

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
CURSO DE ENGENHARIA FLORESTAL

**Extração dos taninos da casca de *Pinus caribaea* var. *caribaea*
através da utilização de diferentes solventes**

Vanessa Coelho Almeida

Orientador: Prof. Dr. Roberto Carlos Costa Lelis

Seropédica, RJ
2006

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
CURSO DE ENGENHARIA FLORESTAL

**Extração dos taninos da casca de *Pinus caribaea* var. *caribaea*
através da utilização de diferentes solventes**

Vanessa Coelho Almeida

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Florestal, como requisito parcial para a obtenção do Título de Engenheiro Florestal, Instituto de Florestas da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Carlos Costa Lelis

Seropédica, RJ
2006

VANESSA COELHO ALMEIDA

**EXTRAÇÃO DOS TANINOS DA CASCA DE *Pinus caribaea* var. *caribaea*
ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DE DIFERENTES SOLVENTES**

Monografia aprovada em 14/09/2006

Prof. Dr. Roberto Carlos Costa Lelis (Orientador)
DPF/IF/UFRRJ

Prof. Dr. Alexandre Monteiro de Carvalho
DPF/IF/UFRRJ

Prof^a. MSc. Érika da Silva Ferreira
DPF/IF/UFRRJ

*Dedico este trabalho aos meus pais
e à Tia Isa que estiveram sempre
ao meu lado, nos momentos de
alegria e dificuldades.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela vida, pela saúde, pela família, pela oportunidade e por ter colocado o Professor Roberto Carlos Costa Lelis no meu caminho.

À família que teve muita paciência e compreensão com a minha ausência no lar. Em especial, agradeço ao meu pai Nelson do Santos Almeida pelas expressões de amor e força através do inesquecível "tem que ralar", e à minha mãe pelo sábio e imenso amor.

Ao Professor Lelis, pela belíssima orientação, sempre com muita calma, paciência e dedicação.

Aos queridos Tios Heloisa e Artur Barthelmess pelos carinhosos conselhos e por representarem um exemplo a ser fielmente seguido.

Aos meus grandes incentivadores Vivi, Natália e Alex, pelas doces palavras nas horas certas.

Ao José Carlos e ao Duclério pela ajuda e segurança.

A todos os professores e funcionários que contribuíram para a realização deste trabalho.

Extração dos taninos da casca de *Pinus caribaea* var. *caribaea* através da utilização de diferentes solventes

RESUMO

Taninos vegetais são compostos fenólicos solúveis em água e que têm a propriedade de precipitar alcalóides, gelatinas e outras proteínas. Os taninos são amplamente distribuídos entre as plantas; na casca de algumas espécies sua concentração pode atingir até 40%. Entre outras aplicações, os taninos são utilizados no tratamento de água, na indústria curtumeira e apresentam utilidades farmacológicas. Mais recentemente, alguns países, tais como Austrália e África do sul, têm empregado os taninos como adesivos em escala comercial. Em geral, a extração industrial de taninos é feita com água quente em presença de baixa concentração de um sal inorgânico, capaz de melhorar a eficiência do processo em termos de quantidade e qualidade dos taninos extraídos. Este trabalho teve como objetivo avaliar a extração dos taninos da casca de *Pinus caribaea* var. *caribaea* com água e sob adição de diferentes solventes sob refluxo por 2 horas, totalizando 5 tratamentos. Utilizou-se uma relação licor:casca de 12:1. Os extratos foram caracterizados quanto ao teor de polifenóis (NS), avaliando-se também os rendimentos em extratos, em taninos e não taninos, além da reatividade dos taninos pelo método ultravioleta. Os resultados mostraram que é possível obter altos teores de taninos (até cerca de 26 %) na casca de *Pinus caribaea* var. *caribaea* com adição de diferentes solventes. Como exceção o tratamento T5 (Extração com etanol/água mais adição de 10 % NaOH) não deve ser utilizado para extração dos taninos da casca, uma vez que ele resultou em baixa reatividade dos polifenóis e baixo Índice de Stiasny.

Palavras-chave: *Pinus*, casca, tanino

Extraction of *Pinus caribaea* bark tannin using different solvents

ABSTRACT

Tannins are water-soluble polyphenolic compounds that have the ability to precipitate alkaloids, gelatins and other proteins. Tannins are widely distributed in the plant kingdom. In the bark of some species its concentration can reach up to 40%. Among other applications, tannins have been used in leather making, to treat diseases and on water treatment. Nowadays, in some countries such as Australia and South Africa, tannins are widely used as adhesive on a commercial scale. Tannins are generally extracted in the industry with hot water and in a presence of low concentration of inorganic salt. The objective of this work was to evaluate the tannin extraction potential of the bark of *Pinus caribaea* var. *caribaea*. The bark was submitted to five treatments with water and under addition of different solvents for 2 hours at reflux. The extractive contents, the polyphenol contents in the extracts (Stiasny number), the tannin Yield, the non-tannin Yield and the tannin reactivity through ultraviolet method were determined. The results reveal that it's possible to obtain high tannin content (for about 26%) from the bark of *Pinus caribaea* var. *caribaea* with addition of extract solvents. However, it was found that the extraction treatment T5 (ethanol/water + 10% NaOH) should not be used to extract tannin from this, since it resulted in low tannin reactivity and low Stiasny number.

