

**UFRRJ
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
AMBIENTAIS E FLORESTAIS**

DISSERTAÇÃO

**Extração de taninos da casca de *Pinus oocarpa* e otimização
de suas propriedades adesivas**

Nayara Dorigon Rodrigues

2012



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
AMBIENTAIS E FLORESTAIS**

**EXTRAÇÃO DE TANINOS DA CASCA DE *Pinus oocarpa*
E OTIMIZAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES ADESIVAS**

Nayara Dorigon Rodrigues

Sob a Orientação do Professor
Dr. Roberto Carlos Costa Lelis

e

co-orientação do Professores
Dr. Alexandre Miguel do Nascimento

e

Dr. Heber dos Santos Abreu

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Área de concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

Seropédica, RJ
Fevereiro de 2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS E
FLORESTAIS**

NAYARA DORIGON RODRIGUES

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Área de Concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 29 / 02 /2012

Roberto Carlos Costa Lelis. Prof. Dr.UFRRJ
(Orientador)

Graziela Baptista Vidaurre. Prof^a. Dr^a. UFES

Rosilei A. Garcia. Prof^a. Dr^a.UFRRJ

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre estar presente e abençoando-me e dando-me a paz de espírito necessária para os momentos de grande ansiedade.

Agradeço a minha família por estar sempre na torcida pelo meu sucesso, respeitando e aceitando minha ausência.

Agradeço ao meu querido orientador Prof. Roberto Carlos Costa Lelis por todos esses agradáveis anos de convívio, por seu grande exemplo pessoal e profissional e, por confiar e apostar na minha capacidade desde o início da minha graduação até agora.

Agradeço ao professor Alexandre Miguel por aceitar coorientar este trabalho, pela atenção e competência destinada a ajudar e melhorar meu desenvolvimento profissional.

Agradeço ao Prof. Heber dos Santos Abreu, pela disposição de dividir parte de seu grande conhecimento sobre química da madeira para ampliação dos horizontes deste trabalho, obrigada pelas conversas ricas de informações valiosas e esclarecimentos, e obrigada por ceder o Laboratório de Química da Madeira para realização de grande parte desta pesquisa.

Agradeço a todos os demais professores do Instituto de Florestas que contribuíram de forma direta ou indireta para complementação da minha formação.

Agradeço ao técnico do Laboratório de Química da Madeira José Carlos Ferreira Batista, pela imensa prestatividade e boa vontade em ajudar em toda e qualquer necessidade para realização deste trabalho. Zé, muito Obrigada!

Agradeço aos estagiários e bolsistas do Laboratório de Tecnologia da Madeira, Jéssica Chaves, Rafael Sampaio, Priscila Sá e Rodrigo Caúla e aos estagiários do Laboratório de Química da Madeira, Thuanny, Leonardo, Cadete, Luiz por toda ajuda prestada no desenvolvimento desta pesquisa, sem vocês não seria possível fazer tudo. Agradeço em especial aos estudantes de pós-graduação Monique, Carlos Henrique, Michel, Gisely e Bruno por todos os conselhos, conversas e principalmente ajuda nas rotinas de laboratório.

Agradeço aos meus queridíssimos amigos e minha família formada durante esses 2 anos de mestrado Cléo Ohana, Veralu Santos, Eduardo Belmonte e Leandro Fontoura por transformar a vida bem mais leve e por todo exemplo de competência e comprometimento com a educação e a ciência brasileira.

Agradeço aos amigos: Priscila, Dani, Shana, Rafael Butke, Alisson Rangel, Tiago Fernandes, Ana Luiza, Leonardo Coutinho, Diego Jordão Lino Dias, Renan Rangel, Arthur e Gustavo que se mantiveram bem presentes durante mais essa etapa da minha vida, me ajudando e participando dos melhores e piores momentos esta etapa.

RESUMO

RODRIGUES, Nayara Dorigon. **Extração de taninos da casca de *Pinus oocarpa* e otimização de suas propriedades adesivas**. 2012. 54 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

Este trabalho teve por objetivo verificar a influência da temperatura e do teor de sal extrator na extração de taninos condensáveis da casca de *Pinus oocarpa* e o efeito da hidrólise ácida e alcalina sobre as propriedades adesivas de solução tânica a 45% para fins de uso na colagem da madeira. Um experimento fatorial composto por três níveis de temperatura (60°C, 80°C, 100°C) e 4 níveis de concentração de sulfito de sódio (0%, 1%, 3%, 5%) foi utilizado. Os resultados mostraram que o tratamento com 5% de sulfito de sódio à 100°C, apresentou o maior rendimento em taninos condensáveis (17%), sendo este favorecido pela temperatura mais elevada. Assim, os testes de hidrólise foram realizados com o tratamento contendo 5% de sulfito de sódio a 100°C. Na hidrólise ácida, utilizou-se ácido acético e na hidrólise alcalina uma solução de NaOH a 10%. As propriedades adesivas das soluções tânicas de *Pinus oocarpa* a 45% em diferentes valores de pH foram avaliadas. A hidrólise ácida dos taninos prejudicou suas propriedades adesivas reduzindo sua solubilidade. Através da hidrólise alcalina foi possível reduzir a viscosidade do extrato tânico de *Pinus oocarpa*, otimizando suas propriedades adesivas. Com a redução da viscosidade, também é possível aumentar a porcentagem desta solução em misturas com os adesivos comerciais tradicionais.

Palavras-chave: Polifenóis, colagem, hidrólise

ABSTRACT

RODRIGUES, Nayara Dorigon. **Extraction of tannins from bark of *Pinus oocarpa* and optimization of tannin adhesives**. 2012. 54 f. Dissertation (Master Science in Environmental and Forestry Science). Instituto de Florestas. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

The objectives of this research were to determine the influence of the temperature and extractor agents concentration on extraction of condensate tannins from the bark of *Pinus oocarpa* and effect of acid and alkaline hydrolysis on the adhesive properties of tannic solution at 45 % (w/w). A factorial design composed of three temperature levels (60,80 and 100 °C) and four levels of extractor salt concentrations (sodium sulfite (0,1,3 and 5%) was used. The results showed that the treatment with 5% of sodium sulfite at 100 °C presented the highest content of condensed tannin (17 %), wich was by high temperature. Therefore, the hydrolysis tests were performed for this treatment. For acid hydrolysis was used acetic acid and for alkaline hydrolysis was used a NaOH solution at 10%. The adhesive properties of tannin to 45%(w/w) at different pH values were evaluated. Acid hydrolysis of the tannins damaged their adhesive properties by reducing their solubility. By alkaline hydrolysis was possible to reduce the viscosity of the extract, optimizing their adhesive properties. With the reduction in viscosity, it is also possible to increase the percentage of this solution blended with traditional commercial adhesives.

Key words: Polyphenols, glueing, hydrolysis

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura dos taninos hidrolisáveis (QUEIROZ et al., 2002).	4
Figura 2. Fórmulas estruturais: a) um flavonóide genérico, b) flavan-3-ol e c) procianidina (taninos condensados) (QUEIROZ et al., 2002).....	5
Figura 3. Estrutura do flavonóide de tanino (VIEIRA, 2010).....	6
Figura 4. Exemplo de dois tipos de flavonóides de taninos (FERREIRA et al., 2009).	6
Figura 5. Estrutura química da reação de taninos condensados com formaldeído (PING et al., 2011).	8
Figura 6. Reação de sulfitações dos taninos condensados (PING et al., 2011).....	12
Figura 7. Mecanismo de abertura do anel heterocíclico durante a sulfitação de taninos (PING et al., 2011).	13
Figura 8. Hidrólise ácida de polifenóis (SOWUNMI et al., 1996).....	13
Figura 9. Proposta da reação de hidrólise alcalina (SOWUNMI et al., 1996).	14
Figura 10. Fluxograma das etapas da realização do experimento para extração de taninos da casca de <i>Pinus oocarpa</i> e otimização de suas propriedades adesivas.	19
Figura 11. Liofilizador (TERRONI – Modelo ENTERPRISE) (A) e Espectrômetro de infravermelho VARIAN 640-IR acoplado ao microscópio FTIR (B) (OLIVEIRA, 2010).	22
Figura 12. Teor de extrativos da casca de <i>Pinus oocarpa</i> em diferentes temperaturas, e diferentes porcentagens de sal extrator (sulfito de sódio).	24
Figura 13. Teor de polifenóis condensados pelo método de Stiasny dos extrativos das cascas de <i>Pinus oocarpa</i> obtidos em diferentes temperaturas e diferentes porcentagens de sal extrator (sulfito de sódio).	25
Figura 14. Rendimentos em taninos condensáveis das cascas de <i>Pinus oocarpa</i> extraído em diferentes temperaturas e diferentes porcentagens de sal extrator (sulfito de sódio).	28
Figura 15. Porcentagem de não-taninos dos extratos da casca de <i>Pinus oocarpa</i> obtidos em diferentes temperaturas e diferentes porcentagens de sal extrator (sulfito de sódio).	29
Figura 16. pH dos extratos de taninos da casca de <i>Pinus oocarpa</i> obtidos em diferentes temperaturas e diferentes porcentagens de sal extrator (sulfito de sódio).....	31
Figura 17. Aspectos das amostras dos tratamentos após a hidrólise ácida. (A) Tratamento 2 (pH=3/30min), (B) Tratamento 4 (pH=3/90 min), (C) Tratamento 3 (pH=3/60 min),(D) Tratamento 5 (pH= 4/30 min).	32
Figura 18. Espectros no infravermelho do extrato tânico da casca de <i>Pinus oocarpa</i> submetidos à hidrólise ácida.....	36
Figura 19. Espectro no infravermelho do extrato tânico (em pó) desidratado extraído com 5% de sulfito de sódio-Hidrolisado com hidróxido de sódio 10% sobre pH 6 e 30 minutos de reação.	36
Figura 20. Proposta da reação de hidrólise alcalina dos taninos da casca de <i>Pinus oocarpa</i> . ..	37
Figura 21. Solubilidade dos extratos tânicos de <i>Pinus oocarpa</i> antes e após processo de hidrólise ácida e alcalina.....	37

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de algumas fontes de tanino e seus respectivos rendimentos em taninos.	3
Tabela 2. Taninos condensados de acordo com o grau de hidroxilação nos anéis A e B dos monômeros básico.....	7
Tabela 3. Rendimentos em taninos extraídos das cascas de algumas espécies florestais.	16
Tabela 4. Descrição dos tratamentos de extração dos taninos da casca de <i>Pinus oocarpa</i>	17
Tabela 5. Descrição dos tratamentos da hidrólise das soluções tânicas de <i>Pinus oocarpa</i> a 45%.	20
Tabela 6. Valores de F para as variáveis utilizadas para determinação das propriedades dos extratos tânicos de <i>Pinus oocarpa</i>	23
Tabela 7. Valores médios e comparação entre médias para variável teor de extrativos totais da casca de <i>Pinus oocarpa</i> , obtidos em diferentes porcentagens de sulfito de sódio e diferentes temperaturas.	23
Tabela 8. Valores médios e comparações entre médias para o teor de polifenóis condensados –NS das cascas de <i>Pinus oocarpa</i> obtidos em diferentes porcentagem de sulfito de sódio e diferentes temperaturas.....	25
Tabela 9. Valores médios e comparações entre médias para os rendimentos em taninos condensáveis das cascas de <i>Pinus oocarpa</i> extraído em diferentes temperaturas e diferentes porcentagens de sal extrator (sulfito de sódio).....	27
Tabela 10. Valores médios e comparações entre médias para porcentagem de não-taninos condensáveis dos extratos da casca de <i>Pinus oocarpa</i> obtidos em diferentes temperaturas e diferentes porcentagens de sal extrator (sulfito de sódio).	29
Tabela 11. Valores médios e comparações entre médias para pH dos extratos de taninos da casca de <i>Pinus oocarpa</i> obtidos em diferentes temperaturas e diferentes porcentagens de sal extrator (sulfito de sódio).....	30
Tabela 12. Resultados das análises das soluções adesivas de taninos de <i>Pinus oocarpa</i> a 45%, não hidrolisados e submetidas à hidrólise alcalina.	34

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	2
2.1 Espécie <i>Pinus oocarpa</i> Schiede ex Schltldl.....	2
2.2 Extrativos Polifenólicos (Taninos)	2
2.2.1 Fontes de taninos.....	3
2.2.2 Química dos taninos.....	4
2.2.2.1 Taninos hidrolisáveis	4
2.2.2.2 Taninos condensáveis	5
2.2.3 Taninos para confecção de adesivos	7
2.2.4 Métodos de extração de taninos	10
2.2.5 Sulfitação.....	11
2.2.6 Hidrólise.....	13
2.2.7 Influência da temperatura na extração de tanino	15
2.3 Cascas Como Matéria Prima para Produção de Adesivos.....	15
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	17
3.1 Obtenção do Material	17
3.2 Extração dos Taninos.....	17
3.3 Determinação das Propriedades dos Extratos Tânicos	18
3.3.1 Determinação dos teores de extrativos	18
3.3.2 Teor de polifenóis condensados	18
3.3.3 Determinação dos teores de taninos e não-taninos	18
3.3.4 Determinação do valor pH.....	18
3.3.5 Delineamento experimental e análises estatísticas	19
3.4 Extração em Autoclave.....	20
3.5 Hidrólise dos Taninos.....	20
3.6 Propriedades dos Extratos Tânicos antes e após a Hidrólise.....	21
3.6.1 Determinação da viscosidade.....	21
3.6.2 Determinação do teor de sólidos.....	21
3.6.3 Determinação do tempo de formação de gel.....	21
3.6.4 Determinação do pH	21
3.6.5 Análise Estatística	22
3.7 Preparação dos Materiais Extraídos para Análise no Infravermelho	22
3.8 Solubilidade dos Extratos Tânicos	22
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1 Determinação das Propriedades dos Extratos.....	23
4.1.1 Teor de extrativos totais	23
4.1.2 Teor de polifenóis condensados	25
4.1.3 Porcentagem de taninos	26
4.1.4 Porcentagem de não-taninos.....	29
4.1.5 pH	30
4.2 Propriedades dos Extratos Tânicos Antes e Após a Hidrólise	32

4.3 Análise dos Espectros no Infravermelho e Solubilidade	35
4.4 Solubilidades dos Extratos.....	37
5. CONCLUSÕES.....	38
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	38
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

1 INTRODUÇÃO

O aumento da atenção para as questões ambientais e a frequente ameaça da escassez de matéria prima de fontes não renováveis têm impulsionado a pesquisa e o desenvolvimento de produtos ambientalmente amigáveis nas mais diversas áreas de produção.

Dentro deste cenário, o setor de processamento de madeira, em especial, a indústria de painéis tem entre suas preocupações o desenvolvimento de adesivos para colagem de madeira menos dependentes de matéria prima derivada de petroquímicos.

Os principais adesivos empregados na fabricação de painéis à base de madeira são os adesivos sintéticos, destacando-se o fenol-formaldeído, o resorcinol-formaldeído, a uréia-formaldeído e a melamina-formaldeído. Estas quatro resinas compõem, aproximadamente, 90% de todas as resinas adesivas em painéis de madeira, sendo todas elas derivadas de combustíveis fósseis (SENAI-RS, 2006).

As tentativas de substituição de compostos fenólicos derivados de petroquímicos, presentes na composição dos principais adesivos utilizados para colagem de madeira, por taninos extraídos de fontes renováveis como as cascas das árvores, vêm sendo efetuadas há muitos anos. Tais pesquisas têm demonstrado o potencial de várias espécies que são comumente utilizadas em reflorestamentos.

Nos reflorestamentos pertencentes a grandes empresas é comum o uso da colheita mecanizada, onde grande parte dos resíduos agrícolas é deixada no próprio terreno de cultivo, servindo como cobertura de proteção ao solo ou como adubo e fornecedor de nutriente ao solo.

Por outro lado, no Brasil, observa-se uma grande tendência de aumento dos fomentos de pequenos produtores por causa das leis estaduais que restringem o tamanho das propriedades rurais. Para o pequeno produtor, o uso de maquinário para a colheita florestal não é economicamente viável; logo, a responsabilidade quanto ao descarte e destinação das cascas é transferida para as indústrias.

Algumas indústrias vendem parte desta casca para ser utilizada como cama-frango na indústria pecuária, na compostagem ou queima em caldeiras para gerar energia. Essas opções são viáveis, porém, a demanda de cascas é superior à procura e assim, algumas indústrias chegam a depositar as cascas em aterros sanitários, gerando gastos com transporte e mão de obra para levar esse material.

A utilização das cascas para extração de taninos visando a obtenção de taninos para produção de adesivos para colagem de maneira torna-se uma opção economicamente e ambientalmente interessante diante desta problemática.

Os taninos são polifenóis de alto peso molecular, sendo encontrado: nas raízes, flores, frutos, folhas, cascas e na madeira. Desde os primórdios, os taninos vêm sendo empregados para curtir pele animal e mais recentemente, têm sido utilizados na fabricação de adesivos para madeira.

A espécie *Pinus oocarpa* destaca-se por apresentar alto rendimento em taninos em sua casca. Estudos anteriores já comprovaram sua capacidade de utilização como substituto parcial de fenóis para colagem de painéis de madeira (FERREIRA, 2004; VIEIRA, 2010). Entretanto, o conhecimento sobre o processo de extração de taninos da casca e as suas propriedades adesivas é ainda incipiente.

Desta forma, procurando-se ampliar os conhecimentos sobre os taninos desta espécie, o presente trabalho teve por objetivo geral aprofundar os conhecimentos sobre o processo de extração de taninos e sobre o comportamento químico dos taninos da espécie *Pinus oocarpa*, visando otimização de suas propriedades adesivas.

Os objetivos específicos foram:

- Verificar a influência da temperatura e do teor de sal (sulfito de sódio) no rendimento de taninos extraídos da casca de *Pinus oocarpa*;
- Verificar o efeito da hidrólise ácida e alcalina sobre as propriedades adesivas dos taninos de *Pinus oocarpa*.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Espécie *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl.

Pinus oocarpa possui distribuição natural na América Central, do México a Nicarágua, e foi introduzido em regiões tropicais e subtropicais da África, Ásia e América do Sul, especialmente no Brasil (BRINK, 2008).

É um pinheiro considerado bastante adaptável a diferentes condições climáticas visto que o seu habitat natural varia desde clima temperado-seco, com precipitação entre 500 mm e 1.000 mm até subtropical úmido, com precipitação em torno de 3.000 mm anuais. Sua grande abrangência, ou seja, a dispersão natural da espécie ocorre em uma região muito extensa. Pode ser encontrado em distintas altitudes, de 300 a 2500 m, e se desenvolve em diferentes tipos de solo (LORENZI & SOUZA, 2005).

O *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl apresenta potencial de crescimento em áreas de baixa fertilidade, e, juntamente com o *Pinus caribaea* Morelet e o *Pinus kesyia* Royle e Gordon, é uma das mais importantes espécies de coníferas para diversas regiões subtropicais e tropicais de nosso país (KAGEYAMA et al., 1977).

Para produção de madeira, possui uma rotação de 23-30 anos com incrementos médios anuais em volume de madeira em plantações de 10-40 m³/ha. Possui casca espessa de 2-4 cm de coloração variando do cinza para o marrom avermelhado, áspera e escamosa (BRINK, 2008).

As características gerais são: cerne marrom – avermelhado, distinguindo do alborno que apresenta coloração marrom-amarelada, meio brilho, grã-direita, textura pouco fina e uniforme e anéis de crescimento distintos (CHUDNOFF, 1984).

Sua madeira é menos propensa a rachar e entortar comparada a outros pinheiros sendo, portanto altamente valorizadas para produção de madeira serrada. A madeira é usada para construção, caixas, poste, cabos, palitos de sorvete, dormentes e madeira compensada. Também é apropriada para moldar, para fabricação de pisos e painéis aglomerados. Na América Central, a oleosina obtida a partir da casca e lenha são seus principais produtos (BRINK, 2008).

2.2 Extrativos Polifenólicos (Taninos)

Tanino é uma substância com alto peso molecular encontrado na natureza. Os taninos são moléculas altamente hidroxiladas que podem formar compostos insolúveis com carboidratos e proteínas (OLIVEIRA, 2005).

Segundo Gnam (1933), os taninos compreendem um grupo de substâncias que ocorrem em diversas plantas superiores, em diferentes quantidades e que têm o poder de transformar pele animal em couro. O processo é devido à associação dos grupos hidroxilas dos taninos com as ligações peptídicas dos aminoácidos presentes na proteína animal chamado colágeno (HASLAM, 1966).

Os taninos foram inicialmente identificados pelo seu sabor adstringente e pela sua capacidade de precipitar proteínas solúveis. O termo tanino foi o nome dado à infusão de cascas de árvores como o carvalho e a castanheira, na qual as peles de animais eram tratadas para obtenção de couros maleáveis e de grande durabilidade (QUEIROZ et al., 2002).

Nos vegetais, a característica de adstringência dos taninos torna os tecidos não palatáveis, através da precipitação de proteínas salivares ou imobilização de enzimas, inibindo dessa forma a invasão de parasitas nos tecidos vegetais, bem como a ação de herbívoros. (BATE-SMITH, 1977).

Segundo Paes et al. (2002), vários autores atribuem a resistência da madeira à presença de certas substâncias presentes no lenho, tais como taninos e outras substâncias fenólicas complexas, que são tóxicas aos organismos xilófagos.

Os taninos possuem um forte poder antioxidante, atuando no processo de estabilização de radicais livres, decorrente de ferimentos celular, sendo por isso considerados uma importante substância de defesa química nos vegetais (PAIVA et al., 2002).

Os taninos têm sido explorados pelo homem para os mais diferentes usos e aplicações devido às diversas características destes polifenóis. Na literatura, são encontrados vários exemplos de uso como: curtimento de couro, fabricação de azulejos e pisos, perfuração de poços de petróleo, como componente de tintas e adesivos, no tratamento de água de abastecimento e residuárias e na indústria farmacêutica por suas propriedades antitumorais e anticarcinogênicas (PIZZI, 1982; SILVA, 1999; JORGE et al., 2001; MORI et al., 2000; CRUZ, 2004).

2.2.1 Fontes de taninos

Nas plantas, os taninos podem ser encontrados em raízes, flores, frutos, folhas, cascas e na madeira, estando presente na casca de todas as folhosas e coníferas examinadas até hoje (HERGERT, 1989). Entretanto, frequentemente, os taninos encontrados na madeira diferem dos encontrados na casca, nas folhagens e nos frutos (MORI et al., 2003).

No cerne, eles geralmente ocorrem mais abundantemente nas células do raio e no parênquima longitudinal. No alburno das árvores, a percentagem de taninos é baixa ou os taninos são praticamente inexistentes. Na casca, geralmente ocorrem nas células corticais (BROWN et al., 1952; citado por MORI et al., 2003).

Na Tabela 1 são mostradas as principais fontes comerciais de taninos e seus respectivos rendimentos em taninos em percentagem.

Tabela 1. Exemplos de algumas fontes de tanino e seus respectivos rendimentos em taninos.

Família	Espécie	Rendimento (%)
Myrtaceae	<i>Eucalyptus astringens</i> (casca) <i>Eucalyptus wandoo</i> (casca e cerne)	40 – 50
Leguminosae	<i>Acacia catechu</i> (cerne)	15
	<i>Acacia mearnsii</i> (casca)	35 – 40
Anacardiaceae	<i>Schinopsis balansae</i> (cerne)	20 – 25
	<i>Schinopsis lorentzii</i> (cerne)	16 – 17
Rhizophoraceae	<i>Rhizophora candelaria</i> (casca)	25 – 30
Pinaceae	<i>Picea abies</i> (casca)	5 – 20
	<i>Pinus sylvestris</i> (casca)	16

Fonte: Haslam (1966).

