

ANÁLISE CINÉTICA DA CURA DE ADESIVOS DE TANINOS DAS CASCAS DE TRÊS ESPÉCIES DE *Eucalyptus* POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)¹

Fábio Akira Mori², Benedito Rocha Vital³, Alexandre Santos Pimenta³, Paulo Fernando Trugilho⁴, Gulab Newandram Jahm⁵ e Ricardo Marius Della Lucia³

RESUMO - O objetivo deste trabalho foi analisar a cinética de cura de adesivos à base de taninos de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus urophylla* por calorimetria diferencial exploratória (DSC), comparando-a com a cinética de cura de adesivos comerciais: fenol-formaldeído e de taninos de acácia-negra (*Acacia mollissima* D. Wild). Verificou-se que o adesivo de taninos de *Eucalyptus urophylla* apresentou os parâmetros cinéticos (energia de ativação, entalpia, temperatura de pico e ordem de reação) mais próximos aos do adesivo comercial de taninos de acácia-negra, que foram totalmente diferentes do adesivo à base de fenol-formaldeído. Com base nestes parâmetros constatou-se que, em relação aos outros dois, o adesivo de taninos de *Eucalyptus urophylla* é o mais adequado para colagem, uma vez que em condições industriais ele necessitará de uso mínimo de energia e de tempo de prensagem durante o processo de colagem.

Palavras-chave: Calorimetria diferencial exploratória, taninos, casca, *Eucalyptus* e adesivos.

KINETIC ANALYSIS OF BARK TANNIN ADHESIVES FROM THREE SPECIES OF *Eucalyptus* BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC)

ABSTRACT - This work aimed to analyze the cure kinetics of *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* and *Eucalyptus urophylla* tannins based adhesives by differential scanning calorimetry (DSC). Another objective was to compare cure kinetics of *Eucalyptus* tannin adhesives with the cure kinetics of phenol-formaldehyde and Wattle black (*Acacia mollissima* D. Wild) tannin commercial adhesives. It was observed that the *Eucalyptus urophylla* tannin adhesives presented kinetic parameters (activation energy, enthalpia, peak temperature and reaction order) similar to the Wattle black commercial tannin adhesives but were different from the phenol-formaldehyde adhesives. Based on these parameters it was concluded that the *Eucalyptus urophylla* tannin adhesives are more adequate for wood bonding than the other two *Eucalyptus* tannin adhesives. Under industrial conditions, *Eucalyptus urophylla* tannin adhesive will need a minimum energy and pressing.

Key words: Differential scanning calorimetry, tannins, bark, *Eucalyptus* and adhesives.

1. INTRODUÇÃO

Taninos são produtos naturais de composição polifenólica que possuem a propriedade de complexar fortemente com carboidratos e proteínas (Garro-Galvez, et al.,

1997), portanto, são usados em curtumes. Os taninos também podem ser utilizados para fabricação de adesivos, conforme ocorre em escala comercial em alguns países como a Austrália e África do Sul. No Brasil, o adesivo de taninos de acácia-negra (*Acacia mollissima* D. Wild)

¹ Recebido para publicação em 10.7.2001.

Aceito para publicação em 20.6.2002.

² Doutorando em Ciência Florestal, Dep. de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa – DEF/UFV, 36571-000 Viçosa-MG; ³ Professores do DEF/UFV. ⁴ Professor do Dep. de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Lavras – UFLA.

⁵ Professor do Dep. de Química da UFV.

é produzido em escala comercial para colagem de compensados e aglomerados, substituindo parcial ou totalmente o fenol nos adesivos fenol-formaldeído (Pizzi, 1983; Keinert & Wolf, 1984; Pizzi, 1994).

A substituição do fenol por algum composto químico oriundo de recursos renováveis para produção de adesivos, como, por exemplo, os taninos, é economicamente interessante, pois o custo dos adesivos fenólicos vem aumentando desde o início de 1994, devido à alta demanda do bisfenol A, um insumo básico para os policarbonatos e discos compactos (Garro-Galvez et al., 1997), e mais recentemente devido ao aumento no preço do petróleo.

