.

## ABSTRACT

CARNEIRO, Angélica de Cássia Oliveira, D.S., Universidade Federal de Viçosa, January 2006. **Effect of the acid hydrolysis and sulphitation of tannins of *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden and *Anadenanthera peregrina* Speg in the adhesive properties.** Adviser: Benedito Rocha Vital. Committee Members: Ricardo Marius Della Lucia and José de Castro Silva.

The main objective of this study was to evaluate the effect of acid hydrolysis and of sulphitation on the properties and strength of joints made with adhesives from tannins extracted from barks of *Eucalyptus grandis* and *Anadenanthera peregrina*. The tannins were hydrolysed and sulphited using four pH values, two types of acid and three reaction times in the presence or absence of sodium sulphite. After the production of the adhesives, the adhesive properties of each treatment were evaluated. A total of 384 joints composed by two veneers of *Eucalyptus grandis* glued with tannic adhesives were produced to evaluate the glued line strength. An amount of 250 g/m<sup>2</sup> of adhesive in double face was applied. To produce the tannic adhesives, 10% of formaldehyde was added to the dry solid mass of the tannins. Shearing strength of the joints of the wood was determined according to the ASTM 2339-93 standard. The tannin molecular weights were determined using the chromatographic techniques of gel permeability. The kinetic parameters were obtained using exploratory differential calorimetry. In addition, 15 particleboards made from particles of

*Pinus elliottii* were produced with sizes about 40 x 40 x 1 cm, with an average density of 0,70 g/cm<sup>3</sup> constituting a total of five treatments with three repetitions. An amount of 8% of adhesive formulations was used, containing hydrolysed tannins of *Anadenanthera peregrina* and of urea-formaldehyde, based on the dry mass of the particles. The physical and mechanical properties of the boards were determined according to the ASTM D-1037-93 standard. The results of the mechanical tests were compared to the minimum values established by the ANSI/A 208.1-1993 standard (Wood Particleboard), and the results of the water absorption and swelling in thickness tests were compared to the maximum values established by the DIN 68m761 (1)-1961 standard. Adhesive properties were changed by hydrolysis and sulphitation of the tannins. The reaction time did not significantly influence their properties. Reduction of pH during tannins hydrolysis reduced the viscosity and increased the gel processing time and the adhesives working time. The tannins molecular weight was reduced with their hydrolysis and sulphitation, due to breakage of interflavonoid links. In relation to the kinetic parameters, the results show that activation energy, enthalpy and curing temperature of the adhesives were reduced by the hydrolysis and the sulphitation of the tannins; nevertheless, they showed a large band of polymerization. The shearing strength of the tannic adhesives was increased by the hydrolysis and sulphitation of the tannins; this was mainly due to rupture of interflavonoid links that consequently reduced adhesives viscosity. The mean values observed for shearing strength were close to those observed with the commercial adhesive made from urea-formaldehyde. It was observed that the mechanical properties of the particleboards produced with the adhesive based on the tannins of *Anadenanthera peregrina*, with the exception of the module of elasticity, surpassed the minimum values established by the ANSI/A1-280/93 standard. The water absorption and swelling in thickness, after 2 and 24 hours of immersion of all the boards, exceeded the established maximum value.

## 1. INTRODUÇÃO

O interesse pelos adesivos oriundos de fontes naturais aumentou após a crise do petróleo na década de 1970. A partir dessa data, várias pesquisas foram desenvolvidas com o objetivo de substituir, parcial ou totalmente, os adesivos comerciais convencionais, tais como uréia-formaldeído e fenol-formaldeído.

Dentre as fontes naturais destacam-se os taninos vegetais, por terem capacidade de reagir com o formaldeído e, também, pela facilidade de extração.

No Brasil existem duas empresas produtoras de taninos vegetais a partir da acácia-negra (*Acacia mearnsii*), a SETA S.A. e a TANAC S.A., ambas situadas no Rio Grande do Sul. A SETA não atua no setor de adesivos; a TANAC extrai taninos para síntese de adesivos destinados ao uso em aglomerados e compensados. Esses adesivos possuem boa resistência mecânica, adequada viscosidade e resistência à água.

Visando o melhor aproveitamento dos resíduos gerados na indústria madeireira, a casca da árvore do gênero *Eucalyptus* e da espécie *Anadenanthera peregrina* se torna uma alternativa para a extração de taninos, o que poderá reduzir o volume dos resíduos e dar maior valor agregado à casca. Após a extração, a casca, ainda, poderia ser queimada para geração de energia, produção de compostos orgânicos ou outras formas de utilização.

Os adesivos à base de taninos, no entanto, apresentam algumas limitações, como a alta reatividade com o formaldeído, a elevada viscosidade, a aplicabilidade e a resistência à linha de cola. Os três principais fatores que prejudicam a produção desses adesivos são: a) presença de substâncias não-tânicas no extrato, como açúcares e gomas; pesquisas demonstraram que o aumento da quantidade de açúcares e gomas provoca a diminuição da resistência da linha de cola; b) a forma e o tamanho da molécula tânica reduzem a sua mobilidade, que vai se tornando cada vez menor à medida que prossegue a policondensação; c) presença do anel éter na estrutura flavonóide, que é hidrofóbico, acarreta aumento na viscosidade dos adesivos. Esses adesivos apresentam alta viscosidade e vida útil de trabalho curta, o que acarreta problemas de aplicação industrial.

A viscosidade e a linha de cola fraca e quebradiça, no entanto, podem ser modificadas e os problemas podem ser solucionados ou minimizados, através das reações de sulfitação e, ou, hidrólise ácida ou alcalina dos taninos.

Tendo em vista esses fatores, o principal objetivo deste trabalho foi hidrolisar e sulfitar os taninos oriundos da casca de *Eucalyptus grandis* e *Anadenanthera peregrina*. A sulfitação foi realizada com sulfito de sódio e a hidrólise, com ácido acético e ácido clorídrico. Os objetivos específicos foram: a) avaliar o efeito do tempo de hidrólise e de sulfitação sobre as propriedades e a resistência da linha de cola; b) avaliar o efeito da hidrólise em diferentes valores de pH sobre as propriedades e a resistência da linha de cola; d) avaliar o efeito da hidrólise e da sulfitação nos parâmetros cinéticos por calorimetria diferencial exploratória (DSC); f) determinar o peso molecular dos taninos por cromatografia de permeação em gel; g) determinar o rendimento gravimétrico dos taninos da casca de angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina*); h) determinar as propriedades mecânicas e físicas de chapas de aglomerados, produzidas com adesivos à base de taninos de angico-vermelho e uréia-formaldeído.

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1. Ocorrência e espécies produtoras de taninos**

Os taninos podem estar presentes em todas as partes da planta (raiz, folha, fruto, casca e madeira). No tecido vivo vegetal ocorrem, sobretudo, na forma de suspensões no interior dos vacúolos de células parenquimáticas. Na casca, geralmente, ocorrem nas células corticais (BROWN et al., 1952). Quando a célula envelhece e perde seu conteúdo protoplasmático, os taninos são absorvidos na parede celular e no tecido morto, onde se acumulam em quantidades consideráveis (DOAT, 1978).

Por outro lado, frutos verdes apresentam alta concentração de taninos hidrolisáveis, que decresce à medida em que eles amadurecem (ZUCKER, 1983).

Nos vegetais, esses compostos têm a função de defesa e proteção. Em virtude de sua adstringência, eles impedem o ataque de herbívoros às partes da planta. Segundo Monteiro et al. (2005), esses compostos são responsáveis pela adstringência de muitos frutos e produtos vegetais, devido à precipitação de glucoproteínas salivares, resultando na perda do poder lubrificante. Graças à sua comprovada atividade antimicrobiana, acredita-se que os taninos atuem na proteção do vegetal contra o ataque de microrganismos patogênicos. Os taninos têm muita importância nos processos fisiológicos de nutrição das

plantas e dos animais e sua participação nas reações químicas pode interferir na disponibilidade dos nutrientes para as plantas (ZUCKER, 1983).

O conteúdo de taninos nos vegetais pode ser influenciado por dois fatores: ambientais e inerentes à natureza do próprio vegetal. Na acácia-negra, espécie com alto teor de taninos, o conteúdo é mais elevado nas cascas da base do tronco, decrescendo em direção ao topo da árvore. Também nessa espécie, a temperatura e a altitude são fatores a serem considerados; em temperaturas inferiores a 20 °C e em altitudes acima de 2.000 m há maior produção de taninos (CAMILLO et al., 1998).

Os taninos são extraídos principalmente da casca ou do cerne de algumas espécies. Suas propriedades variam entre diferentes espécies ou dentro da mesma espécie, dependendo do tecido vegetal (MORI, 1997).

De acordo com Silva (1999), as principais plantas taníferas encontradas no Brasil são: acácia-negra ou mimosa (*Acacia mearnsii*); barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*), aroeira (*Lithraea molleoides*), mangue-vermelho (*Rhizophora mangle*), quebracho (*Schinopsis lorentzii*), goiabeira (*Psidium guayava* Raddi), murici (*Byrsonima verbascifolia* Rich), pinheiro (*Araucaria angustifolia*), eucalipto (*Eucalyptus* sp.), angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina*) e outras.

Dentre as espécies com potencial para extração de taninos destaca-se o angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina*), que é uma espécie arbórea com até 20 m altura, com madeira de coloração vermelho-queimada, com abundantes veios ou manchas arroxeadas, superfície pouco lustrosa, pesada e de grande durabilidade, sob condições naturais. A madeira é adequada para construção naval; obras externas, como estacas, postes e dormentes; construção civil, como vigas, caibros, batentes e assoalhos; e para confecção de móveis de luxo e peças torneadas. Ocorre, preferencialmente, em terrenos altos e bem drenados do Maranhão e do Nordeste do País até São Paulo, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul e Mato Grosso (LORENZI, 1992).

Da casca, principalmente, é obtido o tanino, largamente utilizado no curtimento de couros (CANDIDO et al., 1993). Segundo esses autores, o rendimento em taninos do angico-vermelho está em torno de 15 a 30%. Eles podem ser retirados da casca de árvores com mais de seis anos de idade e se tornarem um subproduto da exploração do plantio para carvão.

Trugilho et al. (1997) obtiveram um rendimento em taninos na ordem de 18,51% para a espécie angico-vermelho, considerando-a potencial para a utilização industrial na produção de taninos condensados. No passado, o seu uso nos curtumes incentivou a realização de muitos estudos, bem como a formação de plantios comerciais. No Paraná, existiam várias fábricas que moíam o lenho do angico para extrair tanino; entretanto, com a introdução da acácia-negra, que é uma espécie exótica, o angico ficou relegado a segundo plano (REVISTA GLOBO RURAL, 1990).

Outra fonte em potencial para extração dos taninos é a casca de eucalipto. De acordo com Foelkel (2005), a forma de se encarar economicamente a casca das árvores do eucalipto tem variado com o tempo. Inicialmente, ela foi considerada como um resíduo ou como um fator prejudicial nos processos industriais. Em seguida, durante os anos 1970, com a antevisão de possível falta de fibras para o setor papelero, foi colocada como uma provável matéria-prima fibrosa. Em um novo momento, com a crise energética, a casca foi considerada um combustível barato e oportuno. Além de resolver o problema de “acúmulo do resíduo” nas fábricas, permitiu-se obter energia a partir de um combustível barato.

Ainda segundo Foelkel (2005), o momento atual privilegia a sustentabilidade florestal, sendo a casca de eucalipto vista não só como um combustível ou uma fonte de fibras para a indústria, mas também como fonte de nutrientes e de carbono e como uma forma de proteção e enriquecimento dos solos florestais. Segundo Mori (1997, 2000), outra alternativa de uso para o volume de casca excedente nas fábricas seria a extração de taninos para produção de adesivos para madeira; posteriormente as cascas, após a extração, poderiam ser queimadas nas caldeiras ou ser utilizadas em compostagem. Essas cascas também poderiam ser utilizadas na produção de chapas de composição.

## **2.2. Caracterização e química dos taninos**

Os taninos são compostos fenólicos dos mais estudados em ecologia química, depois dos fenóis totais, que têm merecido maior atenção. O termo

“taninos” tem uso extensivo e longamente estabelecido, mas a definição exata desse constituinte vegetal não é simples.

Segundo Waterman e Mole (1994), provavelmente a definição mais aceitável é a de Bate-Smith e Swain (1962), que classificaram os taninos vegetais como "compostos fenólicos solúveis em água, tendo peso molecular entre 500 e 3.000 e que, ao lado de reações fenólicas usuais, têm a propriedade de precipitar alcalóides, gelatinas e outras proteínas". Monteiro et al. (2005) afirmaram que os taninos são compostos fenólicos de grande interesse econômico e ecológico. Ferrão et al. (2003) definiram os taninos como compostos não-cristalizáveis e que, na presença de água, formam soluções coloidais que apresentam reação ácida e forte sabor adstringente. De modo mais simples, pode-se dizer que taninos são substâncias com sabor adstringente e que têm capacidade de curtir o couro (VICKERY; VICKERY, 1981). Segundo Haslam (1966), "polifenóis vegetais" seriam a forma mais correta para definir esta classe de compostos secundários, porém nem todos os polifenóis são taninos (WATERMAN; MOLE, 1994).

As espécies florestais mais utilizadas na produção comercial de taninos são as cascas de acácia-negra (*Acacia mearnsii*) e o cerne do quebracho (*Schinopsis* sp.). Do gênero *Eucalyptus* podem ser citadas as espécies *adstringens*, *wandoo* (HASLAM, 1966), *grandis* (MORI, 2000), dentre outras.

As pesquisas sobre os adesivos de taninos foram iniciadas na década de 1950, na Austrália, Indonésia, Índia, Venezuela e nos Estados Unidos, porém o crescente interesse pelo desenvolvimento de adesivos, a partir de fontes naturais, ocorreu somente após a crise do petróleo.

Dalton (1950) apresentou extenso trabalho sobre as propriedades adesivas dos extrativos de seis espécies, incluindo taninos comerciais de acácia-negra e extrativo de casca ou lenho de espécies dos gêneros *Callitris* e *Eucalyptus*.

Em 1964, foram iniciadas as pesquisas com adesivos de taninos, utilizando-se a casca de acácia-negra. Desde então, uma série de adesivos foi desenvolvida para fabricação de painéis de madeira, vigas laminadas e juntas denteadas (finger-joint) (SAAYMAN, 1976).

Os taninos de quebracho (*Schinopsis* sp.) foram introduzidos no mercado europeu como constituinte único ou parcial de adesivo fenólico para fabricação de compensados e aglomerados (DRLJE, 1975).

Fechtal e Riedl (1993) formularam adesivos à base de taninos a partir da casca de *Eucalyptus adstringens* e *Eucalyptus sideroxylon* e mostraram que estes são adequados para a produção de chapas de partículas para uso interno, onde não é necessário resistência à água.

No Brasil, Santana et al. (1979) formularam adesivos à base de taninos de acácia-negra proveniente de plantações do sul do País. Foram feitos compensados de três lâminas da espécie *Virola* sp. e constatou-se que o conteúdo de formaldeído, a quantidade de cola aplicada, o conteúdo de umidade da lâmina e o tempo de secagem apresentaram influência significativa na qualidade da resistência da cola, em ordem crescente de importância.

Barbosa (1990) modificou, quimicamente, os taninos de acácia-negra (*Acacia mearnsii*) com a introdução de segmentos de éster adípico entre os grupos hidroxilas das macromoléculas compactas dos taninos. Foi verificado um aumento na resistência mecânica nas chapas de madeira compensada preparadas com adesivos à base de tanino modificado-formaldeído. Mori (1997) produziu chapas de madeira com adesivos de taninos da casca de *Eucalyptus grandis* e obteve resultados promissores, desde que esses fossem submetidos a alguma modificação química para melhorar a sua viscosidade, reatividade e aplicabilidade. Mori (2000) formulou adesivos à base de taninos modificados de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla* e encontrou resultados satisfatórios quanto à resistência ao cisalhamento e à porcentagem de falha na madeira, sendo estes comparáveis ao adesivo fenólico comercial e de taninos de acácia-negra comercial.

Em 2000, Mori produziu adesivos à base de taninos sulfitados de *Eucalyptus grandis* e obteve sucesso quanto à resistência mecânica da linha de cola dos adesivos.

Silva (2001) desenvolveu um adesivo à base de taninos modificados com ácido clorídrico e sulfito de sódio a partir da casca de *Eucalyptus pellita* e obteve resultados similares aos dos adesivos fenólicos comerciais e com baixa viscosidade, para uso em compensados.

Vital et al. (2004) fabricaram chapas de focos, utilizando adesivos à base de taninos de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus pellita* e verificaram a potencialidade de uso desses adesivos para a indústria de painéis. Sellers e Miller (2004) produziram painéis de focos, utilizando adesivos tânicos de quebracho, acácia-negra e *Pinus radiata*, e verificaram que as propriedades mecânicas ficaram acima dos valores médios estabelecidos.

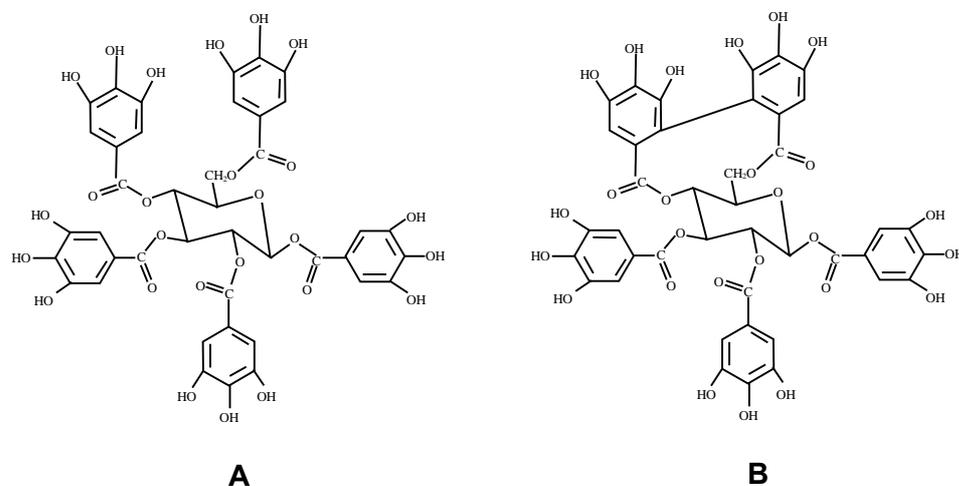
Para Gonçalves e Lelis (2001), são importantes as pesquisas que buscam matérias-primas alternativas para a indústria de painéis porque o custo da aquisição de adesivos sintéticos representa um componente de peso no custo total do produto. Países como África do Sul, Finlândia, Alemanha e Nova Zelândia utilizam industrialmente o tanino vegetal como matéria-prima para produção de adesivos para madeira (ROFFAEL; DIX, 1994).

Quimicamente os taninos são classificados em duas classes distintas: taninos hidrolisáveis e taninos condensados.

De acordo com Ferrão et al. (2003), os taninos hidrolisáveis são caracterizados por um poliol central, geralmente beta-D-glucose, cujas funções hidroxilas são esterificadas com o ácido gálico. O composto beta-1,2,3,4,6-pentagaloi-D-glucose representa o padrão máximo de substituição alcançado, sendo considerado o precursor imediato para ambas as classes de taninos hidrolisáveis (galotaninos e elagitaninos). Para Monteiro et al. (2005), os taninos hidrolisáveis consistem de ésteres de ácidos gálicos e ácidos elágicos glicosilados, formados a partir do chiquimato, em que os grupos hidroxila do açúcar são esterificados com os ácidos fenólicos. Os taninos elágicos são muito mais freqüentes que os gálicos, e é provável que o sistema bifenílico do ácido hexaidroxidifenílico seja resultante da ligação oxidativa entre dois ácidos gálicos.

De acordo com Pizzi (1983), os taninos hidrolisáveis compreendem os taninos gálicos e os taninos elágicos. Os primeiros decompõem-se em ácido gálico e açúcares, quando submetidos a reações de hidrólise, enquanto os segundos formam ácido elágico e açúcares sob as mesmas condições. Os taninos hidrolisáveis, apesar de apresentarem comportamento químico similar aos fenóis substituídos, possuem certas propriedades indesejáveis, como baixa reatividade com formaldeído, baixo caráter nucleofílico e limitada produção mundial, o que impede que eles sejam efetivamente utilizados na produção de adesivos fenólicos (PIZZI, 1983).

A Figura 1 mostra algumas estruturas dos principais taninos hidrolisáveis.

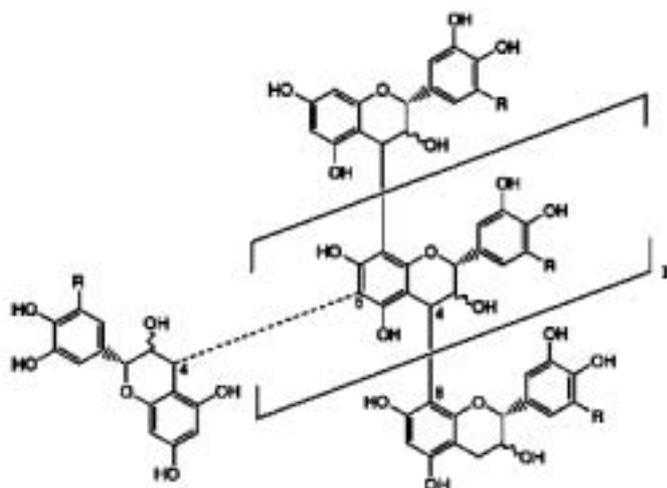


Fonte: Salminen (1999).

**Figura 1** - Estruturas de pentagalloylglucopiranoose (A = galotanino) e trigalloyl-HHDP-glucopyranose (B = elagitanino).

Por outro lado, os taninos condensados possuem esqueleto de carbono do tipo  $C_6C_3C_6$ , com elevado peso molecular, são solúveis em álcool e insolúveis em éter, benzeno ou tolueno. Os taninos condensados são oxidados em condições alcalinas e instáveis na presença de luz (COLODETTE, 2000).

Os taninos condensados, também, podem ser definidos como polímeros de pesos moleculares variados, formados por unidades flavonóides (Figura 2).



**Figura 2** - Modelo de estrutura de um tanino condensado. A ligação 4→6 (linha pontilhada) é uma alternativa de ligação interflavonóide.

Os taninos condensados e os flavonóides que lhes dão origem são conhecidos por sua larga distribuição, estando presentes na casca de todas as folhosas e coníferas (HERGERT, 1989). Ainda estão freqüentemente presentes no cerne de várias essências florestais (HASLAM, 1966; PORTER, 1988).

Os flavonóides constituem o mais estudado grupo de substâncias fenólicas presentes em extratos tânicos, devido, principalmente, às estruturas relativamente mais simples dessas substâncias (LEWIS; LANTZY, 1989). Os flavonóides estão presentes nos tecidos (folha, casca, madeira ou fruto) de praticamente todas as famílias de plantas conhecidas (YAZAKI; AUNG, 1988).

Os flavonóides englobam 3,4-flavanodióis (leucoantocianidinas), 3-flavonóis (catequinas), dihidroflavonóides (flavonóis), flavanonas, auronas, chalconas e 3-coumaranonas, representando as classes mais importantes de flavonóides análogos (HASLAM, 1966). Segundo Ferrão et al. (2003), os taninos condensados são oligômeros e polímeros formados pela policondensação de duas ou mais unidades flavan-3-ol (catequina) e flavan-3,4-diol (leucoantocianidinas). Essa classe de taninos também é denominada proantocianidina. De acordo com Monteiro et al. (2005), as proantocianidinas são assim denominadas provavelmente pelo fato de apresentarem pigmentos avermelhados da classe das antocianidinas, como cianidina e delphinidina, e porque apresentam uma rica diversidade estrutural, resultante de padrões de substituições entre unidades flavânicas, diversidade de posições entre suas ligações e a estereoquímica de seus compostos.

Desses compostos citados, somente os 3,4-flavonodióis e alguns 3-flavonóis são os precursores dos taninos condensados. Segundo Barbosa (1990), com exceção dos 3-flavonóis e 3,4-flavonodióis, os demais monoflavonóides possuem um grupamento carbonila na posição 4 do anel heterocíclico, o que os impede de participar da autocondensação e, portanto, de chegar ao dímero e a outros produtos de maior peso molecular. Além disso, a presença do grupo carbonila na posição 4 do anel heterocíclico reduz o carácter nucleofílico do anel aromático condensado, dificultando as reações nas demais posições.

De acordo com Pizzi, 1983, esses polímeros, em diversos graus de condensação, estão invariavelmente associados com seus precursores, com outros flavonóides análogos, carboidratos, gomas e traços de aminoácidos.

Conforme o número de unidades flavonóides, em grau variável de oxidação, os taninos condensados são distribuídos em monoflavonóides, diflavonóides, triflavonóides e taninos condensados propriamente ditos, os quais apresentam um maior grau de complexidade molecular (BARBOSA, 1990). Os monoflavonóides constituem cerca de 3%, enquanto os taninos condensados propriamente ditos constituem cerca de 60-85% das estruturas.

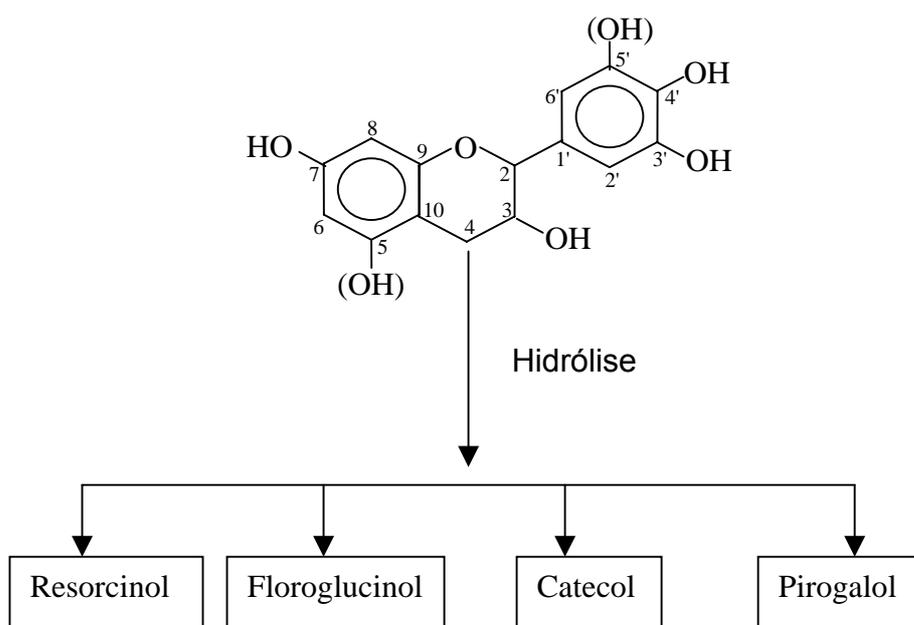
A formação de diflavonóides, assim como a de triflavonóides e de taninos condensados propriamente ditos, ocorre através de autocondensação da posição 4 do anel pirânico com as posições 6 ou 8 do anel benzênico a ele condensado. Segundo Hemingway e Karchesy (1989), a presença de grupos hidroxilas favorece a autocondensação dos flavonóides, devido à ativação das posições 6 e 8, que são fortes centros nucleofílicos. Desse modo, a catequina e a galocatequina são mais reativas em condensações dos centros nucleofílicos 6 e 8 do que a leucofisetinidina e a leucorobinetidina.

As posições 6 e 8 do anel A possuem funções nucleofílicas, enquanto um eletrófilo é gerado pelo carbocátion na posição 4 de unidades 3,4-flavonodióis. Assim, a condensação natural desses compostos resulta em macromoléculas com cerca de dez unidades monoméricas. Para a acácia-negra isso equivale ao peso molecular numérico médio de 1.250; para o quebracho o peso molecular médio é de aproximadamente 1.780; e para o *Pinus* o valor alcançado é de 3.500 (PIZZI, 1983). Mori (2000) encontrou peso molecular médio para *Eucalyptus grandis* em torno de 645, empregando cromatografia por exclusão de tamanho. Vale salientar que essa diferença no peso molecular, encontrada por Pizzi (1983) e Mori (2000), se deve a diferentes fatores do meio, como a ação do ar, luz, calor, enzimas, pH do meio biológico durante a formação desses taninos e tempo de estocagem.

As grandes dimensões das moléculas tânicas reduzem a sua mobilidade e limitam a formação de ligações metilênicas na reação entre os taninos e o formaldeído. A policondensação reduz, ainda mais, a mobilidade das moléculas, ocasionando um aumento na viscosidade. Esse fenômeno é responsável por uma linha de cola fraca e quebradiça, devido à menor acessibilidade dos sítios disponíveis à formação de ligações metilênicas e estas serem consideradas demasiadamente curtas para fazer ligações efetivas

com todas as moléculas tânicas envolvidas, resultando numa polimerização incompleta (KEINERT; WOLF, 1984).

A estrutura básica dos taninos condensados, de modo geral, corresponde a copolímeros de condensação, cujas estruturas podem ser do tipo resorcinólico ou floroglucinólico no anel A e pirogalol ou catecol no anel B. O tipo resorcinólico é aquele que possui apenas uma hidroxila ligada ao carbono 7 no anel A, enquanto o tipo floroglucinólico possui hidroxilas nos carbonos 5 e 7. O anel B, tipo catecol, possui duas hidroxilas ligadas, respectivamente, aos carbonos 3' e 4', enquanto o anel B pirogalol possui hidroxilas ligadas aos carbonos 3', 4' e 5'. Em alguns taninos pode ocorrer o anel B fenólico, que possui apenas uma hidroxila ligada ao carbono 3'. Esses fenóis são encontrados nos produtos da hidrólise dos taninos condensados, como pode ser visto na Figura 3.



Fonte: Carneiro (2002).

**Figura 3** - Estrutura química dos monoflavonóides.

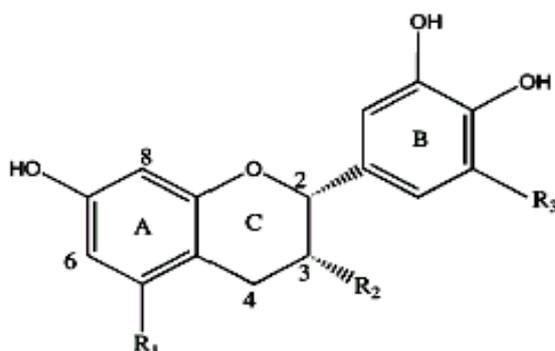
Nos extratos da casca de acácia-negra, os taninos são formados por unidades flavonóides, com quatro possíveis combinações de anéis A, resorcinólicos e floroglucinólicos, com anéis B, tipo catecol e pirogalol. Setenta por cento das unidades flavonóides condensadas apresentam o padrão anel A resorcinólico e anel B, tipo pirogalol. O segundo tipo, em importância,

apresenta anel A resorcinólico e anel B, tipo catecol, e compreende 25% em peso dos taninos da casca. Outros dois correspondem a cerca de 3% dos taninos, sendo constituído de floroglucinol (anel A) - pirogalol (anel B) e floroglucinol (anel A) - catecol (anel B).

As mesmas combinações de anel A e anel B presentes nos taninos de acácia-negra são observadas, também, em extratos tânicos dos quebrachos, conforme relataram Pizzi e Mittal (1994).

Queiroz et al. (2002), por meio de cromatografia líquida de alto desempenho, identificaram a fisetinidina e os ácidos gálico e elágico em extratos de aroeira-preta; a presença de fisetinidina no extrato etéreo, indica que os taninos da aroeira-preta são do tipo profisetinidina, conforme citado por Morais et al. (1999).

A Figura 4 ilustra os principais monoflavonóides encontrados nos taninos condensados.



R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	Classe
OH	H	Proantocianidina
OH	OH	Prodelfinidina
H	H	Profisetinidina
H	OH	Prorobinetinidina

Fonte: Queiroz et al. (2002)

**Figura 4** - Unidade básica dos taninos condensados.

Em trabalho realizado por Pasch et al. (2001), foram investigados importantes taninos industriais, a saber: taninos de mimosa, taninos de quebracho e alguns de seus derivados modificados para produção de adesivos. Utilizou-se espectrometria de massa (MALDI-TOF) e as seguintes elucidações foram feitas:

- I) Os taninos de mimosa são predominantemente compostos de prorobinetinidina, enquanto os taninos de quebracho são do tipo profisetinidina.
- II) Os taninos de mimosa se ramificam devido à presença de consideráveis proporções de unidades “angulares” em sua estrutura, enquanto os taninos de quebracho são quase todos “lineares”. Essas diferenças estruturais contribuem para diferenças em termo de viscosidade das soluções aquosas dos dois taninos estudados.
- III) As ligações interflavonóides são facilmente rompidas, caso aconteça ocasionalmente hidrólise em taninos de quebracho (profisetinidina), principalmente devido à estrutura linear desse tanino; através da ressonância nuclear magnética, os resultados confirmaram que esses taninos estão sujeitos a equilíbrios de polimerização e despolimerização. Esse fato mostrou um decréscimo na viscosidade, devido ao tratamento ácido-base efetuado na produção dos adesivos tânicos intermediários; para os taninos de quebracho, exige-se um certo grau de hidrólise do próprio tanino e não só dos carboidratos presentes no extrato.
- IV) A sulfitação dos taninos mostrou que o anel B catecol se separa muito mais que o anel B pirogalol.
- V) A distribuição dos oligômeros de taninos e o número médio do grau de polimerização, obtidos por espectrometria de massa (MALDI-TOF), parecem estar compatíveis com os resultados obtidos por outras técnicas.

As elucidações citadas acima por Pasch et al. (2001) são importantes para mostrar a eficiência da hidrólise e da sulfitação para quebrar as ligações interflavonóides dos taninos, o que, conseqüentemente, reduz a viscosidade dos adesivos.

### **2.3. Principais aplicações dos taninos**

O mercado mundial de taninos vegetais produz cerca de 160 mil t/ano, sendo aproximadamente 100 mil toneladas provenientes de plantios de acácia; o restante advém de outras espécies, como castanheira (origem italiana), quebracho (argentino) e tara (peruano). A empresa TANAC, localizada no

Brasil, possui a maior unidade mundial, com capacidade para 32 mil t/ano. A outra concorrente brasileira, a SETA, tem duas fábricas com capacidade total para 27 mil t/ano. A produção brasileira é similar à de países africanos, também com clima propício para florestas de acácia. A TANAC possui 26 mil hectares próprios, cultivados próximos ao porto de Rio Grande, no Estado do Rio Grande do Sul, de onde também exporta a lenha residual para o Japão (QUIMICA, 2004).

Segundo Teixeira (2003), o preço dos derivados tanínicos varia de US\$ 650,00 a US\$ 1.050,00 a tonelada, valores maiores que o da polpa de eucalipto, que nesse mesmo ano estava sendo vendida no mercado internacional por US\$ 460,00.

Os taninos são utilizados devido à sua ação dispersante e desfloculante. Nos Estados Unidos, 40% dos taninos produzidos eram usados na perfuração de poços de petróleo, agindo no controle de certas argilas que são indesejáveis na perfuração; a aplicação de taninos torna essas argilas inativas, o que facilita o afloramento de petróleo no poço (DOAT, 1978). Sua ação desfloculante os torna adequados também para fabricação de pisos e azulejos, ou, ainda, como quelantes de micronutrientes e no tratamento de águas, como seqüestrante de O<sub>2</sub> e dispersante. De acordo com Trugilho et al. (1997), citando Zaman e Khan (1961), os taninos também podem ser utilizados como componente purificador de gasolina, por sua ação comprovada de eliminação de mercaptanas (impurezas da gasolina). Outro uso seria a combinação dos taninos com a soda cáustica, para controlar a viscosidade de líquidos no interior de canalizações, impedindo a obstrução.

Apresentam, ainda, utilidade farmacológica; em consequência de sua adstringência, várias espécies de vegetais que contêm taninos são utilizadas na medicina popular para o tratamento de infecções intestinais, no entanto seu uso mais antigo tem sido na indústria de couro, por precipitar proteínas e transformar a pele num produto imputrescível (FECHTAL, 1994; GONÇALVES; LELIS, 2001). Lopes et al. (2003) justificam o estudo sobre o teor de polifenóis nas diferentes espécies vegetais, devido às aplicações industriais no curtimento de couro e na fabricação de adesivos, às propriedades farmacológicas e a outras aplicações.

Como adesivos para madeira, eles têm apresentado grande potencialidade, tanto para uso interno quanto externo (PIZZI; MITTAL, 1994; CARNEIRO, 2002); para o uso externo, eles precisam ser resistentes à umidade e às intempéries. Os adesivos à base de taninos-formaldeído têm aplicações na colagem de chapas de partículas, compensados (cura quente) e laminados.

#### **2.4. Métodos de extração de taninos**

Diferentes métodos e solventes podem ser utilizados para a extração de taninos da casca ou da madeira; a extração, em nível industrial, requer sempre métodos simples e baratos. A etapa de extração de taninos é importante, uma vez que, durante a extração, os taninos podem sofrer variações ou rearranjos nas suas propriedades e estrutura. A qualidade dos taninos varia, em ampla escala, com o tipo de extração empregada; por isto, as condições de extração devem ser padronizadas e otimizadas, objetivando à produção de extratos com propriedades ajustadas à síntese de adesivos (PIZZI, 1983).

Normalmente, as extrações são feitas em autoclaves, com temperaturas que variam de 25 a 150 °C. Na extração, temperatura e pressão são mantidas constantes durante todo o processo, a fim de obter um extrato com características adequadas para a produção de adesivos. Geralmente, a extração é feita com o enriquecimento do extrato, ou seja, fazendo repetições das extrações com o mesmo extrato (PIZZI; MITTAL, 1994).

Na etapa de extração, são retirados taninos e componentes não-tânicos, ou seja, ao extrair uma família de compostos com um determinado tipo de solvente, outros tipos de compostos são extraídos juntos.

A água é o solvente mais comum para extração dos taninos. Devido a fatores econômicos, a água é um produto integrado a vários tipos de atividades industriais, o que não ocorre normalmente com outros solventes. Além disso, os problemas de segurança de manipulação e de armazenamento são menores. Existem espécies em que somente a água é utilizada na extração; em outras, para melhorar o processo de extração e a qualidade dos taninos, são adicionadas à água diferentes concentrações de sais, como sulfito de

sódio, metabissulfito, uréia, bicarbonato de sódio ou soda cáustica (PIZZI; MITTAL, 1994).

No processo de extração, a temperatura da água varia de espécie para espécie. Para a acácia-negra, a temperatura varia entre 94 e 100 °C. Para o quebracho, *Pinus* e pecan empregam-se temperaturas inferiores a 70 °C, e para o *Eucalyptus*, as temperaturas de extração normalmente utilizadas variam de 70 e 100 °C, dependendo da espécie; no entanto, vale ressaltar que para a maioria das espécies já estudadas o uso de temperaturas superiores a 100 °C não melhora o rendimento em material fenólico e pode favorecer a extração de materiais não-fenólicos (PIZZI; MITTAL, 1994; CARNEIRO, 2002).

Chen (1991) constatou que a adição de hidróxido de sódio e de alguns sais, como sulfito de sódio e carbonato de sódio, em várias concentrações e temperaturas, auxiliou na remoção dos extrativos da casca de várias espécies, como *Pinus* e carvalho, do sul dos Estados Unidos. O autor observou, ainda, que baixas temperaturas de extração favorecem a produção de elevadas quantidades de material fenólico.

Os taninos também podem ser extraídos com solventes orgânicos, como etanol, metanol ou acetona, ou, ainda, sem sofrerem alterações químicas nas suas estruturas, com uma mistura metanol/água, na proporção 80:20 v/v, à temperatura ambiente, durante 24 horas (YAZAKI et al., 1990); contudo, somente a utilização do metanol como solvente torna baixo o rendimento na extração, conseqüentemente, a mistura com algum outro tipo de solvente torna o rendimento da extração maior e, geralmente, o produto se mistura à água (HERGERT, 1989).

Em estudos efetuados por Trugilho et al. (1997), a extração de taninos de algumas espécies típicas do Cerrado Mineiro foi feita com temperatura de fervura por um período de 2 horas, numa relação licor:casca de 25:1, no qual se obteve um rendimento satisfatório em taninos na espécie *Anadenanthera peregrina*. Gonçalves e Lelis (2001) utilizaram a mesma temperatura e tempo de extração, usados por Trugilho et al. (1997), para extrair taninos condensados de cinco espécies de leguminosas arbóreas; porém, Mori (1997) relatou que a extração de taninos da casca de *Eucalyptus grandis* deve ser feita em temperatura inferior a 100 °C, uma vez que as altas temperaturas são uns dos grandes responsáveis pela retirada de produtos não-tânicos.

Segundo Vital et al. (2004), a quantidade de materiais não-tânicos aumenta com a temperatura de extração, o que traz como conseqüências o aumento significativo na viscosidade do adesivo e uma linha de cola de baixa resistência.

Carneiro et al. (2001), estudando os efeitos da temperatura, do tempo e do sal extrator, constataram que para extração de taninos da casca de *Eucalyptus grandis* a melhor temperatura foi de 70 °C, com tempo de extração de 3 horas. Os autores verificaram que, quando a casca foi previamente extraída com tolueno, a temperatura de 100 °C foi a que mostrou o melhor rendimento em taninos, pelo fato de a extração prévia retirar vários compostos não-tânicos.

## **2.5. Métodos para quantificar os taninos condensados**

A extração aquosa de taninos da casca ou da madeira envolve a retirada concomitante de outros grupos de compostos, portanto, ao ser obtido um determinado extrato, é necessário saber que porcentagem dos sólidos extraídos corresponde à de taninos condensados. Antigamente, utilizavam-se métodos colorimétricos como a reação com vanilina e, também, reações com cloreto férrico. A determinação do conteúdo em taninos condensados pelo teste vanilina/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> permite determinar, com precisão, o teor de taninos condensados do tipo proantocianidinas em extratos de cascas ou madeira (HERGET, 1989). Nesse teste, os taninos condensados reagem com a vanilina, em meio ácido, gerando produtos coloridos que apresentam máxima absorção na região de 500 nm (HILLIS; URBACH, 1959), contrariamente à maioria dos compostos fenólicos naturais.

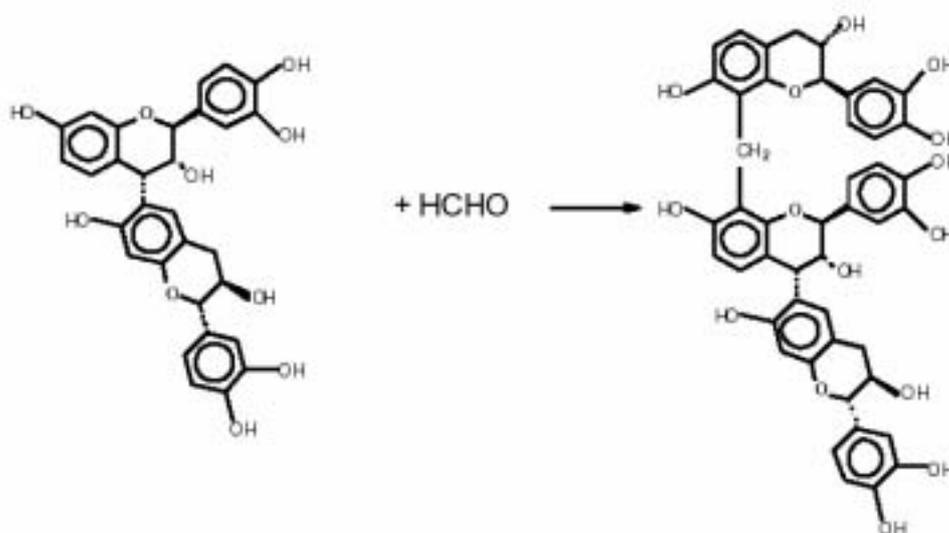
Hoje são utilizados, basicamente, três métodos: o método do pó-de-couro, a reação de Stiasny e o método por espectrofotometria de ultravioleta (UV).

Através da reação de Stiasny é possível quantificar, gravimetricamente, a porcentagem dos sólidos de um extrato tânico que efetivamente corresponde à de taninos condensados, capazes de reagir com formaldeído. A reação de Stiasny é o índice mais adequado para quantificação de taninos em extratos destinados à produção de adesivo.

## 2.6. Síntese dos adesivos taninos-formaldeído

Para a síntese dos adesivos são utilizados os taninos condensados, constituídos de uma mistura de flavonóides polymerizados, chamados genericamente de proantocianidinas, que possuem em sua estrutura um núcleo aromático hidroxilado; diante do formaldeído apresentam uma reatividade similar à do resorcinol (PIZZI; SCHARFETTER, 1978).

Na reação dos taninos com o formaldeído, ocorrem hidroximetilações nas posições reativas do anel resorcinólico ou floroglucinólico (Figura 5), que no anel A são C<sub>6</sub> ou C<sub>8</sub> (PIZZI; MITTAL, 1994). Com a aplicação de calor e pressão esses grupamentos reagem entre si, originando ligações metilênicas; entretanto, devido ao tamanho das moléculas de taninos, há uma tendência de que as elas se tornem imóveis com a formação de pequeno número de ligações metilênicas, resultando numa linha de cola fraca e quebradiça. Tal fato ocorre porque as ligações metilênicas planas fornecidas pelo formaldeído são muito curtas, em relação à distância entre os sítios ativos nas moléculas de taninos.



Fonte: Tanac (2004).

**Figura 5** - Reação entre taninos e formaldeído.

Alta reatividade dos taninos com o formaldeído decorre do anel A dos taninos, que pode ser resorcinólico ou floroglucinólico, podendo atingir, em condições similares, velocidade de reação de 10 a 15 vezes maior que a da reação do fenol com o formaldeído. A alta reatividade dos taninos dificulta a

formação de resóis, ou seja, pré-polímeros aquosos (meio alcalino) com grupos metilol reativos. Sendo assim, a tecnologia de produção de adesivos fenólicos não pode ser extrapolada para a produção de adesivos à base de taninos.