Key words: *Pinus*, bark, tannin

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	OBJETIVOS.....	4
2.1	Objetivo Geral.....	4
2.2	Objetivos específicos.....	4
3.	REVISÃO DE LITERATURA.....	4
3.1	Taninos.....	4
3.2	Ocorrência dos taninos.....	8
3.3	Utilização dos taninos.....	9
3.4	Extração dos taninos.....	11
4.	MATERIAL E MÉTODOS.....	13
4.1	Obtenção do material.....	13
4.2	Extração dos taninos da casca de <i>Pinus caribaea</i>	13
4.3	Determinação dos teores de extrativos.....	15
4.4	Determinação dos teores de polifenóis condensados.....	15
4.5	Determinação dos teores de taninos e não-taninos.....	16
4.6	Determinação da reatividade dos extratos pelo método ultravioleta (UV).....	16
4.7	Análise Estatística.....	17
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18

5.1	Teores de polifenóis (NS), percentagem de extrativos e de taninos para os diferentes tratamentos.....	18
5.2	Teores de polifenóis pelo método ultravioleta (reatividade).....	20
6.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÃO.....	23
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	24

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Taninos hidrolisáveis.....	6
Figura 2	Estrutura de taninos condensados.....	6
Figura 3	Reatividade das unidades flavonóides com formaldeído..	7
Figura 4	Teores de polifenóis (% NS), percentagem de extrativos e percentagem de taninos para extratos da casca de <i>Pinus caribaea</i> var. <i>caribaea</i> para os diferentes tratamentos.....	18
Figura 5	Espectro UV de extrato aquoso (T1) da casca de <i>Pinus caribaea</i> var. <i>caribaea</i> antes da reação de Stiasny.....	21
Figura 6	Espectro UV do extrato aquoso (T1) da casca de <i>Pinus caribaea</i> var. <i>caribaea</i> após reação de Stiasny.....	22

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** Valores médios do Número de Stiasny (%), % de extrativos, % de tanino e % de não-tanino na casca de *Pinus caribaea* var. *caribaea*..... **19**
- Tabela 2** Valores médios do teor de polifenóis (UV) na casca de *Pinus caribaea* var. *caribaea*..... **20**

1. INTRODUÇÃO

Taninos são substâncias com sabor adstringente e que têm capacidade de curtir o couro (VICKERY & VICKERY, 1981). São compostos fenólicos solúveis em água, com peso molecular entre 500 e 3.000 e, ao lado de reações fenólicas usuais, têm a propriedade de precipitar alcalóides, gelatinas e outras proteínas (BATE-SMITH & SWAIN, 1962).

Os taninos são amplamente distribuídos entre as plantas; na casca de algumas espécies sua concentração pode atingir até 40%, permitindo assim a sua exploração comercial (PASTORE JÚNIOR, 1977). Os taninos podem ser extraídos da casca de várias espécies florestais, como a acácia negra (*Acacia mearnsii*), e também da madeira, destacando-se os taninos do cerne do quebracho (*Schinopsis balansae* e *Schinopsis lorentzii*).

Os taninos são utilizados para curtir couro desde a Antigüidade. Atualmente, além da indústria coureira os taninos encontram aplicações como corante corporal, na indústria farmacêutica, na fabricação de plásticos, fungicidas, bebidas, velas e panelas de barro, às quais dão a coloração preta e são também responsáveis pela sua impermeabilização (RAYGORODSKY, 2005).

Os extratos tanantes vegetais também possuem utilidades como floculantes/coagulantes e auxiliares de floculação para

tratamento de águas de abastecimento e de efluentes, como agentes de suspensão, dispersantes e fluidificantes para lama de perfuração e como adesivos para a indústria da madeira (TANAC, 2006).

A utilização de tanino para fabricação de adesivos é considerada recente. Entretanto, em alguns países, como Austrália e África do sul, os taninos são utilizados como adesivos em escala comercial (PIZZI, 1983). Isso se deve à grande rapidez com que os polifenóis se ligam ao formaldeído, possibilitando, assim, a sua utilização na indústria de chapas de madeira aglomerada e compensados sob condições normais de colagem e prensagem (PRASETYA & ROFFAEL, 1991).

O tanino representa um dos melhores substitutos para os adesivos fenólicos, visto que o adesivo dele derivado é também resistente à umidade.

Extrações com água quente da casca de algumas espécies florestais forneceram os seguintes rendimentos em taninos: pau pereira (*Platycyamus regnellii* Benth) - 1,35%; goiabeira (*Psidium guajava* L) - 15,98%; angico vermelho (*Anadenanthera macrocarpa* Benth) - 18,51%; angico cangalha (*Peltophorum dubim* Spreng. Taule) - 10,62% (TRUGILHO et al., 1997). *Pinus radiata* e *Pinus brutia* forneceram rendimentos em taninos de 25 % - 30 % (WEISSMANN & AYLA, 1980).

Em geral, a extração industrial de taninos é feita em água quente sob presença de baixas concentrações de um sal

inorgânico, capaz de melhorar a eficiência do processo em termos de quantidade e qualidade dos taninos extraídos, sendo os mais utilizados os sais de sódio, sulfito (Na_2SO_3), carbonato (Na_2CO_3) e bissulfito (NaSHO_3), (PIZZI, 1983; CHEN, 1991).

As extrações com sulfito ou sob adição de álcali favorecem grandemente para aumento do rendimento em extrato. Aqui, os anéis piranos dos polifenóis podem se abrir formando grupos de ácidos carboxílicos, proporcionando maior solubilidade dos flobafenos (polifenóis altamente condensados e insolúveis em água) (ROUX et al. 1975). Porém, em condições alcalinas de extração são retirados da casca grande quantidade de não-taninos (principalmente carboidratos) que podem prejudicar o processo de colagem.

Dentre as espécies botânicas, o gênero *Pinus* é muito difundido nos reflorestamentos pelo Brasil. A casca de *Pinus* é um resíduo para a maioria das indústrias madeireiras, podendo gerar problemas ambientais. Várias toneladas de resíduo de casca são produzidas anualmente pelas indústrias que consomem madeira de reflorestamentos (BORGES et al., 1993).

Atualmente, existem poucos trabalhos no Brasil envolvendo o aproveitamento de tanino da casca de *Pinus* para fabricação de adesivo. O trabalho de FERREIRA (2004) foi provavelmente o primeiro no Brasil evidenciando o potencial de extração das cascas de diferentes espécies de *Pinus* plantados no Brasil.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a extração dos taninos da casca de *Pinus caribaea* var. *caribaea* com água e sob adição de diferentes solventes, visando a sua utilização parcial ou total na confecção de adesivos para madeira e painéis de madeira.

2.2 Objetivos Específicos

- Analisar, em laboratório, a quantidade de taninos presentes na casca de *Pinus caribaea* var. *caribaea*, extraídos com água.