Uma das limitações na utilização de adesivos à base de taninos é a sua alta viscosidade na formulação do adesivo, além de sua alta reatividade com o agente ligante durante a polimerização (Pizzi, 1983, 1994; Keinert & Wolf, 1984).

A reatividade dos adesivos pode ser estudada por calorimetria diferencial exploratória (DSC), que permite determinar os parâmetros cinéticos das reações de polimerização durante a cura dos adesivos. Esta técnica é utilizada para estudar adesivos fenólicos comerciais e formulações de adesivos de taninos (Fechtal & Riedl, 1993).

A determinação da entalpia das reações dos adesivos por calorimetria diferencial exploratória (DSC) é analisada com *softwares* que se baseiam nos métodos de Borschardt-Daniels, Ozawa ou outros equivalentes. Esses métodos descrevem a influência do tempo e da temperatura na reatividade, e o programa calcula a energia de ativação, o fator ex-preponencial, a ordem e a constante de reação em um experimento simples com temperatura programada (Hatakeyama & Quinn, 1994).

Garro-Galvez et al. (1997) relataram que o modelo de Ozawa fornece os parâmetros cinéticos com base na equação de Arrhenius: $d\alpha/dt = K_0 \exp(-E_a/RT)(1-\alpha)^n$, em que K_0 representa o fator preexponencial (em S^{-1}), E_a é a energia de ativação (kJ/mol), R é a constante do gás (8,31 J/mol.K), T é a temperatura absoluta (K), α a extensão da reação e n é a ordem da reação. A razão da reação ($d\alpha/dt$) é diretamente proporcional à razão de aquecimento (dH/dt), de acordo com a seguinte equação: $d\alpha/dt = (dH/dt)/\Delta H$, em que ΔH é a área total sob a curva, correspondente ao aquecimento exotérmico (entalpia).

A calorimetria diferencial exploratória (DSC) permite a escolha do melhor adesivo com base na sua

formulação, uma vez que esta requer menos energia e menor tempo de prensagem para atingir a polimerização e, conseqüentemente, menor consumo de energia em condições industriais.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a cinética de cura de adesivos à base de taninos de três espécies de eucalipto, por calorimetria diferencial exploratória, comparando-os com a análise de adesivos comerciais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparo dos Adesivos

Os taninos utilizados para o preparo dos adesivos foram extraídos das cascas de três diferentes espécies de eucalipto: *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus urophylla*. As cascas utilizadas foram obtidas de árvores com aproximadamente 10 anos de idade, oriundas de Martinhos Campos-MG. Todas foram moídas em uma granulometria próxima de 40 mesh e acondicionadas ao ar livre até umidade próxima de 19% base seca. As extrações dos taninos foram realizadas em autoclave, durante 3 horas, a uma temperatura de 70 °C. Para tanto, foram colocadas na autoclave, além das cascas, três partes de sulfito de sódio (Na_2SO_3) e 15 partes de água em relação à massa seca das cascas. Em seguida o extrato foi levado para uma estufa com ventilação forçada, aquecida a uma temperatura de 40 °C, até a obtenção de massa constante. Posteriormente eles foram moídos até uma granulometria entre 40-60 mesh e acondicionados em sacos plásticos hermeticamente fechados.

Para modificação química dos taninos, foram colocadas em um balão de reação de 500 ml uma parte do tanino em pó, uma parte e meia de água, mais 3% de sulfito de sódio em relação à massa seca dos taninos em pó. Adicionou-se HCl (10 N) até o pH ficar em torno de 2,0. A reação foi mantida sob refluxo durante 90 minutos, tendo sido posteriormente resfriada até 25 °C. A modificação química foi necessária devido à alta viscosidade dos taninos brutos, o que impossibilitava que eles fossem utilizados diretamente na formulação dos adesivos.