Os resóis tânicos não são estáveis e só permitem o armazenamento por tempo muito curto. Por isto, até o momento da colagem, os taninos são estocados sob a forma de pó ou de suspensões aquosas concentradas, permanecendo não-reativos até que seja feita a mistura com o agente ligante ou endurecedor, que pode ser paraformaldeído, formaldeído ou hexametilenotetramina. Não há necessidade, portanto, de se produzir pré-polímeros semelhantes aos resóis fenólicos convencionais, ou seja, os taninos, por serem compostos por oligômeros tridimensionais com pesos moleculares variados, por si só, formam uma mistura de pré-polímeros prontos para policondensação com o agente ligante. Por serem formados de estruturas poliméricas, os taninos condensados, quando utilizados em misturas adesivas, necessitam de baixas quantidades de formaldeído para cura e podem formar linhas de cola altamente resistentes à ação das intempéries (PIZZI, 1983).

### **2.6.1. Dificuldades na produção dos adesivos à base de taninos**

Os taninos de acácia são utilizados na produção industrial de adesivos para fabricação de chapas de partículas para uso exterior; por outro lado, os taninos de eucalipto e angico-vermelho ainda não são utilizados para este fim, devido à dificuldade de manuseio, quando usados sozinhos e à baixa resistência à água.

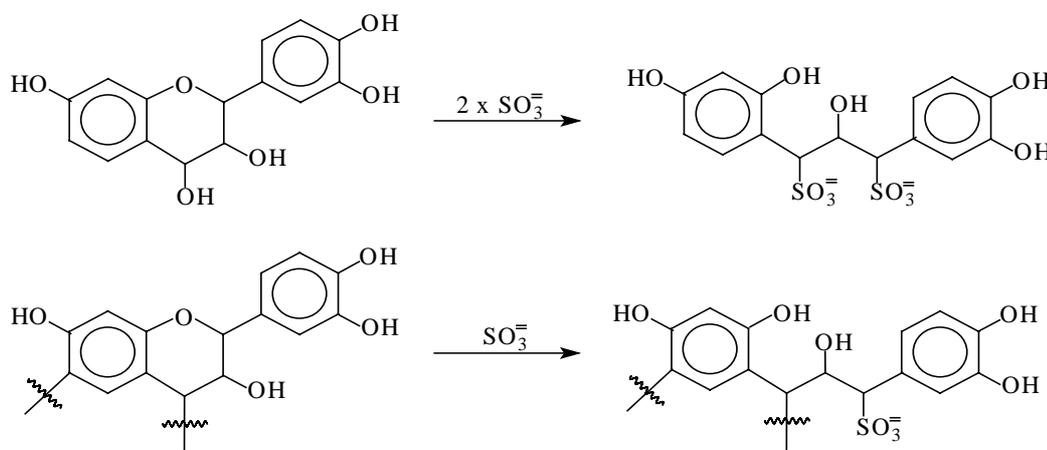
Os adesivos à base de taninos-formaldeído apresentam algumas limitações. Os extratos de taninos contêm, além de substâncias fenólicas ativas, outras substâncias, como traços de amino e iminoácidos e, principalmente, açúcares e gomas de alto peso molecular. Mori (2000), estudando a casca de três espécies de eucaliptos, detectou, por cromatografia gasosa, a presença de ácido gálico e glucose. A presença de glucose não é interessante, uma vez que é um componente não-tânico e contribui para a diminuição da qualidade da colagem.

Em geral, os adesivos à base de taninos de eucalipto e angico-vermelho apresentam alta viscosidade e vida útil de trabalho curta, acarretando

problemas de aplicação industrial; entretanto, tais dificuldades podem ser contornadas. Existem alternativas para melhorar as propriedades dos adesivos à base de taninos, mas nem sempre elas são aplicadas com sucesso, devido, principalmente, à diferença do conteúdo fenólico entre as espécies. Dentre elas, destacam-se a sulfitação dos taninos e a hidrólise ácida e, ou, alcalina.

A sulfitação dos taninos é uma reação utilizada na química de flavonóides, podendo ser útil na preparação dos adesivos. A sulfitação diminui a viscosidade dos extratos tânicos e, também, aumenta sua solubilidade em água (PIZZI; MITTAL, 1994). A extração aquosa de taninos condensados, em presença de sulfito de sódio, é chamada sulfitação, e pode ser executada com água quente ou fria, adicionando-se sulfito ou bissulfito de sódio. A sulfitação dos taninos também pode ser feita com os taninos reduzidos a pó. A sulfitação é, ainda, praticada para aumentar o rendimento de taninos durante a extração.

Gonçalves e Lelis (2001) avaliaram o teor de polifenóis condensáveis (taninos) de extratos obtidos da casca e da madeira de cinco leguminosas arbóreas e verificaram que, de modo geral, a extração com sulfito de sódio não contribuiu, favoravelmente, para o aumento do porcentual de taninos condensados presentes no extrato. Por outro lado, a adição de sulfito de sódio acarretou maior rendimento em taninos, uma vez que maiores quantidades de componentes não-tânicos (açúcares, aminoácidos e pectinas) foram solubilizadas ou hidrolisadas. A Figura 6 apresenta a reação de sulfitação dos taninos condensados.



Fonte: Carneiro (2002)

**Figura 6** - Sulfitação dos taninos condensados.

Segundo Fechtal e Riedl (1993), com a sulfitação podem ser obtidos taninos mais solúveis em água e extratos com viscosidade mais baixa. Esses dois efeitos se devem basicamente a: 1) eliminação do grupamento éter no anel heterocíclico, que é hidrofóbico. Em função desse caráter hidrofóbico, as soluções aquosas dos taninos não se constituem em soluções verdadeiras, mas em suspensões hidrocoloidais, em que parte das moléculas de taninos se hidrata, enquanto outra parte tende a repelir a hidratação; 2) introdução de grupamentos sulfonatos e outra hidroxila nas unidades flavonóides, aumentando o seu caráter hidrofílico; 3) decréscimo da rigidez das moléculas de taninos, do impedimento estérico e do número de ligações de hidrogênio intermoleculares, através da abertura do anel heterocíclico, acarretando um aumento do número de sítios sujeitos à hidratação; 4) hidrólise dos açúcares e das gomas hidrocoloidais e hidrólise das ligações interflavonóides.

Segundo Pizzi (1994), após a sulfitação, os anéis A (resorcinólicos ou floroglucinólicos) das unidades flavonóides têm o seu caráter nucleofílico sensivelmente aumentado.

Fechtal e Riedl (1993) sulfitaram taninos da casca de *E. adstringens* e *E. sideroxylon*, com 15% de sulfito de sódio, e concluíram que a sulfitação dos extratos tânicos reduziu a viscosidade dos adesivos em níveis adequados para a produção de chapas de partículas.

Carneiro (2002) verificou que as propriedades dos taninos de duas espécies de eucalipto foram alteradas pelas reações químicas de sulfitação e hidrólise, principalmente em relação à viscosidade, que foi bastante reduzida. Esse fato indica que, provavelmente, a sulfitação ácida dos taninos promoveu a hidrólise de carboidratos e de gomas hidrocoloidais de pesos moleculares relativamente altos e, também, o rompimento das ligações interflavonóides ( $C_4-C_6$  ou  $C_4-C_8$ ) das unidades poliméricas dos taninos. A presença dessas gomas de alto peso molecular é responsável pela alta viscosidade característica do extrato tânico (PIZZI; MITTAL, 1994). Mori (2000) encontrou valores de viscosidade para *Eucalyptus grandis* acima de 6000 cP, mesmo após a sulfitação e a hidrólise ácida dos taninos. Os valores de viscosidade encontrados por Carneiro (2002) ficaram abaixo dos valores encontrados por Mori (2000), sendo a viscosidade destes iguais a 427 e 520 cP para *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus pellita*, respectivamente.

Segundo Carneiro et al. (2001), a sulfitação dos taninos de *Eucalyptus grandis* em meio aquoso, por um período de 90 minutos e com 3% de sulfito de sódio, diminui consideravelmente a viscosidade dos adesivos, o que torna os adesivos à base de taninos satisfatórios quanto à aplicabilidade.

Silva (2001) desenvolveu um adesivo à base de taninos modificados com ácido clorídrico e sulfito anidro de sódio, a partir da casca de *Eucalyptus pellita*, e obteve resultados similares aos dos adesivos fenólicos comerciais e com baixa viscosidade, sendo adequados para uso em compensados.

Yazaki e Collins (1994) sulfitaram os taninos das cascas de *Pinus radiata*, com 5% de sulfito anidro de sódio, por um período de 2 horas, à temperatura de 100 °C, e verificaram que os taninos tiveram redução na sua viscosidade, ficando em torno de 1.200 cPs, a uma concentração de 40% de sólidos, nível satisfatório para o preparo dos adesivos.

A clivagem das ligações interflavonóides, pela reação de sulfitação, pode ser observada por Fechtal e Riedl (1993), quando eles estudaram três espécies produtoras de taninos (*Acacia mollissima*, *Eucalyptus adstringens* e *Eucalyptus sideroxylon*).

Os extratos industriais de taninos de quebracho, normalmente, são sulfitados/bissulfitados, com a introdução de grupos sulfônicos no carbono 1 (C<sub>1</sub>) da estrutura flavonóide e, conseqüentemente, com o rompimento do anel heterocíclico. A introdução desse grupamento, sob certas condições alcalinas, favorece a eliminação do anel B. A técnica de MS (MALDI-TOF), utilizada por Pasch et al. (2001), mostrou que numa estrutura triflavonóide de 857 Da, quando se perde o anel B catecol (110 Da) e com a introdução de um grupo sulfônico (64 Da), obtém-se um sinal a 683 Da.

Carneiro (2002) verificou que o tempo de gelatinização dos adesivos produzidos com taninos sulfitados e hidrolisados foi maior que o dos adesivos à base de taninos não-sulfitados, demonstrando que a reatividade dos taninos com o formaldeído foi reduzida com a reação química.

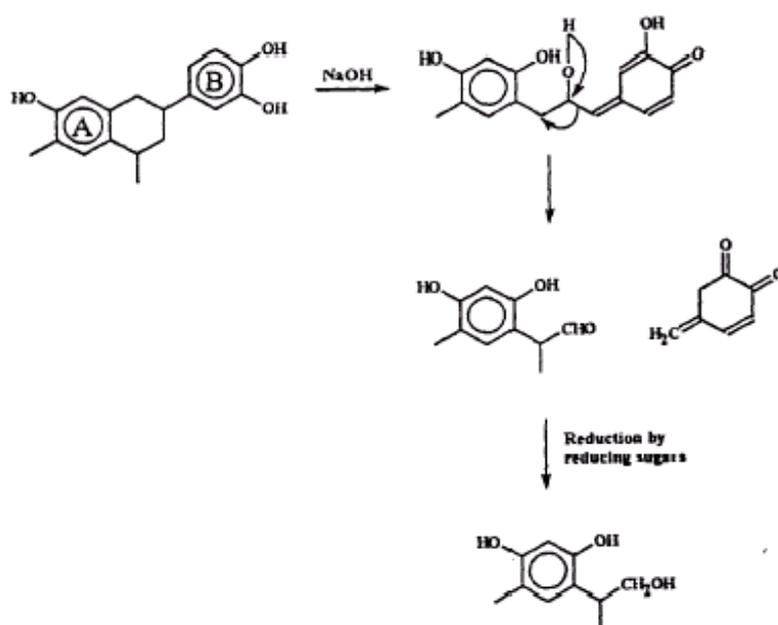
Sowunmi et al. (2000) utilizaram a técnica de DSC para comparar a efetividade da extensão da hidrólise dos taninos, monitorando a resposta de cura relativa da reação do formaldeído com os taninos hidrolisados e não-hidrolisados, e verificaram que a energia de ativação dos taninos hidrolisados foi menor que a energia de ativação dos taninos não-hidrolisados,

mostrando, assim, que os taninos hidrolisados requerem menos energia para iniciar o processo de cura dos adesivos.

### 2.6.2. Hidrólise dos taninos

A hidrólise de taninos para a produção de adesivos tânicos está sendo estudada por vários pesquisadores. A hidrólise reduz a viscosidade do extrato tânico, porque hidrolisa gomas hidrocoloidais de alto peso molecular e açúcares, bem como provoca o rompimento das ligações interflavonóides, ocasionando a abertura do anel heterocíclico da unidade flavonóide (PIZZI, 1983). Para a produção de adesivos, pode-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; para a alcalina utiliza-se o hidróxido de sódio, na maioria das vezes sob refluxo.

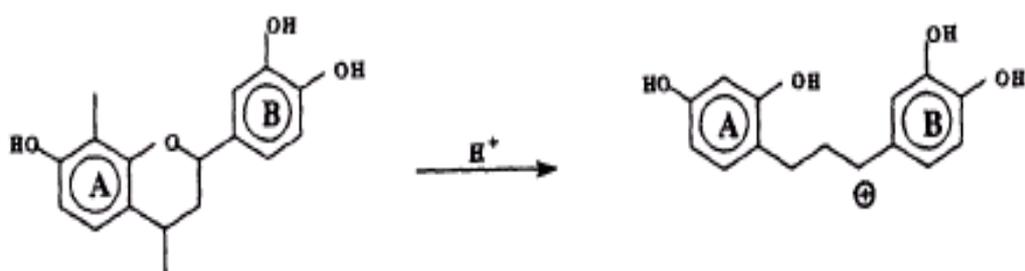
A hidrólise alcalina dos taninos tem sido feita para clivar as ligações interflavonóides (entre os C4-C8 e, ou, C4-C6) e para abertura do anel heterocíclico ligado ao anel "A e B" da unidade flavonóide. O mecanismo básico da hidrólise alcalina dos taninos pode ser observado na Figura 7.



Fonte: Sowunmi et al. (2000).

**Figura 7** - Mecanismo de hidrólise alcalina dos taninos.

A hidrólise ácida tem sido aplicada, também, para quebrar as ligações interflavonóides e, também, abrir o anel heterocíclico, ocorrendo, assim, a formação de um carbon-cátion, com capacidade de reagir com outros nucleofílicos presentes (SOWUNMI et al., 2000) (Figura 8).



Fonte: Sowunmi et al. (2000).

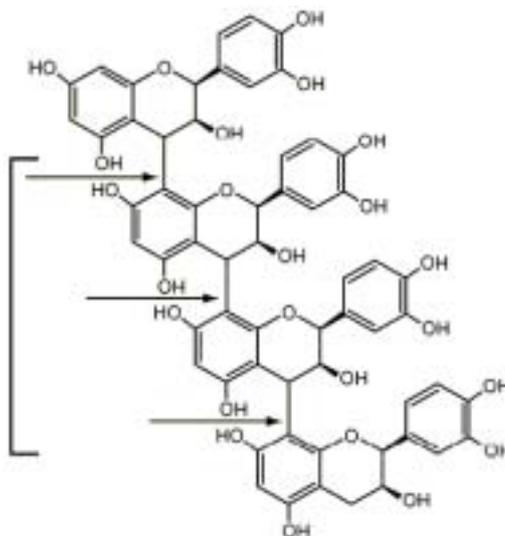
**Figura 8** - Mecanismo de hidrólise ácida dos taninos.

A hidrólise reduz o tamanho molecular do componente flavonóide; assim, as moléculas ficam com maior mobilidade e os extratos tânicos ficam, também, livres de gomas, que foram hidrolisadas, reduzindo a viscosidade dos adesivos; conseqüentemente a adesão química se torna mais eficiente entre as moléculas polifenólicas e o agente ligante, formaldeído ou paraformaldeído (SOWUNMI et al., 1996, 2000).

Bisanda et al. (2003) hidrolisaram os taninos da casca de acácia com 33% de hidróxido de sódio, sob agitação, por um período de três horas, mantendo a temperatura a 90 °C. Foi adicionado óleo Castor na mistura. Em seguida, abaixou-se a temperatura para 70 °C e adicionou-se ácido acético; a mistura foi resfriada para 25 °C. Nesse trabalho, os autores produziram chapas de partículas, utilizando casca de café, e encontraram valores menores de absorção em água e inchamento em espessura para as chapas coladas com taninos hidrolisados, em relação às chapas coladas com uréia-formaldeído.

Pizzi e Stephanou (1998) reportaram um aumento na resistência dos adesivos à base de taninos de mimosa, após tratamento com anidrido acético e subsequente tratamento alcalino. Eles sugeriram as seguintes reações: a) abertura do anel heterocíclico, ligado ao anel (A e B) da unidade flavonóide, formando compostos mais flexíveis e reduzindo a rigidez da molécula de tanino

e, por conseqüência, a fragilidade dos adesivos; b) clivagem das ligações interflavonóides (Figura 9), resultando em flavonóides menores; c) hidrólise das gomas hidrocoloidais, que são hidrofóbicas e muito viscosas, até mesmo em baixas concentrações. A presença dessas gomas nos extratos tânicos promove a alta viscosidade da solução e, também, a baixa resistência à umidade (SOWUNMI et al., 2000).



Fonte: Haslam (1988).

**Figura 9** - Pontos de quebra das ligações interflavonóides dos taninos condensados.

Carneiro (2002) produziu adesivos tânicos de eucalipto, a partir de taninos hidrolisados com viscosidades variando entre 350 e 580, permitindo o seu emprego na fabricação de chapas de aglomerado, com valores de resistência à tração perpendicular superior ao mínimo estabelecido pela norma CSA.

Mori (2000) constatou que os adesivos de *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus urophylla* apresentaram viscosidade menor e similar à viscosidade dos adesivos de acácia-negra, após a reação de sulfitação e hidrólise ácida. A redução na viscosidade melhorou a reatividade dos taninos com o paraformaldeído e, também, a aplicabilidade do adesivo na madeira. Carneiro et al. (2001), estudando o tempo de reação, a porcentagem de sulfito de sódio e o pH, verificaram que os adesivos de taninos de eucalipto, com pH

igual a 2, apresentaram os menores valores de resistência ao cisalhamento, enquanto os adesivos produzidos com pH igual a 3 melhoraram as propriedades dos adesivos e, conseqüentemente, aumentaram a resistência.

Mori (2000), estudando três espécies de eucaliptos, constatou que a reação de sulfitação diminuiu o peso molecular médio e que ocorreu diminuição ainda maior do peso molecular quando os taninos foram submetidos a uma reação de sulfitação e hidrólise ácida. O mesmo autor verificou que os polímeros de taninos da casca das três espécies de eucaliptos são polidispersos, ou seja, os polímeros que constituem os taninos apresentam cadeias de comprimentos diferentes.

Sowunmi et al. (2000) hidrolisaram os taninos das cascas de mangrove com hidróxido de sódio a 33%, por um período de 1 a 5 horas, mantendo-se o pH no valor próximo de 8; outro tratamento foi a hidrólise com ácido acético por um período de 1 a 3 horas. Os autores estudaram os parâmetros cinéticos a partir da técnica de DSC (calorimetria diferencial exploratória) para comparar a efetividade da extensão da hidrólise dos taninos, monitorando a resposta de cura relativa da reação do formaldeído com os taninos hidrolisados e não-hidrolisados; constatou-se que a energia de ativação dos taninos hidrolisados foi menor que a energia de ativação dos taninos não-hidrolisados.

## **2.7. Análise de adesivos por calorimetria diferencial exploratória (DSC)**

A análise térmica foi definida por Mackenzie como sendo “um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida, enquanto a amostra é submetida a um aquecimento programado (taxas de aquecimento)”. Dentre as técnicas termoanalíticas mais utilizadas, encontram-se a análise térmica diferencial (DTA - do inglês Differential Thermal Analysis), na qual se acompanha a variação de temperatura da amostra, em relação a um material inerte de referência, e a calorimetria exploratória diferencial (DSC - do inglês Differential Scanning Calorimetry), na qual se acompanha a variação da energia entre a amostra e a referência. A nomenclatura e as abreviaturas seguem o padrão sugerido por Ionashiro & Giolito, segundo recomendação da Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria – ABRATEC (BERNAL et al., 2002).

Num experimento de calorimetria exploratória diferencial, mede-se a variação de entalpia que ocorre entre a amostra e a referência durante o processo de aquecimento/resfriamento. Diferentes arranjos de construção utilizam o mesmo nome para o equipamento (ABRATEC, 2004).

O estudo da cinética de reações, através de DSC, baseia-se na medida da taxa em que o calor é gerado numa reação química exotérmica. A suposição de que o calor gerado por uma reação química é proporcional à extensão da cura permite determinar os parâmetros cinéticos, a partir da análise das curvas de DSC, obtidas nos modos isotérmico ou não-isotérmico.

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 um determinado processo químico, mas também permite uma medida quantitativa do calor associado com o processo (GARRO et al., 1996). A calorimetria exploratória diferencial também está sendo usada para monitorar o processo de cura de adesivos, sob diferentes temperaturas e umidades (PARK et al., 1999).

As análises térmicas englobam um grupo de técnicas nas quais as propriedades físicas específicas de um material são avaliadas em função da temperatura. Essas técnicas incluem a medida de temperaturas nas quais mudanças podem acontecer. Quando a energia é absorvida (transição endotérmica) e cedida (transição exotérmica) durante a fase de transição ou reação química, as taxas de mudanças físicas são resultantes das variações de temperatura, conseqüentemente as análises térmicas têm fornecido contribuições importantes na caracterização dos adesivos.

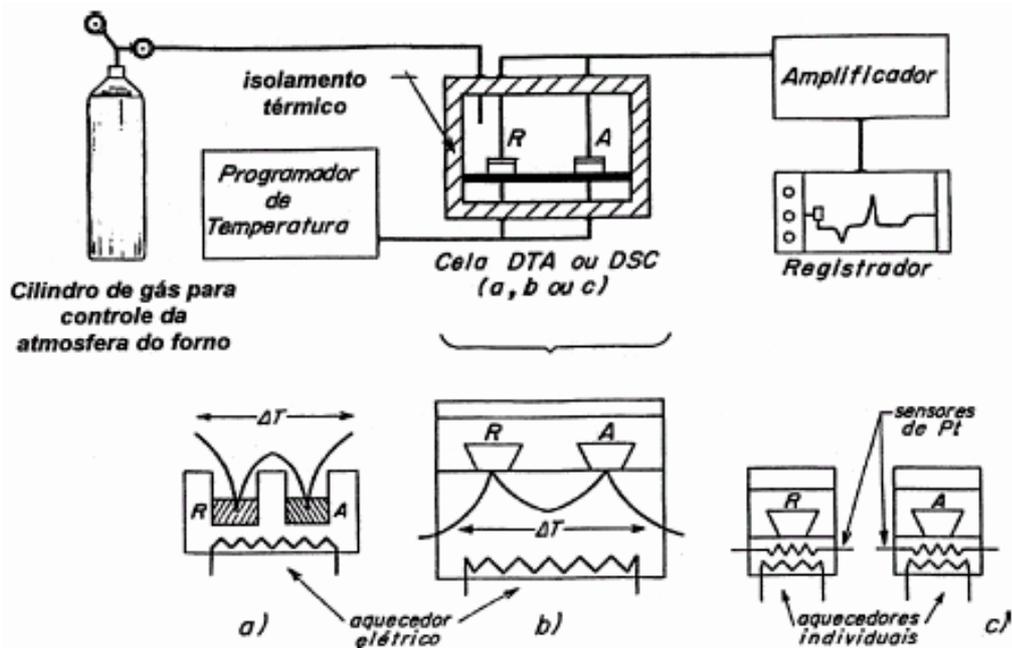
Essas técnicas fornecem uma “impressão digital” que pode caracterizar um adesivo, individualmente, e fornecer dados sobre sua estabilidade térmica. Dados de análises térmicas podem permitir, também, a avaliação de parâmetros cinéticos para as mudanças químicas, que podem acontecer durante o processo de aquecimento. Para as cadeias insolúveis de adesivos, essas técnicas térmicas têm sido utilizadas para estabelecer o grau e a taxa de cura, bem como permitir estudos da cinética química das reações de cura e o seu comportamento, além de estudar as reações de degradação (PIZZI; MITTAL, 1994). A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica que monitora

a evolução de calor ou absorção de qualquer reação que esteja ocorrendo numa amostra.

A técnica de DSC (calorimetria exploratória diferencial) tem sido extensivamente utilizada na determinação de parâmetros cinéticos de reações de diversos tipos em experimentos isotérmicos ou dinâmicos. Os adesivos fenólicos convencionais têm sido estudados pela técnica de DSC, como também formulações adesivas à base de taninos (FECHTAL; RIEDL, 1993).

### 2.7.1. Princípio de funcionamento

De acordo com Pizzi e Mittal (1994), os resultados quantitativos podem ser obtidos pela conversão do compartimento da amostra de um aparelho de DTA, num calorímetro diferencial. O instrumento DSC é constituído basicamente por esse princípio. Nessa ligação, a amostra e a referência são aquecidas diretamente com aquecedores separados em forma de espiral, como pode ser observado na Figura 10.



a) DTA, b) DSC com fluxo de calor e c) DSC com compensação de potência.

Fonte: Bernal et al. (2002).

**Figura 10** - Esquema de um equipamento genérico para análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Um aquecedor, em forma de espiral, aumenta a temperatura do material de referência a uma taxa constante. Um segundo aquecedor em espiral encontra-se na amostra. A amostra e a referência são mantidas na mesma temperatura. Quando a fase muda ou mudanças cinéticas ocorrem, as temperaturas da referência e da amostra começam a ficar ligeiramente diferentes, o que gera uma corrente entre os sistemas de termopares que mede a diferença de temperatura entre as duas células.

Um mecanismo é ativado pela corrente elétrica para destinar força extra para a célula com temperatura mais baixa. Dessa forma, a temperatura das células da referência e a da amostra mantêm-se iguais durante o processo. A quantidade de energia elétrica usada no aquecimento da amostra e da célula de referência é medida precisa e continuamente, conseqüentemente a energia elétrica consumida é uma medida exata do número de calorías usadas no aquecimento das células (PIZZI; MITTAL, 1994).

As curvas DSC apresentam forma semelhante às descritas para DTA, entretanto quando ocorre um processo de absorção de calor, endotérmico, surge um pico positivo (já que o aquecedor da amostra deve dissipar calor para manter a temperatura igual à referência), enquanto no processo de emissão de calor, exotérmico, o pico é negativo, o que torna necessário marcar o sentido dos processos no gráfico (BERNAL et al., 2002). As áreas dos picos são medidas exatas dos ganhos de calor envolvidos no processo. Dos dados registrados, podem ser obtidos resultados quantitativos e analíticos precisos (PIZZI; MITTAL, 1994).

O DSC fornece muitas informações sobre o ordenamento molecular, incluindo temperatura de transição cristalina ( $T_g$ ), temperatura de derretimento ( $T_m$ ) ou calor de fusão e entropia de fusão. O comportamento do derretimento no DSC permite a determinação da extensão da cristalinidade. Essa técnica é mais freqüentemente usada na medida do calor de reação para o estudo dos tipos de polimerização mais freqüentes dos adesivos, pois pode fornecer medidas quantitativas do calor e da taxa de reação de cura. Os três métodos para obtenção de curvas de cura isotérmica, usando a técnica do DSC, são operações isotérmicas, análises de termogramas com diferentes taxas de exploração e análise exploratória em resinas parcialmente curadas. As temperaturas de transição cristalina ( $T_g$ ) das ligações cruzadas do polímero,

em geral, mostram um acréscimo quando o número dessas ligações aumenta. Tal fato demonstra que a ( $T_g$ ) é um índice muito útil para determinar o grau de cura do polímero. A temperatura de transição cristalina ( $T_g$ ) é dependente da flexibilidade da cadeia e do volume livre associado à estrutura química, como também da densidade global das ligações cruzadas (PIZZI; MITTAL, 1994).

### 2.7.2. Obtenção dos parâmetros cinéticos por DSC

Segundo Garro et al. (1997), os parâmetros de análises de entalpia das reações de taninos com formaldeído são analisados por *softwares* que utilizam os métodos de Borschardt-Daniels, de Ozawa e outros equivalentes. Esses métodos descrevem a influência do tempo e da temperatura na reatividade, e o programa calcula a energia de ativação, a energia entálpica, o fator pré-exponencial, a ordem de reação e a constante num experimento simples, com variação de temperatura programada. Os métodos assumem que a reação ocorre de acordo com as enésimas ordens cinéticas e que a influência da temperatura na reatividade segue uma expressão do tipo Arrhenius.

A teoria básica para aplicação da técnica de DSC para a cura dos polímeros termofixos baseia-se na taxa de reação do processo cinético ( $d\alpha/dt$ ), proporcional ao fluxo de calor medido ( $\phi$ ) (GARRO et al., 1997; ROSU et al., 2004).

Assim, a taxa de reação é diretamente proporcional à taxa de geração de energia na forma de calor ( $\phi$ ), de acordo com a equação:  $d\alpha/dt = \phi/\Delta H$ , em que  $\Delta H$  é a área total sob a curva, correspondendo ao calor exotérmico, que é bem conhecido e pode ser usado para quantificar a extensão da reação de cura (ROSU et al., 2004).

Normalmente, variando-se 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 que apresenta a menor energia de ativação. Isto significa que essa formulação requer um nível mínimo de energia e tempo de prensagem para atingir o estado termofixo, o que é determinante para o uso em condições industriais. As análises térmicas permitem a tomada de decisão na escolha e no uso de formulações adesivas

que apresentem as menores energias de ativação, o que implica menor consumo de energia.

Durante a colagem, os adesivos passam por uma série de modificações e reações, que incluem evaporação de água livre e formaldeído residual, evaporação de água de reação e, também, a reação entre oligômeros, com a formação de pontes metilênicas, culminando com a cura, que é o ponto onde se forma o retículo polimérico rígido.

De acordo com Christiansen e Gollob (1985), as análises de resóis por DSC devem ser conduzidas com as amostras contidas em cápsulas seladas de aço inoxidável, para que sejam suprimidas as endotermas de vaporização da água e do formaldeído; estas endotermas mascaram os picos exotérmicos relativos à cura do adesivo. Conforme esses autores, os adesivos fenólicos convencionais apresentam picos exotérmicos largos na faixa de 139 a 151 °C, que correspondem à formação do retículo polimérico tridimensional por meio de ligações metilênicas entre os oligômeros do adesivo.

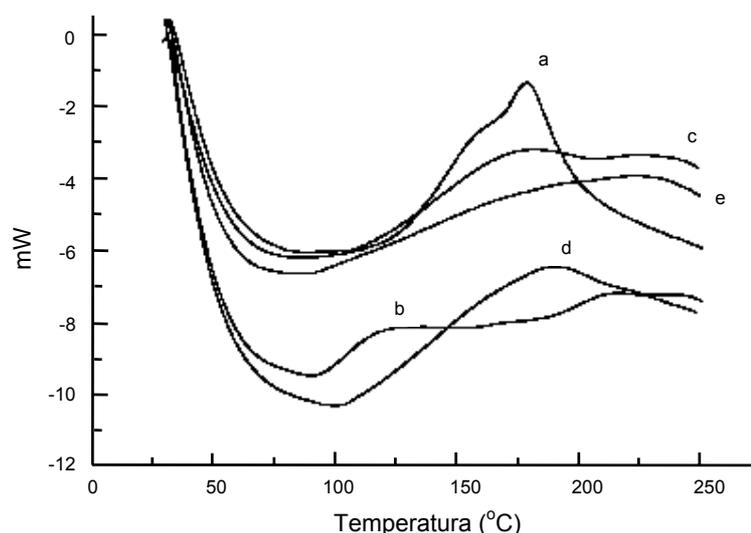
O tempo de gelatinização dos adesivos (*gel time*) pode refletir variações de reatividade nas formulações adesivas, porém não pode ser utilizado para prever o desempenho de um determinado adesivo na colagem de madeira, nem servir como base de inferência sobre a natureza das reações de polimerização que ocorrem durante a cura do adesivo. A comparação dos tempos de gelatinização com as temperaturas dos picos nos termogramas de DSC não mostra uma relação aparente. De acordo com Duswalt (1974), isso se deve ao teste para obtenção do tempo de gelatinização que é feito em condições isotérmicas e é fortemente afetado pelas propriedades reológicas e pelo peso molecular do adesivo, enquanto os termogramas de DSC são obtidos em condições não-isotérmicas ou exploratórias (da temperatura ambiente até 200-250 °C).

Mori et al. (2002), estudando três espécies de eucalipto para produção de adesivos tânicos, constataram que os picos obtidos dos adesivos de taninos de eucalipto são amplos e, também, apresentam temperaturas elevadas de cura. O valor mais elevado foi observado para o adesivo de taninos de *Eucalyptus grandis* (224,56 °C). Verificaram, também, que tanto o adesivo de taninos de acácia-negra quanto o de *Eucalyptus grandis* apresentavam

dois picos de cura, isto é, 126,09 e 216,2 °C; e 183,07 e 224,56 °C, respectivamente.

Pizzi (1983) e Fechtal e Riedl (1993) ressaltaram que, provavelmente, tal fato pode significar que os adesivos de taninos necessitam de maior tempo de polimerização que o adesivo fenol-formaldeído, possivelmente pela baixa formação de pontes metilênicas, provocada por algum impedimento estérico entre moléculas e, ou, pela presença de compostos não-tânicos no extrato. Essa relação também pode ser provocada pela presença de compostos com vários pesos moleculares, que se polimerizam a partir da temperatura de 100 °C. Constatou-se, também, que os adesivos de taninos de eucalipto apresentaram altas temperaturas de cura, com bandas largas de polimerização, começando a partir da temperatura de 100 °C, como pode ser visto na Figura 11.

Sowunmi et al. (2000) utilizaram a técnica de DSC para comparar a efetividade da extensão da hidrólise dos taninos, monitorando a resposta de cura relativa da reação do formaldeído com os taninos hidrolisados e não-hidrolisados; os autores verificaram que a energia de ativação dos taninos hidrolisados foi menor que a energia de ativação dos taninos não-hidrolisados.



a) adesivo fenol-formaldeído comercial, b) adesivo de taninos de acácia-negra comercial, c) adesivo de taninos de *Eucalyptus grandis*, d) adesivo de taninos de *Eucalyptus saligna* e e) adesivo de taninos de *Eucalyptus urophylla*.

Fonte: Mori et al. (2002).

**Figura 11** - Termogramas dos adesivos obtidos por análises em DSC.

Carneiro (2002) estudou os parâmetros cinéticos dos adesivos à base de taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético, da casca de *Eucalyptus*, fortificado com quatro diferentes porcentagens do adesivo comercial de uréia-formaldeído e constatou que os valores de entalpia e de temperatura de pico aumentaram à medida que se aumentou a porcentagem do adesivo de uréia-formaldeído na composição do adesivo fortificado, o que se deve provavelmente ao aumento do número de ligações cruzadas e às interações entre os dois adesivos. Os adesivos fortificados, com a maior porcentagem de uréia-formaldeído (75%), atingiram os maiores valores de entalpia, ou seja, esses adesivos precisaram de maior absorção de energia para que ocorressem as reações químicas necessárias à cura. Verificou também que o adesivo comercial à base de uréia forneceu a menor temperatura de pico (T) e baixa energia de ativação, quando utilizado sozinho, o que implica menor gasto de energia.

Bisanda et al. (2003) avaliaram misturas de adesivos de taninos hidrolisados com adesivos de uréia-formaldeído na fabricação de chapas de partículas e constataram que os adesivos fortificados apresentaram cura mais rápida, resultando em compostos com boa resistência à água e umidade, quando comparados à uréia-formaldeído. As análises térmicas, feitas a partir da técnica de calorimetria exploratória diferencial, mostraram que as misturas de taninos apresentaram melhor estabilidade térmica e que possuem maior temperatura de transição vítrea, em relação ao adesivo uréia-formaldeído. Verificou-se, também, que para os três adesivos estudados (FF, UF e taninos hidrolisados) as curvas foram endotérmicas e o primeiro ponto de instabilidade da curva foi alcançado na temperatura de transição vítrea. A temperatura de transição vítrea é um parâmetro fortemente dependente do grau de cura e das ligações cruzadas, não podendo ser o melhor critério de comparação entre os adesivos, exigindo a consideração outros parâmetros.

De acordo com Park et al. (1999), o grau de cura dos adesivos fenólicos é proporcional à temperatura de pré-cura e ao tempo. O mesmo acontece com a taxa de cura e a umidade, no entanto a taxa de cura não apresenta a mesma tendência com o conteúdo de umidade inicial de amostras. Os autores concluíram, ainda, que a umidade dentro de uma amostra pode retardar a cura da resina.

### **2.7.3. Parâmetros obtidos pela técnica de DSC**

#### **2.7.3.1. Ordem de reação**

Segundo Barcelar (2001), a ordem de reação (N) é uma classificação segundo o número de moléculas que atuam na velocidade da reação. É importante lembrar que a ordem de uma reação não pode ser prevista a partir da sua estequiometria, mas determinada experimentalmente, podendo ser um número fracionário.

Garro et al. (1996) determinaram os parâmetros cinéticos da condensação do ácido gálico com formaldeído pelo método Borchardt-Daniel e constataram que, para uma mesma taxa de aquecimento, os valores de ordem da reação diminuíram à medida que o valor de pH dos adesivos aumentou; concluiu-se que, em pH maiores, o número de moléculas envolvidas na reação é menor.

#### **2.7.3.2. Energia de ativação**

A energia de ativação pode ser entendida como uma barreira que precisa ser ultrapassada para que a reação ocorra. Quanto maior a energia de ativação de uma reação, maior a barreira a ser ultrapassada e menor a velocidade da reação. Menores valores de energia de ativação, provavelmente, implicam que o adesivo precisará de menor consumo energético para que comecem a acontecer as reações químicas necessárias à sua cura, por exemplo, a policondensação (reação típica das resinas fenólicas) (BARCELAR, 2001).

Sowunmi et al. (2000), estudando os taninos de mangrove, verificaram que a energia de ativação dos adesivos hidrolisados foi menor que a energia dos adesivos de taninos não-hidrolisados. Garro et al. (1997) estudaram os parâmetros cinéticos dos adesivos produzidos com taninos de tara (*Caesalpinia spinosa*) e formaldeído, em função do pH, e verificaram que a menor energia de ativação foi encontrada para pH 8,8 (112 Kj/mol); em contrapartida, a maior energia de ativação foi com pH de 10,2 (157 Kj/mol). De acordo com esses autores, geralmente uma energia de ativação mínima é requerida como condição ótima para uma reação.

### 2.7.3.3. Entalpia

É o calor (energia térmica) atribuído a um composto ou reação química, medido geralmente em kcal ou kJ. Os valores de entalpia indicam, no caso das resinas termofixas, a quantidade de energia absorvida para que ocorram as reações químicas necessárias à cura. Assim, a entalpia, associada aos outros parâmetros cinéticos, pode indicar se, de fato, as reações de cura aconteceram.

Em trabalho realizado por Mori et al. (2001), os valores de entalpia para os taninos foram relativamente próximos ou inferiores àqueles obtidos para o adesivo fenólico comercial. Conforme Garro et al. (1997), valores menores de entalpia encontrados se devem ao fato de os taninos já estarem no extrato como estruturas tridimensionais previamente polimerizadas, requerendo, assim, menos energia para atingir o estado rígido.

Carneiro (2002) verificou dois picos nos termogramas obtidos para uma mistura de adesivo de uréia comercial e taninos de *Eucalyptus grandis*, indicando que inicialmente houve polimerização do adesivo à base de uréia-formaldeído e, depois, a cura do adesivo de taninos. Esse fato evidenciou, pelo menos em parte, o alto valor de entalpia encontrado.

### 2.7.3.4. Temperatura de pico

Com relação ao aspecto quantitativo, segundo Bernal et al. (2002), a temperatura de pico representa o ponto no qual a entrada de calor é igual à razão de absorção de calor. Tomando como referência a área de adesivos, uma menor temperatura de pico (T) implica menor tempo de prensagem e, conseqüentemente, menor gasto de energia.

Mori et al. (2001) determinaram os parâmetros cinéticos de três espécies de eucalipto, comparando-os com parâmetros do adesivo fenólico comercial, e constataram que os termogramas dos adesivos à base de taninos tiveram comportamento diferente do adesivo fenólico, que apresentou pico de cura na temperatura de 178 °C, enquanto os adesivos tânicos apresentaram bandas largas de cura, com topos máximos na temperatura de 229 °C. Isto ocorre porque os taninos são compostos de oligômeros de tamanho variado,

que curam em temperaturas crescentes, de acordo com o seu peso molecular, por isto não apareceu o pico de cura típico dos adesivos fenólicos, conforme já observado por Fechtal e Riedl (1993).

## **2.8. Cromatografia de permeação de gel – GPC**

A cromatografia de permeação de gel é o método mais utilizado para determinar os pesos moleculares médios dos taninos e a distribuição destes no polímero. Várias propriedades dos polímeros, que são importantes em termos de sua processabilidade e aplicações, estão diretamente relacionadas com os pesos moleculares específicos. A determinação do peso molecular dos taninos é uma variável importante na síntese dos adesivos, uma vez que a viscosidade e o tempo de cura são influenciados.

A cromatografia de permeação em gel é um meio de separação de componentes individuais de uma amostra complexa. A solução da amostra permeia através dos poros de um material em gel, com seleção das moléculas da amostra, de acordo com seus tamanhos efetivos na solução (seus volumes hidrodinâmicos). Durante o percurso, as moléculas maiores eluem primeiro, as moléculas menores, que permeiam num grande número de poros, eluem por último. A separação ocorre numa coluna cromatográfica cheia com um gel, que pode ser rígido (sílica, vidro), semi-rígido (copolímero de divinilbenzeno-estireno) ou mole (polissacarídeos, metacrilatos). A amostra de uma solução diluída de polímero é introduzida numa corrente de solvente que flui através da coluna. Os polímeros podem estar na forma de pó ou pellets. Moléculas grandes podem penetrar somente um pouco na porção interna do gel, enquanto moléculas menores penetram em grande parte no interior do gel (COLLINS et al., 1990). Segundo os autores, o método pode ser aplicado a uma grande variedade de solventes e polímeros, dependendo do tipo de gel usado. Com géis de poliestireno, os polímeros relativamente não-polares podem ser medidos em solventes como tetrahidrofurano, tolueno, ou o-diclorobenzeno (sob altas temperaturas). O solvente mais utilizado é o tetrahidrofurano.

Entre as diferentes técnicas cromatográficas, a exclusão por diferença de tamanho, GPC, é, em geral, a mais simples e a mais amplamente usada

em análise de taninos. Normalmente, a GPC é executada com polímeros não-polares e solventes orgânicos. A separação cromatográfica depende, exclusivamente, do tamanho molecular do polímero, sem influência de outros fenômenos, como adsorção, partição ou troca de íon; logo, o uso da cromatografia por permeação de gel é um método rápido, simples e apropriado para o estudo do peso molecular médio das moléculas poliméricas.

A distribuição do peso molecular é obtida quando o sistema é calibrado com padrões, portanto a distribuição do peso molecular é um método limitado pela avaliabilidade da calibração com os padrões e, normalmente, o padrão usado é o poliestireno, por não serem encontrados os pesos moleculares dos próprios taninos (HEMINGWAY; KARCHESY, 1989). Mori (2000), estudando os pesos moleculares dos taninos de *Eucalyptus grandis*, construiu a curva de calibração com padrões de poliestireno; no entanto, a presença de grupos hidroxilas da molécula de tanino pode promover interações por adsorção no gel ou ligação intermolecular por união com hidrogênio, o que conduz à estimação incorreta do MW. Estes fenômenos podem ser minimizados com o uso de fases móveis mais polares, como DMSO, DMF e THF. Outro procedimento é proteger os grupos hidroxilas como derivados acetilados, derivados metilados ou derivados siliil (CADAHIA et al., 1996).

O uso simultâneo de um eluente, como tetrahidrofurano, com derivados acetilados, gera resultados melhores para estudos das distribuições e dos pesos moleculares dos taninos e outros biopolímeros, por exemplo, lignina. Viriot e Scalbert (1994) derivatizaram os taninos com anidrido acético e piridina (1:1) e verificaram que a acetilação com a mistura de anidrido acético-piridina de um mesmo elagitanino resultou num único produto de cada composto, que é parcialmente degradado se o excesso de reagentes for destruído por adição de água ou metanol; observou-se, portanto, maior estabilidade com os derivados peracetilados.

Soto et al. (2001) avaliaram o efeito da composição de misturas de solventes para a extração de poliflavonóides da casca de *Pinus radiata*. As frações obtidas foram caracterizadas por cromatografia de permeação em gel. As amostras de taninos foram acetiladas de acordo com o método utilizado por García-Vallejo e os produtos acetilados, analisados por CPG. Foram utilizadas três colunas, conectadas em série, à temperatura de 60 °C e fluxo de

0,4 mL/min. THF foi usado como fase móvel e a detecção foi a 280 nm. A curva de calibração foi feita com padrões de poliestireno.

No Quadro 1, Mori (2000) apresenta os valores dos pesos moleculares dos taninos após a sulfitação ácida dos taninos das casca de *Eucalyptus grandis*, *Eucalptus saligna* e *Eucalyptus urophylla*, extraídos com água e 3% de sulfito à temperatura de 70 °C, durante 3 horas, ou seja, nas condições em que são extraídos os taninos para a síntese de adesivos. Nesse experimento, o autor verificou que, para as três espécies estudadas, a reação de sulfitação diminuiu o peso molecular; ocorreu, ainda, uma diminuição maior do peso molecular quando os taninos foram submetidos à reação de sulfitação ácida. Constatou, também, que os polímeros de taninos da casca das três espécies de eucaliptos são polidispersos, ou seja, os polímeros que constituem os taninos apresentam cadeias de comprimentos diferentes.