2.2.2 Química dos taninos

Apesar de ser um composto natural utilizado há muitos anos, não existe uma definição química exata desse constituinte vegetal. Algumas definições são consideradas mais aceitáveis como a de Bate-Smith & Swain (1962), citada por Waterman & Mole (1994), 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.

Já Haslam (1989), citado por Queiroz et al. (2002) designa taninos como metabólitos secundários de natureza polifenólica extraídos de plantas sendo classificados em dois grupos: as proantocianidinas, que são os taninos condensados, responsáveis pelas características normalmente atribuídas a estas substâncias, como adstringência, precipitação de proteínas etc., e os taninos hidrolisáveis, que são ésteres do ácido gálico e seus dímeros (ácido digálico ou hexaidroxidifênico e elágico) com monossacarídeos, principalmente a glucose.

2.2.2.1 Taninos hidrolisáveis

Os taninos hidrolisáveis podem ser considerados como poliésteres da glucose, podendo ser classificados em duas categorias: (a) os galotaninos, que por hidrólise ácida liberam o ácido gálico e seus derivados; (b) os elagitaninos, que por hidrólise liberam o ácido elágico, ácido valônico, sendo o ácido elágico o mais importante (METCHE, 1980).

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-pentagaloiil-D-glucose representa o padrão máximo de substituição alcançado, sendo considerado o precursor imediato para ambas as classes de taninos hidrolisáveis (galotaninos e elagitaninos) (SIMÕES, 2002).

Na Figura 1 estão apresentados exemplos de galotaninos e elagitaninos.

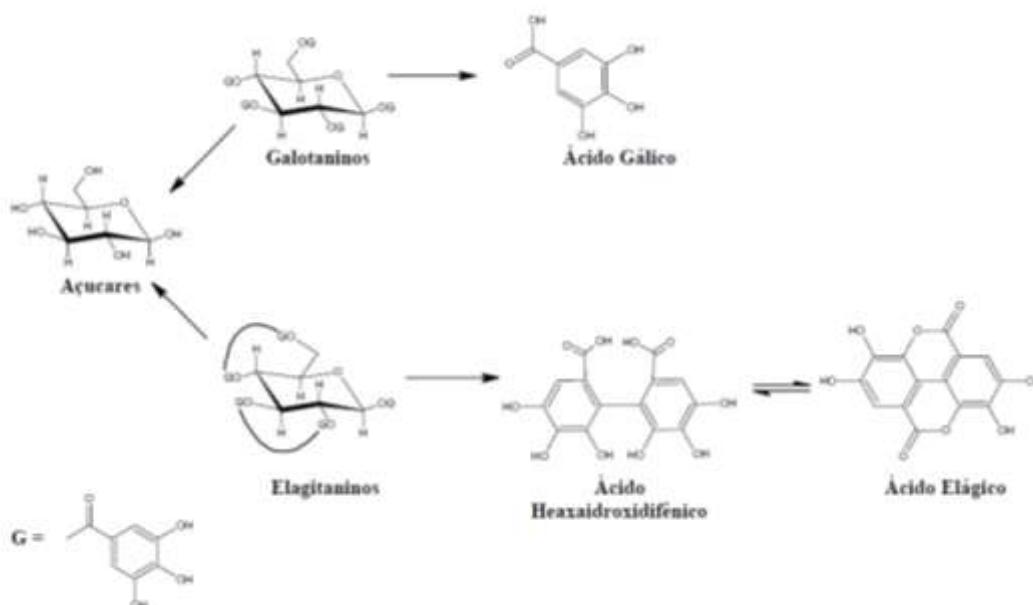


Figura 1. Estrutura dos taninos hidrolisáveis (QUEIROZ et al., 2002).

Os taninos elágicos são muito mais frequentes que os gálicos, sendo provável que o sistema bifenílico do ácido hexaidroxidifênico seja resultante da ligação oxidativa entre dois ácidos gálicos (BRUNETON, 1991). Os taninos hidrolisáveis são facilmente hidrolisados por

ácidos ou enzimas, liberando o açúcar e ácido carboxílico fenólico correspondente (MORI et al., 2003).

Estes taninos não são muito comuns em madeiras, quando comparados aos taninos condensados (QUEIROZ et al., 2002). Os taninos hidrolisáveis seriam responsáveis pela defesa das plantas contra os herbívoros (ZUCKER, 1983; citado por TRUGILHO et al., 1997). 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 hidrolisáveis podem ser utilizados como substitutos parciais do fenol na produção de resinas e adesivos à base de fenol-formaldeído. No entanto, apresentam baixa reatividade ao formaldeído. Este comportamento químico, associado à limitada produção mundial, impede que eles sejam efetivamente utilizados para a produção de adesivos fenólicos (GONÇALVES et al., 2008).

2.2.2.2 Taninos condensáveis

São formados por unidades de flavonóides (flavan 3-4 diol e flavan 3-ol) em vários graus de condensação. Esta ligação ocorre normalmente entre os carbonos 4 de uma estrutura e 8 da outra. A Figura 2 demonstra a estrutura de um tanino condensado.

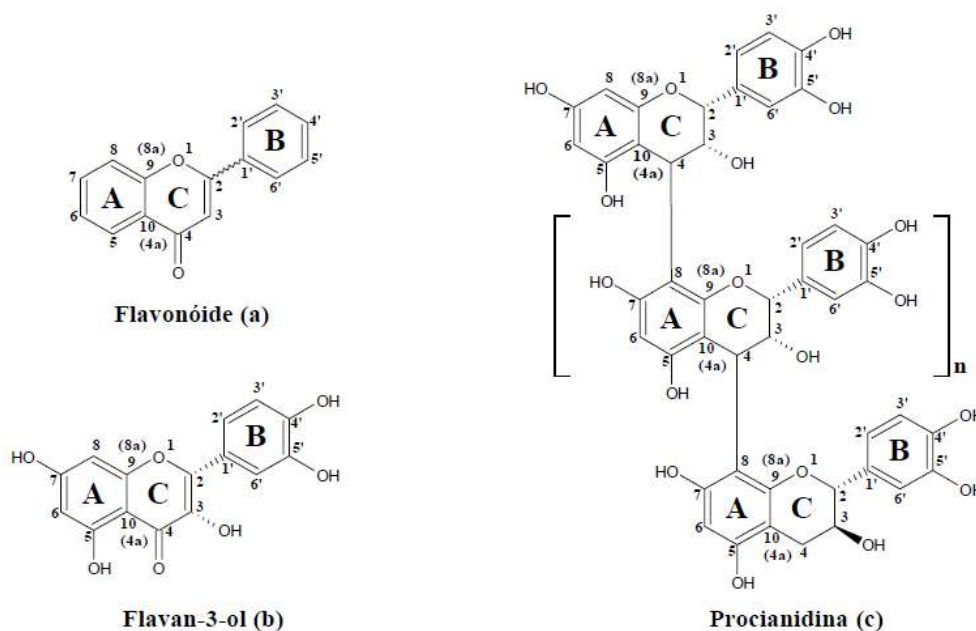


Figura 2. Fórmulas estruturais: a) um flavonóide genérico, b) flavan-3-ol e c) procianidina (taninos condensados) (QUEIROZ et al., 2002).

As proantocianidinas são responsáveis pelas características normalmente atribuídas a estas substâncias, como adstringência e precipitação de proteínas.

Segundo Pizzi (1983) os taninos condensados apresentam diferentes graus de condensação, variando de 4 a 12 unidades flavonóides (dependendo do tipo e da origem do tanino). Já Battestin et al. (2004) afirmam que os taninos condensáveis podem conter entre duas a cinquenta unidades flavanóides; possuem estruturação complexa; são resistentes à hidrólise, mas podem ser solúveis em solventes orgânicos aquosos, dependendo de sua estrutura.

A Figura 3 mostra a estrutura flavonóide que constitui o principal monômero dos taninos condensados (PIZZI & MITTAL, 1994).

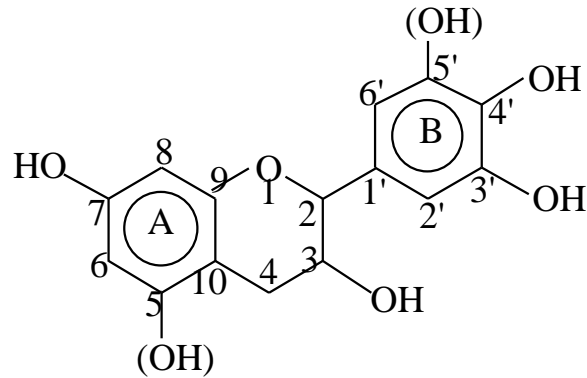


Figura 3. Estrutura do flavonóide de tanino (VIEIRA, 2010)

Nas estruturas dos flavonóides podem ocorrer variações devido ao diferentes números de monômeros ligados, pela posição de ocorrência das ligações, pelo padrão de oxigenação nos anéis A e B da unidade flavan-3-ol e pela estereoquímica dos substituintes do anel C (QUEIROZ et al., 2002).

O anel A pode ser resorcinólico ou floroglucinólico (Figura 4). É resorcinólico quando apresenta uma hidroxila no C₇ e é floroglucinólico quando apresenta duas hidroxilas, uma no C₅ e outra no C₇ (KEINERT & WOLF, 1984). O anel B é do tipo catecol quando possui duas hidroxilas ligadas, respectivamente, aos carbonos 3' e 4', e o anel B é pirogalol quando 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'.

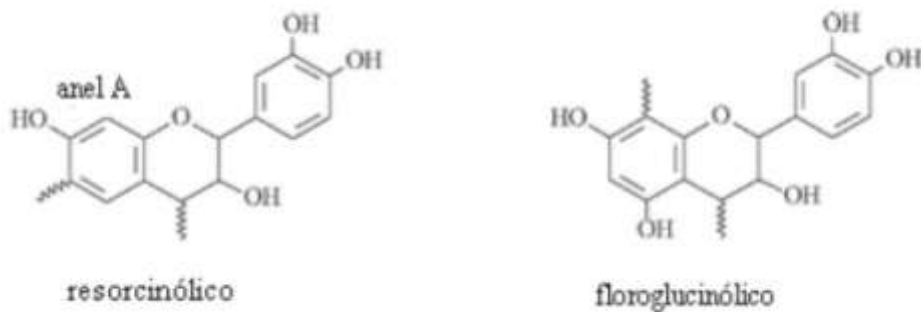


Figura 4. Exemplo de dois tipos de flavonóides de taninos (FERREIRA et al., 2009).

Segundo Oliveira (2005) os taninos condensados também são conhecidos como proantocianidinas e são divididos e nominados de acordo com o grau de hidroxilação dos anéis A e B dos monômeros básicos conforme segue na Tabela 2.

Tabela 2. Taninos condensados de acordo com o grau de hidroxilação nos anéis A e B dos monômeros básicos.

Tipo	Proantocianidina	Monomero Nome trivial	Substituinte			
			R1	R2	R3	R4
1	Prodistenidina	distenina	H	H	H	H
	Propelargonidina	afzelequina	H	H	OH	H
	Procianidina	catequina	H	OH	OH	H
	Prodelfinidina	galocatequina	H	OH	OH	OH
2	Proguibourtinidina	guibourtinidol	H	H	OH	H
	Profisetinidina	fisetinidol	H	OH	OH	H
	Prorobinetinidina	robinetinidol	H	OH	OH	OH
	Proteracacinidina	oritina	OH	H	OH	H
	Promelacacinidina	mesquitol	OH	OH	OH	H

Fonte :SIMÕES, 1999.

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 examinadas até hoje (HERGERT, 1989).

Os taninos condensados perfazem, aproximadamente, a metade da matéria seca da casca de muitas árvores. Eles constituem a segunda fonte de polifenóis do reino vegetal, perdendo apenas para a lignina (QUEIROZ et al., 2002).

2.2.3 Taninos para confecção de adesivos

Os adesivos sintéticos fenol-formaldeído, resorcinol-formaldeído, uréia-formaldeído e melamina-formaldeído compõem aproximadamente 90% de todos os adesivos utilizados para colagem de madeira. Todos eles são compostos principalmente por fenol, um petroquímico obtido pelos intermediários benzeno e tolueno, que como sendo um recurso natural não renovável pode vir a faltar no futuro, bem como ter seu uso destinado a outros fins, visto a gama de produtos que são derivados de petroquímicos.

Os taninos são um exemplo de material renovável que tem sido utilizado para substituir os compostos fenólicos em adesivos para madeira (PIZZI, 2006). Em algumas espécies, os taninos podem atingir entre 2 e 40 % da massa seca da casca, tais valores podem tornar este produto economicamente viável para a exploração industrial considerando-se a gama de utilizações possíveis (HERGERT, 1989).

O principal fator que permite o uso dos polifenóis (taninos) como fonte de adesivo para adesão de madeira é a grande rapidez com que os polifenóis se ligam ao formaldeído, possibilitando a sua utilização na indústria de painéis de madeira sob condições normais de colagem e prensagem (PRASETYA & ROFFAEL, 1991). O formaldeído prende-se aos átomos de carbono do anel A sob a formação de grupos metilol (Figura 5). Esses grupos metilol são capazes de reagir promovendo a ligação entre as moléculas de tanino através da formação de grupos metilênicos (DIX & MARUTZKY, 1987; PING et al., 2011).

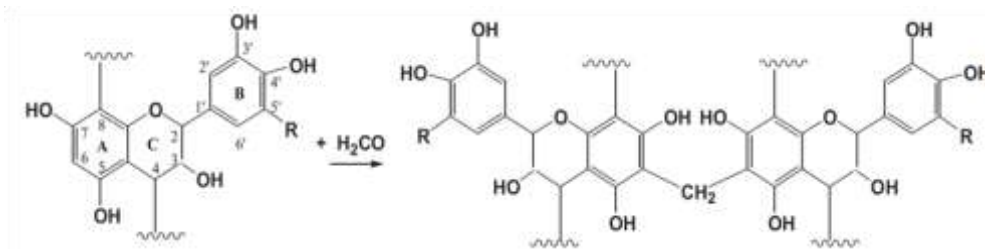


Figura 5. Estrutura química da reação de taninos condensados com formaldeído (PING et al., 2011).

Assim, fica demonstrado que os taninos condensáveis são quimicamente e economicamente interessantes para preparação de adesivos e que eles podem ter sucesso sendo utilizados como substitutos do fenol na produção de resinas (PING et al., 2011).

A estrutura química e o grau de hidroxilação nos anéis A e B dos monômeros básicos de taninos (Tabela 2) tem influência sobre a reatividade do fenol dos taninos com o formaldeído.

Tomando como 1 a reatividade relativa do fenol com o formaldeído, a reatividade do anel A dos taninos condensados do tipo profisetinidina/prorobinetinidina com o formaldeído é de aproximadamente 7-8, enquanto que a reatividade dos anéis A dos taninos condensados do tipo procianidina/prodelfinidina é de 35-40. Por essa razão, o formaldeído é utilizado em menores quantidades em composições com taninos naturais do que com fenóis derivado do petróleo. O formaldeído é usado somente como endurecedor na formulação com resinas com taninos condensados de origem natural (GARNIER & PIZZI, 2001).

Os taninos de mimosa (*Acacia mearnsii*) e quebracho (*Schinopsis balansae*) são compostos principalmente de misturas de prorobinetinidina e profisetinidina, enquanto que os taninos de pinus (*Pinus radiata*) são quase que exclusivamente compostos por procianidinas. Os taninos de noz pecan (*Carya illinoensis*) são compostos por uma mistura predominantemente de prodelfinidinas e algumas procianidinas (GARNIER & PIZZI, 2001).

A estrutura do anel A floroglucínolico, obtidos de espécies de pinus, por exemplo, é muito mais reativa com formaldeído do que a estrutura do tipo resorcinólico encontradas na acácia negra (*Acacia mearnsii*) e nos taninos de mangue (PIZZI, 1983; SOWUNMI et al., 1996).

A substituição total ou parcial de taninos na composição de adesivos para colagem de madeira é possível; porém, cada tipo de espécie utilizada para extração de taninos apresenta características particulares, que demandam uma maior ou menor quantidade de pré - tratamentos para adequação das propriedades adesivas.

A partir da década de setenta, após a crise de petróleo, ocorreu um aumento pelo interesse do desenvolvimento de adesivos oriundos de fontes naturais. Desde então, várias pesquisas foram desenvolvidas com o objetivo de substituir, parcialmente ou totalmente, os adesivos comerciais convencionais, tais como uréia-formaldeído e fenol-formaldeído (CARNEIRO, 2006).

Desde o início das pesquisas com adesivos de taninos condensados-formaldeído, já era feito uso industrial destes polifenóis para colagem de madeira na manufatura de aglomerados e compensados (TONDI & PIZZI, 2009). Países da África do Sul, Austrália, Zimbábue, Chile, Argentina, Brasil e Nova Zelândia utilizam adesivos de taninos para produção de painéis de madeira (DUNKY & PIZZI, 2002).

Em ordem de importância, comercialmente são utilizados os taninos da casca da acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild. ou *mollissima*), da madeira do quebracho (*Schinopsis*

balansae e *Schinopsi lorentzii*), da casca de *Pinus radiata* e das folhas de Gambir (*Uncaria Gambir*) (VITAL et al., 2004 ; TONDI & PIZZI, 2009).

Recentemente, vários trabalhos foram desenvolvidos com o intuito de aproveitamento de novas matérias-primas para a confecção de adesivos à base de tanino (FERREIRA et al, 2009).

Silva (2001) avaliando o potencial de aproveitamento dos taninos das cascas de *Eucalyptus pellita* para a produção de adesivos, observou que a resistência mecânica ao cisalhamento por tração, sob condição seca e úmida de lâminas de pinheiro brasileiro coladas com adesivos a base dos taninos de *Eucalyptus pellita* foi igual à apresentada pelo adesivo fenólico convencional comercial.

Fernandes et al. (2003), avaliando a qualidade de chapas de partículas fabricadas com madeira de *Pinus caribaea* e resina à base de tanino de acácia negra (*Acacia mearnsii* De Wild) encontraram valores para as propriedades físicas e mecânicas dentro da faixa exigida pela norma americana CS236-66.

Vital et al. (2004) utilizaram taninos extraídos das cascas de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus pellita* para produção de chapas de flocos e obtiveram como resultado que as propriedades das chapas fabricadas apenas com adesivo à base de taninos foram superiores ao mínimo exigido pela norma comercial ANSI/A 208.1-93, com exceção daquelas propriedades relacionadas com umidade. *Eucalyptus* As chapas produzidas com adesivos de taninos da casca de *Eucalyptus grandis* foram superiores àquelas fabricadas com adesivos de taninos da casca de *Eucalyptus pellita*.

Gonçalves et al. (2008) estudaram a influência da adição de diferentes níveis de tanino de *Acacia mearnsii* em uma resina comercial à base de uréia-formaldeído nas propriedades físicas e mecânicas de chapas aglomeradas da madeira de *Eucalyptus urophylla*. As seguintes composições adesivas foram testadas: 100% de resina Ureia-formaldeído (UF) (testemunha) (T1); (T2) 90% de resina UF + 10% de tanino 50%; (T3) 85% de resina UF + 15% de tanino 50% e (T4) 70% de resina UF + 30% de tanino 50%. Os autores concluíram que foi possível obter valores de propriedades físicas e mecânicas dentro da especificação da norma americana CS 236-66 da ASTM para chapas de partículas em todos os quatro tratamentos realizados.

Ferreira (2004) testou os taninos da casca de *Pinus oocarpa* bem como adesivos Ureia-formaldeído (UF) e Fenol-formaldeído (FF) modificados com taninos da casca de *Pinus oocarpa*, na colagem de painéis compensados. Os resultados mostraram-se promissores para as misturas com UF: Os resultados não foram alterados para MOR E MOE e houve um aumento da resistência da linha de cola aos esforços de cisalhamento em painéis submetidos a tratamento com água fria. Entretanto, os compensados apresentaram baixa resistência à umidade. A adição de taninos à resina FF alterou negativamente as propriedades físicas, mas não as propriedades mecânicas de MOR e MOE.

A viabilidade da utilização de taninos de *Pinus oocarpa* como adesivos para madeira, também foi comprovada por Vieira (2010) que utilizou tanino de *Pinus oocarpa* em mistura com adesivos comerciais UF e FF, obtendo-se boas propriedades físicas e mecânicas para painéis OSB.

Entretanto os taninos de *Pinus oocarpa* apresentam limitações já descritas na literatura como a elevada viscosidade e baixa resistência a umidade (SILVA, 2001; FRIHART, 2005; CARNEIRO et al., 2009; ALMEIDA et al., 2010).

A viscosidade é considerada um fator limitante na utilização de adesivos a base de taninos, pois:

- Adesivos muito viscosos apresentam maiores dificuldades no espalhamento e adesivos pouco viscosos podem formar uma linha de cola faminta.
- Uma elevada viscosidade não permite o uso onde o adesivo precisa ser aplicado por aspersão, através de bicos pulverizados. O uso de soluções mais diluídas para reduzir a

viscosidade aumenta o vapor liberado na prensagem a quente causando problemas de delaminação e estouro, devido à umidade elevada (FRIHART, 2005; CARNEIRO et al., 2009).

- Viscosidades muito altas prejudicam a distribuição uniforme do adesivo e a sua penetrabilidade no substrato colado, influenciando negativamente a qualidade da colagem.

As moléculas de tanino de pinus são grandes (massa molecular = 3.500 u) e rígidas e não podem girar livremente; conseqüentemente, não possuem uma boa mobilidade, limitando assim a formação de ligações metilênicas na reação tanino e formaldeído, além de ocorrer ligações muito curtas e conseqüentemente fracas. Tal fato acarreta o aumento da viscosidade, resultando em uma linha de cola fraca, quebradiça e pouco resistente à umidade. O alto peso molecular dos taninos favorece a ocorrência de várias ligações entre unidades monoméricas de taninos unidas pelos C_4-C_8 e C_4-C_6 (PIZZI, 1983).

Os extratos de taninos contêm, além de substâncias fenólicas ativas, outras substâncias, como traços de amino e aminoácidos e principalmente, açúcares e gomas de alto peso molecular (CARNEIRO, 2006).

A qualidade da colagem com taninos é influenciada pelos componentes químicos não fenólicos presentes nos extrativos como açúcares, aminoácidos, pectinas, etc (WEISSMANN, 1985; HILLIS, 1981), que acabam por competir pelos campos de ligação com o formaldeído, resultando em poucas ligações.

Pizzi (1983) e Hergert (1989) atribuem a alta viscosidade dos extratos tânicos principalmente à presença de gomas hidrocoloidais de alto peso molecular. Devido às ligações de hidrogênio e atração eletrostática entre tanino-tanino, tanino-gomas e interações goma-goma, o extrato tânico aquoso não é capaz de formar uma solução verdadeira, mas uma suspensão coloidal na qual o acesso de água em todas as partes da molécula é baixo. Como conseqüência, torna-se difícil eliminar as ligações de hidrogênio intermoleculares somente pela simples diluição em água.

Os resóis de taninos não são estáveis e sua vida útil de armazenamento é muito curta, devido à grande reatividade dos taninos com o formaldeído causada pela presença do anel A resorcinólico ou floroglucinólico, que assegura taxas de reação de 10 a 50 vezes mais rápidas do que a reação do fenol com o formaldeído em igualdade de condições. Isso leva a uma rápida velocidade de cura, impossibilitando a síntese de resóis, pois os resóis de taninos contendo grupos metilol reativos condensam com outros núcleos fenólicos de taninos em pouco tempo. Entretanto, se o endurecedor não for adicionado, os taninos permanecem inativos e têm vida útil indefinida, seja como líquido ou pó (PIZZI, 1994).

