

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS
QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS**

HELDER RICARDO MARCHINI

**EXTRAÇÃO DOS TANINOS DA ESPÉCIE *Pinus taeda* NO MUNICÍPIO
DE CURITIBANOS – SC E SUA AVALIAÇÃO PARA APLICAÇÃO
INDUSTRIAL COMO ADESIVO MODIFICADO**

DISSERTAÇÃO

PATO BRANCO

2015

HELDER RICARDO MARCHINI

**EXTRAÇÃO DOS TANINOS DA ESPÉCIE *Pinus taeda* NO MUNICÍPIO
DE CURITIBANOS – SC E SUA AVALIAÇÃO PARA APLICAÇÃO
INDUSTRIAL COMO ADESIVO MODIFICADO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de concentração: Química Biotecnológica.

Orientadora: Dr^a. Raquel Dalla Costa da Rocha

Co-orientadora: Dr^a. Sirlei Dias Teixeira

PATO BRANCO

2015

M316e Marchini, Helder Ricardo.

Extração dos taninos da espécie *Pinus taeda* no município de Curitiba – SC e sua avaliação para aplicação industrial como adesivo modificado / Helder Ricardo Marchini. -- 2015.

117 f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Profa. Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Pato Branco, PR, 2015.

Bibliografia: f. 102-109.

1. Adesivos. 2. Polifenóis. 3. Formaldeído. 4. Metabólitos secundários. I. Rocha, Raquel Dalla Costa da, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

CDD (22.ed.) 668.3



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Pato Branco
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de
Processos Químicos e Bioquímicos



TERMO DE APROVAÇÃO Nº 32

Título da Dissertação

“EXTRAÇÃO DOS TANINOS DA ESPÉCIE *Pinus taeda* NO MUNICÍPIO DE CURITIBANOS-SC E SUA AVALIAÇÃO PARA APLICAÇÃO INDUSTRIAL COMO ADESIVO MODIFICADO.”

Autor

HELDER RICARDO MARCHINI

Esta dissertação foi apresentada às 08 horas e 30min do dia 03 de julho de 2015, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de pesquisa em Química Biotecnológica– no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. O autor foi arguido pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

Prof^a. Dr^a. Raquel Dalla Costa da Rocha
UTFPR-PB
Presidente

Prof^a. Dr^a. Tatiane Luiza Cadorin Oldoni
UTFPR-PB
Examinadora

Prof. Dr. Cristian Soldi
UFSC Curitiba
Examinador

Visto da Coordenação

Prof.^a Dra. Cristiane Regina Budziak Parabocz
Vice Coordenadora do PPGTP

Dedico,

À minha Mãe, Maria Wosniak Marchini e ao meu Pai, Álvaro Domingos Marchini que proporcionaram Liberdade, Incentivo, Direcionamento, Palavras Sábias e Amor de Família para a busca do conhecimento.

Aos meus Irmãos, Douglas, Juliana e André pelo Companheirismo, Lutas diárias e Entendimento na realização deste Projeto.

AGRADECIMENTOS

São muitas Pessoas para agradecer...

Por uma Fé enraizada em Deus, pela perseverança nas horas de Renúncia, Tranquilidade nas horas de Inquietude, Sabedoria nos tempos do Desconhecimento, Coragem nos momentos de Fraqueza e muita Luz na Obscuridade.

Minha Família, que sabe concordar e discordar na necessidade dos tempos. Ao meu Pai e minha Mãe que sempre incentivaram seus Filhos ao Conhecimento e aos Irmãos que sempre buscam suas Vitórias, formando um alicerce de Família.

Aos meus Padrinhos, Adejalmo e Cristina, que sempre me apoiaram, com suas palavras de afeto e dedicação amorosa de Filho.

Aos muitos Primos, Tios e Tias que nas conversas e brincadeiras criaram um ar de Educação que não cessa ao Tempo.

Aos colegas do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, e aos Professores: Dr. Vanderlei A. Lima, Dra. Sirlei Dias Teixeira e Dra. Cristiane Regina Budziak Parabocz, pela paciência, conhecimento e tranquilidade na forma do seu ensinamento.

Aos amigos de Graduação, Nanci, Estela, Thaís, Ingrid, Mariana, Rodrigo Sequinel, Ana Gaspari, Fabiano Rosa, pelos tempos bons que nunca cessam.

Aos Professores e Diretores da UFSC pela flexibilidade e entendimento da Jornada de Mestrado e Trabalho.

Pela Orientação da Prof^a. Dra. Raquel Dalla Costa Rocha e aos Professores da Banca Examinadora: Dra. Tatiane Luiza Cadorin Oldoni, Dr. Cristian Soldi.

Ao espaço da Central de Análises dos Laboratórios de Pesquisa da UTFPR de Pato Branco, de Curitiba e Curitibaanos-SC.

In Memoriam aos que sabemos que estão Presentes, auxiliando e se alegrando com nossas conquistas.

E a todos que fizeram parte desta caminhada...

"Desistir... eu já pensei seriamente nisso, mas nunca me levei realmente a sério; é que tem mais chão nos meus olhos do que o cansaço nas minhas pernas, mais esperança nos meus passos, do que tristeza nos meus ombros, mais estrada no meu coração do que medo na minha cabeça."

Cora Coralina

RESUMO

MARCHINI, Helder R. Extração dos taninos da espécie *Pinus taeda* no município de Curitiba – SC e sua avaliação para aplicação industrial como adesivo modificado. 2015. 117 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Área de conhecimento: Química Biotecnológica) - Programa de Pós - Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

O presente trabalho teve como objetivo estudar o potencial aproveitamento das cascas da espécie *Pinus taeda* como fonte de extração de taninos para a produção de adesivos aplicados na indústria madeireira, devido à sua especificação fenólica, o que o torna possível sua reação com formaldeído em detrimento do uso de substâncias derivadas do petróleo. Cascas da espécie *P. taeda*, localizadas em plantações na Fazenda Experimental da Universidade Federal de Santa Catarina, no município de Curitiba-SC foram coletadas, e os índices gravimétricos de sólidos totais, porcentagem de taninos e não taninos bem como a reatividade destes com formaldeído pelo índice de Stiasny foram analisados. Preliminarmente, extrações com sulfito de sódio utilizando 0, 2, 4, 6 e 8% em relação ao peso da casca em refluxo (92 °C) e autoclave (120 °C) durante 3 horas foram verificadas. Melhores rendimentos foram observados na extração por autoclave. Uma nova extração foi avaliada com sulfito de sódio, hidróxido de sódio e ureia com porcentagens de 2, 4, 6, 8 e 10%, utilizando somente autoclave com o cálculo dos mesmos índices preliminares: sólidos totais, porcentagem de taninos e não taninos e a reatividade destes com formaldeído, tendo o hidróxido de sódio como melhor extrator em rendimento para a porcentagem de taninos. Na identificação das extrações com melhores rendimentos totais, foi realizado a caracterização pelas técnicas de IV-Espectroscopia no Infravermelho, MEV-Microscopia eletrônica de varredura, DRX-Difratometria de Raios X e EDS-Espectrometria de energia dispersiva. Em outra etapa foi avaliado o tempo de formação em gel do adesivo produzido na adição de 10% e 20% de formaldeído na formulação, comparado com o tanino comercial. Os resultados demonstraram que é possível extrair os taninos da casca da espécie *P. taeda* utilizando hidróxido de sódio com média superior a 35% como também efetuar a extração utilizando ureia e sulfito de sódio em porcentagens menores. Na avaliação da produção da melhor porcentagem entre teores de taninos e não taninos, o sulfito de sódio a 8% é o mais indicado. Pela caracterização por Difratometria de Raios X, as amostras apresentaram características amorfas e na análise por microscopia eletrônica de varredura os taninos extraídos apontaram uniformidade superficial e maior densidade interna sem a presença de poros. Na reação com o formaldeído, os taninos produziram superfícies lisa e interior poroso devido ao entrecruzamento das moléculas através da ligação por pontes metilênicas. O tempo de formação em gel demonstrou ter menor tempo de reação comparado ao tanino comercial.

Palavras-chave: Tempo de gel. Polifenóis. Formaldeído. Metabólitos secundários.

ABSTRACT

MARCHINI, Helder R. Extraction of tannins of species *Pine taeda* of in the city of Curitiba - SC and his evaluation as industrial application in changed adhesives. 2015. 117 f. Dissertation (Master in Technology of Chemical and Biochemical Processes, knowledge area: Biotechnology Chemistry). Program of Post graduation in Technology of Chemical and Biochemical Processes, Federal Technological University of Paraná. Pato Branco, 2015.

This work aimed to study the potential use of the bark of *Pine taeda* species as a source of extraction of tannins for the adhesives production applied in the timber industry due to its phenolic specification, which makes possible their reaction with formaldehyde at the expense of oil-derived substances usage. Barks of the species *P. taeda*, located in plantations in the Federal University of Santa Catarina Experimental Farm, in the city of Curitiba-SC were collected and gravimetric index of total solids, percentage of tannin and non tannins as well as the reactivity of these with formaldehyde by Stiasny index were analyzed. Preliminarily, extractions with sodium sulfite using 0, 2, 4, 6 and 8% relative to the weight of the bark at reflux (92 °C) and autoclaved (120 °C) for 3 hours were analyzed. Best results were obtained in the autoclave extraction. A new extraction was evaluated with sodium sulphite, sodium hydroxide and urea percentages of 2, 4, 6, 8 and 10% using only autoclave as calculating of the same primary contents: total solids percentage of tannin and non-tannin and the reactivity of them with formaldehyde, setting sodium hydroxide as best performance extraction to the percentage of tannin. At the extractions identification with best total revenues, was conducted to characterize by IR - Spectroscopy Infrared techniques, Scanning Electron Microscopy - SEM , XRD - X-Ray Diffraction and EDS - Energy Dispersive Spectrometry. In another step, was evaluated the formation tie for adhesive gel produced in the addition of 10% formaldehyde and 20% of the formulation compared to commercial tannin. The results demonstrated that it is possible to extract tannins from the bark of *Pine taeda* species using sodium hydroxide with an average greater than 35% as well as perform the extraction using urea and sodium sulphite in smaller percentages. When measuring the output of the best percentage among levels of tannins and non-tannins, 8% sodium sulfite is the most suitable. By the x -ray diffraction characterization, the samples showed amorphous characteristics and scanning electron microscopy analysis showed the tannins extracted surface uniformity and greater internal density without the presence of pores. In reaction with formaldehyde, tannins produced smooth surfaces and porous inside due to the intersection of the molecules by methylenic bridges linking. The gel formation time has demonstrated faster reaction time compared to the commercial tannin.

Keywords: Gel time. Polyphenols. Formaldehyde. Secondary metabolites.

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Plantio florestal com <i>Pinus</i> nos Estados do Brasil, 2005-2012. | 26 |
| Tabela 2 – Extratiutilizados na remoção de algumas classes químicas da casca vos de árvores | 42 |
| Tabela 3 - Temperatura, peso e soluções extratores utilizados por alguns autores para a obtenção de taninos em diversas amostras de plantas | 42 |
| Tabela 4 - Utilização do refluxo e autoclave para a extração do tanino, utilizando proporções diferentes do extrativo sulfito de sódio. | 53 |
| Tabela 5 - Extração dos taninos em autoclave com variação na porcentagem de sulfito de sódio, hidróxido de sódio e ureia..... | 56 |
| Tabela 6 - Tratamentos para avaliação do tempo de formação em gel para os taninos comercial e do <i>P. taeda</i> com adição de 10% ou 20% de formaldeído..... | 57 |
| Tabela 7 - Técnicas de caracterização para os taninos. F1 - Taninos referentes aos extrativos: (NaOH-H2%-H10%), (Na ₂ SO ₃ -S10%) e ((NH ₂) ₂ CO-U10%) sem adição de formaldeído; F2 - Taninos referentes aos extrativos NaOH (H2%-H10%), Na ₂ SO ₃ (S10%) e (NH ₂) ₂ CO (10%) com adição de formaldeído; F3 - Taninos referentes ao extrativo NaOH (H10%) antes e após a adição de formaldeído; F4 e F5 – DRX e MEV-EDS dos taninos referentes aos extrativos NaOH (H10%), Na ₂ SO ₃ (S10%) e (NH ₂) ₂ CO (U10%) sem adição de formaldeído. | 59 |
| Tabela 8 - Conjunto de tratamentos (T) e desvio padrão (σ) das extrações preliminares dos taninos na comparação entre o refluxo (RS) e autoclave (AS) com o extrativo sulfito de sódio para os índices: % de sólidos totais X (% <i>ST</i>), número de Stiasny X (<i>NS</i>), % de taninos X (% <i>T</i>) e % de não taninos X (% <i>NT</i>). As médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade..... | 66 |
| Tabela 9 - Conjunto de tratamentos (T) e desvio padrão (σ) das % de sólidos totais X (% <i>ST</i>), número de Stiasny X (<i>NS</i>), % de taninos X (% <i>T</i>) e % de não taninos X (% <i>NT</i>). As médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. | 74 |
| Tabela 10 - Número de Stiasny para diversas espécies | 77 |
| Tabela 11 - Principais bandas de infravermelho que podem estar associados à estrutura e configuração da molécula de tanino..... | 82 |
| Tabela 12 - Análise de MEV-EDS para taninos extraídos com H10% | 93 |
| Tabela 13 - Análise de MEV-EDS para taninos extraídos com S10%..... | 94 |
| Tabela 14 - Análise de MEV-EDS para taninos extraídos com U10% | 94 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Mapa dos Estados Unidos da América com a localização da região de plantação do <i>Pinus taeda</i> | 22 |
| Figura 2 - Regiões de plantio preferenciais para a espécie <i>Pinus taeda</i> | 25 |
| Figura 3 - <i>Pinus taeda</i> a) Folhas no formato agulhas; b) Ramos com folhas; c) Brotos nas terminações dos ramos; d) Estróbilo feminino ou pinha. | 28 |
| Figura 4 - Acículas a) <i>Pinus elliotii</i> var. <i>elliotii</i> b) <i>Pinus taeda</i> | 29 |
| Figura 5 - Rota metabólica dos taninos condensados e hidrolisáveis. | 30 |
| Figura 6 – Moléculas de: (a) Glicose, (b) Galotanino, (c) Ácido Gálico. | 31 |
| Figura 7 - Moléculas dos compostos: (a) Ácido hexahidroxiidifênico, (b) Elagitanino (tanino hidrolisável), (c) Ácido Elágico. | 32 |
| Figura 8 – (a) (+)-Catequina (flavan-3-ol) e (b) (+)-Leucofisetinidina (flavan-3,4-diol). | 33 |
| Figura 9 - Estrutura de flavan-3-ol. a) (+)-catequina; b) (-)-epicatequina, c) (+)-galocatequina; d) (-)-epigalocatequina. | 33 |
| Figura 10 - Estrutura de outras classes de flavonoides. a) classe dos diidroflavonols: (+) taxifolina; b) classe dos flavonols: fisetina; c) classe das flavanonas: butina, d) classe das chalconas: buteína. | 34 |
| Figura 11 – Princípio da condensação dos taninos condensados. (a) condensação de um tanino triflavonoide; (b) condensação de um tanino tetraflavonoide..... | 35 |
| Figura 12 - Estrutura da gelatina (modificada). | 36 |
| Figura 13 - Ligação de hidrogênio entre taninos e proteína. | 36 |
| Figura 14 - Ligação covalente da proteína com o tanino após oxidação..... | 37 |
| Figura 15 - (a) Esquema de adsorção de íons metálicos pelo catecol. (b) Esquema para adsorção de íons metálicos pelo pirogalol. | 38 |
| Figura 16 - (a) Complexação do Catecol; (b) Complexação do Pirogalol..... | 39 |
| Figura 17 – Complexo do ácido galotânino com sulfato ferroso..... | 40 |
| Figura 18 - Porcentagem de Extração versus o tempo frente ao tamanho das partículas. a) NaOH 0,5 g/100 g de água a 95 °C. b) NaOH 1,0 g/100 g de água a 95 °C. | 43 |
| Figura 19 - Exemplos de resinas mais utilizadas no setor madeireiro: (a) ureia-formaldeído-UF, (b) melamina-formaldeído-MF, (c) fenol-formaldeído-FF..... | 44 |
| Figura 20 - Processo de extração e caracterização dos taninos presentes no <i>Pinus taeda</i> | 50 |
| Figura 21 - Localização Fazenda Experimental - UFSC Curitiba. | 51 |
| Figura 22 - Extrações dos taninos (a) refluxo, (b) autoclave. | 52 |

| | |
|--|----|
| Figura 23 - Preparo das soluções dos taninos com 45% do teor de sólidos para o ensaio de tempo de formação em gel. | 58 |
| Figura 24 - (a) Recipiente em ebulição onde foram mergulhados os tubos para o teste de gel, (b) Tubos de ensaio com a formação do gel já finalizada. | 58 |
| Figura 25 - a) Plantação de <i>Pinus</i> b) Coleta da casca e armazenagem c) Amostra cilíndrica interna da árvore d) Trado. | 61 |
| Figura 26 - Anéis de crescimento da árvore de <i>Pinus taeda</i> , identificando a idade e a taxa de crescimento da espécie. | 62 |
| Figura 27 - Preparo das cascas no laboratório: (a) Armazenamento das amostras em sacos plásticos; (b) Pesagem da amostra com umidade; (c) Secagem das cascas; (d) Moagem da amostra. | 63 |
| Figura 28 - (a) Moagem da amostra bruta, (b) Grânulos de 60 mesh. | 63 |
| Figura 29 - (a) filtração da extração; (b) Sólidos totais secos em estufa após 24 h. . | 64 |
| Figura 30 - Teste qualitativo: (a) Adição de cloreto férrico, (b) Adição de acetato de chumbo, (c) Solução de tanino (comparativo), (d) Diluição do tubo A indicando a presença de taninos condensados. | 65 |
| Figura 31 - (a) Reação de polifenóis com formaldeído após filtração, (b) Secagem do tanino polimerizado pelo formaldeído. | 67 |
| Figura 32 - Condensação do tipo éter entre grupos metilóis dos taninos. | 68 |
| Figura 33 - Protonação do formaldeído para a formação do íon carbônio hidroximetileno. | 68 |
| Figura 34 – Mecanismo de reação entre o anel aromático do tanino e o formaldeído protonado. | 69 |
| Figura 35 - Eliminação do hidrogênio da posição 6 do anel A do tanino. | 69 |
| Figura 36 - Eliminação de água no meio reacional. | 69 |
| Figura 37 - Polímero de tanino com a formação de pontes metilênicas. | 70 |
| Figura 38 - Análise de componentes principais – ACP para a extração preliminar dos taninos utilizando refluxo e autoclave. | 72 |
| Figura 39 – (a) cascas do <i>P. taeda</i> com extrativo antes da extração por autoclave; (b) Solução após a extração. | 73 |
| Figura 40 - Taninos do <i>P. taeda</i> que polimerizaram com o formaldeído. | 76 |
| Figura 41 - Análise de componentes principais – ACP para a extração dos taninos utilizando autoclave. | 80 |
| Figura 42 - Análise de componentes principais – ACP para a extração dos taninos e não taninos utilizando autoclave. | 81 |
| Figura 43 - Espectros de IV dos sólidos totais da extração com hidróxido de sódio e seu comparativo com as extrações da ureia e sulfito de sódio a 10%. | 83 |
| Figura 44 - Espectros de IV comparando o tanino da extração em H10% antes e após a reação com o formaldeído (T-H10%). | 85 |

| | |
|---|----|
| Figura 45 - Micrografias das extrações dos sólidos totais para hidróxido de sódio, (a) 2% - 200x, (b) 2% - 2,0k, (c) 4% - 200x, (d) 4% - 2,0k, (e) 6% - 200x, (f) 6% - 2,0k, (g) 8% - 200x, (h) 8% - 2,0k, (i) 10% - 200x, (j) 10% - 2,0k..... | 87 |
| Figura 46 - Micrografias das extrações dos sólidos totais para sulfito de sódio, (a) 10% - 200x, (b) 10% - 2,0k e ureia (c) 10% - 200x, (d) 10% - 2,0k. | 88 |
| Figura 47- Micrografias das reações dos taninos extraídos com hidróxido de sódio que reagiram com formaldeído, (a) 2% - 200x, (b) 2% - 2,0k, (c) 4% - 200x, (d) 4% - 2,0k, (e) 6% - 200x, (f) 6% - 2,0k, (g) 8% - 200x, (h) 8% - 2,0k, (i) 10% - 200x, (j) 10% - 2,0k. | 89 |
| Figura 48 - Micrografias das reações dos taninos que reagiram com formaldeído e extraídos com sulfito de sódio, (a) 10% - 200x, (b) 10% - 2,0k e ureia (c) 10% - 200x, (d) 10% - 2,0k..... | 90 |
| Figura 49 - Conjunto dos difratogramas de raios-X. (a) Extração com hidróxido de sódio 2%, (b) Extração com hidróxido de sódio 4%, (c) Extração com hidróxido de sódio 6%, (d) Extração com hidróxido de sódio 8%, (e) Extração com hidróxido de sódio 10%..... | 91 |
| Figura 50 - Difratogramas de raios X para comparativo entre extrações em triplicata entre (a) sulfito de sódio 10%; (b) Ureia 10% e (c) hidróxido de sódio 10%. | 92 |
| Figura 51 - Folhas de alumínio utilizadas na extração dos taninos por autoclave..... | 95 |
| Figura 52 - Análise dos Componentes Principais (ACP) para H10%, S10% e U10% em MEV-EDS..... | 96 |
| Figura 53 - Estrutura dos taninos resorcinólico e floroglucinólico..... | 98 |

LISTA DE GRÁFICOS

| | |
|---|----|
| Gráfico 1 - Distribuição da área plantada de florestas no Brasil por gênero <i>Pinus</i> e <i>Eucalyptus</i> em 2011 e 2012..... | 24 |
| Gráfico 2 - Porcentagem de plantio do gênero <i>Pinus</i> , distribuídos entre os Estados de maior produção no Brasil..... | 27 |
| Gráfico 3 - Análise de variância do comparativo das porcentagens de extratos sólidos por refluxo e autoclave referente à extração preliminar. | 66 |
| Gráfico 4 - Análise de variância do comparativo do número de Stiasny por refluxo e autoclave da extração preliminar dos taninos. | 70 |
| Gráfico 5 - Análise de variância do comparativo da porcentagem de taninos da extração preliminar por refluxo e autoclave..... | 71 |
| Gráfico 6 - Análise de variância do comparativo da porcentagem de não taninos da extração preliminar por refluxo e autoclave..... | 71 |
| Gráfico 7 - Análise de variância do comparativo das porcentagens de extratos sólidos, utilizando variações na adição de Sulfito de sódio, Hidróxido de sódio e ureia por autoclave..... | 75 |
| Gráfico 8 - Análise de variância do comparativo das porcentagens do número de Stiasny, utilizando variações na adição de Sulfito de sódio, Hidróxido de sódio e ureia por autoclave..... | 76 |
| Gráfico 9 - Análise de variância do comparativo das porcentagens de taninos, utilizando variações na adição de Sulfito de sódio, Hidróxido de sódio e ureia por autoclave..... | 77 |
| Gráfico 10 - Análise de variância do comparativo das porcentagens de não taninos, utilizando variações na adição de Sulfito de sódio, Hidróxido de sódio e ureia por autoclave..... | 78 |
| Gráfico 11 - Valores médios do tempo (em segundos) para o tempo de formação em gel do tanino comercial da espécie acácia negra (pH: 6,27) e a comparação do tanino da espécie <i>P. taeda</i> (pH: 7,12) com tratamentos de 10% e 20% de formaldeído em soluções de 45% de sólidos totais. As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si no teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade..... | 97 |

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

| | |
|-----------------------------------|---|
| ABRAF | Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas |
| IBDF | Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal |
| EMBRAPA | Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária |
| IBGE | Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística |
| ANVISA | Agência Nacional de Vigilância Sanitária |
| CO(NH ₂) ₂ | Fórmula molecular da Ureia |
| H ₂ O | Fórmula molecular da Água |
| NaOH | Fórmula molecular do Hidróxido de Sódio |
| Na ₂ SO ₄ | Fórmula molecular do Sulfito de Sódio |
| NaHSO ₃ | Fórmula molecular do Bissulfito de Sódio |
| CH ₃ OH | Fórmula molecular do Metanol |
| KBr | Fórmula molecular do Brometo de Potássio |
| CH ₂ O | Fórmula molecular do Formaldeído |
| FeCl ₂ | Fórmula molecular do Cloreto Férrico |
| CH ₃ COOH | Fórmula molecular do Ácido Acético |
| Zn | Símbolo do elemento químico Zinco |
| Ar | Símbolo do elemento químico Argônio |
| Cu | Símbolo do elemento químico Cobre |
| Cd | Símbolo do elemento químico Cádmi |
| Pb | Símbolo do elemento químico Chumbo |
| %C | Porcentagem atômica do elemento químico Carbono |
| %O | Porcentagem atômica do elemento químico Oxigênio |
| %Na | Porcentagem atômica do elemento químico Sódio |
| %S | Porcentagem atômica do elemento químico Enxofre |
| %Cl | Porcentagem atômica do elemento químico Cloro |
| %Al | Porcentagem atômica do elemento químico Alumínio |
| g | Unidade de medida de massa grama |
| L | Unidade de medida de volume litro |
| cm ⁻¹ | Unidade de medida de frequência |
| g / mol | Unidade de massa molar - gramas por mol |
| N | Normalidade |
| mL | Unidade de medida de volume mililitro |
| p/v | Relação peso por volume |
| pH | Potencial Hidrogeniônico |
| λ | Letra grega lambda, representa comprimento de onda |
| 2θ | Ângulo de incidência da radiação na Difratomia de Raios X |
| kV | Kilovolts; unidade de medida de tensão elétrica kilovolts |
| mA | Miliampère; unidade de medida, intensidade da corrente elétrica |
| mm | Milímetro, unidade de medida |
| IV | Radiação Infravermelha |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| DRX | Difratomia de Raios X |
| EDS | Espectrometria de energia dispersiva |
| ANOVA | Análise de Variância |
| ACP | Análise de componentes principais |
| RS0% | Tratamento com refluxo sem adição de reagentes |

| | |
|--------|---|
| RS2% | Tratamento com refluxo e sulfito de sódio 2% |
| RS4% | Tratamento com refluxo e sulfito de sódio 4% |
| RS6% | Tratamento com refluxo e sulfito de sódio 6% |
| RS8% | Tratamento com refluxo e sulfito de sódio 8% |
| AS0% | Tratamento com autoclave sem adição de reagentes |
| AS2% | Tratamento com autoclave e sulfito de sódio 2% |
| AS4% | Tratamento com autoclave e sulfito de sódio 4% |
| AS6% | Tratamento com autoclave e sulfito de sódio 6% |
| AS8% | Tratamento com autoclave e sulfito de sódio 8% |
| H2% | Hidróxido de sódio 2% |
| H4% | Hidróxido de sódio 4% |
| H6% | Hidróxido de sódio 6% |
| H8% | Hidróxido de sódio 8% |
| H10% | Hidróxido de sódio 10% |
| S2% | Sulfito de sódio 2% |
| S4% | Sulfito de sódio 4% |
| S6% | Sulfito de sódio 6% |
| S8% | Sulfito de sódio 8% |
| S10% | Sulfito de sódio 10% |
| U2% | Ureia 2% |
| U4% | Ureia 4% |
| U6% | Ureia 6% |
| U8% | Ureia 8% |
| U10% | Ureia 10% |
| T-H10% | Extração do tanino com NaOH e reação com formaldeído. |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 19 |
| 2 | OBJETIVOS | 21 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL..... | 21 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 21 |
| 3 | REFERENCIAL TEÓRICO | 22 |
| 3.1 | A PRODUÇÃO DE PINUS NO BRASIL..... | 22 |
| 3.1.1 | A espécie <i>Pinus taeda</i> | 28 |
| 3.2 | TANINOS..... | 29 |
| 3.2.1 | Taninos hidrolisáveis..... | 31 |
| 3.2.2 | Taninos condensados | 32 |
| 3.2.3 | Taninos e as proteínas..... | 35 |
| 3.2.4 | Identificação qualitativa dos taninos..... | 37 |
| 3.2.5 | Solubilidade dos taninos | 37 |
| 3.2.6 | Taninos e a complexação com metais | 38 |
| 3.2.7 | Porcentagem dos taninos nas plantas | 40 |
| 3.2.8 | Extrativos e granulometria na extração dos taninos | 41 |
| 3.2.9 | Taninos e o mercado consumidor | 43 |
| 3.3 | O FORMALDEÍDO COM OS TANINOS | 46 |
| 3.4 | O TEMPO DE GEL E OS TANINOS..... | 46 |
| 3.5 | TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO | 46 |
| 3.5.1 | Espectroscopia no Infravermelho (IV) | 46 |
| 3.5.2 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 47 |
| 3.5.3 | Difratometria de raios X (DRX) | 48 |
| 3.5.4 | Espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS) | 48 |
| 4 | MÉTODOS | 50 |
| 4.1 | COLETA DO MATERIAL | 51 |
| 4.2 | PREPARO DA AMOSTRA | 52 |
| 4.3 | EXTRAÇÃO PRELIMINAR – REFLUXO E AUTOCLAVE COM ADIÇÃO DE SULFITO DE SÓDIO..... | 52 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.3.1 | Determinação dos extratos totais..... | 54 |
| 4.3.2 | Determinação dos taninos condensados pelo número de Stiasny..... | 54 |
| 4.3.3 | Porcentagens de taninos e não taninos..... | 55 |
| 4.3.4 | Medição do pH da solução extratora preliminar..... | 55 |
| 4.3.5 | Análise qualitativa da classe dos taninos..... | 55 |
| 4.3.6 | Extração em autoclave com hidróxido de sódio, sulfito de sódio e ureia. ... | 56 |
| 4.3.7 | Tempo de gel..... | 57 |
| 4.4 | TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE..... | 59 |
| 4.4.1 | Espectroscopia de infravermelho (IV)..... | 59 |
| 4.4.2 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 60 |
| 4.4.3 | Difratometria de Raios X (DRX)..... | 60 |
| 4.4.4 | Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)..... | 60 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 61 |
| 5.1 | COLETA E PREPARO DA AMOSTRA..... | 61 |
| 5.2 | EXTRAÇÃO PRELIMINAR DOS TANINOS..... | 64 |
| 5.3 | TESTES QUALITATIVOS DOS TANINOS..... | 64 |
| 5.4 | EXTRAÇÃO DOS TANINOS POR AUTOCLAVE..... | 73 |
| 5.5 | ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IV)..... | 82 |
| 5.6 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)..... | 86 |
| 5.6.1 | Micrografias dos taninos para extratos dos sólidos totais..... | 86 |
| 5.7 | DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)..... | 91 |
| 5.8 | ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS)..... | 93 |
| 5.9 | TEMPO DE FORMAÇÃO EM GEL..... | 97 |
| 6 | CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 99 |
| 7 | PROPOSTAS PARA ESTUDOS FUTUROS..... | 101 |
| 8 | REFERÊNCIAS..... | 102 |
| | APÊNDICE A..... | 110 |
| | APÊNDICE B..... | 112 |
| | APÊNDICE C..... | 113 |
| | APÊNDICE D..... | 116 |
| | APÊNDICE E..... | 117 |

1 INTRODUÇÃO

A diversidade de espécies de florestas no Brasil é imensa e nelas muitos compostos químicos podem ser extraídos e utilizados nos diversos setores industriais, farmacêutico e petroquímico.

Alguns destes compostos químicos ou extratos naturais, são utilizados há séculos pela sabedoria popular no tratamento de doenças ou em uma possível aplicação em novos processos, beneficiando o setor industrial ou o cotidiano das pessoas, devido à propriedades anti-inflamatórias, anticancerígena e antioxidantes, por exemplo.

Além da área farmacêutica, pesquisas avançam no setor madeireiro com inovação de produtos e aprimoramento de processos já conhecidos.

Um destaque relevante, são os compostos denominados taninos, que são polifenóis utilizados como substituinte parcial na produção de adesivos para produção de chapas e aglomerados de madeira. Vários autores realizaram estudos para sua utilização como resinas, entre eles: Ping et al., (2012) utilizando bagaços da uva, Saad et al., (2014) com a utilização do *Pinheiro de Alepo* e Biachi et al., (2014) em árvores da família *pinaceae* (*Picea abies* e *Abies alba*).

A casca é um resíduo dos processos de tratamento da madeira com nenhuma aplicação, sendo a maior parte abandonada ou queimada como combustível. Entretanto, verifica-se que algumas espécies são ricas em taninos, com diferentes graus de condensação, e ao reagirem com o formaldeído, podem ser utilizadas como matéria prima para a fabricação de adesivos fenólicos (LEE; LAN, 2006).

Nas espécies *Pinus pinaster* e *radiata*, García e colaboradores (2014) relataram que os taninos das cascas destas madeiras, consideradas subprodutos, podem ser extraídos facilmente com água quente, favorecendo a substituição do fenol na preparação de resinas fenólicas.

Além da utilização como resina, os taninos são aplicados como adsorventes para águas de tratamento, clarificação e diminuição de teores de matéria orgânica em águas, remoção de corantes, recuperação de metais pesados como chumbo, o cromo hexavalente, o ouro (III), o cobre, zinco e

cádmio além do Paládio com adsorção por gel de tanino modificado (KIM; OGATA; NAKANO, 2007; ANIRUDHAN; SUCHITHRA, 2008; TONDI et al., 2009; MARTÍN; HEREDIA; VELASCO, 2010; CHABAANE et al., 2011; GURUNG et. al., 2011; MARTÍN et al., 2013; RAHMAN et al., 2014).

Na literatura, pouco é encontrado sobre os taninos da espécie *Pinus taeda* e segundo a Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas – ABRAF, a área plantada com o gênero *Pinus* no Brasil para o ano de 2013 foi de 6,66 milhões de hectares com a concentração de 83% na região Sul do país, devido aos fatores edafoclimáticas, ou seja, relação planta-clima-solo (ABRAF, 2013).

Plantios florestais do gênero *Pinus* fornecem matéria-prima para indústrias do setor madeireiro, devido ao seu crescimento rápido. Na cadeia de transformação, desde o plantio até a utilização final por indústrias na região do Planalto Sul catarinense (Lages), muitos resíduos como galhos finos, acículas e cascas são gerados (SIMIONI, 2007; BRAND et. al.,(2014).

Segundo Brand et. al., (2014) uma árvore da espécie *Pinus taeda* pode gerar, como biomassa, um quantitativo de 15 kg/árvore quando jovem e até 173 kg/árvore com 24 anos, considerando a copa, folhas e galhos da planta.