**Quadro 1** - Peso molecular aritmético (Mn), peso molecular médio (Mw) e polidispersidade (DP=Mw/Mn) do extrato aquoso das cascas de *E. grandis*, *E. saligna* e *E. urophylla*, após a sulfitação ácida

<b>Espécies</b>	<b>Mn</b>	<b>Mw</b>	<b>DP</b>
<i>Eucalyptus grandis</i>	103	214	2,08
<i>Eucalyptus saligna</i>	106	215	2,03
<i>Eucalyptus urophylla</i>	207	244	1,18

Fonte: Mori (2000).

Fechtal e Riedl (1993) determinaram os pesos moleculares dos taninos de três espécies (*Acacia mollissima*, *Eucalyptus adstringens* e *Eucalyptus sideroxylon*), antes e depois da sulfitação dos taninos. Verificaram uma redução de 40, 34 e 59%, respectivamente, nos pesos moleculares após a sulfitação dos taninos. Para tanto, primeiramente, os taninos foram acetilados com piridina/anidrido acético (1:1) e imersos em banho quente por quatro horas, tendo a reação continuado por 12 horas à temperatura ambiente. Para os compostos que apresentaram traços de água, fez-se necessária a adição de um excesso de anidrido acético na mistura da reação. Tetrahidrofurano, contendo 0,4% de ácido tricloroacético, foi usado como eluente. Segundo esses autores, a vantagem de usar esse tipo de eluente é que ele minimiza a

agregação. A curva de calibração foi feita com o uso de padrões de polietileno glicol (PEG), com peso molecular entre 106 e 12.600.

Garro et al. (1996) utilizaram o ácido gálico como modelo de taninos hidrolisáveis, reagindo-os com formaldeído em diferentes valores de pH, razão molar, temperatura e diferentes tempos de reação; os produtos obtidos dessas reações foram analisados após acetilação por cromatografia de permeação em gel.

Willians et al. (1983) determinaram o peso molecular aritmético e a polidispersidade dos taninos da casca de *Pinus taeda*, encontrando os seguintes valores: 1.560 e 1,26, respectivamente. A calibração foi feita com padrões de poliestireno.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

Os taninos empregados neste experimento foram extraídos da casca de *Eucalyptus grandis* e de angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina*), provenientes de plantios da Universidade Federal de Viçosa – Viçosa-MG, com idade de 20 e 35 anos, respectivamente. As cascas foram moídas em moinho martelo e, em seguida, peneiradas, recolhendo-se a fração que passou na peneira de 60 mesh e foi retida na de 40 mesh. Depois de peneiradas, foram acondicionadas em sacos plásticos, com teor de umidade médio de 15%.

#### 3.1. Extração dos taninos

Para a extração dos taninos da casca de *Eucalyptus grandis* utilizou-se a metodologia empregada por Carneiro (2002), por ter apresentado maior rendimento em taninos. A extração foi feita em autoclave à temperatura de 70 °C, por um período de 3 horas, adicionando-se 4,5% de sulfito de sódio à água de extração. Utilizou-se uma relação licor/casca de 20:1.

Para a extração dos taninos da casca de angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina*), inicialmente determinou-se o rendimento gravimétrico em taninos para verificar a influência do sulfito de sódio, como sal extrator. As extrações foram feitas em autoclave de laboratório, à temperatura de 100 °C, por um período de 3 horas, usando uma relação licor/casca de 20:1. A quantidade de sulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), adicionada para cada tratamento, foi

igual a 0; 1,5; 3; 4,5; e 6% sobre a massa seca de casca. Todas as extrações foram feitas em triplicatas.

Em seguida, o extrato foi filtrado, empregando-se uma peneira com malha de 1,0 mm<sup>2</sup>, novamente filtrado em uma flanela e, posteriormente, em funil de vidro sinterizado de porosidade igual a 1. O filtrado final, cerca de 1.500 mL, foi concentrado até um volume de 150 mL, para determinação do índice de Stiasny. A massa do extrato concentrado foi determinada, retirando-se três amostras de 5 g para determinação do teor de sólidos, que foi determinado evaporando-se a água das amostras, até peso constante, a uma temperatura de 103 °C. O índice de Stiasny foi determinado pelo método utilizado por Mori (1997, 2000).

Após a determinação do rendimento gravimétrico, foram feitas extrações dos taninos de angico-vermelho em autoclave à temperatura de 100 °C, por um período de 3 horas, adicionando-se 3% de sulfito de sódio à água de extração. Aplicou-se essa metodologia por apresentar o melhor índice de Stiasny e, conseqüentemente, melhor rendimento em taninos.

Utilizou-se uma relação licor/casca de 20:1 para ambas as espécies. Os extratos tânicos, tanto de *Eucalyptus grandis* quanto de angico-vermelho, foram distribuídos em bandejas de alumínio e levados à estufa a uma temperatura de 70 °C, até secagem total. Os taninos foram moídos até granulometria de 100 mesh, para posterior produção dos adesivos. Foram produzidos, aproximadamente, 4 kg de taninos em pó para cada espécie.

### **3.2. Sulfitação dos taninos**

Para a sulfitação, os taninos foram dissolvidos em água, adicionando 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 minutos.

### **3.3. Hidrólise dos taninos**

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 minutos e os seguintes valores de pH: 3, 4, 5 e 6 (pH dos taninos não-hidrolisados).

### **3.4. Produção dos adesivos**

Para a produção de adesivos, foram utilizadas as soluções aquosas, contendo os taninos sulfitados e, ou, hidrolisados e, também, os taninos brutos, ou seja, sem modificação química. Para tanto, os taninos foram misturados em solução com o agente endurecedor formaldeído, agitando-o com um bastão de vidro por 1 minuto. Em todos os tratamentos, utilizou-se 10% de formaldeído em relação à massa seca de sólidos.

### **3.5. Propriedades dos adesivos**

O teor de sólidos dos adesivos foi calculado de acordo com Moslemi (1974), evaporando-se a água das amostras, contendo 3 g de adesivo, que foram levados à estufa até atingirem peso constante.

O tempo de gelatinização foi obtido com amostras de 1 g do adesivo, que foram colocadas em tubos de ensaio de 15 cm de altura e 2 cm de diâmetro, em cujo interior foi mergulhado um bastão de vidro. O conjunto tubo-bastão foi aquecido até 170 °C, cronometrando-se o tempo gasto para a polimerização do adesivo.

A viscosidade foi obtida por um viscosímetro Brookfield-LV (splinder 3) empregando-se uma velocidade de rotação de 12 rpm, em amostras de aproximadamente 300 mL, em três repetições.

O tempo de trabalho do adesivo foi determinado com o auxílio de um cronômetro, acionado após a adição do agente endurecedor formaldeído; para cada amostra, o tempo foi tomado até o endurecimento (cura) do adesivo. Foram utilizados 6 mL, em três repetições.

### **3.6. Colagem das lâminas**

Para determinar a resistência da linha de cola ao cisalhamento e a porcentagem de falha na madeira, foram produzidas 384 juntas, constituídas de

duas lâminas de *Eucalyptus grandis*. A espessura média das lâminas foi de 0,60 cm e a umidade média, em torno de 8,0%. As juntas foram produzidas com dimensões finais de 38X10X0,6 cm, aplicando-se 250 g/m<sup>2</sup> de adesivo em face dupla. As juntas foram prensadas a 12 kgf/cm<sup>2</sup> e temperatura de prensagem de 170 °C, durante 8 minutos. Depois de prensadas, as juntas coladas foram condicionadas à temperatura ambiente, até que alcançassem a umidade de equilíbrio (±14%). Após esse período, as juntas coladas foram seccionadas de acordo com a Norma ASTM – 2339/93, para a obtenção dos corpos-de-prova, que foram condicionados à temperatura de ±20 °C e umidade relativa de 65%. Após equilíbrio, a resistência ao cisalhamento e a falha na madeira foram determinadas.

### 3.7. Cromatografia de permeação em gel

Para determinar os parâmetros cinéticos dos adesivos de taninos hidrolisados e, ou, sulfitados, selecionaram-se aqueles com viscosidade inferior a 1500 cP. Aplicando-se este critério, foram obtidas 11 amostras para *Eucalyptus grandis* e 30 amostras para *Anadenanthera peregrina* (angico-vermelho). Este procedimento foi adotado porque a viscosidade acima de 1500 cP impede o seu uso na indústria de aglomerados e compensados.

Para a determinação dos pesos moleculares dos taninos brutos, ou seja, sem sofrer reação de hidrólise e, ou, sulfitação, foram extraídas amostras com 30 g de cascas de *Eucalyptus grandis* e angico-vermelho, separadamente, com uma mistura de água-metanol (20:80), à temperatura ambiente, por um período de 24 horas. Após a extração, o extrato metanólico foi filtrado em membrana de poliestireno com porosidade igual 0,45 µm. Depois, o extrato foi levado a um aparelho de rotavapor a 40 °C, para remoção do metanol. A fração aquosa foi, então, liofilizada.

Foram liofilizadas também alíquotas de 3 g dos taninos sulfitados e, ou, hidrolisados.

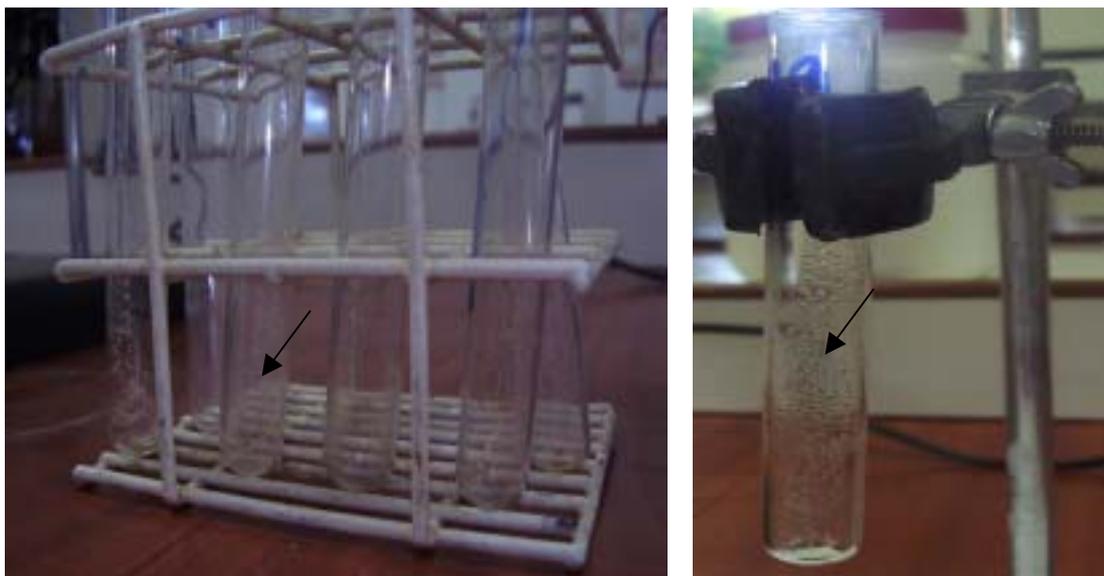
Após a liofilização, amostras de 20 mg foram acetiladas. Para a acetilação, os taninos foram reagidos com anidrido acético e piridina (1.2:1) durante 1 hora, a 70 °C, em banho-maria. A mistura foi deixada em repouso por 12 horas, para completa acetilação. Após esse período, recolheu-se o

precipitado obtido; para aqueles que não apresentavam precipitado visível, a mistura foi levada a um funil de separação, adicionando-se 4 mL de éter-di-etílico e 3 mL de água destilada. Recolheu-se a fase éter, e esta foi evaporada em estufa, com ventilação forçada, à temperatura de 38 °C. Para remoção da piridina residual, foi necessária a lavagem dos taninos acetilados com tolueno; essa operação foi repetida três vezes, para total remoção da piridina. O tolueno foi evaporado numa atmosfera de nitrogênio.

As amostras de 3-5 mg de taninos acetilados foram dissolvidas em 1 mL de tetrahidrofurano. As separações cromatográficas foram feitas em um cromatógrafo líquido SHIMADZU LC-10AD, equipado com uma bomba LC10ADvp e detector SPD-10Avp UV a 254 nm. Amostras de 20 µL foram injetadas numa coluna de permeação em gel Shim-pack GPC-802 (8 mm  $\phi$  x 30 mm), empacotada com esferas porosas de gel de copolímeros de estireno-divinilbenzeno. Utilizou-se tetrahidrofurano como fase móvel, à taxa de fluxo de 0,7 mL/min. A temperatura do forno foi mantida a 30 °C.

Os cromatogramas obtidos foram analisados com o auxílio de um programa fornecido pela SHIMADZU, obtendo-se o MN (número médio de peso molecular), o MW (peso molecular médio) e a polidispersidade.

A curva de calibração foi estabelecida com a mistura-padrão de poliestireno, com pesos moleculares variando de 486 a 9.000, fornecida pela SUPELCO. Dois pontos virtuais foram criados, para melhor interpolação dos dados. A Figura 12 ilustra os taninos acetilados após a acetilação com anidrido acético e piridina.



**Figura 12** - Taninos acetilados - precipitado visível obtido por acetilação.

### 3.8. Calorimetria diferencial exploratória

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/cm<sup>2</sup>. Aplicando-se este critério, foram obtidas 11 amostras para *Eucalyptus grandis* e 23 amostras para *Anadenanthera peregrina* (angico-vermelho). Este procedimento foi adotado porque a viscosidade acima de 1.500 cP impede o seu uso na indústria de aglomerados e compensados.

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/minuto. Calibrações de temperatura e entalpia foram estabelecidas com o composto químico índio. Foram analisados 10 mg de adesivo líquido dos taninos hidrolisados e sulfitados. Momento antes da análise no DSC, adicionou-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/minuto. Após as análises das três temperaturas, foram obtidos os parâmetros cinéticos.

### **3.9. Produção das chapas de aglomerado**

#### **3.9.1. Preparação das partículas**

Para a produção das partículas, utilizaram-se madeiras de *Pinus elliotti*, provenientes de plantios da Universidade Federal de Viçosa, com idade média de 33 anos. As toras foram seccionadas em toretes e, posteriormente, em blocos de 2,5 cm de espessura, 7 cm de largura e 20 cm de comprimento. Esses blocos ficaram mergulhados em água, durante cinco dias, e depois foram levados para autoclave, por um período de 90 minutos, à temperatura de 100 °C. Depois, os blocos foram transformados em flocos, com espessura média de 0,55 mm, 2,5 cm de largura e 7 cm de comprimento, em um moinho de facas. Esses foram secos ao ar e, posteriormente, transformados em partículas, sendo levados à estufa a  $45 \pm 2$  °C, até que seu teor de umidade atingisse  $3 \pm 0,5\%$ . A densidade da madeira, determinada segundo metodologia de Vital (1984), foi igual a  $0,50 \text{ g/cm}^3$ .

#### **3.9.2. Produção das chapas**

Das partículas da madeira de *Pinus elliotti*, foram produzidas chapas de aglomerados com dimensões finais de 40 x 40 x 1,00 cm, tendo como meta uma densidade de  $0,70 \text{ g/cm}^3$ . A massa de partículas foi calculada com base no peso seco da madeira, na densidade do material utilizado, na densidade final desejada, considerando uma taxa de compactação de 1,4, considerando, ainda, 10% de perdas no processo de produção e um teor de umidade para as partículas de 3%.

Foram fabricadas chapas de aglomerado com 8% de adesivo, à base de taninos hidrolisados com ácido clorídrico e com pH igual a 3, extraído a partir da casca de angico-vermelho. Selecionou-se este adesivo, por ter apresentado resistência da linha de cola próxima à do adesivo comercial de uréia e com baixa viscosidade, sendo essa aplicável à indústria de aglomerado. Foram fabricadas, também, chapas com 8% de adesivo à base de uréia (Cascamite PB 4072 ALBA-Química), ao qual foram adicionados 12,5, 25 e 37,5% de adesivo de taninos de angico-vermelho. A mistura das partículas com o adesivo foi realizada em misturador rotativo, utilizando-se uma pistola

pneumática para pulverização do adesivo, com um tempo médio de aplicação de 5 minutos. As partículas pulverizadas com o adesivo foram pesadas, para cada repetição, e levadas à caixa formadora. Os colchões de partículas foram formados manualmente, utilizando-se uma caixa de madeira com dimensões de 40 x 40 cm, onde as partículas foram distribuídas uniformemente. As chapas foram produzidas numa prensa de laboratório marca INCO, empregando-se uma pressão de 32 kgf/cm<sup>2</sup> e temperatura de prensagem de 170 °C, durante 8 minutos.

Depois de prensadas, as chapas foram acondicionadas à temperatura ambiente, até que atingissem umidade de equilíbrio (12%). Após esse período as chapas foram lixadas e esquadrejadas em serra circular, ficando com dimensões finais de 35 x 35 e 1,0 cm de espessura. Os corpos-de-prova para os testes mecânicos e físicos foram retirados das chapas, de acordo com a Figura 22A; suas propriedades foram determinadas segundo a norma ASTM D-1037 (1993).

Os valores médios de resistência mecânica foram comparados com os valores mínimos exigidos pela norma comercial ANSI/A – 208.1-1993 (*American National Standard for Particleboard*) e os para os testes físicos, pela norma DIN 68 761 (1) – 1961 (SANTANA e PASTORE, 1981). Para a determinação do inchamento em espessura e absorção de água, utilizou-se o mesmo corpo-de-prova usado para determinação da expansão linear.

### **3.10. Análise estatística dos dados**

#### **3.10.1. Análise estatística das propriedades e resistência da linha de cola dos adesivos**

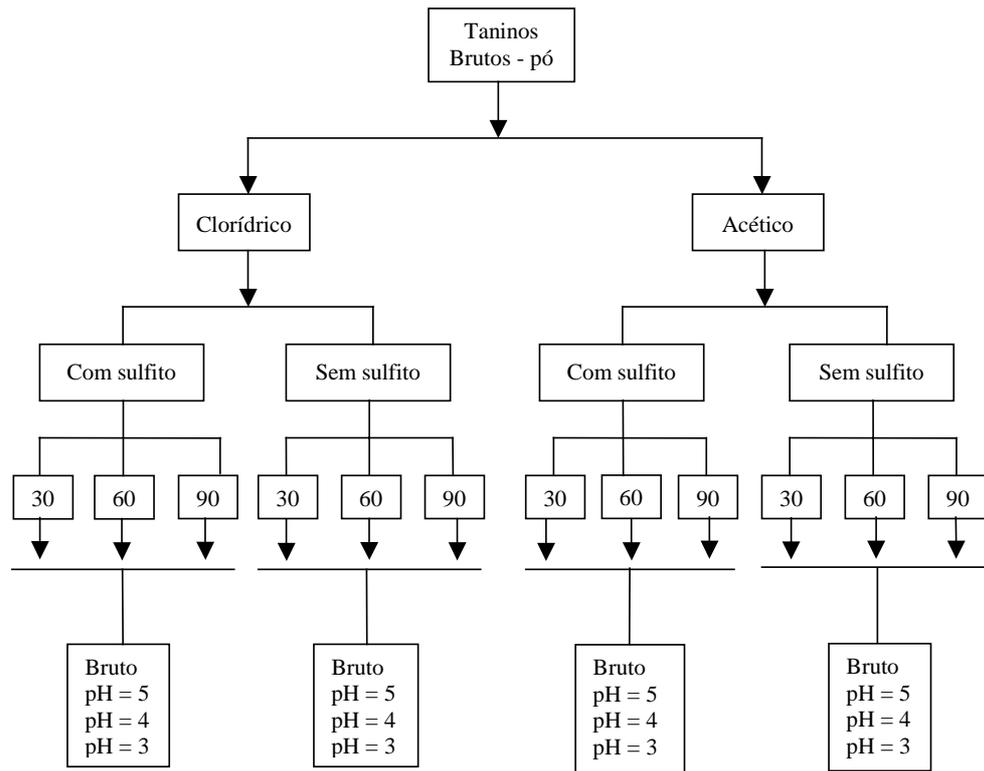
Para determinar o efeito da hidrólise e da sulfitação nas propriedades dos adesivos tânicos foi instalado um experimento, seguindo um fatorial completo, com dois tipos de ácidos, três tempos de reação, quatro valores de pH e presença/ausência de sulfito de sódio, totalizando 48 tratamentos por espécie estudada. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA). Quando estabelecidas diferenças significativas, os tratamentos foram comparados entre si por meio do teste de Tukey, a 5% de probabilidade. A seguir, estão listadas as combinações empregadas para confecção dos

adesivos à base de taninos de *Eucalyptus grandis* e angico-vermelho e, também, das juntas coladas para avaliar a resistência da linha de cola ao cisalhamento (Quadro 2).

A Figura 13 mostra o desenho esquemático dos tratamentos aplicados às duas espécies estudadas.

**Quadro 2** - Combinações empregadas para confecção dos adesivos à base de taninos, para as duas espécies em estudo

Tratamento	Tempo de Reação (min)	Tipo de Ácido	pH	Sulfito de Sódio
1	30	-----	6 (Bruto)	-----
2	30	-----	6 (Bruto)	5%
3	30	Ac. Acético	5	-----
4	30	Ac. Acético	4	-----
5	30	Ac. Acético	3	-----
6	30	Ac. Acético	5	5%
7	30	Ac. Acético	4	5%
8	30	Ac. Acético	3	5%
9	60	Ac. Acético	6 (Bruto)	-----
10	60	Ac. Acético	6 (Bruto)	5%
11	60	Ac. Acético	5	-----
12	60	Ac. Acético	4	-----
13	60	Ac. Acético	3	-----
14	60	Ac. Acético	5	5%
15	60	Ac. Acético	4	5%
16	60	Ac. Acético	3	5%
17	90	-----	6 (Bruto)	-----
18	90	-----	6 (Bruto)	5%
19	90	Ac. Acético	5	-----
20	90	Ac. Acético	4	-----
21	90	Ac. Acético	3	-----
22	90	Ac. Acético	5	5%
23	90	Ac. Acético	4	5%
24	90	Ac. Acético	3	5%
25	30	-----	6 (Bruto)	-----
26	30	-----	6 (Bruto)	5%
27	30	Ac. Clorídrico	5	-----
28	30	Ac. Clorídrico	4	-----
29	30	Ac. Clorídrico	3	-----
30	30	Ac. Clorídrico	5	5%
31	30	Ac. Clorídrico	4	5%
32	30	Ac. Clorídrico	3	5%
33	60	Ac. Clorídrico	6 (Bruto)	-----
34	60	Ac. Clorídrico	6 (Bruto)	5%
35	60	Ac. Clorídrico	5	-----
36	60	Ac. Clorídrico	4	-----
37	60	Ac. Clorídrico	3	-----
38	60	Ac. Clorídrico	5	5%
39	60	Ac. Clorídrico	4	5%
40	60	Ac. Clorídrico	3	5%
41	90	-----	6 (Bruto)	-----
42	90	-----	6 (Bruto)	5%
43	90	Ac. Clorídrico	5	-----
44	90	Ac. Clorídrico	4	-----
45	90	Ac. Clorídrico	3	-----
46	90	Ac. Clorídrico	5	5%
47	90	Ac. Clorídrico	4	5%
48	90	Ac. Clorídrico	3	5%



**Figura 13** - Desenho esquemático dos tratamentos aplicados às duas espécies estudadas.

### 3.10.2. Análise estatística: GPC (cromatografia de permeação em gel) e DSC (calorimetria diferencial exploratória)

Os taninos e os adesivos foram agrupados e avaliados através de análises multivariadas, empregando-se o método de agrupamento aglomerativo hierárquico simples, com base na distância euclidiana padronizada. Para análise dos pesos moleculares, aplicou-se este procedimento a 11 amostras de taninos de *Eucalyptus grandis* e 30 amostras de *Anadenanthera peregrina*, de acordo com a seleção dos tratamentos. E para os parâmetros cinéticos, aplicou-se essa metodologia a 11 adesivos tânicos de *Eucalyptus grandis* e 23 adesivos tânicos de *Anadenanthera peregrina*.

### 3.10.3. Análise estatística: Rendimento gravimétrico em taninos de angico-vermelho

O experimento seguiu um delineamento inteiramente casualizado, com três repetições, assim distribuído:

- T1 – Taninos extraídos em água pura.
- T2 – Taninos extraídos com 1,5% de sulfito de sódio.
- T3 – Taninos extraídos com 3,0% de sulfito de sódio.
- T4 - Taninos extraídos com 4,5% de sulfito de sódio.
- T5 – Taninos extraídos com 6,0% de sulfito de sódio.

Os resultados foram interpretados com o auxílio da análise de variância, seguida de análise de regressão, para verificar o efeito do sulfito de sódio no rendimento gravimétrico em taninos. Adotou-se o nível de 5% de probabilidade. A escolha do melhor modelo foi baseada na significância estatística dos coeficientes da regressão, do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e da análise dos resíduos, para detectar uma possível inadequação do modelo.

#### **3.10.4. Análise estatística. Propriedades das chapas de aglomerado coladas com taninos de angico-vermelho**

Para determinar as propriedades de chapas tipo aglomerado, fabricadas com adesivo tânico puro ou fortificado, com adesivo à base de uréia-formaldeído, foi instalado um experimento, seguindo um delineamento inteiramente casualizado, com três repetições, totalizando 15 painéis. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA). Quando estabelecidas diferenças significativas, os tratamentos foram comparados entre si por meio do teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

A seguir, estão listados os tratamentos empregados para produção das chapas, utilizando os adesivos à base de taninos de angico-vermelho:

- T1 – Chapas produzidas com 100% de adesivo de uréia-formaldeído.
- T2 – Chapas produzidas com 87,5% de adesivo de uréia-formaldeído + 12,5% de adesivo de taninos-formaldeído.
- T3 – Chapas produzidas com 75% de adesivo de uréia-formaldeído + 25% de adesivo de taninos-formaldeído.
- T4 – Chapas produzidas com 62,5% de adesivo de uréia-formaldeído + 37,5% de adesivo de taninos-formaldeído.
- T5 – Chapas produzidas com 100% de adesivo de taninos-formaldeído.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Rendimento gravimétrico em taninos extraídos a partir da casca de angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina*)

Os valores médios para o rendimento gravimétrico de substâncias tânicas e não-tânicas da casca de angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina*) estão representados no Quadro 3.

Pode-se observar, pelo Quadro 3, que o aumento na porcentagem do sal extrator (sulfito de sódio) acarretou um aumento no rendimento dos sólidos totais, em todos os tratamentos.

**Quadro 3** - Rendimento gravimétrico em taninos extraídos a partir das cascas de angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina*)

Tratamento	Rendimento em Sólidos Totais (%)	Índice Stiasny (%)	Rendimento em Substâncias Tânicas (%)	Rendimento em Substâncias Não-Tânicas (%)
Água pura	23,26	80,25	18,72	4,54
Água + 1,5% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	26,33	81,52	21,66	4,65
Água + 3,0% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	28,75	82,20	22,77	5,98
Água + 4,5% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	29,05	75,27	21,46	7,58
Água + 6,0% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	34,16	69,76	23,69	10,47

A adição do sulfito de sódio ocasionou um aumento em taninos em torno de 15,70 e 21,66%, respectivamente, para 1,5 e 3,0% de sulfito de sódio,

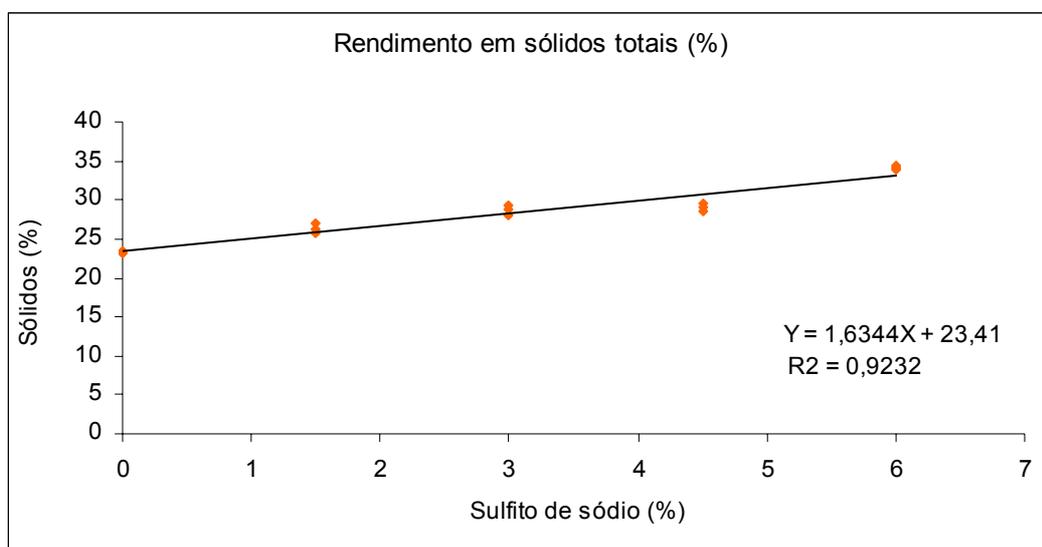
em relação à extração, apenas com água. Para o tratamento com 4,5%, o aumento foi de 14,63%; no entanto, a quantidade de substâncias não-tânicas aumentou nas mesmas proporções. A extração feita com 6% de sulfito de sódio apresentou o maior rendimento em taninos, porém a quantidade de não-tânicos também foi maior, acarretando problemas de uso desses taninos para adesivos.

As Figuras 14 e 15 mostram o efeito estimado e observado do sulfito de sódio no rendimento em sólidos totais e no índice de Stiasny, respectivamente, bem como as equações obtidas por análise de regressão, com os respectivos coeficientes de determinação. Pela equação apresentada na Figura 14, nota-se que o rendimento em sólidos totais é diretamente proporcional à quantidade de sulfito de sódio adicionado à extração, ou seja, à medida que se aumenta a quantidade de sulfito de sódio aumenta-se também a quantidade de sólidos totais extraídos.

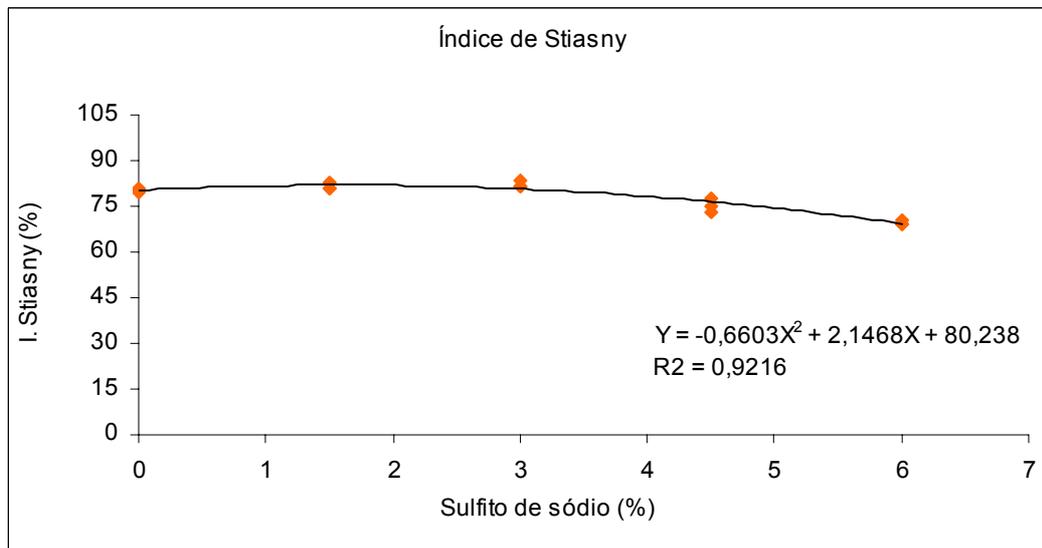
De modo geral, a extração com até 3% de sulfito de sódio contribuiu para o aumento do percentual de taninos condensados presentes no extrato. Por outro lado, com a adição de 4,5 e 6% de sulfito de sódio na extração, houve maior eficiência no rendimento em sólidos totais, porém com uma maior retirada de substâncias não-tânicas, uma vez que maiores quantidades dessas substâncias foram solubilizadas. Conforme pode ser observado na Figura 15, ocorreram um acréscimo no índice de Stiasny até a adição de 3% e um decréscimo acima dessa porcentagem. Tal fato é importante para a produção de adesivos, uma vez que quanto maior esse índice, menor é a porcentagem de substâncias não-tânicas presentes nos extratos; a presença destas substâncias acarreta problemas de viscosidade e resistência da linha de cola. Este decréscimo se deve à maior solubilização de açúcares, gomas e hemiceluloses de baixo peso molecular, que, por sua vez, não reagem com o formaldeído na reação de Stiasny.

Observa-se, na Figura 15 e no Quadro 3, que os maiores percentuais de taninos condensados foram obtidos nas extrações com 1,5 e 3,0% de sulfito de sódio. A adição de sulfito de sódio acima de 3% provocou redução no índice de Stiasny, indicando que ocorreu maior solubilização dos extratos não-tânicos da casca. A extração que apresentou o maior rendimento em sólidos totais e

com maior índice de Stiasny foi a extração com 3% de sulfito de sódio, obtendo-se 22,77% de taninos e índice de Stiasny igual a 82,2%.

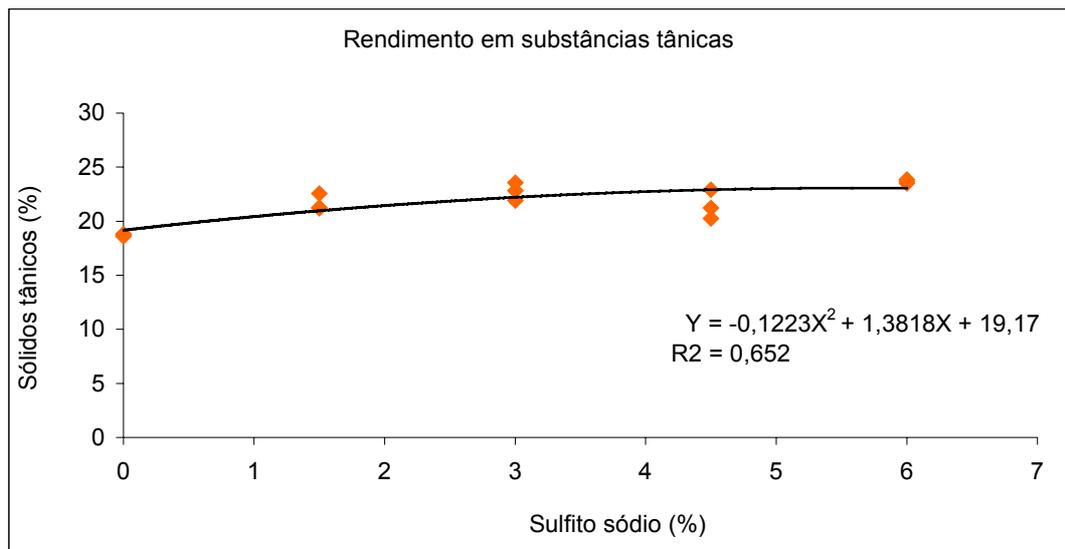


**Figura 14** - Rendimento em sólidos totais em função da porcentagem de sulfito de sódio.

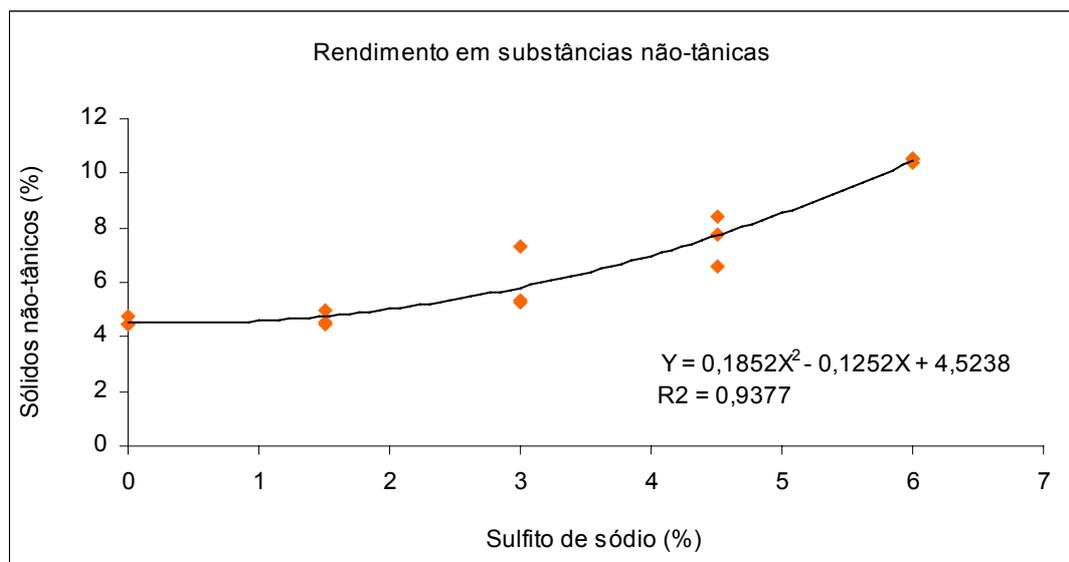


**Figura 15** - Índice de Stiasny em função da porcentagem de sulfito de sódio.

As Figuras 16 e 17 mostram o efeito estimado e observado do sulfito de sódio no rendimento em substâncias tânicas e não-tânicas presentes no extrato, bem como as equações obtidas por análise de regressão, com os respectivos coeficientes de determinação.



**Figura 16** - Rendimento em substâncias tânicas em função da porcentagem de sulfito de sódio.



**Figura 17** - Rendimento em substâncias não-tânicas em função da porcentagem de sulfito de sódio.

Nota-se, pelo Quadro 3 e pela Figura 17, que as adições de 4,5 e 6% de sulfito de sódio, na água de extração, aumentaram o rendimento em substâncias não-tânicas presentes no extrato em, aproximadamente, 63,90 e 130,61%, enquanto o índice de Stiasny sofreu redução de 6,20 e 13,07%, respectivamente. O resultado obtido para a extração em água pura

(18,72% de substâncias tânicas) ficou próximo do valor encontrado por Trugilho et al. (1997), que obtiveram um teor de 18,51% em taninos condensados presentes na casca do angico-vermelho.

## 4.2. Propriedades dos adesivos tânicos

### 4.2.1. Propriedades dos adesivos tânicos de *Eucalyptus grandis* sulfitados e hidrolisados com ácido acético e ácido clorídrico

Nos Quadros 4 e 5 estão os valores médios das propriedades dos adesivos à base de taninos de *Eucalyptus grandis*.

**Quadro 4** - Propriedades dos adesivos tânicos de *Eucalyptus grandis* sulfitados e hidrolisados com ácido acético concentrado

Tratamento	Tipo Ácido	Sulfito Sódio	pH	Tempo Reação (min)	Teor Sólido (%)	Gel Time (s)	Viscosidade (cP)	Tempo Trabalho (min)
1	-----	1	6	30	44,0	68,0	2.866	28,0
2	-----	2	6	30	45,7	76,0	1.070	20,0
3	Acético	1	5	30	45,0	78,0	4.566	20,0
4	Acético	1	4	30	46,2	84,0	2.230	46,0
5	Acético	1	3	30	37,5	111,0	666	50,0
6	Acético	2	5	30	45,3	52,0	9.483	22,0
7	Acético	2	4	30	46,6	94,7	1.575	78,0
8	Acético	2	3	30	38,8	105,3	1.116	115,0
9	-----	1	6	60	43,4	49,0	10.000	14,0
10	-----	2	6	60	45,4	53,0	10.000	18,0
11	Acético	1	5	60	43,0	43,0	10.000	20,0
12	Acético	1	4	60	43,9	72,7	1.533	72,0
13	Acético	1	3	60	39,2	101,7	506	70,0
14	Acético	2	5	60	46,2	60,7	10.000	15,0
15	Acético	2	4	60	43,1	125,3	703	100,0
16	Acético	2	3	60	33,4	142,0	343	175,0
17	-----	1	6	90	44,4	61,0	10.000	18,0
18	-----	2	6	90	44,4	51,7	10.000	14,0
19	Acético	1	5	90	46,9	79,3	10.000	27,0
20	Acético	1	4	90	43,1	124,3	253	58,0
21	Acético	1	3	90	31,9	130,0	193	81,0
22	Acético	2	5	90	44,3	58,7	10.000	16,0
23	Acético	2	4	90	45,4	102,7	681	80,0
24	Acético	2	3	90	35,0	125,0	220	135,0

(1) sem sulfito de sódio; (2) com 5% sulfito de sódio; e (--) sem ácido.

**Quadro 5** - Propriedades dos adesivos tânicos de *Eucalyptus grandis* sulfitados e hidrolisados com ácido clorídrico (10 N)

Tratamento	Tipo Ácido	Sulfito Sódio	pH	Tempo Reação (min)	Teor Sólido (%)	Gel Time (s)	Viscosidade (cP)	Tempo Trabalho (min)
25	----	1	6	30	44,0	68,0	2.866	28,0
26	----	2	6	30	45,7	76,0	1.070	20,0
27	HCl	1	5	30	47,7	62,7	10.000	24,0
28	HCl	1	4	30	44,0	84,7	10.000	24,0
29	HCl	1	3	30	44,2	84,7	3.991	42,0
30	HCl	2	5	30	44,7	52,0	8.400	26,0
31	HCl	2	4	30	44,8	64,0	7.433	23,0
32	HCl	2	3	30	44,9	123,7	6.500	56,0
33	----	1	6	60	43,4	49,0	10.000	14,0
34	----	2	6	60	45,4	53,0	10.000	18,0
35	HCl	1	5	60	44,1	50,3	10.000	19,0
36	HCl	1	4	60	44,9	114,7	10.000	32,0
37	HCl	1	3	60	44,4	78,0	5.000	33,0
38	HCl	2	5	60	47,9	67,0	7.500	20,0
39	HCl	2	4	60	45,0	83,7	6.700	51,0
40	HCl	2	3	60	44,8	125,0	2.500	75,0
41	----	1	6	90	44,4	61,0	10.000	18,0
42	----	2	6	90	44,4	51,7	10.000	14,0
43	HCl	1	5	90	46,8	76,7	10.000	24,0
44	HCl	1	4	90	42,0	45,3	10.000	22,0
45	HCl	1	3	90	42,3	74,0	2.900	30,0
46	HCl	2	5	90	44,2	45,0	6.966	20,0
47	HCl	2	4	90	43,9	101,7	6.166	23,0
48	HCl	2	3	90	44,0	112,7	2.033	61,0

(1) sem sulfito de sódio; (2) com 5% sulfito de sódio; e (--) sem ácido.

#### 4.2.1.1. Teor de sólidos

A análise de variância indicou que o teor de sólidos dos adesivos de taninos de *Eucalyptus grandis* foi afetado pelos tratamentos, ocorrendo interações significativas entre o tipo de ácido, pH, tempo de reação, e presença ou ausência de sulfito de sódio a 5% de probabilidade, pelo teste F.

Quando se utilizou o ácido acético para a hidrólise dos taninos, constatou-se (Quadro 6) que o teor de sólidos do adesivo produzido com taninos hidrolisados em pH 3 foi, significativamente, diferente daqueles determinados para os demais valores de pH, obtendo-se o menor teor de sólidos. Quando os taninos com ácido clorídrico foram hidrolisados, verificou-se que o teor de sólidos do adesivo, produzido com taninos hidrolisados em pH igual a 5, foi significativamente maior.

Observa-se, ainda, no Quadro 6, que houve diferença significativa no teor de sólidos do adesivo produzido com taninos hidrolisados em pH igual a 3, sendo este significativamente menor para aquele hidrolisado com ácido acético, o que se deve ao fato de este ácido ser um ácido fraco, sendo necessária a adição de uma maior quantidade para alcançar o pH desejado.

**Quadro 6** - Valores médios de teor de sólidos (%) para os adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus grandis*, em função do tipo de ácido e do pH

pH	Ácido	
	Acético	Clorídrico 10N
6 (não-hidrolisado)	44,53 Aa	44,53 Ab
5	45,13 Aa	45,88 Aa
4	44,71 Aa	44,10 Ab
3	35,96 Bb	44,10 Ab

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Verifica-se, pelo Quadro 7, que o teor de sólidos dos adesivos, fabricados com taninos hidrolisados, com ácido acético, foi significativamente diferente daquele hidrolisado com ácido clorídrico, para os diferentes tempos de reação; o teor de sólidos do adesivo tânico hidrolisado com ácido clorídrico foi significativamente maior. Ainda de acordo com o Quadro 7, nota-se que o teor de sólidos do adesivo, produzido com taninos reagidos durante 30 minutos e hidrolisado com ácido acético, foi significativamente diferente dos demais. Para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido clorídrico, verifica-se que aquele produzido com o tempo de reação de 90 minutos apresentou significativamente o menor teor de sólidos.

Os valores médios de teor de sólidos, encontrados por Mori et al. (1999), foram menores que os teores de sólidos dos adesivos tânicos hidrolisados com ácido clorídrico (Quadro 7); este aumento no teor de sólidos foi importante, porque a porcentagem de adesivo se baseia no seu peso dos sólidos secos.

**Quadro 7** - Valores médios de teor de sólidos (%) para os adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus grandis*, em função do tipo de ácido e do tempo de reação

Tempo de reação	Ácido	
	Acético	Clorídrico 10N
30	43,64 Ba	45,00 Aa
60	42,19 Bb	44,96 Aa
90	41,92 Bb	44,00 Ab

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Observa-se, pelo Quadro 8, que os teores de sólidos para os adesivos produzidos com taninos reagidos durante 30 minutos foram iguais, com exceção do teor de sólidos do adesivo, produzido com taninos com pH igual a 3. Para os adesivos produzidos com o tempo de reação de 60 minutos, verifica-se que aqueles com pH 5 e 6 obtiveram teor de sólidos significativamente iguais. O teor de sólidos dos adesivos produzidos com taninos hidrolisados em pH 3 e 4 foram significativamente diferentes. Os teores de sólidos dos adesivos fabricados com o tempo de reação de 90 minutos diferiram significativamente nos diferentes valores de pH dos taninos, com exceção do adesivo fabricado com os taninos brutos, no qual o teor de sólidos foi igual ao adesivo com pH 4.