2.2.4 Métodos de extração de taninos

Os diferentes processos de extração influenciam diretamente na obtenção de taninos a baixo preço, de alta qualidade e em grande quantidade disponíveis para substituição efetiva dos materiais poliméricos na manufatura de adesivos para madeira (PING et al., 2011).

Em escala laboratorial, existem diferentes métodos de extração de taninos a partir do material vegetal. Entretanto, as técnicas industriais são constituídas de procedimentos simples. A nível industrial, a extração é feita colocando-se os materiais vegetais em água, dentro de autoclaves. Normalmente, a extração é feita com o enriquecimento sucessivo do extrato à medida que o mesmo passa de uma autoclave à outra (PIZZI & MITTAL, 1994; SILVA, 2001; PIZZI, 2003).

Segundo Garnier et al.(2002), os extratos de tanino são produzidos industrialmente por extração em contracorrente com apenas água a 95°C no caso da mimosa (*Acacia mearnsii*), por extração em contracorrente com, respectivamente, 5 e 2% de sódio e sulfito, a 100 e 70

°C para quebracho e extratos de tanino de pinheiros, respectivamente, e por extração em contracorrente com 2-4% de sulfito de sódio e carbonato de sódio 0,4% para extração de taninos de noz pecan (*Carya illinoensis*).

Os principais sais utilizados para extração de taninos com a finalidade melhorar a qualidade e aumentar os rendimentos são o sulfito de sódio (Na_2SO_3), o carbonato de sódio (Na_2CO_3), o hidróxido de sódio (NaOH), o dissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) e o bissulfito de sódio (NaHSO_3) (SILVA, 2001; PIZZI & MITTAL, 1994).

Gonçalves (2000) afirma que a qualidade da colagem é influenciada pelos produtos químicos utilizados na extração dos taninos. O mesmo foi observado por Panamgama (2007) que atenta para o fato de que nem sempre os maiores rendimentos em taninos significam uma melhor qualidade. Neste trabalho, a autora cita Yazaki et al. (1989) que ao realizar o processo de extração de taninos de *Pinus radiata* com NaOH aquoso encontraram altos rendimentos em taninos, porém, com baixas propriedades adesivas. Os autores justificam que os principais componentes destes extratos (polímeros procianidina) sofrem mudanças durante o processo de extração chegando a perder a sua reatividade.

A utilização de água como solvente na extração de taninos é o processo mais comum, devido à economia e boa eficiência da extração; porém, para taninos com finalidade de produção de adesivo, os taninos extraídos em água apresentam elevada viscosidade, o que impede o seu uso para esta finalidade (MORI et al., 2003; SILVA, 2001). Segundo Panamgama (2007), os rendimentos de extração de taninos da casca dependem do tempo que decorre entre a remoção da casca da árvore e seu uso no processo de extração, da idade da árvore, procedência das cascas, tempo e tipo de armazenamento da casca.

Os rendimentos em taninos estão relacionados ao processo de extração, sendo dependentes de fatores como: tempo de extração, solvente da extração, tamanho da partícula da casca e pH (YAZAKI et al., 1994; 1985).

Além da quantidade e qualidade dos taninos extraídos, os processos de extração têm forte influência sobre a quantidade de material não-fenólico extraído juntamente com os taninos.

Os extratos de taninos contêm, além de substâncias fenólicas ativas, outras substâncias, como traços de amino e aminoácidos e principalmente, açúcares e gomas de alto peso molecular (CARNEIRO, 2006). A qualidade da colagem com taninos é influenciada pelos componentes químicos não fenólicos presentes nos extrativos como açúcares, aminoácidos, pectinas, etc. (WEISSMANN, 1985; HILLIS, 1981; VITAL et al., 2004).

Segundo PIZZI & MITTAL (1994), a presença de açúcares simples e gomas hidrocoloidais de alto peso molecular reduz a concentração e a resistência à água dos adesivos fabricados com o tanino.

A viscosidade é uma característica adesiva influenciada pela quantidade e qualidade dos materiais não fenólicos presentes nos extratos tânicos. Com a finalidade de melhorar as características adesivas dos extratos tânicos, modificações químicas como sulfitação e hidrólise dos taninos são utilizadas.

2.2.5 Sulfitação

A sulfitação dos taninos é uma das reações mais úteis em química de flavonóide para aumentar o rendimento de extração de taninos extraídos a partir da cascas de árvores (HOONG et al., 2009; PIZZI, 1994).

Para Silva (2001), a sulfitação é um dos mais antigos e usuais processos de extração de taninos, sendo especialmente adequada para a produção de extratos tânicos destinados à síntese de adesivos fenólicos.

Com a sulfitação, podem ser obtidos taninos mais solúveis em água e extratos com viscosidade mais baixa. Esses dois efeitos se devem basicamente a:

i. Eliminação do grupamento éter no anel heterocíclico, que é hidrofóbico.

Em função desse caráter hidrofóbico, as soluções aquosas de 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;

ii. Introdução de um grupamento sulfônico e uma hidroxila nas unidades flavanóides, aumentando o caráter hidrofílico das mesmas;

iii. Decréscimo da rigidez das moléculas de taninos, do impedimento estérico e do número de ligações de hidrogênio intermoleculares, por meio da abertura do anel heterocíclico, o que acarreta aumento do número de sítios sujeitos à hidratação;

iv. Hidrólise dos açúcares e gomas hidrocoloidais e hidrólise das ligações interflavanóides.

Com a sulfitação, os anéis A (resorcinólicos ou floroglucinólicos) das unidades flavanóides têm seu caráter nucleofílico sensivelmente aumentado.

Além disso, as moléculas de taninos ficam mais disponíveis para reação com o formaldeído, por causa do aumento de sua mobilidade. Ambos os fatores contribuem para melhorar a formação de ligações cruzadas e, conseqüentemente, maior é a força das cadeias dos adesivos de tanino-formaldeído sulfitados (PIZZI, 1983). A Figura 6 ilustra a reação de sulfitação dos taninos condensados.

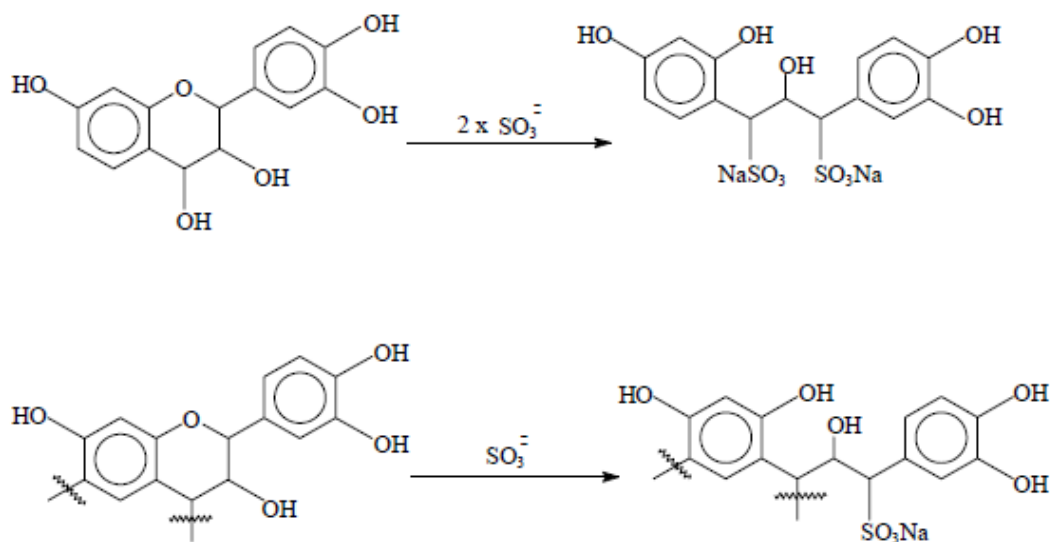


Figura 6. Reação de sulfitações dos taninos condensados (PING et al., 2011).

Fechtal e Riedl (1993) e Carneiro et al. (2010), constataram que durante a sulfitação ocorre a quebra das ligações interflavonóides e, conseqüentemente, ocorre a redução da viscosidade dos adesivos.

Na extração da casca com soluções alcalinas diluídas ou através da adição de sulfito ou bisulfito, os anéis pirano dos polifenóis são em parte divididos formando grupos de ácidos carboxílicos e sulfônicos. Com isso, a solubilidade dos flobafenos é aumentada consideravelmente (ROUX et al., 1975).

Ping et al. (2011), ao estudarem a extração de taninos condensados do bagaço de uva com adição de sulfito de sódio, comprovaram que a introdução de um grupo sulfônico por sulfitação aumentou a produção de tanino (extração de tanino) e a solubilidade, como resultado da abertura do anel heterocíclico durante a extração (Figura 7).

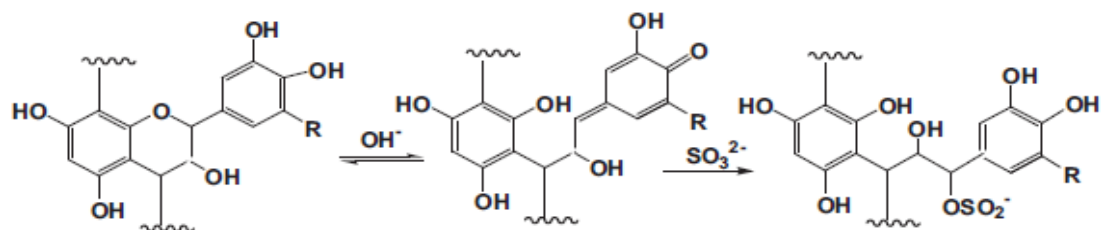


Figura 7. Mecanismo de abertura do anel heterocíclico durante a sulfitação de taninos (PING et al., 2011).

Entretanto, devido à grande variedade de espécie e taninos, os métodos podem não resultar em modificações eficientes sendo necessários estudos para adequar o melhor método para cada espécie com potencial para produção de taninos para adesivos de madeira.

2.2.6 Hidrólise

Segundo Pizzi & Mittal (1994), o aumento da viscosidade nos adesivos está diretamente relacionado ao aumento do peso molecular, que acontece durante sua polimerização.

A hidrólise é uma reação que pode ser utilizada com o objetivo de reduzir a viscosidade dos adesivos tânicos, pois reduz o tamanho molecular do componente flavonóide. Conseqüentemente, as moléculas ficam com maior mobilidade e os extratos tânicos ficam, também, livres de gomas, que foram hidrolisadas, reduzindo a viscosidade dos adesivos, permitindo, assim, que a adesão química se torne mais eficiente entre as moléculas polifenólicas e o agente ligante, formaldeído ou paraformaldeído (SOWUNMI et al., 1996, 2000).

Para a hidrólise ácida dos taninos normalmente são utilizados anidrido acético e ácido acético, sendo feita para clivar as ligações interflavonoides (entre os C4-C8 e, ou, C4-C6) e para abertura do anel heterociclíco ligado ao anel A e B da unidade flavonóide (Figura 8).

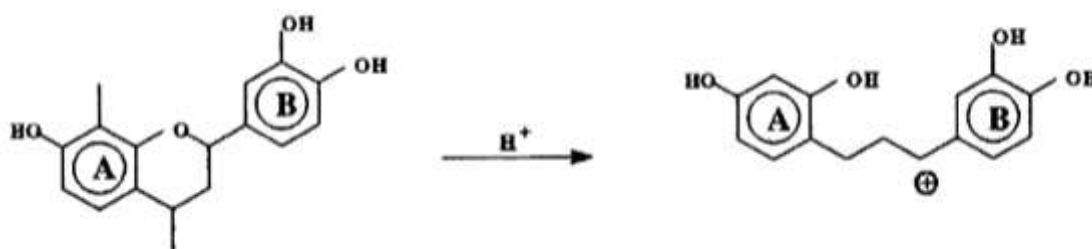


Figura 8. Hidrólise ácida de polifenóis (SOWUNMI et al., 1996).

Na hidrólise alcalina utiliza-se hidróxido de sódio na maioria das vezes sob refluxo. É aplicado para quebrar as ligações interflavonóides e também, abrir o anel heterocíclico, ocorrendo assim a formação de um carbon-cation, com capacidade de reagir com outros nucleofílicos presentes (CARNEIRO, 2006). A Figura 9 ilustra o modelo proposto por Sowunmi et al. (1996) para a reação da hidrólise alcalina.

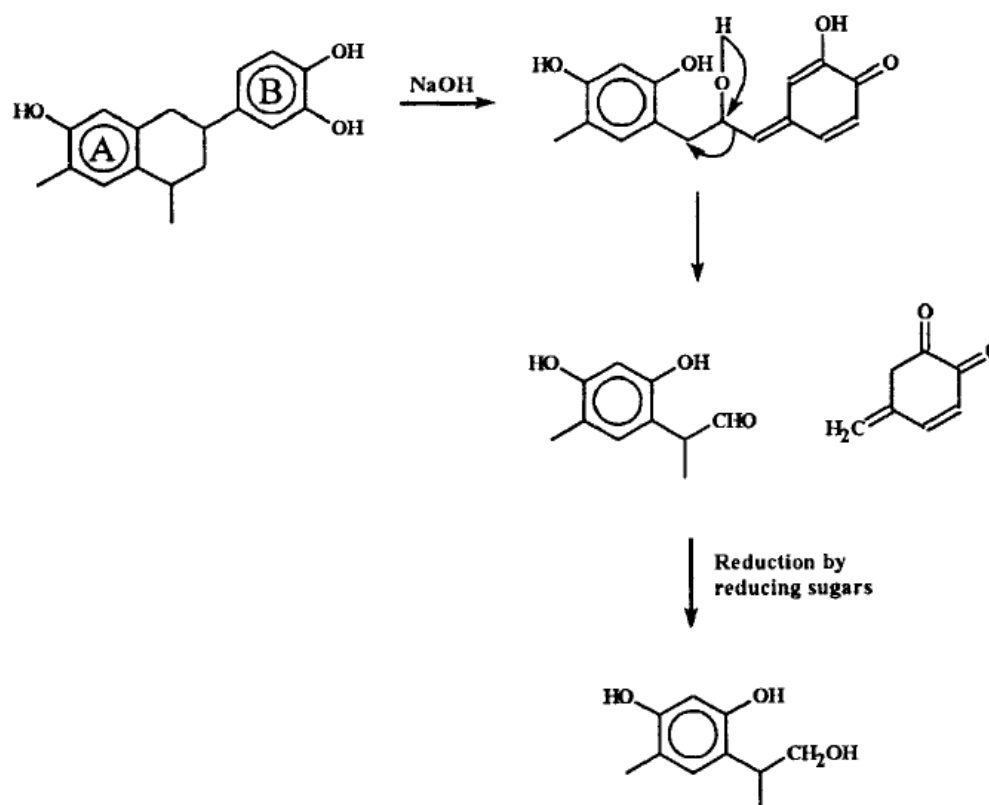


Figura 9. Proposta da reação de hidrólise alcalina (SOWUNMI et al., 1996).

Além da redução da massa molecular, a hidrólise dos taninos pode contribuir para aumentar a vida útil de trabalho e o tempo de gelatinização dos adesivos à base de taninos, pois ocorre a diminuição da reatividade dos taninos devido a quebra das ligações interflavonóides das moléculas de tanino pela hidrólise (CARNEIRO, 2006; SOWUNMI et al., 1996).

Vital et al. (2004) utilizando ácido acético e sulfito de sódio para proporcionar a redução da viscosidade em adesivos de taninos de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus pellita* conseguiram alterar as propriedades dos taninos das duas espécies reduzindo a viscosidades dos mesmos. Segundo os autores, isso indica que provavelmente a sulfitação ácida dos taninos promoveu a hidrólise de carboidratos, gomas hidrocoloidais de peso molecular relativamente alto e também o rompimento das ligações interflavonóides (C4- C6 ou C4-C8) das unidades poliméricas dos taninos. Vital et al., 2004 conseguiram atingir valores de viscosidade de 427 cP para *Eucalyptus grandis* e 520 cP para *Eucalyptus pellita*. Estes resultados foram comparados com Mori (2000) que havia encontrado uma viscosidade de 6000cP para taninos de *Eucalyptus grandis*, mesmo após sulfitação ácida dos taninos.

Carneiro et al. (2009) ao submeterem os taninos de *Eucalyptus grandis* à hidrólise ácida com ácido acético e realizar testes de juntas coladas concluíram que a hidrólise ácida dos taninos hidrolizados a pH 3 e com tempo de reação de 30 minutos reduziu a viscosidade melhorando a aplicabilidade e aumentando a resistência ao cisalhamento, quando comparada a adesivos de taninos não-modificados de *Eucalyptus grandis*. Os mesmos autores em trabalho posterior conseguiram comprovar a redução das massas molares dos taninos de *Eucalyptus grandis* pela hidrólise e sulfitação, como o auxílio da técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC) (CARNEIRO et al., 2010).

Sowunmi et al.(1996) ao aplicar hidrólise utilizando anidrido acético, seguida de hidrólise alcalina com hidróxido de sódio em taninos de mangue, conseguiram reduzir a cura prematura e aumentar a temperatura da reação, além de reduzir a energia de ativação promovendo um maior nível de condensação. E ao utilizar os taninos modificados em mistura com 20% de resina fenol para produção de compensados, os autores obtiveram resultados de cisalhamento tão bom quanto algumas resinas comerciais à base de fenol-formaldeído.

2.2.7 Influência da temperatura na extração de tanino

A temperatura, que promove maior eficiência na extração de taninos, varia conforme a espécie. Existem espécies que são bastante afetadas e outras nem tanto; a temperatura ideal é um fator importante à ser analisado, pois influência na qualidade e nos custos da extração de taninos.

Pizzi (1994) também afirma que ao se utilizar água na extração de taninos, a temperatura de extração varia de espécie para espécie. Para acácia (*Acacia mearnsii*), as temperaturas de 94°C a 100°C são utilizadas. Em quebracho (*Schinopsis balansae*), pinus (*Pinus radiata*) e pecan (*Carya illinoensis*) empregam-se temperaturas inferiores a 70°C. O uso de altas temperaturas não melhora o rendimento em material fenólico e pode favorecer a extração de materiais não-fenólicos.

Na extração aquosa de taninos, Chen (1991) verificou que a adição de hidróxido de sódio (NaOH) e de alguns sais, tais como sulfito de sódio e carbonato de sódio, em várias concentrações e temperaturas, auxiliou na remoção dos extrativos das cascas de várias espécies, como pinus e carvalho do sul dos Estados Unidos. O autor verificou, também, que baixas temperaturas de extração favorecem a produção de altas quantidades de material fenólico. Chen & Pan (1991), trabalhando com extração aquosa com soda, obtiveram alto rendimento em cinco diferentes espécies originárias do sul dos Estados Unidos.

Vital et al. (2004) ao estudarem a extração de taninos das cascas de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden e *Eucalyptus pellita* F. Muell. com água quente e a adição de 4,5% de sulfito de sódio, durante três horas, nas temperaturas de 70 e 100°C, respectivamente, constataram que para *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden, a melhor temperatura foi de 70°C, enquanto que para *Eucalyptus pellita* F. Muell a melhor temperatura foi de 100°C.

Mori et al. (2003) ao estudarem a influência do sulfito e hidróxido de sódio à temperatura de 70 °C e 100 °C durante três e quatro horas, respectivamente, no rendimento em taninos da casca de barbatimão(*Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville), constataram que a melhor temperatura e tempo de extração foram de 70°C durante três horas. O aumento da temperatura e o tempo de extração não melhoraram o rendimento em taninos, podendo aumentar o custo de extração.

Ping et al. (2011), estudando a influência das temperaturas de 70, 100 e 120°C na extração de taninos do bagaço de uva, observaram que um aumento na temperatura do processo ou na concentração dos reagentes resultou em uma redução do teor de açúcar . Entretanto, os adesivos produzidos com tanino extraídos a 120° C apresentaram uma menor reatividade junto ao formaldeído, e os adesivos produzidos de taninos extraídos em condições mais brandas - a 70°C - apresentaram menor solubilidade em água devido à extração de taninos de maior massa molecular.

2.3 Cascas como Matéria Prima para Produção de Adesivos

A destinação das cascas é um problema bastante complexo para as indústrias de conversão de madeira, visto o grande volume de casca que é gerado durante o processamento das toras. Aliado a este fator, o incipiente conhecimento para realização da gestão adequada deste resíduo contribui para aumentar os desequilíbrios ambientais observados na atualidade.

As destinações mais comuns para a casca resultante do processamento de madeira são a queima para geração de energia ou a deposição em aterros. Entretanto, como material combustível, as cascas apresentam como desvantagem: uma alta umidade que reduz seu poder calorífico, que já considerado baixo sendo de cerca de 10.500 kJ/kg; a casca possui impurezas como areia, pedras e terra; sua combustão pode gerar um excesso de carbonato de sódio o que eleva o custo de manutenção da caldeira (PEDIEU, 2008).

Segundo Trugillho et al. (1997), de maneira geral, a utilização do pleno potencial da casca implica igualmente no uso de seus constituintes secundários o que envolverá, de certa forma, o conhecimento da sua natureza química.

Quando comparada à madeira, a casca sempre recebeu menor atenção principalmente no que concerne a sua constituição química. A casca tem uma composição química mais complexa e guarda uma grande variedade de produtos químicos, sendo que a maioria é potencialmente explorável. Entretanto, problemas de extração, separação, isolamento e purificação destes produtos têm constituído frequentemente uma barreira à utilização industrial deste resíduo (LAVIER, 1991).

Um possível uso alternativo para essas cascas seria a extração de taninos para produção de adesivos de madeira. Na Tabela 3 são apresentados alguns exemplos de espécies florestais e seus rendimentos em taninos extraídos da casca. Após a extração de taninos, as cascas poderiam ser queimadas para geração de energia ou utilizadas para compor painéis de partículas (KONIG, 2003).

Tabela 3. Rendimentos em taninos extraídos das cascas de algumas espécies florestais.

Espécie	Rendimento em taninos (%) da casca	Autor
<i>Myracrodruon urundeuva</i>	19,1-22,08	Queiroz et al.,2002
<i>Prosopis juliflora</i> (Sw.) D.C.	3,02	Paes et al.,2006
<i>Anadenanthera colubrina</i> (Vell.)	11,89	
<i>Brenan var. cebil</i> (Gris.) Alts		
<i>Anacardium occidentale</i> Linn.	19,83	
<i>Mimosa arenosa</i> (Willd.) Poir.	18,11	
<i>Mimosa tenuiflora</i> (Willd.) Poir.	17,74	
<i>Croton sonderianus</i> Muell. Arg.	6,62	
<i>Machaerium villosum</i> Vog;	4,96	Trugilho, et al., 1997
<i>Anadenanthera macrocarpa</i> (Benth)	18,51	
<i>Bowdichia virgilioides</i> Kunth.	8,44	
<i>Copaifera langsdorffii</i> Desf.	5,6	
<i>Peltophorum dubim</i> (Spreng. Taule.)	10,62	
<i>Platypodium elegans</i>	3,72	
<i>Piptadenia gonoacantha</i> (Mart) Macbr.	18,63	
<i>Psidium guajava</i> L.	15,98	
<i>Luhea</i> sp.	5,9	
<i>Pinus caribaea var. bahamensis</i>	10,47-22,82	Ferreira et al,2009
<i>Pinus caribaea var. caribaea</i>	3,62-17,81	
<i>Pinus caribaea var. hondurensis</i>	4,58-21,41	
<i>Pinus oocarpa</i>	16,74-31,63	
<i>Eucalyptus pellita</i>	4,58-11,38	Vital et al,2004
<i>Eucalyptus grandis</i>	12,88-18,60	

Dentre as espécies botânicas, o gênero *Pinus* possui grande potencial para exploração de taninos, uma vez que é muito difundido nos reflorestamentos pelo Brasil. A casca de pinus é um resíduo para a maioria das indústrias madeireiras, trazendo problemas de descarte de ordem ambiental e econômica. Várias toneladas de resíduo de casca são produzidas anualmente pelas indústrias que consomem madeira de reflorestamentos (BORGES et al., 1993).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Obtenção do Material

As cascas foram coletadas em povoamentos de *Pinus oocarpa* com idade de 31 anos, na Fazenda Nova Monte Carmelo, da Empresa Duratex, localizada em Estrela do Sul, Minas Gerais. Foram escolhidas aleatoriamente, cinco árvores, em dois talhões, plantada em espaçamento 3 x 2 metros com diâmetro à altura do peito (DAP) variando de 15 à 40 centímetros. A seguir, as árvores foram marcadas e suas cascas removidas com auxílio de um facão, tendo como padrão a retirada das cascas do DAP até a base das árvores em pé. O material foi fragmentado em moinho de martelo e armazenado em sacos. Esse material foi utilizado nas extrações para obtenção dos taninos.