Diante da alta produção da espécie e seu volume de resíduo gerado, este trabalho é de grande importância para verificar a presença de taninos nas cascas, para uma possível aplicação no setor industrial como adesivo, agregando valor a este rejeito proveniente da manufatura desta espécie por empresas do setor.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Efetuar a extração de possíveis taninos presentes na casca da espécie *Pinus taeda*, com variação na porcentagem dos extrativos: sulfito de sódio, hidróxido de sódio e ureia para uma possível aplicação industrial na confecção de adesivos em painéis de madeira.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Apresentar uma alternativa no mercado consumidor para taninos;
- Avaliar o rendimento de taninos nas extrações, utilizando concentrações diferentes de ureia, hidróxido de sódio e sulfito de sódio em meio aquoso;
- Quantificar os taninos e os não taninos extraídos na casca da espécie pelo índice de Stiasny;
- Analisar, pela técnica de espectroscopia de infravermelho (IV), os extratos dos sólidos totais, e o produto final da reação de Stiasny para o melhor grupo extrativo;
- Analisar os taninos dos sólidos totais e de sua reação com formaldeído através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Verificar uma possível cristalinidade dos taninos por Difractometria de Raios X (DRX);
- Avaliar a propriedade de polimerização do formaldeído com o tanino diante do tempo de formação de gel.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 A PRODUÇÃO DE PINUS NO BRASIL

O gênero *Pinus* possui mais de 100 variações de espécies, sendo uma delas o *taeda*. Atualmente, 30% das florestas plantadas no Brasil são representadas pelo *Pinus*, favorecendo o abastecimento das empresas do setor em detrimento do consumo da vegetação nativa, como o pinheiro brasileiro (AGUIAR; SOUSA; SHIMIZU, 2014).

Nos Estados Unidos (Figura 1), a espécie *taeda* tem ocorrência em 14 estados, desde o sul de Nova Jersey até a região centro-sul da Flórida e oeste do Texas. A área inclui a planície atlântica, o planalto de Piedmont, a extremidade sul do planalto de Cumberland e os vales e cumes das montanhas Apalaches (BAKER; LANGDON, 1990).

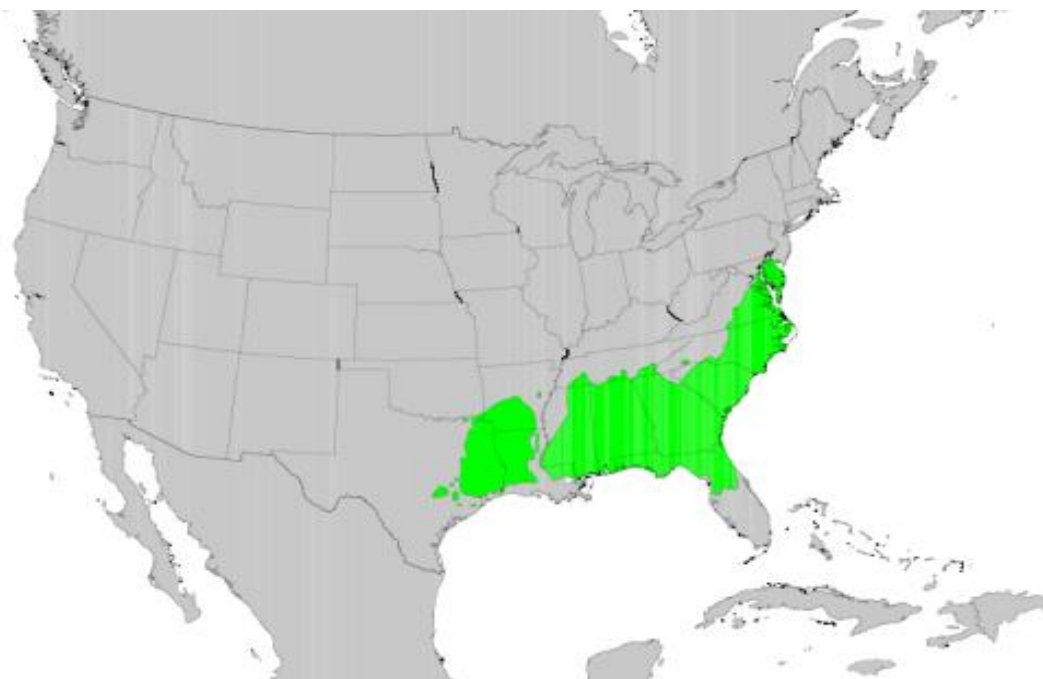


Figura 1 – Mapa dos Estados Unidos da América com a localização da região de plantação do *Pinus taeda*.

Fonte: LITTLE - U.S. Geological Survey (1999).

No Brasil, o ciclo de plantação e produção da espécie iniciou-se praticamente na metade do século passado.

Somente em 1948, através do Serviço Florestal do Estado de São Paulo, foram introduzidas, para ensaios, as espécies americanas conhecidas nas origens como "pinheiros amarelos" que incluem *P. palustris*, *P. echinata*, *P. elliotii* e *P. taeda*. Dentre essas, as duas últimas se destacaram pela facilidade nos tratamentos culturais, rápido crescimento e reprodução intensa no Sul e Sudeste do Brasil (SHIMIZU, 2008).

Em 1934 elaborou-se o primeiro código florestal e em 1964 sua modificação estabeleceu critérios mais rigorosos na extração da madeira. Empresas extrativistas deveriam repor a área consumida através do reflorestamento, em áreas particulares, sendo fiscalizadas pelo Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal – IBDF, fundado em 1967 (DAVID; BRUSTLEIN; WANIEZ, 2000).

Na década de 70, o *Pinus* começou sua expansão no território brasileiro, com as espécies *P. caribaea*, *P. patula*, *P. oocarpa*, *P. tecunumanii* e *P. maximinoi* (AGUIAR; SOUSA; SHIMIZU, 2014).

Em 2011 a área ocupada por plantios florestais dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus* no Brasil totalizou 6.515.844 hectares, sendo 74,8% correspondente ao *Eucalyptus* e 25,2% para o *Pinus* (ABRAF, 2012).

Em 2012 ocorreu um aumento em hectares (Gráfico 1), totalizando 6,66 milhões, sendo aproximadamente 5,10 milhões (76,6%) para o gênero *eucalyptus* e uma pequena diminuição no plantio para o gênero *Pinus*, com 1,56 milhões (23,4%), (ABRAF, 2013).

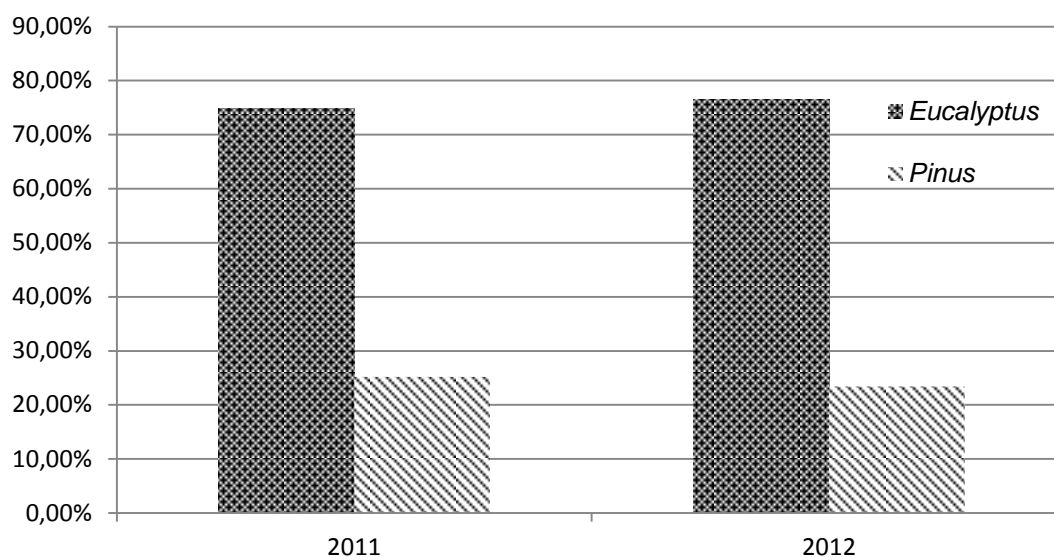


Gráfico 1 - Distribuição da área plantada de florestas no Brasil por gênero *Pinus* e *Eucalyptus* em 2011 e 2012.

Fonte: (ABRAF, 2012; ABRAF, 2013).

A maior porcentagem do gênero *Pinus* está localizada na região Sul (Santa Catarina, Paraná e Rio Grande do Sul), devido a uma melhor adaptação em climas frios com altitude elevada (EMBRAPA, 2008; ABRAF, 2013).

Nas regiões de plantio preferenciais, (Figura 2), observa-se a região do Planalto Serrano Catarinense com altitudes que variam de 800 a 1200 metros ao nível do mar, além do Paraná e o norte do Estado do Rio Grande do Sul. Estas regiões comprovam a liderança no plantio da espécie no Brasil, conforme dados da Tabela 1.

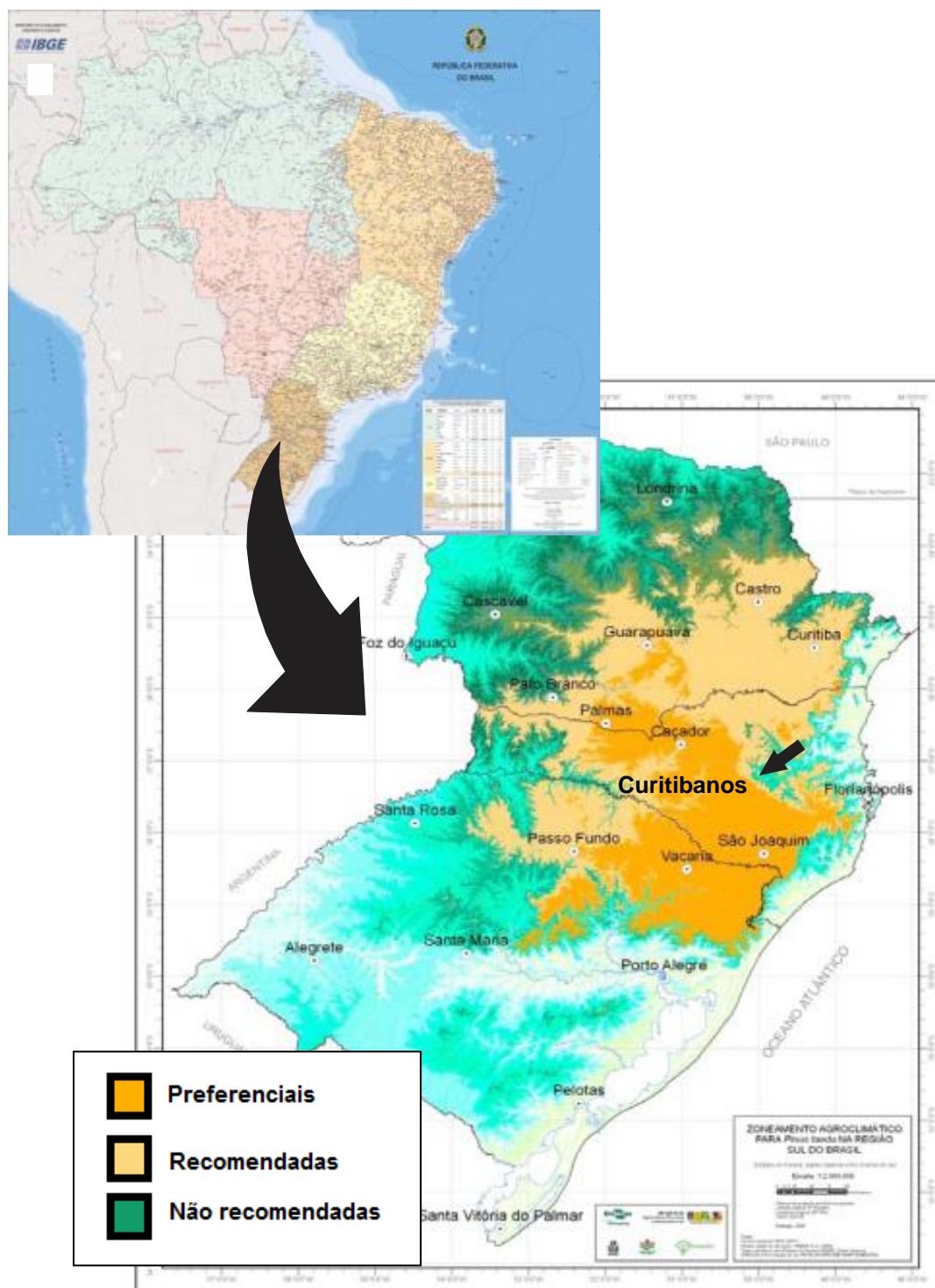


Figura 2 - Regiões de plantio preferenciais para a espécie *Pinus taeda*.
 Fonte: EMBRAPA (2008); IBGE (2014).

Tabela 1 - Plantio florestal com *Pinus* nos Estados do Brasil, 2005-2012.

| UF | Plantio de <i>Pinus</i> (ha) | | | | | | | |
|--------|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 |
| MG | 149.915 | 146.000 | 143.395 | 145.000 | 140.000 | 136.310 | 75.408 | 52.710 |
| SP | 148.020 | 214.491 | 209.621 | 172.480 | 167.660 | 162.005 | 156.726 | 144.802 |
| PR | 677.772 | 686.453 | 701.578 | 714.890 | 695.790 | 686.509 | 658.707 | 619.731 |
| BA | 54.746 | 54.820 | 41.221 | 35.090 | 31.040 | 26.570 | 21.520 | 11.230 |
| SC | 527.079 | 530.992 | 548.037 | 551.220 | 550.850 | 545.592 | 538.254 | 539.377 |
| RS | 185.080 | 181.378 | 182.378 | 173.160 | 171.210 | 168.955 | 164.806 | 164.832 |
| MS | 38.909 | 28.500 | 20.697 | 18.800 | 16.870 | 13.847 | 11.871 | 9.825 |
| ES | 4.898 | 4.408 | 4.093 | 3.990 | 3.940 | 3.546 | 2.546 | 2.546 |
| PA | 149 | 149 | 101 | 10 | - | - | 0 | |
| MA | - | - | - | - | - | - | 0 | |
| GO | 13.330 | 14.409 | 13.828 | 15.200 | 15.200 | 12.160 | 10.760 | 16.432 |
| AP | 27.841 | 20.490 | 9.000 | 1.620 | 810 | 15 | 445 | 445 |
| MT | 43 | 7 | 7 | 10 | 10 | - | 0 | |
| TO | - | - | 700 | 850 | 850 | 850 | 850 | 853 |
| PI | - | - | - | - | - | - | 0 | |
| Outros | 3.703 | 4.189 | - | - | 490 | - | 0 | |
| Total | 1.831.485 | 1.886.286 | 1.874.656 | 1.832.320 | 1.794.720 | 1.756.359 | 1.641.892 | 1.562.782 |

Fonte: (ABRAF, 2012; ABRAF, 2013).

Mesmo com decréscimo na área plantada no Estado do Paraná em 2013, este permanece líder no Brasil, seguido por Santa Catarina que teve um pequeno aumento (0,2%). A região que obteve maior aumento foi Goiás com aproximadamente 53% na sua área plantada e o Estado da Bahia apresentou uma redução de 52%, conforme Tabela 1 e Gráfico 2.

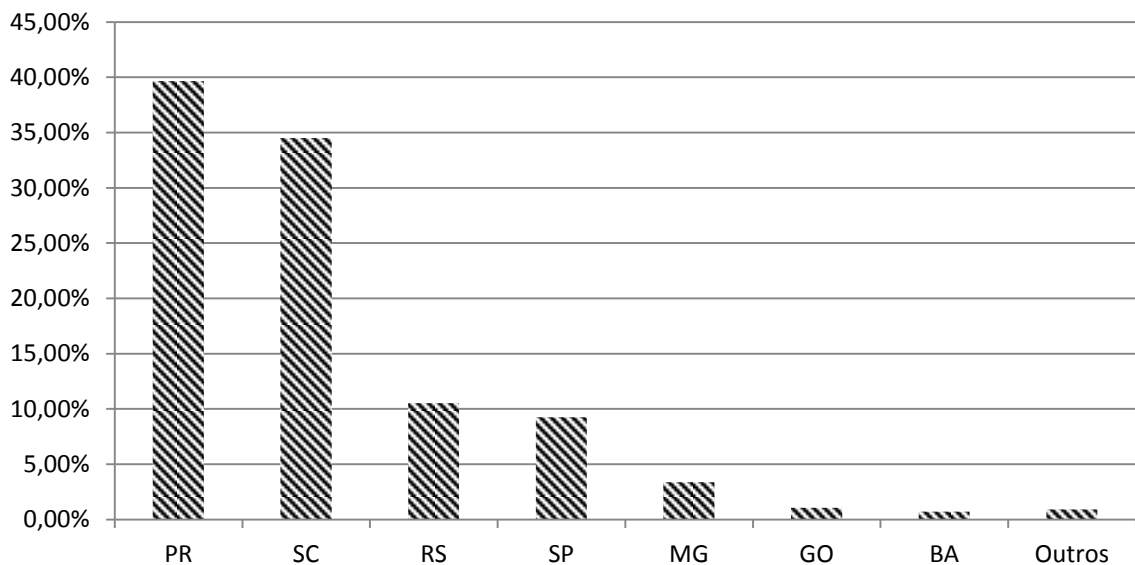


Gráfico 2 - Porcentagem de plantio do gênero *Pinus*, distribuídos entre os Estados de maior produção no Brasil.

Fonte: (ABRAF, 2013) (modificado).

Diante do cenário da distribuição do gênero *Pinus* na região Sul, muitas empresas se instalaram a fim de diminuir seus custos de produção com o transporte e disposição da matéria prima perto das fábricas de beneficiamento.

Mesmo com a logística aplicada, ainda ocorreram variações nos preços dos últimos anos.

Os preços de toras de madeira atingiram seu ápice em 2005, para o gênero *Pinus*, e em 2006, para o gênero *Eucalyptus*, desvalorizando nos anos seguintes com a eminência da crise econômico-financeira norte-americano. No período 2009 a 2012, os preços caíram em reflexo à redução da demanda de madeira pelo mercado externo, principalmente em relação à indústria da madeira (serrados e compensados) (ABRAF, 2013).

3.1.1 A espécie *Pinus taeda*

Segundo o Instituto Hórus (2014), a classificação taxonômica do *Pinus taeda* refere-se ao: Reino: *Plantae*; Filo ou divisão: *Coniferophyta*; Classe: *Pinopsida*; Ordem: *Pinales*; Família: *Pinaceae*; Gênero: *Pinus* e Espécie: *Pinus taeda* L.

Os galhos possuem cores variando do marrom ao amarelo. Seiberling; Weakley; Write, (2006) identificaram folhas no formato agulha (acicular) de coloração verde com 3 agulhas em cada galho variando de 12 a 23 cm, podendo chegar a 28 cm com máximo de 0,2 cm de largura (Figura 3 a). Os troncos, quando adultos, são franzidos e os ramos (Figura 3 b) possuem brotos nas extremidades com coloração marrom ou marrom-avermelhado variando de 6 a 20 mm de comprimento (Figura 3 c). O estróbilo feminino é apresentado na forma de pinha (Figura 3 d).

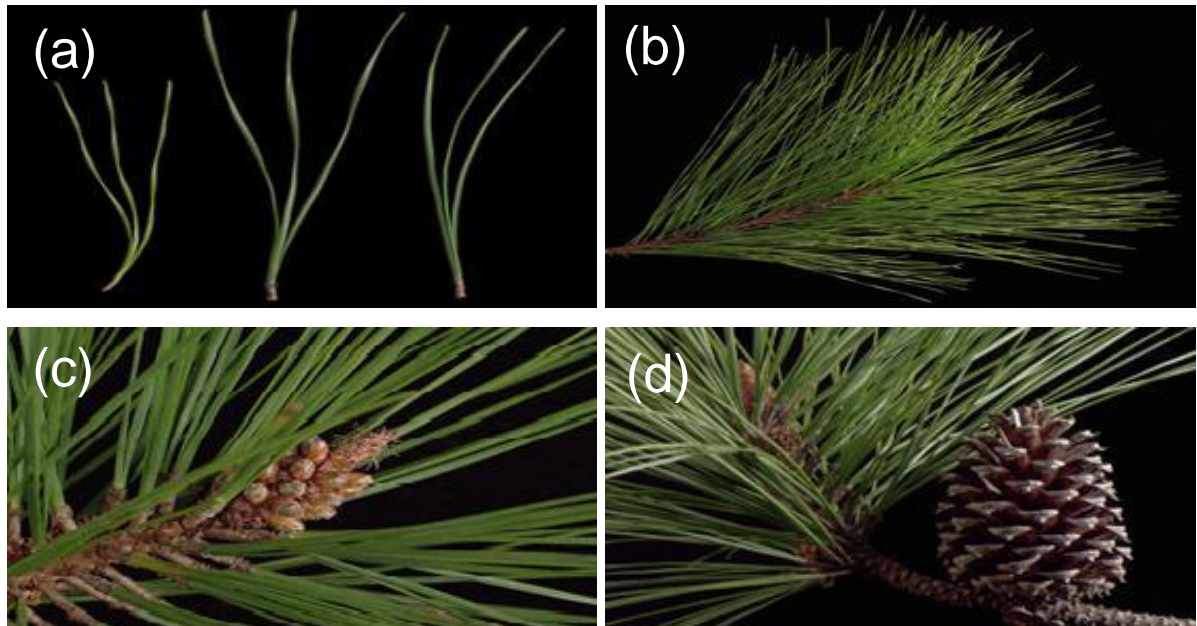
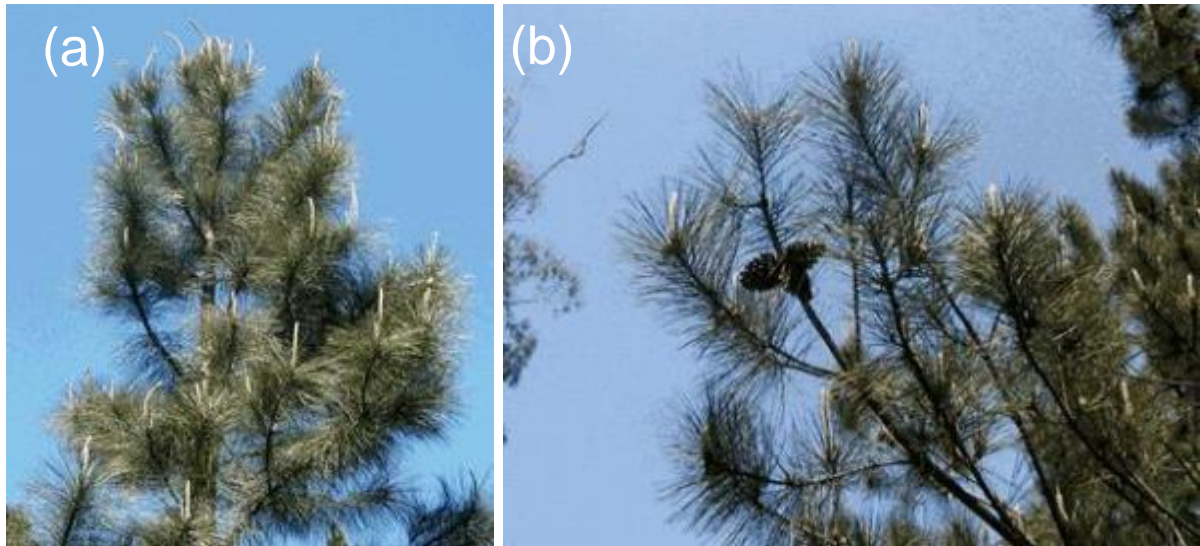


Figura 3 - *Pinus taeda* a) Folhas no formato agulhas; b) Ramos com folhas; c) Brotos nas terminações dos ramos; d) Estróbilo feminino ou pinha.

Fonte: Seiberling; Weakley; Write (2006).

No Brasil, uma variação das espécies de *Pinus* que melhor se destacaram são: *P. elliottii*, *P. taeda*, *P. caribaea*, *P. oocarpa*, *P. caribaea*, *P. tecunumanii*, *P. maximinoi* e *P. patula* (AGUIAR; SOUSA; SHIMIZU, 2014).

Diante da diversidade e semelhanças botânicas, a identificação da espécie é dificultada. Segundo Shimizu (2005) uma forma de diferenciar algumas espécies de *Pinus*, é com relação às acículas curtas e ralas para a espécie *taeda* (Figura 4 b) e acículas longas, densas e verdes escuras para o *P. elliotti* (Figura 4 a).



**Figura 4 - Acículas a) *Pinus elliottii* var. *elliottii* b) *Pinus taeda*.
Fonte: Shimizu (2005).**

A idade da planta pode ser estabelecida pela técnica de Dendrocronologia, que é a ciência que estuda as camadas ou anéis de crescimento anuais das árvores, durante o período de um ano (SMITH; LEWIS, 2007).

Nos estudos da espécie *Pinus elliottii* engelm, Palermo et al., (2013) consideram juvenil uma madeira produzida até os 4,7 anos com uma zona de transição até os 17 anos para então entrar na fase adulta.

3.2 TANINOS

Segundo Robbers et al., (1997 apud ALCANFOR et al., 2001), os taninos compreendem um grande grupo de substâncias complexas, muito disseminadas no

reino vegetal e localizam-se, geralmente, em determinados órgãos da planta, como folhas, frutos ou caules.

Uma diversidade de compostos químicos são sintetizados pelos vegetais. Alguns pertencem aos metabólitos primários, que atuam em processos de fotossíntese e respiração, outros são chamados de metabólitos secundários, com função de proteção contra patógenos ou herbívoros, atratividade para polinizadores ou agentes de competição planta-planta e são divididos em três grupos principais: terpenos, compostos fenólicos e compostos nitrogenados. O grupo dos fenólicos recebe este nome, pois possui um grupo fenol, originando uma classe heterogênea com mais de 10.000 compostos (MUETZEL; BECKER, 2006; TAIZ; ZEIGER, 2009).

A formação dos taninos hidrolisáveis envolve a rota do ácido chiquímico que é formado pela condensação aldólica de dois metabólitos da glicose: o fosfoenolpiruvato e a eritrose-4-fosfato e então metabolizado em ácido corísmico ou ácido gálico. Os taninos condensados, são formados pela hidroxilação no carbono 3 das flavonas, seguida por uma redução. Estes são polifenóis de elevado peso molecular e sua formação ocorre pela ligação de unidades de flavonoides resultantes de rotas biossintéticas separadas: a do ácido chiquímico e a do acetato, via ácido malônico (Figura 5) (SANTOS et al., 2007).

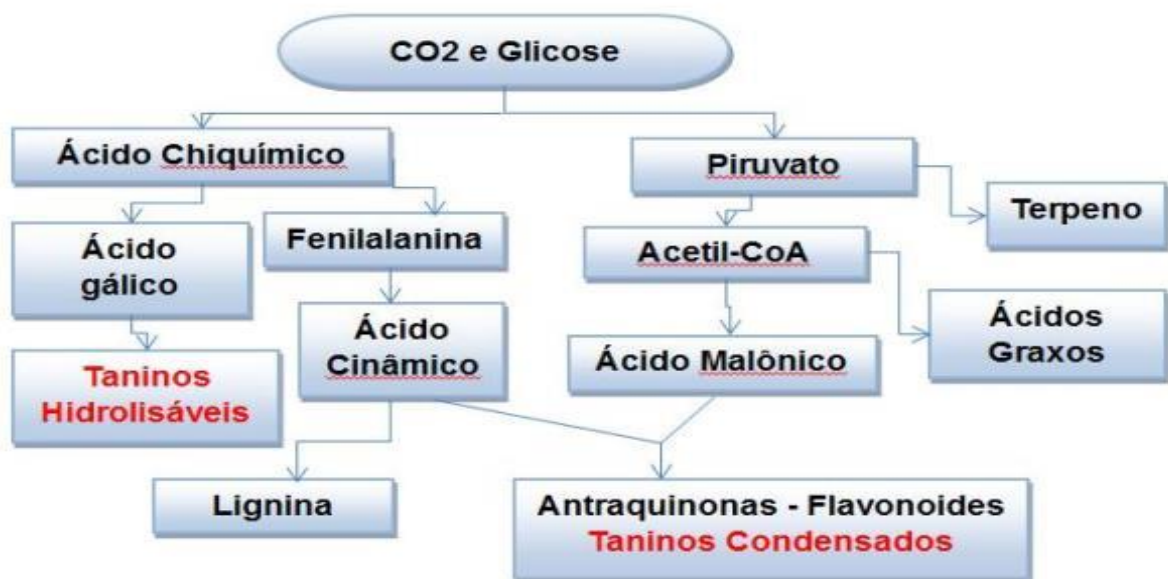


Figura 5 - Rota metabólica dos taninos condensados e hidrolisáveis.

A extração dos taninos atingiu seu apogeu durante 1948 – 1950 e desde então, ocorre sua diminuição, mas diante da crise de energia, tem-se estimulado sua pesquisa para a utilização industrial (ROUX et al., 1975).

Bate-Smith and Swain (1962 apud Haslam 1988) definiram os taninos como “compostos fenólicos solúveis em água com propriedades especiais, tais como a capacidade para precipitar alcaloides, gelatina e outras proteínas”.

Os taninos são divididos em taninos hidrolisáveis e taninos condensados.

3.2.1 Taninos hidrolisáveis

Os taninos hidrolisáveis denominados galotaninos (Figura 6 b), são compostos derivados da esterificação entre grupos hidroxila da glicose (Figura 6 a) com o ácido carboxílico do ácido gálico (Figura 6 c), ou seja, são ésteres de ácido gálico glicosilados.

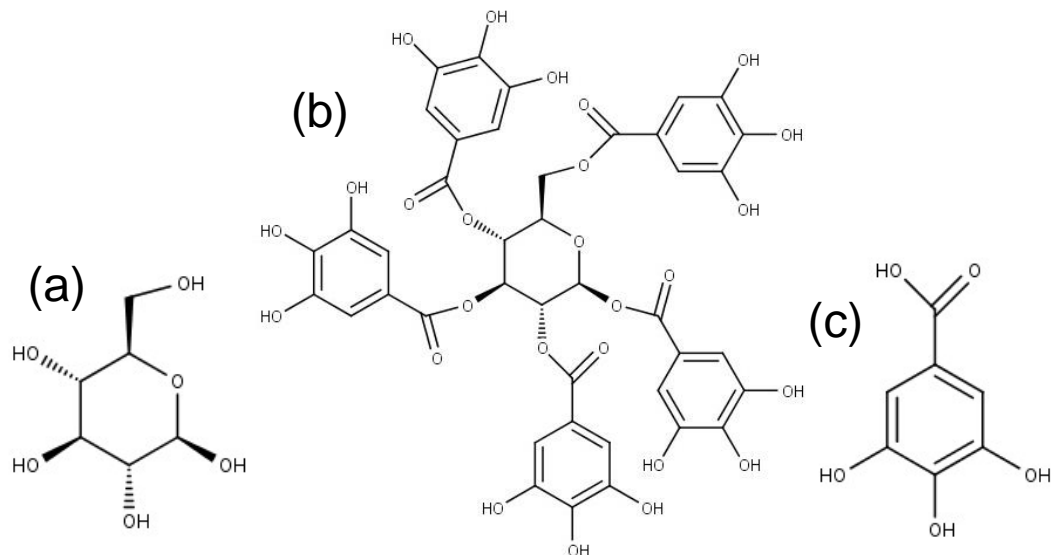


Figura 6 – Moléculas de: (a) Glicose, (b) Galotanino, (c) Ácido Gálico.

Outros taninos hidrolisáveis, denominados elagitaninos (Figura 7 b), são glicosilados pela esterificação do ácido hexahidroxi-fênico (Figura 7 a) e do ácido elágico (Figura 7 c).

Segundo Pizzi (1982), a classe dos taninos hidrolisáveis, pode substituir parcialmente o fenol nas resinas de fenol-formaldeído, mas devido à baixa reatividade com o formaldeído e a falta de estrutura polimérica na sua forma natural, contribuem para diminuir sua aplicação industrial, oposto do que ocorre com os taninos condensados.

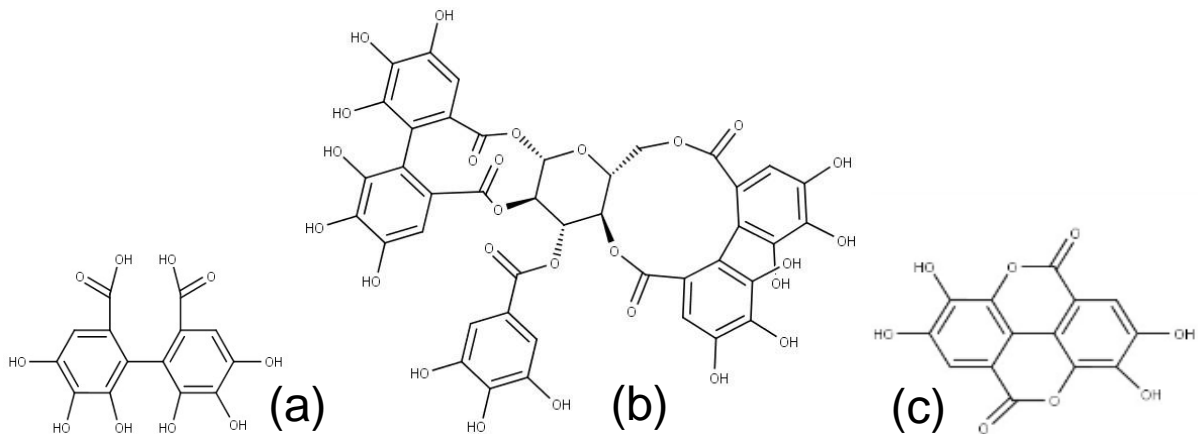
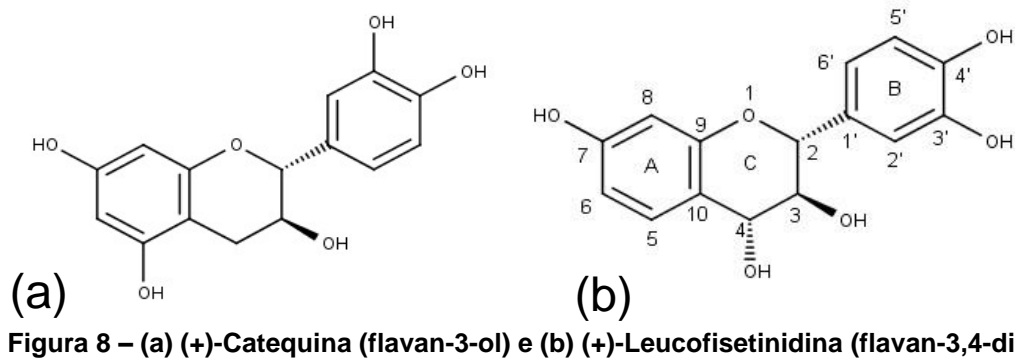


Figura 7 - Moléculas dos compostos: (a) Ácido hexahidroxi-fênico, (b) Elagitanino (tanino hidrolisável), (c) Ácido Elágico.