- Verificar, através de otimização das condições de extração com diferentes solventes (Na_2SO_3 , NaOH, Etanol), a melhor forma de extração dos polifenóis da casca.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Taninos

Taninos são compostos secundários, presentes na maioria das plantas, que podem variar em concentração nos tecidos

vegetais, dependendo da idade e tamanho da planta, da parte coletada, da época ou, ainda, do local de coleta (TEIXEIRA et al., 1990; SIMÓN et al., 1999; LARCHER, 2000).

São compostos fenólicos solúveis em água, de 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 (BATE-SMITH & SWAIN, 1962).

Segundo HASLAM (1966), "polifenóis vegetais" seria a forma mais correta para definir esta classe de compostos secundários, porém nem todos os polifenóis são taninos (WATERMAN & MOLE, 1994).

Os taninos ocorrem em diversas plantas superiores, em diferentes quantidades e têm o poder de transformar pele animal em couro (GNAMM, 1933).

Segundo PIZZI (1993), o termo "tanino" tem sido usado freqüentemente para definir duas classes diferentes de compostos químicos de natureza fenólica, ou seja, os taninos hidrolisáveis e os taninos condensados.

Os taninos hidrolisáveis compreendem os taninos gálicos e os taninos elágicos (Figura 1). 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 (PIZZI, 1983).

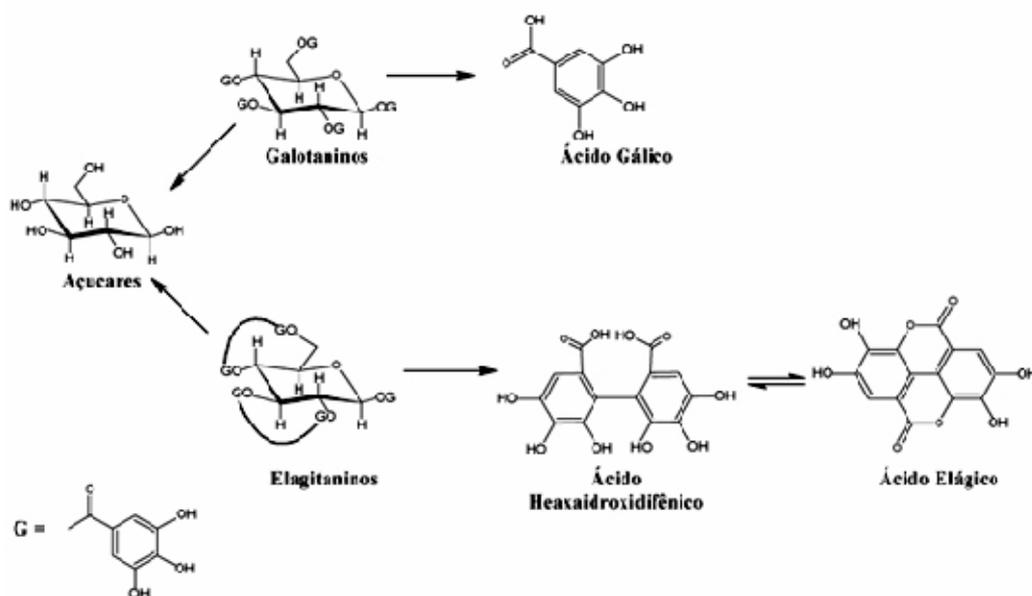


Figura 1. Taninos hidrolisáveis (QUEIROZ, 2002)

Os taninos condensados (Figura 2) são formados por unidades de flavonóide (flavan 3-4 diol e flavan 3-ol) em vários graus de condensação (dependem do tipo e da origem do tanino), não sofrem hidrólise e se precipitam com formaldeído e ácido clorídrico, segundo a reação de Stiasny (WISSING, 1955).

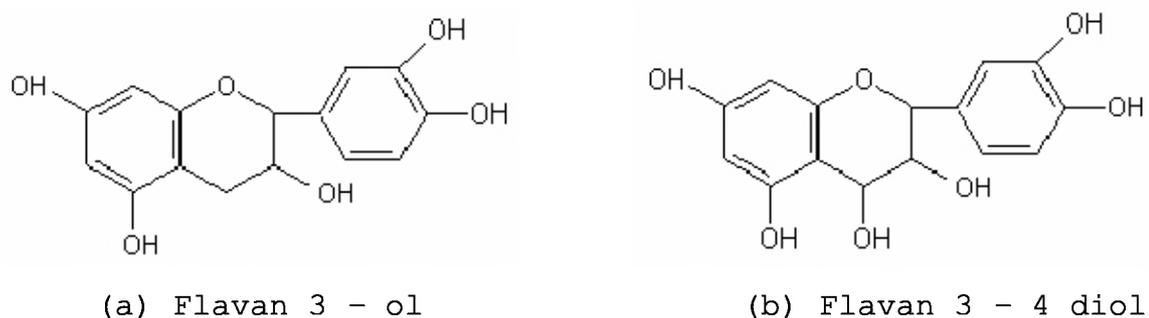


Figura 2. Estrutura de taninos condensados (FERREIRA, 2004)

Os taninos condensados constituem mais de 90% da produção mundial de taninos comerciais ultrapassando a marca de 350.000 t/ano (GUANGCHENG et al., 1991).

Para produção de adesivos são utilizados os taninos condensados. Esses taninos constituem-se de uma mistura de flavonóides polimerizados chamados genericamente de proantocianidinas, apresentando em sua estrutura um núcleo aromático hidroxilado que possui, diante do formaldeído, reatividade similar à do resorcinol (PIZZI & SCHARFETTER, 1978).

Na Figura 3 são mostrados os dois tipos de unidades flavonóides componentes dos taninos utilizados na produção de adesivos para colagem de madeira e subprodutos. As setas na figura fornecem uma indicação da reatividade com o formaldeído.