3.2 Extração dos Taninos

Os taninos das cascas de *Pinus oocarpa* foram extraídos com água pura e com água sob adição de diferentes percentuais de sulfito de sódio em três temperaturas (60°C, 80°C, 100°C).

Os tratamentos estão esquematizados na Tabela 4.

Tabela 4. Descrição dos tratamentos de extração dos taninos da casca de *Pinus oocarpa*.

Tratamento	Concentração de sulfito de sódio (%) [*]	Temperatura (°C)
T1	0	60
T2	0	80
T3	0	100
T4	1	60
T5	1	80
T6	1	100
T7	3	60
T8	3	80
T9	3	100
T10	5	60
T11	5	80
T12	5	100

^{*}Percentagem de produtos químico calculado em relação a massa seca de cascas.

O material foi extraído em balão sob refluxo por 2 horas utilizando-se uma relação licor/casca igual a 15:1. Após a extração, o material foi filtrado a vácuo utilizando-se cadinho de vidro sinterizado. O filtrado foi separado para posterior análise. Para cada tratamento foram realizadas cinco repetições. O tratamento que apresentou melhor rendimento em taninos e menor em não-taninos foi utilizado para extração de grandes quantidades em autoclave.

3.3 Determinação das Propriedades dos Extratos Tânicos

Para cada tratamento foram determinados os teores de extrativos e suas propriedades, a saber: teor de polifenóis condensados pelo método de Stiasny (Número de Stiasny – NS), teor de taninos, teor de não-taninos e valor pH.

3.3.1 Determinação dos teores de extrativos

Após cada extração, foi separada uma alíquota de 25 ml para determinação da massa de extrativos totais. Esta alíquota foi colocada em uma placa de petri, previamente tarada, e posteriormente foi colocada em estufa à $103^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$, até peso constante. Da diferença entre a massa da placa de petri antes e depois de ser levada à estufa com a alíquota, obtém-se a quantidade de extrativos (g) em 25 ml de solução e considerando-se a quantidade de partículas (base seca) e o volume inicial empregados na extração, calcula-se o teor de extrativos em percentagem.

3.3.2 Teor de polifenóis condensados

O cálculo do teor de polifenóis condensados foi realizado pelo método do número de Stiasny (NS) baseou-se na metodologia de WISSING (1955) e LELIS (1995).

Após cada extração, foi separada uma alíquota de 50 ml que foi colocada em um balão de 500 mL. À alíquota foram adicionados 5 mL de ácido clorídrico e 10 mL de formaldeído à 37%. Esse material foi então colocado em refluxo por 30 minutos, sendo a seguir filtrado e lavado com água destilada quente em cadinho filtrante de peso previamente conhecido. O resíduo (tanino) foi colocado em estufa a $103 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 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 percentagem:

$$\text{NS} = \frac{\text{massa de tanino} \times 100}{\text{massa de extrativos totais}}$$

3.3.3 Determinação dos teores de taninos e não-taninos

Para a obtenção do percentual de tanino na casca multiplica-se o número de Stiasny pelo teor de extrativos totais determinado e converte-se o resultado em percentagem. A diferença entre teor de extrativo e tanino fornece a percentagem de não-taninos.

3.3.4 Determinação do valor pH

O pH das soluções foi determinado através de pH-metro digital, da marca QUIMIS aparelhos científicos LTDA, à temperatura ambiente, sendo o valor registrado após quatro minutos de contato do eletrodo com a solução.

3.3.5 Delineamento experimental e análises estatísticas

O experimento foi constituído de 12 tratamentos, com 5 repetições em fatorial 4x3 (4 níveis para a concentração do sal extrator sulfito de sódio e 3 temperaturas). Os dados foram avaliados considerando-se os fatores temperatura e teor de sal e a interação entre os fatores.

As variáveis tiveram suas distribuição e homogeneidade pré analisadas pelo teste de Kolmogorov-Smirnov, ao nível de 5 % de significância e pelo teste de Bartlett. A partir de então, para todas estas variáveis, foi aplicado a análise de variância fatorial, considerando como fatores a temperatura de extração, o teor de sal extrator e a interação entre eles. Após o teste F ter sido significativo, ao nível de 5%, aplicou-se o teste de média de Tukey, também a 5% de significância, para comparação entre as médias.

O tratamento que apresentou maior rendimento em taninos condensáveis e menor rendimento em não taninos foi utilizado para extração de taninos em grande quantidade em autoclave. A Figura 10 ilustra o fluxograma das etapas da realização do experimento para extração de taninos da casca de *Pinus oocarpa* e otimização de suas propriedades adesivas.

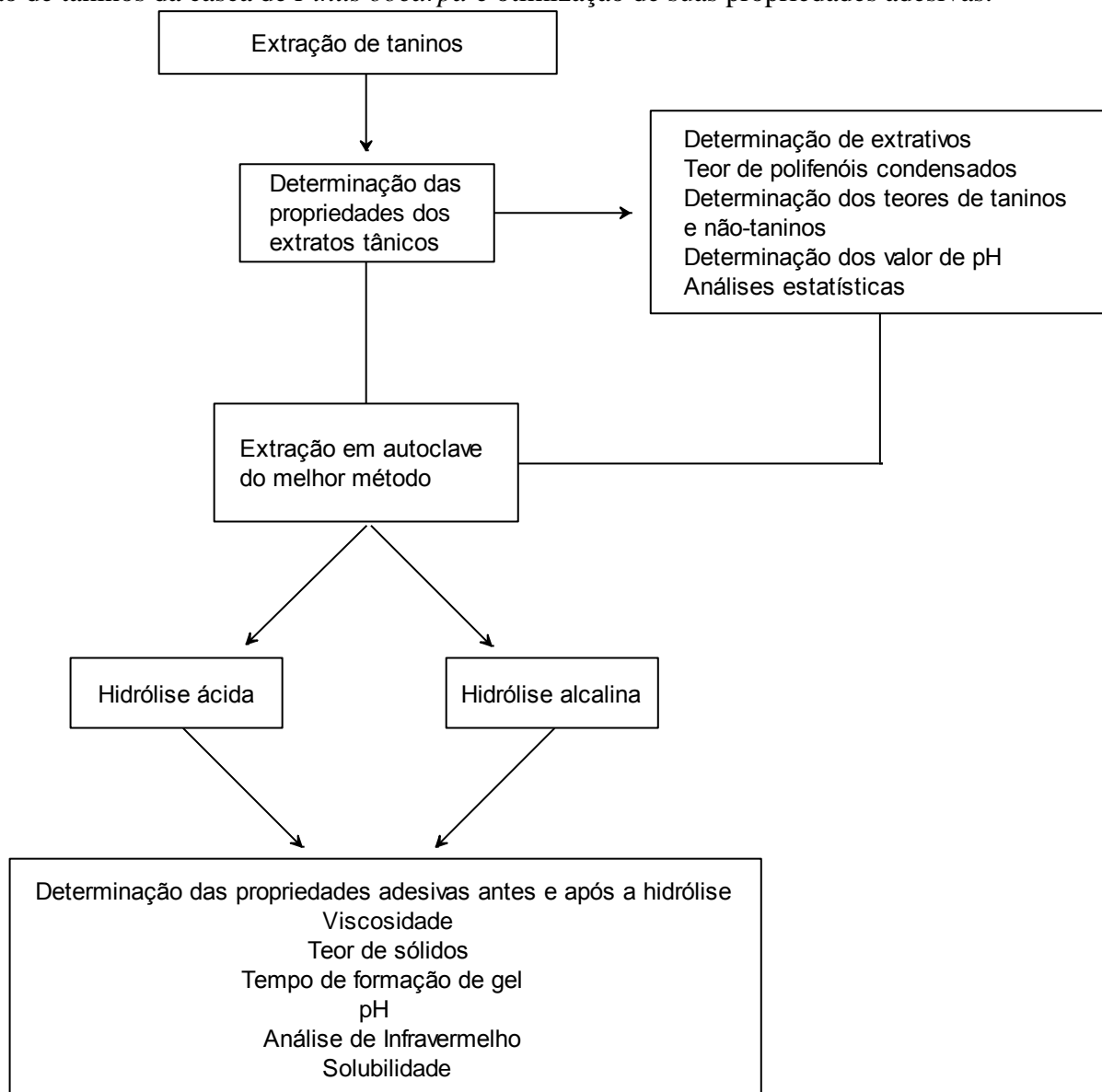


Figura 10. Fluxograma das etapas da realização do experimento para extração de taninos da casca de *Pinus oocarpa* e otimização de suas propriedades adesivas.

3.4 Extração em Autoclave

A casca foi extraída em autoclave, à 100°C, por um período de 2 horas, numa relação licor:casca igual a 15:1, adicionando-se 5% de sulfito de sódio. Após cada extração, o material foi filtrado em funil de vidro sinterizado, colocado em bandejas de vidro e posto em estufa a 103° ± 2°C por 8 horas, para uma secagem prévia do extrato. Posteriormente, o material foi removido para uma estufa a 60°C até secagem completa, quando então o material foi moído obtendo-se o extrato na forma de pó.

3.5 Hidrólise dos Taninos

Para realização de todos os tratamentos envolvendo a hidrólise foram preparados em média 3 kg de extratos tânicos em pó da casca de *Pinus oocarpa*, optando-se pela extração utilizando 5% de sulfito de sódio, à temperatura de 100°C, baseando-se nos resultados obtidos nas extrações com diferentes concentrações de sulfito de sódio e diferentes temperaturas.

Os taninos foram hidrolisados utilizando-se os reagentes ácido acético glacial (hidrólise ácida) e hidróxido de sódio à 10 % (hidrólise alcalina), de forma a se obter soluções tânicas com valores pH de 3, 4, 6 e 7. O tempo de reação para cada valor de pH foi de 30, 60 e 90 minutos.

A Tabela 5 ilustra os tratamentos de hidrólise das soluções tânicas.

Tabela 5. Descrição dos tratamentos da hidrólise das soluções tânicas de *Pinus oocarpa* a 45%.

Tipo de Hidrólise	Tratamento	pH	Tempo de reação (min)
	T1	-	-
Ácida (ácido acético)	T2	3	30
	T3	3	60
	T4	3	90
	T5	4	30
	T6	4	60
	T7	4	90
	Alcalina (Hidróxido de sódio)	T8	6
T9		6	60
T10		6	90
T11		7	30
T12		7	60
T13		7	90

Para cada tratamento, foram empregados 140 g de solução tânica a 50 % de *Pinus oocarpa*. Para os tratamentos com pH 3 e 4 (T2 a T7), utilizou-se ácido acético glacial (pH =1,59) e para pH 6 e 7 (T8 a T13), utilizou-se hidróxido de sódio a 10 % (pH= 14,06).

Para se obter o pH desejado, o reagente foi adicionado com auxílio de pipetas graduadas, procedendo-se a homogeneização da solução. O pH da solução foi medido continuamente, registrando-se o valor final indicado no pH-metro após 4 minutos.

Este procedimento foi realizado a cada adição de reagente até atingir o pH desejado. No anexo 3 encontra-se o detalhamento do procedimento experimental.

Após obtenção do pH desejado, as amostras foram colocadas em balões de fundo chato e levadas ao refluxo por diferentes tempo (30, 60, 90 minutos). Após o refluxo, a solução resultante foi colocada em bandejas e levadas a estufa de 103° ±3°C por um período

de 8 horas para completa evaporação. Após seco, o extrato foi macerado e acondicionado em potes para posterior confecção de soluções a 45% de extrato tânico hidrolisado, a partir das quais foram determinadas as propriedades adesivas, a saber: viscosidade, teor de sólido, tempo de formação de gel e pH.

3.6 Propriedades dos Extratos Tânicos antes e após a Hidrólise

Na determinação das propriedades dos extratos foi confeccionada uma solução de extrato tânico hidrolisado a 45%. As seguintes propriedades foram avaliadas: viscosidade, teor de sólidos, tempo de formação de gel e pH. Soluções de taninos a 45 %, utilizadas como testemunha, tiveram também suas propriedades adesivas avaliadas. Para cada análise, foram realizadas cinco repetições.

3.6.1 Determinação da viscosidade

Após preparo e homogeneização de solução tânica a 45 %, a viscosidade foi determinada utilizando-se copo Ford nº 5 (Universal) (ASTM D-1200). Aproximadamente 130 ml de solução de extrato foram colocadas no copo e o tempo necessário para o escoamento da solução pelo copo foi registrado. O valor da viscosidade foi obtido de acordo com a seguinte fórmula:

$$V = (3,82 \times t - 17,28) \times d,$$

onde:

V= viscosidade expressa em cp;

t = tempo de escoamento (em segundos)

d= densidade da solução tânica em g/cm³ .

3.6.2 Determinação do teor de sólidos

O teor de sólidos foi determinado da seguinte forma: Após a homogeneização da solução, pesou-se uma pequena amostra determinando seu peso úmido. Após a secagem por aproximadamente 15 horas em estufa à 103° ± 2°C determinou-se seu peso seco. Da relação com massa seca e massa úmida obteve-se o teor de sólidos.

3.6.3 Determinação do tempo de formação de gel

Uma quantidade de 10 g da solução de extrato tânico a 45% foi colocada em um tubo de ensaio. Em seguida, adicionou-se uma solução de formaldeído a 37% (catalisador) na proporção de 20% sobre o teor de sólidos contidos na solução do extrato. A mistura foi homogeneizada com bastão de vidro, em banho-maria à temperatura de 90°C até o ponto de endurecimento. O tempo necessário para que a mistura alcance a fase gel expressa o tempo de formação de gel.

3.6.4 Determinação do pH

O pH da solução de extrato tânico a 45% foi determinado através de pH-metro digital, da marca QUIMIS Aparelhos Científicos LTDA, à temperatura ambiente. O valor do pH foi registrado após um tempo aproximado de 4 minutos de contato do eletrodo com a solução.

3.6.5 Análise Estatística

Os dados foram avaliados através de análise de variância e havendo diferença significativa, o teste de Tukey a nível de 95% de probabilidade para comparação das médias foi aplicado.

3.7 Preparação dos Materiais Extraídos para Análise no Infravermelho

Para espectroscopia no infravermelho, foram utilizadas amostras do extrato de *Pinus oocarpa*, extraídas na temperatura de 100°C e com 5% de sulfito de sódio, hidrolisadas e não hidrolisadas (testemunha).

Os materiais foram resfriados em nitrogênio líquido e posteriormente foram secos em um liofilizador (*TERRONI – Modelo ENTERPRISE*) (Figura 11A) durante 12 h. Os espectros foram registrados em um espectrômetro (*VARIAN 640-IR FT-IR spectrometer*) (Figura 11 B) utilizando 1mg de amostra e 100mg de KBr. Os espectros foram registrados no modo experimental de transmitância utilizando 4 cm⁻¹ de resolução, 128 varreduras, atenuação 17.



Figura 11. Liofilizador (TERRONI – Modelo ENTERPRISE) (A) e Espectrômetro de infravermelho VARIAN 640-IR acoplado ao microscópio FTIR (B) (OLIVEIRA, 2010).

3.8 Solubilidade dos Extratos Tânicos

Para verificar a solubilidade, uma amostra de 2,5 g dos extratos tânicos foi diluída em balão de 500 ml, com água destilada à temperatura de 50 °C. A solução permaneceu em agitação por 10 minutos e posteriormente foi filtrada em cadinhos de vidro sinterizados com massa conhecida. Os cadinhos permaneceram em estufa a 105 ± 3°C por 24 horas até peso constante, para obtenção da massa seca. A solubilidade foi calculada pela diferença entre a massa inicial (2,5 g) e a massa final seca.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação das Propriedades dos Extratos

As variáveis utilizadas para a determinação das propriedades dos extratos da casca de *Pinus oocarpa* a saber: teor de extrativos, teor de polifenóis condensados pelo método de Stiasny (Número de Stiasny – NS), teor de taninos, teor de não-taninos e valor de pH apresentaram distribuição normal dos dados e variâncias homogêneas. Para todas as variáveis, citadas anteriormente, foram encontrados diferenças significativas tanto para os fatores ou interação entre eles, exceto para o teor de não taninos no fator temperatura (Tabela 6).

Tabela 6. Valores de F para as variáveis utilizadas para determinação das propriedades dos extratos tânicos de *Pinus oocarpa*.

Fonte de variação	Teor de extrativos totais	Teor de polifenóis condensados	(%) Taninos	(%) Não-Taninos	pH
Temperatura (1)	168,37**	15,55**	232,39**	0,95 NS	137,16**
Teor de sal (2)	320,54**	24,50**	191,44**	101,32**	875,10**
Interação (1)x(2)	5,78**	16,96**	17,40**	13,03**	10,42**

** Significativo a 95%

NS: não-significativo

4.1.1 Teor de extrativos totais

Na Tabela 7 são mostrados os valores médios de comparação entre médias para os teores de extrativos totais da casca de *Pinus oocarpa*, obtidos nas diferentes percentagens de sulfito de sódio e diferentes temperaturas.

Tabela 7. Valores médios e comparação entre médias para a variável teor de extrativos totais da casca de *Pinus oocarpa*, obtidos em diferentes percentagens de sulfito de sódio e diferentes temperaturas.

Teor de extrativos totais					
Teor de Sulfito de Sódio - %	Temperatura de Extração -°C			Médias	
	60 ° C	80° C	100° C		
0	3,90 d B	7,23 d A	8,53 d A	6,55	
1	8,04 c A	10,02 c A	11,74 c A	9,93	
3	10,12 b C	13,44 b B	16,96 b A	13,51	
5	13,66 a C	16,96 a B	20,55 a A	17,06	
Médias	8,93	11,91	14,45	11,76	

Letras minúsculas diferem na mesma coluna e entre linhas distintas, e letras maiúsculas diferem na mesma linha, entre colunas distintas, ao nível de 5% de significância, pelo teste de Tukey.

Pela Tabela 7 pode-se observar que o aumento da temperatura proporcionou o aumento dos teores de extrativos totais. Estatisticamente, somente para a quantidade de 1% de sulfito de sódio, o aumento da temperatura não proporcionou aumento do teor de extrativos totais.

Ao utilizar-se 3% e 5% de sulfito de sódio, observar-se que quanto maior a quantidade de sulfito de sódio utilizada, maior é a influência da variação de temperatura sobre o teor de extrativos totais obtidos.

Quanto ao aumento dos teores do sal extrator sulfito de sódio, observa-se valores diferentes estatisticamente para todas as temperatura, isso demonstra a existência de maior influência da quantidade de sal extrator do que da temperatura nos valores de teores de extrativos totais obtidos da casca de *Pinus oocarpa*.

Na Figura 12, onde são mostrados os valores dos teores de extrativos em diferentes temperaturas e diferentes porcentagens de sal extrator (sulfito de sódio), conforme ocorreu aumento da temperatura e da porcentagem de sulfito de sódio ocorreu um aumento no teor de extrativos obtidos, sendo o tratamento que utilizou a temperatura de 100 °C e 5% de sulfito de sódio o que apresentou o maior rendimento (20,55%) em extrativos totais contidos na casca de *Pinus oocarpa*.

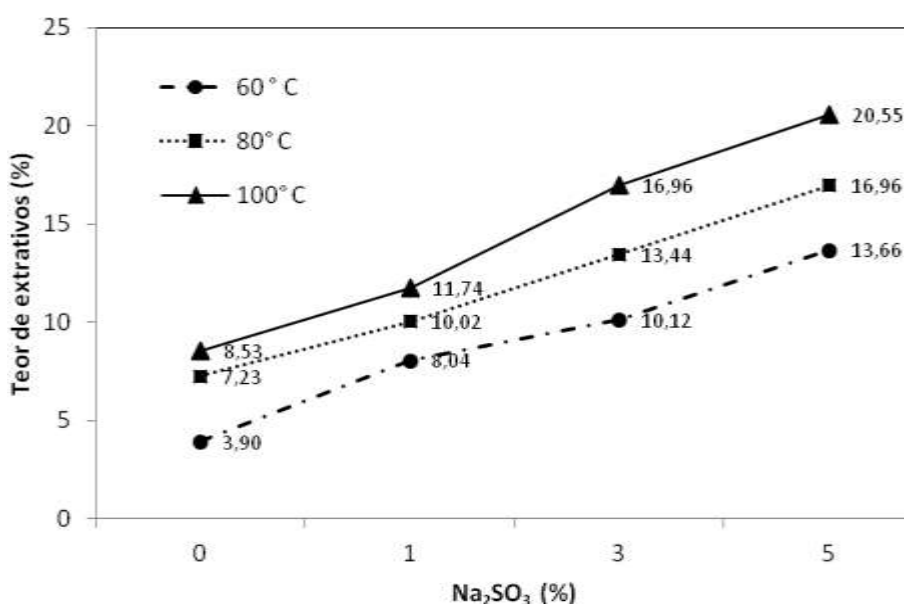


Figura 12. Teor de extrativos da casca de *Pinus oocarpa* em diferentes temperaturas, e diferentes porcentagens de sal extrator (sulfito de sódio).

Ferreira et al. (2009) encontraram teores de extrativos obtidos com adição de 5% de sulfito de sódio à temperatura de 100°C, de 32,49% da casca de *Pinus oocarpa*, e Vieira et al. (2011) encontraram valores de 30,1% de extrativos totais para a mesma espécie. O valor encontrado neste trabalho foi bastante inferior, sendo de 20,55%. Segundo Oliveira et al. (2005), a quantidade e qualidade dos extrativos, sofre variações nos teores das substâncias extrativas dentro de uma mesma espécie. Vários fatores também podem influenciar na quantidade do teor de extrativos totais como: idade, localização geográfica onde a espécie foi cultivada, região do tronco onde foram coletadas as cascas.

Diversos trabalhos encontrados na literatura comprovam o aumento do teor de extrativos, quando se emprega um sal extrator (VITAL et al., 2004; CARNEIRO, 2006; FERREIRA et al., 2009; VIERA et al., 2011).

A principal justificativa apontada para o aumento dos teores de extrativos (aumento do rendimento) deve-se a hidrólise das ligações interflavonóides, açúcares e gomas hidrocoloidais e à abertura do anel heterocíclico das moléculas de taninos, o que acarreta o aumento do número de sítios sujeitos à hidratação, aumentando sua solubilidade em água

(PIZZI,1994). Segundo Silva (2001), o aumento da solubilidade em água é responsável pelo maior rendimento em extrativos totais.