3.2.2 Taninos condensados

Os taninos condensados possuem uma estrutura “polimérica”, de ligação entre uma unidade de flavan-3-ol, como a catequina (Figura 8 a) com outra unidade do flavan-3,4-diol, como a (+)-leucofisetinidina (Figura 8 b).



Dentre os taninos mais usuais baseados em flavan-3-óis, a catequina (Figura 9 a) e a epicatequina (Figura 9 b) apresentam 2 grupamentos fenólicos no anel B, enquanto que a galocatequina (Figura 9 c) e a epigalocatequina (Figura 9 d) apresentam 3 grupos neste mesmo anel.

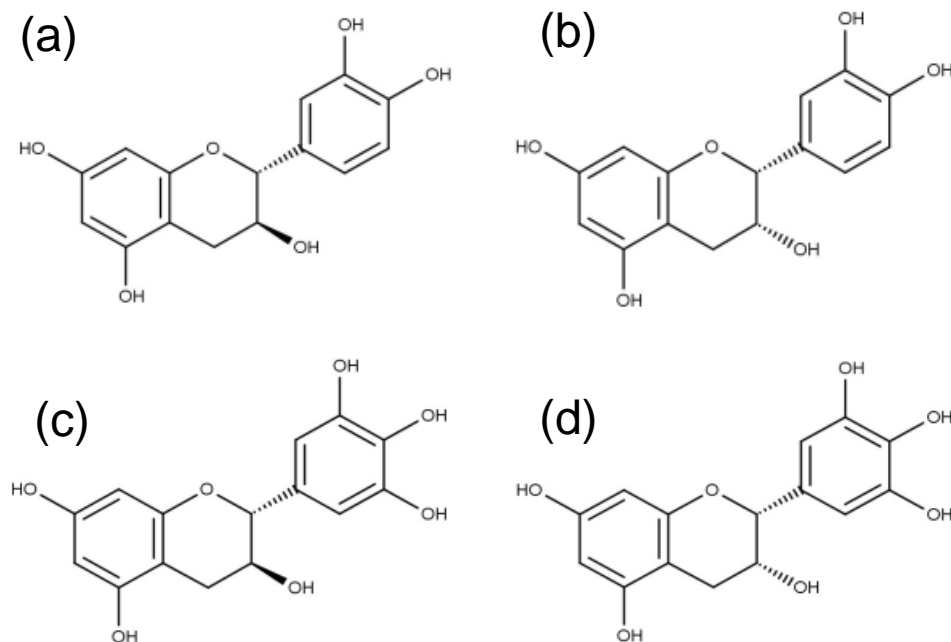


Figura 9 - Estrutura de flavan-3-ol. a) (+)-catequina; b) (-)-epicatequina, c) (+)-galocatequina; d) (-)-epigalocatequina.

O termo condensado dos taninos está ligado principalmente aos grupos de flavan-3-ols e flavan-3,4-dióis. Outros grupos também pertencem à classe dos taninos, como os diidroflavonols, os flavonols, as flavanonas e as chalconas (Figura 10). Estas classes, possuem um grupamento carbonila presente na estrutura da

posição C-4, o que as tornam impossíveis de serem condensadas (ROUX et al. 1975).

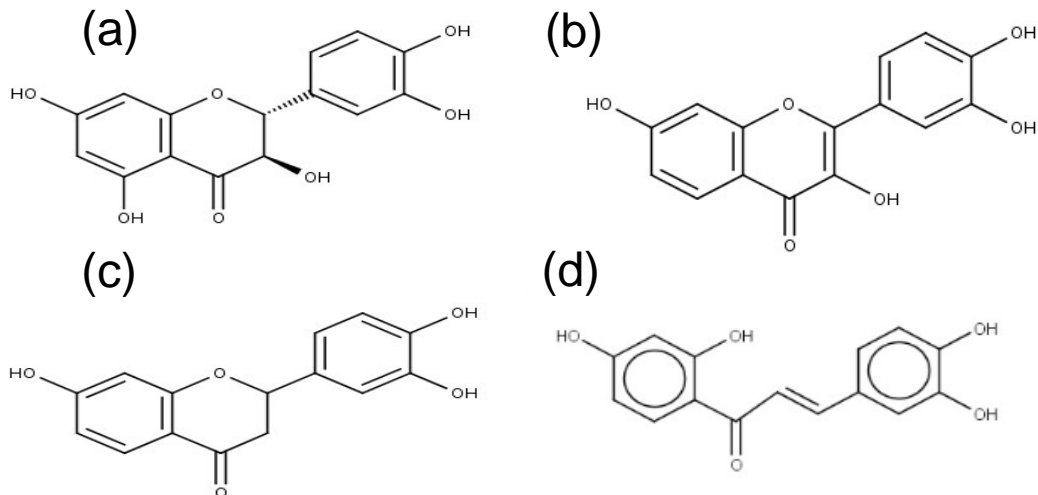


Figura 10 - Estrutura de outras classes de flavonoides. a) classe dos diidroflavonols: (+) taxifolina; b) classe dos flavonols: fisetina; c) classe das flavanonas: butina, d) classe das chalconas: buteína.

O mecanismo de auto condensação dos taninos, refere-se a um mecanismo iônico, entre um monômero de flavan-3,4-diol (resorcinol na estrutura do anel A) e outro monômero de flavan-3-ol (floroglucinol na estrutura do anel A). Moléculas de flavan-3-ols geram um forte centro eletrofílico nas posições 6 e 8 do anel A, sendo mais pronunciada na posição 8, devido às 2 hidroxilas do anel A e ao oxigênio do anel B que orientarem para esta posição, enquanto que nas moléculas de flava-3,4-diols, o oxigênio do anel B gera na posição 4, um centro nucleofílico que é estabilizado pela deslocalização dos elétrons na posição orto-para (ROUX et al., 1975)

Essa reatividade e acessibilidade dos taninos condensados, foi examinada pela bromação do brometo-perbrometo de piridínio. Nas moléculas de floroglucinol, a bromação ocorreu na sequência $8 > 6 \gg 6'$ enquanto que, nas moléculas de resorcinol, a sequência $6 > 8 \gg 6'$ foi indicada, prevendo que a auto condensação com base nas posições 4,6 ocorrem entre unidades resorcinol, e nas posições 4,8 ocorrem entre unidades de resorcinol e unidades de floroglucinol (Figura 11) (ROUX; EVELYN, 1960).

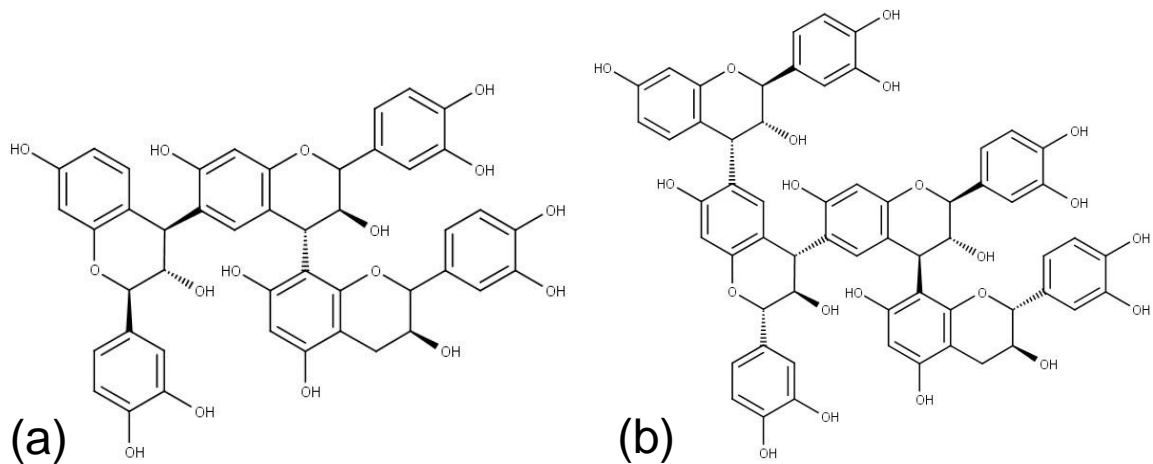


Figura 11 – Princípio da condensação dos taninos condensados. (a) condensação de um tanino triflavonoide; (b) condensação de um tanino tetraflavonoide.

O tamanho e pesos moleculares dos taninos condensados é variável, devido à espécies de plantas diferentes da qual foram extraídos, podendo a auto condensação chegar a deca e undeca de unidades de flavonoides. Outro fator a ser analisado é a matéria-prima onde foram extraídos (ROUX; EVELYN, 1960; PALMA, 1986).

3.2.3 Taninos e as proteínas

Embora o termo tanino seja usado como precipitador de proteínas, a compreensão é pouco definida, dependendo da força e do tipo de interação da química das proteínas e dos taninos, além das influências das condições de reação como: temperatura, pH, solvente ou composição do tanino (HAGERMAN, 2002).

A gelatina (Figura 12), segundo Peña et al., (2010) é uma proteína derivada da degradação química do colágeno, com pesos moleculares médios de 65.000 a 300.000 g / mol.

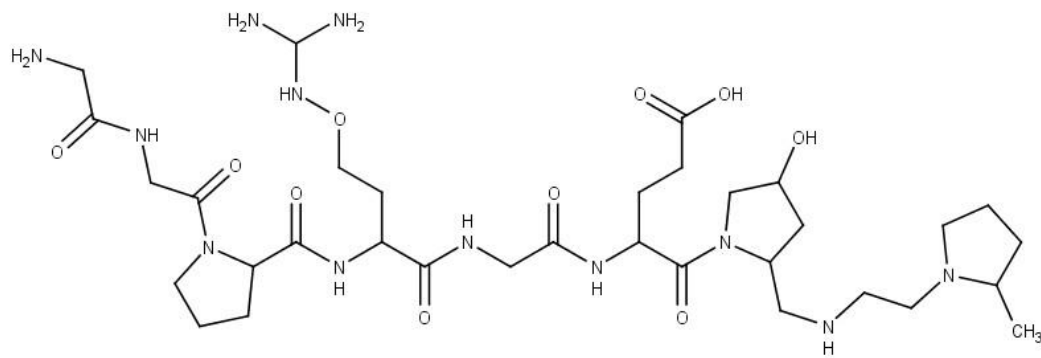


Figura 12 - Estrutura da gelatina (modificada).
Fonte: Peña et al., (2010).

Sua interação química com o tanino é realizada pelas ligações de hidrogênio (Figura 13) entre os grupos hidroxilas dos taninos e os grupos amida da gelatina (HAGERMAN, 1992; YI et al., 2006).

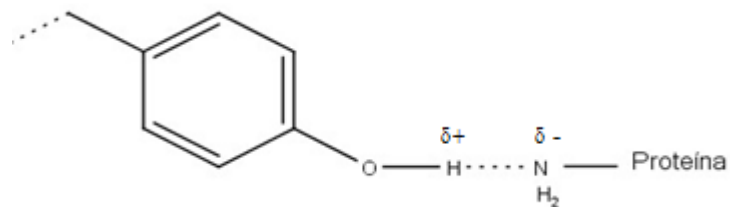


Figura 13 - Ligação de hidrogênio entre taninos e proteína.

As ligações de hidrogênio são forças intermoleculares com interação entre duas moléculas, gerando polos acentuados em função da diferença da eletronegatividade entre os átomos envolvidos (Figura 13).

Estudos recentes indicam que os taninos, também podem efetuar ligações covalentes com as proteínas (Figura 14), após um processo de oxidação catalisada por enzimas oxidativas, como a polifenol oxidase (TAIZ; ZEIGER, 2009).

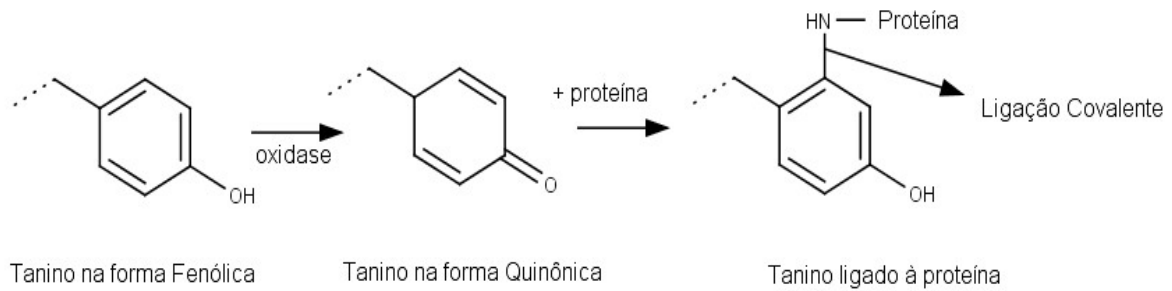


Figura 14 - Ligação covalente da proteína com o tanino após oxidação.

3.2.4 Identificação qualitativa dos taninos

Uma das formas para a identificação dos taninos, é efetuar o teste com cloreto férrico, no qual uma coloração verde-preto identifica taninos condensados e azul-preto caracteriza os taninos hidrolisáveis (FALCÃO; ARAÚJO, 2013).

Métodos colorimétricos, como o Folin-Denis, podem ser utilizados, mas este procedimento não efetua uma distinção entre os compostos fenólicos com outros materiais redutores, que podem interferir na leitura final. O método de Folin-Ciocalteu também produz um precipitado que interfere na medição fotométrica. Para quantificar os taninos condensados, o método de butanol-HCl com vanilina também é utilizado, mas a vanilina, pode reagir com subunidades dos polímeros, não especificando sua quantidade real (SCHOFIELD; MBUGUA; PELL, 2001)

3.2.5 Solubilidade dos taninos

Suas características gerais são a solubilidade em água, álcool e acetona e sua insolubilidade em éter puro, clorofórmio e benzeno (ISENMAMM, 2012). A solubilidade é explicada pelo fato dos taninos possuírem grupos hidroxilas que são hidrofílicos, ou seja, polares, enquanto os solventes orgânicos na qual não se diluem são hidrofóbicos ou apolares.

3.2.6 Taninos e a complexação com metais

Atualmente os taninos também estão sendo utilizados na recuperação de metais em água. Os taninos quando em contato com sais de metais pesados formam quelatos, por exemplo, com o ferro e cobre (ISENMAMM, 2012).

Outros metais também podem complexar com os taninos. Helena (2009) no trabalho com a espécie da acácia negra, realizou a reciclagem de componentes eletrônicos, focado na recuperação de metais nobres, utilizando íons de prata em solução.

Dois mecanismos são importantes na remoção dos íons metálicos pelos taninos. Este processo, ocorre devido às hidroxilas do anel B estarem presentes na posição orto, e o anel A ser formado por floroglucinol, com hidroxilas não adjacentes, que não favorecem a ligação com metais.

Na Figura 15, ocorre o mecanismo de troca iônica, tanto no catecol (figura a) como no pirogallol (figura b).

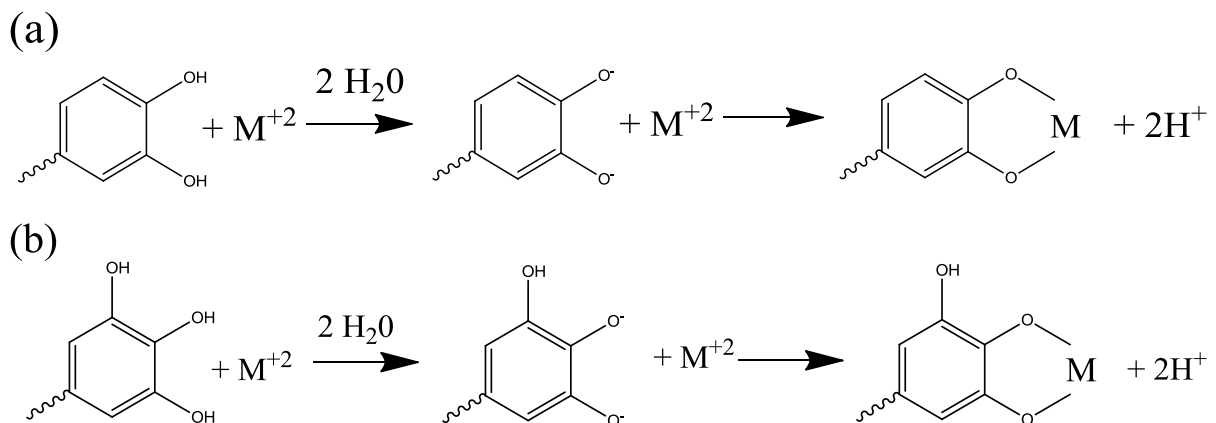


Figura 15 - (a) Esquema de adsorção de íons metálicos pelo catecol. (b) Esquema para adsorção de íons metálicos pelo pirogallol.

Na Figura 16, ocorre a complexação do íon metálico, entre duas moléculas de catecol (Figura a) e duas do pirogallol (Figura b).

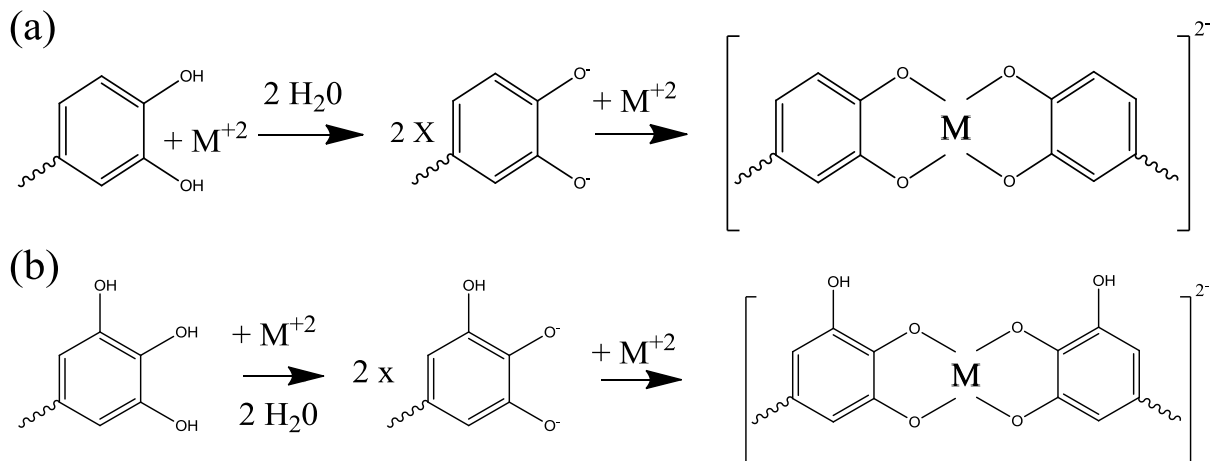


Figura 16 - (a) Complexação do Catecol; (b) Complexação do Pirogalol.

O processo de remoção dos íons metálicos em solução é adequado para valores de pH próximos da neutralidade (pH = 5 entre 6,5) pois no pH abaixo de 5, a molécula de hidrônio (H_3O^+) em quantidade maior na solução, concorre com o metal para efetuar a ligação com o oxigênio que é uma base de Lewis forte, devido aos pares de elétrons não ligantes. Para pH elevados, pode ocorrer a formação de precipitados destes íons com a formação de hidróxidos (TATY-COSTODES et al., 2003).

Considerando os orbitais atômicos e a teoria da ligação de valência, os orbitais vazios dos íons metálicos zinco, por exemplo, possuem orbitais suficientes para acomodar os pares de elétrons doados pelo ligante oxigênio. No estado fundamental, a distribuição eletrônica do zinco é: $\text{Zn} = [\text{Ar}] 3d^{10}4s^2$, e na forma de cátions bivalentes, estes metais perdem 2 elétrons da camada de valência ($\text{Zn}^{+2} = [\text{Ar}] 3d^{10}$) e os orbitais 4s e 4p ficam vazios para serem preenchidos pelos pares de elétrons do oxigênio. Os metais atuam como ácido de Lewis, aceitando 4 pares de elétrons das 4 moléculas de oxigênio que atua como base de Lewis formando o complexo com hibridização sp^3 (NURUDEEN et al., 2011).

Para os taninos hidrolisáveis, derivados do ácido gálico, estes se complexam com o íon de Fe^{+2} na primeira etapa. Na segunda etapa, ocorre a oxidação do complexo pelo oxigênio, derivando outro complexo entre o ácido de galotanino com o íon de Fe^{+3} que foi oxidado pelo oxigênio, conforme a Figura 17 (KREKEL, 1999).

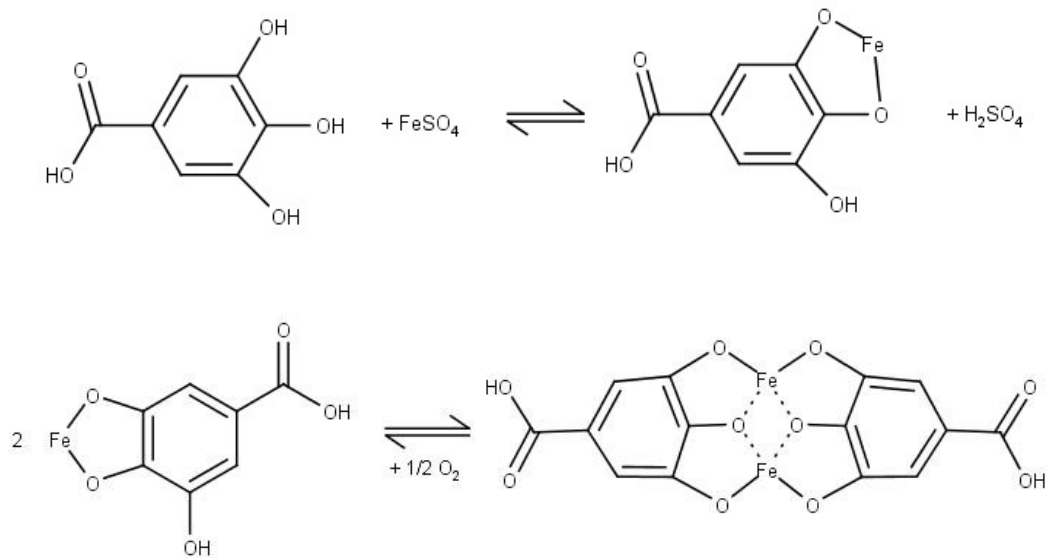


Figura 17 – Complexo do ácido galotânino com sulfato ferroso.

3.2.7 Porcentagem dos taninos nas plantas

Na madeira existe uma quantidade diversificada de compostos que pertencem a uma classe heterogênea, sendo os principais: terpenoides, esteroides, compostos fenólicos e ligninas. Nestes grupos a maioria dos compostos é lipofílica sendo solúveis em solventes orgânicos e outros são hidrofílicos, tais como determinados hidratos de carbono e os componentes inorgânicos. (SJÖSTRÖM; WESTERMARK, 1999).

Os taninos condensados consistem em diferentes graus de condensação com vasta distribuição na natureza e substancial concentração nos cernes e cascas de árvores (ROUX et al. 1975).

Em um estudo realizado na região do Piauí, com 11 indivíduos de árvores adultas, determinou-se a quantidade de taninos totais destas plantas, para fins medicinais, obtendo uma variação de 17,05 mg/g para a espécie Inharé (*Brosimum gaudichaudii* Trecul) a 132,97 mg/g para a espécie Angico (*Anadenanthera falcata* (Benth.) Speg o que proporcionou melhor conhecimento daquelas espécies para aplicação em atividades biológicas (MONTEIRO et al., 2014).

Em outras espécies de árvores, a porcentagem de taninos nas cascas, frutos e na madeira, variou de planta para planta como na *Acacia* spp: casca, fruto 30 -

40%; *Schinopsis* spp (Quebracho) madeira 25 – 40%, *Eucalyptus* spp casca e madeira 12 – 15%, *Quercus* spp (Carvalho) casca e madeira 8 – 16%, *Castanea* spp casca e madeira 8 – 16%, *Pinus* spp casca 7 – 10% e a *Mimosa* spp casca 5 - 7% (PALMA, 1986).

Para a casca do *Pinus caribaea* var. *bahamensis* o teor de tanino encontrado foi de 22,2% e 2,9% para não taninos, utilizando 5% de sulfito de sódio com base seca da amostra (CARVALHO; LELIS; NASCIMENTO, 2014).

3.2.8 Extrativos e granulometria na extração dos taninos

Uma diferença na temperatura aplicada em um processo, pode representar um aumento ou diminuição de algum composto da qual se deseja extrair em uma planta industrial. Neste aspecto, avaliar uma faixa ótima, é o desejado para aumentar o rendimento e diminuir os custos.

No processo de obtenção do tanino, a temperatura é um dos fatores determinantes na extração. Para as cascas de *Pinus pinaster*, com aumento da temperatura de 60 °C para 95 °C, uma quantidade maior de polifenóis foi dissolvida, observando que ocorreu uma dominância da temperatura frente ao efeito da concentração do sal (VÁZQUEZ; ANTORRENA; PARAJÓ, 1986).

Utilizando água e sequências de tolueno e etanol Trugilho e colaboradores (2003) compararam extrações para 25 espécies do *Eucalyptus* e, naquele estudo, avaliaram que a água apresentou o menor quantitativo de extratos para a maioria dos resultados, enquanto a sequência de tolueno e etanol apresentou maior rendimento. O tolueno efetivou a retirada de graxas e ceras que estão presentes na casca.

Hemingway et al., (1989 apud Carneiro 2002), relatam outros extrativos utilizados na remoção de algumas classes químicas da casca de árvores, conforme a Tabela 2.

Tabela 2 – Extratiutilizados na remoção de algumas classes químicas da casca vos de árvores

| Classe Química | Solventes | | | |
|----------------|-----------|--------|---------------|---------|
| | Tolueno | Etanol | Água Aquecida | Álcalis |
| Ceras e graxas | X | X | | X |
| Flavonóis | | X | X | X |
| Taninos | | | X | X |
| Açúcares | | | X | X |

Fonte: Hemingway et al., (1989 apud Carneiro 2002) (modificado).

Outras formas de extração são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Temperatura, peso e soluções extratores utilizados por alguns autores para a obtenção de taninos em diversas amostras de plantas

| Autores / Amostras | Extração | Processo | Extração (p/v) |
|---|--|--|----------------|
| (ALMEIDA, 2010) <i>Pinus oocarpa</i> Schiede ex Schlttdl: <u>cascas</u> | <ul style="list-style-type: none"> Água Água + 1%, 5%, 8% e 10% de ureia. 1%, 5%, 8% e 10% de Na₂SO₃ | Refluxo 2 horas | 15:1 |
| (CARNEIRO et al., 2007) Angico-vermelho: <u>Cascas</u> | <ul style="list-style-type: none"> Água Na₂SO₃ (1,5%, 3%, 4,5% e 6%) | Autoclave 3 horas T: 100 °C | 1:20 |
| (CARNEIRO et al., 2010) <i>Eucalyptus grandis</i> : <u>Cascas</u> | <ul style="list-style-type: none"> 4,5% de Na₂SO₃ | Autoclave 70 °C 3 horas | 20:1 |
| (TOSTES et al., 2006) <i>Eucalyptus pellita</i> <u>Cascas</u> | <ul style="list-style-type: none"> Na₂SO₃. 1% | Autoclave 2 horas T: 100 °C | 1:12 |
| (VÁZQUEZ; ANTORRENA; PARAJÓ, 1986) <i>Pinus Pinaster</i> <u>Cascas</u> | <ul style="list-style-type: none"> 0,5 g NaOH / 100 mL 1 g NaOH / 100 mL 0,5 g NaOH / 100 mL 1 g NaOH / 100 mL | Reator 60 °C 60 °C 95 °C 95 °C | 1:10 |
| (VIEIRA; LELIS; RODRIGUES, 2014) <i>Pinus oocarpa</i> <u>Cascas</u> | <ul style="list-style-type: none"> 1%, 5%, 8% e 10% de bissulfito de sódio (NaHSO₃) e 1%, 5% e 8% de sulfito de sódio (Na₂SO₃) | Refluxo 2 horas | 1:15 |
| (ALMEIDA et al., 2014) Eucalipto, Sibipiruna e Tamboril <u>Cascas</u> | <ul style="list-style-type: none"> água | Autoclave 2 horas | 17:1 |
| (PAES et al., 2013) Angico-Vermelho <u>Cascas</u> | <ul style="list-style-type: none"> 3% de NaOH para a massa seca 3% Na₂SO₃ para a massa seca 3% de NaOH e Na₂SO₃ Água | Refluxo 2 horas | 25 g 20:1 |

O tamanho da partícula tem efeito direto no rendimento dos extratos, nos trabalhos de Chupin et al., (2015) foi verificado que quanto menor a partícula, muitos componentes são extraídos, favorecendo resultados melhores para partículas abaixo de 0,4 mm.

Nos trabalhos de Vásquez; Antorrena; Parajó, (1986) utilizando hidróxido de sódio na solução extratora (Figura 18), com obtenção de aproximadamente 85% de rendimento em um período de 2 horas para tamanhos de partículas menores que 0,25 mm e menores que 80% para partículas maiores que 0,25 mm.

Para a espécie *Acacia mangium*, Hoong et al., (2009), extraíram 6,2% de taninos para partículas de 2 a 3 cm, enquanto que, para partículas de tamanho variando de 0,5 a 1 mm, a quantidade extraída subiu para 10,9% utilizando água na proporção de 6:1 da casca.

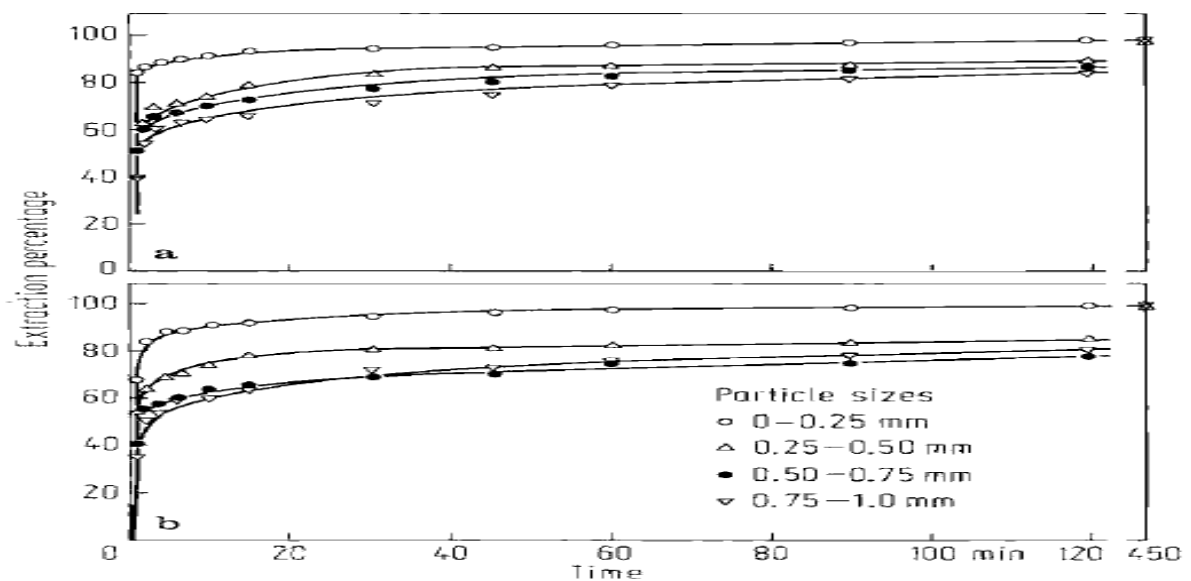


Figura 18 - Porcentagem de Extração versus o tempo frente ao tamanho das partículas. a) NaOH 0,5 g/100 g de água a 95 °C. b) NaOH 1,0 g/100 g de água a 95 °C. Fonte: (VÁZQUEZ; ANTORRENA; PARAJÓ, 1986).

3.2.9 Taninos e o mercado consumidor

A maior concentração e oferta de extratos vegetais tanantes estão localizadas no Brasil, principalmente os derivados da casca da espécie acácia

(*Acacia mearnsii*), em mais de 200 municípios do Rio Grande do Sul, com exportação de 70 % para mais de 70 países, sendo a Itália a maior compradora, seguida pela China, Índia, Espanha, México e Alemanha, o que gerou uma movimentação de 919 mil dólares no ano de 2008 (SBS, 2008).

Para o setor madeireiro, os adesivos mais utilizados para a fabricação de painéis aglomerados são: ureia-formaldeído-UF (Figura 19 a); melamina-formaldeído-MF (Figura 19 b), fenol-formaldeído-FF (Figura 19 c); (GONÇALVES; LELIS; OLIVEIRA, 2008).

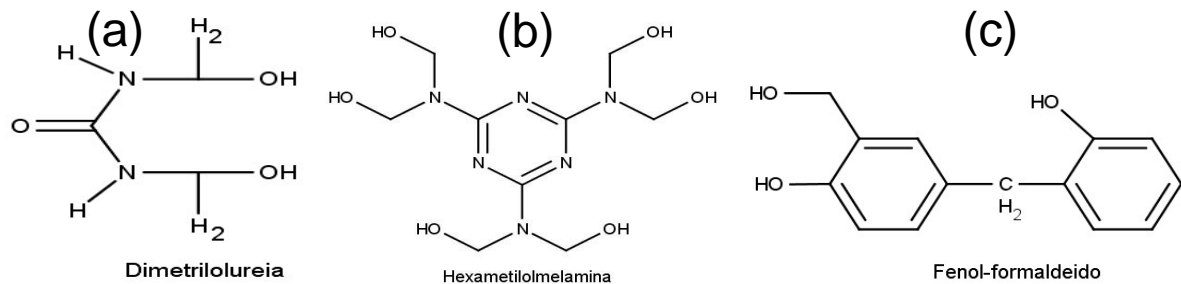


Figura 19 - Exemplos de resinas mais utilizadas no setor madeireiro: (a) ureia-formaldeído-UF, (b) melamina-formaldeído-MF, (c) fenol-formaldeído-FF.

Outros adesivos estão sendo estudados, como os adesivos modificados de taninos ou adesivos verdes, devido às alterações legislativas para diminuir as emissões de produtos químicos voláteis e a busca por material renovável, de consciência ambiental, frente ao custo dos produtos petroquímicos (LANGENBERG; GRIGSBY; RYAN, 2010).

Por possuírem quantidades ricas de fenóis e polifenóis, os taninos quando misturados com formaldeído, geram adesivo de boa qualidade e resistência à água, sendo mais baratas que as colas a base de fenol, permanecendo em uma escala intermediária entre as colas uréicas e fenólicas (HILLIG; HASELEIN; SANTINI, 2002).

Mesmo com sua propriedade de gerar um bom adesivo, algumas limitações para seu uso podem ocorrer. Em extratos da espécie de *Eucalyptus grandis W. Hill ex Maiden*, foram identificados substâncias fenólicas ativas, traços de aceno, aminoácidos, açúcares e gomas de alto peso molecular que conferem alta

viscosidade podendo ser modificadas por sulfitação, hidrólise ácida ou alcalina para melhorar a baixa qualidade da colagem (CARNEIRO et al., 2009).