Os adesivos foram sintetizados através de um procedimento simples, que consistiu em adicionar aos taninos de *Eucalyptus* o paraformaldeído, sob agitação, imediatamente antes da aplicação da cola na superfície da madeira. A formulação que apresentou os melhores resultados, em testes preliminares em laboratório, continha 42 e 6% de paraformaldeído.

Para efeito de comparação, utilizaram-se dois adesivos comerciais: a) adesivo fenol-formaldeído e b) adesivo à base de taninos de acácia-negra (*Acacia molissima*).

2.2. Análise Cinética da Cura dos Adesivos por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

As análises cinéticas da cura dos adesivos foram realizadas no Laboratório de Painéis e Energia da Madeira na Universidade Federal de Viçosa-MG. Utilizou-se um equipamento Shimadzu TA-50, onde cada amostra de adesivo (cerca de 8,5 mg) foi analisada em cápsulas de aço seladas com pressão de 2,1 MPa, com fluxo de nitrogênio de 50 ml/minuto, utilizando-se varredura a partir da temperatura ambiente até 250 °C.

Foram analisados adesivos à base de fenol-formaldeído e adesivos à base de taninos de acácia-negra obtidos no comércio, além dos adesivos à base de taninos de *Eucalyptus grandis*, de *Eucalyptus saligna* e de *Eucalyptus urophylla*, todos modificados quimicamente. Para cada amostra utilizaram-se três taxas de aquecimento, 5, 10 e 15 °C/min, e foram avaliados os seguintes parâmetros cinéticos: energia de ativação, entalpia, temperatura de cura do adesivo e ordem de reação. Todos estes parâmetros foram obtidos pelo método de Ozawa e o aparelho foi calibrado com indio.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No Quadro 1 estão os parâmetros cinéticos dos adesivos comerciais e dos adesivos à base de taninos de eucaliptos das três espécies estudadas por calorimetria diferencial exploratória (DSC).

Quadro 1 – Parâmetros cinéticos da cura dos adesivos comerciais e à base de taninos de eucaliptos; Ea: energia de ativação, ΔH: entalpia, T: temperatura e n: ordem de reação

Table 1 – Kinetic parameters of the eucalypt commercial adhesives and thannin-based adhesives; Ea: activation energy, (H: entalpia, T: temperature, n: reaction order)

Adesivos/ Parâmetros cinéticos	Fenol- formaldeído	Acácia-negra	<i>E. grandis</i>	<i>E. saligna</i>	<i>E. urophylla</i>
Ea (KJ/mol)*	93,6	28,3	62,0	89,80	26,3
ΔH (J/g)*	174,54	67,44	89,3	117,7	77,25
T pico (°C)**	178,3	126,09 216,2	183,07 224,56	192,74	222,3
n	1,4	3,8	5,0	1,2	3,7

* média das três taxas de aquecimento (5, 10 e 15 °C).

** referente às curvas obtidas com a taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A Figura 2 mostra os termogramas obtidos por calorimetria diferencial exploratória (DSC) dos diferentes adesivos estudados.

Conforme pode-se observar na Figura 2, o adesivo à base de fenol-formaldeído apresentou um único pico bem definido na temperatura de 178,3 °C. Por outro lado, os adesivos à base de taninos tiveram comportamento diferente do adesivo fenólico, uma vez que apresentaram picos bastante amplos na temperatura de cura.

Uma observação a ser feita é que o pico de cura do adesivo fenólico comercial foi elevado (178,3 °C), atingindo valor superior ao obtido por Fechtal & Riedl (1993), que é de 141 °C. Isto pode ser atribuído ao fato de o adesivo testado ser um produto comercial, enquanto aquele analisado por estes autores foi sintetizado em laboratório, com reagente de maior grau de pureza. Além disto, o adesivo fenólico comercial pode estar em um grau de polimerização mais avançado, por ter sido armazenado por um longo período de tempo.