4.1.2 Teor de polifenóis condensados

Na Tabela 8 são apresentados os valores médios e as comparações entre médias para o teor de polifenóis condensados –NS das cascas de *Pinus oocarpa* obtidos em diferentes porcentagem de sulfito de sódio e diferentes temperaturas.

Tabela 8. Valores médios e comparações entre médias para o teor de polifenóis condensados –NS das cascas de *Pinus oocarpa* obtidos em diferentes porcentagem de sulfito de sódio e diferentes temperaturas.

Teor de polifenóis condensados - NS				
Teor de Sulfito de Sódio - %	Temperatura de Extração -°C			Médias
	60 ° C	80° C	100° C	
0	90,18 a A	89,82 a A	78,34 a B	86,4
1	79,30 a A	73,77 b B	84,44 a A	79,16
3	65,70 b B	75,69 b A	78,96 a A	73,45
5	56,83 b B	77,90 b A	83,46 a A	72,73
Médias	73,01	79,57	81,48	77,94

Letras minúsculas diferem na mesma coluna e entre linhas distintas, e letras maiúsculas diferem na mesma linha, entre colunas distintas, ao nível de 5% de significância, pelo teste de Tukey.

Observando a Tabela acima, nota-se tendências diferentes para o valor de NS resultando da interação entre os fatores temperatura e teor de sal.

Pela Figura 13 observa-se que todos os tratamentos apresentaram Número de Stiasny maior que 50, o que reafirma o grande potencial das cascas da espécie de *Pinus oocarpa* como fonte de polifenóis condensáveis para produção de adesivos para madeira. Ping et al. (2011) citando Stiasny (1906), definiu o número de Stiasny como uma indicação da pureza dos extratos de polifenóis. Pizzi (1994) afirma que o NS é um parâmetro que indica a capacidade dos extrativos reagirem com o formaldeído na preparação de adesivos.

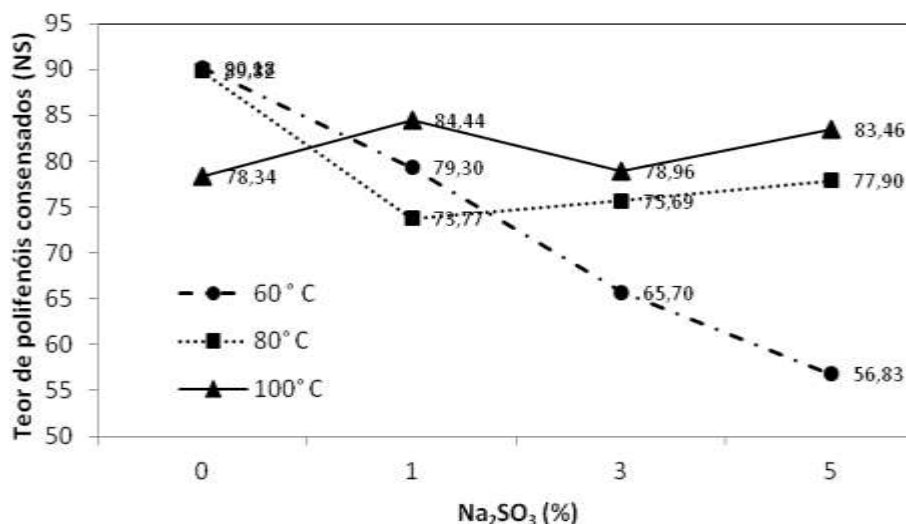


Figura 13. Teor de polifenóis condensados pelo método de Stiasny dos extrativos das cascas de *Pinus oocarpa* obtidos em diferentes temperaturas e diferentes porcentagens de sal extrator (sulfito de sódio).

Para a temperatura de 100°C a ausência ou presença do sal sulfito de sódio nas concentrações de 1%, 3% e 5% não acarretou diferenças estatísticas. Este resultado é contrário ao encontrado nos trabalhos de Ferreira et al. (2009) e Vieira et al. (2011) que encontram diferenças estatísticas para valores de NS para os mesmos teores de sulfito de sódio para a espécie de *Pinus oocarpa*. Ferreira et al. (2009) e Vieira et al. (2011) encontraram valores de NS de 97,32 e 89,9 respectivamente para extração realizada a 100°C e com 5% de sulfito de sódio, valores maiores do que o encontrado neste trabalho que foi de 83,46, para as mesmas condições.

Jorge et al. (1997) encontraram uma relação inversa do aumento de temperatura da extração com o número de Stiasny ao estudarem o melhor processo de extração para *Pinus pinaster* utilizando NaOH a 3%. O aumento da temperatura de extração tornou a extração menos específica para as substâncias condensáveis com o formaldeído, obtendo-se valores de NS de 105% para temperatura de 20°C e de 75% para temperaturas de 100°C.

A influência do teor do sal extrator sulfito de sódio para os valores de NS foi mais expressiva na temperatura de 60°C. Observa-se pela Figura 13 que conforme ocorreu o aumento do teor do sal extrator, menores foram os valores de NS. Na temperatura de 80°C embora o acréscimo de sal extrator tenha gerado valores diferentes, estes são considerados estatisticamente iguais, e desta forma tais valores diferem apenas da extração realizada sem sulfito de sódio (0%).

Ao utilizar 0% de sulfito de sódio o aumento da temperatura influencia negativamente, os valores de NS, ocorrendo a diminuição dos valores de NS, com o aumento da temperatura. Já utilizando-se concentrações maiores (3% e 5%) observa-se uma influência positiva nos valores de NS, ocorrendo um aumento desses valores. No caso da extração a utilizando-se 5% de sulfito de sódio, os valores variaram de 56,83 a 83,46. Para 3% de sulfito de sódio os valores de NS tiveram uma menor variação (65,70-78,96).

Ping et al. (2011) em estudos quanto ao melhor método de extração de taninos condensados do bagaço de uva utilizando diferentes sais extratores, entre eles o sulfito de sódio em diferentes temperaturas, observaram que com o aumento dos valores de temperatura e da concentração de reagentes foram obtidos maiores valores de NS. O autor justifica os resultados, devido à uma maior redução dos teores de açúcar.

Para Carneiro (2006), ao estudar as espécies de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden e *Anadenanthera peregrina* Speg observou que quanto maior o NS, menor é a porcentagem de substâncias não-tânicas presentes nos extratos. Segundo o autor, o decréscimo do valor de NS se deve a maior solubilização de açúcares, gomas, e hemiceluloses de baixo peso molecular, que não reagem com formaldeído na reação de Stiasny.

De modo geral, as extrações em água (sem a adição de sulfito) tenham apresentado os maiores valores de NS, estas apresentaram também os menores rendimentos em taninos, não sendo viável para produção de adesivos, pois a capacidade de um polifenol natural obter um impacto significativo como substituto de material polimérico, para ser utilizado como adesivo depende da disponibilidade da fração de taninos a baixo preço, com alta qualidade e em grande quantidade para suprir a demanda (PING et al., 2011).

4.1.3 Porcentagem de taninos

Na Tabela 9 são apresentados os valores médios e as comparações entre médias para os rendimentos em taninos condensáveis das cascas de *Pinus oocarpa* extraído em diferentes temperaturas e diferentes porcentagens de sal extrator (sulfito de sódio).

Tabela 9. Valores médios e comparações entre médias para os rendimentos em taninos condensáveis das cascas de *Pinus oocarpa* extraído em diferentes temperaturas e diferentes porcentagens de sal extrator (sulfito de sódio).

Teor de taninos (%)				
Teor de Sulfito de Sódio - %	Temperatura de Extração - °C			Médias
	60 ° C	80° C	100° C	
0	3,50 b B	6,48 c A	6,71 d A	5,63
1	6,38 a B	7,38 c B	9,89 c A	7,99
3	6,67 a C	10,16 b B	14,27 b A	10,37
5	7,77 a C	13,22 a B	17,15 a A	12,71
Médias	6,08	9,04	11,88	9,17

Letras minúsculas diferem na mesma coluna e entre linhas distintas, e letras maiúsculas diferem na mesma linha, entre colunas distintas, ao nível de 5% de significância, pelo teste de Tukey.

Observa-se pela Tabela 9 que, para todos os diferentes teores de sulfito de sódio, o rendimento em taninos condensáveis aumentou a medida que a temperatura também aumentou. Foi observada uma maior variação entre os teores de taninos condensáveis para os maiores teores de sulfito de sódio em relação à temperatura. Utilizando-se 3% de sulfito de sódio os valores variaram entre 6,67 - 14,27 %, respectivamente, nas temperaturas de 60°C e 100°C. Esta variação para o teor de sulfito de sódio de 5% foi de 7,77 - 17,15% respectivamente nas temperaturas 60°C e 100°C.

Observa-se que na temperatura de 100°C todas as variações do teor de sal resultaram em porcentagens de taninos condensáveis diferentes estatisticamente entre si, sendo essa variação maior do que a observada para as temperaturas de 60 e 80°C.

A seguir é apresentada a equação de regressão ajustada para os rendimentos em taninos condensáveis em diferentes concentrações de sulfito e diferentes temperaturas para a casca de *Pinus oocarpa*.

$$TTC = -5,76866 + 0,14746 t + 1,37804 s_2 \quad R^2 = 0,86$$

Onde ;

TTC = Teor de tanino condensável

t = Temperatura

s = Porcentagem de sulfito de sódio

Observando-se a Figura 14 é possível perceber que com o aumento da temperatura e do teor de sal as porcentagens em taninos condensáveis aumentaram.

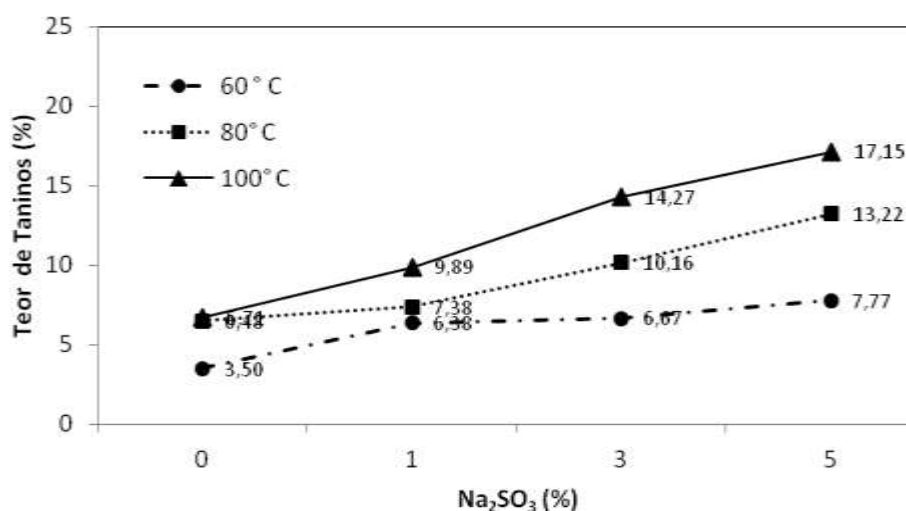


Figura 14. Rendimentos em taninos condensáveis das cascas de *Pinus oocarpa* extraído em diferentes temperaturas e diferentes porcentagens de sal extrator (sulfito de sódio).

O tratamento que utilizou a temperatura de 100°C e 5% de Na₂SO₃ apresentou rendimento em taninos condensáveis de 17,14%. Ferreira et al.(2009) e Vieira et al. (2011) encontraram valores de 27,09 e 22,65, respectivamente, para as mesmas condições de temperatura e teor de sal.

Segundo Pizzi (1994) ao se utilizar água na extração de taninos, a temperatura de extração varia de espécie para espécie. Para acácia são utilizadas as temperaturas de 94°C a 100 °C. Em quebracho, pinus e pecan empregam-se temperaturas inferiores a 70 °C. O uso de altas temperaturas não melhora o rendimento em material fenólico e pode favorecer a extração de materiais não-fenólicos. Entretanto, os resultados obtidos nesta pesquisa demonstraram o contrário: o aumento da temperatura favoreceu a retirada dos materiais fenólicos para a espécie *Pinus oocarpa*.

Ping et al.(2011), ao estudar a extração de taninos condensados do bagaço de uva com adição de sulfito de sódio comprovou que a introdução de um grupo sulfônico por sulfitação aumenta a produção da extração de tanino e favorece a solubilidade; esses fatores são resultados da abertura do anel heterocíclico durante a extração (Figura 7).

O aumento da solubilidade dos taninos submetidos ao processo de sulfitação é devido ao aumento do caráter nucleofílico dos anéis A (resorcinólicos ou floroglucinólicos) das unidades flavonóides, devido à introdução do grupamento sulfônico e de uma hidroxila nas unidades flavonóides, aumentando assim seu caráter hidrofílico. A sulfitação promove o decréscimo da rigidez das moléculas de taninos, do impedimento estérico e do número de ligações de hidrogênio intermoleculares, por meio da abertura do anel heterocíclico, o que acarreta aumento do número de sítios sujeitos à hidratação.

Vital et al. (2004) analisando a influência da temperatura na extração de taninos de *Eucalyptus grandis* observou que nas extrações a 70 °C a adição do sulfito de sódio ocasionou aumento nas quantidades de taninos extraídos em torno de 9,74; 21,41; e 30,75%, respectivamente, em 1,5; 3,0; e 4,5% de sulfito de sódio, em relação à extração apenas com água. Por esse motivo, para obter taninos da casca de *Eucalyptus grandis* em quantidade suficiente para a fabricação dos adesivos, empregou-se uma solução contendo 4,5% de sulfito de sódio, na temperatura de 70 °C. Já para obter taninos condensados da casca de *Eucalyptus pellita* foi necessário utilizar a temperatura de 100°C.

4.1.4 Porcentagem de não-taninos

Na Tabela 10 são apresentados os valores médios e as comparações entre médias para porcentagem em não-taninos condensáveis dos extratos da casca de *Pinus oocarpa* obtidos em diferentes temperaturas e diferentes porcentagens de sal extrator (sulfito de sódio).

Tabela 10. Valores médios e comparações entre médias para porcentagem de não-taninos condensáveis dos extratos da casca de *Pinus oocarpa* obtidos em diferentes temperaturas e diferentes porcentagens de sal extrator (sulfito de sódio).

Teor de não-taninos (%)				
Teor de Sulfito de Sódio - %	Temperatura de Extração - °C			Médias
	60 ° C	80° C	100° C	
0	0,41c B	0,75 b B	1,82 b A	0,97
1	1,67 c A	2,64 a A	1,86 bA	2,08
3	3,46 b A	3,29 a A	3,80 a A	3,52
5	5,90 a A	3,75 a B	3,41 a B	4,35
Médias	2,86	2,51	2,67	2,73

Letras minúsculas diferem na mesma coluna e entre linhas distintas, e letras maiúsculas diferem na mesma linha, entre colunas distintas, ao nível de 5% de significância, pelo teste de Tukey.

Observa-se que nos tratamentos em que não é utilizado sal extrator (teor de sulfito de sódio= 0%) o aumento da temperatura favorece a extração de compostos não-tânicos. Para os tratamentos que utilizaram teor de sulfito de sódio de 1 e 3% a temperatura não influenciou na extração de compostos não-tânicos. Já utilizando-se 5% de sulfito de sódio, nota-se que a 60 °C de temperatura, obtém-se a maior porcentagem de compostos não-tânicos.

Pela Figura 15 é possível observar que a porcentagem de não-taninos obtidos nos tratamentos utilizados foi baixa, não ultrapassando 6%.

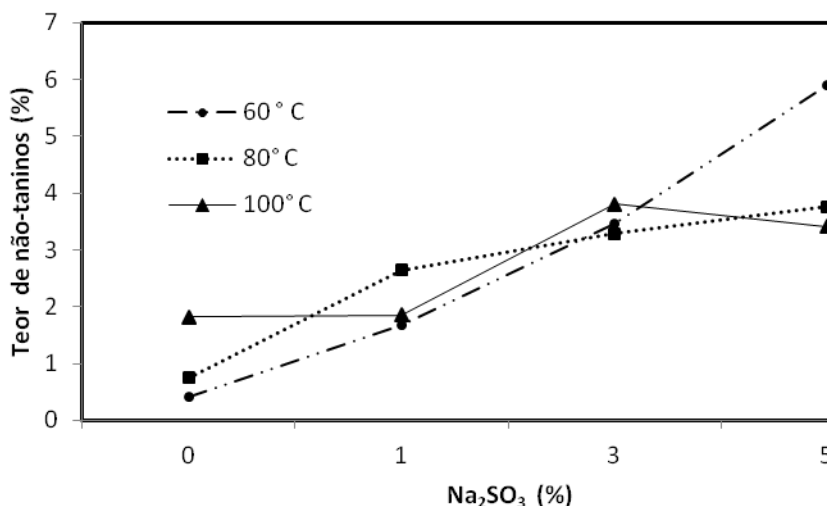


Figura 15. Porcentagem de não-taninos dos extratos da casca de *Pinus oocarpa* obtidos em diferentes temperaturas e diferentes porcentagens de sal extrator (sulfito de sódio).

Segundo Ferreira et al.(2009), os não-taninos correspondem a fração de açúcares, gomas e resinas existentes nos extrativos da casca de *Pinus oocarpa*, e sua quantificação é importante para avaliar a qualidade dos adesivos a serem confeccionados.

Gaugler & Grigsby (2009) estudando a degradação térmica dos taninos condensados da cascas de *Pinus radiata* afirmaram que o teor de carboidratos brutos varia em torno de 12 a 20 % dependendo da fonte da casca da árvore e das condições de extração utilizadas.

Nos trabalhos de Ferreira et al. (2009) e Vieira et al. (2011), a porcentagem de não – taninos apresentou uma diminuição quando houve aumento da porcentagem de sulfito de sódio para extração de taninos da casca de *Pinus oocarpa* . Esta tendência não foi observada neste trabalho uma vez que se observa pelos dados um aumento dos não-taninos, com a adição de sulfito de sódio.

Essa variação na porcentagem de não-tanino pode ser devido à características dos constituintes químicos, da idade, além das condições edafoclimáticas em que as árvores se desenvolveram.

4.1.5 pH

Na Tabela 11 são mostrados os valores e as comparações entre médias para o pH dos extratos de taninos da casca de *Pinus oocarpa* obtidos em diferentes temperaturas e diferentes porcentagens de sal extrator (sulfito de sódio).

Tabela 11. Valores médios e comparações entre médias para pH dos extratos de taninos da casca de *Pinus oocarpa* obtidos em diferentes temperaturas e diferentes porcentagens de sal extrator (sulfito de sódio).

pH				
Temperatura de Extração -°C				
Teor de Sulfito de Sódio - %	60 ° C	80° C	100° C	Médias
0	2,82 d A	2,78 d A	2,49 d A	2,7
1	4,27 c A	3,35 c B	3,28 c B	3,59
3	5,60 b A	4,80 b B	4,21 b C	4,87
5	6,45 a A	5,90 a B	5,31 a B	5,89
Médias	4,78	4,08	3,79	4,26

Letras minúsculas diferem na mesma coluna e entre linhas distintas, e letras maiúsculas diferem na mesma linha, entre colunas distintas, ao nível de 5% de significância, pelo teste de Tukey.

De modo geral, observa-se que o teor de sal e temperatura gera comportamentos antagônicos para o valor de pH dos extratos de *Pinus oocarpa* .

Nota-se que o aumento da temperatura favoreceu para diminuição do pH enquanto que o aumento do teor de sulfito de sódio favorece ao aumento dos valores de pH.

O comportamento do pH dos extratos da casca de *Pinus oocarpa* em diferentes temperaturas e diferentes porcentagens de sal extrator (sulfito de sódio) pode ser também visualizado na Figura 16.

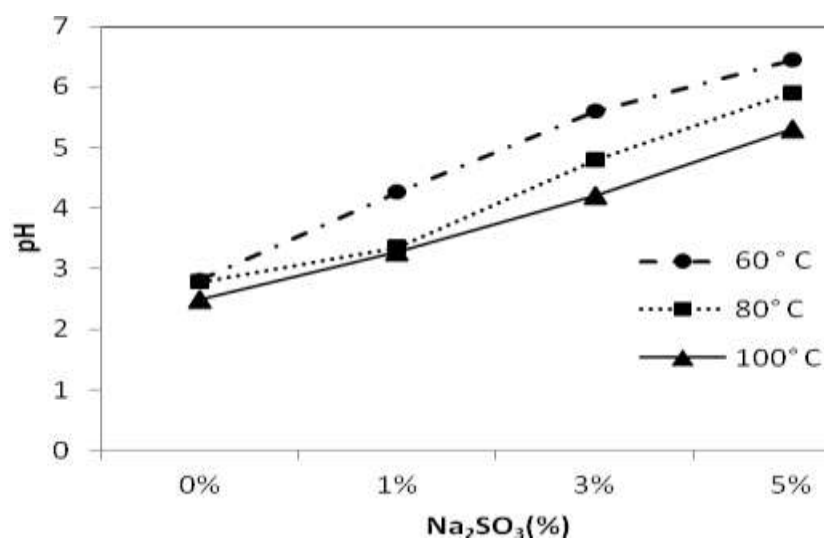


Figura 16. pH dos extratos de taninos da casca de *Pinus oocarpa* obtidos em diferentes temperaturas e diferentes porcentagens de sal extrator (sulfito de sódio).

Na Tabela 11 observa-se que os valores de pH para extração em água pura (0% de sulfito de sódio) variaram entre 2,82-2,49, valores bastante baixos que demonstram o caráter naturalmente ácido dos extrativos. Quanto aos valores médios de pH do extrato obtido sem adição de sulfito de sódio na diferentes temperaturas estes, foram estatisticamente iguais.

O aumento do teor de sal nas diferentes temperaturas provocou um aumento dos valores de pH nos extratos tânico; isso demonstra que o pH das soluções são mais influenciados pela variação do teor de sal do que pela variação da temperatura de extração. Apenas para o teor de 3% de sulfito de sódio observa-se uma maior variação dos valores de pH para as diferentes temperaturas de extração (Tabela 11).

O pH encontrado para o tratamento que utilizou 5% de sulfito de sódio e temperatura de 100°C é de 5,31 próximo aos valores encontrados por Ferreira et al.(2009) e Vieira et al. (2011) sendo de 5,42 e 5,68, respectivamente.

O pH é um fator importante, pois interfere no endurecimento dos adesivos (ROFFAEL & DIX, 1994). A acidez interfere na reação à medida que ocorre a condensação do tanino com formaldeído aumentando a velocidade da reação a medida que diminui os valores de pH (VIEIRA et al., 2011). Por outro lado condições muito alcalinas resultam em adesivos muito viscosos não sendo possível a sua utilização como adesivo conforme foi observada por Panamgama (2007) na extração de taninos da casca de *Pinus radiata* em condições muito alcalinas (pH 10,5).

Diferentes métodos e solventes podem ser utilizados para extração de taninos da casca ou madeira. Entretanto, a extração, em nível industrial, requer métodos simples e baratos. No processo de extração, a temperatura da água mais eficiente varia de espécie para espécie e a qualidade também é influenciada pelos produtos químicos utilizados na extração.

Para a escolha do melhor método de extração foram analisadas todas as propriedades em conjunto, ou seja, buscando-se o equilíbrio entre os valores de todas as análises para se eleger o melhor método.

Com base no pressuposto acima, o tratamento utilizando-se 5% de sulfito de sódio a temperatura à 100°C foi escolhido para a extração de taninos da casca de *Pinus oocarpa* em grandes quantidade para confecção de adesivos.