Na hidrólise ácida, as gomas são hidrolisadas favorecendo o aumento da viscosidade, além de ocorrem as quebras das ligações Interflavonoides, com diminuição do tamanho molecular, fornecendo mobilidade devido à abertura do anel heterocíclico e formação de carbocátions que atuam diretamente com os ligantes, que neste caso, podem ser o formaldeído ou para-formaldeído como nucleofílicos (SOWUNMI et al., 1996).

Além da utilização dos taninos como resinas, estudos novos apontam a utilização de taninos como espumas para isolamento, devido sua condutividade térmica, sendo classificado como um ótimo material depois das espumas de poliuretano ou painéis de vácuo (LACOSTE et al., 2014).

Essas espumas retardam o fogo de maneira mais eficaz do que os materiais fenólicos disponíveis com densidade semelhante, apresentando ignição difícil e baixa liberação de calor, além da baixa liberação de fumaça, gases tóxicos e elevada quantidade de carbono residual o que retarda sua queima (ZÁRATE; ARANGUREN; REBOREDO, 2008; CELZARD et al., 2011).

Em curtumes e em procedimentos das indústrias petrolíferas, os taninos também são utilizados.

Os taninos “são ingredientes no processo de fabrico de curtumes, onde se transforma peles (putrescíveis) em couros (não putrescíveis). [...] Outros usos são processos de saneamento, tanto para água de adução como de efluentes líquidos; em processos de purificação de líquidos (combustíveis/gasolina) e em processos de perfuração de poços (viscosidade da lama)” (ISENMANN, 2012).

Para a utilização na construção civil, o tratamento com tanino associado ao ácido bórico nas estruturas de bambu (*Bambusa tuldoides*) apresentou um melhor efeito inseticida, além de substituir produtos organoclorados ou sais com arsênio, o que diminui o impacto aos usuários e ao meio ambiente (COLLI et al., 2007).

3.3 O FORMALDEÍDO COM OS TANINOS

Os taninos possuem classes de fenóis altamente reativos com o formaldeído indicando seu grande uso na preparação ou modificação de resinas nas indústrias de painéis de madeira.

O formaldeído utilizado atua como ligante entre os taninos, favorecendo os extratos a serem utilizados como adesivos naturais. Segundo Pizzi e Mittal (1994), o formaldeído liga-se aos átomos do carbono do anel A, formando grupos de metilol, onde estabelecem uma ligação entre as moléculas por grupos metilênicos.

3.4 O TEMPO DE GEL E OS TANINOS

Neste trabalho, a avaliação do tempo de formação em gel dos taninos que reagiram com o formaldeído, teve como objetivo, caracterizar qual o tempo de cura deste adesivo formado diante da temperatura aplicada para uma futura aplicação no setor madeireiro.

O tempo de formação em gel, medido em segundos, é a velocidade com a qual a resina líquida é convertida em sólido, através das ligações tridimensionais entre os taninos e o formaldeído, até atingir uma estrutura mais rígida. Dependendo da temperatura aplicada e do tamanho das cadeias de taninos condensados, a resina formada pode solidificar-se com menor ou maior tempo aplicado no processo.

3.5 TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO

3.5.1 Espectroscopia no Infravermelho (IV)

A região do espectro eletromagnético no infravermelho possui comprimentos de onda maiores que a luz visível e as moléculas quando excitadas a um estado

maior de energia, absorvem radiação, aumentando a amplitude dos movimentos de vibração das ligações das moléculas (PAVIA et al., 2009).

O espectro eletromagnético no infravermelho pode ser dividido em: infravermelho próximo (12.500 a 4000 cm^{-1}), médio (4.000 a 200 cm^{-1}) e afastado (200 a 10 cm^{-1}) sendo que a região de maior interesse, situa-se entre 4.000 a 400 cm^{-1} (JEFFERY et al. 1992).

Ligações covalentes presentes em moléculas vibram constantemente e essa vibração ocorre em movimentos axiais e angulares, em uma frequência particular que na incidência da radiação são absorvidos pela molécula (BRUICE, 2006).

Essa frequência ou comprimento de onda são dependentes das massas relativas, das forças de ligações e da geometria dos átomos (SILVERSTEIN et al., 2007).

A espectroscopia de absorção no infravermelho tem como finalidade determinar grupos funcionais de um composto químico que absorvem em diferentes frequências de radiação no IV. Esses grupos de átomos originam bandas, que são informações necessárias para identificar a substância em análise (CIENFUEGOS; VAITSMAN; 2000).

3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica da microscopia eletrônica de varredura (MEV), utiliza feixes de elétrons para uma obter melhor resolução das amostras, diferentemente dos microscópios convencionais, operados com luz visível. Estes elétrons de comprimento de onda curto e alta voltagem, quando focalizados, produzem imagens de alta qualidade, apresentando a profundidade da superfície do material observado, além de aspectos da estrutura e reconhecimento de elementos químicos (DEDAVID; MACHADO; GOMES, 2007).

Os elétrons retroespalhados e secundários são detectados e utilizados na construção da imagem final, quando um feixe de elétrons é focalizado na superfície da amostra por dois pares de bobinas eletromagnéticas alocadas na parte interna da lente objetiva. Cada par de bobinas tem um direcionamento, ou seja, um par deflete

para o eixo x enquanto o outro deflete para o eixo y (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

3.5.3 Difractometria de raios X (DRX)

A difração de raios X é importante na determinação de estruturas de produtos naturais complexos como esteroides, vitaminas e antibióticos. Em uma rede cristalina, cada substância possui um padrão único na difração, sendo portanto, um método apropriado para identificação qualitativa (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Na identificação de estruturas cristalinas, a difração dos raios X gerados são irradiados na amostra por um feixe monocromático, que é difratado em diferentes intensidades e ângulos, atingindo um detector onde são produzidos pulsos proporcionais à fonte de raios X incidentes (CIENFUEGOS; VAITSMAN; 2000).

Para a identificação da amostra, esta deve ser triturada na forma de pó homogêneo. Cada pó (grão) é um cristal que na presença de vários, pode assegurar uma orientação para reproduzir os planos cristalográficos na difração da radiação dos raios X (CALLISTER, 2008).

Ao passar pela amostra, ocorre uma reflexão de cada espaço interplanar das partículas deste pó. Sua identificação é baseada na posição das linhas (em θ ou 2θ) e intensidades relativas, utilizando a equação de Bragg (equação 1), onde n é a reflexão, λ é o comprimento de onda do raios X, d é a distância entre os planos dos átomos e θ é ângulo difratado (EWING, 1972; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (1)$$

3.5.4 Espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS)

A técnica de EDS tem como princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética (ν) pela relação $E = h\nu$, (h = constante

de Planck). Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios X atingem o detector quase que simultaneamente, permitindo analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo (DEDAVID; MACHADO; GOMES, 2007).

Nas análises por microscopia eletrônica de varredura, o feixe de elétrons gera uma imagem enquanto que na energia dispersiva é possível cessar a varredura e analisar somente um ponto ou local da amostra. A interpretação dos resultados por essa técnica é acessível por uma base de dados que contém as energias e intensidades das raios produzidas por cada elemento. Em elementos para uma quantidade inferior a 0,2% de massa, pela técnica de EDS não é possível efetuar a detecção na análise (DEDAVID; MACHADO; GOMES, 2007).

4 MÉTODOS

As etapas desenvolvidas para o estudo da extração de taninos da casca do *Pinus taeda* e as análises do adesivo são apresentadas na Figura 20.

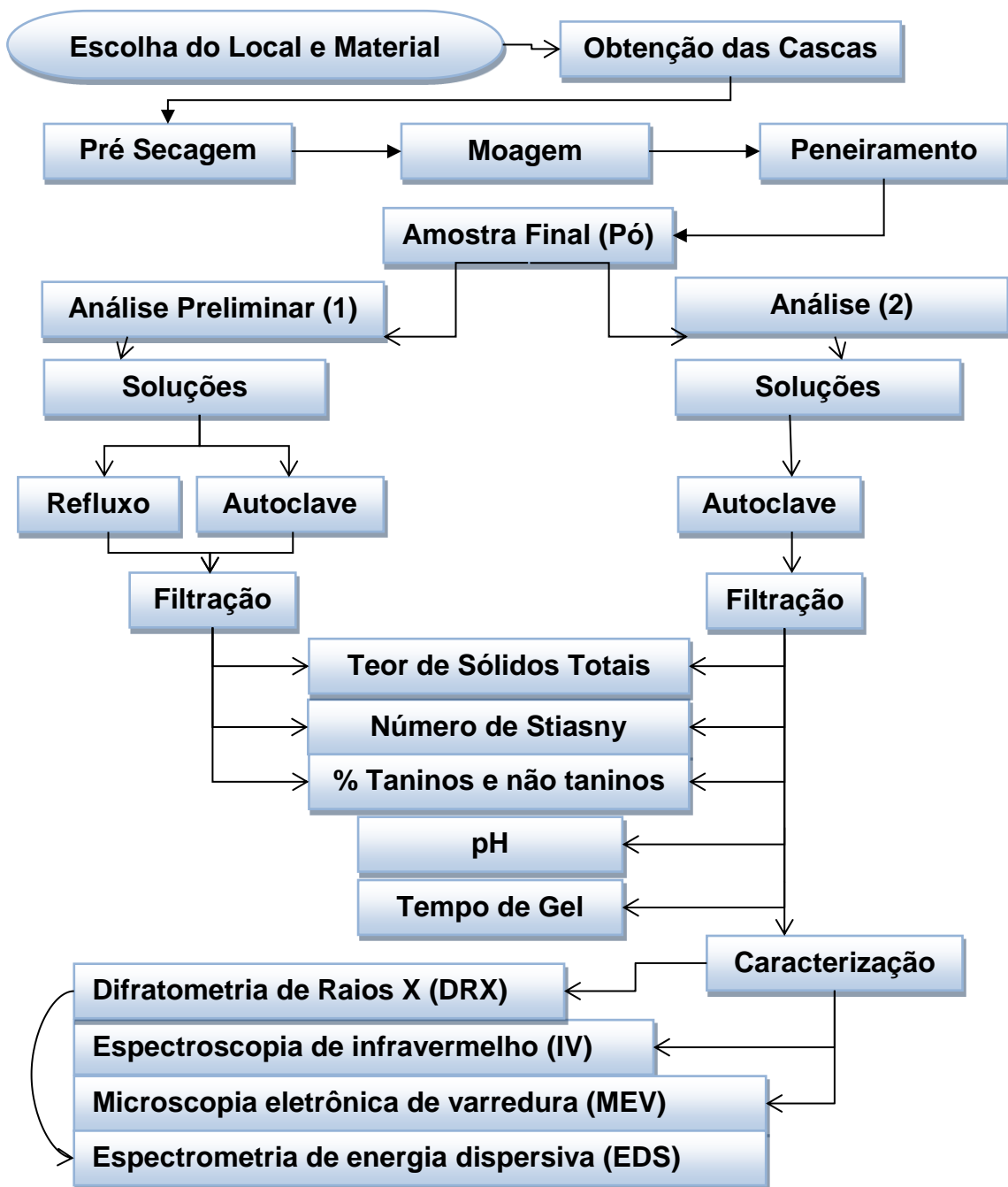


Figura 20 - Processo de extração e caracterização dos taninos presentes no *Pinus taeda*.

4.1 COLETA DO MATERIAL

A cidade de Curitibanos-SC, segundo o SEBRAE (Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas) no estado de Santa Catarina, possui uma área de 952 km² com clima mesotérmico, temperaturas médias entre 15 °C e 25 °C e altitude de 987 metros.

Os Câmpus Curitibanos da Universidade Federal de Santa Catarina está instalado na cidade, juntamente com a Fazenda Experimental que possui 32 hectares (Figura 21) onde as amostras foram coletadas no período de janeiro e fevereiro de 2013.

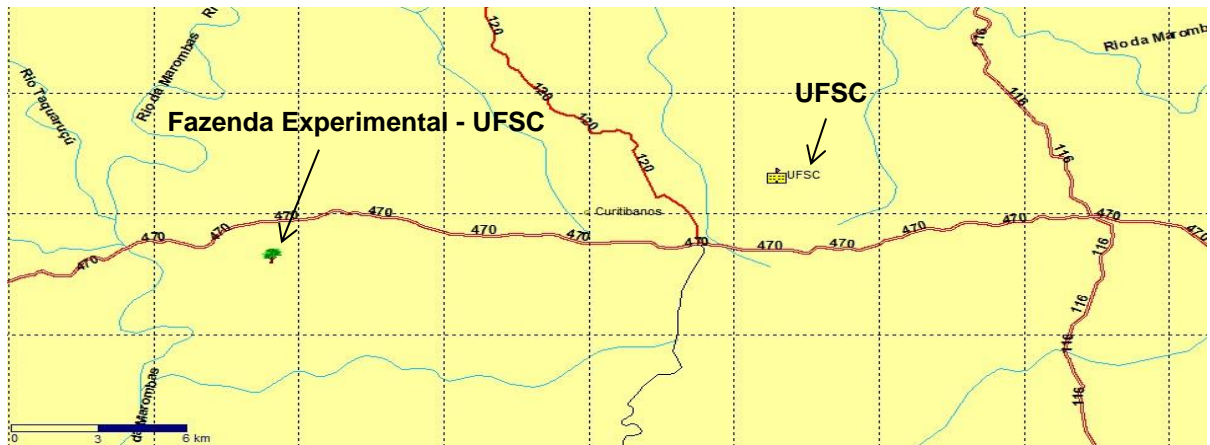


Figura 21 - Localização Fazenda Experimental - UFSC Curitibanos.
Fonte: Elaborado com o Software GPS TrackMaker.

Os galhos, ramos, folhas, o órgão reprodutor masculino (estróbilo) e o feminino (pinha) foram coletados e enviados ao laboratório de Botânica da UTFPR-PB, para a identificação taxonômica realizada pela Prof^a. Dr^a. Giovana Faneco Pereira. A exsicata da espécie *Pinus taeda* foi depositada no Herbário da mesma Universidade sob o número HPB 315.

As cascas foram retiradas das plantas de maneira a não danificá-la e então armazenadas em embalagens plásticas e encaminhadas para o laboratório. Uma amostra cilíndrica interna da árvore foi coletada.

4.2 PREPARO DA AMOSTRA

As amostras brutas foram pesadas em balança semi-analítica (modelo: Knwaagen KN 2200/2). Para eliminar a umidade presente no material coletado, estes foram acondicionados em estufa de secagem e esterilização (modelo: novatécnica NT516 280 litros) durante 5 dias na temperatura de 50 °C, sendo revolvidas a cada 6 horas, para uma secagem completa e uniforme.

Após a secagem, efetuou-se a pesagem e moagem da amostra em moinho de facas (modelo: Solab SL32) com peneiramento em peneiras 60 mesh (modelo: Bertel).

4.3 EXTRAÇÃO PRELIMINAR – REFLUXO E AUTOCLAVE COM ADIÇÃO DE SULFITO DE SÓDIO

Diante das informações da literatura (Tabela 3) referente às extrações realizadas para os taninos de diversas plantas, foi realizada a extração por refluxo (Figura 22 a) e autoclave (Figura 22 b) para avaliar quais metodologias apresentavam melhores rendimentos em taninos.



Figura 22 - Extrações dos taninos (a) refluxo, (b) autoclave.

Foi realizado um conjunto de 10 tratamentos em triplicata (Tabela 4), totalizando 30 extrações. Para os tratamentos de A1-A5, a extração com refluxo foi verificada e para os tratamentos A6-A10 a extração com autoclave (modelo: PRISMATEC CS 137 litros) foram analisadas.

Para A1 e A6 a extração foi mantida somente com água destilada, enquanto que, para os demais tratamentos, houve uma variação nas porcentagens na adição do extrativo sulfito de sódio com relação ao peso da casca adicionada.

Tabela 4 - Utilização do refluxo e autoclave para a extração do tanino, utilizando proporções diferentes do extrativo sulfito de sódio.

| Tratamento | Proporção de: amostra (g) / sal (%) / água (mL) | Extração (2 horas) | Temperatura (°C) |
|------------|--|-----------------------|---------------------|
| A1 | 15 : 0 : 230 | Refluxo | 90 |
| A2 | 15 : 2 : 230 | Refluxo | 90 |
| A3 | 15 : 4 : 230 | Refluxo | 90 |
| A4 | 15 : 6 : 230 | Refluxo | 90 |
| A5 | 15 : 8 : 230 | Refluxo | 90 |
| A6 | 15 : 0 : 230 | Autoclave | 120 |
| A7 | 15 : 2 : 230 | Autoclave | 120 |
| A8 | 15 : 4 : 230 | Autoclave | 120 |
| A9 | 15 : 6 : 230 | Autoclave | 120 |
| A10 | 15 : 8 : 230 | Autoclave | 120 |

A variação da porcentagem do sulfito de sódio, adicionada em gramas, foi de 0, 2, 4, 6 e 8% em relação ao peso da casca (15 gramas). A quantidade de água para solubilização foi de 1:15 (p/v).

O rendimento extrativo foi determinado pelos extratos totais e a determinação de polifenóis pelo número de Stiasny. Porcentagens de taninos e não taninos também foram calculados.

A avaliação estatística entre as variáveis: % de sólidos totais, número de Stiasny, % de taninos e % de não taninos foi realizado pelo software estatístico Pirouette.

4.3.1 Determinação dos extratos totais

Após a extração, as soluções foram filtradas a vácuo, utilizando papel filtro e em seguida, novamente filtradas utilizando cadinhos de gooch nº 2.

Do filtrado, uma alíquota de 25 mL, conforme Vieira et al., (2014) foi vertida em cápsulas de porcelana, previamente pesadas e acondicionadas em estufa de secagem na temperatura de 100 °C por 24 horas. O rendimento dos extratos foi calculado conforme a equação 2.

$$\% \text{ de extratos} = \frac{\text{Vol. inicial da extração (mL)} \times (\text{peso seco de sólidos(g)})}{25 \text{ mL}} \quad (2)$$

4.3.2 Determinação dos taninos condensados pelo número de Stiasny

Do filtrado, conforme Hoong et al., (2010), uma alíquota de 50 mL foi adicionada em um balão de fundo redondo de 1000 mL com 5 mL de ácido clorídrico P.A. e 10 mL de formaldeído P.A. o qual foi deixado em refluxo por 30 minutos.

O material resultante da reação foi filtrado em papel filtro qualitativo dentro da capela de exaustão e então depositado em estufa de secagem por 24 h a 100 °C.

O rendimento do percentual de polifenóis condensados foi calculado conforme a equação 3.

$$\text{Número de Stiasny, \%} = \frac{\text{Peso seco de sólidos totais (g)} \times 100}{(\% \text{ Teor de sólidos dissolvidos no formaldeído (g)} \div 100) \times 50} \quad (3)$$

4.3.3 Porcentagens de taninos e não taninos

A porcentagem de taninos na amostra foi calculada pela equação 4, multiplicando o número de Stiasny pelo teor de extratos totais dividido por 100.

$$\% \text{ Taninos} = (\text{Número de Stiasny} \times \text{extratos totais}) \div 100 \quad (4)$$

Para a obtenção dos teores de não taninos, utilizou a equação 5 efetuando a subtração da porcentagem de extratos totais da porcentagem dos teores de taninos.

$$\% \text{ Não Taninos} = (\% \text{ Extratos Totais}) - (\% \text{ Teor dos Taninos}) \quad (5)$$

4.3.4 Medição do pH da solução extratora preliminar

Medições do pH foram realizadas para as soluções a 45% de sólidos no teste de formação em gel com a utilização de um pHmetro, marca: Tecnopon, modelo: mPA 210.

4.3.5 Análise qualitativa da classe dos taninos

Ensaio qualitativo foi realizado na solução extratora para verificar a presença de taninos, além de classificá-los como hidrolisáveis ou condensados.

Para verificar a presença de taninos, o teste de precipitação foi realizado utilizando 5 mL do extrato com adição de 10 mL de ácido acético 2 M e 5 mL de acetato de chumbo a 10% (ANVISA, 2010).

Para identificar a classe, 2 mL do extrato foi diluído em 10 mL de água e acrescido de 3 gotas da solução de cloreto férrico 1% (p/v) em metanol (ANVISA, 2010).

4.3.6 Extração em autoclave com hidróxido de sódio, sulfito de sódio e ureia.

Diante dos resultados apresentados pelos tratamentos da Tabela 4, e análise estatística, foi observado um melhor rendimento para extrações com autoclave. Portanto, o trabalho de extração dos taninos continuou somente com a autoclave, utilizando extrativos diferentes, como o hidróxido de sódio, o sulfito de sódio e a ureia, avaliados conforme literatura da Tabela 3.

Foram realizados 15 tratamentos de extração na autoclave a 120 °C por 3 h em triplicata, totalizando 45 extrações conforme Tabela 5, utilizando 10 gramas da amostra da casca para uma porcentagem de 2%, 4%, 6%, 8% e 10% de cada agente extrator em relação ao peso da amostra. A quantidade de água destilada para solubilização foi de 1:15 (p/v).

Tabela 5 - Extração dos taninos em autoclave com variação na porcentagem de sulfito de sódio, hidróxido de sódio e ureia.

| Tratamento | Quantidade de amostra (g) | Extrativo em % de peso seco da amostra |
|------------|---------------------------|--|
| B1 | 10 | 2% de Na ₂ SO ₃ |
| B2 | 10 | 4% de Na ₂ SO ₃ |
| B3 | 10 | 6% de Na ₂ SO ₃ |
| B4 | 10 | 8% de Na ₂ SO ₃ |
| B5 | 10 | 10% de Na ₂ SO ₃ |
| C1 | 10 | 2% de NaOH |
| C2 | 10 | 4% de NaOH |
| C3 | 10 | 6% de NaOH |
| C4 | 10 | 8% de NaOH |
| C5 | 10 | 10% de NaOH |
| D1 | 10 | 2% de Ureia |
| D2 | 10 | 4% de Ureia |
| D3 | 10 | 6% de Ureia |
| D4 | 10 | 8% de Ureia |
| D5 | 10 | 10% de Ureia |

Os testes aplicados preliminarmente para o sulfito de sódio no item 4.3, também foram aplicados após a extração por autoclave, sendo: determinação dos extratos totais, a determinação de polifenóis pelo número de Stiasny e porcentagens de taninos e não taninos comparando os 3 extrativos químicos utilizados na extração.

A avaliação estatística entre as variáveis também foi realizada pelo software estatístico Pirouette.

4.3.7 Tempo de gel

Após a análise estatística do melhor rendimento encontrado na extração para os 3 diferentes reagentes químicos utilizados, o ensaio de tempo de formação em gel foi realizado com adição de 10% de formaldeído (TANAC, 2014). A adição de 20% foi avaliada para verificar possíveis mudanças do tempo de formação em gel.

Para a realização do teste de gel time, em tubos de ensaio foram preparados 2 modelos de soluções, sendo uma de 45% de taninos da extração do hidróxido de sódio a 10% e outra de 45% de tanino comercial, da espécie acácia, conforme a Tabela 6.

Tabela 6 - Tratamentos para avaliação do tempo de formação em gel para os taninos comercial e do *P. taeda* com adição de 10% ou 20% de formaldeído.

| Tratamento | Tanino | Formaldeído (%) |
|------------|------------------------|-----------------|
| E1 | Tanino comercial | 10 |
| E2 | Tanino comercial | 10 |
| E3 | Tanino comercial | 10 |
| E4 | Tanino comercial | 20 |
| E5 | Tanino comercial | 20 |
| E6 | Tanino comercial | 20 |
| E7 | Tanino <i>P. taeda</i> | 10 |
| E8 | Tanino <i>P. taeda</i> | 10 |
| E9 | Tanino <i>P. taeda</i> | 10 |
| E10 | Tanino <i>P. taeda</i> | 20 |
| E11 | Tanino <i>P. taeda</i> | 20 |
| E12 | Tanino <i>P. taeda</i> | 20 |

Nos tubos de ensaio, foram adicionados 1 g dos taninos e uma porcentagem de água equivalente para a solução de 45% de sólidos, posteriormente foi incorporado 10% ou 20% de formaldeído 37% em relação ao peso do tanino (Figura 23).

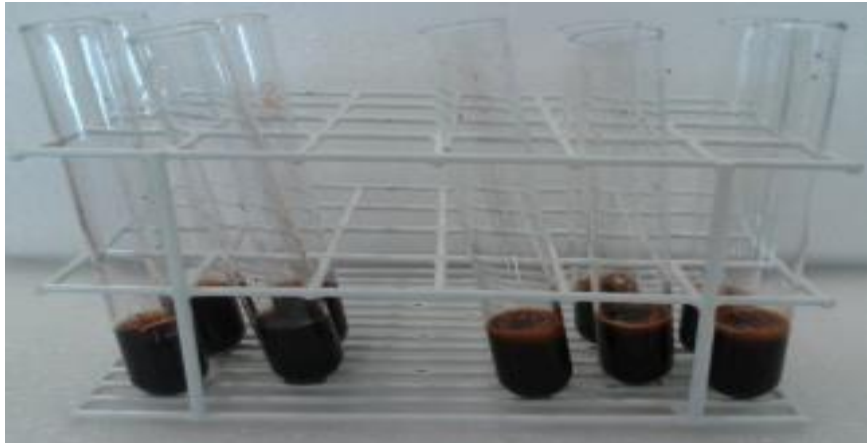


Figura 23 - Preparo das soluções dos taninos com 45% do teor de sólidos para o ensaio de tempo de formação em gel.

Os tubos de ensaio, em triplicata, foram colocados em um recipiente com água em ebulição (Figura 24 a), efetuando movimentos verticais com o auxílio de um cabo de kolle até sua gelificação, na qual foi anotado o tempo, em segundos, gastos para o processo (Figura 24 b).

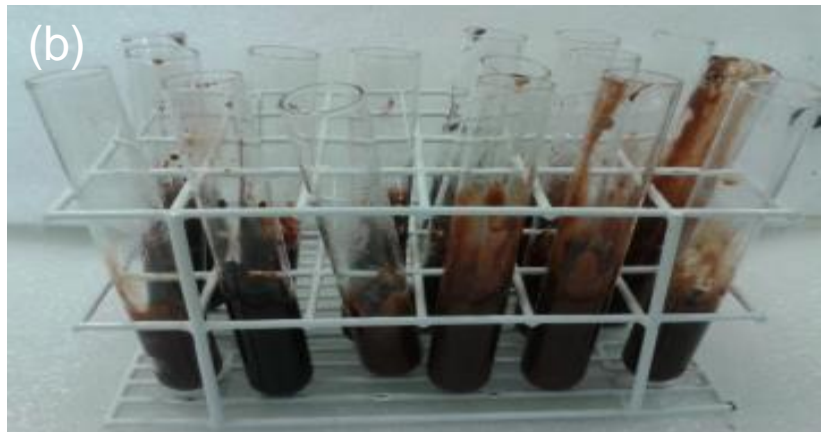
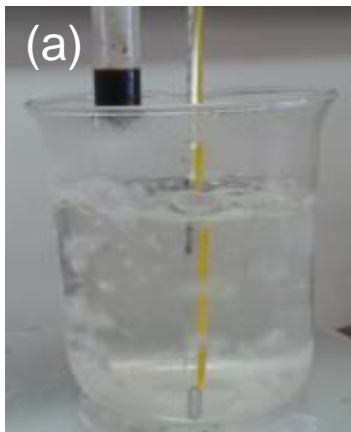


Figura 24 - (a) Recipiente em ebulição onde foram mergulhados os tubos para o teste de gel, (b) Tubos de ensaio com a formação do gel já finalizada.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE

Após a verificação, por análise estatística, as amostras da melhor solução extratora (ureia ou hidróxido de sódio ou sulfito de sódio), foram analisadas para a caracterização dos taninos, conforme a Tabela 7.

Tabela 7 - Técnicas de caracterização para os taninos. F1 - Taninos referentes aos extrativos: (NaOH-H2%-H10%), (Na₂SO₃-S10%) e ((NH₂)₂CO-U10%) sem adição de formaldeído; F2 - Taninos referentes aos extrativos NaOH (H2%-H10%), Na₂SO₃ (S10%) e (NH₂)₂CO (10%) com adição de formaldeído; F3 - Taninos referentes ao extrativo NaOH (H10%) antes e após a adição de formaldeído; F4 e F5 – DRX e MEV-EDS dos taninos referentes aos extrativos NaOH (H10%), Na₂SO₃ (S10%) e (NH₂)₂CO (U10%) sem adição de formaldeído.

| Técnica de Caracterização | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 |
|---------------------------|----|----|----|----|----|
| IV | x | | x | | |
| MEV | x | x | | | |
| DRX | x | | | x | |
| MEV-EDS | | | | | x |

4.4.1 Espectroscopia de infravermelho (IV)

Para a realização do perfil espectral, as amostras F1 e F3 (Tabela 7), foram trituradas e misturadas com KBr (Brometo de Potássio) grau espectroscópico, previamente dessecado e pulverizado com posterior prensagem para formação de pastilhas. As leituras de IV foram realizadas em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Frontier em modo de transmitância na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ com uma resolução de 2 cm⁻¹, acumulação de 32 varreduras e normalização com correção da linha de base.

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para verificar a estrutura superficial e interna das amostras F1 e F2 (Tabela 7).

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM 3000, com ampliações de 200 e 2.000x, onde as amostras foram fixadas em fitas adesivas de carbono, sobrepostas no suporte do equipamento para leitura.

4.4.3 Difratometria de Raios X (DRX)

Para a Difratometria de Raios X, foi analisado o tratamento F1 e F4 (Tabela 7). As amostras foram trituradas em almofariz de ágata, até a formação de um pó e analisadas na UTFPR Câmpus Curitiba no Centro Multiusuário de caracterização em um difratômetro XRD-7000 da Shimadzu.

As análises foram feitas com um tubo de Cobre (Cu), usando a radiação K- α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com tensão de 30 kV e 30 mA com faixa de varredura de 5.000-70.000 no modo 2θ .

4.4.4 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

Na verificação do difratograma de raios X (DRX) da amostra F4, alguns picos de pequena intensidade ficaram aparentes e então foi realizado a análise de espectrometria de energia dispersiva de raios X EDS das amostras F5 (Tabela 7), para verificar a presença de algum metal ou parte cristalina que pudesse favorecer e explicar a ocorrência destes índices.

As análises foram realizadas no laboratório do Centro Multiusuário de caracterização de materiais da UTFPR Curitiba, utilizando o microscópio EVO MA10 da marca Zeiss.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 COLETA E PREPARO DA AMOSTRA

As cascas retiradas das árvores da área experimental (Figura 25 a) foram acondicionadas em sacos plásticos (Figura 25 b). Também, foi retirada uma amostra cilíndrica e interna da planta (Figura 25 c) com o auxílio de um trado (Figura 25 d).

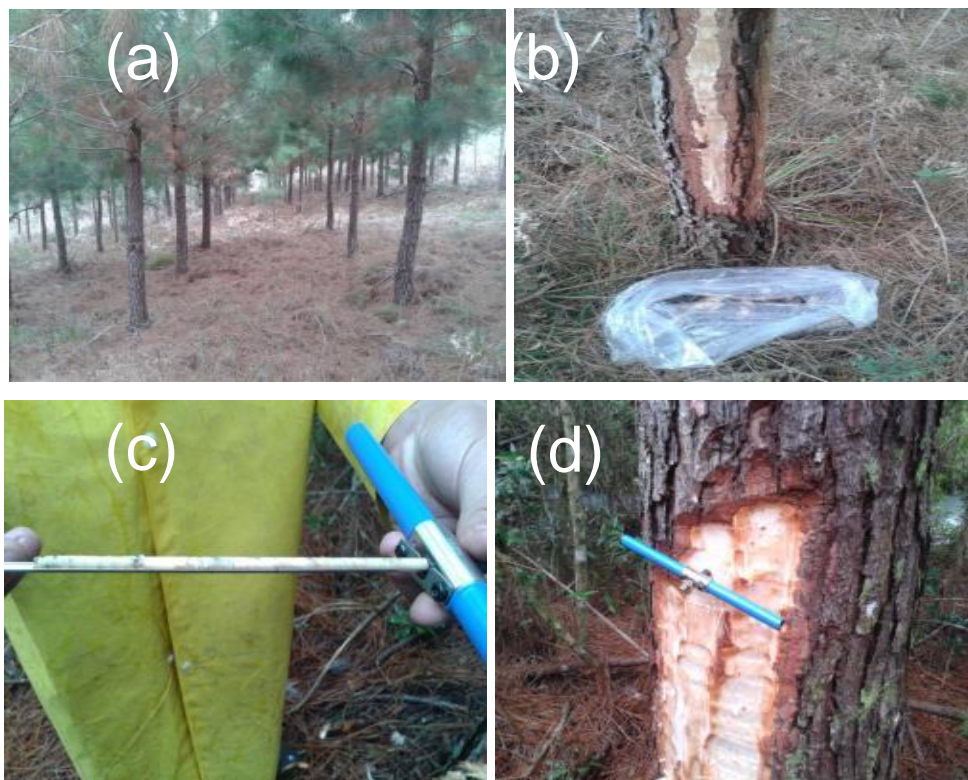


Figura 25 - a) Plantação de *Pinus* b) Coleta da casca e armazenagem c) Amostra cilíndrica interna da árvore d) Trado.

Esta porção cilíndrica, recebe o nome de verrumada e seu estudo indica a idade e taxa de crescimento das árvores. Segundo Botosso e Mattos (2002), tanto a idade como informações dos anéis de crescimento são importantes na utilização, manejo e preservação da floresta.

Este crescimento é visualizado pelos anéis presentes que se formam devido à presença de estações chuvosas e secas durante o ano (BOTOSSO; TOMAZELLO, 2001).

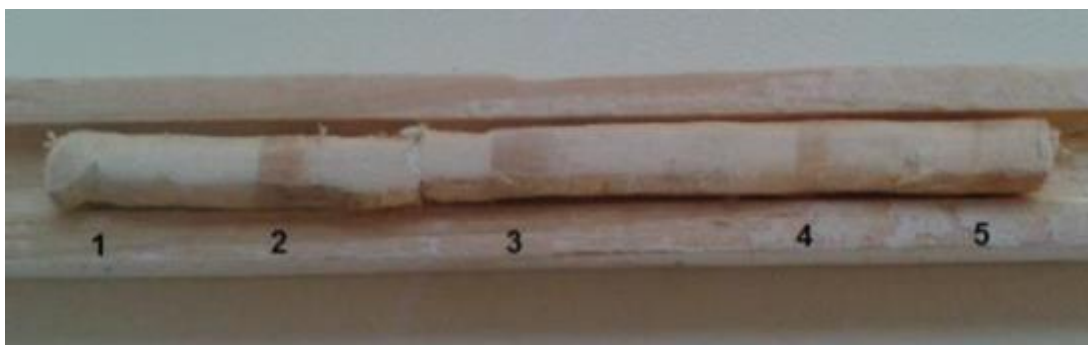


Figura 26 - Anéis de crescimento da árvore de *Pinus taeda*, identificando a idade e a taxa de crescimento da espécie.