Analisando o Quadro 1 e a Figura 2, nota-se 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 *E. grandis* (224,56 °C). Constatou-se também que tanto o adesivo de taninos de acácia-negra quanto o de *E. grandis* apresentavam dois picos de cura, isto é, 126,09 e 216,2 °C; e 183,07 e 224,56 °C, respectivamente.

Tal fato pode significar que os adesivos à base de taninos necessitam de maior tempo de polimerização em relação ao adesivo fenol-formaldeído, possivelmente pela

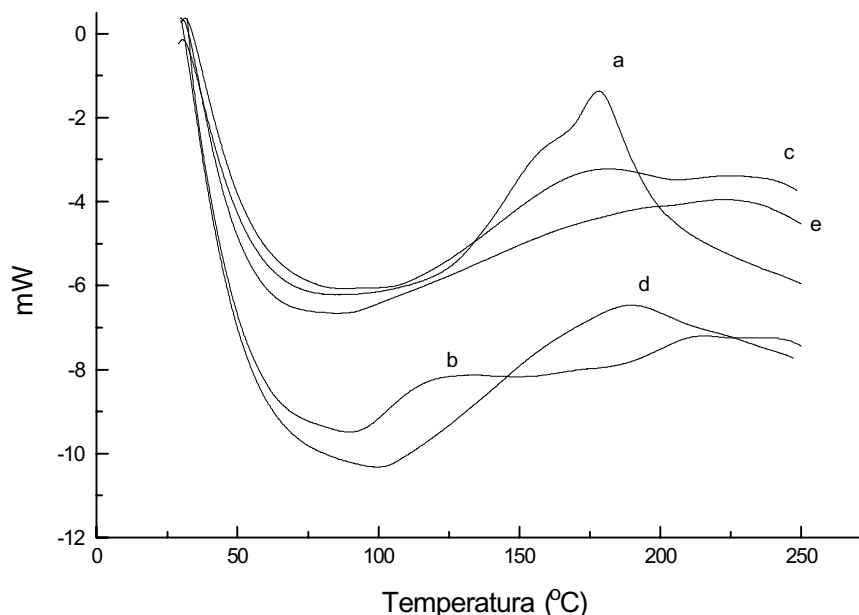


Figura 2 – Termogramas dos adesivos obtidos por análises em DSC. **a:** adesivo fenol-formaldeído comercial, **b:** adesivo de taninos de acácia-negra comercial, **c:** adesivo de taninos de *E. grandis*, **d:** adesivo de taninos de *E. saligna* e **e:** adesivo de taninos de *E. urophylla*.

Figure 2 – Thermograms of the adhesives obtained by analyses in DSC. **a:** commercial phenol-formaldehyde adhesive, **b:** Black wattle commercial tannin adhesive, **c:** *E. grandis* tannin adhesive, **d:** *E. saligna* tannin adhesive and **e:** *E. urophylla* tannin adhesive.

baixa formação de pontes metilênicas, provocada por algum impedimento estérico entre moléculas e, ou, pela presença de compostos não-tânicos presentes no extrato, conforme descreve Pizzi (1983) e Fechtal & Riedl (1993). Essa relação também pode ser provocada pela presença de compostos com vários pesos moleculares, que polimerizam a partir da temperatura de 100 °C.

Observa-se no Quadro 1 que os adesivos de taninos das três espécies de eucalipto e de acácia-negra apresentaram valores de energia de ativação e valores de entalpia inferiores em relação aos apresentados para o adesivo fenólico comercial, considerando os mesmos parâmetros. Nota-se que o adesivo de taninos de *E. urophylla* apresentou o menor valor de energia de ativação e o menor valor de entalpia, quando comparado com os adesivos de taninos das outras duas espécies de eucalipto, sendo estes valores semelhantes ao do adesivo de taninos de acácia-negra. Os valores de energia de ativação e entalpia foram superiores para o adesivo de taninos de *E. saligna*.

A ordem de reação é uma classificação pelo número de moléculas que interferem na velocidade de reação.