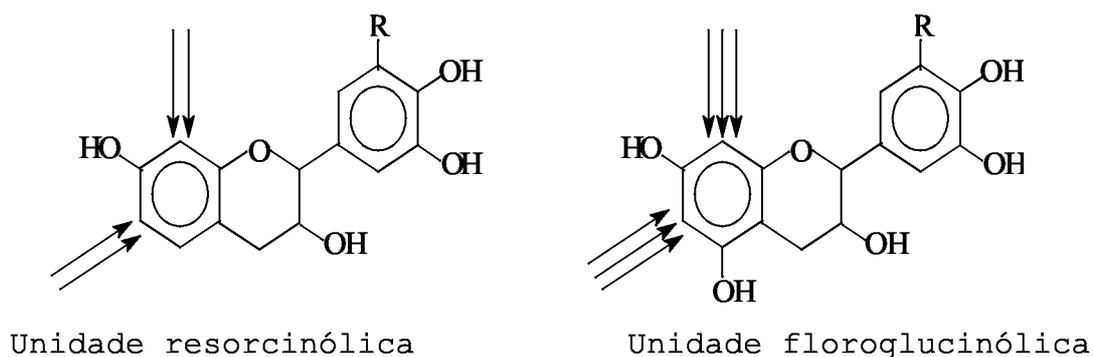


Figura 3. Reatividade das unidades flavonóides com formaldeído (CARNEIRO et al., 2001)

3.2 Ocorrência dos taninos

Os taninos podem estar presentes em todas as partes da planta (raiz, folhas, frutos, cascas e madeira). Geralmente, os taninos ocorrem mais abundantemente nas células do raio e no parênquima longitudinal do cerne. O alburno contém pouco ou nenhum tanino. Na casca, quase sempre 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 que eles amadurecem (ZUCKER, 1983).

De acordo com ZUCKER (1993), os taninos hidrolisáveis seriam os responsáveis pela defesa das plantas contra os herbívoros e os taninos condensáveis iriam assegurar a defesa contra microorganismos patogênicos. Quanto à ação dos taninos hidrolisáveis sobre os herbívoros, METCHE (1980), relatou que estes compostos estariam implicados no processo digestivo destes animais, dificultando-o em decorrência da complexação dos taninos com certas proteínas ligadas à produção de enzimas digestivas.

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).

Em algumas espécies o tanino alcança uma concentração de até 40% na casca, sendo aí o local de maior concentração deste produto, o que permite a sua exploração comercial (PASTORE JUNIOR, 1977).

3.3 Utilização dos taninos

De acordo com ZAMAN E KHAN (1961), a utilização de taninos em artefatos de couros remonta à Antigüidade, considerando que os arqueólogos encontraram artigos em couro datados de 10.000 a.C., mostrando traços de taninos. Segundo POURRAT (1980), somente a partir do final do século XVII que os taninos tiveram uma atuação especial para esta finalidade.

De acordo com FARMER (1967), os taninos possuem propriedade germicida muito forte e são responsáveis pela durabilidade natural de algumas madeiras. Segundo AQÜEGIL et al., citados por GRANJA (1986), os taninos têm função fungicida e bactericida em qualquer solução que possua seus componentes, desempenhando papel moderador nas oxidações das substâncias antiorgânicas e anti fermentativas.

Os taninos em combinação com a soda cáustica podem controlar a viscosidade de líquidos no interior de

canalizações, impedindo a obstrução das mesmas (ZAMAN E KHAN, 1961).

Segundo DOAT (1978), nos Estados Unidos, 40 % do consumo total de taninos é destinado ao controle de certas argilas, que são indesejáveis na perfuração de poços de petróleo.

De acordo com TRUGILHO (1997) citando ZAMAN E KHAN (1961), os taninos também podem ser utilizados como um produto de purificadores da gasolina, por sua ação comprovada de eliminação de mercaptanas (impurezas da gasolina).

Os taninos são também utilizados pela indústria farmacêutica (GONZALES et al., 1990) e, como adesivos para madeira, eles têm apresentado grande potencialidade, tanto para uso exterior e interior (PIZZI & MITTAL 1994). Mas o crescente interesse no desenvolvimento das resinas a partir de fontes naturais ocorreu somente após a crise do petróleo (DALTON, 1950).

Em alguns países, como Austrália e África do sul, os taninos são utilizados como adesivos em escala comercial (PIZZI, 1983). Isso se deve à grande rapidez com que os polifenóis se ligam ao formaldeído, possibilitando, assim, a sua utilização na indústria de chapas de madeira aglomerada e compensados sob condições normais de colagem e prensagem (PRASETYA & ROFFAEL, 1991).

3.4 Extração dos taninos

Existem espécies em que somente a água é utilizada na extração; em outras espécies, para melhorar a extração e a qualidade dos taninos, são adicionadas à água diferentes concentrações de sais, como sulfito de sódio, metabissulfito, uréia, bicarbonato de sódio ou a soda cáustica (PIZZI, 1994).

Em geral, a extração industrial de taninos é feita em água quente sob presença de baixas concentrações de um sal inorgânico (PIZZI, 1983).

As extrações com sulfito ou sob adição de álcali favorecem grandemente para aumento do rendimento em extrato. Aqui, os anéis piranos dos polifenóis podem se abrir formando grupos de ácidos carboxílicos, proporcionando maior solubilidade dos flobafenos (polifenóis altamente condensados e insolúveis em água) (ROUX et al. 1975).

Extrações com água quente da casca de algumas espécies florestais forneceram os seguintes rendimentos em taninos: pau pereira (*Platycyamus regnellii* Benth) - 1,35%; pau-jacaré (*Piptadenia gonoacantha* (Mart) Macbr.) - 18,63%; goiabeira (*Psidium guajava* L) - 15,98%; angico vermelho (*Anadenanthera macrocarpa* Benth) - 18,51%; angico cangalha (*Peltophorum dubim* Spreng. Taule) - 10,62% (TRUGILLHO et al., 1997). *Pinus radiata* e *Pinus brutia* forneceram rendimentos em taninos de 25 % - 30 % (WEISSMANN & AYLA, 1980).

STATHER (1967) encontrou baixos teores de extrativos em *Pinus sylvestris* (abaixo de 10%) e *Picea abies* (11%) de ocorrência européia. Isso porque no caso dessas espécies os polifenóis se encontravam principalmente na forma de flobafenos que são altamente condensados e insolúveis em água. Os extratos destas espécies apresentaram ainda altos teores de componentes não-fenólicos.

TAHIR et al.(2002) constataram que a adição de sulfito de sódio ao processo de extração aumentou a reatividade dos polifenóis de *Rhizophora mucronata*, *Pinus radiata*, acácia, quebracho e castanheiro.