Esta análise, neste trabalho, tem o objetivo de verificar a porcentagem de taninos presentes para a idade em questão da planta, favorecendo a avaliação de trabalhos futuros.

A idade verificada para a planta, da qual se efetuou a retirada da casca, foi de 5 anos (Figura 26). Segundo Palermo et al., (2013), esta planta está entre a fase juvenil e a fase de transição, ou seja, ainda está em fase de crescimento, o que significa que a planta pode estar produzindo teores baixos de taninos como citado nos trabalhos de Polák et al., (2006), onde diz que, coníferas da espécie pinheiro da Noruega, na fase de crescimento, a produção de compostos químicos de proteção diminui, podendo representar altos riscos de serem atacados por patógenos. Portanto, esta planta quando adulta, poderá apresentar maior teor de tanino.

Mas a idade não é um fator exclusivo e determinante do aumento de taninos. Segundo Panamgama (2007), a natureza das espécies, o tempo de armazenamento e o método de extração são parâmetros que afetam tanto o rendimento como qualidade dos taninos.

Após identificação da idade da árvore, as cascas brutas (Figura 27 a) foram pesadas (3.822 g) e secas em estufa (Figura 27 c) durante 5 dias, com perda de aproximadamente 15% de água e então trituradas (Figura 27 d).



Figura 27 - Preparo das cascas no laboratório: (a) Armazenamento das amostras em sacos plásticos; (b) Pesagem da amostra com umidade; (c) Secagem das cascas; (d) Moagem da amostra.

Após a moagem, que apresentou uma granulometria mais espessa (Figura 28 a), foi utilizado uma peneira com abertura de 0,250 mm (60 mesh), possibilitando partículas mais finas na forma de pó (Figura 28 b).



Figura 28 - (a) Moagem da amostra bruta, (b) Grânulos de 60 mesh.

5.2 EXTRAÇÃO PRELIMINAR DOS TANINOS

Utilizando o processo de autoclave, rendimentos superiores na extração dos taninos são descritos para espécies de *eucalipto*, *Pinus caribaea* var. *bahamensis* e *Acacia mearnsii* (CARNEIRO, 2002; CARVALHO, 2014).

Para os tratamentos entre refluxo e autoclave, o extrativo sulfito de sódio foi utilizado. Os taninos são ácidos fracos e em solução ocorre o desprotonamento das hidroxilas, liberando íons H^+ no meio reacional. Os íons Na^+ do sulfito de sódio, reagem com os taninos diante de uma reação iônica, formando um sal em solução, do qual é mais solúvel do que a água pura.

Após a extração (Figura 29 a), testes qualitativos das soluções filtradas e acondicionadas em estufa de secagem (Figura 29 b) foram realizadas.

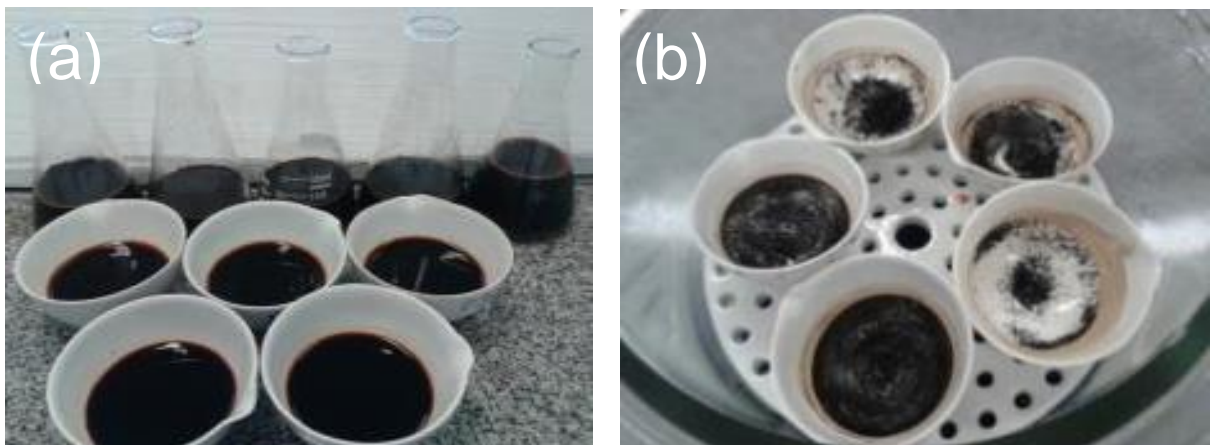


Figura 29 - (a) filtração da extração; (b) Sólidos totais secos em estufa após 24 h.

5.3 TESTES QUALITATIVOS DOS TANINOS

O teste qualitativo dos extratos da casca do *P. taeda* foi realizado para verificar a presença e confirmação das classes dos taninos condensados ou hidrolisáveis (Figura 30).

Algumas reações podem ser utilizadas para caracterizar os taninos, sejam elas por precipitação ou coloração com a utilização de gelatina ou metais pesados (FALKENBERG; SANTOS; SIMÕES, 2007).

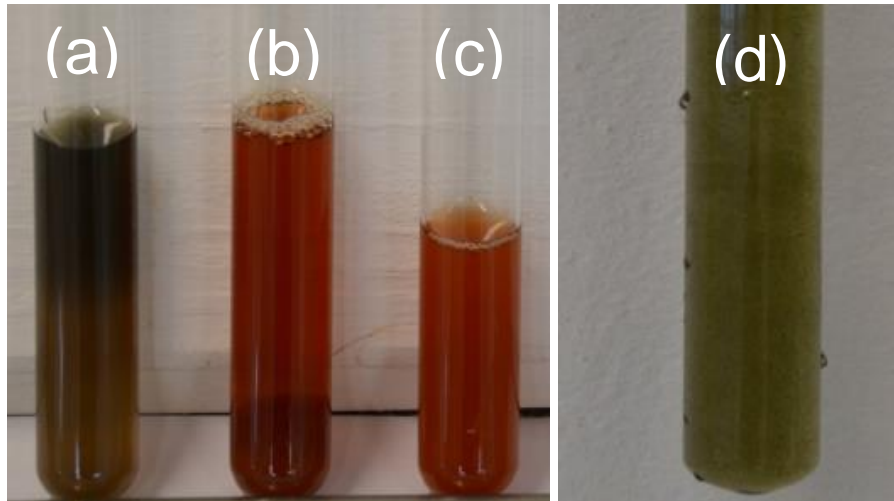


Figura 30 - Teste qualitativo: (a) Adição de cloreto férrico, (b) Adição de acetato de chumbo, (c) Solução de tanino (comparativo), (d) Diluição do tubo A indicando a presença de taninos condensados.

No tubo (a), com adição do cloreto férrico, ocorreu a formação da coloração verde-preto. Para uma melhor visualização da coloração deste tubo, foi efetuada a diluição (Figura 30 d), destacando uma coloração verde mais definida, comprovando que na solução foram extraídos os taninos condensados da espécie *taeda*.

No tubo (b) da Figura 30, com a adição do acetado de chumbo e ácido acético, ocorreu a formação de um precipitado, mas sua coloração esbranquiçada não foi passível de visualização, talvez pelo fato da cor da solução ser escura ou de não haver precipitados que reagiram com o acetado de chumbo e sim um simples precipitado da própria solução, como os sólidos presentes na solução.

Os resultados das extrações preliminares foram verificados pela análise de variância ANOVA *One-Way* para as variáveis: % de sólidos totais, número de Stiasny, % de taninos e % de não taninos em um intervalo de 95% de confiança e os resultados são descritos na Tabela 8.

Tabela 8 - Conjunto de tratamentos (T) e desvio padrão (σ) das extrações preliminares dos taninos na comparação entre o refluxo (RS) e autoclave (AS) com o extrativo sulfito de sódio para os índices: % de sólidos totais \bar{X} (%ST), número de Stiasny \bar{X} (NS), % de taninos \bar{X} (%T) e % de não taninos \bar{X} (%NT). As médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

| T | \bar{X} %ST | σ | \bar{X} %NS | σ | \bar{X} %T | σ | \bar{X} %NT | σ |
|-----|-----------------------|----------|-------------------------|----------|-----------------------|----------|----------------------|----------|
| RS0 | 25,5655 ^e | 0,2693 | 97,3686 ^{ab} | 1,6901 | 24,8947 ^e | 0,6302 | 0,6708 ^c | 0,4268 |
| RS2 | 37,6499 ^d | 0,1139 | 91,8164 ^{de} | 0,4563 | 34,5688 ^d | 0,1977 | 3,0811 ^{bc} | 0,1721 |
| RS4 | 44,9783 ^{cd} | 0,6725 | 93,5883 ^{bcde} | 1,3482 | 42,0963 ^{cd} | 1,0032 | 2,8820 ^{bc} | 0,5998 |
| RS6 | 46,9846 ^c | 0,9785 | 89,7510 ^e | 0,3895 | 42,1716 ^c | 1,0503 | 4,8130 ^{ab} | 0,0936 |
| RS8 | 51,3480 ^c | 0,0964 | 89,8694 ^e | 0,2210 | 46,1460 ^c | 0,0276 | 5,2019 ^{ab} | 0,1233 |
| AS0 | 49,1289 ^c | 0,7933 | 97,6895 ^a | 0,4081 | 47,9921 ^c | 0,6340 | 1,1367 ^c | 0,2135 |
| AS2 | 71,3279 ^{ab} | 3,8404 | 94,5558 ^{abcd} | 0,8130 | 67,4618 ^{ab} | 4,1066 | 3,8661 ^{ab} | 0,4076 |
| AS4 | 67,3044 ^b | 3,8311 | 95,4630 ^{abcd} | 1,7586 | 64,2157 ^b | 2,8598 | 3,0887 ^{bc} | 1,2861 |
| AS6 | 72,0986 ^{ab} | 3,0299 | 96,1834 ^{abc} | 3,1276 | 69,2853 ^{ab} | 0,9136 | 2,8133 ^{bc} | 2,3184 |
| AS8 | 78,3113 ^a | 6,2170 | 92,6137 ^{cde} | 0,7476 | 72,5569 ^a | 6,3271 | 5,7543 ^a | 0,1661 |

A primeira análise de variância dos resultados é tratada no Gráfico 3, para os sólidos totais (%ST).

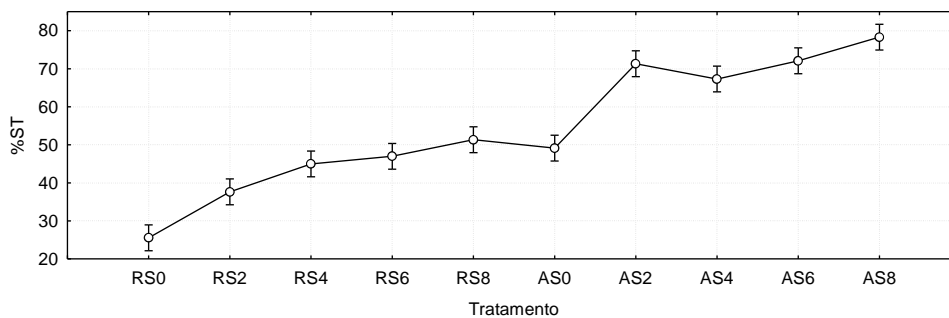


Gráfico 3 - Análise de variância do comparativo das porcentagens de extratos sólidos por refluxo e autoclave referente à extração preliminar.

Dados de RS0 e AS0 não receberam adição de extrativo, ou seja, a extração ocorreu somente com água destilada. Na projeção dos dados, foi verificado uma crescente porcentagem de sólidos nas duas técnicas aplicadas (refluxo e autoclave) sendo maior para o processo em autoclave. Este dado inicial é importante, pois possibilita verificar qual o melhor processo na extração.

Para o refluxo, a extração aumenta com a adição de porcentagens maiores de sulfito de sódio, sendo que a extração com água é a que menos extrai os componentes. Para a interpretação da extração com autoclave, o aumento na extração não é muito pronunciado, mas crescente.

A porcentagem do número de Stiasny (%NS), foi obtida pela filtração (Figura 31 a) e a eliminação da umidade em estufa (Figura 31 b), após os polifenóis contidos no extrato reagirem com o formaldeído em meio ácido (HCl).

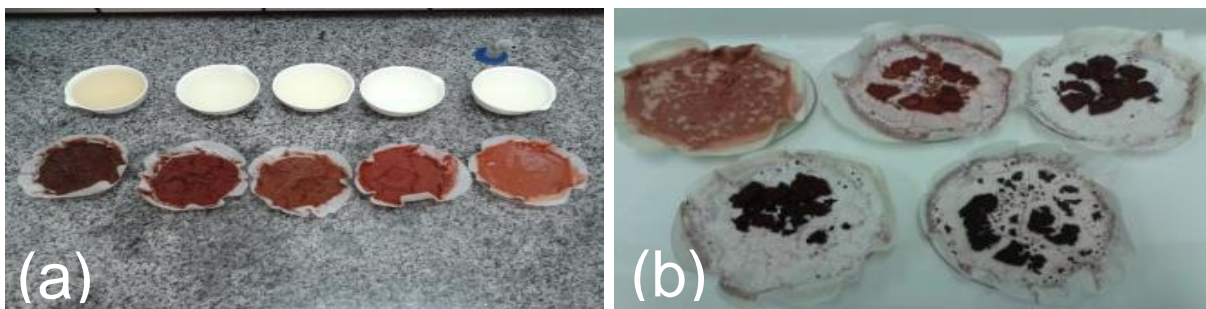
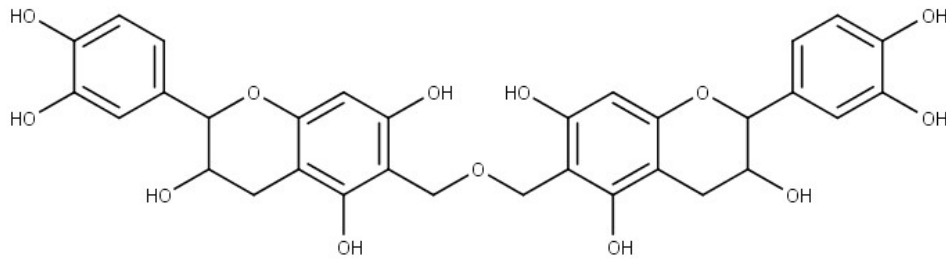


Figura 31 - (a) Reação de polifenóis com formaldeído após filtração, (b) Secagem do tanino polimerizado pelo formaldeído.

A reação do formaldeído com o tanino pode ser realizada em meio ácido ou básico. Se o catalisador empregado for um ácido, uma resina do tipo novolaca (adição lenta e condensação rápida) é formada, mas se o meio reacional for básico (adição rápida e condensação lenta) a resina é do tipo resol, tendo a água como subproduto de ambas as reações (WANDERLEY, 2010).

No meio básico, a etapa rápida produz muito metilol ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) na posição do C-6 da molécula de tanino, na qual se condensa com outra molécula de tanino, gerando subprodutos como éteres, conforme a Figura 32.



Condensação do tipo éter entre grupos metilóis dos taninos

Figura 32 - Condensação do tipo éter entre grupos metilóis dos taninos.

No meio ácido, como utilizado neste trabalho, a adição do formaldeído ao tanino é lenta, o que predispõe pouco do intermediário metilol no meio reacional. Estes, reagem rapidamente com o tanino sem a formação de éteres como subprodutos (Figura 33).

O mecanismo da reação de um tanino com o formaldeído são descritos como uma substituição eletrofílica no anel aromático, sendo que na primeira etapa, ocorre a formação do metileno glicol protonado da reação entre o formaldeído e a água, conforme a Figura 33.

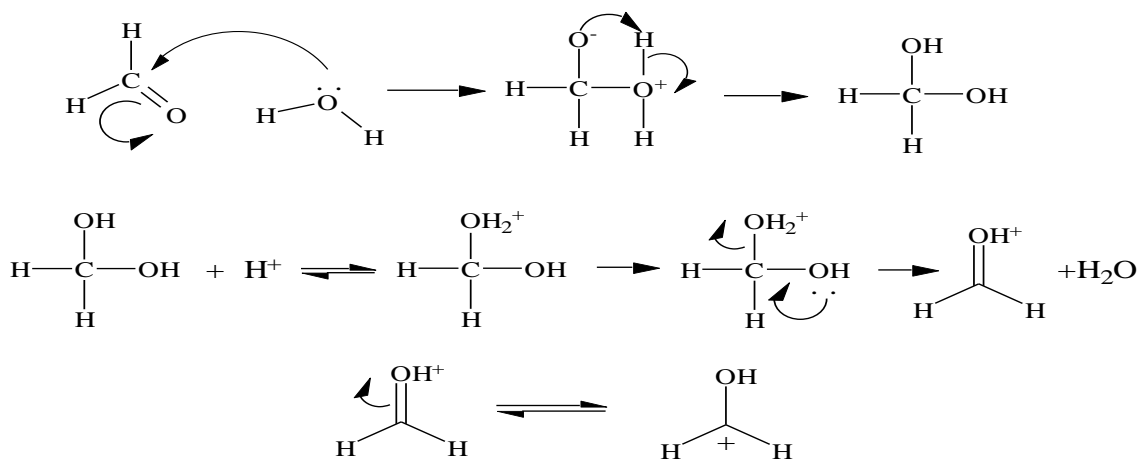


Figura 33 - Protonação do formaldeído para a formação do íon carbônio hidroximetileno.

A ligação dupla do anel aromático do tanino (posição 6), via adição eletrofílica, reage com o íon carbônio hidroximetileno (formaldeído protonado), sendo esta uma etapa lenta (Figura 34).

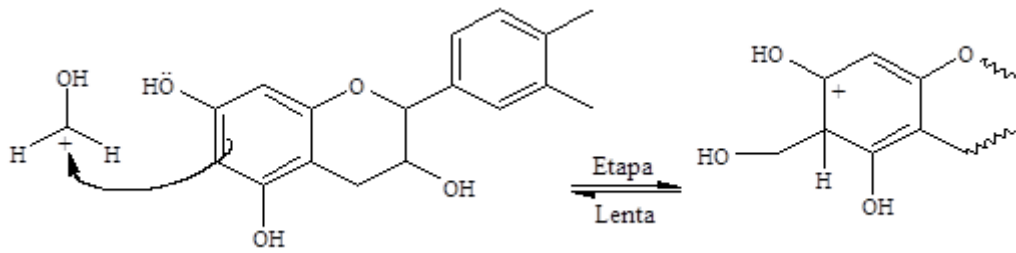


Figura 34 – Mecanismo de reação entre o anel aromático do tanino e o formaldeído protonado.

O hidrogênio da posição 6 do anel A é abstraído pela base (Figura 35), restaurando a aromaticidade.

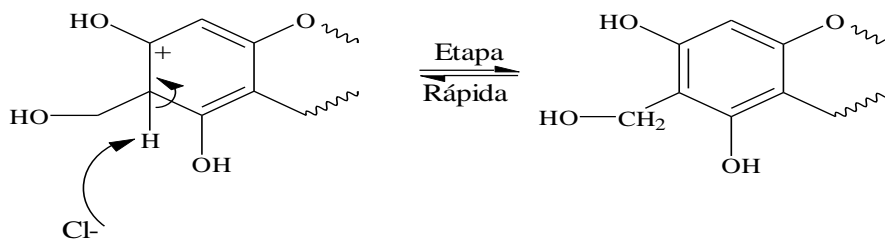


Figura 35 - Eliminação do hidrogênio da posição 6 do anel A do tanino.

Por ser o meio ácido, proveniente do HCl, o grupo hidroximetil formado é protonado, liberando água em solução (Figura 36).

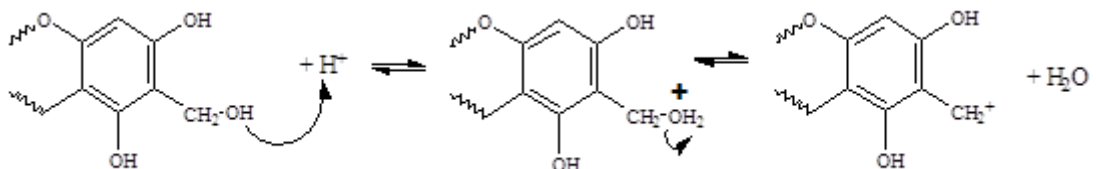


Figura 36 - Eliminação de água no meio reacional.

Por fim, o carbocátion gerado pela eliminação da água, reage com outra molécula de tanino não protonada via adição eletrofílica, formando o bis-tanino-metano pela ponte metilênica (Figura 37).

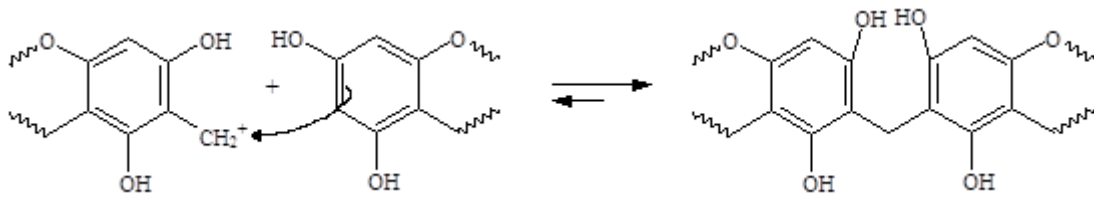


Figura 37 - Polímero de tanino com a formação de pontes metilênicas.

Os resultados das médias para o número de Stiasny são apresentados no Gráfico 4.

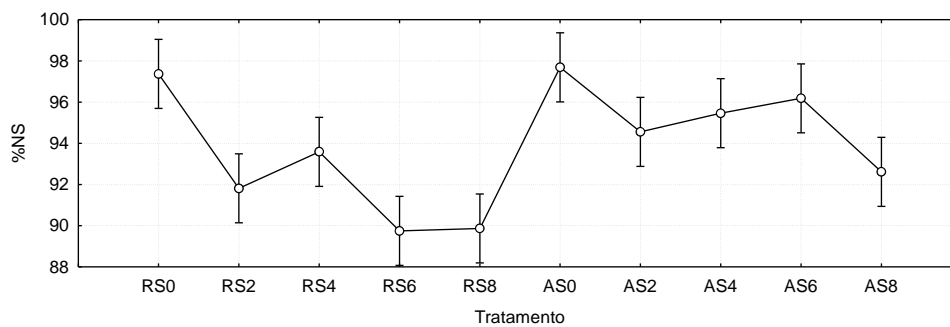


Gráfico 4 - Análise de variância do comparativo do número de Stiasny por refluxo e autoclave da extração preliminar dos taninos.

Os resultados das médias para o número de Stiasny da Tabela 8, ficaram acima de 89%, representando que existe uma grande quantidade de polifenóis disponíveis e que podem reagir com o formaldeído, que no efeito colagem de chapas de madeira são benéficas, pois proporcionam grandes cadeias de taninos condensados.

No Gráfico 5, são apresentados os rendimentos para os taninos extraídos.

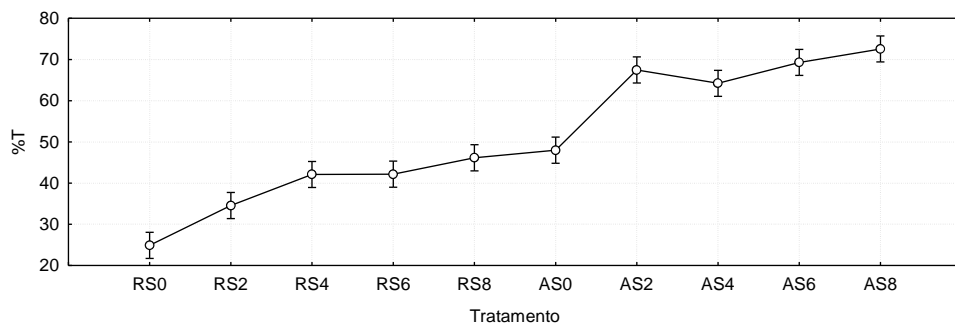


Gráfico 5 - Análise de variância do comparativo da porcentagem de taninos da extração preliminar por refluxo e autoclave.

Para as porcentagens de taninos extraídos, uma variação crescente para refluxo é visualizada. Extrações com RS6, RS8 e AS0 não apresentaram diferença significativa nas porcentagens. Extrações com AS2, AS4, AS6 e AS8 apresentaram estatisticamente a mesma proporção de taninos, exceto AS4 com AS8.

Utilizando autoclave, o rendimento que utiliza somente água na extração (AS0) fica acima dos rendimentos para o refluxo. Outras extrações com autoclave representam rendimentos maiores em praticamente 15% de extração comparada ao refluxo.

Os não taninos, por exemplo, são frações de ceras, graxas ou açúcares e sua porcentagem é informada no Gráfico 6.

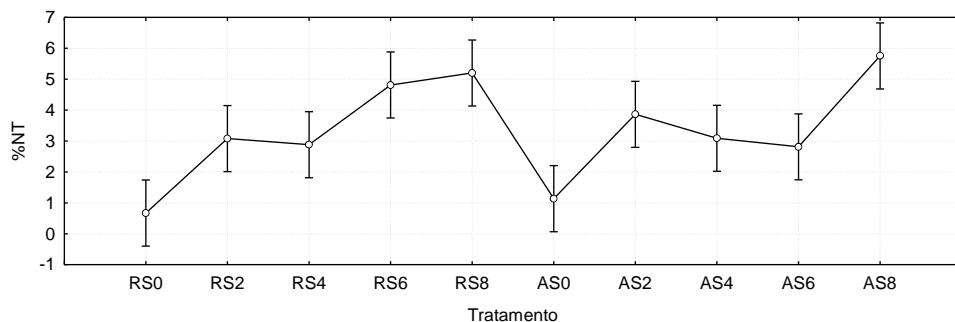


Gráfico 6 - Análise de variância do comparativo da porcentagem de não taninos da extração preliminar por refluxo e autoclave.

Extrações para RS0 e AS0 apresentaram menores índices de não taninos. AS2 fornece a mesma quantidade, estatisticamente, de não taninos com relação aos

grupos RS6 e RS8, indicando que a pressão e temperatura auxiliaram no processo de extração, utilizando menores teores do extrativo, fato este, verificado contrariamente para AS6, AS4, RS6 e RS8. O tratamento AS8, foi o extrativo que maior apresentou a porcentagem de não taninos.

A análise de componentes principais (ACP) para as extrações preliminares, demonstrou uma separação clara quanto à utilização da autoclave e refluxo nos rendimentos de obtenção dos taninos, conforme a Figura 38, com a participação de duas componentes (PC1 e PC2) necessárias para a explicação em 99,48% da correlação das variáveis.

Na Figura 38, são apresentados os quatro eixos principais das variáveis.

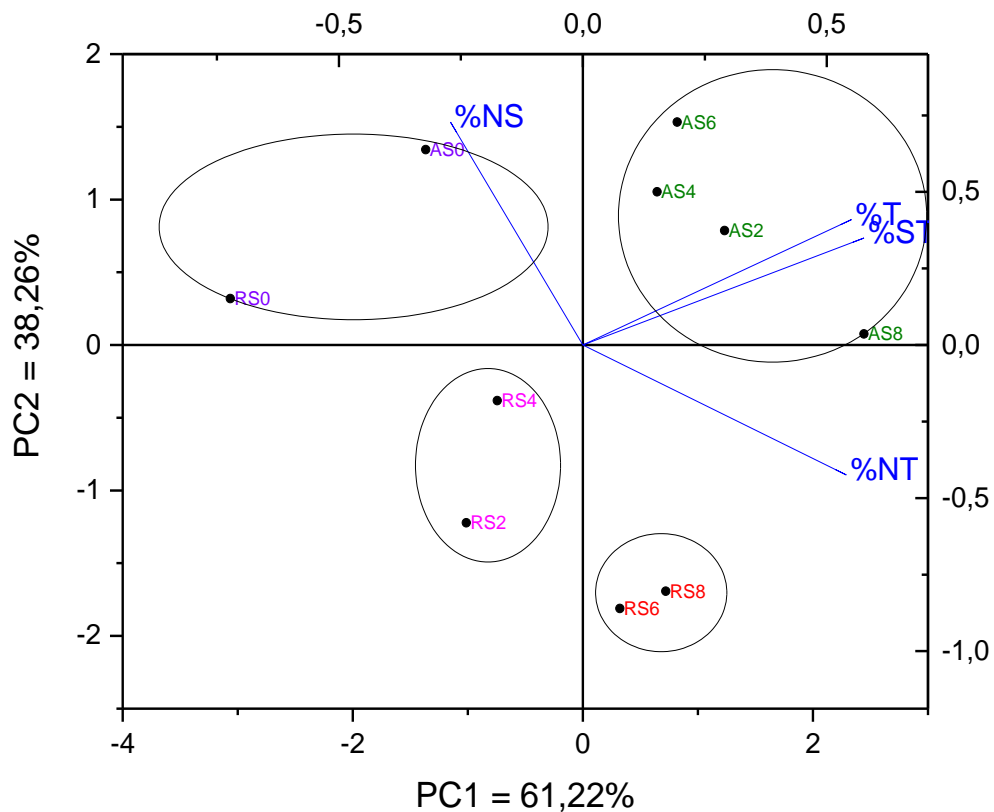


Figura 38 - Análise de componentes principais – ACP para a extração preliminar dos taninos utilizando refluxo e autoclave.

A ACP (Figura 38) evidenciou claramente a formação de quatro grupos de amostras. As amostras AS2, AS4, AS6 e AS8, formaram o primeiro grupo (Quadrante I - Figura 38). Estas últimas apresentaram altas porcentagens de taninos

(%T) e sólidos totais (%ST). O segundo grupo (Quadrante II - Figura 38) foi formado pelas amostras AS0 e RS0 e apresentaram alta porcentagem do índice de Stiasny (%NS). O terceiro grupo (Quadrante III - Figura 38) formado pelas amostras RS2 e RS4 apresentaram as menores porcentagens de taninos, sólidos totais e não taninos. O último grupo (Quadrante IV - Figura 38) abrangeu as amostras RS6 e RS8, que apresentaram as maiores porcentagens de não taninos (%NT).

Como o interesse do resultado da extração preliminar é comparar o maior rendimento na extração dos taninos, entre os processos de refluxo e autoclave, foi observado que os melhores resultados são encontrados para a autoclave.

5.4 EXTRAÇÃO DOS TANINOS POR AUTOCLAVE

Diante da análise estatística do tratamento preliminar realizado pela extração por refluxo e autoclave, foi verificado que o processo por autoclave apresentou o melhor rendimento. A partir deste resultado, foi efetuado a extração dos taninos por autoclave (Figura 39) com variações nas porcentagens de alguns extrativos citados na literatura: NaOH, Na₂SO₃ e CO(NH₂)₂.

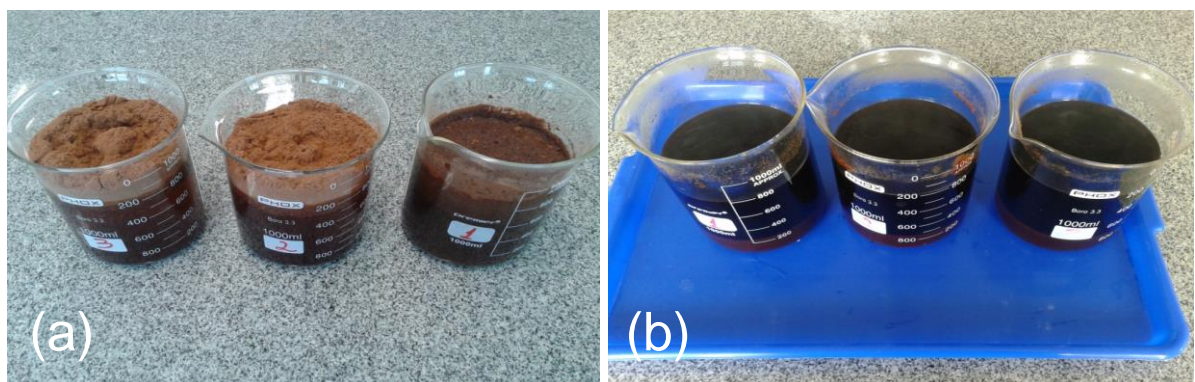


Figura 39 – (a) cascas do *P. taeda* com extrativo antes da extração por autoclave; (b) Solução após a extração.

Os resultados das médias das extrações para % de sólidos totais \bar{X} (% *ST*), número de Stiasny \bar{X} (*NS*), % de taninos \bar{X} (%*T*) e % de não taninos \bar{X} (%*NT*). são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Conjunto de tratamentos (T) e desvio padrão (σ) das % de sólidos totais \bar{X} (% *ST*), número de Stiasny \bar{X} (*NS*), % de taninos \bar{X} (%*T*) e % de não taninos \bar{X} (%*NT*). As médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

| T | \bar{X} %ST | σ | \bar{X} %NS | σ | \bar{X} %T | σ | \bar{X} %NT | σ |
|------|------------------------|----------|------------------------|----------|------------------------|----------|------------------------|----------|
| H2% | 23,7311 ^{hij} | 0,1414 | 96,2059 ^{ab} | 2,1656 | 22,8307 ^{de} | 0,5332 | 0,9004 ^d | 0,5131 |
| H4% | 29,9542 ^{ef} | 2,3805 | 94,7469 ^{ab} | 2,2429 | 28,3926 ^{bcd} | 2,5338 | 1,5616 ^{cd} | 0,6471 |
| H6% | 35,0509 ^{cd} | 0,9757 | 89,6711 ^{abc} | 1,7545 | 31,4412 ^{abc} | 1,4628 | 3,6097 ^{abcd} | 0,5222 |
| H8% | 39,8291 ^{ab} | 1,6783 | 85,4526 ^{abc} | 1,5953 | 34,0242 ^{ab} | 1,1784 | 5,8049 ^{abc} | 0,7917 |
| H10% | 42,5188 ^a | 0,9224 | 84,1745 ^{bc} | 3,4011 | 35,7709 ^a | 0,8211 | 6,7478 ^{ab} | 1,5870 |
| S2% | 22,7499 ^{ij} | 1,5763 | 96,2939 ^{ab} | 1,6313 | 21,8916 ^{de} | 1,2146 | 0,8582 ^d | 0,4089 |
| S4% | 28,2239 ^{fg} | 0,8399 | 93,2233 ^{ab} | 5,2769 | 26,3085 ^{cde} | 1,6160 | 1,9153 ^{cd} | 1,4806 |
| S6% | 33,8911 ^{de} | 1,9856 | 92,9627 ^{ab} | 3,0075 | 31,5066 ^{abc} | 2,1411 | 2,3845 ^{bcd} | 1,0087 |
| S8% | 38,1560 ^{bc} | 1,7577 | 93,2532 ^{ab} | 0,9252 | 35,5900 ^a | 1,9316 | 2,5660 ^{bcd} | 0,2760 |
| S10% | 39,6879 ^{ab} | 1,7233 | 79,0651 ^c | 14,3901 | 31,5446 ^{abc} | 7,0241 | 8,1433 ^a | 5,3013 |
| U2% | 20,4723 ^j | 0,4733 | 97,9580 ^a | 0,6037 | 20,0560 ^e | 0,5798 | 0,4163 ^d | 0,1134 |
| U4% | 22,0977 ^{ij} | 1,8678 | 95,3044 ^{ab} | 2,5855 | 21,0613 ^e | 1,8984 | 1,0364 ^d | 0,5497 |
| U6% | 23,5032 ^{hij} | 0,1696 | 95,7184 ^{ab} | 1,5579 | 22,4986 ^{de} | 0,5286 | 1,0046 ^d | 0,3600 |
| U8% | 25,3253 ^{ghi} | 0,7586 | 93,8792 ^{ab} | 0,8852 | 23,7708 ^{de} | 0,4946 | 1,5545 ^{cd} | 0,2673 |
| U10% | 27,5840 ^{fgh} | 0,6844 | 92,5725 ^{ab} | 1,9119 | 25,5267 ^{cde} | 0,1921 | 2,0572 ^{bcd} | 0,5719 |

Os dados das extrações foram analisados pela variância ANOVA *One-Way* e a média das extrações para a porcentagem dos sólidos totais dos três extrativos é visualizado no Gráfico 7.