4.2 Propriedades dos Extratos Tânicos Antes e Após a Hidrólise

A Figura 17 ilustra o comportamento das soluções tânicas preparadas após hidrólise ácida (pH = 3/30min; pH= 3/60 min e pH= 3/90 min, respectivamente).

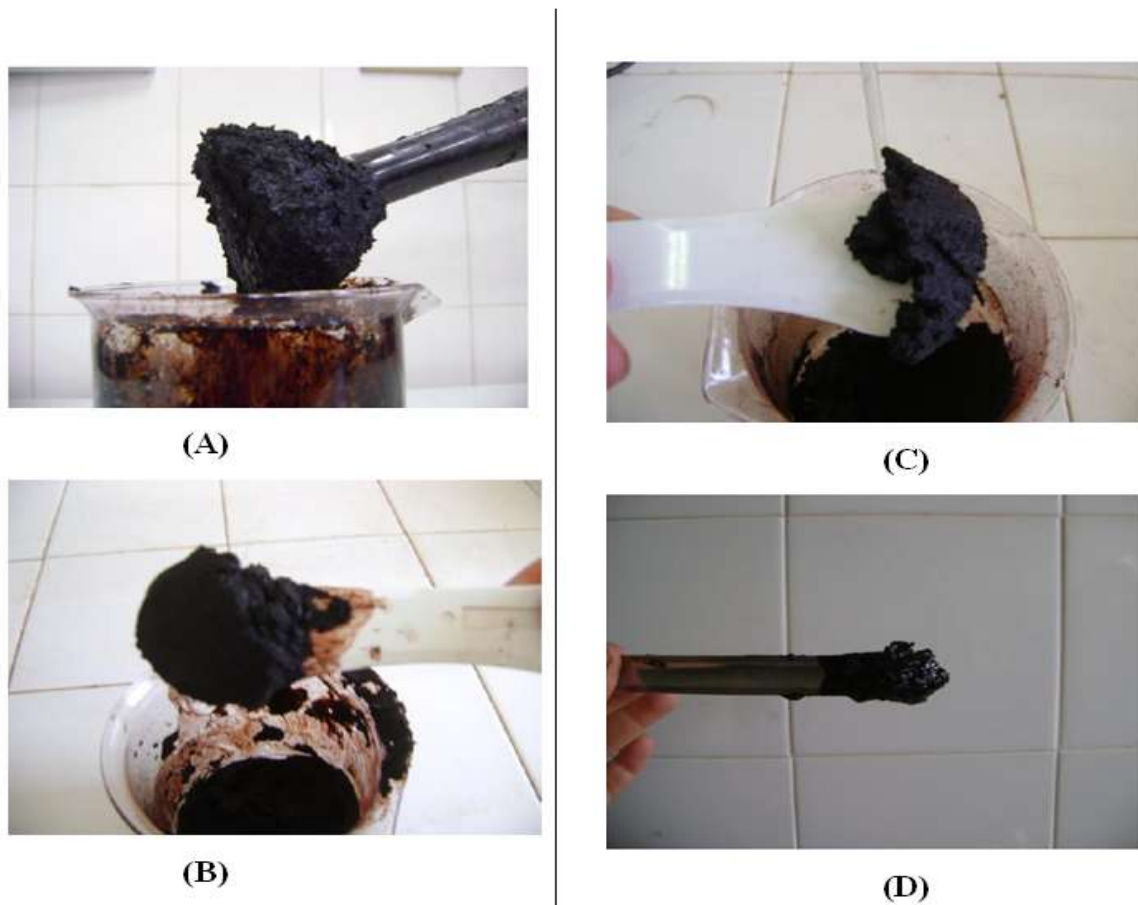


Figura 17. Aspectos das amostras dos tratamentos após a hidrólise ácida. (A) Tratamento 2 (pH=3/30min), (B) Tratamento 4 (pH=3/90 min), (C) Tratamento 3 (pH=3/60 min),(D) Tratamento 5 (pH= 4/30 min).

Analisando-se a Figura 17 (A,B,C) observa-se que os taninos de *Pinus oocarpa* obtidos após a hidrólise ácida em pH=3 (T2,T3,T4) tornaram-se insolúveis em água, não sendo possível avaliar suas propriedades adesivas. Entretanto, o tempo de reação da hidrólise parece ter influenciado no comportamento das amostras, pois foi observada diferença entre os tratamentos. O tratamento T2 (pH= 3/30min), após ser aquecido por 10 minutos em placa de aquecimento à $\pm 100^{\circ}\text{C}$ tornou-se fluido, porém 10 minutos após o aquecimento a solução endureceu. O T3 (pH= 3/60min) após ser levado ao aquecimento apresentou-se menos fluido que o T2 e endureceu após 3 minutos depois do aquecimento. O T4 (pH= 3/90 min) mesmo sobre aquecimento não mudou de consistência em nenhum momento, ao final do aquecimento e apresentava um aspecto endurecido.

Pela Figura 17-D observa-se que o tratamento T5 (pH= 4/30min) apresentou-se mais solúvel que os tratamentos realizados com pH=3, entretanto, não apresentou solubilidade suficiente adequada para determinar suas propriedades adesivas, sendo que quando aquecida a mistura derreteu porém em 4 minutos apresentou-se rígida novamente.

Nas amostras dos tratamentos T6 (pH=4/60min) e T7 (pH=4/90min) onde os taninos foram hidrolisados em pH=4, o aumento do tempo de reação favoreceu a obtenção de soluções extremamente viscosas não sendo possível avaliar suas propriedades adesivas.

De maneira geral, a hidrólise ácida pode ter causado alterações nas cadeias polifenólicas dos taninos da casca de *Pinus oocarpa*, que favoreceram uma auto-policondensação que foi acentuada conforme diminuição do pH pela adição de ácido acético, tornando o extrato insolúvel em água.

Segundo Almeida et al. (2010), para taninos de acácia negra sob a adição de paraformaldeído, à medida que o pH diminui, o tempo de polimerização da mistura aumenta. O autor justifica que o fenômeno seja decorrente da quebra das ligações interflavonóides causadas pelo paraformaldeído. Nos taninos de *Pinus oocarpa* pode ter ocorrido o contrário à medida que o pH diminuiu, a auto-policondensação foi favorecida com a adição de água.

A diminuição da solubilidade dos extratos tânicos de *Pinus oocarpa* submetidos à hidrólise ácida pode ser devido ao aumento da massa molecular do polímero, conforme descrito no parágrafo anterior. A presença de outros materiais desconhecidos no meio reacional durante a hidrólise pode ter contribuído para o bloqueio dos sítios livres tornando o extrato hidrolisado mais insolúvel e impedindo desta maneira confeccionar uma solução com mínimas características para ser utilizada como adesivo para madeira.

Nas amostras dos tratamentos T8(pH= 6/30min), T9(pH= 6/60min) e T10(pH= 6/90min), onde os taninos foram hidrolisados utilizando-se uma solução de NaOH 10%, o aumento do tempo de reação desfavoreceu a solubilidade dos taninos. Com amostras do tratamento T8 (pH= 6/30min) foi possível confeccionar uma solução à 45%. Entretanto, devido à mudança de consistência da solução em um tempo muito curto não foi possível proceder todas as determinações de suas propriedades adesivas. A passagem do adesivo pelo viscosímetro Corp Ford n° 5 demorou 37 minutos e 42 segundos; na segunda repetição, aos 24 minutos do teste, o adesivo mudou de consistência ficando extremamente viscoso com um aspecto semelhante ao adesivo de *Pinus oocarpa* não hidrolisado no momento que ocorre a cura. Para amostras do tratamento T8 foi possível determinar o tempo de gel que foi de 55 segundos, sendo este valor menor que o obtido com as soluções de taninos não hidrolisados que é de 89 segundos. Esta tendência de diminuição do tempo de gel com o aumento do pH para taninos da casca de *Pinus oocarpa* é inversa a observada por Carneiro et al. (2009) que ao estudar o efeito da hidrólise ácida em taninos de *Eucalipytus .grandis* observou uma tendência de aumento do tempo de gel conforme ocorria a diminuição do pH da solução. Segundo Carneiro (2006) a menor velocidade de cura desses adesivos se deve, provavelmente, a hidrólise ácida das ligações interflavonóides, que conseqüentemente aumentou a reatividade dos taninos com o formaldeído, aumentando-se também a entalpia do processo.

Com as amostras dos tratamentos T9 (pH= 6/60 min) e T10 (pH= 6/90 min) não foi possível a solubilização completa do extrato em pó, ficando as misturas com aspecto “coloidal”, impedindo a determinação das propriedades adesivas.

As amostras dos tratamentos T11(pH= 7/ 30min), T12(pH= 7/60min) e T13 (pH= 7/90min) revelaram resultados importantes . Com as amostras dos tratamentos T12 e T13, não foi possível obter uma solução tânica com fluidez necessária para aplicação industrial entretanto, a amostra do tratamento T11(pH= 7/30 min) apresentou resultados promissores.

Desta forma, optou-se por fazer um tratamento com pH 7 e tempo de reação de 15 minutos e os resultados das análises da solução adesiva de taninos deste tratamento e do tratamento T11 (pH 7/30min) estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Resultados das análises das soluções adesivas de taninos de *Pinus oocarpa* a 45%, não hidrolisados e submetidas à hidrólise alcalina.

Adesivo	Teor de sólidos (%)	Viscosidade (cp)	Tempo gel (s)	pH
Solução de taninos a 45%	45,19 A	2707,85	89	5,52 B
Solução de taninos a 45%/pH7/30min/100°C	43,14 AB	1958,42	62	6,44 A
Solução de taninos a 45%/pH7/15min/100°C	46,49 B	1790,31	60	6,68 A

* Letras iguais, dentro de uma mesma coluna, não diferem entre si, ao nível de 95 % de probabilidade pelo teste Tukey.

Com a hidrólise alcalina obteve-se uma diminuição dos valores de viscosidade da solução a 45% de taninos extraídos das cascas de *Pinus oocarpa*.

Embora estatisticamente a variação da viscosidade não tenha sido significativa, em nível prático esta redução é importante, pois permite a aplicação da solução adesiva de taninos da casca de *Pinus oocarpa* a 45% na sua forma pura para produção de painéis, bem como permite aumentar a porcentagem desta solução em misturas com os adesivos comerciais (em especial uréia-formaldeído), diminuindo os custos e favorecendo uma melhora nas propriedades mecânicas dos painéis (VIEIRA, 2006; FERREIRA, 2004).

Durante o preparo da solução a 45% de taninos extraídos da casca de *Pinus oocarpa*, observou-se que a solubilidade foi favorecida, sendo a solução preparada com mais facilidade do que as soluções de taninos de *Pinus oocarpa* não modificados pela hidrólise alcalina.

Segundo Sowunmi et al. (1996), a hidrólise alcalina, provavelmente, permite a abertura do anel heterocíclico aumentando a mobilidade das moléculas e da solubilidade dos extratos.

Observa-se na Tabela 12 que o tempo de reação (30 e 15 min) apresentou influência sobre a viscosidade e o tempo de formação de gel diminuiu.

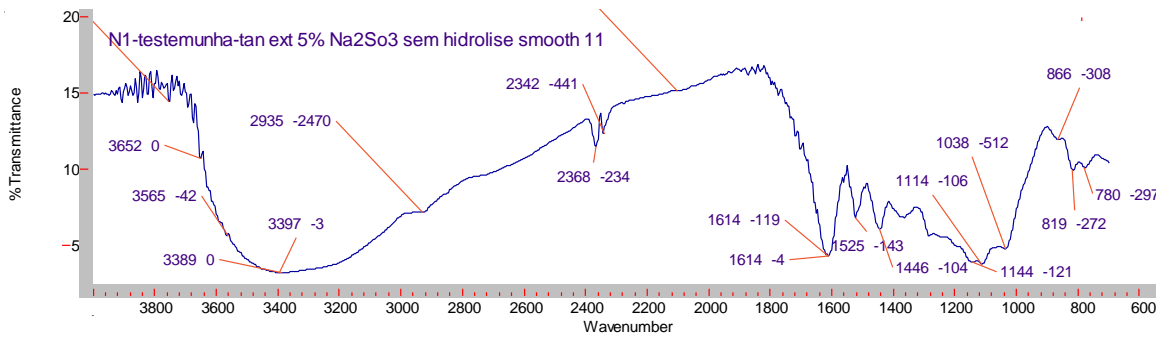
O extrato da casca de *Pinus oocarpa* extraído com 5% de sulfito de sódio a 100°C apresentou baixo teor de não-taninos (3,41%); portanto, a viscosidade estaria mais associada às variações de pH do que à existência de carboidratos nos extratos.

Ping et al. (2011) evidenciaram a existência de uma relação bastante baixa entre taninos condensados e o processo de sulfitação. Segundo os autores, de cada 15-25 flavonóides, apenas um sofreu sulfitação. Com base nesse trabalho, supõe-se que no caso dos extratos de *Pinus oocarpa*, o efeito tenha sido ainda menor, uma vez que as cadeias dos taninos de pinus são muito grandes (massa molecular=3500 μ). Ou seja, a sulfitação a nível de 5% de sulfito de sódio não foi suficiente para quebrar as moléculas de taninos de forma a aumentar sua mobilidade, diminuindo sua viscosidade. Entretanto, a adição de níveis elevados de sal, além de anti-econômica, pode elevar o pH a níveis muito básicos, com isso poderia ocorrer a hidrólise da lignina e de outras substâncias aumentando a viscosidade dos adesivos.

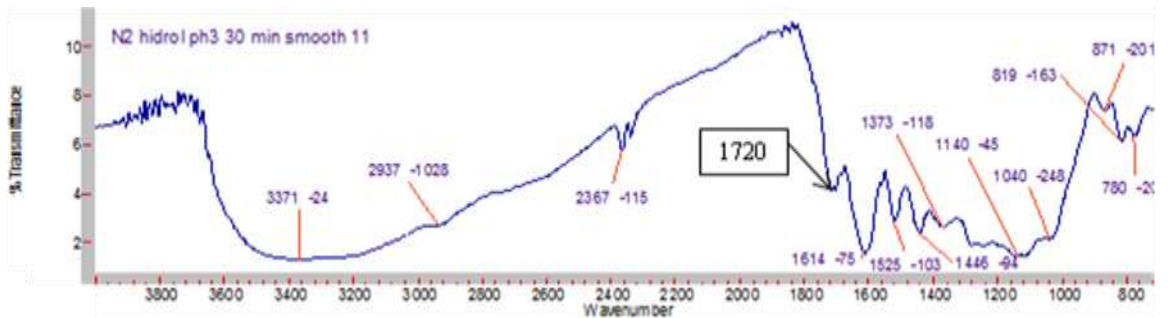
Segundo Gurgel (2008), a adição de 10% de sulfito de sódio na extração de *Pinus oocarpa* gera um teor de 6,33% de não-taninos. Outro fator indesejável é a diminuição na resistência dos adesivos à umidade; isto foi observado por Silva (2001), ao utilizar concentrações elevadas de sulfito de sódio (7 e 9%) na extração de taninos de 3 espécies de *Eucalyptus* (*Eucalyptus citriodora*, *Eucalyptus grandis x urophylla* e *Eucalyptus pellita*), o que coaduna com o que Pizzi (1994) postula como sendo um dos resultados esperado pela sulfitação, que é o aumento do caráter hidrofílico com a abertura do anel heterocíclico da unidade flavonóide dos taninos condensados.

4.3 Análise dos Espectros no Infravermelho e Solubilidade

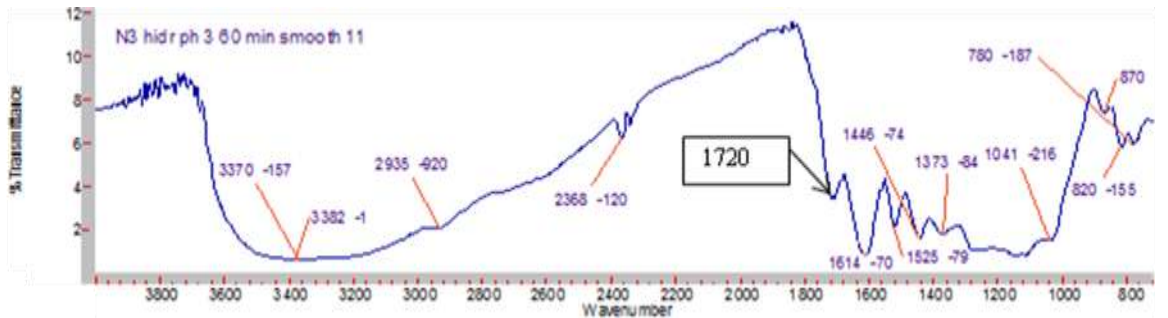
Na Figura 18 nota-se que os espectros das amostras dos tratamentos ácidos mostraram sinais característicos de presença de ácido carboxílico ($1720\text{-}1680\text{cm}^{-1}\text{-COOH}$). Há fortes evidências da presença de ácido acético, o que permite afirmar a existência de processo de auto-condensação das moléculas hidrolisadas.



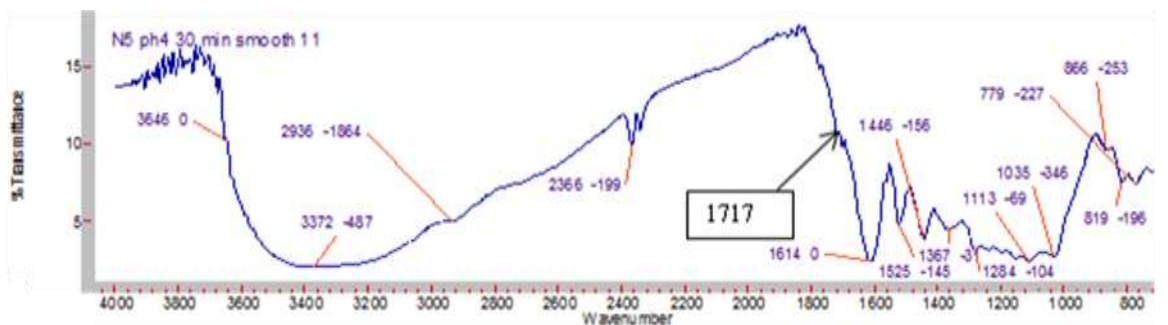
(A) Extraído com 5% de sulfito de sódio-Testemunha.



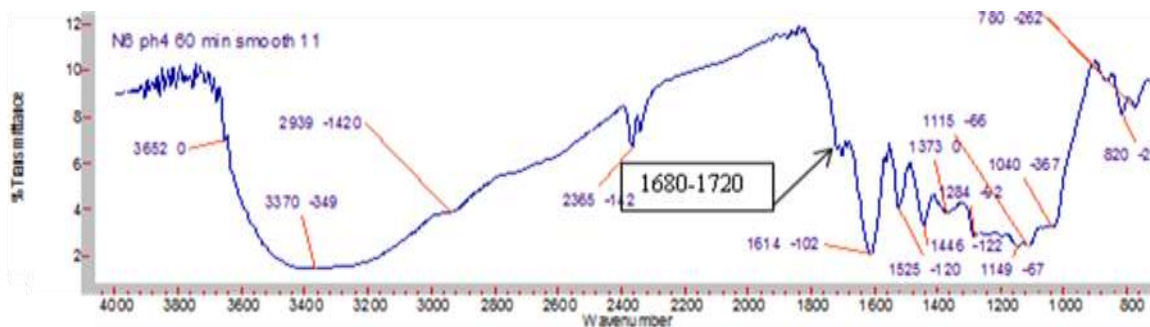
(B) Hidrólise com ácido acético sobre pH= 3 e 30 minutos de reação.



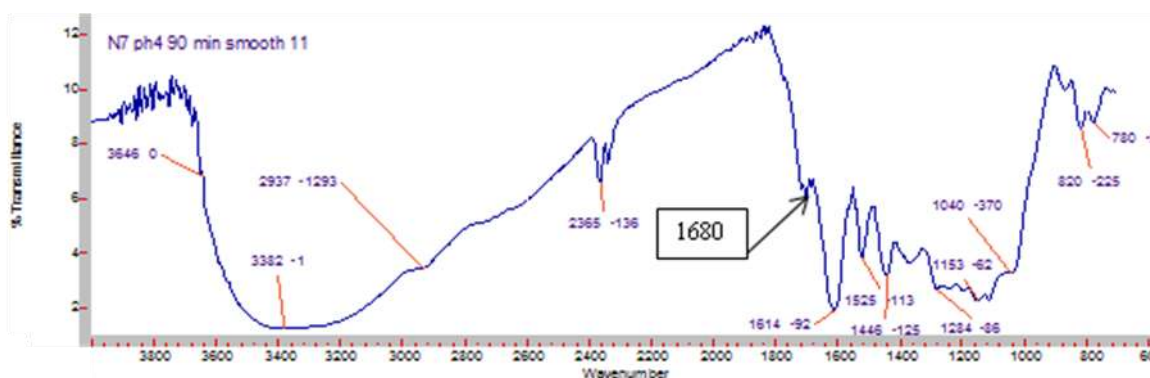
(C) Hidrólise com ácido acético sobre pH= 3 e 60 minutos de reação.



(D) Hidrólise com ácido acético sobre pH = 4 e 30 minutos de reação.



(E) Hidrólise com ácido acético sobre pH= 4 e 60 minutos de reação.



(F) Hidrólise com ácido acético sobre pH = 4 e 90 minutos de reação.

Figura 18. Espectros no infravermelho do extrato tânico da casca de *Pinus oocarpa* submetidos à hidrólise ácida.

Nos tratamentos alcalinos (Anexo 4), pode-se observar pequenas alterações das intensidades dos sinais (1600 cm^{-1}) em relação ao sinal padrão (1500 cm^{-1}) (estiramento do anel sem contribuição dos substituintes). Os espectros (ver como exemplo a Figura 19), também revelaram que não houve formação de substância carboxilada (ausência de sinal de carbonilas) conforme o modelo reacional proposto por Sowunmi et al. (1996) apresentado na Figura 9.

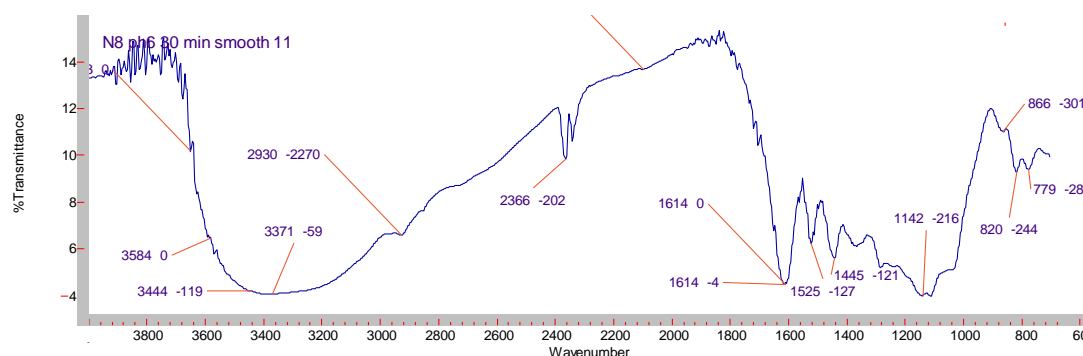


Figura 19. Espectro no infravermelho do extrato tânico (em pó) desidratado extraído com 5% de sulfito de sódio-Hidrolisado com hidróxido de sódio 10% sobre pH 6 e 30 minutos de reação.

Desta forma, na Figura 20, é proposto uma reação de hidrólise alcalina dos taninos da casca de *Pinus oocarpa*, sendo os possíveis produtos sal e água. A hipótese mais aprazível é que apenas esses tratamentos promoveram a solubilidade por tornarem os taninos alcalinos.