Em estudos realizados por VÁZQUEZ et al (2001) com casca de *Pinus pinaster* foi constatado que a adição de hidróxido de sódio no processo de extração aumentou consideravelmente o rendimento em taninos, porém para seu emprego como adesivos haveria a necessidade de modificação química.

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. Ele observou, também, que baixas temperaturas de extração favorecem a produção de altas quantidades de material fenólico.

Segundo CARNEIRO & VITAL (1999), a quantidade de materiais não-tânicos aumenta à medida que a temperatura de extração se

eleva, e este aumento de substâncias não-tânicas traz como conseqüências o aumento significativo na viscosidade do adesivo e uma linha de cola de baixa resistência.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Obtenção do material

O material foi coletado em um povoamento localizado no Campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Município de Seropédica, RJ. Foram selecionadas três árvores ao acaso e posteriormente suas cascas foram removidas. Após secagem ao ar livre, o material foi picado em moinho de martelo e peneirado. As partículas que atravessaram a peneira de 40 mesh e ficaram retidas na de 60 mesh foram utilizadas para as extrações.

4.2 Extração dos taninos da casca de *Pinus caribaea*

As cascas foram submetidas a extrações sob refluxo por um período de duas horas, utilizando-se uma relação casca:licor de 1:12, obtendo-se os seguintes tratamentos:

T1: Extração com água por 2h;

T2: Extração em água e adição de 5% de NaOH por 1h e a seguir extração por mais uma hora com 2% de Na₂SO₃;

T3: Extração com água e adição de 5% de NaOH por 2h, a seguir acerto do pH para de 4,0...4,5 e extração por 30 minutos com 2% de fenol;

T4: Extração com etanol e água (3:2) por 2h;

T5: Extração com etanol e água (3:2) e adição de 10% de NaOH por 2h.

- A porcentagem de produto químico foi calculada com base no peso seco de casca;

- A porcentagem de fenol foi calculada em relação à massa seca de extrativos totais.

Após cada extração, o material foi filtrado a vácuo utilizando-se cadinho de vidro sinterizado. Sendo o filtrado separado para posterior análise.

Para cada tratamento foram realizadas quatro repetições e as seguintes análises foram realizadas: teores de polifenóis condensados através da reação de Stiasny (WISSING, 1955; LELIS, 1995), reatividade com o método Ultravioleta - UV, teor de extrativos e teor de taninos.

4.3 Determinação dos teores de extrativos

Após cada extração foi separada uma alíquota de 25ml para a determinação da massa de extrativos totais. Esta alíquota foi colocada em uma placa de petri previamente tarada e em estufa à $102^{\circ} \pm 3^{\circ}\text{C}$ até peso constante. Da diferença entre a massa da placa de petri antes e depois de ser levada à estufa com a alíquota, obteve-se a quantidade de extrativos em gramas contida em 25ml de solução. Considerando-se a quantidade de partículas (base seca) e o volume inicial empregados na extração, calculou-se o teor de extrativos em percentagem.

4.4 Determinação dos teores de polifenóis condensados

Após cada extração foi separada uma alíquota de 50ml para a determinação dos taninos condensáveis através da reação de Stiasny (WISSING, 1955). À alíquota foram adicionados 5ml de ácido clorídrico e 10ml de formaldeído. Esse material foi então colocado sob refluxo por 30 minutos, sendo a seguir, filtrado e lavado com água destilada quente em cadinho filtrante previamente tarado. O resíduo (tanino) foi colocado em estufa à $102 \pm 3^{\circ}\text{C}$ até obtenção de peso constante. O percentual de tanino condensado contido nos extratos (número de Stiasny - NS) foi determinado pela razão entre a massa de

tanino e a massa dos extrativos totais extrapolada para 50 ml e o resultado convertido em porcentagem através da equação 1:

$$\text{NS (\%)} = \frac{\text{massa de tanino}}{\text{massa de extrativos totais}} \times 100 \quad \boxed{\text{Equação 1}}$$

4.5 Determinação dos teores de taninos e não-taninos

Para a obtenção do teor de tanino na casca, multiplicou-se o número de Stiasny pelo teor de extrativos totais determinado e converteu-se o resultado em porcentagem. A diferença entre o teor de extrativo e tanino fornece a porcentagem de não-taninos.

4.6 Determinação da reatividade dos extratos pelo método ultravioleta (UV)

O teor de polifenóis condensados foi determinado através do Método UV (ROFFAEL, 1982). A determinação dos polifenóis reativos foi feita com 50 ml de extrato aquoso. O procedimento é o mesmo da reação de Stiasny, em que 5 ml de ácido clorídrico e 10 ml de formaldeído (37%) foram adicionados ao extrato, sendo cozido por 30 minutos, sob refluxo. Depois do

resfriamento, a solução foi filtrada em cadinho de vidro sinterizado.

O filtrado foi levado ao Espectrofotômetro marca Micronal e a absorvância medida no comprimento de onda de 280 nm. Havendo substâncias fenólicas no filtrado; ocorre um valor de comprimento de onda máximo em torno de 280 nm. Para se calcular a reatividade dos polifenóis utilizou-se também o espectro UV do extrato antes da reação de Stiasny. Por causa da alta concentração de polifenóis do extrato, foi necessária a diluição dos extratos. Levando-se em consideração a diluição, procedeu-se o cálculo da reatividade através da equação 02:

$$R = \frac{(Abs_{antes} \times D) - (Abs_{depois} \times D)}{(Abs_{antes} \times D)} \times 100 \quad \boxed{\text{Equação 2}}$$

Onde,

R = Reatividade (%);

Abs_{antes} = Absorvância anterior à reação de Stiasny (nm);

Abs_{depois} = Absorvância posterior à reação de Stiasny (nm);

D = Diluição do extrato.