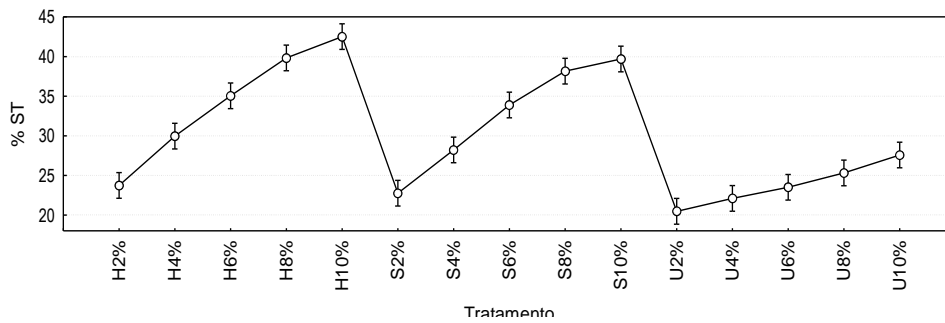


Gráfico 7 - Análise de variância do comparativo das porcentagens de extratos sólidos, utilizando variações na adição de Sulfito de sódio, Hidróxido de sódio e ureia por autoclave.

No Gráfico 7, o extrativo hidróxido de sódio a 10% (H10%), extrai teores maiores comparados com o sulfito de sódio, enquanto que para a ureia, o teor fica abaixo de 30%, não sendo este um bom reagente na extração de taninos.

As variações dos teores de extração aumentam na medida do acréscimo da quantidade do extrativo para os três tratamentos, sendo menor para a ureia. Este crescimento é observado para o grupo do hidróxido de sódio inteiro. Já para o sulfito de sódio este aumento ocorre até a posição S8% com decréscimo para S10%.

É interessante lembrar que esta porcentagem de sólidos extraídos, também pode conter a parte não tânica (açúcar, ceras, dentre outros) e o hidróxido de sódio por ser uma base forte, pode continuar a extrair essa porção não tânica da casca até estabilizar ou esgotar a extração. Segundo Aspé, Fernández (2011), na avaliação de 4 técnicas diferentes nas extrações de polifenóis totais e taninos, condições agressivas, como o aumento da temperatura, utilização de NaOH ou efeitos mecânicos sobre as paredes celulares, causam a destruição das células.

As extrações dos taninos e sua reação com o formaldeído são apresentadas na Figura 40.

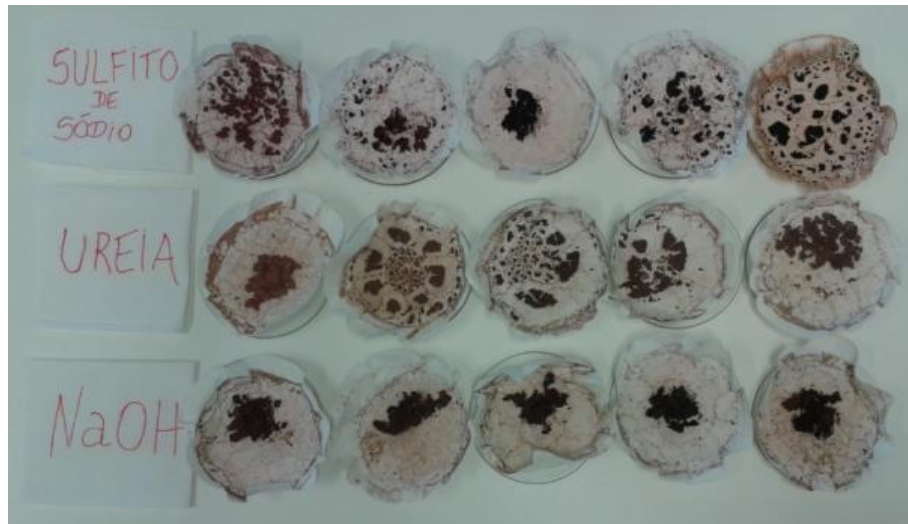


Figura 40 - Taninos do *P. taeda* que polimerizaram com o formaldeído.

Os valores das porcentagens do número de Stiasny são visualizados no Gráfico 8.

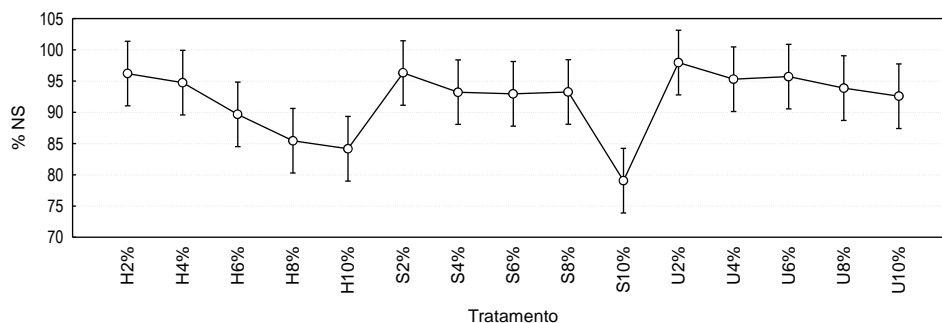


Gráfico 8 - Análise de variância do comparativo das porcentagens do número de Stiasny, utilizando variações na adição de Sulfito de sódio, Hidróxido de sódio e ureia por autoclave.

Neste estudo, conforme o Gráfico 8, a porcentagem do número de Stiasny para as amostras, apresentaram aproximadamente, valores acima de 80%. Segundo Yazaki e Collins (1994), uma porcentagem de no mínimo de 65% é necessário para a utilização e aplicação em adesivos para madeiras, o que favorece condições na aplicação dos taninos do *P. taeda* em adesivos.

Os valores apresentaram índices decrescentes, significando que resíduos não polifenólicos aumentam com o acréscimo dos extrativos.

O conjunto extrativo ureia, apresentou as maiores porcentagens e poderia ser utilizado nas indústrias como adesivos analisando apenas este teste, mas sua porcentagem de taninos extraída é baixa, tornando não vantajosa frente aos outros extrativos. O extrativo sulfito de sódio a 10% (S10%), apresentou o valor mais baixo para o conjunto de tratamentos, ou seja, maiores teores de resíduos não tânicos (%NT), o que pode comprometer a viscosidade final da resina.

Na literatura, resultados para o número de Stiasny acima de 65% são apresentados na Tabela 10, exceto para o *pinus radiata*.

Tabela 10 - Número de Stiasny para diversas espécies

| Espécie | Autores | % Nº de Stiasny |
|-------------------------|------------------------------|-----------------|
| <i>Pinus halepensis</i> | Voulgaridis et al. (1985) | 80,3 |
| <i>Pinus Pinaster</i> | Yazaki; Collins (1994) | 68,70 |
| <i>Pinus radiata</i> | Yazaki; Collins (1994) | 56,2 |
| <i>Acacia Manguim</i> | Hoong et al. (2010) | 70,1 a 94,2 |
| <i>Pinus pinea</i> | Gönültaş; Balabanuçar (2011) | 78,31 a 83,14 |
| <i>Pinus brutia</i> | Gönültaş; Balabanuçar (2011) | 88,80 |
| Quebracho | Gerengi; Sahin (2012) | 88,32 |

No Gráfico 9 são apresentados os valores das porcentagens da extração dos taninos.

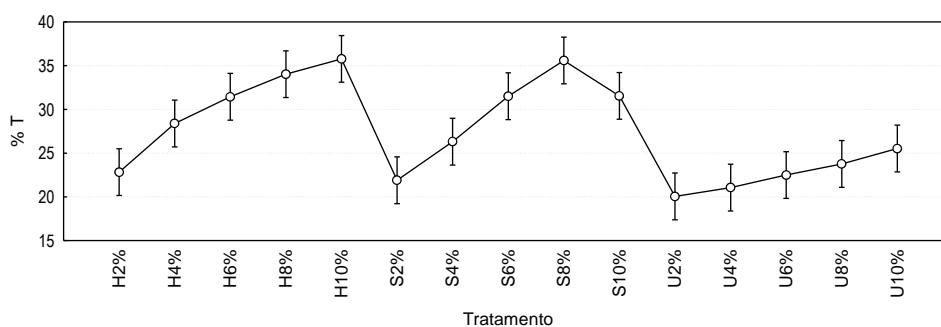


Gráfico 9 - Análise de variância do comparativo das porcentagens de taninos, utilizando variações na adição de Sulfito de sódio, Hidróxido de sódio e ureia por autoclave.

A porcentagem de extração de taninos tem rendimento baixo com a utilização da ureia enquanto que os tratamentos com sulfito de sódio e hidróxido de sódio apresentam maiores rendimentos.

Para os tratamentos com hidróxido de sódio e sulfito de sódio, os índices crescentes são estatisticamente diferentes entre si. Estes dados relatam que a maior porcentagem da base e do sal extraem maiores teores de taninos.

No comparativo entre estes dois grupos (sulfito de sódio e hidróxido de sódio), os extrativos H10% e S8%, estatisticamente, são iguais na extração. O sulfito de sódio, neste exemplo, é o recomendado para a extração de taninos, por utilizar uma quantidade menor de reagente frente à base.

A análise da porção não tânica é visualizada no Gráfico 10.

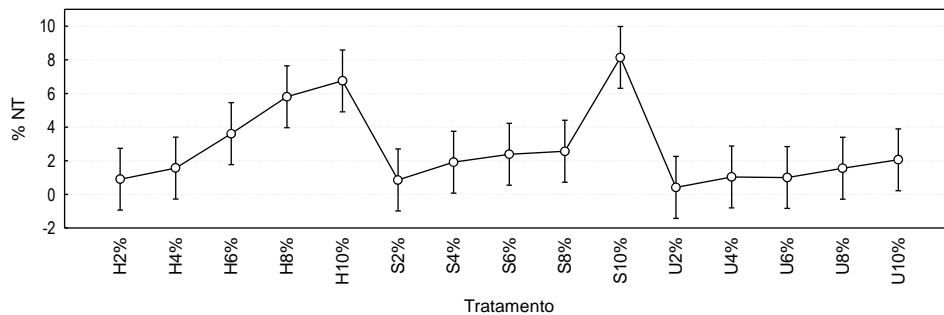


Gráfico 10 - Análise de variância do comparativo das porcentagens de não taninos, utilizando variações na adição de Sulfito de sódio, Hidróxido de sódio e ureia por autoclave.

Os valores do Gráfico 10 apresentam índices menores que 10% para a porcentagem de não taninos, isso não significa dizer que uma solução que apresente menores % de não taninos é a melhor para uma utilização industrial, pois a escala de maior porcentagem em rendimento de taninos e menores porcentagem de não taninos deve se analisada.

Dentre os extrativos, H2%, U2%, U4%, U6% e S2% apresentaram os menores teores de não taninos, seguidos por H4%, U8% e S4%.

O grupo extrativo do hidróxido de sódio, estatisticamente, apresentou valores crescentes no grupo, ou seja, quanto mais base utilizada, maior a

quantidade de resíduos. Para o sulfito de sódio, esta variação também é visualizada até o tratamento S6% e S8%, enquanto que para S10% a porcentagem é maior.

A viabilidade na utilização da ureia, analisando somente a variável %NT, poderia ser considerada interessante, devido ao índice baixo apresentado para o conjunto, mas se for considerar a somatória da variável %T, a ureia é descartada pela baixa extração.

Considerando os dados apresentados, o extrativo ótimo para efetuar a extração dos taninos (%T) da espécie *taeda* é o sulfito de sódio, na proporção de 8% sobre o teor da casca (tratamento S8%), mesmo que a diferença, estatisticamente para esta variável, seja igual ao H10%, este fica com uma porcentagem maior para os não taninos (%NT), em aproximadamente 3 % a mais nos teores de resíduos (gomos, açúcares entre outros), o que pode inferir no resultado final da resina, aumentando por exemplo, a viscosidade final.

Na análise de componentes principais – ACP para a extração por autoclave (Figura 41), as 4 variáveis, % de extratos, número de Stiasny, % de taninos e % de não taninos foram analisadas.

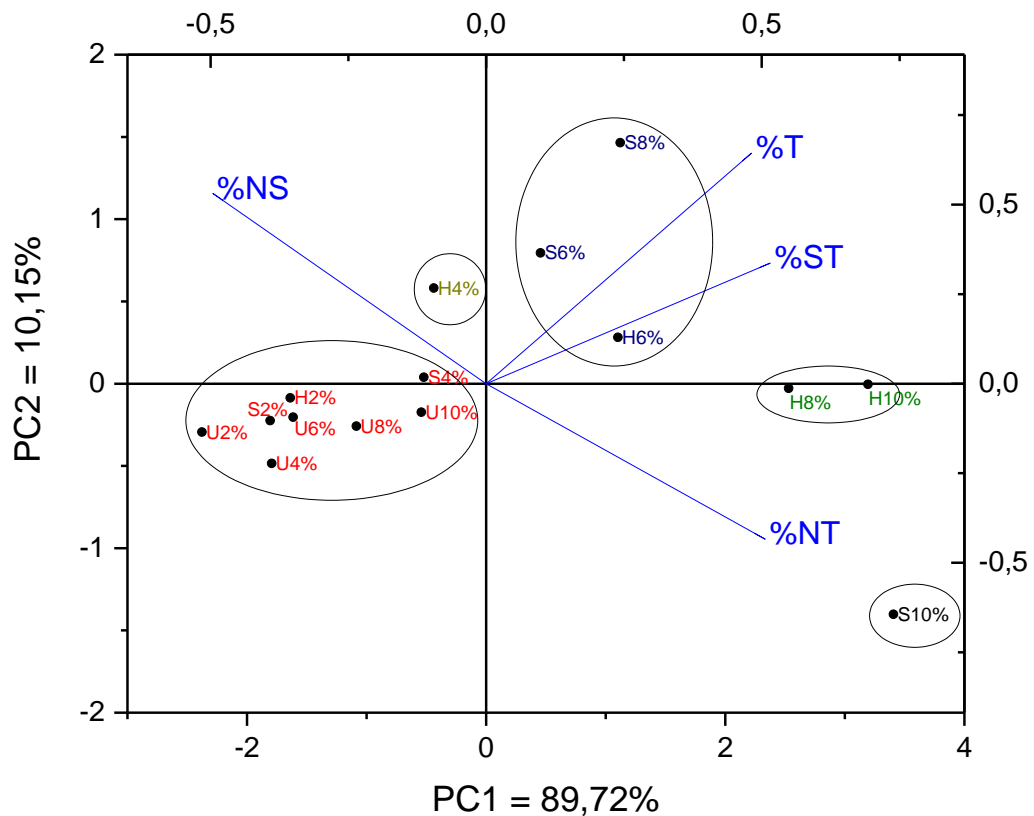


Figura 41 - Análise de componentes principais – ACP para a extração dos taninos utilizando autoclave.

Para a análise de componentes principais (ACP) das extrações com autoclave, duas componentes explicaram 99,87% da variabilidade dos dados. A ACP (Figura 41) mostrou de forma distinta, cinco grupos de amostras. As amostras S6%, S8% e H6% formaram o primeiro grupo (Quadrante I - Figura 41), das quais apresentam altas porcentagens de taninos (%T) e sólidos totais (%ST). O segundo grupo (Quadrante II - Figura 41), formado por H4% apresentou alta porcentagem do índice de Stiasny (%NS). O terceiro grupo (Quadrante III - Figura 41), formados pelos grupos ureia, H2%, S2% e S4% apresentaram as menores porcentagens de taninos, sólidos totais e não taninos. O quarto grupo (Quadrante IV - Figura 41), compreendeu a amostra S10% e o último grupo, também no mesmo quadrante, formado pelas amostras H8% e H10%, apresentaram as maiores porcentagens de não taninos (%NT), respectivamente.

Para melhor visualização do rendimento entre taninos e não taninos, foi elaborada uma outra ACP (Figura 42).

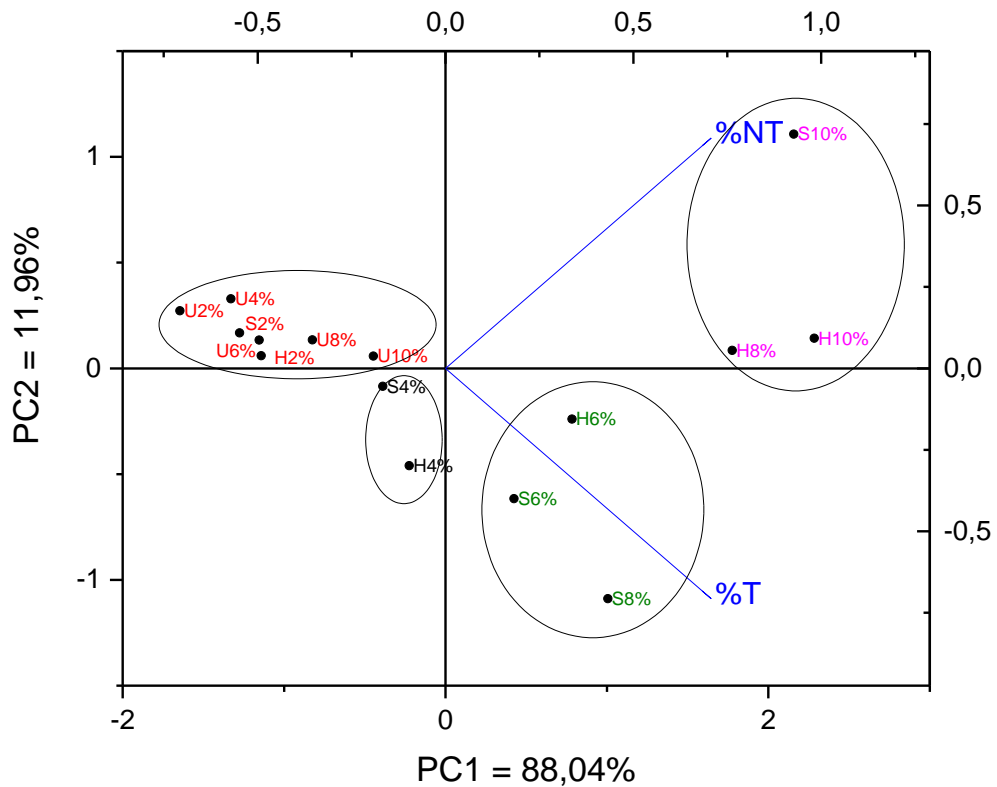


Figura 42 - Análise de componentes principais – ACP para a extração dos taninos e não taninos utilizando autoclave.

Na análise de componentes principais (ACP - Figura 42) para as variáveis taninos e não taninos, duas componentes são necessárias para explicar 100% da variabilidade dos dados, com alto poder de explicação para os quatro grupos formados. As amostras H8%, H10% e S10%, configuram o primeiro grupo (Quadrante I - Figura 42), apresentando altas porcentagens para não taninos. O segundo grupo (Quadrante II - Figura 42) referente às amostras do grupo da ureia, H2% e S2%, apresentam as menores porcentagens para taninos e não taninos. O terceiro grupo (Quadrante III - Figura 42) formados pelos grupos S4% e H4% apresentaram porcentagens intermediárias entre o quadrante I e II para taninos e não taninos. O último grupo (Quadrante IV - Figura 42), abrangeu as amostras H6%, S6% e S8%, que apresentaram as maiores porcentagens de taninos.

5.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IV)

Nos espectros, a faixa situada entre 1450-600 cm^{-1} corresponde à região representativa de uma amostra, normalmente complexa, o que pode dificultar a avaliação correta das bandas presentes, por isso, essa região recebe o nome de “*fingerprint*” ou impressão digital da amostra.

Os taninos hidrolisáveis e condensados, devido à sua estrutura molecular (Figura 6, 7, 8 e 9), apresentam espectros diferentes. Segundo Falcão e Araújo (2013), taninos condensados, apresentam uma banda forte característica em: 1288-1282 cm^{-1} (vibração de C-O assimétrico do anel pirano), enquanto os taninos hidrolisáveis (galotaninos e elagitaninos) apresentam bandas em 1731-1704 cm^{-1} (vibração de alongamento da função carbonila) e 1325-1317 cm^{-1} (estiramento simétrico da ligação C-O da função éster).

Na Tabela 11, são resumidas as bandas que podem estar associados à estrutura e configuração da molécula de tanino.

Tabela 11 - Principais bandas de infravermelho que podem estar associados à estrutura e configuração da molécula de tanino.

| Comprimento de onda (cm^{-1}) | Ocorrência |
|--|---|
| 3550-3200 | Deformação axial de -OH |
| 1.600-1.585 e 1.500-1.400 | Vibrações do esqueleto do anel para deformação axial das ligações C-C |
| 1540-1520 | Estiramento do anel aromático |
| 1390-1330 | Deformação angular de O-H em fenóis |
| 1260-1180 | Deformação axial de C-O |
| 900-675 | Deformação angular fora do plano de C-H adjacentes dos anéis aromáticos |

Fonte: SILVERSTEIN et al., 2007.

Estatisticamente, o melhor rendimento para os reagentes foi verificado para o grupo do hidróxido de sódio. Para estes extrativos, foi realizado o espectro de infravermelho (Figura 43), referentes à variável sólidos totais (%ST) comparados

com os tratamentos da ureia (U10%) e sulfito de sódio (S10%) que foram os tratamentos que apresentaram os índices mais altas daquele grupo.

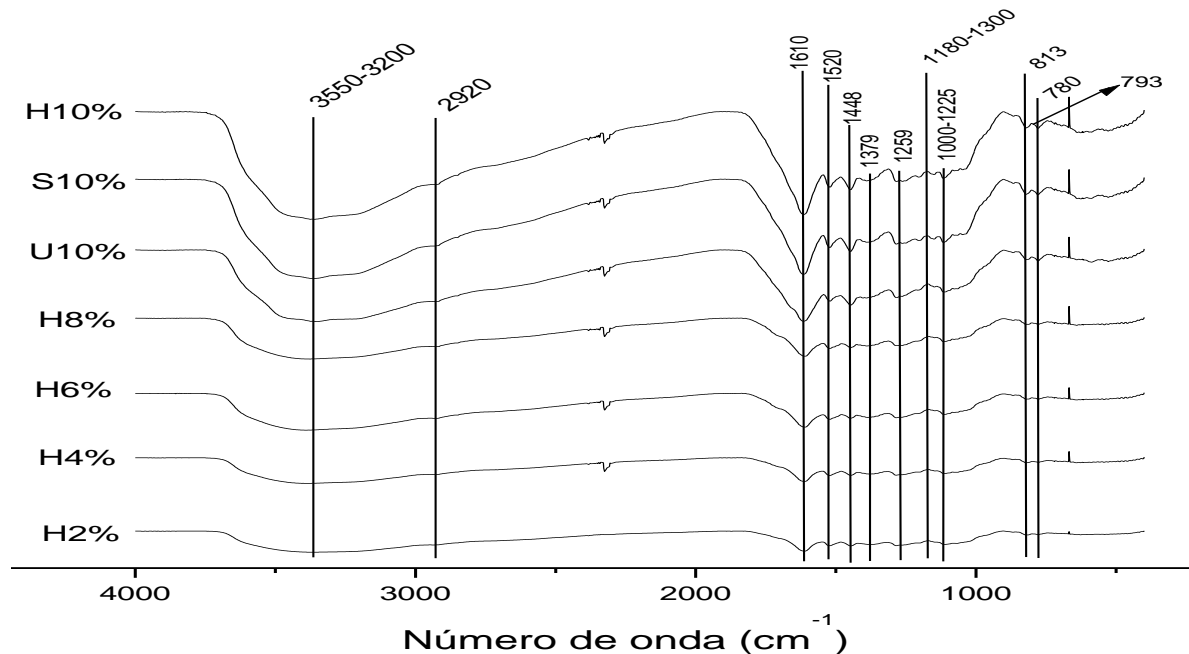


Figura 43 - Espectros de IV dos sólidos totais da extração com hidróxido de sódio e seu comparativo com as extrações da ureia e sulfito de sódio a 10%.

Ping et al., (2012) encontraram deformações em 3318 cm^{-1} para -OH em taninos condensados do bagaço da uva e Chupin et al., (2013), esta mesma deformação foi identificada em 3.300 cm^{-1} para o *Pinus pinaster*.

O grupamento -OH ligado ao anel aromático produz outras bandas em 1300 e 1180 cm^{-1} devido às vibrações da ligação -C-O do fenol (BORGES, 2004).

Pequenas bandas em 2980 e 2850 cm^{-1} são formadas pelas vibrações de estiramento dos hidrogênios alifáticos das ligações e -CH (BORGES, 2004) (Lee e Lan, 2006; Ping et al, 2012).

As vibrações nas ligações $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático apresentam bandas 1610 cm^{-1} , 1520 cm^{-1} e 1444 cm^{-1} . (LIMA et al., 2006; GRAHAM et al.; 2008; FALCÃO e ARAÚJO (2013), SAAD et al., 2014).

Vibrações de estiramento $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático aparecem nas regiões $1580 - 1615\text{ cm}^{-1}$ e $1450 - 1510\text{ cm}^{-1}$ e deformações angulares na região de $1000 - 1225\text{ cm}^{-1}$ (FERNÁNDEZ; AGOSIN, 2007).

Segundo Foo (1981), bandas entre 1540-1520 cm^{-1} são responsáveis pelo estiramento do anel aromático e as (+)-catequinas e (+)-galotaninos podem ser diferenciadas, pois as catequinas possuem 2 ligantes -OH (Figura 9 a) e banda em 1520 cm^{-1} , enquanto os galotaninos possuem 3 ligantes -OH (Figura 9 c) com banda em 1535 cm^{-1} .

Em taninos de árvores de mangue *Rhizophora apiculata* mangrove, a banda em 1520 cm^{-1} também foi observada. Este pico indica predominância de procianidinas que são compostas por monômeros do tipo catequina. Um pico duplo caracterizando prodelfinidina do tipo galocatequina é visualizado somente com uma quantidade mínima de 60% destes monômeros na extração (OO; KASSIM; PIZZI; 2009).

No espectro analisado, uma banda em 1520 cm^{-1} , pode indicar a presença de catequina (2 ligantes -OH no anel B), devido à semelhança encontrada com espectros de outros autores.

Bandas em 1390-1330 cm^{-1} para fenóis são responsáveis da deformação angular de O-H e em 1260-1180 cm^{-1} pela deformação axial de C-O (SILVERSTEIN et al., 2007). Fernández; Agostin, (2007) atribuem estiramento C-O do anel pirano presente nos flavonoides em 1274 cm^{-1} . No espectro essas bandas aparecem em 1259 cm^{-1} para o C-O e 1379 cm^{-1} para O-H. Chupin et al., (2013) destacam essas bandas em 1370 cm^{-1} .

Uma banda de 700-900 cm^{-1} , segundo Graham et al., (2008) corresponde a uma absorção de H adjacente ou isolado de aromático. Essa deformação angular fora do plano de C-H adjacentes dos anéis aromáticos se acoplam entre si, produzindo bandas entre 900-675 cm^{-1} (SILVERSTEIN et al., 2007; CHUPIN et al., 2013). Essas bandas também são influenciadas pela hidroxilação do anel B dos taninos. Foo (1981) e (Oo; Kassim; Pizzi; 2009) citam que essa hidroxilação apresenta bandas entre 780-730 cm^{-1} diferenciando as catequinas (780-770 cm^{-1}) das galocatequinas (730 cm^{-1}). No espectro, bandas nesta região são produzidas, podendo identificar que estes taninos podem ser do tipo catequina.

Foo (1981) realizou estudos de 26 estruturas de proantocianidinas poliméricas conhecidas para elucidar as estruturas da (+)-catequina, (-)-epicatequina, (+)-galocatequina e (-)-epigalocatequina por IV. Estas estruturas, pela sua configuração espacial, possuem isômeros (*cis* e *trans*), devido aos carbonos C2 e C3 do anel heterocíclico (anel central) dos flavonoides. O autor relata que as

estruturas *cis*, podem ser identificados por uma banda entre 800-795 cm^{-1} . No espectro analisado deste trabalho, uma banda em 793 cm^{-1} é observada, o que pode inferir que a catequina pode ser relacionada à configuração *cis*.

Yin et al., (2008) relatam que os isômeros ópticos da catequina podem ser: (2*R*, 3*S*)-2,3-*trans*(+)-catequina e (2*S*, 3*R*)-2,3-*trans*(-)-catequina ou (2*R*, 3*R*)-2,3-*cis*(+)-epicatequina e (2*S*, 3*S*)-2,3-*cis*(-)-epicatequina. Portanto, segundo a análise destes autores e uma comparação do espectro deste trabalho, mesmo que a análise de isomeria deva ser realizada com o complemento de outras técnicas de identificação, como o CLAE, pode-se inferir que o tanino do *P. taeda* pode ser um polifenol do tipo catequina (2 ligantes -OH) com configuração *cis*, podendo ser: (2*R*, 3*R*)-2,3-*cis*(+)-epicatequina ou (2*S*, 3*S*)-2,3-*cis*(-)-epicatequina.

Espectros para os taninos que reagiram com o formaldeído, pelo número de stiasny, foram analisados para avaliar a formação do pré-polímero, conforme a Figura 44. A faixa do espectro avaliada foi entre 1700 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} .

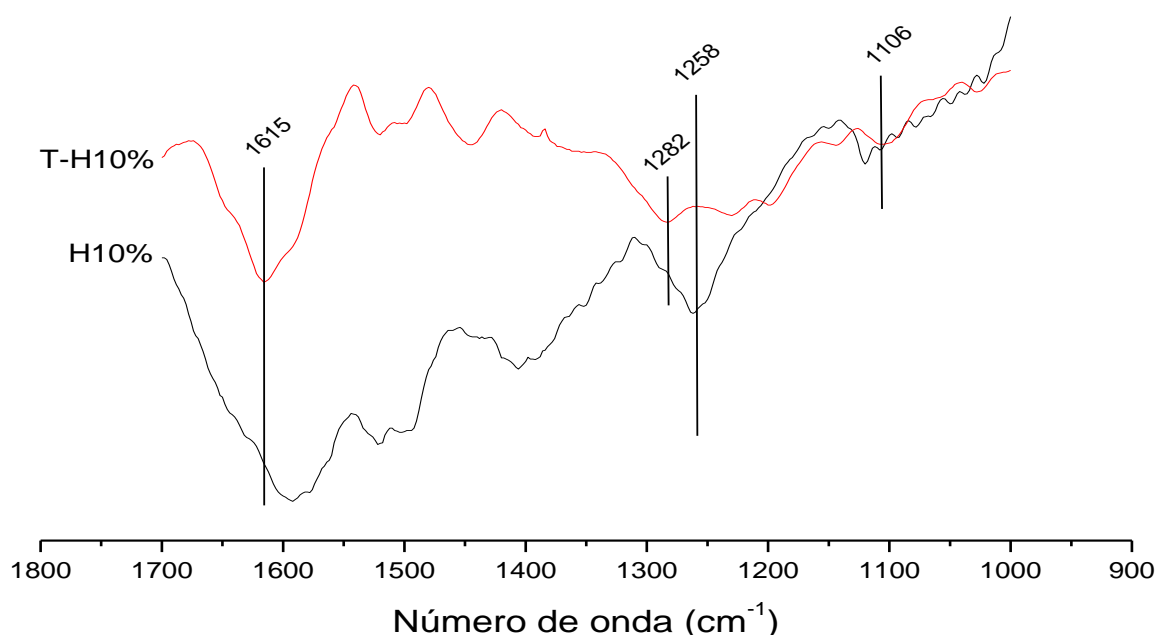


Figura 44 - Espectros de IV comparando o tanino da extração em H10% antes e após a reação com o formaldeído (T-H10%).

As vibrações de deformação das ligações $-\text{CH}_2$ produzem bandas em 1250 a 1200 cm^{-1} , prevendo ser nesta faixa a identificação dos grupos metilênicos que unem as duas moléculas de taninos na reação com o formaldeído (BORGES, 2004).

Soto et al., (2005) demonstram que as catequinas na reação com paraformaldeído, a banda em 1250 cm^{-1} desaparece, permanecendo como um ombro em 1.280 cm^{-1} . Bandas em $1020\text{-}1140\text{ cm}^{-1}$ aparecem em um pico mais largo, perto de 1.110 cm^{-1} .