**Quadro 8** - Valores médios de teor de sólidos (%) para os adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus grandis*, em função do pH e do tempo de reação

Tempo de reação	pH			
	3	4	5	6 (não-hidrolisado)
30	41,33 Ba	45,39 Aa	45,70 Aa	44,85 Aa
60	40,43 Cb	44,22 Bb	45,29 Aa	44,37 Aba
90	38,33 Cc	43,60 Bb	45,54 Aa	44,37 Ba

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Ainda no Quadro 8, estudando o efeito do tempo de reação para fabricação dos adesivos, dentro de cada valor de pH de hidrólise dos taninos, sobre o teor de sólidos, verifica-se que não houve diferenças significativas no

teor de sólidos dos adesivos fabricados com taninos em pH 5 e 6, nos diferentes tempos de reação. Para aqueles hidrolisados em pH igual a 4, o tempo de reação de 30 minutos apresentou o maior teor de sólidos. Os teores de sólidos dos adesivos produzidos com taninos hidrolisados em pH 3 foram significativamente diferentes nos três tempos de reação, utilizados para produzir os adesivos, tendo o adesivo produzido no tempo de reação de 30 minutos apresentado o maior teor de sólidos.

De modo geral, os adesivos produzidos com taninos hidrolisados em pH 3 apresentaram os menores valores médios de teor de sólidos, devido, principalmente, à maior adição de ácido para alcançar o pH desejado.

#### 4.2.1.2. Tempo de gelatinização

A análise de variância indicou que o tempo de gelatinização dos adesivos de taninos de *Eucalyptus grandis* foi afetado pelos tratamentos, ocorrendo interações significativas entre o tipo de ácido, presença ou ausência de sulfito de sódio, e pH, a 5% de probabilidade, pelo teste F.

Avaliando o efeito do tipo de ácido utilizado para a hidrólise dos taninos, verifica-se que não houve diferenças significativas no tempo de gelatinização dos adesivos produzidos com taninos com pH 5 e 6 (não-hidrolisado). Para os adesivos fabricados com taninos com pH 3 e 4, verificou-se que aqueles produzidos com ácido acético apresentaram maior tempo de gelatinização (Quadro 9).

**Quadro 9** - Valores médios de tempo de gelatinização (s) para os adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus grandis*, em função do tipo de ácido e do pH

pH	Ácido	
	Acético	Clorídrico 10N
6 (não-hidrolisado)	59,78 Ac	59,78 Ac
5	61,94 Ac	58,94 Ac
4	100,61 Ab	82,33 Bb
3	119,17 Aa	99,67 Ba

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

No Quadro 9, observa-se um aumento do tempo de gelatinização à medida que diminuiu o pH dos taninos hidrolisados com ácido acético. O tempo de gelatinização do adesivo fabricado com taninos hidrolisado com ácido acético em pH 3 foi significativamente maior em relação aos demais adesivos hidrolisados com o mesmo ácido. Provavelmente, isto se deve à quebra das ligações interflavonóides das moléculas de taninos pela hidrólise, ocasionando uma redução na reatividade da molécula. O mesmo pode ser observado para os taninos hidrolisados com ácido clorídrico, porém não houve diferenças significativas no tempo de gelatinização entre os adesivos produzidos com taninos em pH 5 e 6.

Em comparação com os estudos realizados por Mori et al. (1999), que encontraram um tempo médio de gelatinização igual a 34 segundos, para os taninos de *Eucalyptus grandis*, observa-se que os tempos de gelatinização (Quadro 9) foram aumentados com a hidrólise dos taninos, demonstrando que a velocidade de cura dos adesivos foi reduzida.

Observa-se, no Quadro 10, que não houve efeito significativo do sulfito de sódio no tempo de gelatinização para os adesivos produzidos com taninos não-hidrolisados (pH 6). Para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH 3 e 4, verifica-se que quando se adicionou o sulfito de sódio ocorreu um aumento do tempo de gelatinização dos adesivos. O tempo de gelatinização do adesivo produzido com os taninos sulfitados e hidrolisados com pH igual a 3 foi significativamente maior que os demais.

**Quadro 10** - Valores médios de tempo de gelatinização (s) para os adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus grandis*, em função do pH na presença ou ausência do sulfito de sódio

pH	Sulfito de Sódio	
	Ausente	Presente
6 (não-hidrolisado)	59,33 Ab	60,22 Ac
5	65,00 Ab	55,89 Bc
4	87,61 Aa	95,33 Ab
3	96,56 Ba	122,28 Aa

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

A adição do sulfito de sódio, de modo geral, acarretou o aumento no tempo de gelatinização, provavelmente pela quebra das ligações interflavonóides, diminuindo a rigidez da molécula de taninos.

De modo geral, observa-se no Quadro 10 que o tempo de gelatinização aumentou com a redução do pH de hidrólise dos taninos; este aumento é importante, porque taxas de cura muito rápida comprometem a resistência das chapas.

Verifica-se, pelo Quadro 11, que à exceção dos adesivos produzidos com o tempo de reação de 90 minutos, não houve diferenças significativas no tempo de gelatinização dos adesivos produzidos com taninos reagidos durante 30 e 60 minutos. Para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido clorídrico, nota-se que o tempo de reação não influenciou, de forma significativa, o tempo de gelatinização dos adesivos. Por outro lado, para os taninos hidrolisados com ácido acético, o tempo de reação de 90 minutos foi significativamente diferente do tempo de 60 minutos e igual ao tempo de 30 minutos. Os adesivos produzidos com taninos reagidos durante 30 minutos apresentaram tempo de gelatinização igual aos dos taninos reagidos durante 60 e 90 minutos.

**Quadro 11** - Valores médios de tempo de gelatinização (s) para os adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus grandis*, em função do tipo de ácido e do tempo de reação

Tempo de reação	Ácido	
	Acético	Clorídrico 10N
30	83,62 Aab	76,96 Aa
60	80,92 Ab	77,58 Aa
90	91,58 Aa	71,00 Ba

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Nota-se, pelo Quadro 12, que com exceção do adesivo fabricado com taninos reagidos durante 60 minutos e na ausência do sulfito, os demais adesivos apresentaram tempo de gelatinização significativamente iguais, ou seja, o tempo de reação e a adição de sulfito de sódio não influenciaram a velocidade de cura dos adesivos.

**Quadro 12** - Valores médios de tempo de gelatinização (s) para os adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus grandis*, em função do tempo de reação na presença ou ausência do sulfito de sódio

Tempo de reação	Sulfito de Sódio	
	Ausente	Presente
30	80,12 Aa	80,46 Aa
60	69,79 Bb	88,71 Aa
90	81,46 Aa	81,12 Aa

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Comparando-se os resultados acima com aqueles relatados por Carneiro (2000), que encontrou tempo de gelatinização de 53 segundos para os adesivos de taninos de *Eucalyptus grandis*, nota-se que os valores médios apresentados no Quadro 12 foram superiores, com média de 80 segundos.

Observa-se, no Quadro 13, que para o tempo de reação de 30 minutos, o tempo de gelatinização dos adesivos foi significativamente diferente, sendo o tempo de gelatinização do adesivo produzido com taninos hidrolisados com pH igual a 3. Para o tempo de reação de 60 e 90 minutos, nota-se que não houve diferenças significativas no tempo de gelatinização entre os adesivos produzidos com taninos com pH 5 e 6 (não-hidrolisado). Os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH 3 apresentaram polimerização mais lenta que a dos demais.

**Quadro 13** - Valores médios de tempo de gelatinização (s) para os adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus grandis*, em função do pH e do tempo de reação

Tempo de reação	pH			
	3	4	5	6 (não-hidrolisado)
30	106,17 Aa	81,83 Bb	61,17 Da	72,00 Ca
60	111,67 Aa	99,08 Ba	55,25 Ca	51,00 Cb
90	110,42 Aa	93,50 Ba	64,92 Ca	56,33 Cb

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Com exceção dos adesivos à base de taninos com pH igual a 4 e 6 (não-hidrolisado), o tempo de gelatinização não diferiu significativamente nos

diferentes tempos de reação dos taninos para a produção dos adesivos (Quadro 13).

#### 4.2.1.3. Viscosidade

A análise de variância indicou que a viscosidade dos adesivos de taninos de *Eucalyptus grandis* foi afetada pelos tratamentos, ocorrendo interações significativas entre o tipo de ácido, o pH, o tempo de reação, e a presença ou ausência de sulfito de sódio, a 5% de probabilidade, pelo teste F.

**Quadro 14** - Valores médios de viscosidade (cP) para os adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus grandis*, em função do tipo de ácido na presença ou ausência de sulfito de sódio

Sulfito de sódio	Ácido	
	Acético	Clorídrico 10N
Ausente	4.401 Ba	7.896 Aa
Presente	4.599 Ba	6.272 Ab

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Pelo Quadro 14, nota-se que os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido acético, tanto na presença ou ausência do sulfito de sódio, apresentaram valores médios de viscosidade significativamente menores do que os aqueles hidrolisados com ácido clorídrico. A adição de sulfito de sódio não alterou significativamente a viscosidade dos adesivos hidrolisados com ácido acético. Por outro lado, a adição de sulfito de sódio reduziu, de forma significativa, a viscosidade dos adesivos de taninos hidrolisados com ácido clorídrico.

Os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido acético foram menos viscosos que os adesivos produzidos por Mori et al. (1999) e Carneiro (2002), que encontraram valores de viscosidades acima de 6.000 cP para os adesivos de taninos de *Eucalyptus grandis*.

Analisando o Quadro 15, verifica-se que a viscosidade dos adesivos produzidos com taninos em pH 5 e 6 (não-hidrolisado) não foi alterada

significativamente pelo tipo de ácido utilizado para hidrólise dos taninos. Os adesivos de taninos hidrolisados com ácido acético em pH 3 e 4 tiveram valores de viscosidade menores que aqueles hidrolisados com ácido clorídrico. Isto se deve ao fato de o ácido acético ser um ácido fraco, e fez-se necessária uma maior adição, com conseqüente redução da viscosidade dos adesivos.

**Quadro 15** - Valores médios de viscosidade (cP) para os adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus grandis*, em função do tipo de ácido e do pH

pH	Ácido	
	Acético	Clorídrico 10N
6 (não-hidrolisado)	7.322 Ab	7.322 Ab
5	9.008 Aa	8.811 Aa
4	1.162 Bc	8.383 Aa
3	507 Bd	3.820 Ac

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Nota-se ainda, pelo Quadro 15, que o pH de hidrólise dos taninos influenciou, de forma significativa, a viscosidade dos mesmos. Para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido acético, com exceção do adesivo produzido com taninos hidrolisados com pH 5, verificou-se que à medida que reduziu o pH de hidrólise dos taninos a sua viscosidade, também, reduziu, sendo a viscosidade fortemente influenciada pelo tipo de ácido utilizado para hidrólise. A viscosidade dos adesivos tânicos hidrolisados com ácido acético com pH igual a 3 e 4 foi semelhante à encontrada por Mori et al. (1999), para o adesivo à base de taninos de acácia-negra, cuja viscosidade média foi de 1.526 cP.

Observa-se, pelo Quadro 16, com exceção dos adesivos produzidos com taninos com pH igual a 4 e 6, que a viscosidade dos demais não foi afetada pela adição de sulfito de sódio. Avaliando o efeito do pH de hidrólise dos taninos sobre a viscosidade, nota-se que a mesma foi reduzida à medida que se abaixou o pH da hidrólise, o que foi verificado significativamente tanto para os adesivos tânicos produzidos com e sem sulfito de sódio.

**Quadro 16** - Valores médios de viscosidade (cP) para os adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus grandis*, em função do pH na presença ou ausência do sulfito de sódio

pH	Sulfito de Sódio	
	Ausente	Presente
6 (não-hidrolisado)	7.622 Ab	7.023 Bb
5	9.094 Aa	8.725 Aa
4	5.669 Ac	3.876 Bc
3	2.209 Ad	2.118 Ad

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

**Quadro 17** - Valores médios de viscosidade (cP) para os adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus grandis*, em função do tipo de ácido e do tempo de reação

Tempo de reação	Ácido	
	Acético	Clorídrico 10N
30	2.946 Bb	6.282 Ab
60	5.385 Ba	7.712 Aa
90	5.168 Ba	7.258 Aa

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Verifica-se, no Quadro 17, que os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido acético apresentaram os menores valores de viscosidade, sendo esta significativamente menor que a dos adesivos hidrolisados com ácido clorídrico. Analisando o efeito do tempo de reação dos taninos sobre a viscosidade, nota-se que aqueles reagidos durante 30 minutos apresentaram, significativamente, os menores valores de viscosidade para os dois tipos de ácidos utilizados para a hidrólise.

Observa-se, pelo Quadro 18, que a viscosidade dos adesivos produzidos com taninos, reagidos durante 60 e 90 minutos, foi significativamente diferente, tanto para aqueles produzidos na presença ou na ausência do sulfito de sódio. Os adesivos produzidos com o tempo de reação de 30 minutos apresentaram os menores valores médios de viscosidade, sendo esses significativamente diferentes dos demais.

**Quadro 18** - Valores médios de viscosidade (cP) para os adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus grandis*, em função do tempo de reação na presença ou ausência do sulfito de sódio

Tempo de reação	Sulfito de Sódio	
	Ausente	Presente
30	4.648 Ab	4.581 Ab
60	7.130 Aa	5.968 Ba
90	6.668 Aa	5.758 Ba

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Analisando o Quadro 19, observa-se que para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH 3, a viscosidade diminuiu com o aumento do tempo de reação, tendo diferenças significativas entre eles. Para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH 4, nota-se que não houve diferenças significativas na viscosidade entre os adesivos feitos com taninos reagidos durante 30 e 60 minutos. A viscosidade dos adesivos produzidos no tempo de reação de 60 minutos também não diferiu, estaticamente, do tempo de 30 e 90 minutos. Os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH 5 e 6 e tempo de reação de 30 minutos apresentaram, significativamente, os menores valores de viscosidade.

Observa-se que os adesivos produzidos com taninos com pH 6 (não-hidrolisado) apresentaram os maiores valores de viscosidade, com exceção daquele com o tempo de reação de 30 minutos (Quadro 19). Nota-se que a viscosidade dos adesivos produzidos com taninos em pH 3, 4, e 5 foram diferentes entre si.

**Quadro 19** - Valores médios de viscosidade (cP) para os adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus grandis*, em função do pH e do tempo de reação

Tempo de reação	pH			
	3	4	5	6 (não-hidrolisado)
30	3.068 Ca	5.309 Ba	8.112 Ab	1.968 Db
60	2.087 Cb	4.734 Bab	9.375 Aa	10.000 Aa
90	1.336 Cc	4.275 Bb	9.241 Aa	10.000 Aa

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

#### 4.2.2. Propriedades dos adesivos tânicos de angico-vermelho sulfitados e hidrolisados com ácido acético e ácido clorídrico

Nos Quadros 20 e 21 estão apresentados os valores médios das propriedades dos adesivos à base de taninos de angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina*).

**Quadro 20** - Propriedades dos adesivos tânicos de angico-vermelho, sulfitados e hidrolisados com ácido acético concentrado

Tratamento	Tipo Ácido	Sulfito Sódio	pH	Tempo Reação (min)	Teor Sólido (%)	Gel Time (s)	Viscosidade (cP)	Tempo Trabalho (min)
1	----	1	6	30	47,8	92,3	1.350	63,0
2	----	2	6	30	49,1	58,7	436	43,7
3	Acético	1	5	30	44,7	132,3	1.850	27,0
4	Acético	1	4	30	45,1	147,7	383	123,0
5	Acético	1	3	30	35,5	188,0	50	988,3
6	Acético	2	5	30	48,6	137,3	1.550	61,1
7	Acético	2	4	30	46,0	153,0	150	391,7
8	Acético	2	3	30	48,4	183,7	196	776,4
9	----	1	6	60	46,9	115,3	596	21,0
10	----	2	6	60	48,5	75,0	403	81,7
11	Acético	1	5	60	45,8	131,0	700	32,4
12	Acético	1	4	60	46,2	157,0	433	300,1
13	Acético	1	3	60	44,6	185,0	48	1.351,0
14	Acético	2	5	60	48,2	114,0	1.083	56,1
15	Acético	2	4	60	44,7	159,7	150	380,3
16	Acético	2	3	60	46,5	190,0	106	1.296,7
17	----	1	6	90	47,4	101,0	1.136	38,2
18	----	2	6	90	49,1	71,0	266	24,1
19	Acético	1	5	90	47,5	136,3	2.000	32,2
20	Acético	1	4	90	44,3	152,7	100	300,3
21	Acético	1	3	90	38,8	165,0	50	1251,7
22	Acético	2	5	90	48,5	132,3	1.683	61,3
23	Acético	2	4	90	46,9	162,7	216	433,0
24	Acético	2	3	90	42,3	176,7	100	1388,3

(1) sem sulfito de sódio; (2) com 5% sulfito de sódio; e (--) sem ácido.

**Quadro 21** - Propriedade dos adesivos tânicos de angico-vermelho, sulfitados e hidrolisados com ácido clorídrico (10N)

Tratamento	Tipo Ácido	Sulfito Sódio	pH	Tempo Reação (min)	Teor Sólido (%)	Gel Time (s)	Viscosidade (cP)	Tempo Trabalho (min)
25	----	1	6	30	47,8	92,3	1.350	63,0
26	----	2	6	30	49,1	58,7	436	43,4
27	HCl	1	5	30	46,6	111,0	3.950	19,2
28	HCl	1	4	30	45,5	112,3	1.083	35,0
29	HCl	1	3	30	45,9	147,3	986	47,0
30	HCl	2	5	30	48,0	78,3	2.950	10,7
31	HCl	2	4	30	46,2	127,3	1.570	15,6
32	HCl	2	3	30	46,0	125,0	2.150	43,0
33	----	1	6	60	46,9	115,3	596	21,0
34	----	2	6	60	48,5	75,0	403	81,7
35	HCl	1	5	60	46,4	131,7	3.050	23,7
36	HCl	1	4	60	46,6	129,3	1.200	36,1
37	HCl	1	3	60	45,8	198,0	883	37,3
38	HCl	2	5	60	47,8	133,0	2.183	22,7
39	HCl	2	4	60	47,1	99,3	1.036	28,2
40	HCl	2	3	60	45,9	110,7	933	33,3
41	----	1	6	90	47,4	101,0	1.136	38,2
42	----	2	6	90	49,1	71,0	266	24,1
43	HCl	1	5	90	47,6	121,7	5.216	27,9
44	HCl	1	4	90	45,7	130,7	950	29,0
45	HCl	1	3	90	45,3	133,3	290	40,0
46	HCl	2	5	90	47,8	117,3	883	47,0
47	HCl	2	4	90	46,9	128,7	3.833	23,7
48	HCl	2	3	90	45,0	129,0	400	35,3

(1) sem sulfito de sódio; (2) com 5% sulfito de sódio; e (--) sem ácido.

#### 4.2.2.1. Teor de sólidos

A análise de variância indicou que o teor de sólidos dos adesivos de taninos de angico-vermelho foi afetado pelos tratamentos, ocorrendo interações significativas entre o tipo de ácido, o pH e a presença ou ausência de sulfito de sódio, a 5% de probabilidade, pelo teste F.

Observa-se, pelo Quadro 22, que não houve efeito significativo nos teores de sólidos dos adesivos produzidos com taninos sulfitados, em função do tipo de ácido. Verificou-se, também, que os teores de sólidos dos adesivos produzidos com taninos sulfitados foram significativamente maiores que os dos adesivos tânicos não-sulfitados. Para os adesivos produzidos com taninos não-sulfitados, observa-se que aqueles produzidos com taninos hidrolisados com

ácido clorídrico apresentaram de forma significativa, os maiores teores de sólidos.

**Quadro 22** - Valores médios de teor de sólidos (%) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do ácido na presença ou ausência de sulfito de sódio

Sulfito de sódio	Ácido	
	Acético	Clorídrico 10N
Ausente	44,56 Bb	46,46 Ab
Presente	47,24 Aa	47,28 Aa

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Pelo Quadro 23, nota-se que não houve diferenças significativas no teor de sólidos dos adesivos produzidos com taninos hidrolisados nos diferentes ácidos, com exceção daquele hidrolisado com pH igual a 3, o que se deve ao fato de ter que adicionar maior quantidade de ácido acético para alcançar o pH desejado, uma vez que este é um ácido fraco.

**Quadro 23** - Valores médios de teor de sólidos (%) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do ácido e do pH

pH	Ácido	
	Acético	Clorídrico 10N
6 (não-hidrolisado)	48,16 Aa	48,16 Aa
5	47,23 Ab	47,35 Aa
4	45,53 Ac	46,33 Ab
3	42,68 Bd	45,63 Ab

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Observa-se ainda, pelo Quadro 23, que para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido acético, à medida que diminui o pH de hidrólise dos taninos, há diminuição significativa do teor de sólidos. Para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido clorídrico com pH 3 e

4, verifica-se que os teores de sólidos foram iguais entre si e significativamente diferentes daqueles produzidos com taninos com pH 5 e 6.

Analisando o efeito do pH da hidrólise dos taninos, na presença e ausência de sulfito (Quadro 24) no teor de sólidos, observa-se que, com exceção do adesivo tânico hidrolisado com pH igual a 4 e sem sulfito, os demais foram significativamente diferentes entre si. A hidrólise dos taninos, na presença de sulfito de sódio, permitiu a produção de adesivos com teores de sólidos maiores do que aqueles hidrolisados na ausência deste sal. Nota-se também que à medida que diminui o pH dos adesivos o teor de sólidos também diminui. Constata-se, ainda, que os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 3 apresentaram os menores valores de teor de sólidos, devido à maior adição de ácido para alcançar o pH desejado.

**Quadro 24** - Valores médios de teor de sólidos (%) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do pH na presença ou ausência de sulfito de sódio

pH	Sulfito de sódio	
	Ausente	Presente
6 (não-hidrolisado)	47,39 Ba	48,92 Aa
5	46,43 Bb	48,14 Aa
4	45,56 Ab	46,30 Ab
3	42,64 Bc	45,67 Ab

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Conforme pode ser observado no Quadro 25, o teor de sólidos dos adesivos produzidos com os taninos sulfitados foram diferentes daqueles produzidos sem sulfito. Para os adesivos produzidos com taninos sulfitados, observa-se que o tempo de reação dos taninos não teve efeito significativo sobre o teor de sólidos.

Observa-se ainda, no Quadro 25, que o teor de sólidos do adesivo produzido com taninos, reagidos durante 90 minutos e sem sulfito de sódio, foi igual àqueles produzidos com o tempo de reação de 30 e 60 minutos. Estes valores são similares aos encontrados por Fernandes et al. (2003) para o teor

de sólidos de soluções comerciais de taninos de acácia-negra de 51,2%, com viscosidade igual a 478,5 cP. Pode-se verificar, portanto, que os adesivos à base de taninos de angico-vermelho apresentam teor de sólidos próximos àqueles observados para os adesivos de acácia-negra.

**Quadro 25** - Valores médios de teor de sólidos (%) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do tempo de reação na presença ou ausência do sulfito de sódio

Tempo de reação	Sulfito de Sódio	
	Ausente	Presente
30	44,87 Bb	47,67 Aa
60	46,15 Ba	47,14 Aa
90	45,49 Bab	46,96 Aa

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Observa-se, no Quadro 26, que os teores de sólidos dos adesivos tânicos produzidos com o tempo de reação de 30 minutos diminuíram à medida que diminuiu o pH de hidrólise dos taninos. Avaliando o teor de sólidos dos adesivos produzidos com o tempo de reação de 60 minutos, verificou-se que os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH 3 e 4 apresentaram os menores teores de sólidos em relação àqueles hidrolisados em pH 5 e 6. O mesmo pode ser observado para o tempo de 90 minutos, exceto para os hidrolisados em pH 3, que apresentaram o teor de sólidos menor do que o adesivo produzido com taninos hidrolisados com pH 4.

**Quadro 26** - Valores médios de teor de sólidos (%) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do pH e do tempo de reação

Tempo de reação	pH			
	3	4	5	6 (não-hidrolisado)
30	43,97 Db	45,70 Ca	46,96 Ba	48,47 Aa
60	45,67 Ba	46,13 Ba	47,05 Aa	47,73 Aa
90	42,82 Cb	45,96 Ba	47,85 Aa	48,27 Aa

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Com exceção dos adesivos tânicos hidrolisados com pH 3, não houve diferenças significativas no teor de sólidos nos diferentes tempos de reação dos taninos. De modo geral, o tempo de reação não teve influência sobre o teor de sólidos dos adesivos à base de taninos de angico-vermelho.

#### 4.2.2.2. Tempo de gelatinização

A análise de variância indicou que o tempo de gelatinização dos adesivos de taninos de angico-vermelho foi afetado pelos tratamentos, ocorrendo interações significativas entre o tipo de ácido, o pH, o tempo de reação e a presença ou ausência de sulfito de sódio, a 5% de probabilidade, pelo teste F.

Analisando o Quadro 27, observa-se que os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido clorídrico apresentaram, significativamente, os menores tempos de gelatinização. O tempo de gelatinização dos adesivos tânicos sulfitados foram significativamente diferente dos não-sulfitados.

**Quadro 27** - Valores médios de tempo de gelatinização (s) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do tipo de ácido na presença ou ausência de sulfito de sódio

Sulfito de sódio	Ácido	
	Acético	Clorídrico 10N
Ausente	141,97 Aa	127,00 Ba
Presente	134,50 Ab	104,44 Bb

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Fernandes et al. (2003) encontraram valores de tempo de gelatinização para adesivos de taninos de acácia-negra de 660 segundos, que é muito maior que os encontrados para os adesivos de angico-vermelho.

No Quadro 28, pode-se observar que o tempo de gelatinização dos adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido clorídrico foi significativamente diferente daqueles hidrolisados com ácido acético, com exceção do adesivo produzido com taninos não-hidrolisados (pH 6).

**Quadro 28** - Valores médios de tempo de gelatinização (s) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do tipo de ácido e do pH

pH	Ácido	
	Acético	Clorídrico 10N
6 (não-hidrolisado)	85,56 Ad	85,56 Ac
5	130,56 Ac	115,50 Bb
4	155,44 Ab	121,28 Bb
3	181,39 Aa	140,56 Ba

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Conforme pode ser verificado no Quadro 28, o tempo de gelatinização dos adesivos aumentou com o decréscimo do pH de hidrólise dos taninos, sendo o tempo de gelatinização maior para aqueles produzidos com taninos hidrolisados com pH 3.

Pelo Quadro 29, pode-se constatar que o tempo de gelatinização dos adesivos tânicos sulfitados e não-sulfitados aumentou com o decréscimo do pH de hidrólise, sendo o tempo de gelatinização dos adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 3 significativamente diferente.

**Quadro 29** - Valores médios de tempo de gelatinização (s) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do pH na presença ou ausência de sulfito de sódio

pH	Sulfito de sódio	
	Ausente	Presente
6 (não-hidrolisado)	102,89 Ad	68,22 Bd
5	127,33 Ac	118,72 Ac
4	138,28 Ab	138,44 Ab
3	169,44 Aa	152,50 Ba

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

O tempo de gelatinização para os adesivos produzidos com taninos em pH 3 e 6, na ausência ou presença do sulfito de sódio, foram significativamente diferentes, tendo os adesivos tânicos sulfitados os menores tempos de

gelatinização. O tempo de gelatinização dos adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH 4 e 5 não diferiu significativamente na presença ou ausência do sulfito de sódio. O adesivo produzido com taninos hidrolisados em pH 3 e na ausência do sulfito de sódio apresentou o maior tempo de gelatinização, sendo significativamente diferente dos demais adesivos (Quadro 29).

Analisando o Quadro 30, observa-se que o tempo de gelatinização dos adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido acético foi significativamente diferente daqueles hidrolisados com ácido clorídrico. De modo geral, a hidrólise dos taninos com ácido acético aumentou o tempo de gelatinização dos adesivos.

**Quadro 30** - Valores médios de tempo de gelatinização (s) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do tipo de ácido e do tempo de reação

Tempo de reação	Ácido	
	Acético	Clorídrico 10N
30	136,62 Aa	106,54 Bc
60	140,88 Aa	124,04 Ba
90	137,21 Aa	116,58 Bb

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

No Quadro 30, observa-se que não houve diferenças significativas, no tempo de gelatinização, entre os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido acético, em função do tempo de reação dos taninos, porém foram constatadas diferenças significativas nos adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido clorídrico, sendo o maior valor observado para o adesivo tânico produzido com o tempo de 60 minutos de reação.

Nota-se, pelo Quadro 31, que, com exceção dos adesivos tânicos produzidos no tempo de reação de 90 minutos, os demais adesivos foram significativamente diferentes quando se avaliou a influência do sulfito de sódio sobre o tempo de gelatinização, tendo os adesivos produzidos na presença de sulfito de sódio os menores tempos de gelatinização.

**Quadro 31** - Valores médios de tempo de gelatinização (s) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do tempo de reação na presença ou ausência do sulfito de sódio

Tempo de reação	Sulfito de Sódio	
	Ausente	Presente
30	127,92 Ab	115,25 Ba
60	145,33 Aa	119,58 Ba
90	130,21 Ab	123,58 Aa

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

O tempo de reação dos adesivos sulfitados não influenciou, de forma significativa, o tempo de gelatinização. O adesivo produzido com taninos reagidos durante 60 minutos e na ausência de sulfito apresentou o maior tempo de gelatinização, diferindo, significativamente, dos demais tratamentos (Quadro 31).

Pode-se observar, no Quadro 32, que para os adesivos tânicos produzidos com o tempo de reação de 30 minutos, à medida que aumentou o pH de hidrólise dos taninos, o tempo de gelatinização diminuiu. Os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 3 apresentaram os maiores tempos de gelatinização. De modo geral, os adesivos produzidos com 60 minutos de reação foram os que apresentaram os maiores tempos de gelatinização.

O adesivo produzido com taninos hidrolisados com pH 3 e 60 minutos de reação apresentou o maior tempo de gelatinização, diferindo significativamente dos demais.

**Quadro 32** - Valores médios de tempo de gelatinização (s) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do pH e do tempo de reação

Tempo de reação	pH			
	3	4	5	6 (não-hidrolisado)
30	161,00 Ab	135,08 Bb	114,75 Cb	75,50 Dc
60	170,92 Aa	136,33 Bb	127,42 Ba	95,17 Ca
90	151,00 Ac	143,67 Aa	126,92 Ba	86,00 Cb

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

#### 4.2.2.3. Viscosidade

A análise de variância indicou que a viscosidade (cP) dos adesivos de taninos de angico-vermelho foi afetada pelos tratamentos, ocorrendo interações significativas entre o tipo de ácido, o pH, o tempo de reação e a presença ou ausência de sulfito de sódio, a 5% de probabilidade, pelo teste F.

De acordo com o Quadro 33, observa-se que os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido acético foram significativamente diferentes, obtendo, os menores valores médios de viscosidade, com exceção do adesivo produzido com taninos não-hidrolisados (pH 6).

Verifica-se ainda, no Quadro 33, que os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido acético com pH 3 e 4 apresentaram os menores valores de viscosidade, sendo esses significativamente diferentes dos demais adesivos. Avaliando a hidrólise dos taninos com ácido clorídrico, verifica-se que não houve diferenças estatísticas entre os adesivos produzidos com pH 6 (não-hidrolisado) e pH 3. Os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH 3 apresentaram viscosidade aplicável à indústria de aglomerados e compensados. A baixa viscosidade dos adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido acético se deve à adição de um maior volume deste ácido, por ser tratar de um ácido fraco.

**Quadro 33** - Valores médios de viscosidade (cP) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do tipo de ácido e do pH

pH	Tipo de ácido	
	Acético	Clorídrico 10N
6 (não-hidrolisado)	698 Ab	698 Ac
5	1.477 Ba	3.038 Aa
4	238 Bc	1.612 Ab
3	91 Bc	940 Ac

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Observa-se, no Quadro 34, que a viscosidade dos adesivos foi reduzida, significativamente, pela presença do sulfito de sódio para os adesivos

produzidos com taninos em pH 5 e 6. Para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 3, não se constatou efeito significativo do sulfito de sódio na viscosidade.

**Quadro 34** - Valores médios de viscosidade (cP) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do pH na presença ou ausência do sulfito de sódio

pH	Sulfito de Sódio	
	Ausente	Presente
6 (não-hidrolisado)	1.027 Ab	368 Bc
5	2.794 Aa	1.722 Ba
4	691 Bbc	1.159 Ab
3	384 Ac	647 Ac

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

De modo geral, a sulfitação dos taninos não teve efeito expressivo na viscosidade dos adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 3 e 4. Para os adesivos tânicos produzidos na ausência do sulfito, observou-se que o adesivo produzido com taninos hidrolisados com pH 3 apresentou a menor viscosidade, dentro da faixa exigida para a produção de aglomerados. A viscosidade observada para esse adesivo foi menor que aquela verificada para o adesivo comercial de taninos de acácia-negra, no qual Fernandes et al. (2003) encontraram viscosidade igual a 478,5 cP. Ainda de acordo com o Quadro 34, observa-se que a viscosidade dos adesivos tânicos sulfitados diminuiu, de forma significativamente, com o decréscimo do pH da hidrólise dos taninos. Contudo, o adesivo de taninos sulfitados e não-hidrolisado (pH 6) teve a menor viscosidade, que, no entanto, não diferiu significativamente do adesivo produzido com taninos hidrolisados com pH igual a 3.

Nota-se, no Quadro 35, que a viscosidade dos adesivos tânicos produzidos nos tempos de reação de 30 e 60 minutos, com pH 3, 4 e 6, foram iguais. No entanto, para os adesivos produzidos com os taninos reagidos durante 90 minutos, a menor viscosidade foi verificada para aquele hidrolisado em pH igual a 3, sendo esta significativamente diferente das demais. De modo

geral, os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 3 e tempo de 90 minutos de reação apresentaram os menores valores de viscosidade.

**Quadro 35** - Valores médios de viscosidade (cP) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do pH e do tempo de reação

Tempo de reação	PH			
	3	4	5	6 (não-hidrolisado)
30	845 Ba	796 Bb	2.575 Aa	893 Ba
60	492 Bab	705 Bb	1.754 Ab	500 Bb
90	210 Db	1.275 Ba	2.445 Aa	701 Ca

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

#### 4.2.2.4. Tempo de trabalho

A análise de variância indicou que o tempo de trabalho dos adesivos de taninos de angico-vermelho foi afetado pelos tratamentos, ocorrendo interações significativas entre o tipo de ácido, o pH, o tempo de reação e a presença ou ausência de sulfito de sódio, a 5% de probabilidade, pelo teste F.

Observa-se, no Quadro 36, que o tempo de trabalho dos adesivos, produzidos com taninos hidrolisados com ácido clorídrico foi significativamente menor que o daqueles hidrolisados com ácido acético.

**Quadro 36** - Valores médios de tempo de trabalho (min) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do tipo de ácido na presença ou ausência do sulfito de sódio

Sulfito de sódio	Ácido	
	Acético	Clorídrico 10N
Ausente	318,13 Ab	34,78 Ba
Presente	411,21 Aa	34,05 Ba

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Observa-se, através do Quadro 36, que a presença de sulfito de sódio aumentou o tempo de trabalho dos adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido acético. Por outro lado, não houve influência do sulfito no tempo de trabalho dos adesivos tânicos hidrolisados com ácido clorídrico. De modo geral, o tempo de trabalho dos adesivos não deve ser longo, pois, assim, necessitaria de um maior tempo de prensagem. Em contrapartida, o tempo de trabalho curto acarreta problema de aplicação e de polimerização rápida do adesivo, provocando queda na resistência da linha de cola. Constatou-se que para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido acético será necessário maior tempo de prensagem.

Pode-se observar, no Quadro 37, que o tempo de trabalho dos adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 3 e 4 foi significativamente diferente, tendo o maior tempo de trabalho aqueles hidrolisados com ácido acético. Para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH 5 e 6, observa-se que não houve efeito significativo do tipo de ácido. O adesivo produzido com taninos hidrolisados com ácido acético com pH igual a 3 apresentou o maior tempo de trabalho, sendo, portanto, necessário maior gasto de energia para sua polimerização. O tempo de trabalho para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido acético, com pH igual a 5 e 6, não diferiu significativamente entre si.

Ainda no Quadro 37, observa-se que o tempo de trabalho dos adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido clorídrico não diferiu significativamente nos diferentes pH de hidrólise, não tendo, portanto, efeito do pH de hidrólise dos taninos sobre o tempo de trabalho dos adesivos.

**Quadro 37** - Valores médios de tempo de trabalho (min) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do tipo de ácido e do pH

pH	Ácido	
	Acético	Clorídrico 10N
6 (não-hidrolisado)	45,28 Ac	45,22 Aa
5	35,03 Ac	25,17 Aa
4	202,96 Ab	27,94 Ba
3	1.175,40 Aa	39,32 Ba

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Pelo Quadro 38, verifica-se que, exceto para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 4, não houve efeito significativo do sulfito de sódio sobre o tempo de trabalho.

**Quadro 38** - Valores médios de tempo de trabalho (min) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do pH na presença ou ausência do sulfito de sódio

pH	Sulfito de Sódio	
	Ausente	Presente
6 (não-hidrolisado)	40,72 Ac	49,78 Ac
5	27,05 Ac	33,16 Ac
4	118,82 Bb	212,08 Ab
3	619,22 Aa	595,50 Aa

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Constatou-se, ainda, que o tempo de trabalho dos adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 3 foi significativamente maior que os demais (Quadro 38). De modo geral, os resultados observados mostraram que os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH 3 gastaram mais tempo para polimerizar. Este aumento no tempo de trabalho indicou que a hidrólise afetou a velocidade de reação entre os taninos e o formaldeído.

Observa-se no Quadro 39 que o tempo de trabalho dos adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido acético aumentou, de forma significativa, em relação àqueles hidrolisados com ácido clorídrico.

**Quadro 39** - Valores médios de tempo de trabalho (min) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do tipo de ácido e do tempo de reação

Tempo de reação	Ácido	
	Acético	Clorídrico 10N
30	286,70 Ab	34,61 Ba
60	403,04 Aa	35,50 Ba
90	404,27 Aa	33,14 Ba

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Constatou-se ainda (Quadro 39) que os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido acético e tempo de reação de 30 minutos apresentaram os menores tempos de trabalho. Nota-se que houve retardamento da cura do adesivo, quando o tempo de reação dos taninos aumentou de 30 para 60 e 90 minutos, não havendo diferenças significativas entre eles. O tempo de trabalho dos adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido clorídrico não foi influenciado pelo tempo de reação dos taninos.

Observa-se (Quadro 40) que o tempo de trabalho dos adesivos tânicos não foi afetado pelo tempo de reação dos taninos utilizados para a sua produção, com exceção daqueles produzidos com taninos hidrolisados com pH 3 e 30 minutos de reação. Entretanto, a polimerização dos adesivos foi bastante alterada quando o pH de hidrólise dos adesivos mudou. Nota-se que apenas o tempo de trabalho dos adesivos tânicos, hidrolisados com pH igual a 3, foi significativamente diferente dos demais, não ocorrendo diferenças entre os adesivos produzidos com taninos com pH 4, 5 e 6 (não-hidrolisados).

**Quadro 40** - Valores médios de tempo de trabalho (min) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do pH e do tempo de reação

Tempo de reação	pH			
	3	4	5	6 (não-hidrolisado)
30	463,69 Ab	111,16 Ba	14,48 Ba	53,28 Ba
60	679,58 Aa	112,45 Ba	33,71 Ba	51,33 Ba
90	678,82 Aa	122,75 Ba	42,12 Ba	31,13 Ba

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

### 4.3. Resistência ao cisalhamento e falha na madeira dos adesivos tânicos

#### 4.3.1. Resistência ao cisalhamento dos adesivos produzidos com taninos extraídos a partir da casca de *Eucalyptus grandis*

Os valores médios de resistência ao cisalhamento e falha na madeira dos adesivos tânicos de *Eucalyptus grandis* sulfitados e, ou, hidrolisados com ácido acético e ácido clorídrico estão nos Quadros 41 e 42.

**Quadro 41** - Valores médios de resistência ao cisalhamento e falha na madeira dos adesivos tânicos de *Eucalyptus grandis* sulfitados e hidrolisados com ácido acético concentrado

Tratamento	Tipo Ácido	Sulfito Sódio	pH	Tempo reação (min)	Resistência (kgf/cm <sup>2</sup> )	Falha madeira (%)
1	----	1	6	30	40,44	35,31
2	----	2	6	30	37,15	28,04
3	Acético	1	5	30	44,05	32,24
4	Acético	1	4	30	40,90	28,17
5	Acético	1	3	30	46,51	26,04
6	Acético	2	5	30	30,79	24,31
7	Acético	2	4	30	38,18	37,65
8	Acético	2	3	30	31,43	41,71
9	----	1	6	60	39,79	4,06
10	----	2	6	60	34,13	0,97
11	Acético	1	5	60	40,89	2,12
12	Acético	1	4	60	35,84	31,80
13	Acético	1	3	60	35,72	62,03
14	Acético	2	5	60	35,32	0,43
15	Acético	2	4	60	33,49	1,42
16	Acético	2	3	60	30,53	0,16
17	----	1	6	90	34,91	5,11
18	----	2	6	90	28,20	3,32
19	Acético	1	5	90	46,95	3,19
20	Acético	1	4	90	38,47	1,84
21	Acético	1	3	90	34,79	2,64
22	Acético	2	5	90	29,17	0,59
23	Acético	2	4	90	35,01	0,87
24	Acético	2	3	90	30,04	0,18

(1) sem sulfito de sódio; (2) com 5% sulfito de sódio; e (--) sem ácido.

A análise de variância indicou que a resistência ao cisalhamento dos adesivos de taninos de *Eucalyptus grandis* foi afetada pelos tratamentos, ocorrendo interações significativas entre o tipo de ácido, o tempo de reação e a presença ou ausência do sulfito de sódio, a 5% de probabilidade, pelo teste F.

Conforme pode ser observado no Quadro 43, a presença do sulfito de sódio para a sulfitação dos taninos reduziu, de forma significativa, a resistência da linha de cola; esse fato foi verificado tanto para aqueles hidrolisados com ácido acético com quanto ácido clorídrico. Observa-se, também, que houve diferenças significativas entre os dois ácidos utilizados para as hidrólises dos taninos não-sulfitados, sendo a junta colada com o adesivo produzido com taninos hidrolisados com ácido acético significativamente mais resistente que aquela colada com os taninos hidrolisados com ácido clorídrico.

**Quadro 42** - Valores médios de resistência ao cisalhamento e falha na madeira dos adesivos tânicos de *Eucalyptus grandis*, sulfitados e hidrolisados com ácido clorídrico (10N)

Tratamento	Tipo Ácido	Sulfito Sódio	PH	Tempo Reação (min)	Resistência (kgf/cm <sup>2</sup> )	Falha Madeira (%)
25	----	1	6	30	40,44	35,31
26	----	2	6	30	37,15	28,04
27	HCl	1	5	30	42,74	6,00
28	HCl	1	4	30	38,39	3,23
29	HCl	1	3	30	32,08	1,95
30	HCl	2	5	30	28,45	0,25
31	HCl	2	4	30	35,22	4,26
32	HCl	2	3	30	39,25	1,25
33	----	1	6	60	39,79	4,06
34	----	2	6	60	34,13	0,97
35	HCl	1	5	60	32,21	5,02
36	HCl	1	4	60	32,94	4,87
37	HCl	1	3	60	36,28	15,92
38	HCl	2	5	60	29,67	3,13
39	HCl	2	4	60	32,06	3,11
40	HCl	2	3	60	32,19	7,22
41	----	1	6	90	34,91	5,11
42	----	2	6	90	28,20	3,32
43	HCl	1	5	90	38,79	11,15
44	HCl	1	4	90	34,66	4,85
45	HCl	1	3	90	36,50	0,18
46	HCl	2	5	90	37,40	2,99
47	HCl	2	4	90	32,98	4,97
48	HCl	2	3	90	29,70	4,38
Uréia-F	-----	-----	-----	-----	41,86	85,00

(1) sem sulfito de sódio; (2) com 5% sulfito de sódio; e (--) sem ácido.

**Quadro 43** - Valores médios de resistência ao cisalhamento (kgf/cm<sup>2</sup>) para os adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus grandis*, em função do tipo de ácido na presença ou ausência do sulfito de sódio

Sulfito de Sódio	Ácido	
	Acético	Clorídrico 10N
Ausente	39,94 Aa	36,64 Ba
Presente	32,78 Ab	33,03 Ab

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Comparando-se a resistência da linha de cola das juntas coladas com o adesivo de uréia-formaldeído comercial (41,86 kgf/cm<sup>2</sup>), verifica-se que os

adesivos de taninos de *Eucalyptus grandis* foram ligeiramente menos resistentes, porém alguns adesivos tânicos hidrolisados com ácido acético apresentaram resistências próximas às do adesivo à base de uréia-formaldeído.

Constatou-se (Quadro 44), que a resistência da linha de cola dos adesivos produzidos com taninos sulfitados foi significativamente menor que a daqueles produzidos com taninos não-sulfitados, exceto para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH 4, que apresentaram resistências iguais. A sulfitação dos taninos, juntamente com a hidrólise ácida, não afetou, de forma significativa, a resistência da linha de cola desses adesivos.