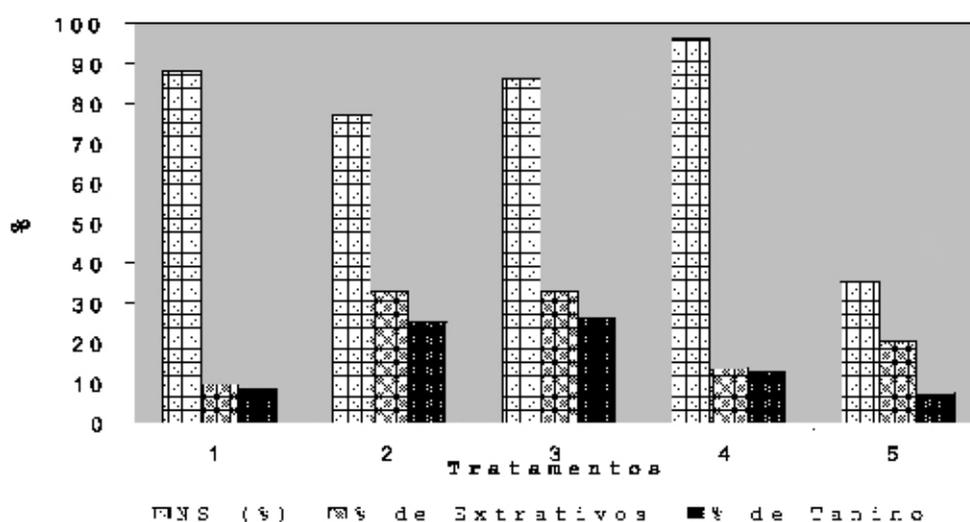
4.7 Análise Estatística

Para a análise estatística fez-se análise de variância e as médias foram comparadas através do Teste de Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Teores de polifenóis (NS), Porcentagens de extrativos e taninos para os diferentes tratamentos

Os resultados dos teores de polifenóis (Número de Stiasny), percentagem de extrativos e percentagem de taninos estão apresentados na Figura 4.



T1 = extração com água; T2 = Água + 5% NaOH / +2% Na₂SO₃; T3 = Água + 5% NaOH / pH 4,0...4,5 / 2% fenol; T4 = Etanol / água (3:2); T5 = Etanol / água + 10% NaOH.

Figura 4. Teores de polifenóis (% NS), percentagens de extrativos e percentagem de taninos para extratos da casca de *Pinus caribaea* var. *caribaea* para os diferentes tratamentos.

A Tabela 1 apresenta os valores médios encontrados para os teores de polifenóis (NS), % de extrativos, taninos e não-taninos para os diferentes tratamentos com a casca.

Tabela 1. Valores médios do Número de Stiasny (% NS), % de extrativos, % de tanino e % de não-tanino na casca de *Pinus caribaea* var. *caribaea*

Tratamento	NS (%)	%Extrativos	%Tanino	% Não-tanino
T 1	88,15 B	9,55 D	8,41 C	1,14 C
T 2	76,97 C	32,75 A	25,10 A	7,65 B
T 3	86,12 B	33,03 A	26,21 A	6,82 B
T 4	96,08 A	13,46 C	12,67 B	0,79 C
T 5	35,29 D	20,56 B	7,23 C	13,23 A

Médias seguidas pela mesma letra, dentro de uma mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ao nível de 5 % de probabilidade. T1 = extração com água; T2 = Água + 5% NaOH / +2% Na₂SO₃; T3 = Água + 5% NaOH / pH 4,0...4,5 / 2% fenol; T4 = Etanol / água (3:2); T5 = Etanol / água + 10% NaOH.

Os resultados mostraram que os diferentes solventes utilizados atuaram de forma desigual na solubilidade dos polifenóis dos extratos. A extração com água e etanol (T4) possibilitou a obtenção do maior Número de Stiasny (96,08%) sendo a diferença significativa para os demais tratamentos. A adição de NaOH favoreceu para obtenção de maiores quantidades de extrativos (T2, T3 e T5), mas em contrapartida a percentagem de não-taninos (diferença entre % Extrativos e % taninos) foi maior. DIX & MARUTZKY (1987) encontraram rendimentos em extrativos e Número de Stiasny para a casca de *Pinus sylvestris* da ordem de 14,1% e 60,1% respectivamente, utilizando-se como solventes a água + 5% NaOH/ pH 4...4,5/ 2% fenol por 2 horas (T3).

O teor de extrativos encontrado no tratamento com água (9,55%) foi ligeiramente superior ao encontrado por FERREIRA

(2004) com a mesma espécie de *Pinus*, procedente de Agudos, São Paulo, que foi de 7,85%.

Nota-se que os maiores rendimentos em taninos foram obtidos no tratamento T2 e T3. Por outro lado, a percentagem de não-taninos foi elevada nesses tratamentos. Altas percentagens de não-taninos podem prejudicar a utilização do extrato com adesivo, alterando principalmente a sua viscosidade (PIZZI, 1994).

5.2 Teores de polifenóis pelo método ultravioleta (reatividade)

Na Tabela 2 está apresentada a comparação de médias para os teores de polifenóis (UV) da casca de *Pinus caribaea* var. *caribaea*, em nível de 5% de probabilidade.

Tabela 2. Valores médios dos teores de polifenóis (UV) na casca de *Pinus caribaea* var. *caribaea*

Tratamento	Reatividade (UV) (%)
T 1	97,44 a
T 2	97,58 a
T 3	98,04 a
T 4	94,11 b
T 5	62,24 c

Médias seguidas pela mesma letra, dentro de uma mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott em nível de 5% de probabilidade. T1 = extração com água; T2 = Água + 5% NaOH / + 2% Na₂SO₃; T3 = Água + 5% NaOH / pH 4,0...4,5 / 2% fenol; T4 = Etanol / água (3:2); T5 = Etanol / água + 10% NaOH.

Nota-se que com exceção do tratamento T5, todos os demais tratamentos apresentaram altos valores de reatividade.

FERREIRA (2004) encontrou valor de reatividade de 93,96% em extrato aquoso de *Pinus caribaea* var. *caribaea*, ficando próximo do valor encontrado neste trabalho (97,44%).

Comparando os resultados encontrados do UV com os do NS, nota-se que os valores encontrados no UV são superiores aos encontrados no NS. Essa diferença ocorre em razão dos polifenóis que são reativos ao formaldeído, mas não precipitaram com a reação de Stiasny.