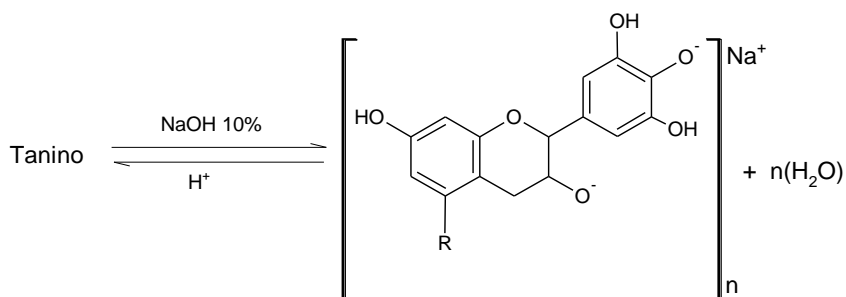


Figura 20. Proposta da reação de hidrólise alcalina dos taninos da casca de *Pinus oocarpa*.

4.4 Solubilidades dos Extratos

Pela Figura 21 pode-se observar que os tratamentos de hidrólise ácida em pH=3 apresentaram as menores solubilidades. Entretanto, observou-se um aumento da solubilidade à medida que o tempo de reação foi aumentado. No pH 4 a temperatura desfavoreceu a solubilidade. De modo geral, o aumento do pH favoreceu ao aumento da solubilidade em água quente. As amostras dos tratamentos 7 (pH=4/90 min) apresentaram comportamento diferente dos demais com uma solubilidade de apenas 82,39 %.

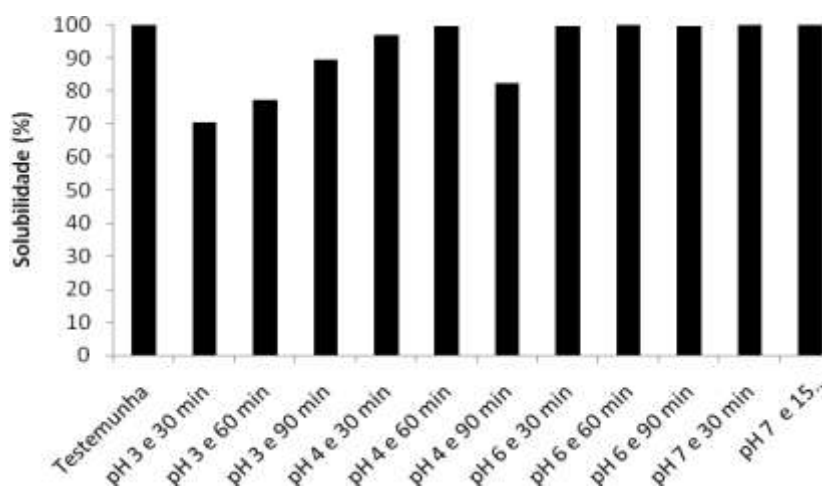


Figura 21. Solubilidade dos extratos tânicos de *Pinus oocarpa* antes e após processo de hidrólise ácida e alcalina.

A solubilidade está diretamente relacionada ao tamanho molecular das substâncias, ou seja, quanto maior as moléculas mais insolúveis estas se tornam. Portanto fica evidenciado que a hidrólise ácida favoreceu ao aumento das moléculas, devido autocondensação que ocorreu entre as cadeias de taninos.

5. CONCLUSÕES

O aumento da temperatura (60°C, 80°C, 100°C) e do teor de sulfito de sódio (0%, 1%, 3%, 5%) favoreceram a retirada de material fenólico das cascas de *Pinus oocarpa*, sendo o efeito do sal mais evidente do que da temperatura.

O melhor processo de extração dos taninos condensáveis da casca de *Pinus oocarpa* dentro dos processos testado foi utilizando-se 5% de sulfito de sódio à temperatura a 100°C.

A hidrólise ácida dos taninos da casca de *Pinus oocarpa* prejudicou suas propriedades adesivas, reduzindo sua solubilidade. Desta forma, a hidrólise ácida para os taninos da casca de *Pinus oocarpa* não é recomendada.

Com a hidrólise alcalina é possível obter redução da viscosidade do extrato tânico de *Pinus oocarpa*, otimizando suas propriedades adesivas, permitindo assim a aplicação da solução adesiva de taninos da casca de *Pinus oocarpa* a 45%, para produção de painéis bem como possibilitando aumentar a porcentagem desta solução em misturas com os adesivos comerciais, diminuindo os custos.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As cascas de *Pinus oocarpa* apresentam grande potencial como fonte de polifenóis condensáveis para produção de adesivos para madeira.

São necessárias mais pesquisas visando a extração apenas das moléculas de taninos condensáveis das cascas de *Pinus oocarpa*, para composição de um adesivo mais puro, onde as características químicas serão mais facilmente controladas e modificadas.

Recomenda-se submeter a testes de colagem painéis produzidos utilizando adesivo compostos de taninos da casca de *Pinus oocarpa*, para verificar o efeito da hidrólise alcalina sobre as propriedades físicas e químicas dos painéis.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, N. F.; MORI, F. A.; GOULART, S. L.; MENDES, L. M. Estudo da reatividade de taninos de folhas e cascas de barbatimão *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Covill **Revista Scientia Forestalis**. Piracicaba, v.38, n.87, p. 401-408, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: Test Method for Viscosity by Ford Viscosity. ASTM D-1200, 1994.

BATE-SMITH, E. C. Adstringent tannins of *Acer* species. **Phytochemistry**, Oxford, v.16, p.1421-1426, 1977.

BATTESTIN, V.; MATSUDA, L. K.; MACEDO, G. A. Fontes e aplicações de taninos e tanases em alimentos. **Alimentação e Nutrição**, Araraquara, v.15, n.1, p.63-72, 2004.

BRINK, M. *Pinus oocarpa* Schiede ex Schldl. [Internet] Record from Protabase. Louppe, D., Oteng-Amoako, A.A. & Brink, M. (Editors). PROTA (Plant Resources of Tropical Africa / Ressources végétales de l'Afrique tropicale), Wageningen, Netherlands. In: < <http://database.prota.org/search.htm> >. Acesso em: 13 /11/2011.

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

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

BRUNETON, J.; **Elementos de Fitoquímica y de Farmacognosia**, Ed. Acribia, SA: Espanha, 1991.

CARNEIRO, A. C. O. **Efeito da hidrólise ácida e sulfitação de taninos de *Eucalyptus grandis* W.Hill ex Maiden e *Anadenanthera peregrina* Speg nas propriedades de adesivos**. 2006.182f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestal). Universidade Federal de Viçosa- Viçosa-MG, 2006.

CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; CARVALHO, A. M. M. L; OLIVEIRA, A. C.; PEREIRA, B. L. C; ANDRADE, B. G. Determinação da massa molar de taninos vegetais através da técnica da cromatografia de permeação em gel. **Revista Scientia Forestalis**. v.38, n.87, p. 419-429, 2010.

CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; FREDERICO, P. G. U.; SANTOS, R. C. S.; JUNIOR, W. P. S. Efeito da hidrólise ácida dos taninos de *Eucalyptus grandis* w. Hill ex Maiden nas propriedades dos adesivos tânicos. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.33, n.4, p.733-739, 2009.

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

CHEN, C. M.; PAN, J. K. Efeccts of extraction on yields and characteristics of bark extracts. **Holzforschung**, v.45, n.2, p. 155-159, 1991.

CRUZ, J.G.H. **Alternativas para a aplicação de coagulante vegetal à base de tanino no tratamento do efluente de uma lavanderia industrial**. 2004.76p. Dissertação (Mestrado profissionalizante em Engenharia, com ênfase em Engenharia Ambiental e Tecnologias limpas). Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS. Porto Alegre-RS, 2004.

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

DUNKY, M.; PIZZI, A. Wood adhesives. In: Chaudhury, M. and Pocius, A.V. (Eds.), **Adhesive Science and Engineering – 2: Surfaces, Chemistry and Applications**. Elsevier, Amsterdam, chap. 23, p.1039–1103. 2002.

FECHTAL, M.; RIEDL, B. Use of *Eucalyptus* and *Acacia molissima* bark extract formaldehyde adhesives in particleboard manufacture. **Holzforschung**, Berlin, v.47, n.4, p.349-357, 1993.

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. **Floresta e Ambiente**. v.10, n.2, p.100-104, 2003.

FERREIRA, E. S. **Utilização dos Polifenóis da Casca de Pinus para Produção de Adesivos para Compensados**. 2004. 101f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2004.

FERREIRA, E. S.; LELIS, R. C. C.; BRITO, E. O.; NASCIMENTO, A. M.; MAIA, J. L. S. Teores de taninos da casca de quatro espécies de pinus. **Floresta e Ambiente**, v.16, n.2, p.30-39, 2009.

FRIHART, C. R. Wood adhesion and Adhesives. In: **Handbook of chemistry and wood composites**. CRC Press 2000 N.W. Corporate Blvd., Boca Raton, Florida.2005.

GARNIER, S.; PIZZI, A. CHT and TTT Curing Diagrams of Polyflavonoid Tannin Resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v.81, p.3220–3230, 2001.

GARNIER, S; PIZZI, A; VORSTER, O. C; HALAZ, L. Rheology of Polyflavonoid Tannin–Formaldehyde Reactions Before and After Gelling. I. Methods. **Journal of Applied Polymer Science**, v.86, p.852–863, 2002.

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

GONÇALVES, C. A. **Utilização do tanino da madeira de *Mimosa caesalpiniaefolia* Bentham (Sabiá) como matéria prima alternativa para a produção de adesivos**. 2000. 100f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) – Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica – RJ, 2000.

GONÇALVES, F. G; LELIS, R. C. L; OLIVEIRA, J. T. Influência da composição da resina tanino-uréia-formaldeído nas propriedades físicas e mecânicas de chapas aglomeradas. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.32, n.4, p.715-722, 2008.

GURGEL, M. **Avaliação das propriedades de colagem de taninos de *Pinus oocarpa* e de suas misturas com taninos de acácia negra e uréia-formaldeído**. 2008. 29p. Monografia (Graduação em Engenharia Florestal). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica – RJ, 2008.

HASLAM, E. **Chemistry of vegetable tannins**. London: Academic, 1966.177p.

HASLAM, E. **Plant polyphenols**. Cambridge: Cambridge University Press, 1989. 230p.

HERGERT, H. L. Condensed Tannins in adhesives: Introduction and historical perspectives. In: HEMINGWAY, R. W., CONNER, A. H., BRANHAM, S.J. **Adhesives from renewable resources**. American Chemical Society, Washington, D.C., p.155-171, 1989.

HILLIS, W. E. **Natural Polyphenols (Tannins) as a Basis for Adhesives**. Second Weyerhaeuser science Symp.: Phenolic Resins. Chemistry and Application, p.171-187, 1981.

HOONG, Y. B.; PARIDAH, M. T.; LUQMAN, C. A.; KOH, M. P; LOH, Y. F. Fortification of sulfited tannin from the bark of *Acacia mangium* with phenol–formaldehyde for use as plywood adhesive. **Ind. Crops Prod.** v. 30, p.416–421, 2009.

JORGE, F.C; BRITO, P; PEPINO, L.; PORTUGAL, A.; GIL, H.; COSTA, R. P. Aplicações para as Cascas de Árvores e para os Extractos Taninosos: Uma Revisão. **Silva Lusitana**. v.9, n.2, p.225 - 236, 2001 .

KAGEYAMA, P. Y; VERCOVSKY, R; FERREIRA, M.; NICOLIELO, N. Variação genética entre procedências de *Pinus oocarpa* Schiede na região de Agudos - SP. **IPEF** n.14, p.77-120, 1977.

KEINERT, J.; WOLF, F. **Alternativas de adesivos à base de taninos para madeira**. Curitiba: FUPEF, 1984. 25 p. Série Técnica.

LAVIER, M. L. **Wood structure and composition**. New York, Marcel Dekker Inc: 1991. 488 p.

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. 249f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais). Universität Göttingen - Alemanha, 1995.

LORENZI, H; SOUZA, H. M. **Árvores exóticas no Brasil: madeireiras, ornamentais e aromáticas**. Instituto Plantarum, 2005, 382p.

CHUDNOFF, M. **Tropical Timbers of the World**. USDA Forest Service. Ag. Handbook No. 607. 1984.

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

MORI, C. L. S. O.; MORI, F. A.; PIMENTA, A. S.; MELO, V. M. Influência da temperatura, tipos e concentrações de sais inorgânicos no rendimento em taninos das cascas de *Eucalyptus*. In: VI CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL SOBRE FLORESTAS. Forest 2000. **Anais...**, p. 408, 2000.

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

MORI, F. A.; MORI, C. L. S. O.; MENDES, L. M.; SILVA, J. R. M.; MELO, V. M. Influência do sulfito e hidróxido de sódio na quantificação em taninos da casca de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*). **Revista Floresta e Ambiente**, Seropédica-RJ, v. 10, n.1, p.86 - 92, jan./jul. 2003.

KÖNIG, B.; ROFFAEL, E. Zur Extraktion von Fichtenrinden mit Harnstoff und Harnstoff-Formaldehyd-Polymeren, **Holz als Roh und Werkstoff** .v.61, p. 206-212, 2003.

OLIVEIRA, G. L. **Lignificação em *Struthanthus vulgaris* Mart.** 2010. 38p. Monografia (Graduação em Engenharia Florestal).- Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica – RJ, 2010.

OLIVEIRA, M. A. **Extração de polifenóis da semente de Cacao (*Theobroma Cacao*).** 2005. 72p .Dissertação, (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC, Florianópolis- SC, 2005.

PAES, J. B.; MORAIS, V. M.; LIMA, C. R. Resistência das madeiras de aroeira (*Myracrodruon urundeuva*), cássia (*Senna siamea*) e ipê (*Tabebuia impetiginosa*) a fungos e cupins xilófagos, em condições de laboratório. **Floresta e Ambiente**. Seropédica-RJ.v.9, n.1, p.135 - 144, jan./dez. 2002.

PAES, J. B.; DINIZ, C. E. F.; MARINHO, I. V.; LIMA, C. R. Avaliação do potencial tanífero de seis espécies florestais de ocorrência no semi-árido brasileiro. **Revista Cerne**. Lavras. v.12, n.3, p. 232-238, jul./set. 2006.

PAIVA, S. R.; HERINGER, A. P.; FIGUEIREDO, M. R; KAPLAN, M. A. C. Taninos condensados de espécies de Plumbaginaceae. **Revista Floresta e Ambiente**. v.9, n.1, p.153 - 157, jan./dez. 2002.

PANAMGAMA, L. A. Polyphenolic extracts of *Pinus radiata* Bark and networking mechanisms of additive-accelerated polycondensates. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, p. 2487–2493. 2007.

PEDIEU, R. **Valorisation des résidus d'écorce Du Bouleau blanc (*Betula papyrifera*) sous forme de fabrication de panneaux.** 2008. 261p. Thèse (Science du bois).Université Laval,Québec- Canadá, 2008.

PING, L.; PIZZI, A.; GUO, Z. D.; BROSSE, N. Condensed tannins extraction from grape pomace: Characterization and utilization as wood adhesives for wood particleboard. **Industrial Crops and Products**. v 34 , p.907-914, 2011.

PIZZI, A. Condensed tannins for adhesives. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.** v.2,p. 359-369. 1982.

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

PIZZI, A. Natural phenolic adhesives I: Tannin. In: **Handbook of adhesive technology**. Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong, 1994, 680p.

PIZZI, A. Natural phenolic adhesives I: Tannin. In: **Handbook of Adhesive Technology** (2nd ed., Revised and Expanded), p.573–587. 2003.

PIZZI, A. Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues. **Journal Adhesive Sciences Technology**,v.20,n.8, p.829–846, 2006.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. Marcel Dekker, New York, p.347-358, 1994.

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

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

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

SILVA, T. S. S. **Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto**. 1999. 87 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 1999.

SILVA, R. V. **Uso de taninos da casca de três espécies de eucalipto na produção de adesivos para madeira**. 2001.57f. Tese. (Mestrado em Ciência Florestal). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2001.

SIMÕES, C. M. O. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 4. ed. PortoAlegre/Florianópolis: Ed. da universidade/UFRGS/Ed. da UFSC, 2002.

SENAI-RS. **Reconstituição de chapas de aglomerado**. Centro Tecnológico do Mobiliário – CETEMO, 2006.40p.(Dossiê técnico)

SIMÕES, C. M. O. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**.1. Ed. Florianópolis: UFSC, 1999. p 489-573.

SOWUNMI, S.; EBEWELE, R. O.; PETERS, O.; CONNER, A. H. Differential scanning calorimetry of hidrolysed mangrove tannin. **Polymer International**,v.49, p.574-578,2000.

SOWUNMI, S.; EBEWELE, R. O.; CONNER, A. H.; RIVER, B. H. Fortified mangrove tannin-based plywood adhesive. **Journal of Applied Polymer Science**, v.62, n.3, p.577-584, 1996.

TONDI, G; PIZZI, A. Tannin-based rigid foams: Characterization and modification. **Industrial Crops and Products**. v.29, p.356–363.2009.

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. **Cerne**, Lavras, v.3, n.1, p.1–13, 1997.

VIEIRA, M. C. **Colagem de painéis OSB com adesivos à base de taninos da casca de *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl**. 2010. 71f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Departamento de Produtos Florestais, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.

VIEIRA, M. C; LELIS, R. C. C; SILVA, B. C.; OLIVEIRA, G. L. O. Tannin extraction from the bark of *Pinus oocarpa* var. *oocarpa* with sodium carbonate and sodium bisulfite. **Floresta e Ambiente**. Seropédica-RJ.v.18, n.1, p.1 - 8, jan./mar. 2011.

VITAL, B. R.; CARNEIRO, A. C. O.; PIMENTA, A. S.; LUCIA, R. M. D. Adesivos à base de taninos das cascas de duas espécies de Eucalipto para produção de chapas de flocos. **Revista Àrvore**, Viçosa-MG, v.28, n.4, p.571-582, 2004.

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

WEISSMANN, G. Untersuchung der Rindenextrakt von Lärchen. **Holzforschung und Holzverwertung**. v.37 n.4, p. 67-71, 1985.

WISSING, A. The utilization of bark II: Investigation of the Stiasny-reaction for the precipitation of polyphenols in Pine bark extractives. **Svensk Papperstidning**. v.58, n.20, p. 745-750, 1955.

YAZAKI, Y. *Holzforschung* 1985, 39, 267. IN: Panamgama, L. A. Polyphenolic Extracts of *Pinus radiata* Bark and Networking Mechanisms of Additive-Accelerated Polycondensates **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, p.2487–2493, 2007.

YAZAKI, Y.; AUNG, T. *Holzforschung* 1989, 43, 281. In: Panamgama, L. A. Polyphenolic Extracts of *Pinus radiata* Bark and Networking Mechanisms of Additive-Accelerated Polycondensates **Journal of Applied Polymer Science**, v.103, p.2487–2493, 2007.

YAZAKI, Y.; COLLINS, P. J. *Holz Roh Werkstoff* 1994, 52, 185. IN: Panamgama, L. A. Polyphenolic Extracts of *Pinus radiata* Bark and Networking Mechanisms of Additive-Accelerated Polycondensates **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, p. 2487–2493. 2007.

ZUCKER, W.V. 1983, Tannins: does structure determine function? An ecological perspective, **The American Naturalist**, Lancaster, v.121 n.3, p.335-365, 1983.

ANEXOS

ANEXO 1- ANOVA DOS TRATAMENTOS PARA VERIFICAR O EFEITO DO TEOR DE SAL E TEMPERATURA NA EXTRAÇÃO DE TANINOS DE *P. OOCARPA*

1) Quadro de ANOVA e verificação do Efeito do teor sal e da temperatura sobre o Teor de extrativos

Fonte de variação	Soma de quadrado	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p
Temperatura (1)	275,16	2	137,58	168,372	0,00
Teor de sal (2)	785,751	3	261,917	320,538	0,00
Interação (1)x(2)	28,351	6	4,725	5,783	0,00
Resíduo	31,868	39	0,817		
Total	1121,13	50	405,039	494,693	0,00

2) Quadro de ANOVA e verificação do Efeito do teor sal e da temperatura sobre o NS

Fonte de variação	Soma de quadrado	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p
Temperatura (1)	612,2	2	306,1	15,55	0,00
Teor de sal (2)	1446,8	3	482,3	24,5	0,00
Interação (1)x(2)	2003,4	6	333,9	16,96	0,00
Resíduo	767,7	39	19,7		
Total	4830,1	50	1142	57,01	0,00

3) Quadro de ANOVA e verificação do Efeito do teor sal e da temperatura sobre a porcentagem de taninos

Fonte de variação	Soma de quadrado	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p
Temperatura (1)	288,721	2	144,361	232,392	0,00
Teor de sal (2)	356,762	3	118,921	191,438	0,00
Interação (1)x(2)	64,86	6	10,81	17,402	0,00
Resíduo	24,227	39	0,621		
Total	734,57	50	274,713	441,232	0,00

4) Quadro de ANOVA e verificação do Efeito do teor sal e da temperatura sobre a porcentagem de não-tanino

Fonte de variação	Soma de quadrado	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p
Temperatura (1)	0,524	2	0,262	0,948	0,40
Teor de sal (2)	84,0288	3	28,0096	101,318	0,00
Interação (1)x(2)	21,6169	6	3,6028	13,032	0,00
Resíduo	10,7817	39	0,2765		
Total	116,9514	50	32,1509	115,298	0,40

5) Quadro de ANOVA e verificação do Efeito do teor sal e da temperatura sobre o pH

Fonte de variação	Soma de quadrado	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p
Temperatura (1)	7,6324	2	3,8162	137,16	0,00
teor de sal (2)	73,0443	3	24,3481	875,1	0,00
Interação (1)x(2)	1,7389	6	0,2898	10,42	0,00
Resíduo	1,0851	39	0,0278		
Total	83,5007	50	28,4819	1022,68	0,00

ANEXO 2- ANOVA DOS TRATAMENTOS DOS ADESIVOS HIDRÓLISADOS

1) Quadro de ANOVA da variável teor de sólidos

Fontes de Variação	G.L.	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Signif.
Tratamento	2	17.07407	8.537033	12.708	0.00697
Resíduo	6	4.030733	0.6717889		
Coeficiente de Variação	1.824				

2) Quadro de ANOVA da variável viscosidade

Fontes de Variação	G.L.	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Signif.
Tratamento	2	1431756.	715878.1	3.957	0.08019
Resíduo	6	1085485.	180914.2		
Coeficiente de Variação	19.763				

3) Quadro de ANOVA da variável tempo de gel

Fontes de Variação	G.L.	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Signif.
Tratamento	2	1590.889	795.4444	3.912	0.08176
Resíduo	6	1220.000	203.3333		
Coeficiente de Variação	20.115				

4)Quadro de ANOVA pH

Fontes de Variação	G.L.	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Signif.
Tratamento	2	2.254156	1.127078	28.037	0.00090
Resíduo	6	0.2412000	0.4020000E-01		
Coeficiente de Variação	3.225				