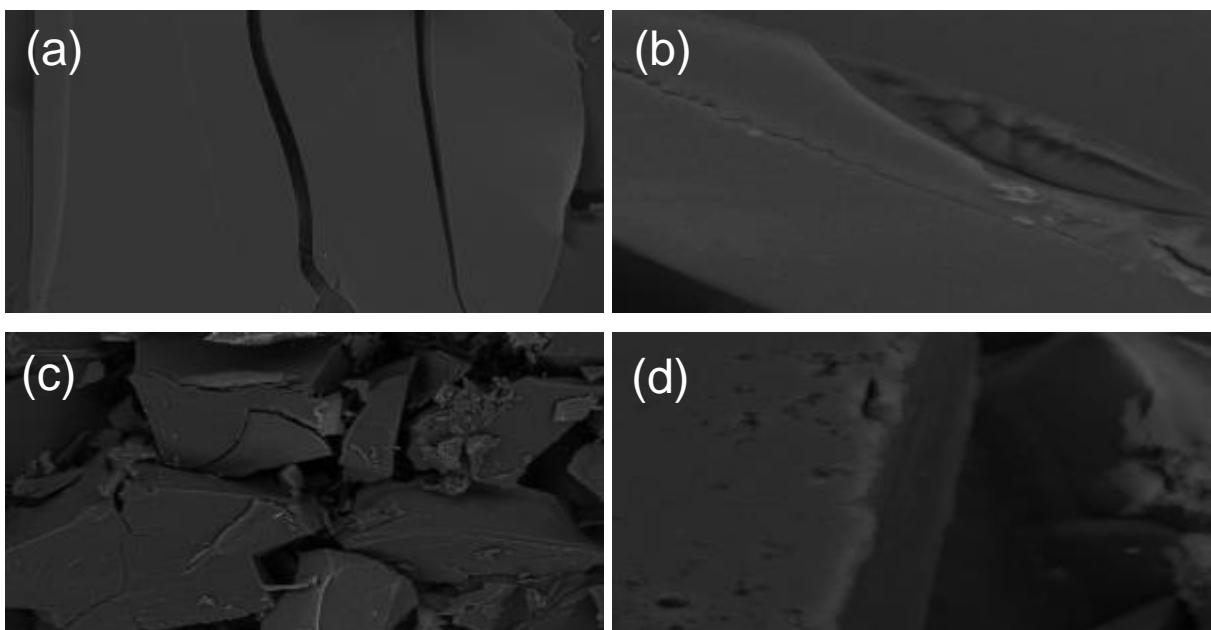
No espectro, o pico em 1258 cm^{-1} desaparece para o pré-polímero formado (T-H10%) e um pico largo em 1106 cm^{-1} é visualizado no lugar de bandas menores do H10%. Segundo Kim e Kim (2003) uma intensidade maior no pico de 1611 cm^{-1} indica elevado número de ligações interflavonoides.

5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

5.6.1 Micrografias dos taninos para extratos dos sólidos totais

As micrografias foram analisadas com ampliações de 200 e 2.000x.

Nas micrografias da Figura 45, são visualizadas as superfícies e as texturas dos sólidos totais, extraídos com diferentes porcentagens de NaOH.



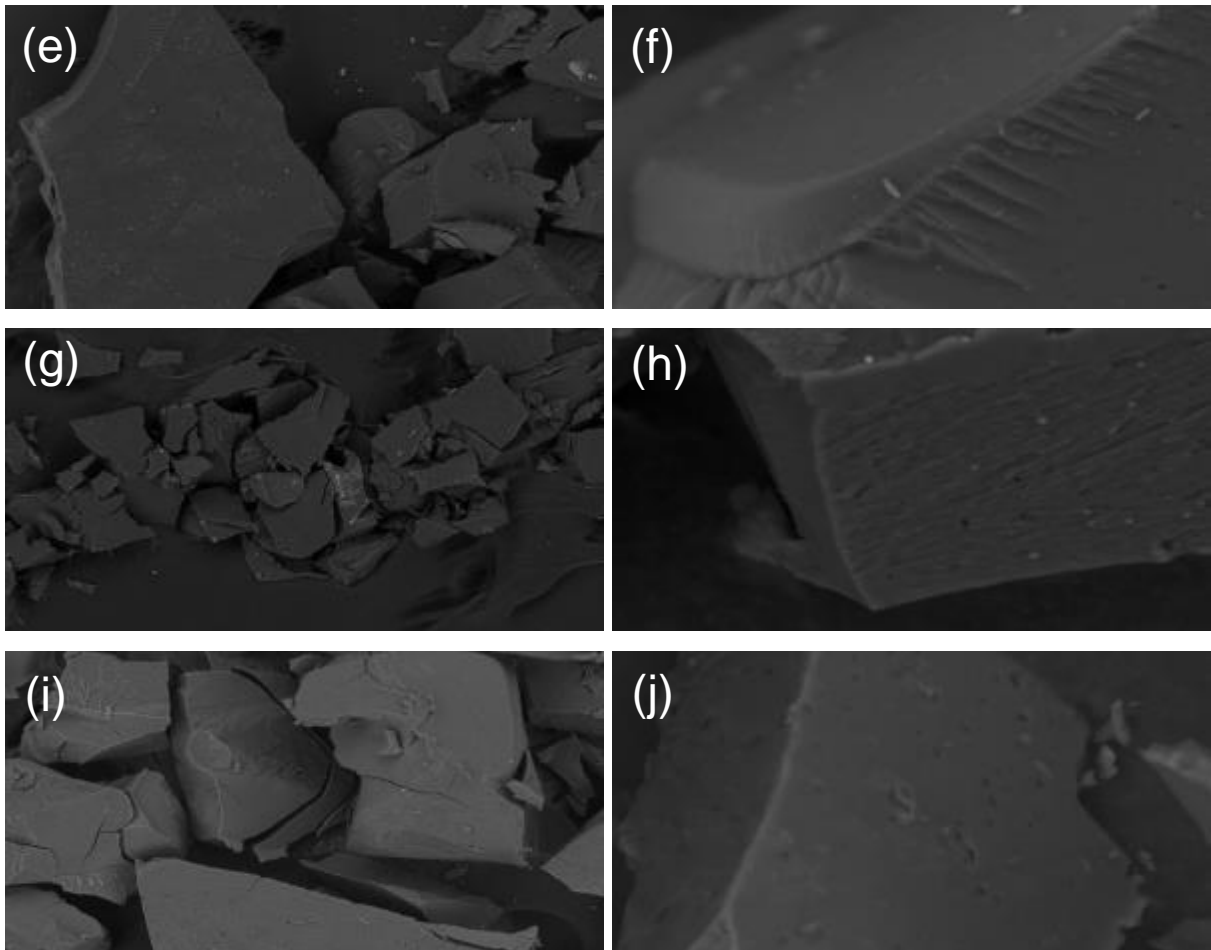


Figura 45 - Micrografias das extrações dos sólidos totais para hidróxido de sódio, (a) 2% - 200x, (b) 2% - 2,0k, (c) 4% - 200x, (d) 4% - 2,0k, (e) 6% - 200x, (f) 6% - 2,0k, (g) 8% - 200x, (h) 8% - 2,0k, (i) 10% - 200x, (j) 10% - 2,0k.

Estes taninos apresentaram uniformidade superficial, com aparência lisa e interior praticamente compacto e isento de poros.

Na Figura 46, a comparação das micrografias das extrações com 10% de $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ e 10% e Na_2SO_3 , também apresentam o mesmo aspecto visual dos extratos obtidos pela extração do NaOH , ou seja, uniformidade superficial e ausência de poros.

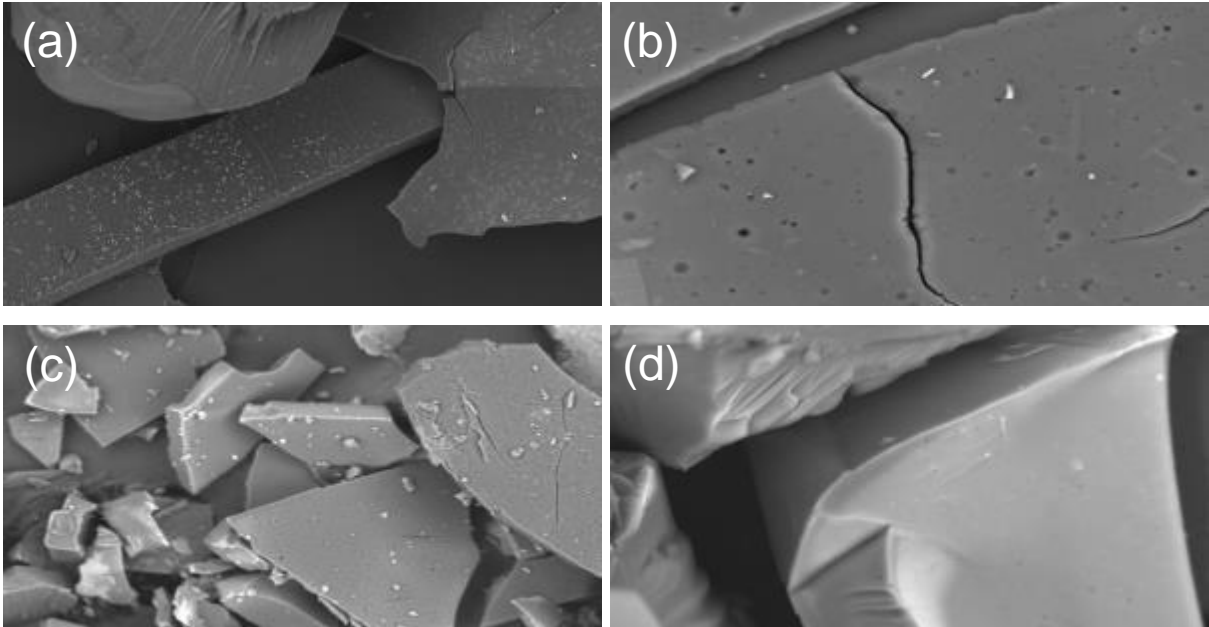
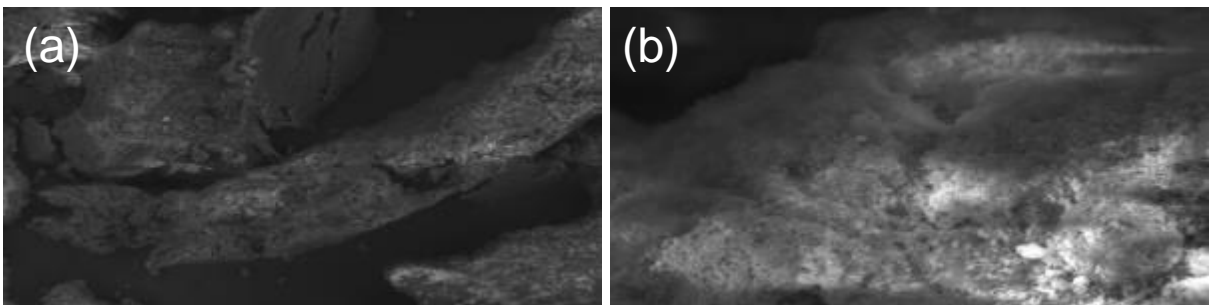


Figura 46 - Micrografias das extrações dos sólidos totais para sulfito de sódio, (a) 10% - 200x, (b) 10% - 2,0k e ureia (c) 10% - 200x, (d) 10% - 2,0k.

Nas micrografias, é possível observar pequenas fissuras. Elas podem ser provenientes de moléculas de água, que após a extração, foram aquecidas e secas em estufa durante 24 h. Este mesmo aspecto é visto nos trabalhos de Lagel et al. (2014) em rebolos, que são materiais industriais que tem o efeito de afiar ou amolar utensílios por abrasão.

Na Figura 47, as micrografias foram realizadas para os taninos extraídos por NaOH e que reagiram com o formaldeído na reação de Stiasny.



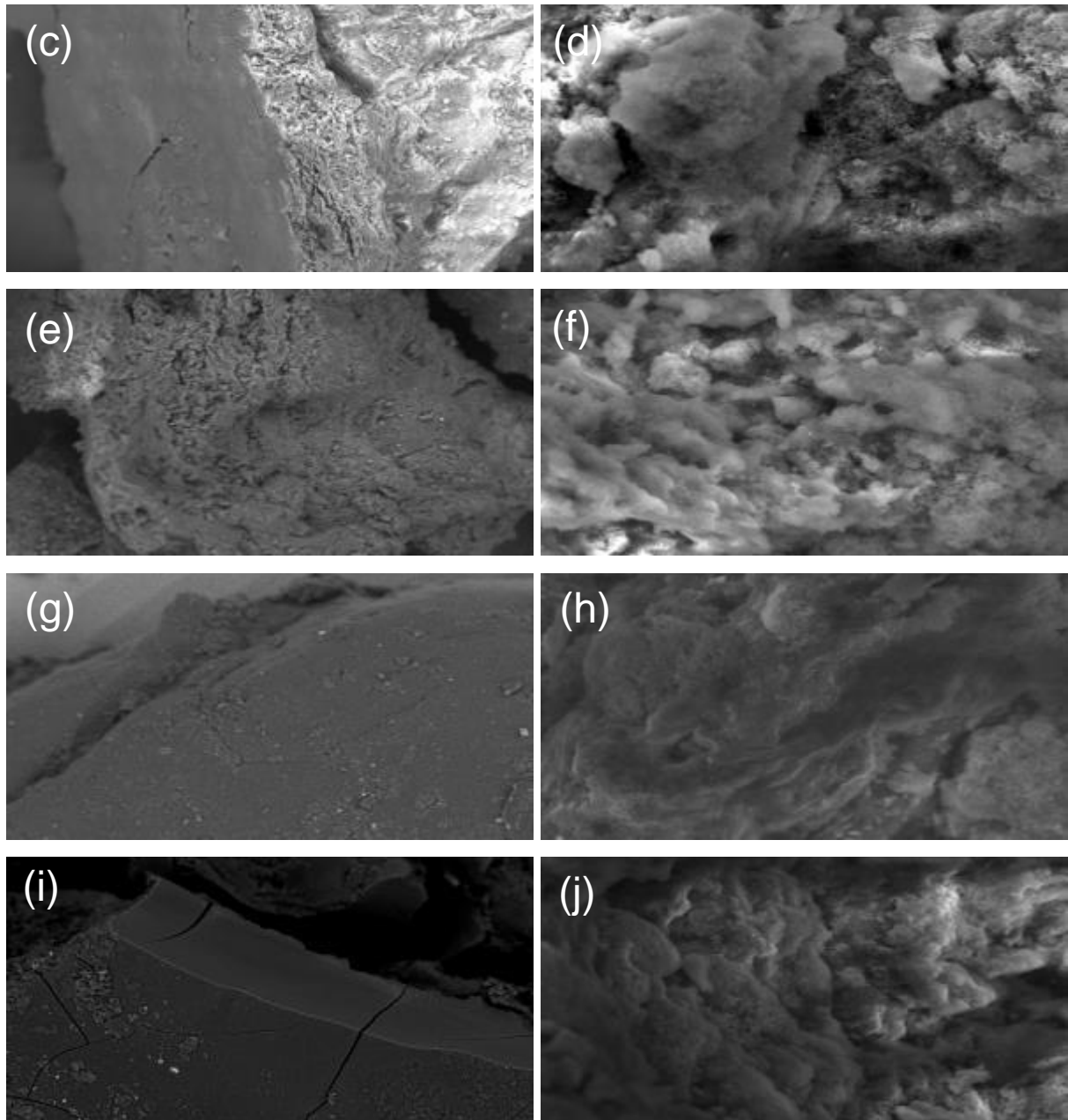


Figura 47- Micrografias das reações dos taninos extraídos com hidróxido de sódio que reagiram com formaldeído, (a) 2% - 200x, (b) 2% - 2,0k, (c) 4% - 200x, (d) 4% - 2,0k, (e) 6% - 200x, (f) 6% - 2,0k, (g) 8% - 200x, (h) 8% - 2,0k, (i) 10% - 200x, (j) 10% - 2,0k.

Nestes taninos, foi observada uma formação superficial lisa externa e internamente verificou-se a presença de poros.

Estes poros, provavelmente são formados pelas ligações das pontes metilênicas, provenientes da formação da reação do formaldeído com o tanino, favorecendo o entrecruzamento de várias estruturas, como um monômero de taninos.

Micrografias para S10% e U10% que reagiram com o formaldeído também foram confeccionadas, para efetuar uma comparação com a extração de H10% (Figura 48).

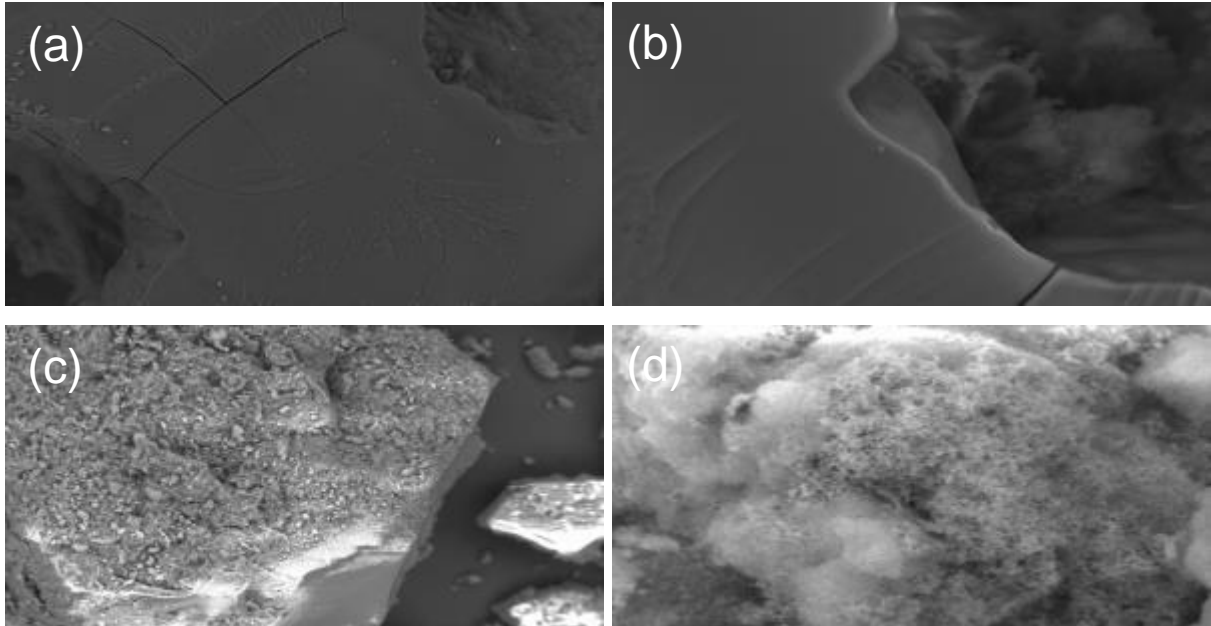


Figura 48 - Micrografias das reações dos taninos que reagiram com formaldeído e extraídos com sulfito de sódio, (a) 10% - 200x, (b) 10% - 2,0k e ureia (c) 10% - 200x, (d) 10% - 2,0k.

Para o grupamento do hidróxido de sódio (Figura 47) e S10% e U10% (Figura 48) é possível visualizar nas imagens de MEV a formação de poros para os três extrativos utilizados, indicando que ocorreu a formação do pré-polímero, formado pela ligação das pontes metilênicas, quando os taninos reagiram com o formaldeído.

No apêndice A, outros difratogramas foram analisados para as extrações do sulfito de sódio e ureia para sólidos totais (%ST) e número de Stiasny (%NT) em diferentes porcentagens, além do tanino comercial extraído da acácia negra.

5.7 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A lei de Bragg relaciona o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento interatômico do ângulo do feixe difratado. Caso a lei não seja satisfeita, a interferência será de natureza não construtiva produzindo um feixe de difração com intensidade muito baixa, como ocorre em materiais amorfos. Nestes compostos, a difração não é perfeita, pois as ondas que atravessam os planos dos átomos estão fora de fase, atuando como destrutiva uma da outra, diferente dos sólidos cristalinos, onde as ondas somam-se, causando a difração.

Os difratogramas de raios X para o grupo de extração hidróxido de sódio, em triplicata, foram realizados para os sólidos totais (Figura 49).

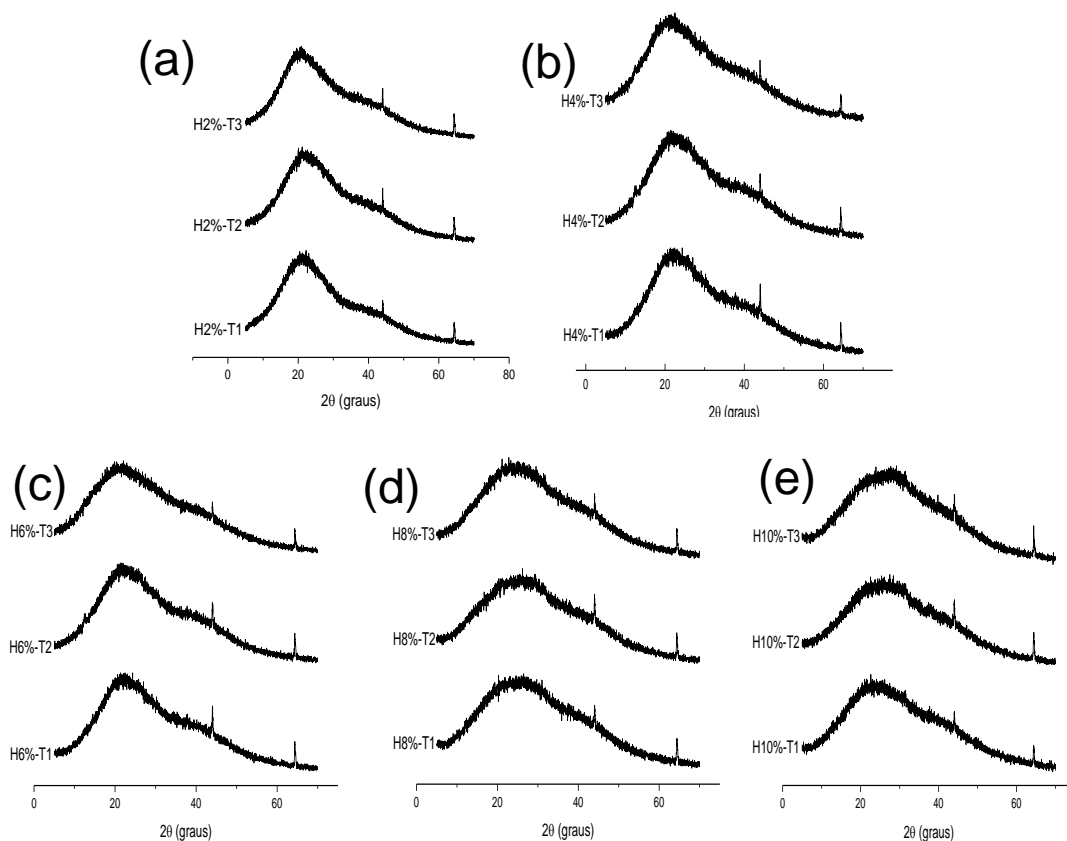


Figura 49 - Conjunto dos difratogramas de raios-X. (a) Extração com hidróxido de sódio 2%, (b) Extração com hidróxido de sódio 4%, (c) Extração com hidróxido de sódio 6%, (d) Extração com hidróxido de sódio 8%, (e) Extração com hidróxido de sódio 10%.

Os difratogramas apresentaram semelhanças e dois picos de intensidade pequena em 44,00 e 64,34 graus.

Estes picos apresentaram intensidades baixas e não representam cristalinidade da amostra, demonstrando que os taninos são materiais amorfos.

Segundo Callister (2008), estruturas amorfas, são sólidos não cristalinos, carentes de arranjo atômico regular e sistemático ao longo de distâncias atômicas.

Lima et al., (2006) na extração de taninos hidrolisáveis dos frutos de *Bixa orellana* L. encontraram resultados com característica amorfa para os taninos, sugerindo uma complexação entre taninos, cátions ou moléculas orgânicas, o que inibe uma formação de fases cristalinas.

Trabalhos de Harikishore et al., (2010) na adsorção de chumbo (Pb^{2+}) e Harikishore et al., (2011) na adsorção de níquel (Ni^{2+}) com taninos da casca da espécie *Moringa oleifera* (Acácia branca), avaliaram os difratogramas antes e depois da adsorção, com resultados inalterados entre eles, identificando também um material amorfo, que segundo os autores, é devido à lignina e aos taninos da amostra.

Na remoção do elemento ouro (Au), Helena (2009) também avaliou um difratograma puro de gel de tanino, com aspecto amorfo.

Na Figura 50, foram realizados os difratogramas para os sólidos totais das extrações em triplicata da Ureia 10%, sulfito de sódio 10% e hidróxido de sódio 10%. Essa comparação teve como busca, avaliar alguma modificação cristalina diante a extração.

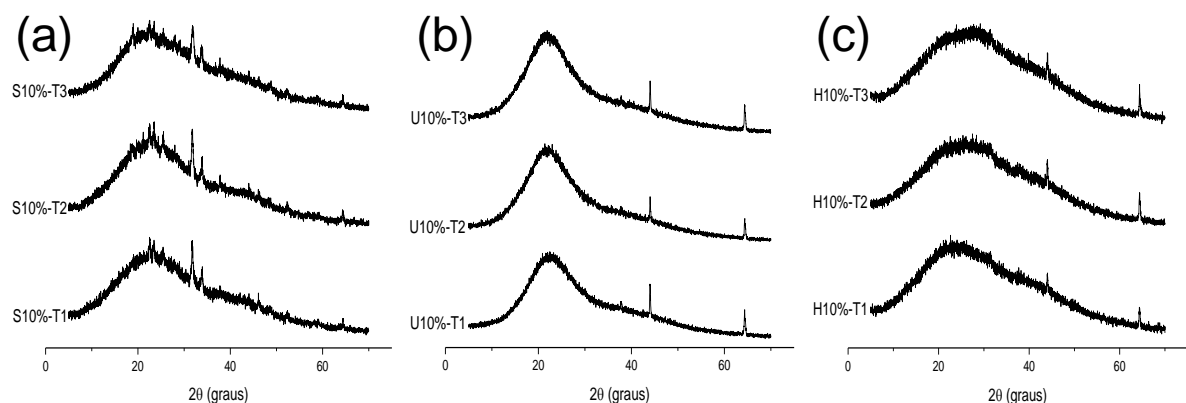


Figura 50 - Difratogramas de raios X para comparativo entre extrações em triplicata entre (a) sulfito de sódio 10%; (b) Ureia 10% e (c) hidróxido de sódio 10%.

Dois picos de intensidade pequena (44,00 e 64,34 graus) são visualizados também para a ureia. Para o sulfito de sódio, ocorreu uma diminuição nestes picos e um aumento em outros dois (31,78 e 33,94 graus).

Mesmo com alteração dos picos, de pequena intensidade, entre a ureia e sulfito de sódio, estes não representam estruturas cristalinas, detectado por outros autores, como nos estudos na remoção do corante vermelho brilhante, na qual permaneceram amorfos antes e após a utilização dos taninos preparados na forma de gel, onde os autores Rahman et al., (2014) encontraram uma grande região na faixa de 22 graus, identificando grupos polares funcionais e ausência de qualquer material cristalino.

Esses grupos polares são representativos das ligações - OH das estruturas dos taninos, que podem variar de 5 a 6 ligantes em cada molécula (Figura 9).

Diante dos difratogramas, mesmo com a presença destes picos, estes são pequenos, comparados com picos de elementos com organização cristalina (Apêndice D), identificando que os taninos são amorfos.

5.8 ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS)

Na Tabela 122, Tabela 133 e Tabela 144 são apresentadas as porcentagens atômicas de cada elemento químico detectado na superfície dos taninos extraídos com H10%, S10% e U10%, respectivamente.

Esta análise foi realizada para tentar determinar e associar os picos observados nos difratogramas do item 5.7, bem como avaliar resíduos que podem permanecer no produto final.

Tabela 12 - Análise de MEV-EDS para taninos extraídos com H10%

| Extração H10% | | | | | | | | | |
|---------------|-------|-------|------|------|-----------|-------|-------|-------|-----|
| Análise 1 | | | | | Análise 2 | | | | |
| Ponto | %C | %O | %Na | %Al | Ponto | %C | %O | %Na | %Al |
| 1 | 49,81 | 35,94 | 5,57 | 8,68 | 1 | 47,69 | 36,04 | 16,27 | - |
| 2 | 50,30 | 35,88 | 5,13 | 8,69 | 2 | 45,92 | 36,98 | 17,10 | - |
| 3 | 46,78 | 37,76 | 5,91 | 9,55 | 3 | 49,29 | 37,57 | 13,15 | - |

Na Tabela 12, para os taninos extraídos com hidróxido de sódio 10%, porcentagens de carbono e oxigênio são provenientes da molécula de tanino. O sódio é resíduo remanescente que permaneceu após a extração, filtração e secagem dos taninos.

Tabela 13 - Análise de MEV-EDS para taninos extraídos com S10%

| Extração S10% | | | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|------|------|------|
| Análise 1 | | | | | | |
| Ponto | %C | %O | %Na | %Al | %S | %Cl |
| 1 | 57,83 | 38,25 | 0,53 | 0,29 | 2,83 | 0,28 |
| 2 | 63,62 | 35,17 | 0,70 | 0,32 | 0 | 0,19 |
| 3 | 64,35 | 34,63 | 0,61 | 0,24 | 0 | 0,18 |
| Extração S10% | | | | | | |
| Análise 2 | | | | | | |
| Ponto | %C | %O | %Na | %Al | %S | %Cl |
| 1 | 43,39 | 35,59 | 11,06 | 0,62 | 8,81 | 0,52 |
| 2 | 47,79 | 36,54 | 9,28 | 0,46 | 5,94 | 0 |
| 3 | 38,74 | 37,24 | 14,64 | 0,35 | 9,02 | 0 |

Na Tabela 13, para as análises com sulfito de sódio 10%, carbono e oxigênio são provenientes da molécula de tanino, sódio e enxofre são resíduos remanescentes que permaneceram após a extração com Na_2SO_3 .

Tabela 14 - Análise de MEV-EDS para taninos extraídos com U10%

| Extração U10% | | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|------|------|
| Análise 1 | | | | | |
| Ponto | %C | %N | %O | %Al | %Cl |
| 1 | 64,11 | 0 | 33,21 | 0,98 | 1,70 |
| 2 | 50,79 | 12,80 | 36,10 | 0 | 0,32 |
| 3 | 50,59 | 14,04 | 34,84 | 0,27 | 0,27 |
| Extração U10% | | | | | |
| Análise 2 | | | | | |
| Ponto | %C | %N | %O | %Al | %Cl |
| 1 | 46,75 | 16,55 | 35,11 | 0,46 | 1,13 |
| 2 | 56,68 | 9,55 | 32,92 | 0,16 | 0,70 |

Na Tabela 14, para a análise da ureia a 10%, carbono e oxigênio são provenientes dos taninos como da molécula da ureia. Nitrogênio é resíduo da extração proveniente da ureia.

As frações de alumínio encontradas nos resultados de EDS, a princípio poderiam ser relacionados à captação da planta pelo solo. O alumínio é tóxico para o vegetal, que não é seletivo e acaba absorvendo este componente. Segundo Cunha, Almeida, Barboza (2014), o solo da cidade de Curitiba, apresenta alta concentração de alumínio.

Outra verificação mais aceitável para estas concentrações foi à utilização das folhas de alumínio (Figura 51) no tamponamento das soluções de extração.



Figura 51 - Folhas de alumínio utilizadas na extração dos taninos por autoclave.

Com relação à concentração de Cloretos (Cl^-), a porcentagem encontrada é devido aos reagentes utilizados possuírem impurezas descritas nos rótulos, sendo 0,01% para o NaOH , 0,02% para o Na_2SO_3 e 5 ppm para a $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

Diante dos resultados para EDS, não é possível determinar que estes resíduos ou contaminantes são fatores determinantes dos picos de intensidade baixa encontrados nos difratogramas de DRX, sendo portanto, referente à natureza da madeira, conforme apêndice D, para a amostra da casca bruta da espécie *taeda*.

As maiores concentrações dos elementos químicos, para cada grupo de extração foram analisados por ACP – Análise dos Componentes Principais, conforme Figura 52.

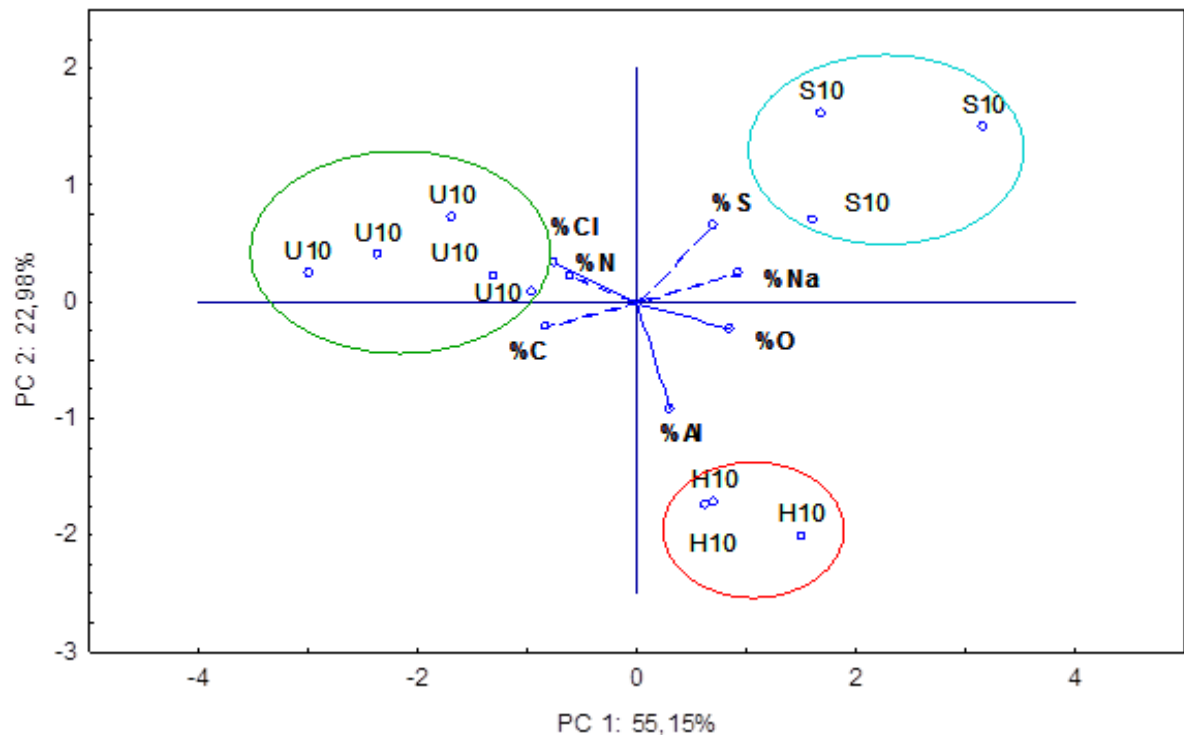


Figura 52 - Análise dos Componentes Principais (ACP) para H10%, S10% e U10% em MEV-EDS.

O resultado da utilização de ACP sobre as frequências relativas das porcentagens atômicas revela um padrão de interpretação simples. As duas componentes, PC1 e PC2, explicam 78% da variabilidade dos dados. A ACP (Figura 52) mostrou a formação dos três grupos de extrativos (H10%, U10% e S10%) com suas amostras nas porcentagens atômicas dos elementos químicos. No primeiro grupo extrativo (Quadrante I - Figura 52), amostras das porcentagens de S (enxofre) e de Na (sódio) apresentam alta quantidade para o grupo sulfito de sódio (S10%). O segundo grupo (Quadrante II - Figura 52) foi formado pelo extrativo ureia, da qual apresentou porcentagens altas de N (nitrogênio) e Cl⁻ (cloro). O terceiro grupo (Quadrante III - Figura 52), referente ao extrativo hidróxido de sódio, apresentou porcentagens altas de Al (alumínio) e O (oxigênio).