**Quadro 44** - Valores médios de resistência ao cisalhamento ( $\text{kgf/cm}^2$ ) para os adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus grandis*, em função do pH na presença ou ausência do sulfito de sódio

pH	Sulfito de Sódio	
	Ausente	Presente
6 (não-hidrolisado)	38,38 Aa	33,16 Ba
5	40,94 Aa	31,80 Bb
4	36,87 Ab	34,49 Aa
3	36,98 Ab	32,19 Bb

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Analisando o Quadro 44, verifica-se que a resistência da linha de cola dos adesivos à base de taninos não-sulfitados e com pH de hidrólise igual a pH 3 e 4 foi menor que a daquelas coladas com adesivos fabricados com taninos em pH 5 e 6 (não-hidrolisado). Para os adesivos produzidos com taninos sulfitados, observa-se que a resistência ao cisalhamento do adesivo produzido com taninos hidrolisados em pH 4 foi maior que os outros valores de pH de hidrólise dos taninos. De modo geral, a sulfitação dos taninos para a produção de adesivos não contribuiu para a resistência da linha de cola.

Pode-se constatar, pelo Quadro 45, que a resistência ao cisalhamento dos adesivos produzidos com taninos reagidos durante 30 e 60 minutos não foi afetada pelos diferentes valores de pH de hidrólise dos taninos, exceto para

aqueles produzidos com pH 5 e 6, respectivamente, nos tempos de reação de 30 e 60 minutos.

**Quadro 45** - Valores médios de resistência ao cisalhamento ( $\text{kgf/cm}^2$ ) para os adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus grandis*, em função do pH e do tempo de reação

Tempo de reação	pH			
	3	4	5	6 (não-hidrolisado)
30	37,32 Aa	38,17 Aa	36,51 Ba	38,79 Aa
60	33,68 Bb	33,58 Bb	34,52 Bb	36,96 Aa
90	32,76 Cb	35,28 Bb	38,08 Aa	31,55 Cb

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Verificou-se ainda (Quadro 45) que, de modo geral, a resistência ao cisalhamento dos adesivos produzidos com taninos em pH 3 e 4 e reagidos durante 30 minutos foi maior que a resistência dos adesivos produzidos nos demais tempo de reação dos taninos. Não foram verificadas diferenças significativas na resistência dos adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH 5 e tempo de reação de 30 e 90 minutos. No geral, o tempo de reação utilizado para produção dos adesivos não teve influência sobre a resistência ao cisalhamento.

Mori et al. (1999), avaliando a resistência dos adesivos de taninos de *Eucalyptus grandis*, encontraram resistência média igual a  $15 \text{ kgf/cm}^2$ . De modo geral, para os adesivos produzidos neste experimento com taninos hidrolisados de *Eucalyptus grandis*, esses valores de resistência foram aumentados, em média, para  $36 \text{ kgf/cm}^2$ .

#### **4.3.2. Porcentagem de falha na madeira dos adesivos produzidos com taninos extraídos a partir das cascas de *Eucalyptus grandis***

A análise de variância indicou que a falha na madeira dos adesivos de taninos de *Eucalyptus grandis* foi afetada pelos tratamentos, ocorrendo interações significativas entre o tipo de ácido, o tempo de reação e a presença ou ausência do sulfito de sódio, a 5% de probabilidade, pelo teste F.

Observa-se, no Quadro 46, que a porcentagem de falha na madeira foi significativamente menor para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido clorídrico com pH igual a 3 e 4. Os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido acético com pH 3 e 4 apresentaram os maiores percentuais de falha na madeira. Quando os taninos foram hidrolisados com ácido clorídrico, a falha na madeira do adesivo, produzido com taninos não-hidrolisados (pH 6) foi significativamente maior que a dos demais.

**Quadro 46** - Valores médios de falha na madeira para os adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus grandis*, em função do tipo de ácido e do pH

pH	Ácido	
	Acético	Clorídrico 10N
6 (não-hidrolisado)	12,80 Ab	12,80 Aa
5	10,48 Ac	4,76 Ab
4	16,96 Aab	4,21 Bb
3	22,12 Aa	5,15 Bb

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

**Quadro 47** - Valores médios de falha na madeira para os adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus grandis*, em função do tipo de ácido e do tempo de reação

Tempo de reação	Ácido	
	Acético	Clorídrico 10N
30	31,68 Aa	10,04 Ba
60	12,87 Ab	5,54 Ba
90	2,22 A c	4,62 Aa

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Observa-se, pelo Quadro 47, que a porcentagem de falha na madeira foi significativamente maior para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido acético, exceto para aqueles produzidos com o tempo

de reação de 90 minutos. Para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido clorídrico, verifica-se que o tempo de reação dos taninos não influenciou a porcentagem de falha na madeira. Para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido acético, observa-se que aqueles produzidos com taninos reagidos durante 30 minutos apresentou a maior porcentagem de falha na madeira, sendo este significativamente diferente dos demais.

Através do Quadro 48, verifica-se que não houve diferenças significativas na porcentagem de falha na madeira entre os adesivos sulfitados e os não-sulfitados, exceto para aqueles produzidos com o tempo de reação de 60 minutos.

**Quadro 48** - Valores médios de falha na madeira para os adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus grandis*, em função do tempo de reação na presença ou ausência do sulfito de sódio

Tempo de reação	Sulfito de Sódio	
	Ausente	Presente
30	21,03 Aa	20,69 Aa
60	16,24 Aa	2,18 Bb
90	4,26 Ab	2,58 Ab

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Os percentuais médios de falha na madeira dos adesivos tânicos de *Eucalyptus grandis* foram menores que aqueles encontrados para o adesivo comercial de uréia-formaldeído (85%), no entanto eles foram maiores que aqueles observados por Mori et al. (2001), que verificaram valores abaixo de 15% de falha na madeira. De modo geral, os adesivos produzidos com 30 minutos de reação apresentaram as maiores porcentagens de falha na madeira (Quadro 48).

Observa-se, no Quadro 49, que a porcentagem de falha na madeira do adesivo produzido com taninos reagidos durante 30 minutos e pH igual a 6 (não-hidrolisado) foi significativamente diferente, apresentando a maior porcentagem de falha. Para os adesivos produzidos com os taninos

reagidos durante 60 minutos, verificou-se que a maior porcentagem de falha na madeira ocorreu para o adesivo produzido com taninos hidrolisados com pH igual a 3. Não houve diferenças significativas na porcentagem de falha na madeira para os adesivos produzidos com o tempo de reação de 90 minutos.

**Quadro 49** - Valores médios de falha na madeira para os adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus grandis*, em função do pH e do tempo de reação

Tempo de reação	pH			
	3	4	5	6 (não-hidrolisado)
30	17,74 Ba	18,32 Ba	15,70 Ba	31,68 Aa
60	21,33 Aa	10,30 Bb	2,68 Cb	2,52 Cb
90	1,84 Ab	3,13 Ac	4,48 Ab	4,22 Ab

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Os adesivos tânicos produzidos com o tempo de reação de 30 minutos apresentaram as maiores porcentagens de falha na madeira. Estes valores foram maiores que aqueles encontrados por Mori et al. (2001), que constataram que a falha na madeira para os adesivos de taninos de *Eucalyptus grandis* ficou abaixo dos 10%.

#### 4.3.3. Resistência ao cisalhamento dos adesivos produzidos com taninos extraídos a partir da casca de angico-vermelho

Os valores médios de resistência ao cisalhamento e falha na madeira dos adesivos tânicos de angico-vermelho sulfitados e, ou, hidrolisados com ácido acético e ácido clorídrico estão nos Quadros 50 e 51.

A análise de variância indicou que a resistência ao cisalhamento dos adesivos de taninos de angico-vermelho foi afetada pelos tratamentos, ocorrendo interações significativas entre o tipo de ácido e o pH de hidrólise dos taninos, a 5% de probabilidade, pelo teste F.

Observa-se, no Quadro 52, que os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido clorídrico foram significativamente mais resistentes que os hidrolisados com ácido acético. As resistências dos adesivos produzidos

com taninos hidrolisados com ácido clorídrico não foram afetadas pelos diferentes pH de hidrólise dos taninos, no entanto, a viscosidade daqueles hidrolisados com pH igual a 3 e 4 foi menor que a dos demais, sendo possível sua aplicação através de pulverização.

**Quadro 50** - Valores médios de resistência ao cisalhamento e falha na madeira dos adesivos tânicos de angico-vermelho, sulfitados e hidrolisados com ácido acético concentrado

Tratamento	Ácido	Sulfito Sódio	pH	Tempo Reação (min)	Resistência (kgf/cm <sup>2</sup> )	Falha Madeira (%)
1	-----	1	6	30	40,63	83,22
2	-----	2	6	30	39,47	73,23
3	Acético	1	5	30	28,32	90,32
4	Acético	1	4	30	25,53	94,09
5	Acético	1	3	30	30,05	69,07
6	Acético	2	5	30	20,28	80,97
7	Acético	2	4	30	34,17	71,06
8	Acético	2	3	30	39,51	75,55
9	-----	1	6	60	39,69	75,64
10	-----	2	6	60	41,63	71,47
11	Acético	1	5	60	28,45	88,69
12	Acético	1	4	60	27,26	86,88
13	Acético	1	3	60	24,64	94,72
14	Acético	2	5	60	38,77	78,49
15	Acético	2	4	60	26,11	48,82
16	Acético	2	3	60	28,00	84,99
17	-----	1	6	90	39,89	89,52
18	-----	2	6	90	40,87	76,43
19	Acético	1	5	90	32,00	76,17
20	Acético	1	4	90	27,46	92,19
21	Acético	1	3	90	30,89	65,49
22	Acético	2	5	90	28,13	86,38
23	Acético	2	4	90	31,44	64,67
24	Acético	2	3	90	37,67	72,34

(1) sem sulfito de sódio; (2) com 5% sulfito de sódio; e (--) sem ácido.

Observa-se ainda (Quadro 52), que para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido acético, não houve diferenças significativas na resistência dos adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 3, 4 e 5. O adesivo produzido com taninos não-hidrolisados (pH 6) foi significativamente diferente, tendo o maior valor de resistência ao cisalhamento, porém apresentou os maiores valores médios de viscosidade, acarretando dificuldades de aplicação.

**Quadro 51** - Valores médios de resistência ao cisalhamento e falha na madeira dos adesivos tânicos de angico-vermelho, sulfitados e hidrolisados com ácido clorídrico (10N)

Tratamento	Ácido	Sulfito Sódio	pH	Tempo Reação (min)	Resistência (kgf/cm <sup>2</sup> )	Falha Madeira (%)
25	----	1	6	30	40,63	83,22
26	----	2	6	30	39,47	73,23
27	HCl	1	5	30	31,87	83,89
28	HCl	1	4	30	42,71	86,20
29	HCl	1	3	30	36,66	79,01
30	HCl	2	5	30	42,01	76,07
31	HCl	2	4	30	41,81	74,11
32	HCl	2	3	30	39,74	73,19
33	----	1	6	60	39,69	75,64
34	----	2	6	60	41,63	71,47
35	HCl	1	5	60	48,23	71,82
36	HCl	1	4	60	39,32	74,93
37	HCl	1	3	60	40,87	82,46
38	HCl	2	5	60	33,71	66,05
39	HCl	2	4	60	35,23	50,39
40	HCl	2	3	60	36,13	73,13
41	----	1	6	90	39,89	89,52
42	----	2	6	90	40,87	76,43
43	HCl	1	5	90	39,23	86,85
44	HCl	1	4	90	37,22	79,63
45	HCl	1	3	90	42,22	58,11
46	HCl	2	5	90	40,87	50,93
47	HCl	2	4	90	39,89	78,34
48	HCl	2	3	90	33,75	80,44
Uréia-F	-----	-----	-----	-----	41,86	85,00

(1) sem sulfito de sódio; (2) com 5% sulfito de sódio; e (--) sem ácido.

**Quadro 52** - Valores médios de resistência ao cisalhamento (kgf/cm<sup>2</sup>) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do tipo de ácido e do pH

pH	Ácido	
	Acético	Clorídrico 10N
6 (não-hidrolisado)	40,36 Aa	40,36 Aa
5	29,32 Bb	39,32 Aa
4	28,66 Bb	39,36 Aa
3	31,79 Bb	38,23 Aa

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Observa-se, no Quadro 53, que não houve diferenças significativas entre os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 3 e os não-hidrolisados (pH 6) no tempo de reação de 30 minutos. O adesivo produzido com taninos hidrolisados com pH igual a 5 e tempo de reação igual a 30 minutos obteve o menor valor de resistência ao cisalhamento.

**Quadro 53** - Valores médios de resistência ao cisalhamento (kgf/cm<sup>2</sup>) para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do pH e do tempo de reação

Tempo de reação	pH			
	3	4	5	6 (não-hidrolisado)
30	36,49 Aba	36,05 Ba	30,62 Cb	40,05 Aa
60	32,41 Bb	31,98 Bb	37,29 Aa	40,65 Aa
90	36,13 Ba	34,00 Bab	35,06 Ba	40,38 Aa

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Constatou-se (Quadro 53) que não houve diferenças significativas na resistência ao cisalhamento dos adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 3 e 4 e tempo de reação de 60 minutos. Os maiores valores de resistência foram encontrados para os adesivos tânicos não-hidrolisados (pH 6), porém estes adesivos apresentaram alta viscosidade.

Conforme pode ser constatado no Quadro 53, não houve diferenças na resistência ao cisalhamento dos adesivos produzidos com taninos hidrolisados e mantidos em reação durante 90 minutos, ou seja, a hidrólise dos taninos não influenciou a resistência da linha de cola. A resistência ao cisalhamento dos adesivos produzidos com os taninos não-hidrolisados não foi influenciada pelo tempo de reação dos mesmos. Para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 3, não houve diferenças significativas nas resistências entre aqueles que utilizaram os taninos reagidos durante 30 e 90 minutos. A resistência do adesivo produzido com taninos hidrolisados com pH igual a 4 e tempo de reação de 60 minutos foi significativamente menor que a daqueles produzidos com o tempo de reação de 30 minutos. O mesmo não aconteceu com os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH 5,

sendo a resistência dos adesivos produzidos com os tempos de reação de 60 e 90 minutos significativamente iguais entre si e maiores que os produzidos com o tempo de reação de 30 minutos.

De modo geral, o tempo de reação utilizado para a hidrólise dos taninos não teve grande influência sobre a resistência ao cisalhamento.

Barbosa (1990) modificou, quimicamente, os taninos de acácia-negra e encontrou valores médios de resistência ao cisalhamento de 20 kgf/cm<sup>2</sup>, valores bem menores que os observados para os adesivos de taninos hidrolisados de angico-vermelho. Sowunmi et al. (1996) formularam adesivos de taninos extraídos de mangrove e encontraram valores médios de resistência igual a 14,6 kgf/cm<sup>2</sup> para os taninos não-hidrolisados e 24,1 kgf/cm<sup>2</sup>, para os taninos hidrolisados. Os valores observados de resistência para os adesivos à base de taninos de angico-vermelho foram superiores aos encontrados para os adesivos tânicos de mangrove. Apesar de estar comparando espécies diferentes, esta é válida para verificar a potencialidade dos adesivos de angico, que apresentaram resistência maior que a dos adesivos tânicos de mangrove e acácia-negra e resistência similar à do adesivo de uréia-formaldeído comercial.

#### **4.3.4. Porcentagem de falha na madeira dos adesivos produzidos com taninos extraídos a partir da casca de angico-vermelho**

A análise de variância indicou que a porcentagem de falha na madeira dos adesivos de taninos de angico-vermelho foi afetada pelos tratamentos, ocorrendo interações significativas entre o tipo de ácido e a presença ou ausência do sulfito de sódio, a 5% de probabilidade, pelo teste F.

Observa-se, no Quadro 54, que os adesivos produzidos com os taninos sulfitados apresentaram, de forma significativa, as menores porcentagens de falha na madeira, exceto para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 3, que não apresentaram diferenças significativas. Não houve diferenças significativas na porcentagem de falha na madeira para os adesivos tânicos produzidos na ausência de sulfito de sódio, exceto para aquele hidrolisado com pH igual a 3, que obteve a menor porcentagem de falha na madeira, provavelmente, devido à maior adição de ácido para alcançar o pH desejado.

**Quadro 54** - Valores médios de falha na madeira para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do pH na presença ou ausência do sulfito de sódio

pH	Sulfito de Sódio	
	Ausente	Presente
6 (não-hidrolisado)	82,79 Aa	73,71 Ba
5	82,95 Aa	73,15 Ba
4	85,65 Aa	64,56 Bb
3	74,81 Ab	76,61 Aa

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Para os adesivos produzidos com os taninos sulfitados, observa-se que aquele hidrolisado com pH igual a 4 apresentou o menor percentual de falha na madeira, sendo significativamente diferente dos demais adesivos (Quadro 54).

Constatou-se (Quadro 55) que para os adesivos produzidos com os taninos reagidos durante 30 minutos os maiores percentuais de falha na madeira foram encontrados para os aqueles produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 4 e 5. O adesivo produzido com taninos hidrolisados com pH igual a 3 foi significativamente diferente dos demais, apresentando o menor percentual de falha na madeira. Para os adesivos tânicos produzidos com tempo de reação de 60 minutos, a maior porcentagem de falha na madeira foi obtida pelo adesivo produzido com taninos hidrolisados com pH 3; não houve diferenças significativas na porcentagem de falha na madeira para os adesivos produzidos com taninos com pH 5 e 6.

Para os adesivos produzidos com taninos reagidos durante 90 minutos, o menor percentual de falha foi observado para aquele hidrolisado em pH 3 e o maior, para o adesivo produzido com taninos não-hidrolisados (pH 6), sendo este significativamente diferentes dos demais (Quadro 55).

Em estudo realizado por Barbosa (1990), verificou-se um percentual médio de falha na madeira de 90% para os adesivos à base de taninos de acácia-negra. Os valores observados para os adesivos tânicos de angico-vermelho não apresentaram diferenças em relação aos valores encontrados para acácia-negra.

**Quadro 55** - Valores médios de falha na madeira para os adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, em função do pH e do tempo de reação

Tempo de reação	pH			
	3	4	5	6 (não-hidrolisado)
30	74,21Cb	81,36 Aba	82,81 Aa	78,22 Bb
60	83,82 Aa	65,25 Cb	76,26 Bb	73,56 Bb
90	69,09 Cc	78,71 Ba	75,08 Bb	82,97 Aa

Médias ao longo das linhas seguidas de mesmas letras maiúsculas e ao longo das colunas seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Os valores médios de falha na madeira dos adesivos tânicos de mangrove, encontrados por Sowunmi et al. (1996), foram menores que aqueles observados para os adesivos à base de taninos de angico-vermelho. A porcentagem de falha na madeira, observada para a maioria dos adesivos tânicos de angico, ficou próxima à verificada para o adesivo comercial de uréia-formaldeído (85%).

#### 4.4. Análise dos adesivos por calorimetria diferencial exploratória – DSC

Nos Quadros 56 e 57, estão os parâmetros cinéticos dos adesivos tânicos de *Eucalyptus grandis* e *angico-vermelho* (*Anadenanthera peregrina*), após a sulfitação e hidrólise ácida dos taninos. Vale ressaltar que a técnica de calorimetria diferencial exploratória foi aplicada apenas para os adesivos com viscosidade abaixo de 1.500 cP e resistência superior a 30 kgf/cm<sup>2</sup>.

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

No Quadro 56, estão os parâmetros cinéticos dos adesivos à base de taninos de *Eucalyptus grandis*. Os resultados da análise estatística descritiva para os parâmetros cinéticos dos adesivos à base de taninos de *Eucalyptus grandis* estão no Quadro 1A.

Nos Quadros 56 e 1A, observa-se que a entalpia foi o parâmetro que mais contribuiu para a dissimilaridade entre os adesivos, sendo o maior valor encontrado para o adesivo 11 (118,16 cal/g) e o menor, para o adesivo 7 (37,7 cal/g).

**Quadro 56** - Parâmetros cinéticos dos adesivos tânicos de *Eucalyptus grandis*, obtidos por DSC

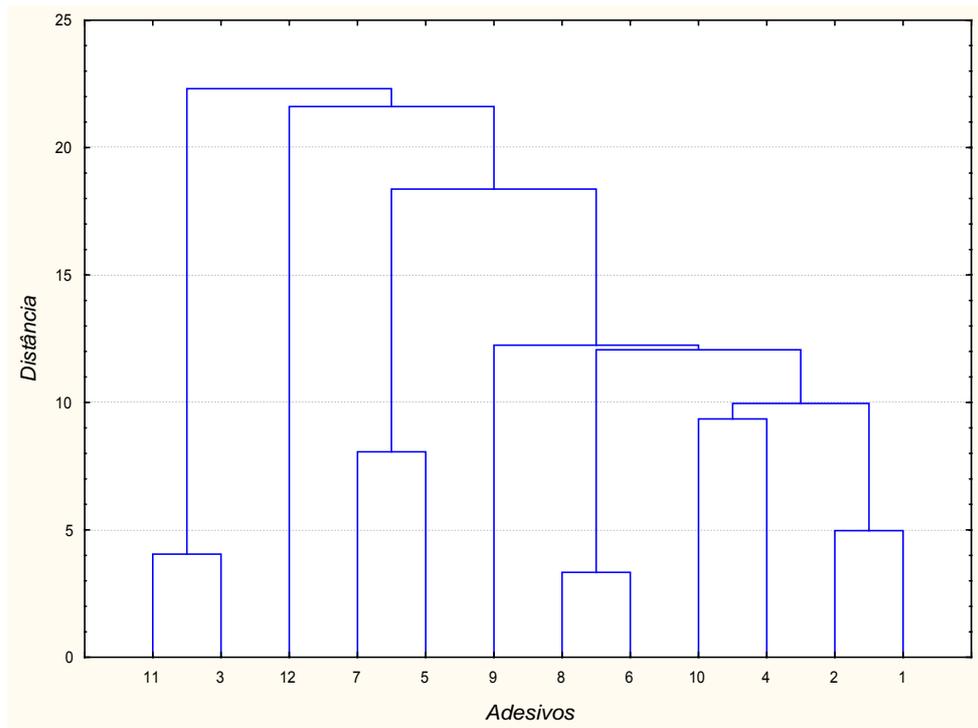
Adesivo	Ácido	pH	Tempo Reação	TP (°C)	T (min)	$\Delta H$ (cal/g)	Ea (kcal/mol)	N
1	-----	6 (bruto)	30	81,15	6,42	75,05	9,79	3,8
2	Acético	3	30	81,24	6,53	70,76	7,31	4,1
3	Acético	(3)	30	86,78	7,70	116,17	8,64	5,0
4	Acético	4	60	91,00	7,62	69,47	7,09	3,1
5	Acético	3	60	90,48	7,40	43,57	2,2	4,3
6	Acético	(4)	60	91,31	7,73	81,52	6,59	2,8
7	Acético	(3)	60	86,72	6,88	37,70	6,22	4,3
8	Acético	4	90	89,73	7,62	83,57	7,47	4,7
9	Acético	3	90	90,68	7,37	94,94	3,09	4,0
10	Acético	(4)	90	92,80	7,72	60,51	8,90	3,9
11	Acético	(3)	90	89,86	7,80	118,16	8,60	3,3
12 (Uréia-F)	-----	-----	-----	109,01	9,48	101,10	12,29	2,0

( ) = 5% de sulfito de sódio. (Bruto) = não-hidrolisado. Ea= energia de ativação,  $\Delta H$ = entalpia, TP= temperatura de pico, N= ordem de reação e T= tempo.

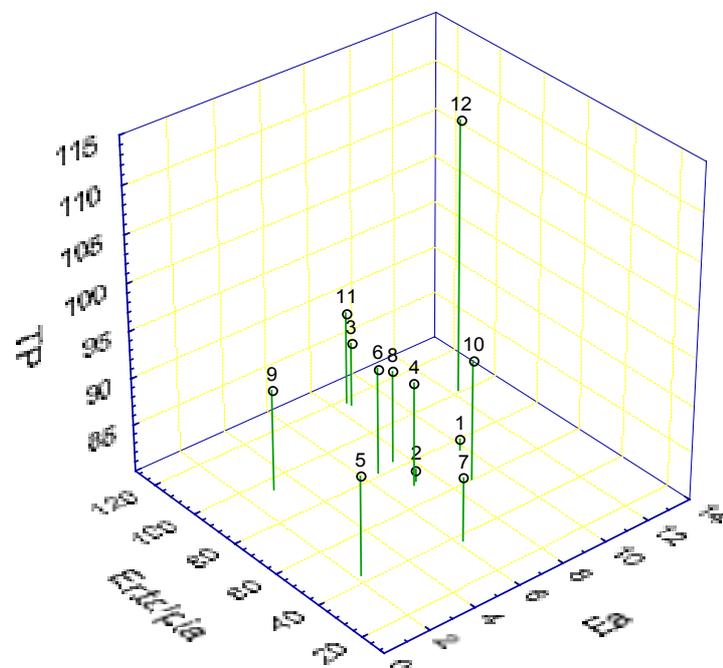
A dissimilaridade entre os adesivos é evidenciada pelo dendrograma mostrado na Figura 18 e pelo gráfico de dispersão mostrado na Figura 19.

Nas Figuras 18 e 19, pode-se observar a formação de cinco grupos, ficando os adesivos 9 e 12 distantes dos demais. Constatou-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 uréia, apresentando, assim, redução no consumo energético durante a prensagem. Verificou-se, ainda, que o tempo gasto para atingir a temperatura de pico também foi menor.

Observa-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 destes adesivos. Observa-se, também, que houve similaridade entre os adesivos 6 e 8, ou seja, não houve efeito do sulfito de sódio e do tempo de reação sobre os parâmetros cinéticos desses adesivos.



**Figura 18** - 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 *Eucalyptus grandis* e adesivo uréia-formaldeído.



**Figura 19** - Dispersão do adesivo uréia-formaldeído e dos 11 adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus grandis*, tendo como base os parâmetros cinéticos: Ea= energia de ativação, TP= temperatura de pico e Entalpia.

Constata-se, também, pelo dendrograma 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.

Pelo dendrograma da Figura 18, observa-se que existe similaridade entre os adesivos 5 e 7, produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 3, onde se verificou que não houve efeito do sulfito de sódio para esses adesivos, porém observa-se que existe dissimilaridade entre estes adesivos e os adesivos 2, 3, 9 e 11, mostrando efeito significativo do tempo de reação, principalmente para a variável energia de ativação. O adesivo 11 apresentou a maior energia de ativação, requerendo, no entanto, maior energia para iniciar o processo de polimerização dos adesivos.

Pode-se observar, também, que ocorre similaridade entre os adesivos 1 e 2, tendo o adesivo 2 apresentando a menor energia de ativação e entalpia, sendo este melhor por requerer menor gasto energético.

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 minutos, apresentaram os menores valores médios de energia de ativação e entalpia. 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 (2000), indicando que a hidrólise dos taninos reduziu a temperatura de cura dos adesivos tânicos de *Eucalyptus grandis*. O tempo gasto para atingir a temperatura de cura não alterou muito entre os adesivos tânicos de *Eucalyptus grandis* no entanto foi menor que o tempo gasto para o adesivo de uréia-formaldeído se polimerizar. A ordem de reação do adesivo de uréia foi menor, o que evidencia que um menor número de moléculas está envolvido nas reações de polimerização desse adesivo.

Os valores de energia de ativação do adesivo 1 (taninos não-hidrolisados) foram maiores que os dos adesivos hidrolisados, mostrando a influência da hidrólise sobre este parâmetro. Fechtal e Riedl (1991) estudaram os adesivos de eucalipto e encontraram valores de energia de ativação maiores que os observados no Quadro 56.

As curvas de DSC dos adesivos, à base de taninos de *Eucalyptus grandis*, estão representados nas Figuras 1A a 3A.

#### 4.4.2. Parâmetros cinéticos dos adesivos à base de taninos de angico-vermelho

No Quadro 57, estão os parâmetros cinéticos dos adesivos à base de taninos de angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina*).

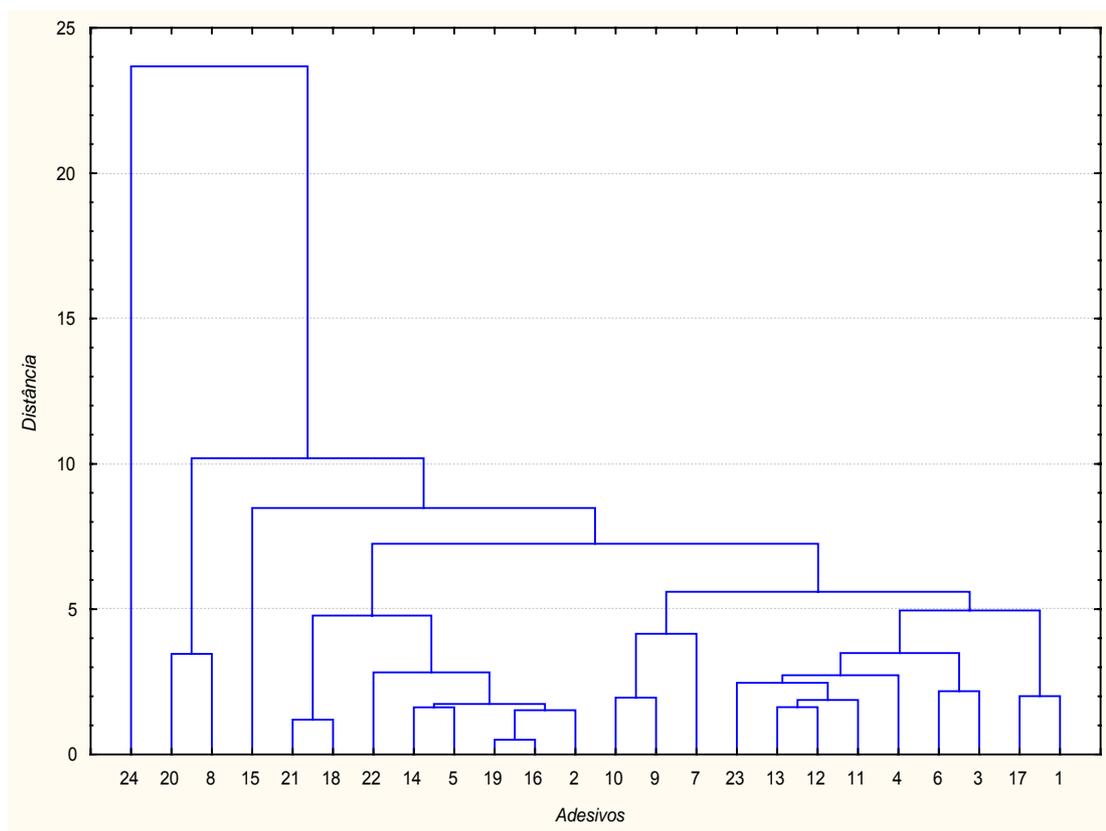
**Quadro 57** - Parâmetros cinéticos dos adesivos tânicos de angico-vermelho, obtidos por DSC

Adesivo	Ácido	pH	Tempo Reação (min)	TP (°C)	T (min)	$\Delta H$ 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	6,9	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	84,8	7,3	102,68	7,31	3,9
6	-----	6 - Bruto	60	79,1	6,25	82,41	7,65	4,4
7	-----	6 (bruto)	60	79,5	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	6,3	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
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
17	Clorídrico	3	60	83,08	7,13	85,47	8,59	3,8
18	Clorídrico	(4)	60	84,21	7,18	94,4	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	74,3	8,24	3,6
24 Uréia-F	----	-----	-----	109,01	9,48	101,1	12,29	2

( ) = 5% de sulfito de sódio. (Bruto) = não-hidrolisado. Ea= energia de ativação,  $\Delta H$ = entalpia, TP= temperatura de pico, N= ordem de reação e T= tempo.

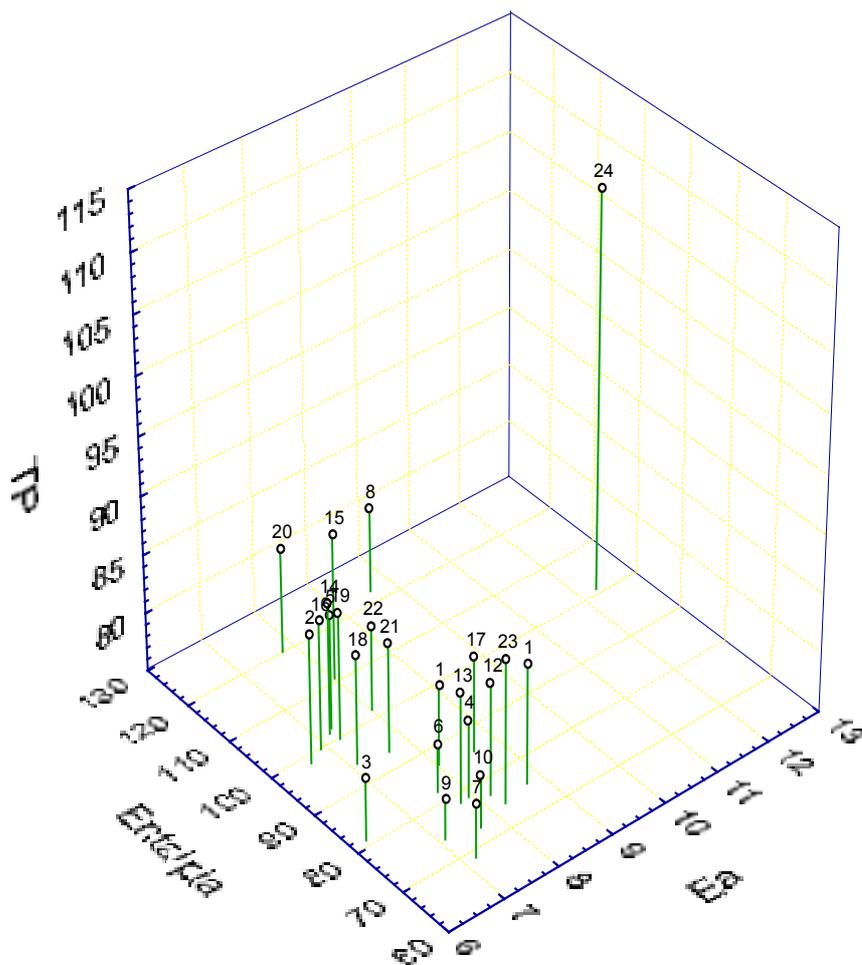
Os resultados da análise estatística descritiva, para os parâmetros cinéticos dos adesivos à base de taninos de angico-vermelho, estão no Quadro 2A, onde se pode observar que a entalpia foi o parâmetro que mais contribuiu para a dissimilaridade entre os adesivos, sendo o maior valor encontrado para o adesivo 8 (122,58 cal/g) e o menor, para o adesivo 7 (68,74 cal/g).

A análise do dendrograma apresentado na Figura 20 permite verificar o grau de similaridade entre todos os adesivos e, também, entre aqueles produzidos nos diferentes tempos de reação, pH e tipo de ácido utilizado para hidrólise. Permite, também, verificar o grau de similaridade entre os adesivos produzidos com taninos sulfitados e não-sulfitados.



**Figura 20** - Dendrograma construído a partir das distâncias euclidianas padronizadas para os parâmetros cinéticos (energia de ativação, temperatura de pico, ordem de reação, tempo e entalpia) dos adesivos à base de taninos de angico-vermelho e adesivo uréia-formaldeído.

Pelo dendrograma da Figura 20, constata-se que existe dissimilaridade entre os adesivos, onde se verifica a formação de vários grupos, 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, na Figura 21, que o adesivo 24 (uréia-formaldeído) foi diferente dos adesivos à base de taninos de angico-vermelho.



**Figura 21** - Dispersão do adesivo uréia-formaldeído e dos 23 adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho, tendo como base os parâmetros cinéticos: Ea= energia de ativação, TP= temperatura de pico e entalpia.

Através do dendrograma, observa-se 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.

Para os 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.

Verifica-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 para os adesivos à base de taninos de *Eucalyptus grandis*. Fechtal e Riedl (1991) estudaram os parâmetros cinéticos dos adesivos à base de taninos de *Acacia mollissima* e 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 tempo gasto para aqueles produzidos com taninos hidrolisados, provavelmente devido à alta reatividade dos taninos com o formaldeído. Entre os adesivos produzidos com taninos hidrolisados, não foram verificadas grandes diferenças.

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

A energia de ativação do adesivo (1), produzido com taninos não-sulfitado, foi maior que a do adesivo (2) sulfitado, provavelmente devido à quebra das ligações interflavonóides 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. Isto pode ser verificado pela análise estatística descritiva dos dados (Quadro 2A), no qual a energia de ativação apresenta baixa variância. As curvas de DSC dos adesivos à base de taninos de angico-vermelho estão representadas nas Figuras 4A a 9A.

#### **4.5. Determinação dos pesos moleculares dos taninos**

Nos Quadros 58 e 59, estão os valores dos pesos moleculares e a polidispersidade dos taninos de *Eucalyptus grandis* e *angico-vermelho* (*Anadenanthera peregrina*,) após a sulfitação e, ou, hidrólise ácida. Vale ressaltar que a técnica de cromatografia de permeação em gel foi aplicada

apenas para os taninos hidrolisados e, ou, sulfitados que apresentaram viscosidade abaixo de 1.500 cP.

**Quadro 58** - Peso molecular aritmético (Mn), peso molecular médio (Mw) e polidispersidade (DP=Mw/Mn) dos taninos de *Eucalyptus grandis*, após sulfitação e, ou, hidrólise ácida dos taninos

Adesivo	Tempo Reação (min.)	Tipo de Ácido	pH	Sulfito de Sódio	MN	MW	DP
1	30	-----	6 (bruto)	5%	596	678	1,13
2	30	Acético	3	-----	288	401	1,39
3	30	Acético	3	5%	224	340	1,51
4	60	Acético	4	-----	256	477	1,86
5	60	Acético	3	-----	142	236	1,65
6	60	Acético	4	5%	162	197	1,21
7	60	Acético	3	5%	162	192	1,18
8	90	Acético	4	-----	260	332	1,27
9	90	Acético	3	-----	184	271	1,47
10	90	Acético	4	5%	192	296	1,56
11	90	Acético	3	5%	143	245	1,71

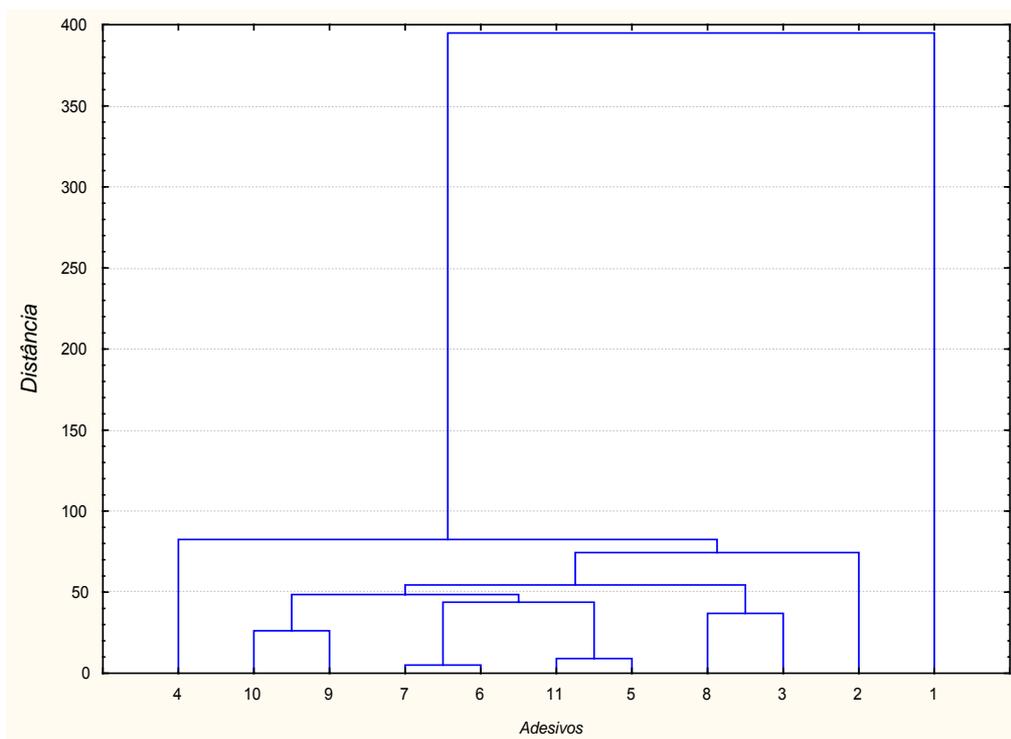
(Bruto) = não-hidrolisado

Os resultados da análise estatística descritiva, para os pesos moleculares e a polidispersidade dos taninos de *Eucalyptus grandis*, estão no Quadro 3A, onde se pode observar que a polidispersidade foi a variável que mais contribuiu para a similaridade dos adesivos, sendo o maior valor encontrado para o adesivo 4 (1,86) e o menor, para o adesivo 1 (1,13).

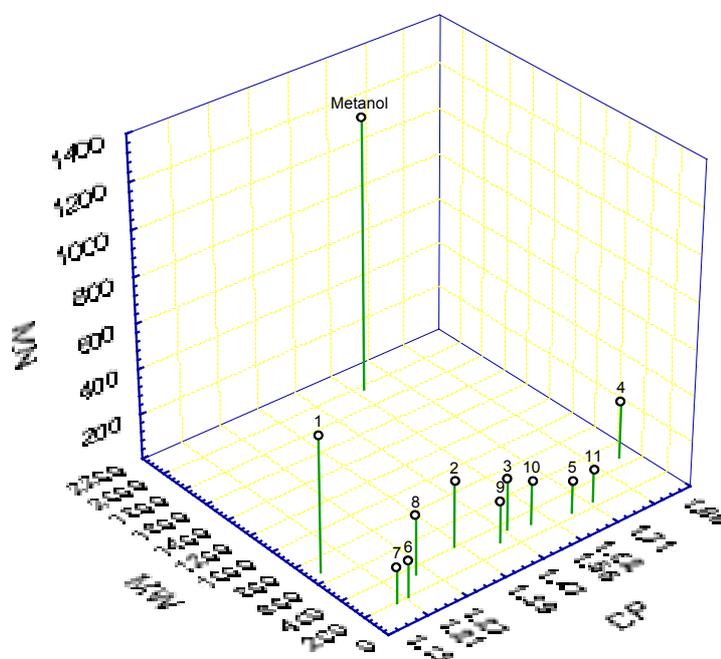
Para melhor visualização da dissimilaridade entre os adesivos tânicos, estabelecidos com base no peso molecular e na polidispersidade, pode-se observar, na Figura 22, o dendrograma no qual se verifica a formação de vários grupos.

O gráfico de dispersão dos adesivos tânicos de *Eucalyptus grandis* encontra-se na Figura 23, onde se constatou o efeito da hidrólise e da sulfitação, em relação aos taninos extraídos com metanol.

Observa-se, na Figura 22 e no Quadro 58, que o adesivo 1, produzido com taninos não-hidrolisados, ficou isolado dos demais, apresentando o maior peso molecular médio, evidenciando que a hidrólise ácida reduziu o peso molecular dos taninos de *Eucalyptus grandis*. Observa-se, também, que ocorre maior similaridade entre os adesivos 6 e 7, que apresentaram peso molecular médio igual.



**Figura 22** - Dendrograma construído a partir das distâncias euclidianas padronizadas para o peso molecular aritmético ( $M_n$ ), o peso molecular médio ( $M_w$ ) e a polidispersidade ( $DP=M_w/M_n$ ) dos taninos de *Eucalyptus grandis*.



**Figura 23** - Dispersão dos 11 adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus grandis* e taninos extraídos em metanol, tendo como base o peso molecular médio (MW), o peso molecular numérico (MN) e a polidispersidade (DP).

Os pesos moleculares listados, no Quadro 58, para os taninos de *Eucalyptus grandis*, sulfitados e hidrolisados, foram menores que o peso molecular dos taninos extraídos em água-metanol (taninos não-modificados quimicamente), como pode ser visto no Quadro 60, que obteve peso molecular médio igual a 1.964, mostrando a eficiência da sulfitação e da hidrólise sobre os taninos.

Avaliando os adesivos produzidos com taninos reagidos durante 60 minutos, nota-se que houve efeito da sulfitação sobre o peso molecular médio dos taninos. Observa-se, também, efeito da hidrólise dos taninos sobre o peso molecular dos mesmos, sendo esses menos expressivos quando se avaliam os taninos hidrolisados e não-sulfitados. Esse fato se deve, principalmente, ao peso molecular médio encontrado para o adesivo 4, que apresenta valor acima dos demais adesivos, não condizendo com os outros resultados. Provavelmente, na etapa de acetilação dos taninos estes não foram acetilados completamente e saíram primeiro da coluna, uma vez que os taninos de peso molecular maior saem primeiro e, conseqüentemente, apresentam maior peso molecular, superestimando o valor real. Outra pressuposição poderia ser a ineficiência da hidrólise por erro experimental, que pode ser, pelo menos em parte, comprovado pela alta polidispersidade encontrada para os taninos.

Para os adesivos produzidos com os taninos reagidos durante 90 minutos, observa-se que tanto a sulfitação quanto a redução do pH de hidrólise dos taninos contribuíram para a redução do seu peso molecular médio, o que ficou mais evidente quando mudou-se o pH de hidrólise, ou seja, a redução do pH causou maior quebra da molécula dos taninos, mostrando, assim, a efetividade da hidrólise.