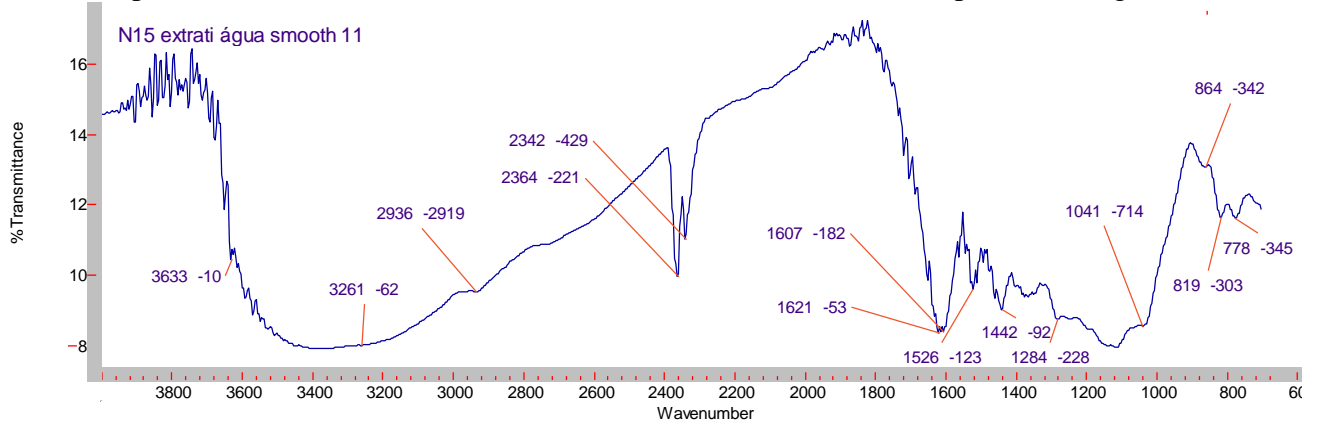
ANEXO 3- PROCEDIMENTOS DE HIDRÓLISE

Descrição dos procedimentos de hidrólise dos extratos tânico da casca de *Pinus oocarpa*

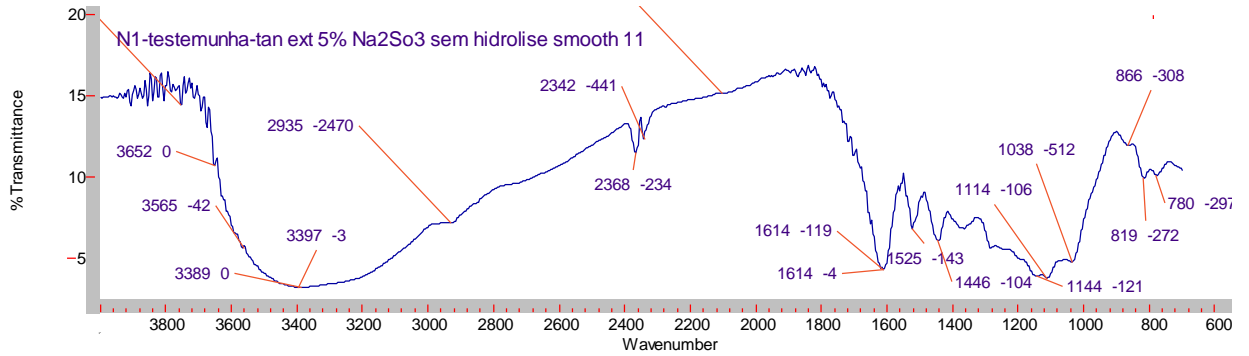
Tratamento	Solução de tanino de <i>Pinus oocarpa</i>				Reagente		
	Quantidade-mL	pH inicial	pH final	Temperatura -°C	Reagente	pH do reagente	Quantidade -mL
T1- Testemunha							
T 2 - pH 3/ 30min	300	5,12	3,09	30	ácido acético glacial	1,59	190
T3- pH 3/60min	420	5,18	3	26,94	ácido acético glacial	1,59	309
T4-pH 3/ 90min	420	5,1	3	26,27	ácido acético glacial	1,59	374
T5-pH 4/ 30min	420	5,13	4	27,18	ácido acético glacial	1,59	55
T6-pH 4/ 60min	370	5,16	4	28	ácido acético glacial	1,59	57
T7- pH 4/ 90min	420	5,38	3,99	28	ácido acético glacial	1,59	63
T8-pH 6/ 30min	420	5,74	6,13	30	hidróxido de sódio a 10%	14,06	6
T9-pH 6/ 60min	420	4,98	6,25	23,9	hidróxido de sódio a 10%	14,06	14
T10- pH6/90 min	420	5,36	6,01	28,3	hidróxido de sódio a 10%	14,02	10
T11-pH 7/30 min	420	5,43	7,02	28,9	hidróxido de sódio a 10%	14,06	18
T12- pH 7/15 min	420	5,42	7	31,2	hidróxido de sódio a 10%	14,06	20

ANEXO 4- ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

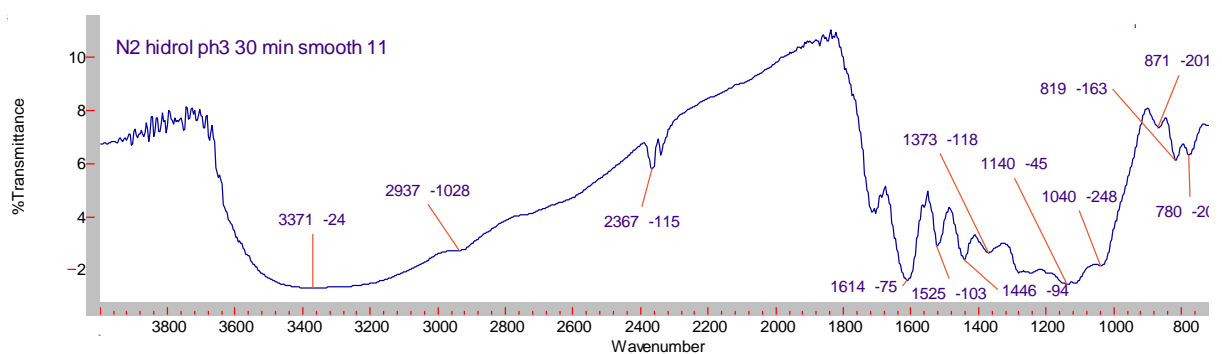
Espectro no infravermelho do extrato tânico desidratado extraído apenas com água.



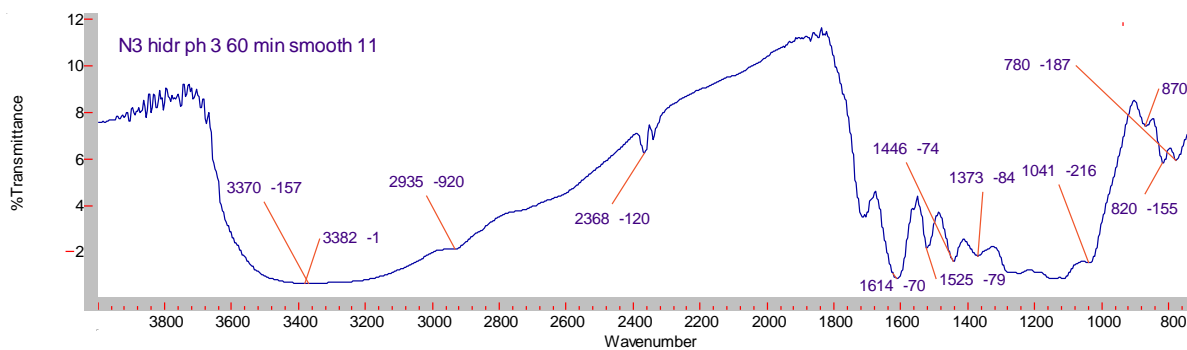
Espectro no infravermelho do extrato tânico (em pó) desidratado extraído com 5% de sulfito de sódio-Testemunha



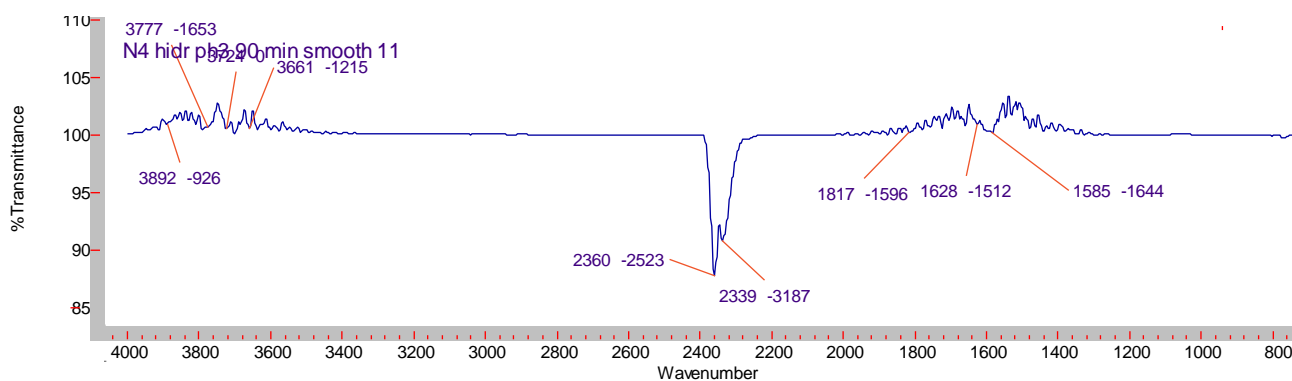
Espectro no infravermelho do extrato tânico (em pó) desidratado extraído com 5% de sulfito de sódio e Hidrolisado com ácido acético sobre pH 3 e 30 minutos de reação.



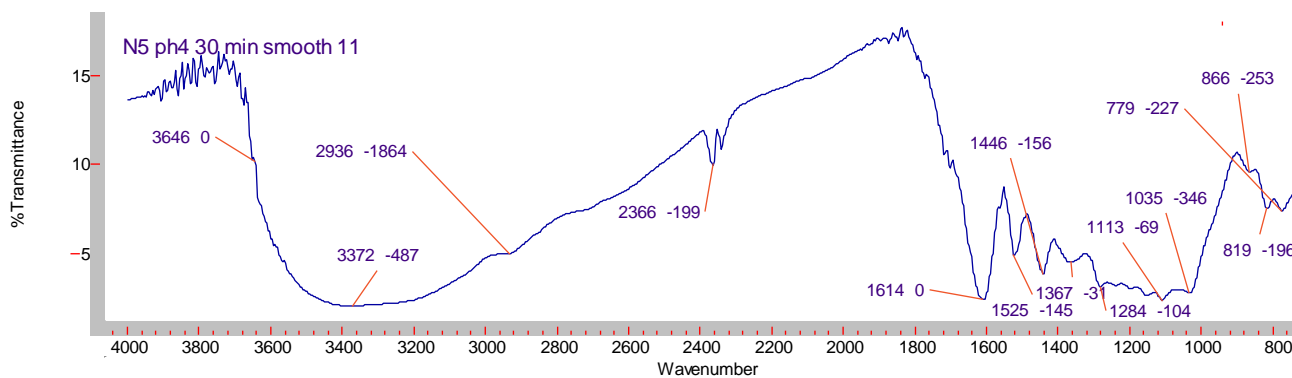
Espectro no infravermelho do extrato tânico (em pó) desidratado extraído com 5% de sulfito de sódio-Hidrolisado com ácido acético sobre pH 3 e 60 minutos de reação.



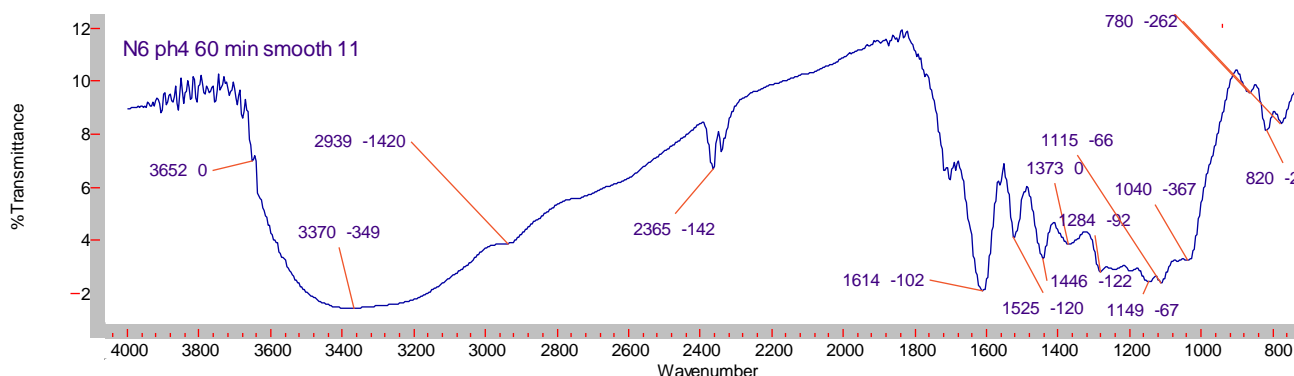
Espectro no infravermelho do extrato tânico (em pó) desidratado extraído com 5% de sulfito de sódio-Hidrolisado com ácido acético sobre pH 3 e 90 minutos de reação.



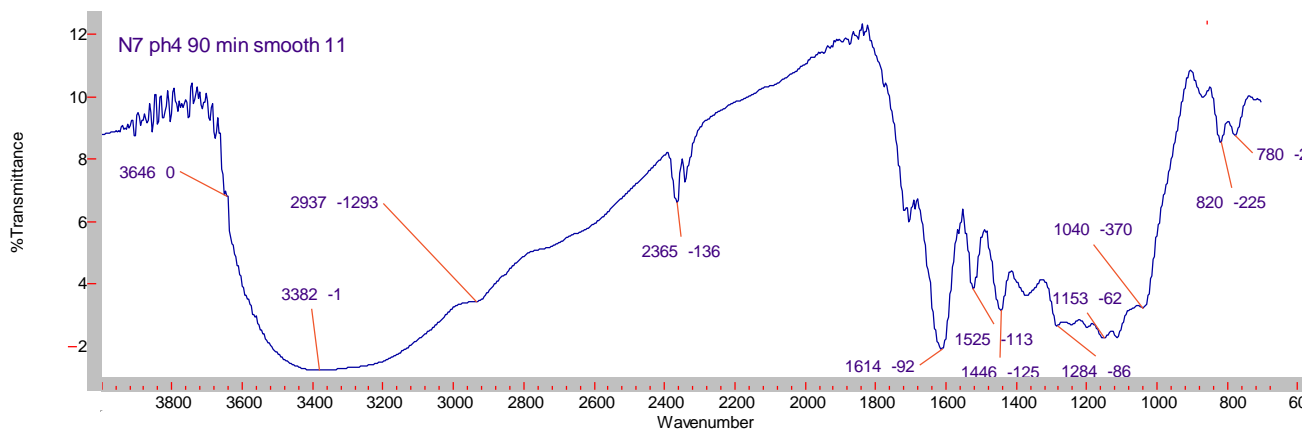
Espectro no infravermelho do extrato tânico (em pó) desidratado extraído com 5% de sulfito de sódio-Hidrolisado com ácido acético sobre pH 4 e 30 minutos de reação.



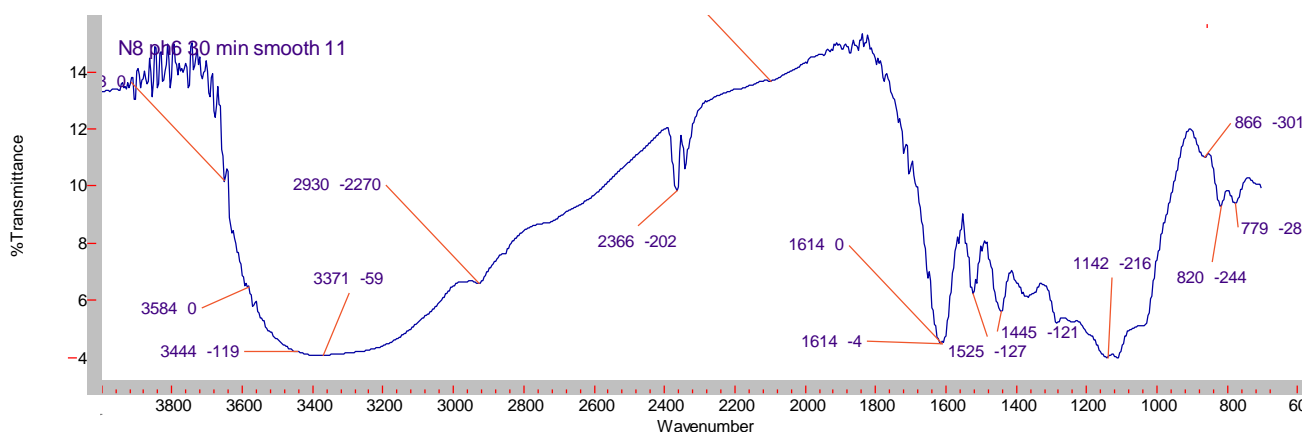
Espectro no infravermelho do extrato tânico (em pó) desidratado extraído com 5% de sulfito de sódio-Hidrolisado com ácido acético sobre pH 4 e 60 minutos de reação.



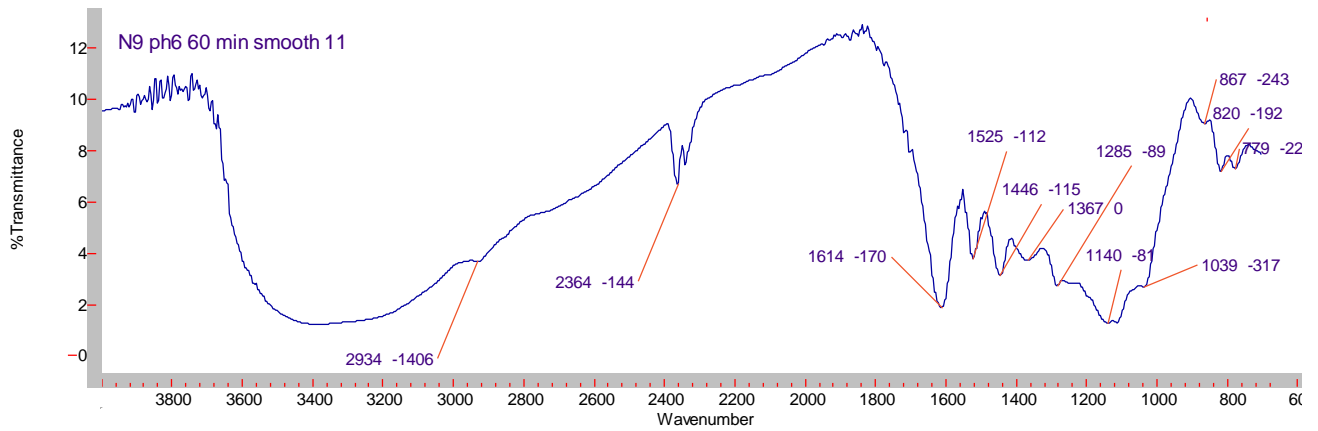
Espectro no infravermelho do extrato tânico (em pó) desidratado extraído com 5% de sulfito de sódio-Hidrolisado com ácido acético sobre pH 4 e 90 minutos de reação.



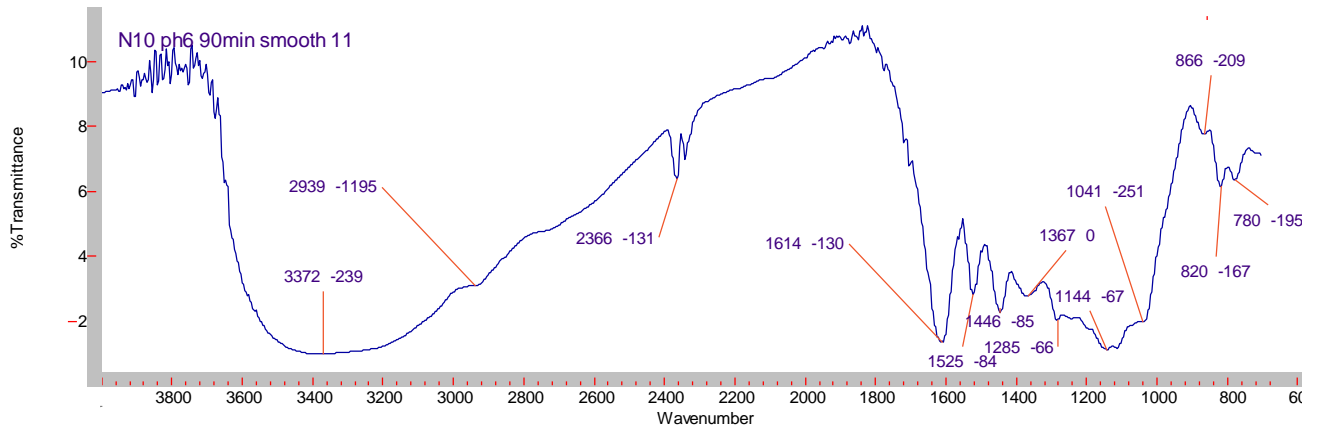
Espectro no infravermelho do extrato tânico (em pó) desidratado extraído com 5% de sulfito de sódio-Hidrolisado com hidróxido de sódio 10% sobre pH 6 e 30 minutos de reação.



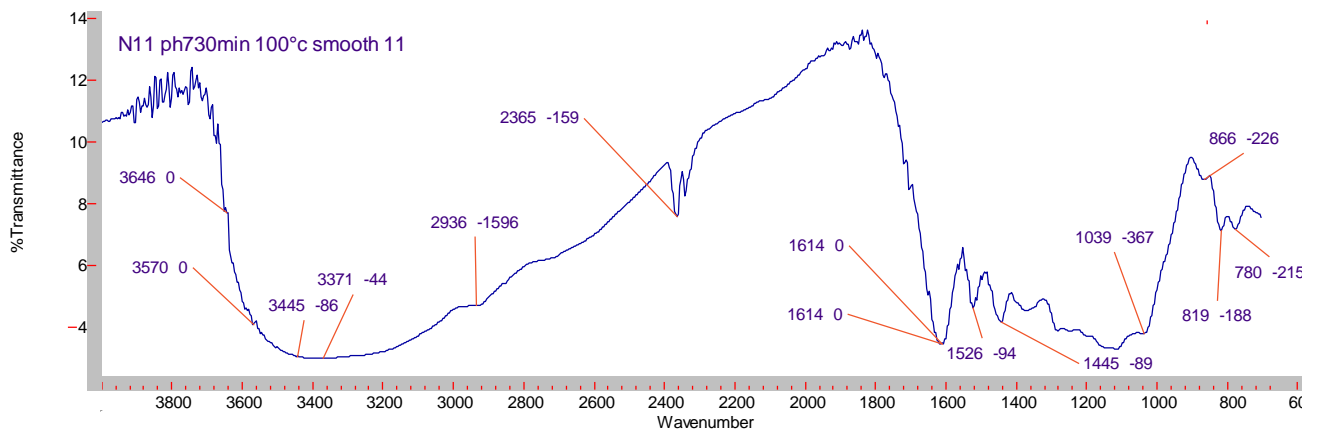
Espectro no infravermelho do extrato tânico (em pó) desidratado extraído com 5% de sulfito de sódio-Hidrolisado com hidróxido de sódio 10% sobre pH 6 e 60 minutos de reação.



Espectro no infravermelho do extrato tânico (em pó) desidratado extraído com 5% de sulfito de sódio-Hidrolisado com hidróxido de sódio 10% sobre pH 6 e 90 minutos de reação.



Espectro no infravermelho do extrato tânico (em pó) desidratado extraído com 5% de sulfito de sódio-Hidrolisado com hidróxido de sódio 10% sobre pH 7 e 30 minutos de reação.



Espectro no infravermelho do extrato tânico (em pó) desidratado extraído com 5% de sulfito de sódio-Hidrolisado com hidróxido de sódio 10% sobre pH 7 e 15 minutos de reação.