A Figura 5 ilustra o espectro UV do extrato aquoso (T1) da casca de *Pinus caribaea* var. *caribaea* antes da adição de formaldeído e ácido clorídrico.

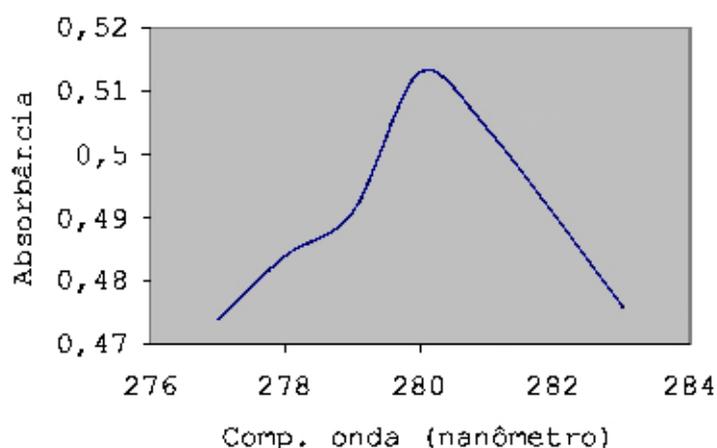


Figura 5. Espectro UV do extrato aquoso (T1) da casca de *Pinus caribaea* var. *caribaea* antes da reação de Stiasny

A Figura 6 ilustra o espectro UV do extrato aquoso (T1) da casca de *Pinus caribaea* var. *caribaea* após da adição de formaldeído e ácido clorídrico.

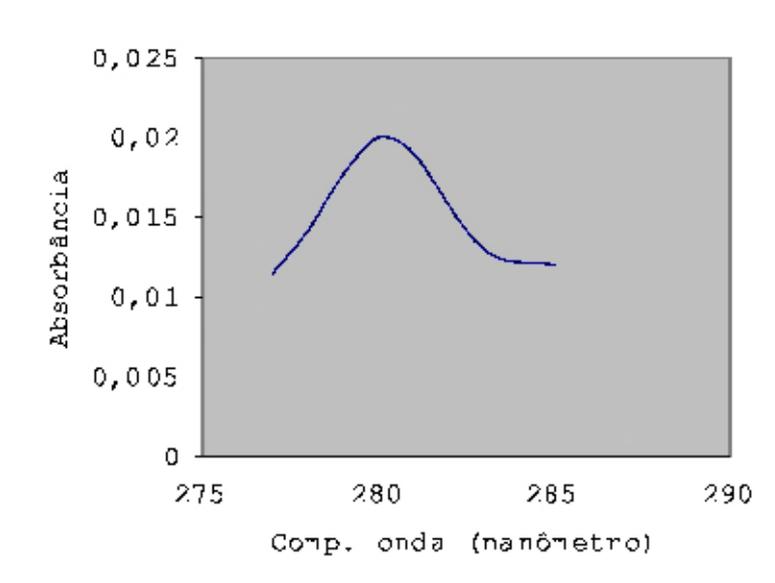


Figura 6. Espectro UV do extrato aquoso (T1) da casca de *Pinus caribaea* var. *caribaea* após a reação de Stiasny.

Observando as Figuras 5 e 6 nota-se que o valor da absorvância reduziu consideravelmente em 280 nm. Isso evidencia a alta reatividade dos polifenóis da casca de *Pinus*.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

- É possível extrair os taninos da casca de *Pinus caribaea* var. *caribaea* com água sob adição de 5% de NaOH por 2h, a seguir calibração do pH em torno de 4,0...4,5 e extração por 30 minutos com 2% de fenol (T3) bem como a extração com água e adição de 5% de NaOH por 1h e a seguir extração por mais uma hora com 2% de Na₂SO₃ (T2), obtendo-se altos rendimentos em taninos. Entretanto, deve-se analisar o quão prejudicial é a fração de não-taninos nas propriedades do adesivo;

- O tratamento T5 (Extração com etanol / água mais adição de 10 % NaOH) não deve ser utilizado para extração dos taninos da casca, uma vez que ele resultou em baixa reatividade dos polifenóis e baixo Índice de Stiasny.

- De modo geral, os resultados mostraram que é possível obter altos teores de taninos (até cerca de 26 %) na casca de *Pinus caribaea* var. *caribaea* com adição de diferentes solventes. Entretanto, os extratos deverão ser avaliados quanto às outras propriedades importantes de colagem como viscosidade, pH e tempo de gelatinização.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BATE-SMITH, E.C. & SWAIN, T. **Flavonoid compounds**. In Comparative biochemistry. (H.S. Mason & A.M. Florkin, eds.). Academic Press, New York, v.3a, 1962

BORGES, A. S., CINIGLIO, G., BRITO, J. O. Considerações energéticas e econômicas sobre resíduos de madeira processada em serrarias. IN: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 1993. **Anais...** Sociedade Brasileira de Engenheiros Florestais, 603-605

BROWN, H. P.; PANSIN, A. J.; FORSAITH, G. C. **Textbook of wood technology**. New York: McGraw-Hill, v. 2, p. 736-744, 1952

CARNEIRO, A .C.O, VITAL, B.R., Extração e modificação dos taninos para produção de adesivos. IN: IX SIMPÓSIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFV. **Anais...** 1999. p.181

CARNEIRO, A. de 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.001-009, 2001

CHEN, C.M. Effects of extraction on reaction of bark extracts with formaldehyde. **Holzforschung**, v.45, n.2, p.155-159, 1991

DALTON, L.K. Tannin-formaldehyde resins as adhesives for wood. **Aust. J. Appl. Sci.** 1: 54-70, 1950

DIX, B.; MARUTZKY, R. Tanninformaldehydharze aus den Rindenextrakten von Fichte (*Picea abies*) und Kiefer (*Pinus sylvestris*). **Holz als Roh- und Werkstoff** 45: 457-463, 1987

DOAT, J. Les Tanins dans les bois Tropicaux. **Revue Bois et Forêt des Tropiques**. Nogent, n. 182, p. 37-35, Nov/Dec 1978