Analisando os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 3, observa-se que presença do sulfito de sódio reduziu, ainda mais, o peso molecular dos taninos. Verifica-se que o tempo de reação dos taninos também reduziu o peso molecular, exceto para os adesivos tânicos produzidos com o tempo de reação igual a 60 minutos. Mori et al. (2001) encontraram peso molecular médio igual a 231 para os taninos sulfitados, extraídos da casca de *Eucalyptus citriodora*. Observa-se, no Quadro 58, que o adesivo 11

apresentou peso molecular médio próximo ao encontrado por esses pesquisadores.

Para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 4, nota-se que a adição do sulfito de sódio reduziu os pesos moleculares dos taninos, tornando-os menos viscosos e mais eficientes nas reações com o formaldeído. De acordo com Fecht e Redl (1993), a sulfitação dos taninos quebrou as ligações interflavonóides e, conseqüentemente, reduziu a viscosidade dos adesivos, o que pode ser comprovado neste trabalho, onde foram encontradas viscosidades menores que 750 cP para esses adesivos. Para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 4 e na ausência do sulfito de sódio, o peso molecular médio diminuiu com o aumento do tempo de reação dos taninos; o mesmo não foi verificado para os adesivos produzidos com taninos sulfitados.

Conforme pode ser observado no Quadro 58 e nas Figuras 10A a 12A, as moléculas tânicas são polidispersas, ou seja, têm cadeias com diferentes comprimentos, o que mostra que a hidrólise e a sulfitação não quebraram os taninos de forma uniforme, isto é, não os deixaram monodispersos. Cadahia et al. (1996) verificaram que os taninos da casca de *Eucalyptus camaldulensis* também são polidispersos, com valor próximo de 2,58.

No Quadro 59, estão os valores dos pesos moleculares e a polidispersidade dos taninos de *angico-vermelho*, após sulfitação e hidrólise ácida.

Os resultados da análise estatística descritiva para os pesos moleculares e polidispersidade dos taninos de *angico-vermelho* estão no Quadro 4A, onde se pode observar que a polidispersidade foi a variável que mais contribuiu para a similaridade dos adesivos, sendo o maior valor encontrado para o adesivo 10 (3,13) e o menor, para o adesivo 14 (1,105).

Para melhor visualização da dissimilaridade entre os adesivos tânicos, estabelecidos com base no peso molecular e na polidispersidade, pode-se observar, na Figura 24, o dendrograma no qual se verifica a formação de um grande grupo.

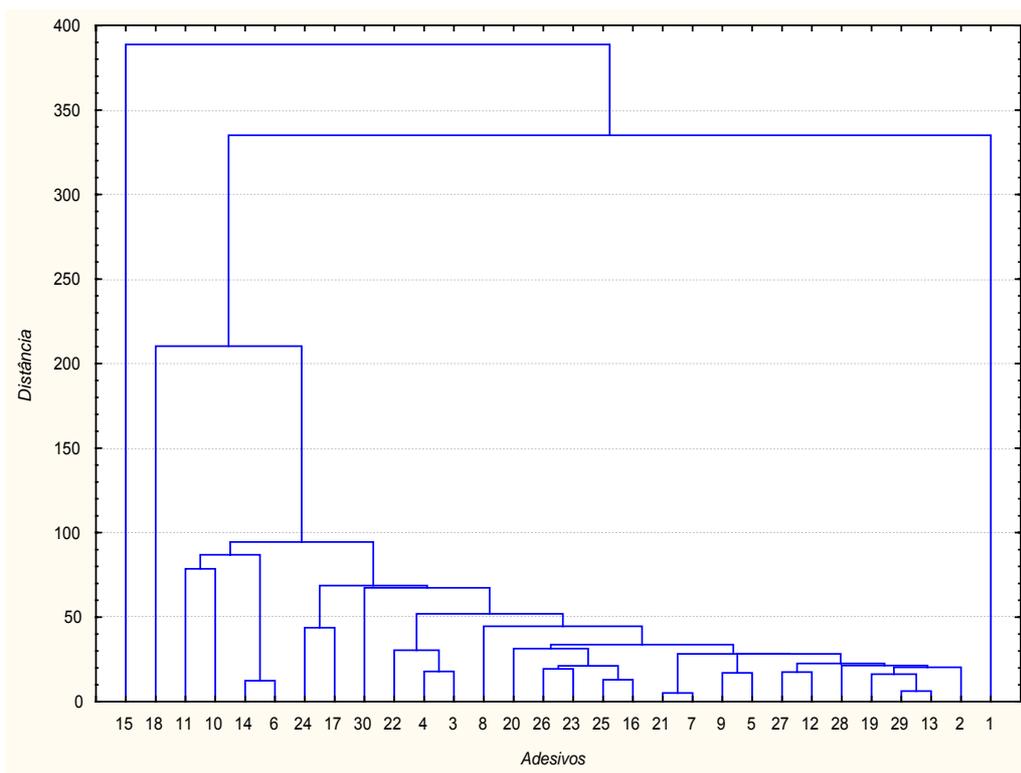
Observa-se pelo dendrograma que os adesivos 1 e 15 ficaram isolados dos demais, apresentando polidispersidade igual a 1,37 e 1,54, respectivamente.

**Quadro 59** - Peso molecular aritmético (Mn), peso molecular médio (Mw) e polidispersidade (DP=Mw/Mn) dos taninos de angico-vermelho, após sulfitação e, ou, hidrólise ácida dos taninos

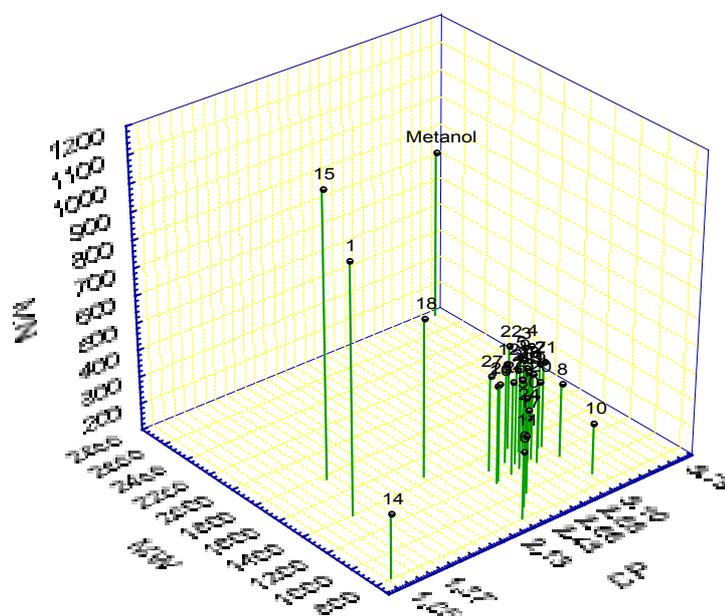
Adesivo	Tempo Reação (min.)	Tipo de Ácido	pH	Sulfito de Sódio	MN	MW	DP
1	30	-----	6 (bruto)	-----	1.013	1.397	1,37
2	30	-----	6 (bruto)	5%	448	1.247	2,78
3	30	Acético	4	-----	456	1.376	3,02
4	30	Acético	3	-----	448	1.392	3,11
5	30	Acético	4	5%	454	1.324	2,91
6	30	Acético	3	5%	348	807	2,31
7	60	-----	6 (bruto)	-----	420	1.288	3,06
8	60	-----	6 (bruto)	5%	370	1.152	3,11
9	60	Acético	5	-----	446	1.309	2,93
10	60	Acético	4	-----	289	908	3,13
11	60	Acético	3	-----	366	892	2,43
12	60	Acético	5	5%	466	1.289	2,76
13	60	Acético	4	5%	425	1.227	2,88
14	60	Acético	3	5%	336	810	1,05
15	90	-----	6 (bruto)	-----	1.144	1.763	1,54
16	90	-----	6 (bruto)	5%	464	1.158	2,49
17	90	Acético	4	-----	383	985	2,57
18	90	Acético	3	-----	683	1.455	2,13
19	90	Acético	4	5%	428	1.243	2,90
20	90	Acético	3	5%	403	1.182	2,92
21	30	Clorídrico	4	-----	415	1.289	3,10
22	30	Clorídrico	3	-----	483	1.390	2,88
23	60	Clorídrico	4	-----	432	1.194	2,76
24	60	Clorídrico	3	-----	391	1.028	2,62
25	60	Clorídrico	4	5%	463	1.171	2,52
26	60	Clorídrico	3	5%	443	1.178	2,66
27	90	Clorídrico	4	-----	451	1.280	2,56
28	90	Clorídrico	3	-----	435	1.264	2,90
29	90	Clorídrico	5	5%	419	1.229	2,92
30	90	Clorídrico	3	5%	406	1.095	2,69

(Bruto) = não-hidrolisado.

O gráfico de dispersão dos adesivos tânicos de angico-vermelho encontra-se na Figura 25, onde se constata o efeito da hidrólise e da sulfitação em relação aos taninos extraídos com metanol, ou seja, sem sofrer modificação química na sua estrutura. O peso molecular dos taninos extraídos em metanol foi de 2752.



**Figura 24** - Dendrograma construído a partir das distâncias euclidianas padronizadas para o peso molecular aritmético (Mn), peso molecular médio (Mw) e polidispersidade (DP=Mw/Mn) dos taninos de angico-vermelho.



**Figura 25** - Dispersão dos 30 adesivos produzidos com taninos de angico-vermelho e taninos extraídos em metanol, tendo como base no peso molecular médio (MW), o peso molecular numérico (MN) e a polidispersidade (DP).

Analisando os adesivos produzidos com taninos não-hidrolisados (1, 2, 7, 8, 15 e 16), nota-se que aqueles produzidos com os taninos sulfitados apresentaram pesos moleculares menores, evidenciando o efeito da sulfitação sobre os taninos. Observa-se que o tempo de reação dos taninos reduziu o seu peso molecular, com exceção daqueles reagidos durante 90 minutos. Fecht e Redl (1993) encontraram peso molecular igual a 1.016 para os taninos sulfitados de *Acacia molissima*.

Quanto ao tipo de ácido utilizado para hidrólise dos taninos, verifica-se que para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 4 e na ausência de sulfito de sódio a utilização do ácido acético foi mais eficiente na hidrólise dos taninos, com exceção dos adesivos produzidos com taninos reagidos durante 30 minutos. Para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 3 e sem sulfito, o ácido clorídrico foi mais eficiente para a hidrólise dos taninos, com exceção do adesivo produzido com o tempo de reação de 60 minutos.

Para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 4 e sulfitados, nota-se que aquele produzido com taninos reagidos durante 30 minutos apresentou o maior peso molecular. Não foi observada diferença entre os tempos de 60 e 90 minutos de reação dos taninos, como pode ser observado nas Figuras 24 e 25.

Observa-se que para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 3 e sulfitados não houve diferenças nos pesos moleculares dos taninos, nos tempos de 30 e 60 minutos de reação, quando se utilizou o ácido acético para hidrólise.

Verifica-se que para os adesivos produzidos com taninos sulfitados e hidrolisados com ácido clorídrico com pH igual a 3 não ocorreu efeito expressivo do tempo de reação sobre os pesos moleculares médios dos taninos.

Quanto ao efeito do pH de hidrólise dos taninos sobre o peso molecular médio, observa-se que, com exceção do adesivo 18, os demais tiveram efeito do pH de hidrólise, ou seja, a redução do pH contribuiu, de modo geral, para a diminuição do peso molecular dos taninos e para a polidispersidade. Esse fato mostra que, à medida que se diminuiu o pH dos taninos, ocorreu, também, maior quebra da molécula. Vale ressaltar que uma hidrólise muito drástica pode

desestruturar a molécula tânica e, conseqüentemente, diminuir sua reatividade diante do formaldeído.

De modo geral, com a hidrólise e a sulfitação, o peso molecular dos taninos foi reduzido e, conseqüentemente, sua viscosidade também foi reduzida, permitindo o uso dos adesivos tânicos de angico-vermelho em escala industrial, para produção de chapas de aglomerado e compensado.

No Quadro 60, estão apresentados o peso molecular aritmético, o peso molecular médio e a polidispersidade dos taninos de *Eucalyptus grandis* e angico-vermelho, após extração em metanol-água, e do tanino comercial de acácia-negra.

**Quadro 60** - Peso molecular aritmético (Mn), peso molecular médio (Mw) e polidispersidade ( $DP=Mw/Mn$ ) dos taninos de *Eucalyptus grandis* e angico-vermelho (após extração em metanol-água), e do tanino comercial de acácia-negra

Taninos	MW	MN	DP
Acácia-negra – comercial	806	295	2,73
<i>Eucalyptus grandis</i> – metanol	1.964	1.206	1,62
Angico-vermelho – metanol	2.752	724	3,79

Observa-se que o peso molecular dos taninos extraídos das cascas de angico-vermelho foi maior que aqueles extraídos das cascas de *Eucalyptus grandis*. O peso molecular do tanino comercial de acácia-negra foi de 806; provavelmente, este baixo valor encontrado se deve a alguma modificação química já ocorrida nesses taninos para a síntese do adesivo.

#### **4.6. Propriedades das chapas produzidas com adesivo tânico de angico-vermelho**

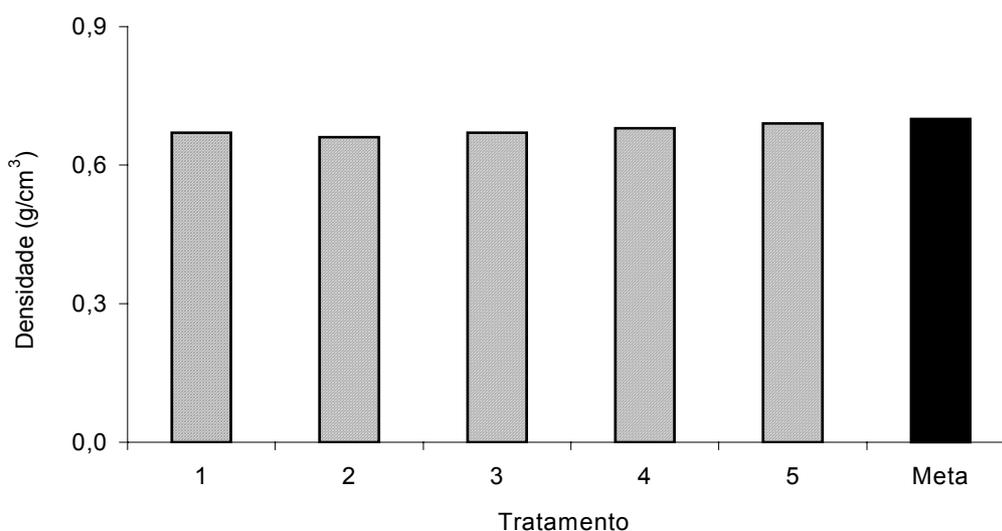
As propriedades dos adesivos de uréia-formaldeído, taninos-formaldeído (angico-vermelho) e mistura dos dois adesivos estão no Quadro 6A.

#### 4.6.1. Densidade

Os valores médios das densidades determinadas nas chapas estão listados no Quadro 61 e na Figura 26. De acordo com a análise de variância e pelo teste F, a 5% de probabilidade, não se observou diferença significativa entre as densidades das chapas, não tendo, portanto, influência nas propriedades físicas e mecânicas.

**Quadro 61** - Valores médios de densidade ( $\text{g/cm}^3$ ) de chapas de aglomerado, produzidas com adesivos de uréia-formaldeído e taninos hidrolisados de angico-vermelho

Tratamento	Adesivo Taninos-Formaldeído (%)	Adesivo Uréia-Formaldeído (%)	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )
1	0	100,0	0,67
2	12,5	87,5	0,66
3	25,0	75,0	0,67
4	37,5	62,5	0,68
5	100,0	0	0,69
CV (%)			3,04



**Figura 26** - Valores médios de densidade nos diferentes tratamentos e valor da densidade desejada.

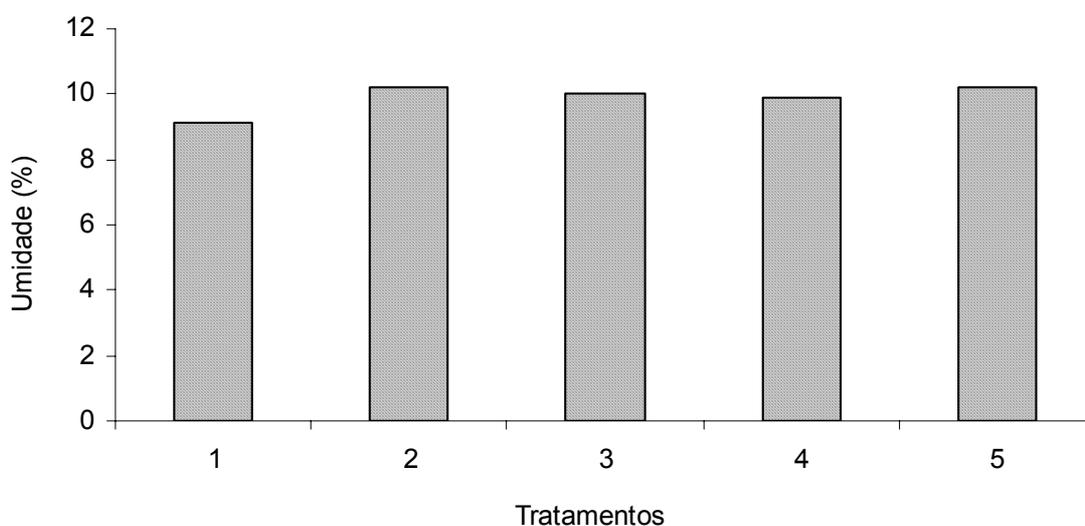
#### 4.6.2. Umidade

A umidade de equilíbrio higroscópico da madeira varia de acordo com a temperatura e a umidade relativa do ar. No Quadro 62 e na Figura 27, estão os valores médios do teor de umidade das chapas após o equilíbrio à temperatura de  $20 \pm 3$  °C e umidade de  $65 \pm 5\%$ . Estes valores são compatíveis com aqueles indicados pela TAFISA, para painéis de madeira aglomerada (CARNEIRO, 2002).

**Quadro 62** - Comparações dos valores médios de umidade (%) após equilíbrio, nas chapas produzidas com adesivos de uréia-formaldeído e taninos hidrolisados de angico-vermelho

Tratamento	Adesivo Taninos-Formaldeído (%)	Adesivo Uréia-Formaldeído (%)	Umidade (%)
1	0	100,0	9,10 B
2	12,5	87,5	10,20 A
3	25,0	75,0	10,00 AB
4	37,5	62,5	9,86 AB
5	100,0	0	10,23 A
CV (%)			3,04

Médias ao longo da coluna, seguidas pela mesma letra, não diferem entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.



**Figura 27** - Valores médios de umidade nos diferentes tratamentos.

Observa-se, no Quadro 62, que a umidade de equilíbrio das chapas produzidas com adesivo de uréia-formaldeído (T1) foi significativamente diferente daquela observada nas chapas produzidas com o adesivo à base de taninos (T5). Não foram observadas diferenças significativas na umidade de equilíbrio, das chapas produzidas com adesivos com 25 e 37,5% de taninos na sua composição; estes adesivos também não diferiram do adesivo comercial de uréia-formaldeído. Observa-se, ainda, que não houve diferença significativa na umidade entre as chapas produzidas com as misturas dos adesivos e as chapas produzidas com adesivo tânico puro.

#### 4.6.3. Propriedades mecânicas

Os valores médios de resistência mecânica das chapas estão apresentados no Quadro 63 e nas Figuras 29 a 33.

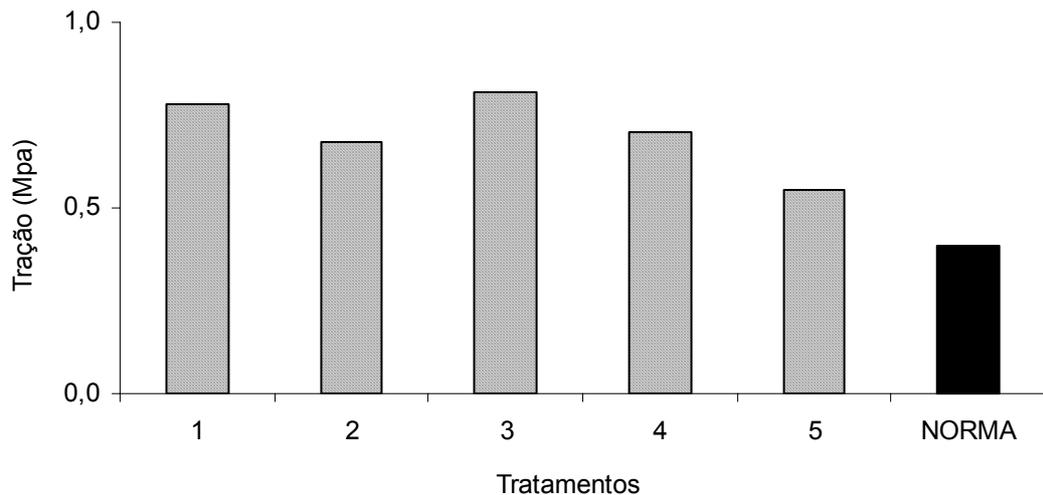
**Quadro 63** - Comparações dos valores médios das propriedades mecânicas, em chapas produzidas com adesivos de uréia-formaldeído (U-F) e taninos hidrolisados de angico-vermelho (T-F)

Tratamento	Adesivo T-F (%)	Adesivo U-F (%)	Tração Perpendicular (MPa)	Arrancamento Parafuso (N)	Dureza Janka (N)	MOR (MPa)	MOE (MPa)
1	0	100,0	0,78 A	1.264 A	5.441 B	19,96 A	2.329 A
2	12,5	87,5	0,67 AB	1.186 B	4.850 C	17,34 B	1.742 CD
3	25,0	75,0	0,80 A	1.210 B	6.443 A	18,25 AB	1.659 D
4	37,5	62,5	0,70 AB	1.283 A	6.379 A	20,03 A	2.019 B
5	100,0	0	0,54 B	1.118 C	6.655 A	17,11 B	1.924 BC
CV (%)	---	---	11,09	1,44	3,15	5,20	4,10
<b>Norma</b>	---	---	<b>&gt; 0,40</b>	<b>&gt; 900</b>	<b>&gt; 2.225</b>	<b>&gt;12,5</b>	<b>&gt;1.900</b>

Médias ao longo da coluna, seguidas pela mesma letra, não diferem entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

##### 4.6.3.1. Tração perpendicular

Os valores médios de tração perpendicular estão apresentados no Quadro 63 e na Figura 28.



**Figura 28** - Valores médios de tração perpendicular nos diferentes tratamentos e valor mínimo estabelecido pela norma ANSI/A1-280/93.

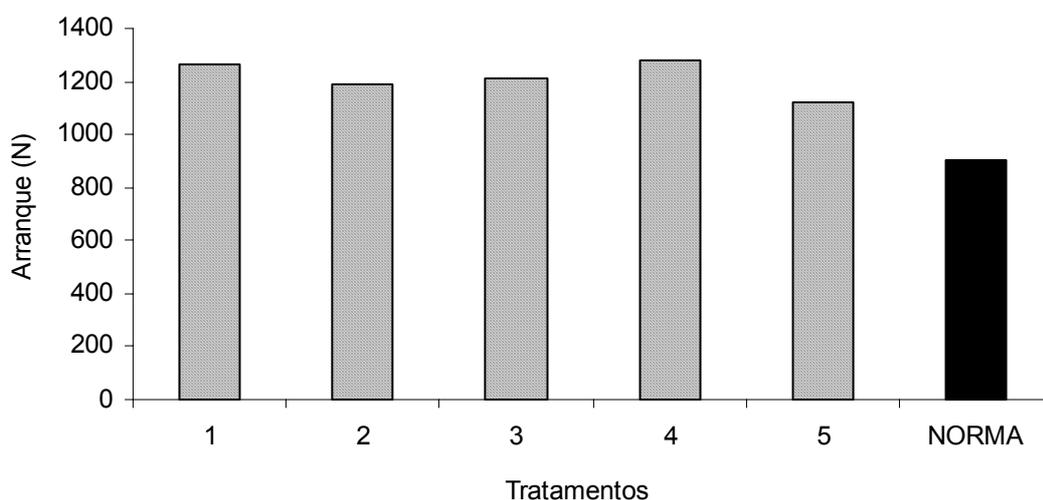
Observa-se, no Quadro 63, que a resistência à tração perpendicular para os diferentes adesivos ultrapassaram o valor mínimo exigido pela norma. Nota-se que não houve diferenças significativas entre o adesivo de uréia-formaldeído e os adesivos produzidos com a mistura dos dois adesivos, no entanto, a chapa produzida apenas com adesivo à base de taninos foi significativamente menos resistente que aquelas produzidas com uréia-formaldeído; apesar disso, ainda foi superior ao valor mínimo estabelecido pela norma. Com exceção do adesivo produzido com 25% de taninos (T3), não se observou diferença estatística entre as chapas produzidas com adesivo de taninos puro e aquelas produzidas com mistura dos dois adesivos.

Esses resultados são superiores aos obtidos por Hillig et al. (2002), que encontraram valores médios de tração perpendicular (0,196 MPa) para chapas fabricadas com taninos de acácia-negra, que é um valor abaixo do mínimo exigido nos padrões de qualidade. Calegari et al. (2004) produziram chapas de aglomerado fabricadas com adesivo de taninos de acácia-negra, com resistência à tração igual a 0,572 MPa.

De modo geral, entre os tratamentos avaliados, a melhor resistência à tração perpendicular foi obtida para os tratamentos contendo 75% de adesivo de uréia + 25% de adesivo de taninos em sua formulação, com resistência média de 0,8 MPa.

#### 4.6.3.2. Arrancamento de parafusos

Os valores médios de arrancamento de parafuso estão apresentados no Quadro 63 e na Figura 29.



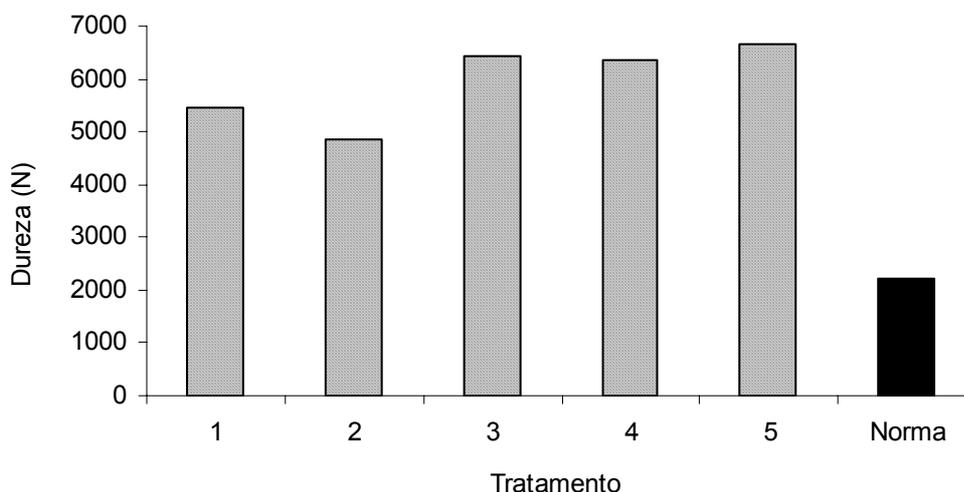
**Figura 29** - Valores médios de arrancamento de parafuso nos diferentes tratamentos e valor mínimo estabelecido pela norma ANSI/A1-280/93.

Observa-se que os valores médios para todas as composições adesivas ultrapassaram o valor mínimo exigido pela norma e que não houve diferenças significativas entre o adesivo de uréia-formaldeído (T1) e o adesivo contendo 37,5% de taninos hidrolisados (T4). Verifica-se que não houve diferenças significativas entre os adesivos contendo 12,5 ou 25% de taninos na sua formulação. A resistência ao arrancamento de parafuso para o adesivo (T5), produzido apenas com taninos, foi menor que a dos demais tratamentos. Vale ressaltar que apesar de não ter resistência ao arrancamento igual ao adesivo uréia-formaldeído, as chapas produzidas com taninos apresentaram resistência ao arrancamento superior ao mínimo estabelecido pela norma.

Esses resultados são superiores aos observados por Hillig et al. (2002), que encontraram valores médios de arrancamento de parafuso de 220 N para chapas de *Pinus*, fabricadas com taninos de acácia-negra.

#### 4.6.3.3. Dureza Janka

Os valores médios de dureza Janka estão apresentados no Quadro 63 e na Figura 30.



**Figura 30** - Valores médios de dureza Janka nos diferentes tratamentos e valor mínimo estabelecido pela norma ANSI/A1-280/93.

Observa-se que os valores médios para todas as composições adesivas ultrapassaram o valor mínimo exigido pela norma e que não houve diferença significativa entre as chapas produzidas com 12,5, 25 e 50% de taninos em sua formulação, porém as chapas produzidas com adesivo (T2) contendo em sua formulação 12,5% de taninos foram significativamente menos resistentes do que aquelas com 25 e 37,5% de taninos.

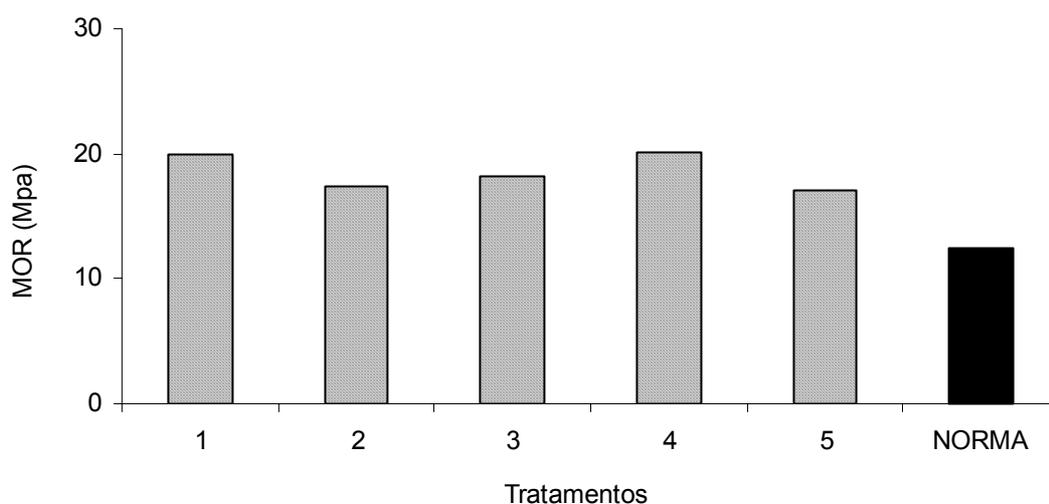
O valor médio de dureza Janka para as chapas produzidas com o adesivo de uréia-formaldeído foi significativamente menos resistente que aquelas produzidas com a mistura dos dois adesivos, com exceção da composição adesiva contendo 12,5% de taninos. De modo geral, a adição do adesivo de taninos aumentou a dureza das chapas.

Comparando os valores médios de dureza Janka observados neste experimento com os dados obtidos por Calegari et al. (2004) para chapas coladas com adesivo tânico de acácia-negra, verifica-se que os valores médios

obtidos neste experimento são maiores que os encontrados para acácia-negra, no qual foi encontrado valor de dureza igual a 3484 N.

#### 4.6.3.4. Módulo de ruptura (MOR)

Os valores médios de módulo de ruptura estão apresentados no Quadro 63 e na Figura 31.



**Figura 31** - Valores médios de módulo de ruptura nos diferentes tratamentos e valor mínimo estabelecido pela norma ANSI/A1-280/93.

Os valores médios apresentados no Quadro 63 e na Figura 31 mostram que todas as chapas apresentaram valores acima da norma ANSI/A1-280/93, que estabelece o valor mínimo de 12,5 MPa para painéis de madeira aglomerada, de média densidade. Observa-se, ainda, que as chapas produzidas com o adesivo de uréia-formaldeído puro e aquelas produzidas com composição adesiva, contendo 37,5% de taninos, foram significativamente mais resistentes que as chapas fabricadas com as demais misturas dos adesivos.

Constata-se que não houve diferenças significativas para o módulo de ruptura entre as chapas produzidas com formulação adesiva contendo 12,5 e 25% de taninos e aquelas produzidas com 100% de taninos. Para as chapas produzidas com a mistura dos dois adesivos, verificou-se um ligeiro aumento

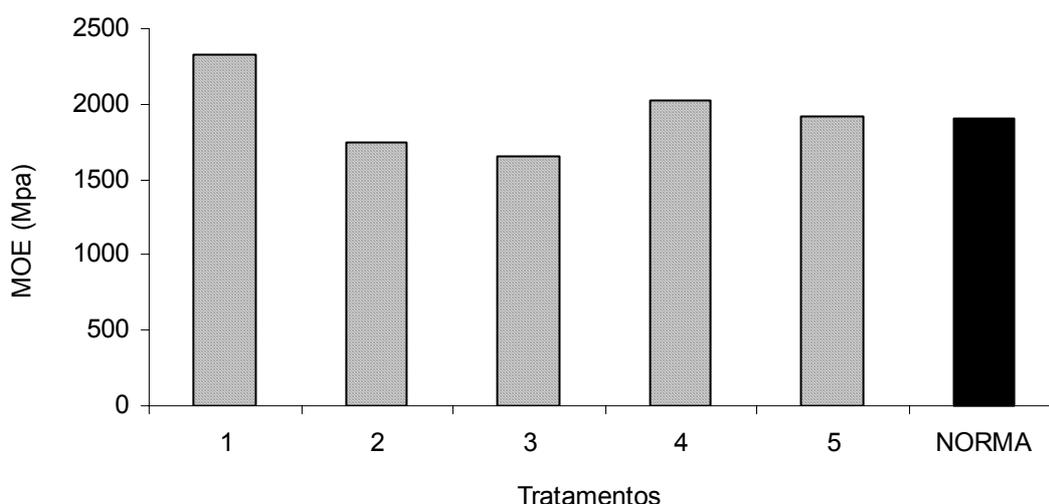
na resistência quando se aumentou a porcentagem de taninos na formulação do adesivo.

Hillig et al. (2002) encontraram valores médios de módulo de ruptura de 186,12 kgf/cm<sup>2</sup> (18,61 MPa) para chapas fabricadas com adesivos de taninos de acácia-negra. Os valores observados para o módulo de ruptura neste experimento foram próximos aos encontrados para as chapas fabricadas com tanino comercial de acácia-negra.

#### 4.6.3.5. Módulo de elasticidade (MOE)

Os valores médios de módulo de elasticidade estão no Quadro 63 e na Figura 32, onde se pode observar que as chapas produzidas com adesivos contendo 12,5 e 25% de taninos não atingiram o valor mínimo preconizado pela norma. Não houve diferenças significativas entre as chapas produzidas com formulações adesivas contendo 37,5 e 100% de taninos. Também, não foram constatadas diferenças significativas entre as chapas produzidas com 12,5 e 25% de taninos na formulação do adesivo.

Constatou-se, ainda, que as chapas produzidas com adesivo de uréia-formaldeído foram significativamente mais rígidas do que aquelas fabricadas com o adesivo à base de taninos.



**Figura 32** - Valores médios de módulo de elasticidade nos diferentes tratamentos e valor mínimo estabelecido pela norma ANSI/A1-280/93.

Fechtal e Riedl (1993) encontraram valores médios de 3.040 MPa para MOE em chapas de partículas fabricadas com adesivo de taninos de *Acacia mollissima*. Vale ressaltar que a densidade média dessas chapas foi de 0,85 g/cm<sup>3</sup> e que, geralmente, um aumento na densidade da chapa provoca aumento da resistência à flexão e tração. Hillig et al. (2002) encontraram valores médios de módulo de elasticidade de 27.455,5 kgf/cm<sup>2</sup> (27.45,5 MPa), para chapas fabricadas com taninos de acácia-negra. Os resultados encontrados neste experimento foram inferiores aos observados por estes autores.

#### 4.6.4. Propriedades físicas

##### 4.6.4.1. Inchamento em espessura e absorção de água

No Quadro 64 e nas Figuras 33 e 34 estão os valores médios de inchamento em espessura e absorção de água, após 2 e 24 horas de imersão, em chapas produzidas com adesivos de uréia-formaldeído e taninos hidrolisados de angico-vermelho.

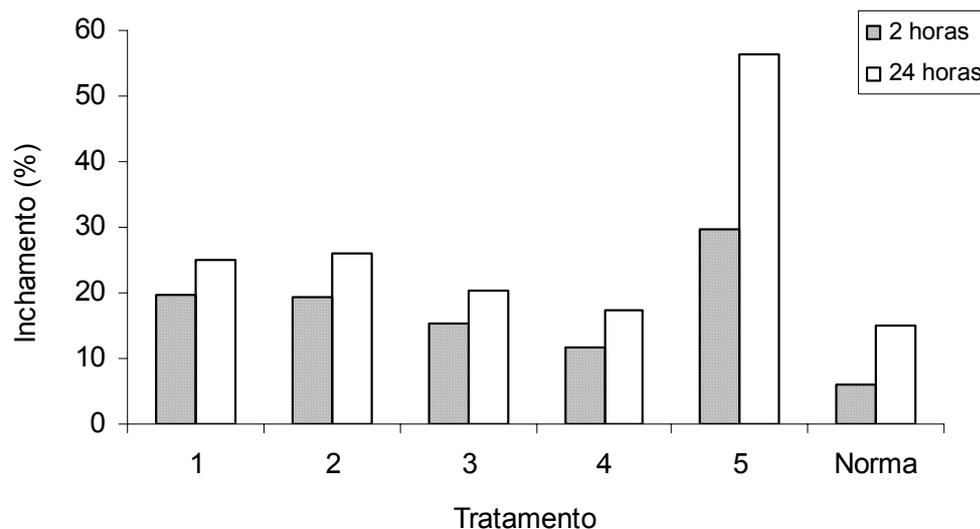
**Quadro 64** - Comparações dos valores médios de inchamento em espessura e absorção de água após 2 e 24 horas de imersão, em chapas produzidas com adesivos de uréia-formaldeído (U-F) e taninos hidrolisados de angico-vermelho (T-F)

Tratamento	Adesivo T-F (%)	Adesivo U-F (%)	Absorção 2 h (%)	Absorção 24 h (%)	Inchamento 2 h (%)	Inchamento 24 h (%)
1	0	100,0	72,12 ABC	88,99 B	19,60 B	25,07 B
2	12,5	87,5	80,38 AB	99,68 AB	19,20 B	26,07 B
3	25,0	75,0	57,27 BC	76,88 B	15,23 C	20,48 C
4	37,5	62,5	53,86 C	82,31 B	11,64 D	17,19 C
5	100,0	0	84,61 A	119,94 A	29,65 A	56,44 A
CV (%)	---	---	13,20	11,19	6,58	5,55
<b>Norma</b>	---	---	<b>&lt; 10</b>	<b>&lt; 15</b>	<b>&lt; 6</b>	<b>&lt; 15</b>

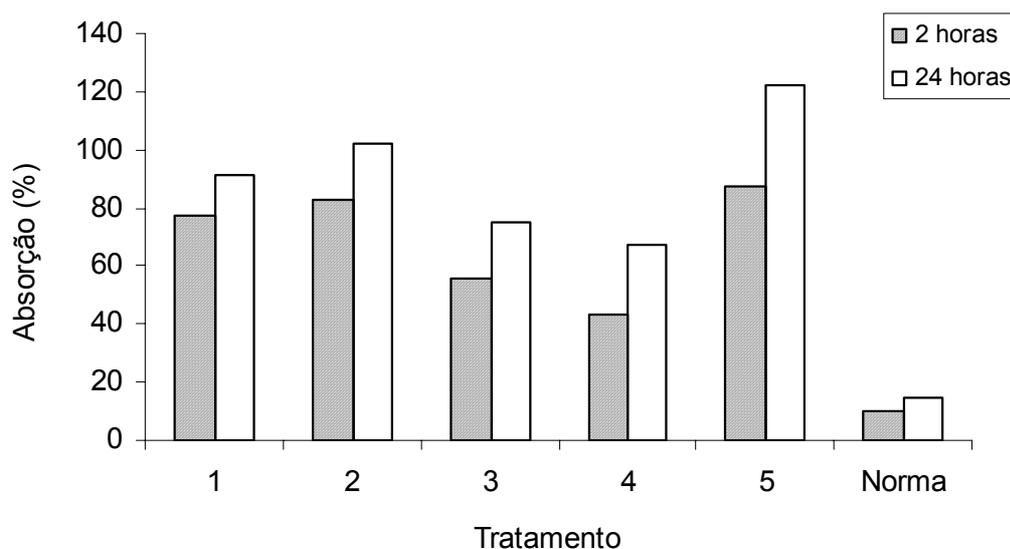
Médias ao longo da coluna, seguidas pela mesma letra, não diferem entre si pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Observa-se, pelo Quadro 64 e pelas Figuras 33 e 34, que as chapas produzidas com as diferentes formulações adesivas incharam e absorveram mais água que o prescrito pela norma. Para o inchamento em espessura, após 2 e 24 horas de imersão em água, nota-se que não houve diferenças

significativas entre as chapas produzidas com uréia-formaldeído e com formulações adesivas contendo 12,5% de adesivo de taninos-formaldeído. As chapas produzidas com adesivos contendo 25 e 37,5% de taninos incharam menos que as demais. Observa-se que as chapas produzidas apenas com adesivo tânico foram significativamente diferentes, apresentando o maior inchamento em espessura.



**Figura 33** - Valores médios do inchamento em espessura (%) após 2 e 24 horas de imersão em água nos diferentes tratamentos e valor máximo estabelecido pela norma DIN 68m761 (1).



**Figura 34** - Valores médios de absorção de água (%) após 2 e 24 horas de imersão em água nos diferentes tratamentos e valor máximo estabelecido pela norma DIN 68m761 (1).

Para absorção de água, após 2 e 24 horas de imersão, verifica-se que não houve diferenças significativas entre as chapas produzidas com o adesivo comercial de uréia-formaldeído e aquelas produzidas com a mistura dos dois adesivos. Observa-se, também, que as chapas produzidas apenas com adesivo à base de taninos de angico-vermelho absorveram mais água que aquelas produzidas com a mistura dos adesivos de uréia e taninos. Este fato se deve, principalmente, à presença dos grupos hidroxila da molécula tânica, que a torna hidrofílica e, conseqüentemente, faz com o adesivo tânico não resista à umidade, sendo necessários outros procedimentos de produção ou outras modificações da molécula tânica para aumentar a resistência destes adesivos à umidade. O adesivo à base de taninos de angico-vermelho é indicado para uso interior, onde a resistência à umidade não é requerida.

Verifica-se, também, que as chapas produzidas com o adesivo comercial de uréia-formaldeído ultrapassaram os valores máximos de absorção e inchamento permitido pela norma. Deve-se salientar que as chapas produzidas neste trabalho não receberam parafina, o que, provavelmente, diminuiria os valores médios de inchamento em espessura e absorção de água, a curto prazo.

Haselein et al. (2002), citados por Fernandes et al. (2003), obtiveram resultados de 66,45% para absorção de água em 24 horas e 29,18% de inchamento em espessura para 24 horas, com chapas de aglomerados fabricadas com 8% de adesivo à base de taninos de acácia-negra e com 1% de parafina. Os valores médios de absorção e inchamento, encontrados por esses autores, são menores que os observados nas chapas produzidas apenas com o adesivo à base de taninos de angico-vermelho.

#### **4.6.4.2. Expansão linear**

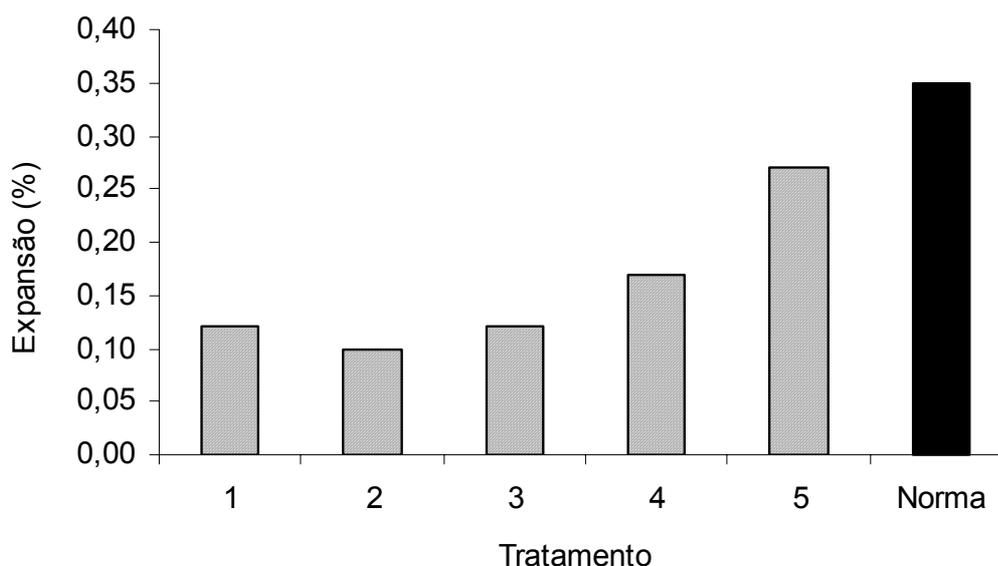
No Quadro 65 e na Figura 35, estão apresentados os valores médios de expansão linear e umidade de equilíbrio (90%), em chapas produzidas com adesivos de uréia-formaldeído e taninos hidrolisados de angico-vermelho.

Os valores médios de teor de umidade de equilíbrio dos corpos-de-prova, acondicionados a 90% de umidade relativa, variaram entre 15,85 e 17,96%. Esta amplitude se deve aos diferentes tratamentos utilizados.