Observa-se no Quadro 1 que a ordem de reação do adesivo fenólico é de 1,4, o que indica o fenol como a principal molécula na velocidade de reação. A ordem de reação para o adesivo de taninos de *E. urophylla* foi muito próxima à do adesivo de taninos de acácia-negra, o que representa em torno de quatro moléculas envolvidas na velocidade de reação. O adesivo de taninos de *E. grandis* apresentou cinco tipos de moléculas envolvidas na velocidade de reação, enquanto o adesivo de taninos de *E. saligna* apresentou apenas cerca de uma molécula.

Fechtal & Riedl (1993), estudando os parâmetros cinéticos de adesivos de taninos de *E. astringens* e *E. sideroxylon*, encontraram valores de ordem de reação de 0,54 e 0,75 para estes dois eucaliptos, respectivamente. Os autores também verificaram que o pico de cura dos adesivos dos taninos desses eucaliptos estava em torno de 172 a 177 °C e que os picos de cura obtidos com esses adesivos são amplos. Eles também encontraram valores de entalpia na faixa de 178 a 190 J/g e energia de ativação entre 40 e 71 KJ/mol. Portanto, os valores obtidos dos taninos dos eucaliptos do presente estudo foram diferentes daqueles valores para os taninos estudados por Fechtal

& Riedl (1993). Em relação aos taninos estudados por estes autores, os valores para a ordem de reação dos adesivos das três espécies de eucalipto estudadas foram superiores, os picos de cura foram também superiores e os valores de entalpia foram inferiores. Quanto à energia de ativação, o maior valor foi alcançado para o adesivo de taninos de *E. saligna* e o menor, para o adesivo de taninos de *E. urophylla*.

A razão dessas diferenças pode ser explicada pelas diferenças regionais e climáticas entre espécies de eucaliptos e também pelo fato de Fechtal & Riedl (1993) terem trabalhado com taninos sulfitados em pH levemente acidificado (pH 5,0-6,0), enquanto os taninos das cascas das três espécies de eucaliptos sofreram sulfitação ácida em pH 2,0 (modificação química)

4. CONCLUSÕES

Por meio dos parâmetros cinéticos obtidos por calorimetria diferencial exploratória (DSC), constatou-se que os adesivos de taninos de eucaliptos apresentaram altas temperaturas de cura, com as bandas largas de polimerização começando a partir da temperatura de 100 °C.

O adesivo de taninos de *Eucalyptus urophylla* apresentou os parâmetros cinéticos (energia de ativação, entalpia, temperatura de pico e ordem de reação) mais próximos aos do adesivo comercial de taninos de acácia-negra, e estes foram totalmente diferentes do adesivo à base de fenol-formaldeído. Com base nestes parâmetros

constatou-se que, em relação aos outros dois, o adesivo de taninos de *Eucalyptus urophylla* é o mais adequado para colagem, uma vez que em condições industriais ele necessitará de baixa energia e pouco tempo de prensagem para atingir a polimerização e, conseqüentemente, de menor consumo de energia.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FECHTAL, M.; RIEDL, B. Use of *Eucalyptus* and *Acacia mollissima* bark extract-formaldehyde adhesives in particleboard manufacture. **Holzforschung**, v.47, n. 4, p. 349-357, 1993.
- GARRO-GALVEZ, J. M.; RIEDL, B.; CONNER, A. H. Analytical studies on Tara tannins. **Holzforschung**, v. 51, n. 3, p. 235-243, 1997.
- HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer. New York: Wiley, 1994. 158 p.
- KEINERT, J.; WOLF, F. **Alternativas de adesivos à base de taninos para madeira**. Curitiba: FUPEF, 1984. 25 p. (FUPEF, série técnica).
- PIZZI, A. **Wood adhesives: chemistry and technology**. New York: Marcell Dekker, 1983. 364 p.
- PIZZI, A. **Advanced wood adhesives technology**. New York: Marcell Dekker, 1994. 289 p.