FARMER, R. H. **Chemistry in the utilization of wood**. Oxford: Pergamon Press, v. 9, 1967 (Pergamon series of monographs on furniture and timber)

FERREIRA, E.S. **Utilização dos polifenóis da casca de Pinus para produção de adesivos para compensados**. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica - RJ, 2004,79p

GNAMM, H. **Die Gerbstoffe und Gerbmittel**. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH.2.Aufl.Stuttgart, 1933

GONZALES, R.; LUZARDO, F. M.; CARDENAS, E. Viabilidad economica de la utilizacion de un residuo forestal: corteza de soplillo para la produccion de taninos en la Cienaga de Zapata. **Revista Forestal Baracoa**, La Habana, v. 20, n. 2, 1990

GRANJA, A. **Acácia negra e tanino**. Roessléria, Porto Alegre, v. 8, n. 1. p. 1-71, 1986 (Comunicação Técnica)

GUANGCHENG, Z.; YUNLU, L.; YAZAKI, Y. Extractive yields, Stiasny values and polyflavonoid contents in barks from six acacia species in Australia. **Australian Forestry**, Queen Victoria, v.554, n.2, p.154-156, 1991

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

LARCHER, w. **Ecofisiologia vegetal**. São Paulo:RiMa, 2000, 531p

LELIS, R.C.C. **Zur Bedeutung der Kerninhaltsstoffe obligatorisch verkernter Nadelbaumarten bei der Herstellung von feuchtbeständigen und biologisch resistenten Holzspanplatten, am Beispiel der Douglasie (Pseudotsuga menziesii Mirb. Franco).** 1995. Tese (Doutorado em Forstwissenschaft) Universität Göttingen, Göttingen.

METCHE, M. **Tanins, nature et propriétés,** Groupe Polyphénols. Nancy. v.10, p. 11-32, 1980

PASTORE JUNIOR, F. **Produção de adesivos à base de tanino.** Comunicação técnica n°19, PRODEPEF, Brasília, BR, 1977

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

PIZZI, A. **Tanin-Based adhesives.** In: PIZZI, A. (ed) **Wood adhesives: Chemistry and technology,** New York, Marcel Dekker, 1993, p. 177-246

PIZZI, A. **Natural phenolic adhesives I: Tannin.** IN: PIZZI, A. e MITTAL, K.L. Eds. **Handbook of adhesive technology.** Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong, 1994, 680p

PIZZI, A., SCHARFETTER, H.O. The chemistry and development of tannin-based adhesives for exterior plywood. **J. Appl. Polym. Sci.** 22:1745-1761, 1978

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

POURRAT, H., 1980, Les drogues à tanins dans la pharmacologie moderne, **Groupe Polyphénols.** Nancy. v.10, p. 33-57, 1980

PRASETYA, B.; ROFFAEL, E. Neuartige Charakterisierung von natürlichen Polyphenolen hinsichtlich ihrer Vernetzbarkeit. **Holz als Roh-und Werkstoff** 49: 481-484, 1991

QUEIROZ, C.R.A.dos A.; MORAIS, S.A.L.de; NASCIMENTO, E.A. do. Characterization of aroeira-preta (Myracrodruon urundeuva) wood tannins. **Rev. Árvore**, Viçosa, v. 26, n. 4, 2002

RAYGORODSKY, B.; **Uma panela que virou um prato**. Disponível em http://basilico.uol.com.br/viajar/viajar_vg_003.shtml. Consultado em 26/09/2006. Publicado em: 17/02/2005

ROFFAEL, E. **Die Formaldehydabgabe von Spanplatten und anderen Holzwerkstoffen**. DRW-Verlag, Stuttgart, 1982, 154p

ROUX, D.G.; FERREIRA, D., HUNDT, H.K.L.; MALAN, E. Structure, stereochemistry and reactivity of natural condensed tannin as basis for their extended industrial application. **Appl. Polym. Symp.** 28: 335-353, 1975

SIMÓN, B.F.; CADAHIA, E.; CONDE, E. Evolution of phenolic compounds of Spanish oak wood during natural seasoning. First results. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, 47, p.1687-1694, 1999

STATHER, F. **Gerbereichemie und Gerbereitechnologie**. Berlin, Akademie-Verlag, 1967

TAHIR, P.; MUSGRAVE, O. C.; ASHAARI, Z. Determination of polyphenolic content of bark extracts for wood adhesives. **Holzforschung**. v.56, n.3, p.267-272, 2002

TANAC S.A. **Unidade Taninos**. Disponível em: www.tanac.com.br;
Consultado em:26/09/2006

TEIXEIRA, M.L.; SOARES, A.R.; SCOLFORO, J.R.S. Variação do teor de tanino da casca de barbatimão [*Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville] em 10 locais de Minas Gerais. **Ciência Prática**, v.14, n.2, p.229-232, 1990

TRUGILLHO, 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**, Lavras, v. 3, n. 1, 1997, 186p

VÁZQUEZ, G.; GONZÁLEZ-ALVAREZ, J.; FREIRE, S.; LÓPEZ-SUEVOS, F.; ANTORRENA, G. Characteristics of *Pinus pinaster* bark extracts obtained under various extraction conditions. **Holz als Roh und Werkstoff**. v.59, p.451-456, 2001

VICKERY, M.L. & VICKERY, B. **Secondary plant metabolism**. The McMillan Press Ltd, London, 1981

WATERMAN, P.G. & MOLE, S. **Analysis of phenolic plant metabolites**. Blackwell Scientific Publications, London, 1994

WEISSMANN, G.; AYLA, C. Die Verwendung von natürlichen Polyphenolen zur Herstellung von Holzleimen. **Holz als Roh- und Werkstoff** 38:245-249, 1980

WISSING, A. The utilization of bark II: Investigation of the Stiasny-reaction for the precipitation of polyphenols in Pine bark extractives. **Svensk Papperstidning** 58: 745-750, 1955

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

ZUCKER, W. V. Tannins: does structure determine function? An ecological perspective. **Am. Nat.**, 121: 335-365, 1983

ZUCKER, W. V. Tannins: does structure determine function? An ecological perspective. **The American Naturalist**, Lancaster, v. 121. n. 3. p. 335-365, Mar, 1993