Observa-se que as chapas produzidas com o adesivo de uréia-formaldeído foram significativamente diferentes daquelas produzidas com adesivo de taninos puro e composição adesiva contendo 12,5% de taninos. Verifica-se que as chapas produzidas apenas com o adesivo de taninos-formaldeído atingiram o equilíbrio em 17,96%. Não houve diferença entre as chapas produzidas com 12,5, 25 e 37,5% de taninos na composição adesiva.

**Quadro 65** - Comparações dos valores médios de expansão linear e umidade de equilíbrio (90%), em chapas produzidas com adesivos de uréia-formaldeído (U-F) e taninos hidrolisados de angico-vermelho (T-F)

Tratamento	Adesivo T-F (%)	Adesivo U-F (%)	Expansão Linear (%)	Umidade Equilíbrio (90%)
1	0	100,0	0,13 C	15,85 C
2	12,5	87,5	0,11 C	17,50 AB
3	25,0	75,0	0,11 C	16,43 BC
4	37,5	62,5	0,17 B	16,85 ABC
5	100,0	0	0,26 A	17,96 A
CV (%)	---	---	8,80	2,80
<b>Norma</b>	---	---	<b>0,35</b>	----



**Figura 35** - Valores médios de expansão linear (%) nos diferentes tratamentos e valor máximo estabelecido pela norma ANSI/A1-280/93.

Observa-se que os valores médios de expansão linear ficaram abaixo do máximo permitido pela norma ANSI/A1-280/93, mostrando a estabilidade das chapas produzidas nos diferentes tratamentos.

De acordo com o Quadro 65, constata-se que não houve diferenças estatísticas entre as chapas produzidas com adesivo comercial de uréia-formaldeído e aquelas produzidas com adesivos contendo 12,5 e 25% de taninos na sua formulação; até 25% de substituição, a estabilidade dimensional das chapas foi mantida nos mesmos padrões das chapas produzidas com o adesivo comercial. Verificou-se que acima de 25% de substituição ocorreu queda na estabilidade, sendo mais intensa nas chapas produzidas apenas com o adesivo à base de taninos. Apesar de as chapas produzidas apenas com adesivo de taninos serem menos estáveis, ainda ficaram dentro dos padrões de qualidade.

## 5. RESUMO E CONCLUSÕES

O objetivo principal deste estudo foi avaliar o efeito da hidrólise ácida e sulfitação dos taninos sobre as propriedades e a resistência ao cisalhamento dos adesivos de taninos, extraídos a partir da casca de *Eucalyptus grandis* e *Anadenanthera peregrina* (angico-vermelho). Para tanto, foram produzidos adesivos hidrolisados e sulfitados, empregando-se quatro valores de pH, dois tipos de ácido e três tempos de reação, na presença e ausência de sulfito de sódio. Após a produção dos adesivos, determinaram-se as propriedades adesivas de cada tratamento. Foram produzidas 384 juntas, constituídas de duas lâminas de madeira de *Eucalyptus grandis*, coladas com adesivos à base de taninos para avaliar a resistência. Adicionou-se 10% de formaldeído sobre a massa seca de sólido dos adesivos. As resistências ao cisalhamento e falha na madeira foram determinadas de acordo com a norma ASTM 2339-93. Determinou-se o peso molecular dos taninos, através da técnica de cromatografia de permeação em gel. Os parâmetros cinéticos foram obtidos através da calorimetria diferencial exploratória. Produziram-se, também, 15 chapas de aglomerado com dimensões aproximadas de 40 x 40 x 1 cm, com densidade média de 0,70 g/cm<sup>3</sup>, constituindo um total de 5 tratamentos, com três repetições. Utilizaram-se 8% de adesivos de taninos de angico-vermelho e uréia-formaldeído sobre a massa seca de partículas. As propriedades físicas e mecânicas dos painéis foram determinadas em conformidade com a norma ASTM D-1037-93. Os resultados dos testes mecânicos foram comparados com

os valores mínimos estabelecidos pela norma ANSI/A 208.1-1993 (*Wood Particleboard*), e os resultados dos testes de absorção de água e inchamento em espessura foram comparados com os valores máximos estabelecidos pelas normas DIN 68m761 (1) – 1961 (SANTANA e PASTORE, 1981).

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, as seguintes conclusões podem ser apresentadas.

#### **a) *Rendimento gravimétrico dos taninos extraídos a partir da casca de angico-vermelho***

A extração dos taninos com 3% de sulfito de sódio, sobre a massa seca de casca, e uma relação licor/casca de 20:1 à temperatura de 100 °C, por 3 horas, forneceu o melhor rendimento em substâncias tânicas. Concentrações maiores que 3% de sulfito de sódio aumentaram o rendimento em sólidos totais, porém diminuíram o índice de Stiasny.

#### **b) *Propriedades dos adesivos***

##### *- Taninos de **Eucalyptus grandis***

O tipo de ácido utilizado para a hidrólise dos taninos afetou as propriedades dos adesivos. O teor de sólidos e a viscosidade dos adesivos produzidos com ácido acético foram menores que aqueles hidrolisados com ácido clorídrico. O tempo de gelatinização foi maior para os adesivos produzidos com ácido acético. O tempo de reação dos taninos não alterou as propriedades dos adesivos. De modo geral, a sulfitação não afetou as propriedades dos adesivos hidrolisados. Os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 3 apresentaram menor viscosidade e maior tempo de gelatinização.

##### *- Taninos de angico-vermelho*

As propriedades dos adesivos foram modificadas com a hidrólise e sulfitação dos taninos. O tempo de reação não influenciou as propriedades dos adesivos. A redução do pH de hidrólise dos taninos diminuiu a viscosidade e aumentou o tempo de gelatinização e tempo de trabalho dos adesivos. O tipo

de ácido utilizado para a hidrólise dos taninos teve efeito sobre a viscosidade e o teor de sólidos dos adesivos, principalmente para aqueles produzidos com taninos hidrolisados com ácido acético. De modo geral, a sulfitação não afetou as propriedades dos adesivos hidrolisados.

### **c) Resistência ao cisalhamento e falha da madeira**

#### **- Adesivos de taninos de *Eucalyptus grandis***

A resistência ao cisalhamento dos adesivos tânicos foi aumentada com a hidrólise e sulfitação dos taninos, e isto se deve, principalmente, à quebra das ligações interflavonóides e a hidrólise de substâncias não-tânicas, reduzindo a viscosidade dos adesivos.

A melhor adesão foi verificada para os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com pH igual a 3, com ácido acético e tempo de reação de 30 minutos, apresentando maior resistência e melhor aplicabilidade.

De modo geral, as juntas coladas com os adesivos tânicos de *Eucalyptus grandis* apresentaram baixo percentual de falha na madeira.

#### **- Adesivos de taninos de angico-vermelho**

A hidrólise dos taninos de angico-vermelho com ácido clorídrico proporcionou maior resistência da linha de cola, em relação aos hidrolisados com ácido acético. Os valores médios observados para a resistência ao cisalhamento foram próximos àqueles observados para o adesivo comercial de uréia-formaldeído. Os adesivos produzidos com taninos hidrolisados com ácido clorídrico, pH igual a 3 e tempo de reação de 90 minutos apresentaram resistência ao cisalhamento satisfatória e com baixa viscosidade, sendo aplicável à indústria de aglomerados. De modo geral, a adição do sulfito de sódio e o tempo de reação dos taninos não influenciaram a resistência ao cisalhamento.

A porcentagem de falha na madeira apresentada pelas juntas coladas com os adesivos tânicos de angico-vermelho foi próxima à do adesivo comercial de uréia-formaldeído.

#### ***d) Pesos moleculares dos taninos***

O peso molecular dos taninos das duas espécies foi reduzido com a hidrólise e sulfitação dos taninos, devido à quebra das ligações interflavonóides e, também, à hidrólise de substâncias não-tânicas. A redução do peso molecular dos taninos teve efeito nas propriedades dos adesivos, principalmente em relação à viscosidade. A diminuição do pH de hidrólise dos taninos ocasionou redução no peso molecular. De modo geral, para os adesivos produzidos com taninos sulfitados, o peso molecular dos taninos, exceto para alguns tratamentos, foi ligeiramente reduzido. Os resultados mostraram uma estreita relação entre o tempo de reação e o peso molecular.

Com a redução do peso molecular foi possível produzir adesivos com baixa viscosidade e alto teor de sólidos, comprovando que o tamanho da molécula dos taninos influencia a viscosidade e resistência.

#### ***e) Parâmetros cinéticos dos adesivos***

A energia de ativação, entalpia e temperatura de cura dos adesivos foram reduzidas pela hidrólise e sulfitação dos taninos, porém apresentaram uma banda larga de polimerização. O tempo de reação dos taninos não teve efeito sobre os parâmetros cinéticos.

#### ***f) Chapas de aglomerado produzidas com adesivos de taninos de angico-vermelho***

A resistência mecânica das chapas de aglomerados produzidas com o adesivo à base de taninos de angico-vermelho, com exceção do módulo de elasticidade, ultrapassou os valores mínimos requeridos pela norma ANSI/A1-280/93. A combinação dos adesivos tânicos com os adesivos à base de uréia-formaldeído ocasionou um aumento em algumas propriedades mecânicas. As chapas mostraram boa estabilidade dimensional, apresentando valores abaixo do máximo permitido.

Quanto à absorção de água e inchamento em espessura, após 2 e 24 horas de imersão, todas as chapas excederam o valor máximo permitido.

Os resultados deste trabalho indicam que os adesivos de taninos de angico-vermelho podem substituir parcial ou totalmente o adesivo comercial de uréia.

### **Recomendações:**

1) Recomenda-se que novos trabalhos sejam feitos para otimização do processo de extração dos taninos de angico-vermelho, entre eles: temperaturas acima de 100 °C; adições de sulfito de sódio em porcentagem de 1 até 10%, para determinar as condições ótimas de extração; como também deve-se fazer uma análise química das cascas em diferentes idades.

2) Fazer uma curva de cura dos adesivos, em diferentes quantidades de formaldeído, para avaliar a quantidade ótima de endurecedor, bem como determinar a quantidade de formaldeído liberado.

3) Fazer um estudo de viabilidade econômica do uso dos adesivos tânicos de angico-vermelho e *Eucalyptus grandis*.

4) Em razão destes resultados, sugerem-se, também, modificações na molécula tânica que visam a redução de absorção de água.

5) Recomenda-se, ainda, um estudo de identificação do anel A da unidade flavonóide, uma vez que a reatividade dos taninos acontece neste anel.

A extrapolação desses resultados para a escala industrial exige o desenvolvimento de metodologia específica, de forma a adequar o conteúdo tânico de cada espécie, ou seja, as metodologias aplicadas neste experimento, não se aplicam a diferentes espécies, devido à diferença no conteúdo tânico.

## REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Annual Book of ASTM Standards**: Philadelphia: ASTM D -1037, v.04.09, 1993.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Annual Book of ASTM Standards**: Philadelphia: ASTM D -2339, v.4.10, 1993.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA – ABRATEC. Disponível em: <[www.abratec.com.br](http://www.abratec.com.br)>. Acesso em: 10 set. 2004

BARBOSA, A. P. **Modificação química de taninos de acácia negra (*Acacia mearnsii*) para aplicação como adesivos**. 1990. 196 f. Dissertação (Mestrado em Ciência) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1990.

BARCELAR, C. S. **Efeito da variação do pH e da temperatura de síntese no desempenho de adesivo à base de creosoto vegetal desmetilado-formaldeído**. 2000. 43 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2001.

BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, G. E. T. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 849-855, 2002.

BISANDA, E. T. N.; OGOLAW, O.; TESH, J. V. Characterization of tannin resin blends for particle board applications. **Cement & Concrete Composites**, v. 25, p. 593-598, 2003.

BROWN, H. P.; PANSHIN, A. J.; FORSAITH, G. C. (Eds.). **Textbook of wood technology**. New York: McGraw-Hill, 1952, v. 2. 744 p.

CADAHÍA, E.; CONDE, E.; VALLEJO, M. G.; SIMON, B. F. Gel permeation chromatograph study of the molecular weight distribution of tannins in the wood, bark and leaves of *Eucalyptus* spp. **Chromatography**, v. 42, s. 1, p. 95-100, 1996.

CALEGARI, R.; HASELEIN, C. R.; BARROS, M. V.; SCARAVELLI, T. L.; DACOSTA, L. P.; PEDRAZZI, C.; HILLIG, E. Adição de aparas de papel reciclável na fabricação de chapas de madeira aglomerada. **Revista Ciência Florestal**, v. 14, n. 1. p. 193-204, 2004.

CAMILLO, S. B. A.; SCHNEIDER, P. R.; SILVA, M. C. M.; FRIZZO, S. M. B. Determinação do ponto de amostragem para a obtenção da concentração média de tanino em acácia. **Ciência Florestal**, v. 8, p. 109-113, 1998.

CANDIDO, J. F.; GOMES, J. M.; BERNARDO, A. L. **Cultura de espécies florestais II**. Viçosa: SIF, 1993. 144 p.

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

CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; PIMENTA, A. S.; DELLA LUCIA, R. M. 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.; VITAL, B. R.; PIMENTA, A. S.; MORI, F. A. Reatividade dos taninos da casca de *Eucalyptus grandis* para produção de adesivos. **Revista Cerne**, v. 7, n. 1, p. 1-9, 2001.

CHEN, C. M. Effects of extractions on reaction of bark extracts with formaldehyde. **Holzforschung**, v. 45, n. 1, p. 7-11, 1991.

CHRISTIANSEN, A. W.; GOLLOB, L. Differential scanning calorimetry of phenol-formaldehyde resols. **Journal of Applied Polymer Science**, n. 30, p. 2279-2289, 1985.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 4.ed. Campinas-SP: Editora da UNICAMP, 1990. p. 97-115.

COLODETTE, J. L. Tecnologia de celulose e papel: Módulo I – Tecnologia e química da madeira – Apostila Química da Madeira. Viçosa: UFV, 2000.

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

DOAT, J. Les tanins dans les bois tropicaux. **Revue Bois et Forêts des Tropiques**, n. 182, p. 37-55, 1978.

- DRLJE, R. M. The extract of quebrach as material for adhesives of panels based in wood. In: FAO. **World consultation on wood based panel**. New Delhi; 1975. p. 6.
- DUSWALT, R. D. The practice of obtaining kinetic data by differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 8, p. 57-68, 1974.
- FECHTAL, M.; RIEDL, B. Use of Eucalyptus and Acacia molissima bark extract-formaldehyde adhesives in particleboard manufacture. **Holzforschung**, v. 47, n. 4, p. 349-357, 1993.
- FECTHAL, M. Étude comparative de la teneur en tanin de l'écorce des eucalyptus: *E. camaldulensis*, *E. gomphocephala* et *E. sideroxylon*. **Annales de Recherches et Forestieres**, v. 2A, n. 24, p. 213-238, 1994.
- FERNANDES, M. M.; LELIS, R. C. C.; TOSTES, A. S.; BRITO, E. O.; LIMA, A. M. Avaliação da qualidade de chapas de partículas manufaturadas com resina tanino-formaldeído. **Revista Floresta e Ambiente**, v. 10, n. 2, p. 100-104, 2003.
- FERRÃO, M. F.; FURTADO, J. C.; NEUMANN, L. G.; KONZEN, P. H. A.; MORGANO, M. A.; BRAGAGNOLO, N.; FERREIRA, M. M. C. F. Técnica não destrutiva de análise de tanino em café empregando espectroscopia no infravermelho e algoritmo genético. **Tecno-Lóg**, v. 7, n. 1, p. 9-26, 2003.
- FOELKEL, C. **Casca da árvore do eucalipto**: Aspectos morfológicos, fisiológicos, florestais, ecológicos e industriais, visando a produção de celulose e papel. Eucalyptus Online Book & Newsletter. Disponível em: <www.Eucalyptus.com.br>. Acesso em: 20 set. 2005.
- GARRO-GALVEZ, J. M.; RIEDL, B. Pyrogallol-formaldehyde thermosetting adhesives. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 65, p. 399-408, 1997.
- 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.
- GONÇALVES, C. A.; LELIS, R. C. C. Teores de taninos da casca e da madeira de cinco leguminosas arbóreas. **Floresta e Ambiente**, v. 8, n. 1, p. 167-173, 2001.
- HASLAM, E. **Chemistry of vegetable tannins**. New York: Academic Press, 1966. 177 p.
- HEMINGWAY, R. W.; KARCHESY, J. J. **Chemistry and significance of condensed tannins**. New York: Plenum, 1989. 553 p.
- HERGERT, H. L. Condensed tannins in adhesives: introduction and historical perspectives. In: HEMINGWAY, R.W. et al. (Eds.). **Adhesives from renewable resources**. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1989. p. 155-171. (ACS Symposium).

HILLIG, E.; HASELEIN, C. R.; SANTINI, E. J. Propriedades mecânicas de chapas aglomeradas estruturais fabricadas com *Madeira de Pinus, Eucalipto e Acácia-negra*. **Revista Ciência Florestal**, v. 12, n. 1, p. 59-70, 2002.

HILLIS, W. E.; URBACH, G. Reaction of polyphenols with formaldehyde. **Journal of Applied Chemistry**, v. 9, p. 665-673, 1959.

KEINERT Jr., S.; WOLF, F. **Alternativas de adesivos à base de taninos para madeira**. Curitiba: FUPEF, 1984. p. 25-27 (Série Técnica).

LEWIS, N. G.; LANTZY, T. **Lignin in adhesives**: introduction and historical perspective. In: HEMINGWAY, R. W. et al. (Eds.). **Adhesives from renewable resources**. Washington D.C.: American Chemical Society, 1989. p. 13-16.

LOPES, G. C.; NAKAMURA, C. V.; DIAS FILHO, B. P.; MELLO, J. C. P. Estudo físico-químico, químico e biológico de extrato das cascas de *Stryphnodendron polyphyllum* Mart. (Leguminosae). **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 14, p. 24-27, 2003. Suplemento.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras**: Manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. 1.ed. São Paulo: Ed. Plantarum, 1992, v.1. 352 p.

MONTEIRO, J. M.; ALBUQUERQUE, U. P.; ARAÚJO, E. L.; AMORIM, E. L. C. Taninos: uma abordagem da química à ecologia. **Revista Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 892-896, 2005.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; QUEIROZ, C. R. A. A. Studies on polyphenols of Myracrodruon urundeuva wood. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 10, n. 6, p. 447-452, 1999.

MORI, C.; PIMENTA, A. S.; VITAL, B. R.; MORI, F. A. Uso de taninos da casca de três espécies de *Eucalyptus* na produção de adesivos para colagem de madeira. **Revista Árvore**, v. 25, n. 1, p. 19-28, 2001.

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

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

MORI, F. A.; VITAL, B. R.; DELLA LUCIA, R. M.; VALENTE, O. F.; PIMENTA, A. S. 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.; VITAL, B. R.; PIMENTA, A. S.; TRUGILHO, P.F.; JAHN.G.N.; LUCIA, R.M.D. 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.

MOSLEMI, A. A. **Particleboard**. Carbondale: Southern Illinois University Press. v.1, 1974. 243 p.

PARK, A. Byung-Dae; RIEDL, B.; HSU, E. W.; SHIELDS, J. Differential scanning calorimetry of phenol–formaldehyde resins cure-accelerated by carbonates. **Polymer**, v. 40, 1689-1699, 1999.

PASCH, H.; PIZZI, A.; RODE, K.; MALDI-TOF mass spectrometry of polyflavonoid tannins. **Polymer**, v. 43, p. 7531-7539, 2001.

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.

PIZZI, A.; SCHARFETTER, H. The chemistry and development of tannin-based adhesives for exterior plywood. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 22, p. 1745-1761, 1978.

PIZZI, A.; STEPHANOU, A. Fast vs. Slow-reacting non modified tannin extracts for exterior particleboard adhesives. **Holzalsrohund**, v. 52, p. 218-222, 1998.

PORTER, L. J. Flavans and proanthocyanidins. In: HARBORNE, J. B. (Ed.). **The flavonoids: advances in research since 1980**. New York: Chapman and Hall, 1988. 621 p.

QUEIROZ, C. R. A. A.; MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A. Caracterização dos taninos da aroeira-preta (*Myracrodruon urundeuva*). **Revista Árvore**, v. 26, n. 4, p. 485-492, 2002.

QUIMICA – Especialização também atinge o curtimento. Disponível em: <[www.quimicaderivados.com.br/revista/qd423/couro5.htm](http://www.quimicaderivados.com.br/revista/qd423/couro5.htm)>. Acesso em: 16 set. 2005.

REVISTA GLOBO RURAL. **Ficha da planta**. p. 78-81, 1990.

ROFFAEL, E.; DIX, B. Tannine als bindemittel fur holzwerkstoffe. **Holz-Zentralblatt**, v. 120, n. 6, p. 90-93, 1994.

ROSU, D.; MITITELU, A.; CASCAVAL, C. N. Cure kinetics of a liquid-crystalline epoxy resin studied by non-isothermal data. **Polymer Testing**, v. 23, p. 209-215, 2004.

SAAYMAN, H. M., Wood adhesives from wattle bark extract. **Forest Products Journal**, v. 26, n. 16, p. 27-33, 1976.

SALMINEN, J.P. OSSIPOV, V. LOPONEN, J. HAUKIOJA, E. PIHLAJA, K. **Characterisation of hydrolysable tannins from leaves of *Betula pubescens* by high-performance liquid chromatography–mass spectrometry**. Journal of Chromatography. v. 864, p. 283–291, 1999.

SANTANA, A. E.; COPPENS, H. A.; PASTORE JÚNIOR, F. **Adesivo de tanino-formaldeído para fabricação de compensados e aglomerados para uso exterior**. Brasília: Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal, 1979. 19 p. (Série Técnica, 2).

SANTANA, M. A. E., PASTORE J. F. **Adesivo de tanino-formaldeído para aglomerados**. Brasília. Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal, 1981. (Série técnica, 2)

SELLERS, T. J.; MILLER, G. D. J. Laboratory manufacture of high moisture Southern pine stranboard bonded with three tannin adhesive types. **Forest Products Journal**, v. 54, n. 12, p. 296-301, 2004.

SILVA, R. V. **Uso de taninos da casca de três espécies de eucalipto na produção de adesivos para madeira**. 2001. 46 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2001.

SILVA, T. S. S. **Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e esgoto**. 1999. 88 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Fundação Oswaldo Cruz, São Paulo, 1999.

SOTO, R.; FREEER, J.; REYES, N.; BAEZA, J. Extraction of polyflavonoids from *Pinus radiata* D. Don bark. Evaluation of effects of solvents composition and of the height on tree bark. **Boletín de la Sociedad Chilena de Química**, v. 46, n. 1, p. 41-49, 2001.

SOWUNMI, S.; EBEWELE, R. O.; CONNER, A. H.; RIVER, B. H. Fortified mangrove tannin-based adhesive. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 62, p. 577-584, 1996.

SOWUNMI, S.; EBEWELE, R. O.; PETERS, O.; CONNER, A. H. Differential scanning calorimetry of hydrolysed mangrove tannin. **Polymer International**, v. 49, p. 574-578, 2000.

TANAC. Disponível em: <[www.tanac.com.br](http://www.tanac.com.br)>. Acesso em: 23 maio 2004.

TEIXEIRA, L. C. Resíduos florestais: tecnologias disponíveis e suas tendências de uso. In: SEMINÁRIO DE PRODUTOS SÓLIDOS DE MADEIRA DE EUCALIPTO – MADETEC, 2., 2003, Belo Horizonte-MG. **Anais...** Viçosa: SIF/DEF/UFV, 2003. p. 191-203.

TRUGILHO, P. F.; CAIXETA, R. P.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M. Avaliação do conteúdo em taninos condensados de algumas espécies típicas do Cerrado Mineiro. **Revista Cerne**, v. 3, n.1, p.1-13, 1997.

VICKERY, M. L.; VICKERY, B. **Secondary plant metabolism**. London: The McMillan Press Ltd., 1981. 335 p.

VIRIOT, C.; SCALBERT, A. Methylations, acetylation and gel permeation of hydrolysable tannins. **Journal of chromatograph**, n. 662, p. 77-85, 1994.

VITAL, B. R. Métodos de determinação da densidade da Madeira. Viçosa: Sociedade de Investigações Florestais. 1984. 21 p. (Boletim Técnico SIF)

VITAL, B. R.; CARNEIRO, A. C. O.; PIMENTA, A. S.; DELLA LUCIA, R. M. Adesivos à base de taninos das cascas de duas espécies de eucalipto para produção de chapas de flocos. **Revista Árvore**, v. 28, n. 4, p. 571-582, 2004.

WATERMAN, P. G.; MOLE, S. **Analysis of phenolic plant metabolites**. London: Blackwell Scientific Publications, 1994. 238 p.

WILLIAMS, V. M.; PORTER, L. J.; HEMINGWAY, R. W. Molecular weight profiles of proanthocyanidin polymers. **Phytochemistry**, v. 22, n. 2, p. 569-572, 1983.

YAZAKI, Y.; AUNG, T. Alkaline extraction of *Pinus radiata* bark and isolation of aliphatic carboxylic acids. **Holzforschung**, v. 42, p. 357-360, 1988.

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

YAZAKI, Y.; ZHENG, G.; SEARLE, S. D. Extractive yields and polyflavonoid content of *Acacia mearnsii* barks in Australia. **Australian Forestry**, v. 53, n. 3, p. 148-153, 1990.

ZUCKER, W. U. Tannins: does structure determine function? a ecological perspective. **American Naturalist**, v. 121, n. 3, p. 335-365, 1983.

## APÊNDICE A

**Quadro 1A** - Resumo da análise estatística descritiva para os parâmetros cinéticos dos adesivos à base de taninos de *Eucalyptus grandis* e adesivo uréia-formaldeído

Variável	Estatística Descritiva – <i>Eucalyptus grandis</i>						
	Válido	Média	Mínimo	Máximo	Variância	Desvio-Padrão	Erro-Padrão
TP	12	90,06	81,15	109,01	49,90	7,06	2,04
Tempo	12	7,52	6,42	9,48	0,61	0,78	0,23
Entalpia	12	79,38	37,70	118,16	650,94	25,51	7,37
Ea	12	7,35	2,20	12,29	7,51	2,74	0,79
N	12	3,77	2,00	5,00	0,71	0,85	0,24

Ea= energia de ativação, TP= temperatura de pico, N= ordem de reação, e T= tempo gasto para atingir a temperatura de pico.

**Quadro 2A** - Resumo da análise estatística descritiva para os parâmetros cinéticos dos adesivos à base de taninos de angico-vermelho e adesivo uréia-formaldeído

Variável	Estatística Descritiva – Angico-Vermelho						
	Válido	Média	Mínimo	Máximo	Variância	Desvio-Padrão	Erro-Padrão
TP	24	84,43	78,36	109,01	34,33	5,86	1,20
Tempo	24	6,99	6,25	9,48	0,41	0,64	0,13
Entalpia	24	90,99	68,74	122,58	230,95	15,20	3,10
Ea	24	7,88	6,25	12,29	1,40	1,18	0,24
N	24	3,95	2,00	4,50	0,24	0,49	0,10

Ea= energia de ativação, TP= temperatura de pico, N= ordem de reação, e T= tempo gasto para atingir a temperatura de pico.

**Quadro 3A** - Resumo da análise estatística descritiva para os pesos moleculares aritmético (Mn), peso molecular médio (Mw) e polidispersidade (DP=Mw/Mn) dos taninos de *Eucalyptus grandis* após a sulfitação e a hidrólise ácida

Variável	Estatística Descritiva – <i>Eucalyptus grandis</i>						
	Válido	Média	Mínimo	Máximo	Variância	Desvio-Padrão	Erro-Padrão
MN	11	237,18	142,00	596,00	16.648,56	129,03	38,90
MW	11	333,18	192,00	678,00	20.517,76	143,24	43,19
DP	11	1,45	1,13	1,86	0,06	0,24	0,07

**Quadro 4A** - Resumo da análise estatística descritiva para os peso molecular aritmético (Mn), peso molecular médio (Mw) e polidispersidade (DP=Mw/Mn) dos taninos de angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina*), após a sulfitação e a hidrólise ácida dos taninos

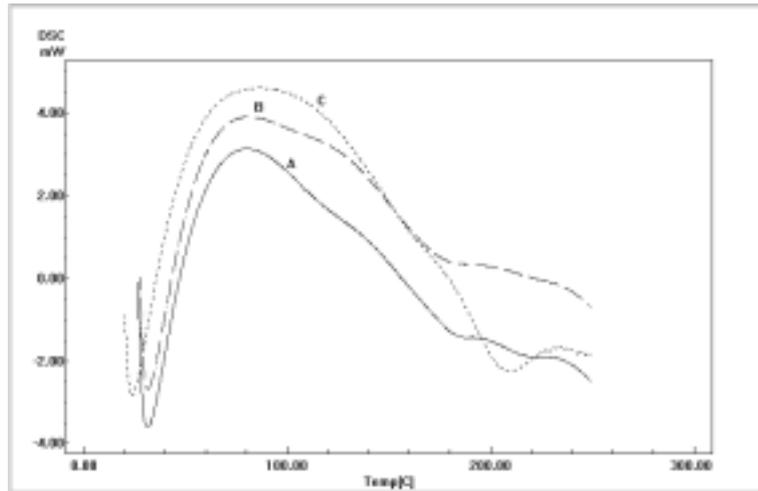
Variável	Estatística Descritiva – Angico-Vermelho						
	Válido	Média	Mínimo	Máximo	Variância	Desvio-Padrão	Erro-Padrão
MN	30	470,93	289,00	1.144,00	31.766,20	178,23	32,54
MW	30	1.210,73	807,00	1.763,00	40.259,24	200,65	36,63
DP	30	2,63	1,05	3,13	0,26	0,51	0,09

**Quadro 5A** - Propriedades dos adesivos uréia-formaldeído, fenol-formaldeído e taninos-formaldeído de acácia-negra comercial

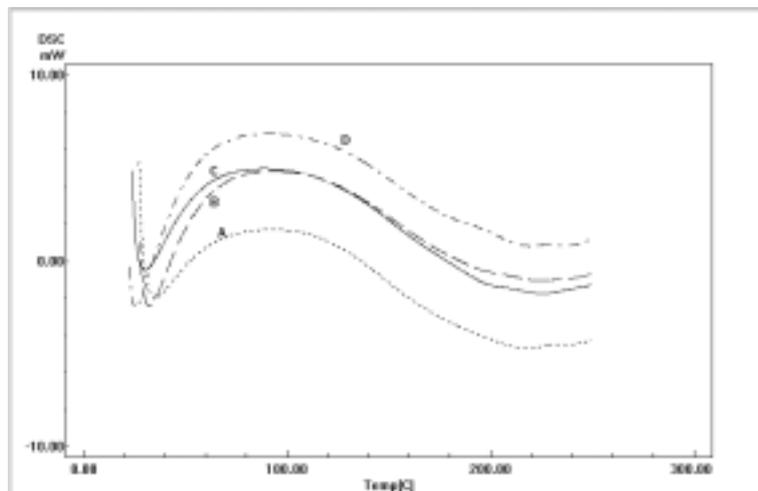
Adesivo	Teor Sólidos (%)	Tempo Gelatinização (s)	Viscosidade (cP)	pH
Uréia-formaldeído	64-66	35-60	250-350	8,6-9,0
Fenol-formaldeído	49-50	240-300	450-700	11,5-12,5
Taninos-formaldeído	45	130-180	700 cP	6,6-6,9

**Quadro 6A** - Propriedades dos adesivos de uréia-formaldeído, taninos-formaldeído de angico-vermelho e mistura dos dois adesivos

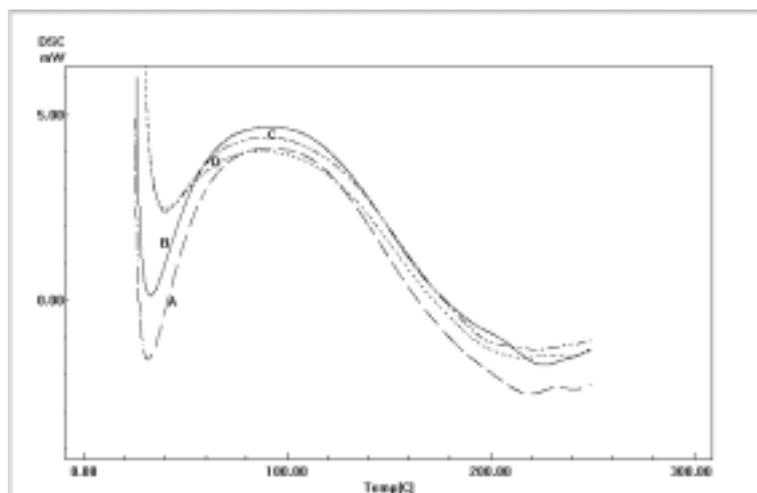
Tratamento	Taninos-Formaldeído (%)	Uréia-Formaldeído (%)	Teor Sólidos (%)	Tempo Gel (s)	Viscosidade (cP)	Tempo Trabalho (min)	pH
1	0	100,0	61,3	33,0	543,3	54,7	7,6
2	12,5	87,5	57,0	31,6	480,0	61,3	4,3
3	25,0	75,0	53,2	35,6	576,7	43,7	3,7
4	37,5	62,5	53,2	43,0	580,0	80,7	3,7
5	100,0	0	45,5	133,3	290,0	40,0	3,2



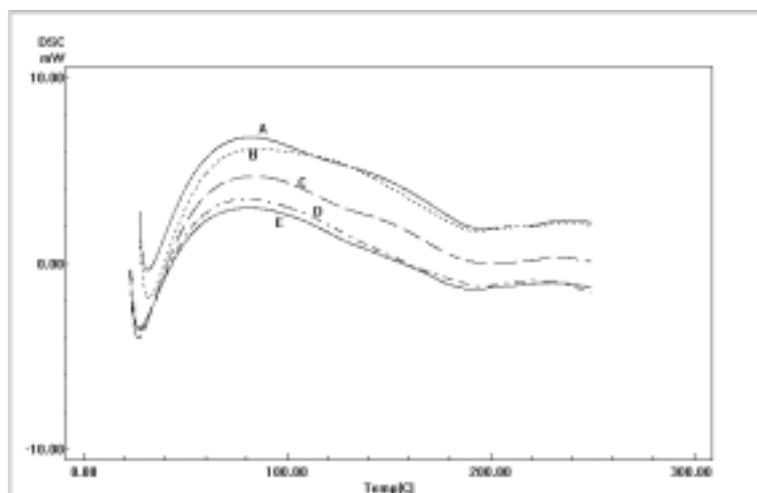
**Figura 1A** - Termogramas dos adesivos de *Eucalyptus grandis*, em que A: adesivo 1 (Tanino não-hidrolisado), B: adesivo 2 (Taninos hidrolisados com ácido acético em pH 3) e C: adesivo 3 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 3). – Tempo de reação dos taninos: 30 minutos



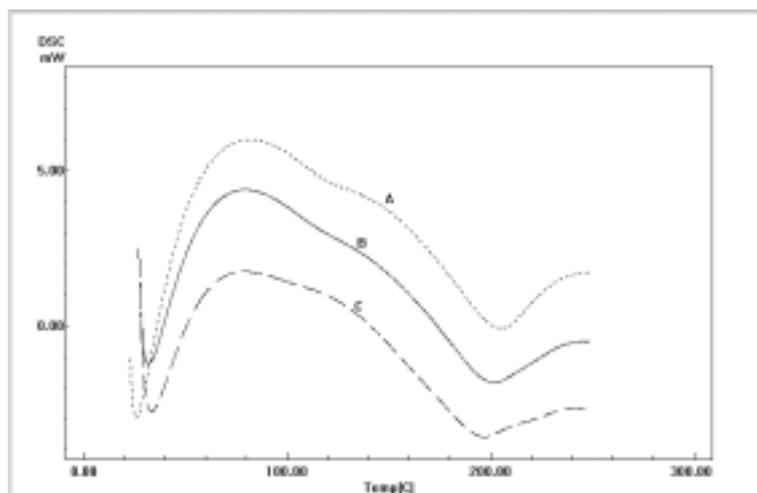
**Figura 2A** - Termogramas dos adesivos de *Eucalyptus grandis*, em que A: adesivo 4 (Taninos hidrolisados com ácido acético em pH 4), B: adesivo 5 (Taninos hidrolisados com ácido acético em pH 3), C: adesivo 6 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 4) e D: adesivo 7 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 3). – Tempo de reação dos taninos: 60 minutos



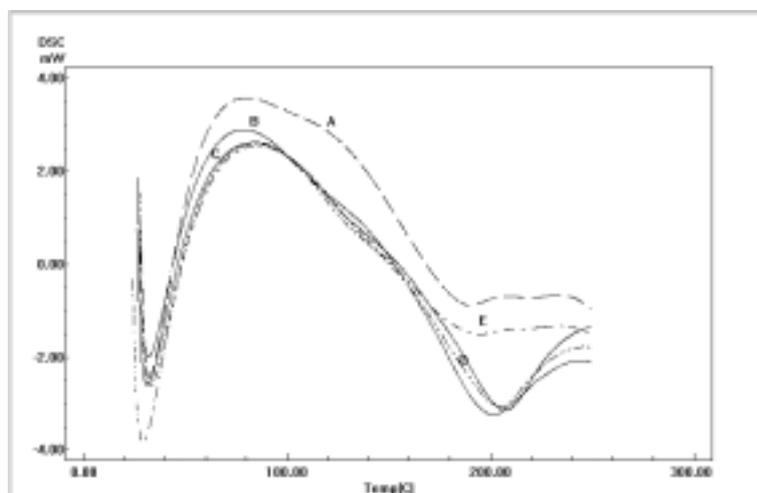
**Figura 3A** - Termogramas dos adesivos de *Eucalyptus grandis*, em que A: adesivo 8 (Taninos hidrolisados com ácido acético em pH 4), B: adesivo 9 (Taninos hidrolisados com ácido acético em pH 3), C: adesivo 10 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 4) e D: adesivo 11 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 3). – Tempo de reação dos taninos: 90 minutos



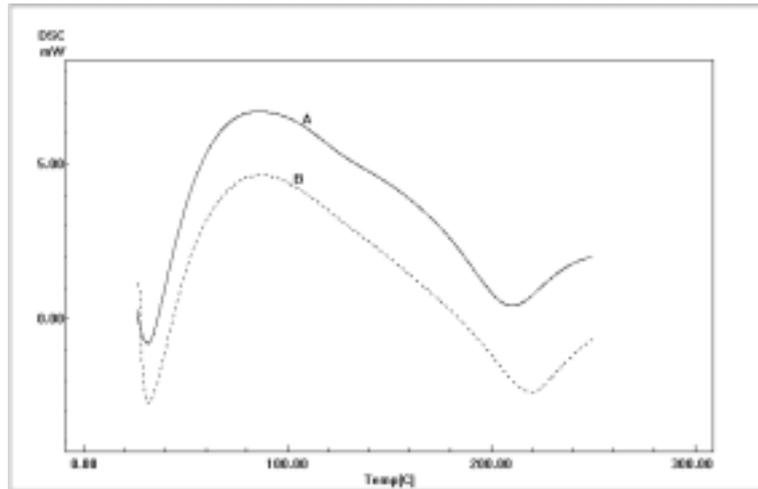
**Figura 4A** - Termogramas dos adesivos de angico-vermelho, em que A: adesivo 1 (Taninos não-hidrolisado), B: adesivo 2 (Taninos sulfitados), C: adesivo 3 (Taninos hidrolisados com ácido acético em pH 3), D: adesivo 4 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 4) e E: adesivo 5 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 3). – Tempo de reação dos taninos: 30 minutos



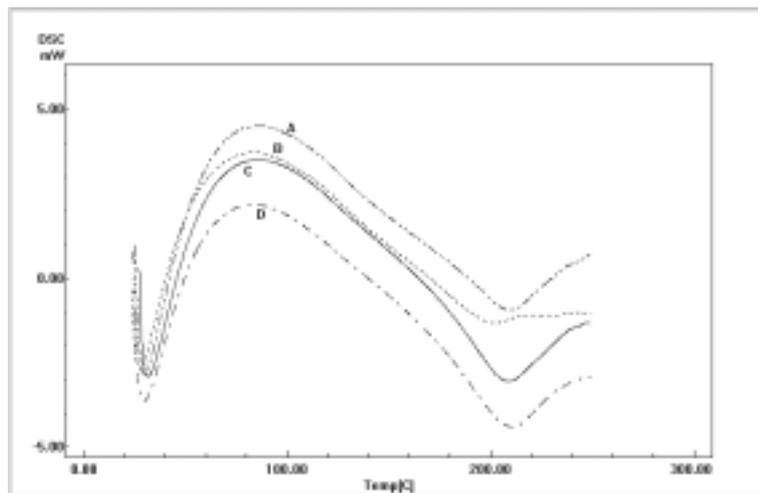
**Figura 5A** - Termogramas dos adesivos de angico-vermelho, em que A: adesivo 6 (Taninos não-hidrolisados), B: adesivo 7 (Taninos sulfitados) e C: adesivo 8 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 5). – Tempo de reação dos taninos: 60 minutos



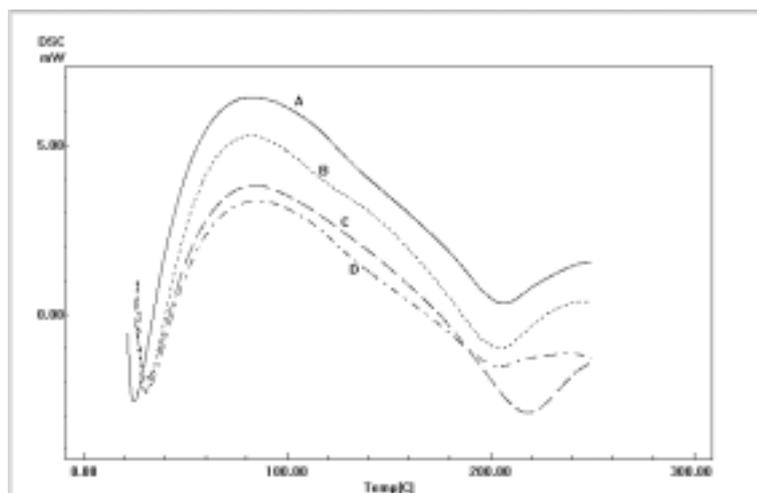
**Figura 6A** - Termogramas dos adesivos de angico-vermelho, em que A: adesivo 9 (Taninos não-hidrolisado), B: adesivo 10 (Taninos sulfitados), C: adesivo 11 (Taninos hidrolisados com ácido acético em pH 3), D: adesivo 12 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 4) e E: adesivo 13 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido acético em pH 3). – Tempo de reação dos taninos: 90 minutos



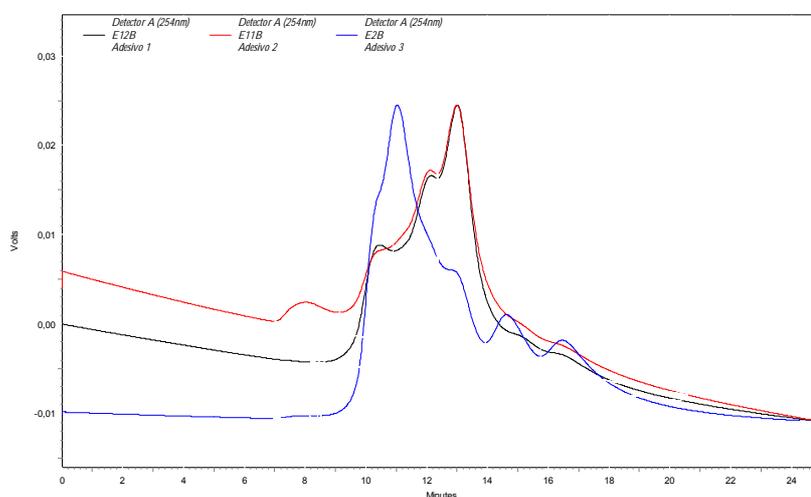
**Figura 7A** - Termogramas dos adesivos de angico-vermelho, em que A: adesivo 14 (Taninos hidrolisados com ácido clorídrico em pH 4) e B: adesivo 15 (Taninos hidrolisados com ácido clorídrico em pH 3). – Tempo de reação dos taninos: 30 minutos



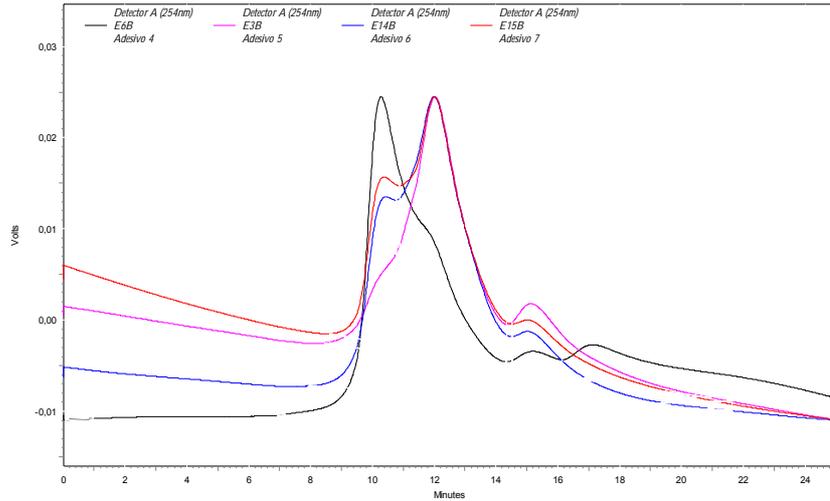
**Figura 8A** - Termogramas dos adesivos de angico-vermelho, em que A: adesivo 16 (Taninos hidrolisados com ácido clorídrico em pH 4) e B: adesivo 17 (Taninos hidrolisados com ácido clorídrico em pH 3). C: adesivo 18 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido clorídrico em pH 4) e D: adesivo 19 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido clorídrico em pH 3). – Tempo de reação dos taninos: 60 minutos



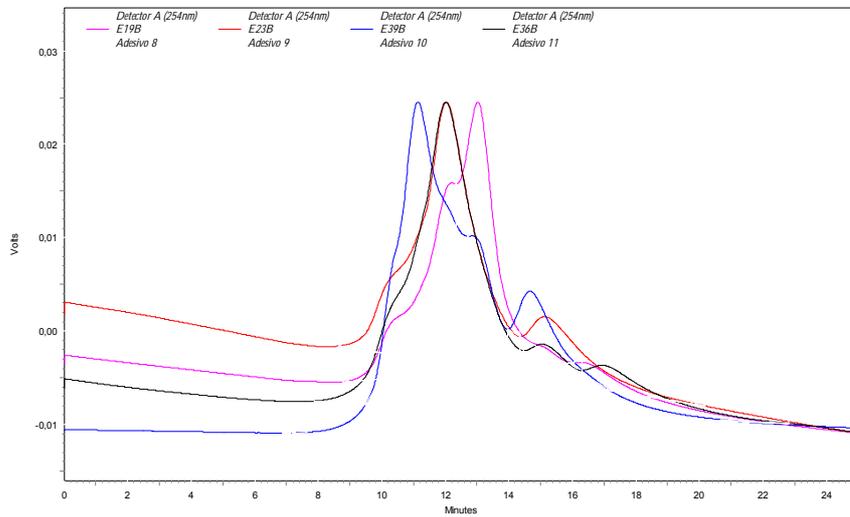
**Figura 9A** - Termogramas dos adesivos de angico-vermelho, em que A: adesivo 20 (Taninos hidrolisados com ácido clorídrico em pH 4) e B: adesivo 21 (Taninos hidrolisados com ácido clorídrico em pH 3). C: adesivo 22 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido clorídrico em pH 5) e D: adesivo 23 (Taninos sulfitados e hidrolisados com ácido clorídrico em pH 3). – Tempo de reação dos taninos: 90 minutos.



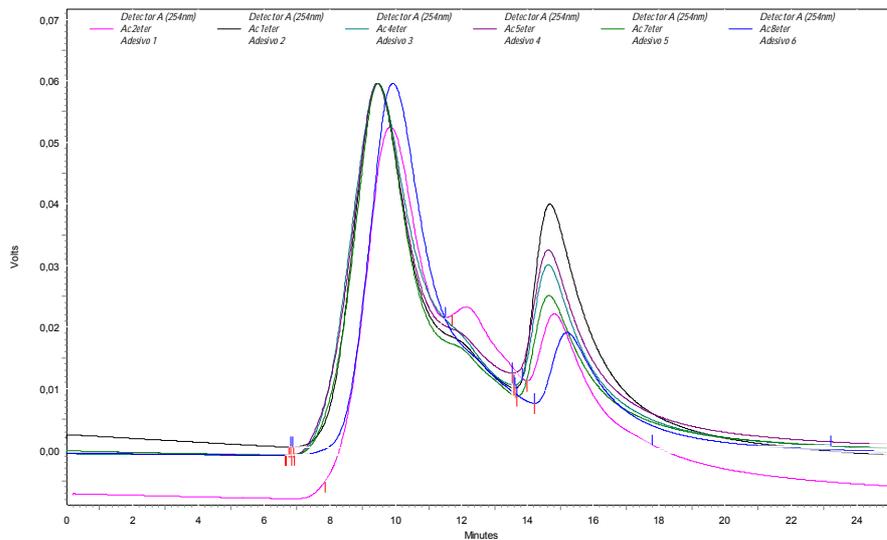
**Figura 10A** -Cromatograma dos taninos de eucalipto reagidos durante 30 minutos.



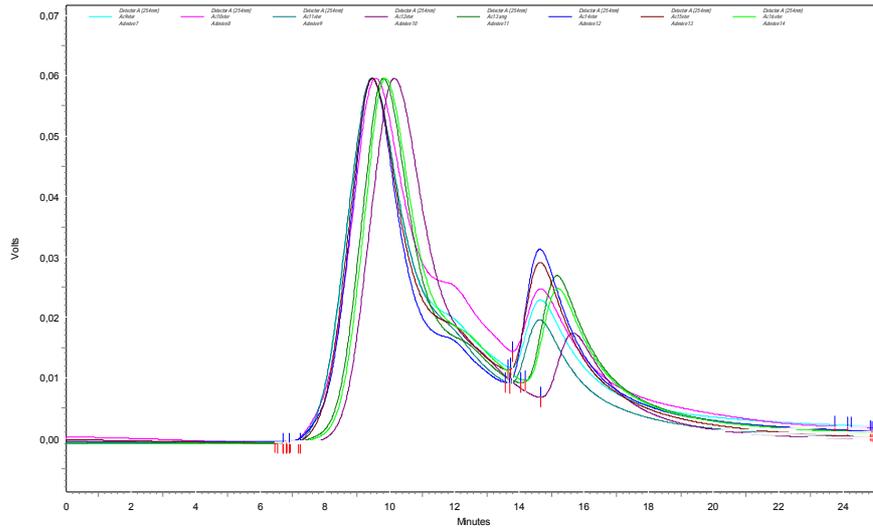
**Figura 11A** -Cromatograma dos taninos de eucalipto reagidos durante 60 minutos.



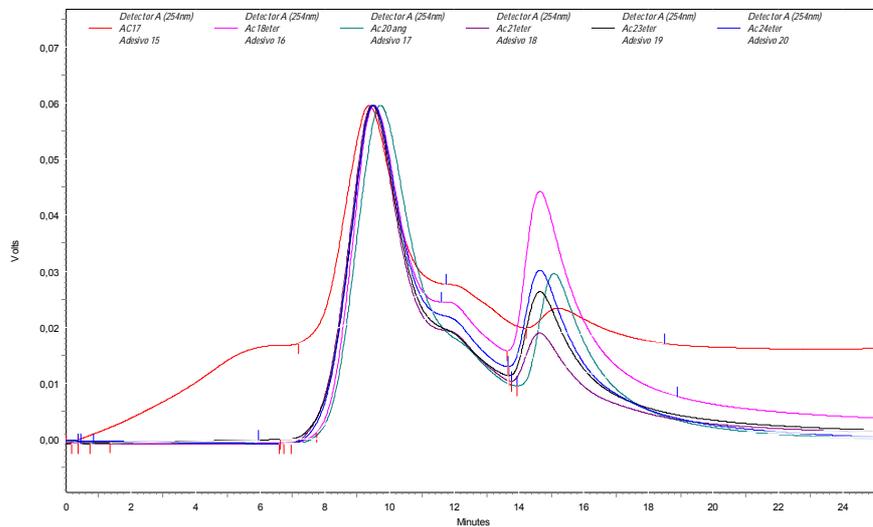
**Figura 12A** -Cromatograma dos taninos de eucalipto reagidos durante 90 minutos.



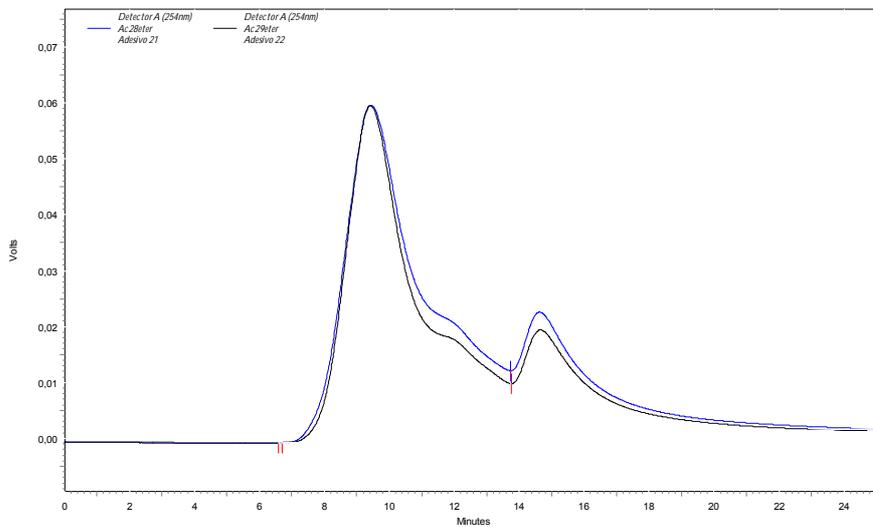
**Figura 13A** -Cromatogramas dos taninos de angico-vermelho reagidos durante 30 minutos com ácido acético.



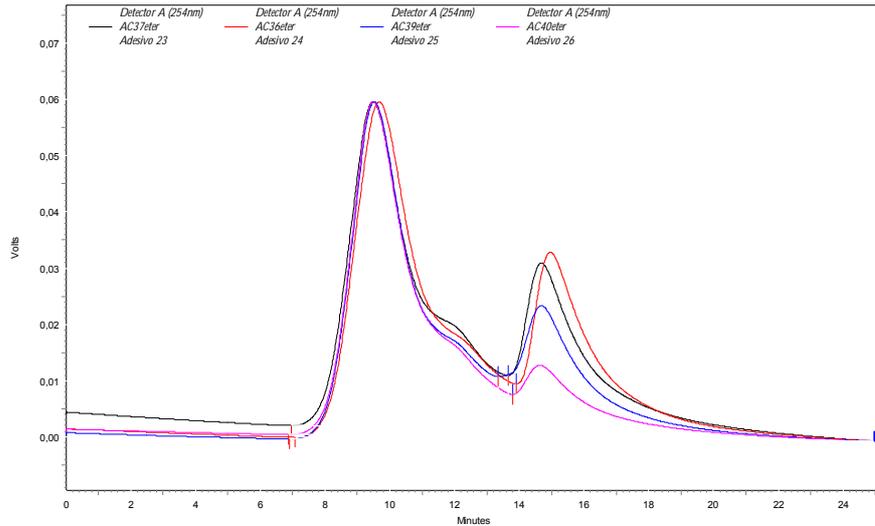
**Figura 14A** -Cromatogramas dos taninos de angico-vermelho reagidos durante 60 minutos com ácido acético.



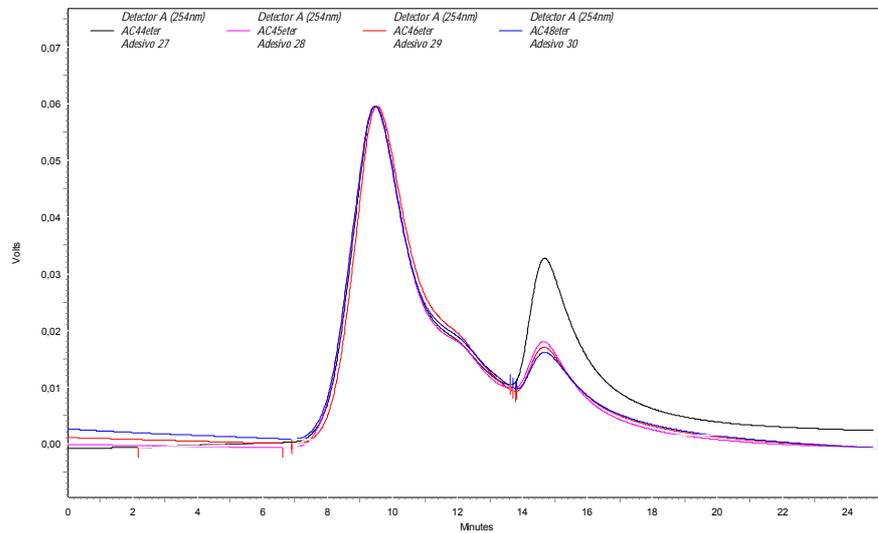
**Figura 15A** -Cromatogramas dos taninos de angico-vermelho reagidos durante 90 minutos com ácido acético.



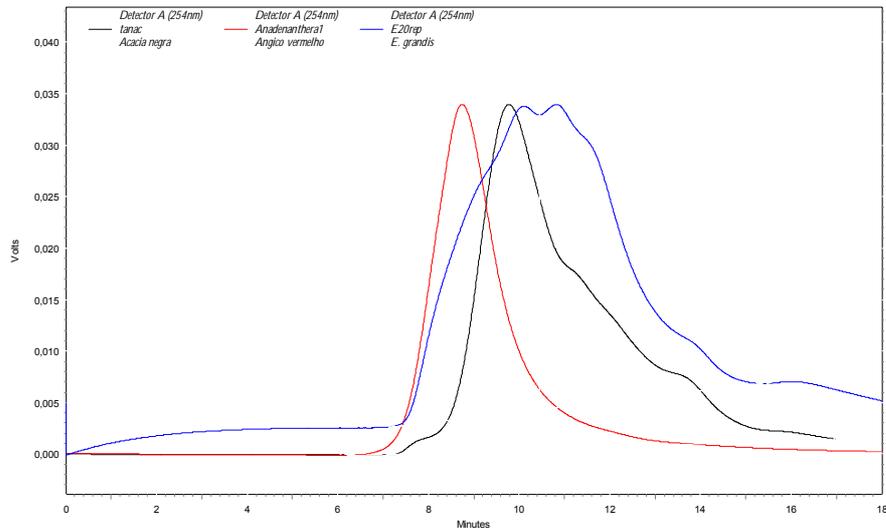
**Figura 16A** -Cromatogramas dos taninos de angico-vermelho reagidos durante 30 minutos com ácido clorídrico.



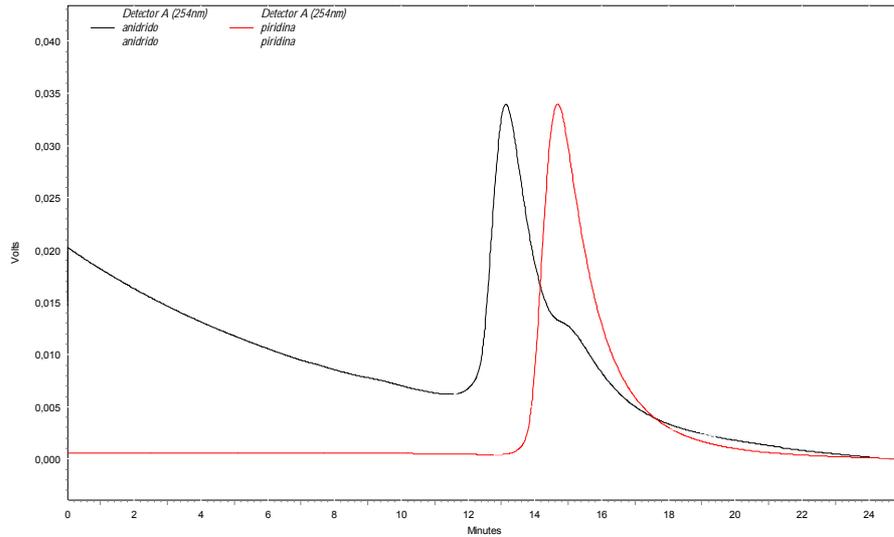
**Figura 17A** -Cromatogramas dos taninos de angico-vermelho reagidos durante 60 minutos com ácido clorídrico.



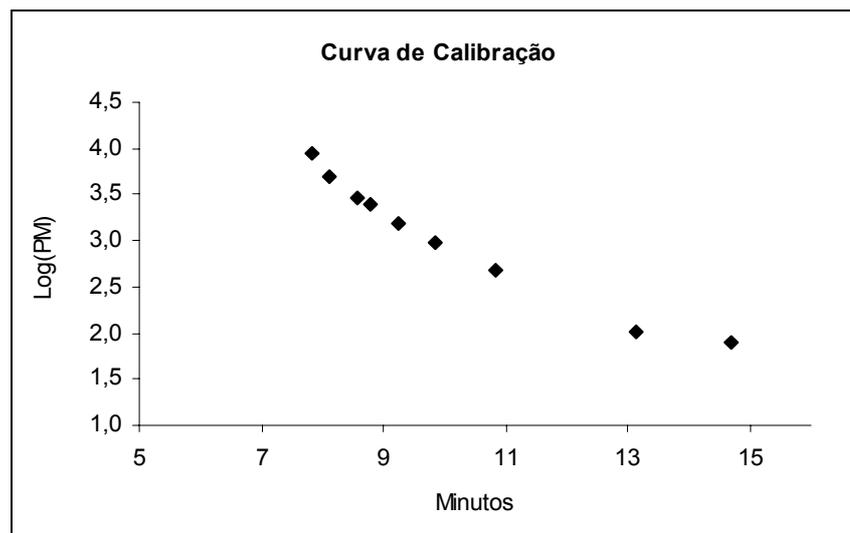
**Figura 18A** -Cromatogramas dos taninos de angico-vermelho reagidos durante 90 minutos com ácido clorídrico.



**Figura 19A** -Cromatogramas dos taninos de angico-vermelho, *Eucalyptus grandis* e acácia-negra extraídos em metanol.



**Figura 20A** -Cromatogramas dos reagentes utilizados para acetilação dos taninos.



**Figura 21A** -Curva de calibração para determinação dos pesos moleculares dos taninos em cromatografia de permeação em gel.

	I	II	III	IV	V
35 cm	Absorção de água	Flexão	Sobra	Densidade	Flexão
	Expansão Linear	(MOE e MOR)	Absorção de água	Umidade	(MOE e MOR)
		Densidade	Expansão Linear	Tração	Densidade
	Inchamento em Espessura	Teor de umidade	Inchamento em Espessura	Tração	Teor de umidade
	Densidade	Arrancamento de parafusos	Densidade	Tração	Arrancamento de parafusos
Sobra			Sobra		
	7,1 cm	7,1 cm	7,1 cm	5 cm	7,1 cm

Posição I e III – Inchamento em espessura, absorção da água e expansão linear.

Posição II e V – Resistência à flexão estática e arrancamento de parafuso.

Posição IV – Tração perpendicular.

Posição I, II, III, IV e V – Densidade.

Posição II e V – Umidade.

**Figura 22A** - Posições na chapa para retirada dos corpos-de-prova.

## APÊNDICE B

### Efeito da sulfitação e tempo de reação dos taninos sobre os adesivos tânicos de *Eucalyptus pellita*

#### 1. INTRODUÇÃO

O termo taninos é utilizado para definir duas classes distintas de compostos químicos de natureza fenólica: os taninos hidrolisáveis e os taninos condensados (BISANDA, 2003).

Para a produção dos adesivos à base de taninos, são utilizados os taninos condensados, pois são quimicamente mais estáveis e economicamente mais viáveis. Estes taninos constituem-se de uma mistura de flavonóides polimerizados, de pesos moleculares variados, chamados genericamente de proantocianidinas, apresentando um núcleo aromático hidroxilado em sua estrutura. Estes polímeros, em diversos graus de condensação, estão invariavelmente associados com seus precursores 3-flavonóis ou catequinas e 3,4-flavanodióis ou leucoantocianidinas, outros flavonóides análogos, carboidratos, gomas e traços de aminoácidos (PIZZI, 1983). Conforme o número de unidades flavonóides, em grau variável de oxidação, os taninos condensados são distribuídos em monoflavonóides, diflavonóides, triflavonóides e taninos condensados propriamente ditos, os quais apresentam um maior grau de complexidade molecular (BARBOSA, 1990).

Existem algumas limitações ao uso dos adesivos tânicos, principalmente em relação à reatividade com o formaldeído, viscosidade, aplicabilidade e resistência à linha de cola. Três fatores primordiais que prejudicam a produção desses adesivos são: a) presença de substâncias não-tânicas no extrato; pesquisas demonstraram que à medida que aumenta a quantidade de açúcares e gomas há uma diminuição de resistência da linha de cola; b) tamanho da molécula tânica, causando pouca mobilidade das moléculas devido à sua forma e ao seu tamanho, que vai se tornando cada vez menor à medida que

prossegue a policondensação; c) presença do anel éter na estrutura flavonóide, que é hidrofóbico, acarretando aumento na viscosidade dos adesivos.

Os adesivos à base de taninos, principalmente das cascas de eucalipto, apresentam alta viscosidade e vida útil de trabalho curta, acarretando problemas de aplicação industrial. No entanto, as características de viscosidade e linha de cola fraca e quebradiça podem ser modificadas e os problemas, pelo menos em parte, solucionados, através da reação de sulfitação e, ou, hidrólise ácida ou alcalina dos taninos.

Os principais objetivos deste trabalho foram sulfitar e hidrolisar os taninos extraídos a partir da casca de *Eucalyptus pellita* e verificar o efeito do tempo de reação sobre as propriedades dos adesivos.

## **2. METODOLOGIA**

Os taninos para confecção dos adesivos foram extraídos de cascas de *Eucalyptus pellita*, proveniente da Cia. Agrícola Florestal Santa Bárbara, em Bom Despacho-MG, com idade de 17 anos.

As cascas foram moídas em moinho martelo e, em seguida, peneiradas, recolhendo-se a fração que passou na peneira de 60 mesh, retida na de 40 mesh. Depois de peneiradas, as cascas foram acondicionadas em sacos plásticos. O teor de umidade médio das cascas foi de 15%.

### **2.1. Extração dos taninos**

A extração dos taninos foi feita em autoclave à temperatura de 100 °C, por um período de 3 horas, adicionando-se 4,5% de sulfito de sódio sobre a massa seca de casca. Utilizou-se uma relação licor/casca de 30:1. Após as extrações o extrato foi filtrado, empregando-se uma peneira com malha de 1,0 mm<sup>2</sup>. A solução obtida ficou em repouso por 24 horas e o sobrenadante foi recolhido e novamente filtrado em uma flanela e, posteriormente, em funil de vidro sinterizado de porosidade igual a 1. Realizou-se a extração de taninos em quantidade suficiente para elaboração de adesivos, assim como para determinação de suas propriedades, como pH, viscosidade, tempo de gelatinização e teor de sólidos.

Esses extratos foram distribuídos em bandejas de alumínio e levados à estufa a uma temperatura de 70 °C, até secagem total. Depois, os taninos foram moídos até uma granulometria de 100 mesh, para posterior produção do adesivo.

## 2.2. Hidrólise e sulfitação dos taninos

Para sulfitação, os taninos foram dissolvidos em água, com adição de 5% de sulfito de sódio. Essa mistura foi levada a uma placa aquecedora com agitação mecânica constante, em uma capela de fluxo laminar, variando-se o tempo de reação, de 30, 60 e 90 minutos. Ajustou-se o pH dos taninos para 4, utilizando-se ácido clorídrico a 10N.

**Quadro 1B** - Tratamentos aplicados para produção dos adesivos

Adesivo	Tempo de Reação (min.)	Sulfito de Sódio (%)	pH
1	30	----	4
2	60	----	4
3	90	----	4
4	30	5	4
5	60	5	4
6	90	5	4

## 2.3. Produção dos adesivos

Para produção dos adesivos, foram utilizados os taninos sulfitados e hidrolisados, misturando-se o formaldeído. Em todos os tratamentos utilizaram-se 10% em relação à massa seca de sólidos.

## 2.4. Propriedades dos adesivos

O teor de sólidos foi determinado ao evaporar a água das amostras de 3 g de adesivo, que foram levadas à estufa até peso constante; o teor de sólidos foi calculado de acordo com Moslemi (1974).

O tempo de gelatinização foi obtido com amostras de 1 g dos adesivos, que foram colocadas em tubos de ensaio de 15 cm de altura e 2 cm de diâmetro, em cujo interior foi mergulhado um bastão de vidro. O conjunto tubo-bastão

foi levado ao aparelho Gel-Time à temperatura de 170 °C, cronometrando-se o tempo gasto para a polimerização do adesivo.

A viscosidade dos adesivos foi obtida por um viscosímetro Brookfield-LV (sylinder 3) e velocidade igual a 12 rpm, utilizando-se, aproximadamente, 300 mL, em três repetições.

## **2.5. Análises por calorimetria diferencial exploratória (DSC)**

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, com fluxo de nitrogênio de 50 mL/minuto. Calibrações de temperatura e entalpia foram estabelecidas com índio. Foram analisados 8 mg de amostra líquida, sendo os termogramas obtidos da temperatura ambiente até 250 °C, com taxa de aquecimento de 5, 10 e 15 °C/minuto. Após a corrida das três temperaturas, foram obtidos os parâmetros cinéticos.

## **2.6. Cromatografia de permeação em gel**

Para determinação dos pesos moleculares dos taninos brutos, ou seja, sem sofrer reação de hidrólise e, ou, sulfitação, amostras de 30 g de cascas de *Eucalyptus pellita* foram extraídas, separadamente, com uma mistura de água-metanol (20:80), à temperatura ambiente, por um período de 24 horas. Após a extração, o extrato metanólico foi filtrado numa membrana de poliestireno com porosidade igual 0,45 µm. Depois, o extrato foi levado a um aparelho de rotavapor a 40 °C, para remoção do metanol. A fração aquosa foi então liofilizada. Alíquotas de 3 g dos taninos sulfitados e hidrolisados também foram liofilizadas. Após a liofilização, amostras de 20 mg foram acetiladas.

Para acetilação, os taninos foram reagidos com anidrido acético e piridina (1.2:1) durante 1 hora, a 70 °C, em banho-maria. Depois, a mistura reacional foi deixada em repouso durante 12 horas, para completa acetilação. Após esse período, recolheu-se o precipitado, e para aqueles que não tinham precipitados visíveis a mistura reacional foi levada a um funil de separação, adicionando-se

4 mL de éter-di-etílico e 3 mL de água destilada. Recolheu-se a fase éter, e essa foi evaporada em estufa com ventilação forçada à temperatura de 38 °C. Para remoção da piridina residual, foi necessária a lavagem dos taninos acetilados com tolueno; essa operação foi repetida três vezes, para total remoção da piridina. O tolueno foi evaporado sobre uma atmosfera de nitrogênio.

Amostras de 3-5 mg de taninos acetilados foram dissolvidas em 1 mL de tetrahidrofurano. As separações cromatográficas foram feitas em um Shimadzu LC-10AD cromatógrafo líquido, equipado com uma Bomba LC10ADvp e detector SPD-10Avp UV a 254 nm. Amostras de 20 µL foram injetadas em uma coluna de permeação em gel Shim-pack GPC-802 (8 mm  $\phi$  x 30 mm), empacotada com esferas porosas de gel de copolímeros de estireno-divinilbenzeno. Utilizou-se tetrahidrofurano como fase móvel, à taxa de fluxo de 0,7 mL/min. A temperatura do forno foi mantida a 30 °C.

Os cromatogramas foram analisados por meio de um programa fornecido pela SHIMADZU, obtendo-se o MN (número médio de peso molecular), o MW (peso molecular médio) e a polidispersidade.

A curva de calibração foi estabelecida com a mistura-padrão de poliestireno, com pesos moleculares variando de 486 a 9.000, fornecida pela SUPELCO. Dois pontos virtuais foram criados, para melhor interpolação dos dados.

### **3. RESULTADOS**

#### **3.1. Propriedades dos adesivos tânicos de *Eucalyptus pellita* sulfitados e hidrolisados com ácido clorídrico**

No Quadro 2B estão os valores médios das propriedades dos adesivos à base de taninos de *Eucalyptus pellita*.

**Quadro 2B** - Propriedades dos adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus pellita*

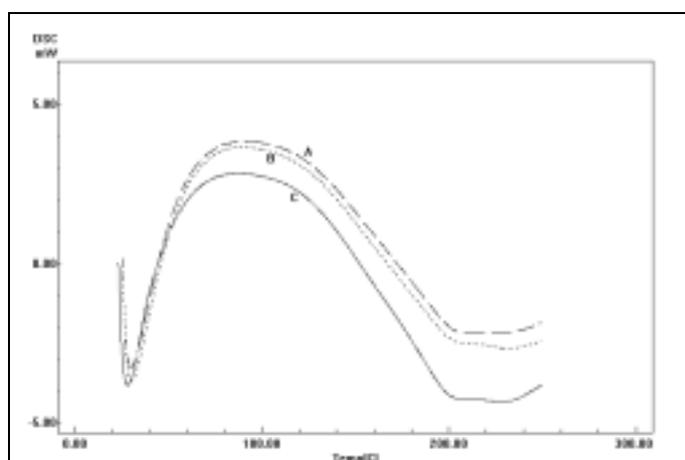
Adesivo	Tempo de Reação (min.)	Teor de Sólidos (%)	Viscosidade (Cp)	Gel Time (s)
1	30	43,05	>10000	10
2	60	40,32	>10000	12
3	90	40,90	>10000	11
(4)	30	44,51	>10000	14
(5)	60	43,50	>10000	13
(6)	90	42,43	>10000	11

( ) = 5% de sulfito de sódio.

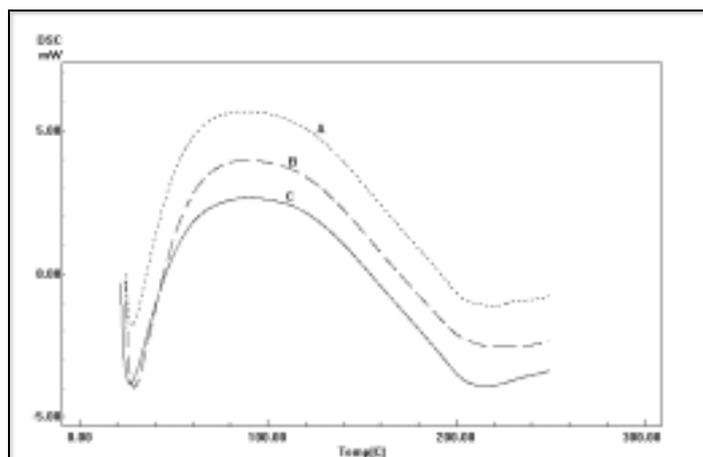
**Quadro 3B** - Parâmetros cinéticos dos adesivos à base de taninos de *Eucalyptus pellita*

Adesivo	Tempo de Reação (min)	TP (°C)	T (min.)	$\Delta H$ (cal/g)	Ea (Kcal/mol)	N
1	30	87,50	7,50	109,55	5,47	3,8
2	60	90,29	7,53	103,23	7,09	3,5
3	90	90,68	7,53	104,20	5,75	3,5
(4)	30	90,48	7,98	107,20	6,40	3,4
(5)	60	87,85	7,43	116,17	7,02	3,6
(6)	90	89,57	7,62	113,51	7,68	3,5

Ea= energia de ativação,  $\Delta H$ = entalpia, TP= temperatura de pico, N= ordem de reação e T= tempo. ( ) = 5% de sulfito de sódio.



**Figura 1B** - Termograma dos adesivos produzidos sem sulfito de sódio: a) 30 minutos; b) 60 minutos; c) 90 minutos de reação.

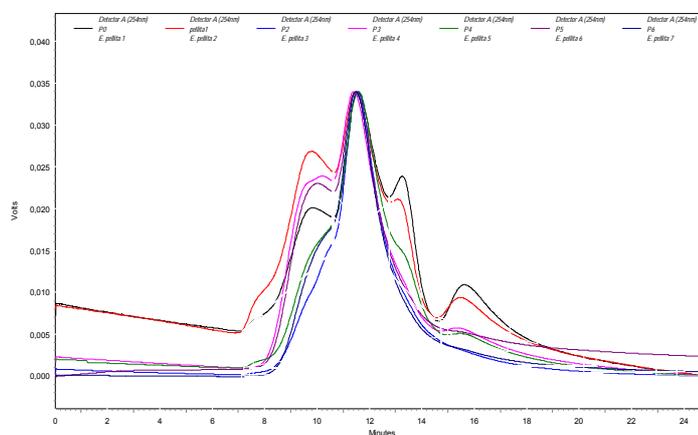


**Figura 2B** - Termograma dos adesivos produzidos com sulfito de sódio: a) 30 minutos; b) 60 minutos; c) 90 minutos de reação,

**Quadro 4B** - Peso molecular aritmético (Mn), peso molecular médio (Mw) e polidispersidade (DP=Mw/Mn) dos taninos de *Eucalyptus pellita*

Adesivo	Tempo de Reação (min.)	MN	MW	DP
0 (Metanol)	-----	403	1.155	2,86
1	30	275	667	2,42
2	60	240	461	1,91
3	90	224	244	1,08
(4)	30	235	496	2,10
(5)	60	225	440	1,95
(6)	90	161	222	1,37

( ) = 5% de sulfito de sódio.



**Figura 3B** - Cromatogramas dos taninos de *Eucalyptus pellita*.

## APÊNDICE C

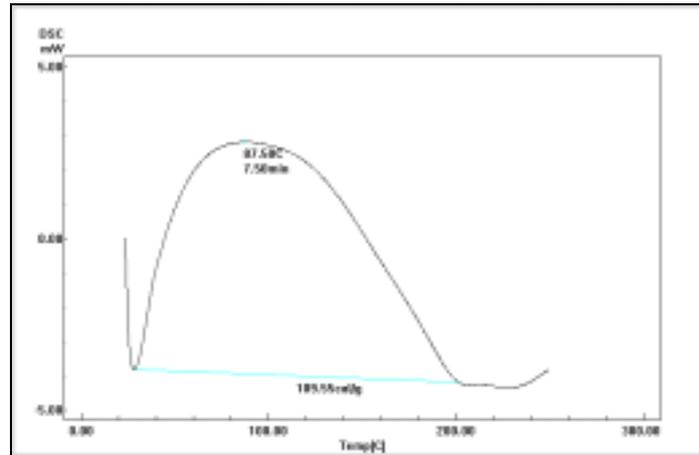


Figura 1C - Termograma do adesivo 1 de taninos de *E. pellita*.

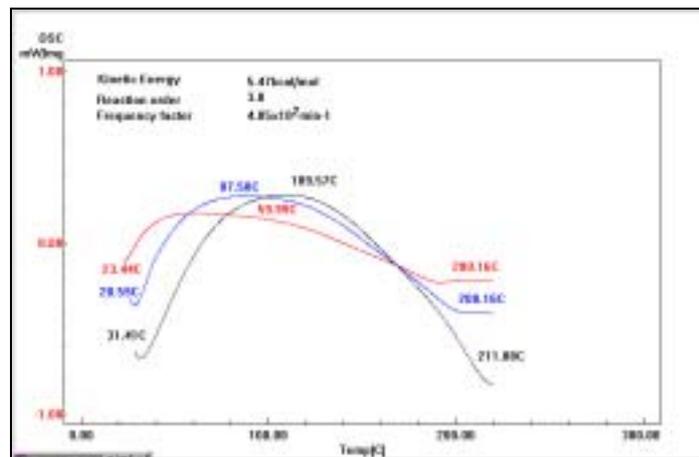


Figura 2C - Termograma do adesivo 1 de taninos de *E. pellita*.

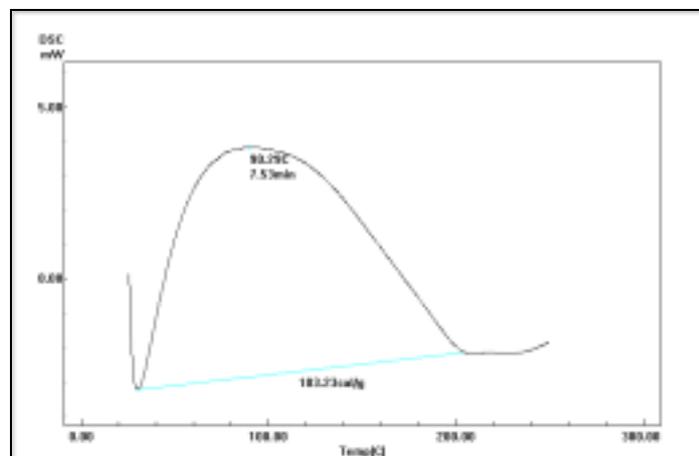


Figura 3C - Termograma do adesivo 2 de taninos de *E. pellita*.

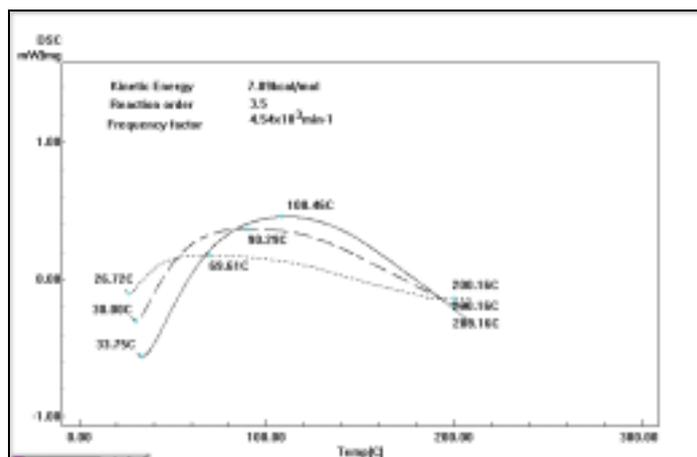


Figura 4C - Termograma do adesivo 2 de taninos de *E. pellita*.

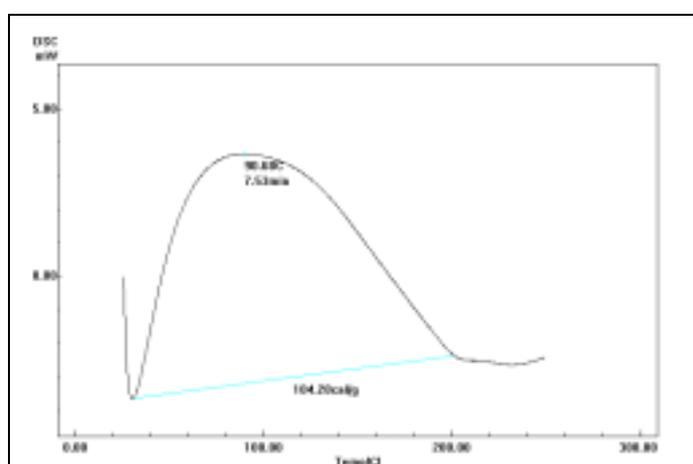


Figura 5C - Termograma do adesivo 3 de taninos de *E. pellita*.

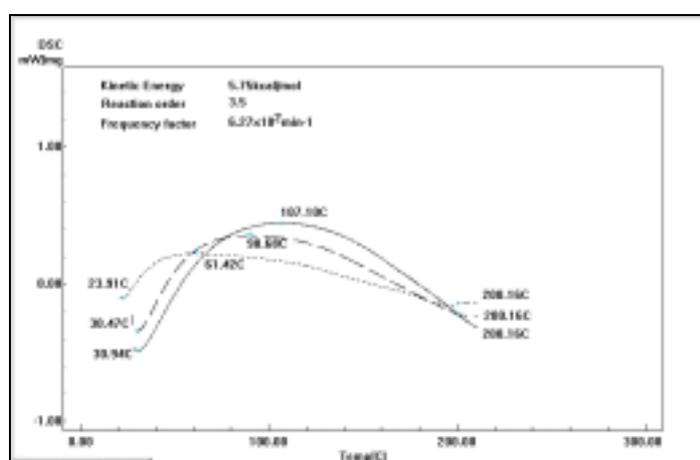


Figura 6C - Termograma do adesivo 3 de taninos de *E. pellita*.

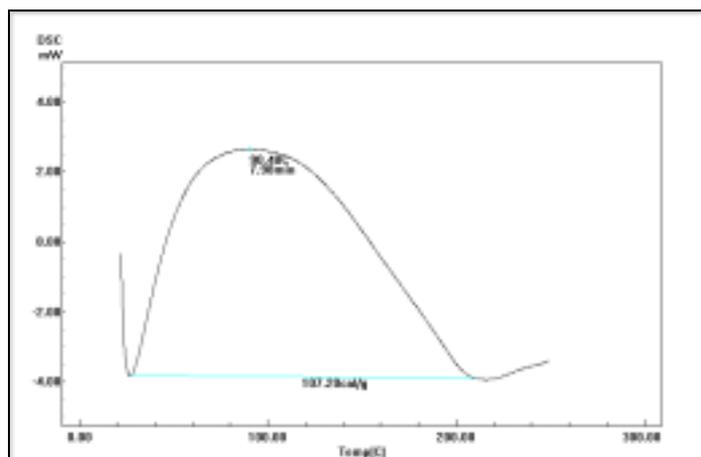


Figura 7C - Termograma do adesivo 4 de taninos de *E. pellita*.

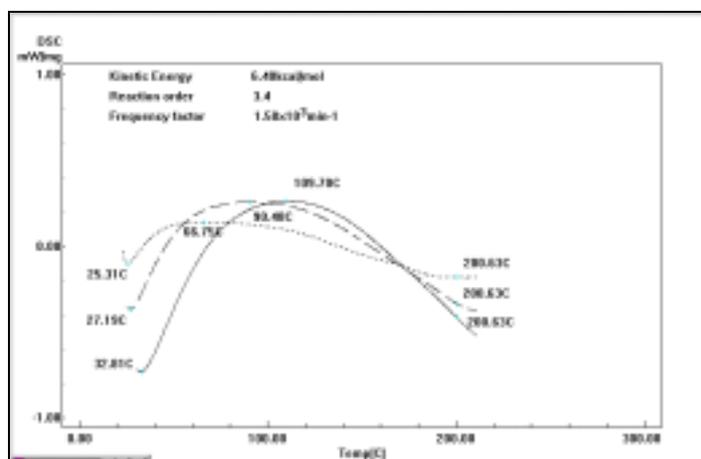


Figura 8C - Termograma do adesivo 4 de taninos de *E. pellita*.

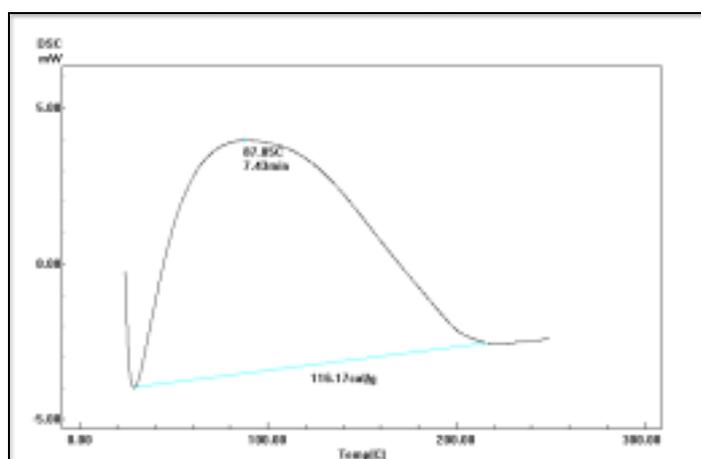


Figura 9C - Termograma do adesivo 5 de taninos de *E. pellita*.

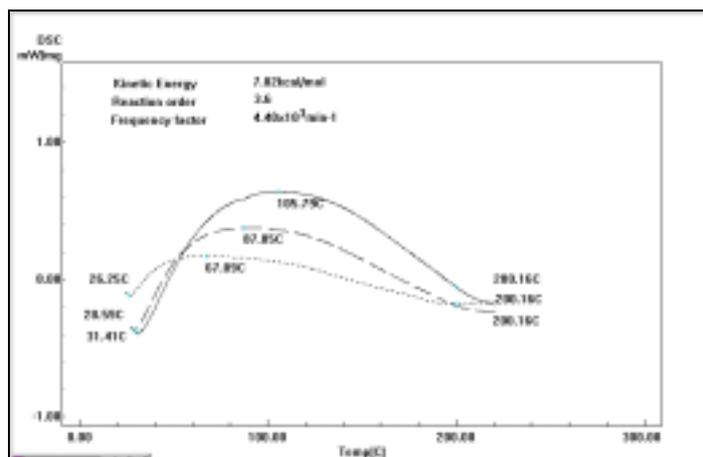


Figura 10C - Termograma do adesivo 5 de taninos de *E. pellita*.

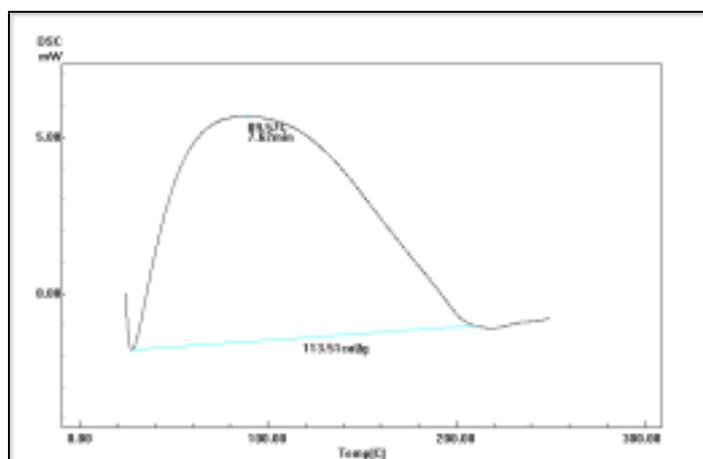


Figura 11C - Termograma do adesivo 6 de taninos de *E. pellita*.

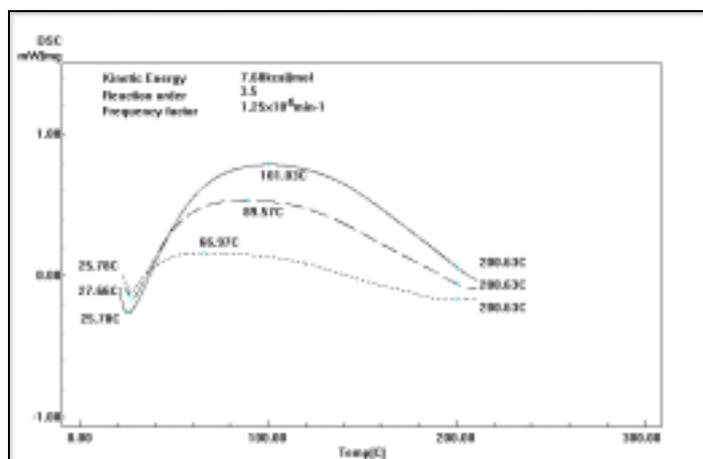


Figura 12C - Termograma do adesivo 6 de taninos de *E. pellita*.