Importante destacar na análise desta ACP (Figura 52), que apenas as porcentagens dos elementos químicos principais estão descritos para cada quadrante, o que não significa, que o elemento sódio não esteja presente para o grupo H10%. Outros elementos com porcentagens menores e as micrografias de MEV-EDS podem ser visualizados no Apêndice C.

5.9 TEMPO DE FORMAÇÃO EM GEL

Os resultados para o tempo de formação em gel indicam a reatividade das moléculas dos taninos frente ao formaldeído e são apresentados no Gráfico 11.

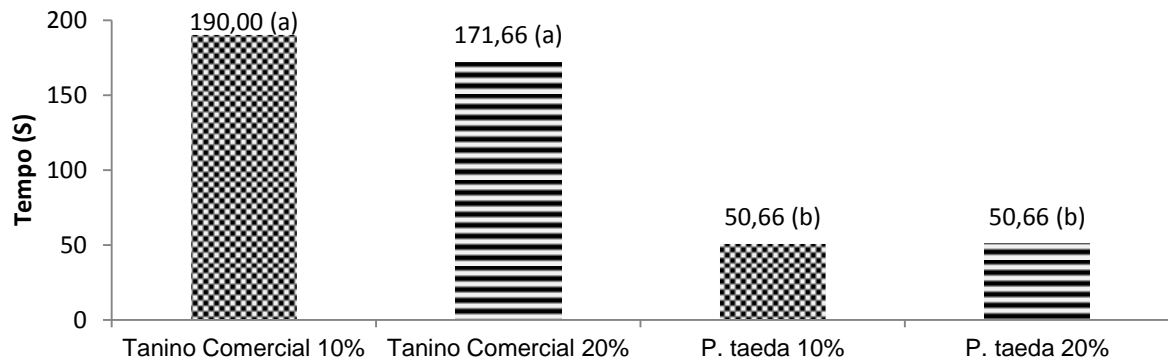


Gráfico 11 - Valores médios do tempo (em segundos) para o tempo de formação em gel do tanino comercial da espécie acácia negra (pH: 6,27) e a comparação do tanino da espécie *P. taeda* (pH: 7,12) com tratamentos de 10% e 20% de formaldeído em soluções de 45% de sólidos totais. As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si no teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

As soluções dos taninos, antes da adição do formaldeído apresentaram diferentes valores de pH. Para o tanino comercial, o pH verificado foi de 6,27 e para tanino do *P. taeda* foi de 7,12.

Os valores de pH influenciam diretamente o tempo de formação em gel. O tempo diminui quando o pH da solução aumenta (PING et al., 2011).

Hoong et al., (2009) com taninos da *Acácia mangium* apresentaram tempos de géis maiores que 260 s para soluções em pH=4 e 24 s para pH=10.

Na adição comparativa do formaldeído, não houve diferença estatisticamente pelo teste de Tukey entre o tanino comercial 10% e 20% como para o tanino do *P. taeda* 10% e 20%. Esta análise informa que a adição de maiores quantidade de formaldeído em solução, não favorece ao rápido entrecruzamento das ligações no meio reacional, o que pode representar desperdício de material, contaminação ambiental e aumento dos custos de produção. Dados estatísticos do teste de Tukey são apresentados no Apêndice B.

O tanino da espécie *taeda* apresentou um tempo menor em relação ao tanino comercial da acácia negra, e esta diferença é importante no processo de colagem, regulando um tempo menor nas operações industriais. Nos trabalhos de Carvalho; Lelis; Nascimento, (2014) os valores de formação em gel foram menores para a casca de *Pinus caribaea var. bahamensis* (70 s e pH=5,3) e para a acácia negra (138 s e pH=6,5) na proporção de 20% de formaldeído.

Para taninos da *Acácia mangium*, Hoong et al., (2011) encontraram valores de aproximadamente 115 s em pH=7 utilizando a extração com 1% de Na₂SO₃ + 0,25% Na₂CO₃ e 200 s para pH=6.

O tempo de formação em gel também depende da estrutura da molécula do tanino do meio reacional. Moléculas que contém o grupamento resorcinol possuem apenas uma hidroxila no anel A e os grupamentos floroglucinólicos possuem 2 hidroxilas (Figura 53) e essa variação nas hidroxilas determinam a maior reatividade do tanino frente ao formaldeído.

Segundo Vieira; Lelis; Rodrigues, (2014) os extratos da casca de *Pinus oocarpa* são de floroglucinólicos enquanto que os da acácia são resorcinólicos o que explica o menor tempo de formação em gel para o tanino do *P. taeda*.

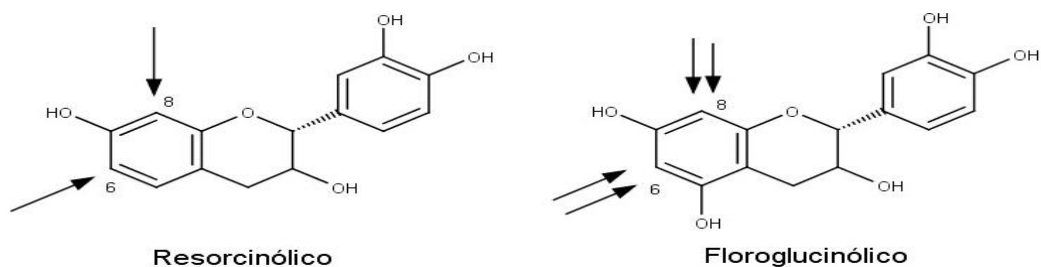


Figura 53 - Estrutura dos taninos resorcinólico e floroglucinólico.

Nos gráficos de IV para os taninos analisados e discutidos no item 5.5, pode-se propor que o tanino do *P. taeda* é um flavonoide do tipo catequina (2 ligantes – OH). Por ser uma catequina, ela pertence ao grupo dos taninos que possuem a hidroxilação no anel A na posição 5 e 7 (SANTOS et al.,2007), sendo portanto um floroglucinólico que reage melhor com o formaldeído.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o tanino pode ser extraído da espécie *taeda* como uma potencial nova fonte comercial a ser utilizada por indústrias madeireiras para a fabricação de resinas fenólicas.

Nas extrações preliminares, um comparativo utilizando refluxo e a autoclave foi verificado. O processo por autoclave apresentou maiores rendimentos nas extrações dos taninos, devido à pressão utilizada e temperatura maior.

Em testes qualitativos, os taninos encontrados na espécie, são classificados como condensados, o que favorece sua utilização, visto que atualmente esta classe é a mais utilizada em resinas para o setor madeireiro. As classes dos taninos hidrolisáveis não foram visualizadas.

O número de Stiasny apresentou porcentagens acima de 80% na extração, indicando que existe uma grande quantidade de polifenóis disponíveis para a reação de condensação pelo formaldeído. Diante deste resultado, deve-se estimular a utilização do tanino da espécie *taeda* na utilização de adesivos em madeiras, pois valores acima de 65% são viáveis na utilização, segundo Yazaki e Collins (1994).

O teor de sólidos totais, identifica a porcentagem de sólidos extraídos da casca da espécie, mas não somente taninos, podendo conter gomas, açúcares, ceras e outros compostos. Este teor fornece uma previsão da quantidade de sólidos disponíveis para a reação ocorrer com o formaldeído, cuja, a quantificação dos taninos que reagem, é verificada pelo número de Stiasny e então uma proporção não tanina da amostra pode ser calculada.

Teores de taninos foram crescentes nas extrações para todas as análises, com uma estabilização do tratamento S8% para o S10%. Em todas as extrações, o melhor rendimento foi para o H10% e os menores índices para o conjunto da ureia.

Os teores de não taninos apresentaram índices crescentes para o grupamento hidróxido e ureia. Para o grupamento sulfito de sódio houve um salto crescente de S8% para o S10%, indicando maiores teores de não taninos extraídos.

Para melhor aproveitamento dos taninos na extração, é importante obter uma relação dos maiores teores de taninos e menores porcentagens de resíduos, ou seja, não taninos. A amostra que melhor identificou este item foi o grupamento sulfito de sódio a 8% (S8%).

Pelos espectros de infravermelhos e suas comparações com dados da literatura pode-se apontar que o tanino do *Pinus taeda* pode ser um flavonoide do tipo catequina com 2 ligantes –OH e com configuração *cis*. Nesta configuração, os taninos podem ser: (2*R*, 3*R*)-2,3-*cis*(+)-epicatequina ou (2*S*, 3*S*)-2,3-*cis*(-)-epicatequina, mas estes dados, somente podem ser conclusivos com a utilização de outras técnicas em conjunto, como CLAE e RMN.

As análises das micrografias de microscopia eletrônica de varredura apresentaram aspectos porosos na reação com o formaldeído, indicando o entrecruzamento dos taninos pela ligação metilênicas na formação do polímero.

Nas análises dos difratogramas de raios X, as estruturas são amorfas. Alguns picos foram visualizados, mas estes são de intensidade pequena e não representam cristalinidade da amostra.

Para estes picos, foi efetuada a análise das amostras por MEV-EDS, para uma possível identificação, da qual não foi possível prever sua analogia, mas identificou-se resíduos dos reagentes no processo de extração bem como contaminantes das folhas de alumínio referentes ao tamponamento das amostras e cloretos relacionados à impureza dos reagentes, sendo estes picos referentes à natureza da planta (ver Apêndice D – DRX casca do pinus bruta)

O tempo de formação em gel para os taninos do *P. taeda* apresentou menor tempo comparado com o tanino comercial da espécie acácia negra, e esta reatividade se refere à característica da molécula do *P. taeda* ser floroglucínico e possuir 2 hidroxilas, determinando maior reatividade do tanino frente ao formaldeído.

7 PROPOSTAS PARA ESTUDOS FUTUROS

Por ser uma espécie sem referências no estudo do teor de taninos, recomenda-se aproveitar o potencial desta planta, agregando valor comercial nas cascas que muitas vezes ficam dispersas no local de coleta das toras de madeiras ou servem apenas como poder calorífico nas caldeiras.

A planta da qual foi extraído o tanino é uma árvore jovem, portanto, recomenda-se efetuar estudos futuros para verificar o potencial desta espécie quando adulta, avaliando a ocorrência de maior produção deste composto, bem como detectar porcentagens em outras partes da planta, como ramos, galhos ou na própria pinha.

Aplicar estudos qualitativos com relação à estrutura dos taninos diante de técnicas de CLAE e RMN para avaliar as estruturas da molécula, bem como suas configurações do tipo *cis*: (2*R*, 3*R*)-2,3-*cis*-(+)-epicatequina ou (2*S*, 3*S*)-2,3-*cis*-(-)-epicatequina.

Avaliar a aplicação destes taninos em diversos setores industriais, como por exemplo, na confecção da colagem das chapas de madeira, tratamento superficial em materiais ferrosos contra a ação do tempo ou produção de espumas para isolamento acústico.

Testar estes taninos na remoção e adsorção de contaminantes químicos em águas residuárias.

8 REFERÊNCIAS

ABRAF. Anuário estatístico da ABRAF 2012 ano base 2011. Brasília: 2012. 145 p.

_____. Anuário estatístico da ABRAF 2013 ano base 2012. Brasília: 2013. 148 p.

AGUIAR, Ananda V. de SOUSA, Valderes A. SHIMIZU, Jarbas Y. **Pinus. Cultivo de Pinus**. Colombo: Embrapa Florestas - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 2014.

ALCANFOR, Joana D. X., PEDRO H. Ferri, SUZANA C. Santos, JOSÉ C. B. Bezerra. Plantas moluscicidas no controle dos caramujos transmissores da esquistossomíase, com ênfase na ação de taninos. **Revista de Patologia Tropical**, Goiânia, v. 30 (2): 167-175 p. Jul-dez. 2001.

ALMEIDA, Diego H. de; CARASCHI, José C.; KONDO, Marcel Y.; FERREIRA, Bruno S.; VASCONCELOS, Juliano de S. Teor de taninos de cascas de três espécies de folhosas. **FAIT**. Itapeva: 10 p. 2014.

ALMEIDA, Rodrigo R. de. Colagem de chapas de madeira aglomerada com adesivos à base de taninos da casca de *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltl. 2010. **Dissertação** (Pós Graduação em Ciêncas Ambientais e Florestais) - Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2010.

ANIRUDHAN, Thayyath S.; SUCHITHRA, Padmajan S. Synthesis and characterization of tannin-immobilized hydrotalcite as a potential adsorbent of heavy metal ions in effluent treatments. **Applied Clay Science**. v.42. 214-223 p. 2008.

ANVISA. AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Farmacopeia Brasileira**, v. 2. 5ª Ed. Brasília. 2010.

ASPÉ, Estrella; FERNÁNDEZ, Katherina. The effect of different extraction techniques on extraction yield, total phenolic, and anti-radical capacity of extracts from *Pinus radiata* Bark. **Industrial Crops and Products**, v.34, 838-844 p. 2011.

BAKER, J.B.; LANGDON, O.G. *Pinus taeda* L., Loblolly Pine. In: **Silvics of North America, Vol. 1, Conifers**. ed. Washington, D.C., Forest Service, United States Department of Agriculture. Handbk., v.1, 654 p. 1990.

BIANCHI, Sauro; GLOESS, Alexia N.; KROSLAKOVA, Ivana; MAYER, Ingo; PICHELIN, Frédéric. Analysis of the structure of condensed tannins in water extracts from bark tissues of Norway spruce (*Picea abies* [Karst.]) and Silver fir (*Abies alba* [Mill.]) using MALDI-TOF mass spectrometry. **Industrial Crops and Products**. v.61, 430-437 p. 2014.

BORGES, Sandro G. Síntese e Caracterização de Resinas Fenólicas Líquidas do Tipo Novolaca Aplicáveis no Processo de Pultrusão. 2004. **Dissertação** (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) Mestrado em Engenharia de Materiais -Escola de Engenharia- Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2004.

ALMEIDA, Rodrigo R. de. Colagem de chapas de madeira aglomerada com adesivos à base de taninos da casca de *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltl. 2010. **Dissertação** (Pós Graduação em Ciêncas Ambientais e Florestais) - Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2010.

BOTOSSO, Paulo. C., MATTOS, Patrícia P. **Conhecer a idade das árvores: Importância e aplicação**. Série Documentos, 75. Colombo: Embrapa Florestas. 2002.

BOTOSSO, Paulo. C.; TOMAZELLO, Mário F. Aplicação de faixas dendrométricas na dendrocronologia: avaliação da taxa e do ritmo de crescimento do tronco de árvores tropicais e subtropicais. In: MAIA, N. B., MARTOS, H. L.; BARELLA, W. (Org.). Indicadores ambientais: conceitos e aplicações. São Paulo: **EDUC/COMPED/INEP**. 145-171 p. 2001.

BRAND, M. A. ; STAHELIN, T.S.F. ; FERREIRA, J. C. ; NEVES, M. D. . Produção de biomassa para geração de energia em povoamentos de *Pinus taeda* L. com diferentes idades. *Revista Árvore*, v. 38, 353-360 p., 2014.

BRUICE, Paula Y. **Química Orgânica**. 4ª Ed., São Paulo: Pearson Prentice Hall, v.1, 2006.

CALLISTER Jr., William D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Editora LTC, 7ª edição, 2008.

CARNEIRO, Angélica de C. O. Efeito da sulfitação dos taninos de *E. grandis* e *E. pellita* para produção de chapas de flocos. 2002. 102 f. Viçosa. **Tese** (Pós Graduação em Ciência Florestal). Universidade Federal de Viçosa, 2002.

CARNEIRO, Angélica de C. O.; FREDERICO, Pedro G. U.; VITAL, Benedito R.; MOREIRA, Andréa B.; DAMBROZ, Carlos S. Efeito do sulfito de sódio na extração de tanino da casca de *Anadenanthera peregrina*. **Floresta e Ambiente**. Viçosa. v.14, 65-69 p. 2007.

CARNEIRO, Angélica de C. O.; VITAL, Benedito R.; CARVALHO, Ana M. M. L.; OLIVEIRA, Aylson C.; PEREIRA, Bárbara L. C.; ANDRADE, Bruno G. de. Determinação da massa molar de taninos vegetais através da técnica da cromatografia de permeação em gel. **Scientia Forestalis**. Piracicaba. v.38, 419-429 p. 2010.

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

CARVALHO, Amélia G.; LELIS, Roberto C. C.; NASCIMENTO, Alexandre M. do. Avaliação de adesivos à base de taninos de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* e de *Acacia mearnsii* na fabricação de painéis aglomerados. **Ciência Florestal**. Santa Maria. v.24, n.2 479-489 p. 2014.

CELZARD, A.; FIERRO, V.; AMARAL-LABAT, G.; PIZZI, A.; TORERO, J. Flammability assessment of tannin-based cellular materials. **Polymer Degradation and Stability**. v. 96, 477-482 p. 2011.

CHABAANE, Linda; TAHIRI, Soufiane; ALBIZANE, Abderrahman; KRATI, El Mohammed; CERVERA, Maria L.; GUARDIA, Miguel de la. Immobilization of vegetable tannins on tannery chrome shavings and their use for the removal of hexavalent chromium from contaminated water. **Chemical Engineering**, v.174, 310-317 p. 2011.

CHUPIN, Lucie; MOTILLON, C.; BOUHTOURY, Fatima Charrier-El; PIZZI, Antonio; CHARRIER, B. Characterisation of maritime pine (*Pinus pinaster*) bark tannins extracted under different conditions by spectroscopic methods, FTIR and HPLC. **Industrial Crops and Products**, v.49. 2013.

CHUPIN, Lucie; MAUNU, S.L.; REYNAUD, S.; PIZZI Antonio; CHARRIER, B.; BOUHTOURY, Fatima Charrier-El Bouhtoury. Microwave assisted extraction of maritime pine (*Pinus pinaster*) bark: Impact of particle size and characterization. **Industrial Crops and Products**, v.65. 142-149 p. 2015.

CIENFUEGOS, Freddy; VAISTMAN, Delmo. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.

COLLI, A.; NASCIMENTO A.M.; XAVIER L.M.; RUBIM, I. B. Propriedades físico-mecânicas e preservação, com boro e tanino do *Bambusa tuldoides* (Munro). **Floresta e Ambiente**. v.14(1). 56-64 p.. 2007.

CUNHA, Gabriel O. de M.; ALMEIDA, Jaime Antonio de; BARBOZA, Bethina B. Relação entre o alumínio extraível com KCl e oxalato de amônio e a mineralogia da fração argila, em solos ácidos brasileiros. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, vol.38, n.5, 1387-1401 p. 2014.

DAVID, María B. de A.; BRUSTLEIN, Violette; WANIEZ, Phillipe. **Perspectivas y restricciones al desarrollo sustentable de la producción forestal en América Latina**. Publicación de las Naciones Unidas, Chile. 57 p. 2000. Disponível em: < <http://www.cepal.org/publicaciones/xml/5/6115/lcl1406p.pdf>>. Acesso em: 20 abr. 2014.

DEDAVID, Berenice A.; GOMES, Carmem I.; MACHADO, Giovanna. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007

EMBRAPA. Zoneamento Climático: **Pinus taeda no Sul do Brasil**. 1ª ed. Colombo: 17 p. 2008.

EWING, Galen W. **Métodos Instrumentais de Análises Químicas**. Edgar Blucher, 1972.

FALCÃO, Lina; ARAÚJO, Maria E. M. Tannins characterisation in new and historic vegetable tanned leathers fibres by spot tests. **Journal of Cultural Heritage**. v. 12. 149-156 p. Abr-Jun. 2013.

FALKENBERG, Miriam de B.; SANTOS, Rosana I. dos S.; SIMÕES, Cláudia M. O. Introdução à análise fitoquímica. 6. ed. In: SIMÕES, C. M. O.; et al. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. Florianópolis: Editora da UFSC. 2007.

FERNANDEZ, Katherina; AGOSIN, Eduardo. Quantitative analysis of red wine tannins using Fourier-transform mid-infrared spectrometry. **Journal Agricultural Food Chemistry**. v. 55, 7294-7300 p. 2007.

FOO, Lai Y. Proanthocyanidins: Gross chemical structures by infrared spectra. **Phytochemistry**. v.20. 1397-1402 p. 1981.

GERENGI, Husnu; SAHIN, Halil I., Schinopsis Lorentzii extract as a green corrosion inhibitor for low carbon steel in 1 M HCl solution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.51. 780-787 p. 2012.

GRAHAM, Nigel; GANG Fang; FOWLER Geoffrey; WATTS Mark. Characterisation and coagulation performance of a tannin-based cationic polymer: A preliminary assessment. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.327, 9-16 p. 2008.

GARCÍA, D.E.; GLASSER, W.G.; PIZZI, A.; LACOSTE, C.; LABORIE, M.-P. Polyphenolic resins prepared with maritime pine bark tannin and bulky-aldehydes. **Industrial Crops and Products**. v. 62, 84-93 p. Dez. 2014.

GONÇALVES, Fabrício G.; LELIS, Roberto C. C.; OLIVEIRA, José T. da S. Influência da composição da resina tanino-ureia-formaldeído nas propriedades físicas e mecânicas de chapas aglomeradas. **Revista Árvore**. Viçosa. v. 32, 715-722 p. 2008.

GÖNÜLTAS, Oktay; BALABANÇUCAR, Mualla. Fıstıkçamı(Pinus pinea) Kabugunum Tanen Bilesimi Ulusal Akdeniz Orman ve çevre sempozyumu. **Kahramanmaraş**, 80-84 p. 2011.

GURUNG, Manju; ADHIKARI, Birendra B.; KAWAKITA Hidetaka; OHTO Keisuke; INOUE Katsutoshi; ALAM Shafiq. Recovery of Au(III) by using low cost adsorbent prepared from persimmon tannin extract. **Chemical Engineering**. v.174. 556-563 p. 2011.

HAGERMAN, Ann E. **Tannin Handbook**. Oxford: 116 p. 2002.

HARIKISHORE, Kumar R. D.; SESHIAH, K.; REDDY, A.V.R. RAO, Madhava; WANG M.C. Biosorption of Pb²⁺ from aqueous solutions by Moringa oleifera bark: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.174, 831-838 p. 2010.

- HARIKISHORE, Kumar R. D.; RAMANA, D.K.V.; SESHIAIAH, K.; REDDY, A.V.R. Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost biosorbent. **Desalination**, v.268, 150-157p. 2011.
- HASLAM, Edwin. Plant polyphenols (syn. vegetable tannins) and chemical defense - a reappraisal. **Journal of Chemical Ecology**, v.14, n.10. 1988.
- HELENA, Renato D. de S. Estudo cinético e termodinâmico da utilização do tanino de acácia negra (*Acacia mearnsii*) na remoção de metais nobres para o processo de reciclagem de placas de circuito impresso. 2009. **Dissertação** (Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.
- HILLIG, Éverton; HASELEIN, Clovis R.; SANTINI, Elio J. Propriedades mecânicas de chapas aglomeradas estruturais fabricadas com madeiras de pinus, eucalipto e acácia negra. **Ciência Florestal**. Santa Maria. v.12, n.1, 59-70 p. 2002.
- HOLLER, James F.; SKOOG, Douglas A.; CROUCH, Stanley R. **Princípios de análise instrumental**, 6ª Edição, Editora bookman. Porto Alegre, RS, 2009.
- HOONG, Yeoh B.; TAHIR Paridah M.; LUQMAN, Chuah A.; M.P. Koh, LOH, Yueh F. Fortification of sulfited tannin from the bark of *Acacia mangium* with phenol-formaldehyde for use as plywood adhesive. **Industrial Crops and Products**, v.30. 416-421 p. 2009.
- HOONG, Yeoh B.; PIZZI, Antonio; TAHIR, Paridah M.; PASCH, Harald. Characterization of *Acacia mangium* polyflavonoid tannins by MALDI-TOF mass spectrometry and CP-MAS 13C NMR. **European Polymer Journal**, v.30, 416-421 p. 2010.
- HÓRUS, Instituto. **Base de dados I3N Brasil de espécies exóticas invasoras**. Florianópolis: Instituto Hórus de Desenvolvimento e Conservação Ambiental. 2014.
- IBGE. Mapa Político. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2014.
- ISENMANN, Armin F. **Química a partir de recursos renováveis**. 1 ed. Timóteo, 100 p. 2012.
- JEFFERY, G. H.; BASSET, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. **Vogel Análise Química Quantitativa**, 5a ed., Ed. Guanabara Koogan. Rio de Janeiro – RJ. 1992.
- KIM, Yeon-Ho; OGATA, Takeshi; NAKANO Yoshio. Kinetic analysis of palladium(II) adsorption process on condensed-tannin gel based on redox reaction models. **Water Research**, v.41. 3043-3050 p. 2007.
- KIM, Sumin., KIM, Hyun-Joong. Curing behavior and viscoelastic properties of pine and wattle tannin-based adhesives studied by dynamic mechanical thermal analysis and FT-IR-ATR spectroscopy. **Journal Adhesion Science and Technology**, v.17, 1369–1383 p. 2003.
- KREKEL, C. The Chemistry of Historic Iron Gall Inks. **International Journal of Forensic** 54–58 p. 1999.
- LAGEL, M.C.; PIZZI Antonio; BASSO, M.C.; ABDALLA S. Development and characterization of abrasive grinding wheels with a tannin-furanic resins matrix. **Industrial Crops and Products**. 2014.
- LACOSTE, Clément; PIZZI, Antônio; LABORIE, Marie-Pierre; CELZARD, Alain. Pinus pinaster tannin/furanic foams: Part II. Physical properties. **Industrial Crops and Products**. v.61, 531-536 p. jun. 2014.
- LANGENBERG, K. Van; GRIGSBY, W.; RYAN, G. **Green Adhesives: Options for the Australian industry – summary of recent research into green adhesives from renewable materials and identification of those that are closest to commercial uptake**. 47 p. 2010.

LEE, Wen-Jau; LAN, Wei-Chuan. Properties of resorcinol-tannin-formaldehyde copolymer resins prepared from the bark extracts of Taiwan acacia and China fir. **Bioresource Technology**. v. 97, 257-264 p. 2006.

LIMA, Ricardo J. C.; MORENO, Antonio J. de D.; CASTRO, Fernanda L.; GONÇALVES, José de R. S.; OLIVEIRA, Antonio B de; SASAKI José M.; FREIRE, Paulo de T. C. Taninos hidrolisáveis em Bixa orellana L. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 29, n.3. 2006.

LITTLE, Elbert L. Jr. U.S. Geological Survey, 1999, Digital representation of "Atlas of United States Trees". Disponível em: <http://esp.cr.usgs.gov/data/little/pinutaed.pdf>. Acesso em: jul-2015.

MARTÍN, Jesús S.; HEREDIA, Jesús B. de; REGAÑA, Angela D.; GONZÁLEZ, Maria A. R.; ALONSO, Fausto R. Optimization of tannin rigid foam as adsorbents for wastewater treatment. **Industrial Crops and Products**. v. 49, 507-514 p. 2013.

MARTÍN, Jesús S.; HEREDIA, Jesús B. de; VELASCO Miguel G. Surface water treatment with tannin-based coagulants from Quebracho (*Schinopsis balansae*). **Chemical Engineering**. v.165, 851-858 p. 2010.

MONTEIRO, Julio M.; SOUZA, João S.N. de; NETO, Ernani M.F. Lins; SCOPEL, Keli; TRINDADE, Elzineide F. Does total tannin content explain the use value of spontaneous medicinal plants from the Brazilian semi-arid region? **Brazilian Journal of Pharmacognosy**. v.24, 116-126 p. 2014.

MUETZEL, S.; BECKER, K. Extractability and biological activity of tannins from various tree leaves determined by chemical and biological assays as affected by drying procedure. **Animal Feed Science and Technology**. v. 125, 139-149 p. 2006.

NURUDEEN, A. Oladoja, Y.B Alliu, AUGUSTINE, E. Ofomaja, UNUABONAH, E. Iyayi. Synchronous attenuation of metal ions and colour in aqua stream using tannin–alum synergy. **Desalination**. V. 271. 34-40 p. 2011.

OO, Chuan-We; KASSIM, Mohd J.; PIZZI, Antonio. Characterization and performance of *Rhizophora apiculata* mangrove polyflavonoid tannins in the adsorption of copper (II) and lead (II). **Industrial Crops and Products**, v.30, 152-161 p. 2009.

PAES, Juarez B.; DINIZ, Carlos E. F.; L., Carlos R. de; BASTOS, Paulo de M.; NETO, Pedro N. de M. Taninos condensados da casca de angico-vermelho (*Anadenanthera colubrina* var. *cebil*) extraídos com soluções de hidróxido e sulfito de sódio. **Caatinga**. Mossoró. v.26, 22-27 p. 2013.

PALERMO, Gilmar P. de M.; LATORRACA, João V. de F.; SEVERO, Elias T. D.; NASCIMENTO, Alexandre M. do; REZENDE, Marcos A. de. Delimitação entre os lenhos juvenil e adulto de *Pinus elliottii* Engelm. **Revista Árvore**. Viçosa. v. 37: 191-200 p. 2013.

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

PALMA, Hernando L. Tanino-formaldeído como adesivo na manufatura de painéis compensados de *Pinus elliottii* Engelm. 1986. 94 f. **Dissertação**. (Setor de Ciências Agrárias) - Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1986.

PAVIA, Donald L.; LAMPAMAN, Gary M.; KRIZ, George S.; ENGEL, Randall G. **Química orgânica experimental: técnicas de escala pequena**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

PEÑA, Cristina; CABA Koro de la; ECEIZA Arantxa; RUSECKAITE Roxana; MONDRAGON Iñaki. Enhancing water repellence and mechanical properties of gelatin films by tannin addition. **Bioresource Technology**. v.101. 6836-6842 p. 2010.

PING, Lan; PIZZI, Antonio; GUO, Zhou D.; BROSSE, Nicolas. Condensed tannins from grape pomace: Characterization by FTIR and MALDI TOF and production of environment friendly wood adhesive. **Industrial Crops and Products**. v.40, 13-20 p. 2012.

PING, Lan; BROSSE, Nicolas; CHRUSCIEL, Laurent; NAVARRETE, Paola; PIZZI, Antonio. Extraction of condensed tannins from grape pomace for use as wood adhesives. **Industrial Crops and Products**, v.33, 253-257 p. 2011.

PIZZI, Antonio. **Condensed Tannins for Adhesives**. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. v. 21, 359-369 p. 1982.

PIZZI, Antônio; MITTAL, Kash L. **Handbook of adhesive technology**. New York: Dekker Incorporated, Marcel, 680 p. 1994.

POLÁK, Tomáš; ROCK, Barrett N.; CAMPBELL, Petya E.; SOUKUPOVÁ, Jitka; SOLCOVÁ, Blanka; ZVÁRA, Karel; ALBRECHTOVÁ, Jana. Shoot growth processes, assessed by bud development types, reflect Norway spruce vitality and sink prioritization, **Forest Ecology and Management**. v.225. 337-348 p. 2006.

RAHMAN, Maria M.; AKTER, Nahida; KARIM, Mohammad R.; Ahmad, Naushad; RAHMAN Mohammed M.; SIDDIQUEY, Iqbal A.; BAHADUR, Newaz M.; HASNAT, Mohammad A. Optimization, kinetic and thermodynamic studies for removal of Brilliant Red (X-3B) using Tannin gel. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 2. 76-83 p. 2014.

ROUX, David G.; FERREIRA, Daneel; HUNDT, Hans K. L.; MALAN, Elfranco. **Structure, stereochemistry and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application**. In: Timell, T. E. (Ed.). Proceedings of the Eighth Cellulose Conference. I. Wood Chemicals - A Future Challenge.ed. New York. John Wiley & Sons. 335-353 p. 1975.

ROUX, David G.; EVELYN, S. R. Condensed tannins. 4. The distribution and deposition of tannins in the heartwoods of *Acacia mollissima* and *Schinopsis* spp. **Biochemical Journal**, v.76, 17-23p. 1960.

SAAD, Houda; KHOUKH, Abdelouahed; AYED, Naceur; CHARRIER, Bertrand; BOUHTOURY, Fatima C-El. Characterization of Tunisian Aleppo pine tannins for a potential use in wood adhesive formulation. **Industrial Crops and Products**. v.61, 517-525 p. 2014.

SANTOS, Suzana da C.; MELLO, João C. P. de;. Taninos. 6. ed .In: SIMÕES, C. M. O.; et al. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. Florianópolis: Editora da UFSC. 2007.

SBFgnosia - Sociedade Brasileira de Farmacognosia. **Taninos - Apostila de aula prática de farmacognosia da UEL**. Disponível em: <<http://www.sbfgnosia.org.br/Ensino/taninos.html>>. Acesso em: 20 jun. 2013.

SBS. Fatos e Números do Brasil Florestal. **SOCIEDADE BRASILEIRA DE SILVICULTURA**. São Paulo. 87 p. 2008.

SEBRAE/SC. Santa Catarina em Números. Florianópolis. 118 p. 2010. Disponível em: <<http://www.sebrae-sc.com.br/scemnumero/arquivo/curitibanos.pdf>>. Acesso em: 10 abr. 2014.

SEIBERLING, Stephen M.; WEAKLEY, Alan S.; WHITE, Peter S. **Common Trees of the North Carolina Piedmont: Identification, Descriptions, Illustrations, and Glossary**. 2006. Disponível em: <<http://www.ibiblio.org/openkey/intkey/>>. Acesso: 20 out. 2013.

SCHOFIELD, P.; MBUGUA, D.M; PELL, A.N. Analysis of condensed tannins: a review. **Animal Feed Science and Technology**, v.91,21-40 p. 2001.

SHIMIZU, Jarbas Y. **Pinus elliottii var. elliottii**. 2005. 1 fotografia, color, 188x250 pixels.

_____. **Pínus na Silvicultura Brasileira**. Colombo: Embrapa Florestas, 223 p. 2008.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SIMIONI Flávio. J. Análise Diagnóstica e Prospectiva da Cadeia Produtiva de Energia de Biomassa de Origem Florestal no Planalto sul de Santa Catarina. 2010. 132 f. **Tese**, 2007 (Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

SJÖSTRÖM, E.; WESTERMARK, U. Chemical Composition of Wood and Pulp: Basic Constituents and Their Distribution. In: Sjöström, E. e Alén, R. (Ed.). **Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking**. Springer Berlin Heidelberg. 1999. cap. 1, 19 p. (Springer Series in Wood Science).

SMITH, D.; LEWIS, D. **Dendrochronology** In: (Ed.). Encyclopedia of Quaternary Science. Elsevier. 459–465 p. 2007.

SOTO, Roy; FREER, Juanita; BAEZA, Jaime. Evidence of chemical reactions between di- and polyglycidyl ether resins and tannins isolated from *Pinus radiata* D. Don bark, **Bioresource Technology**, v. 96, 95-101 p. 2005.

SOWUNMI, S.; EBEWELE, R. O.; CONNER, A. H.; RIVER, B. H. Fortified Mangrove Tannin-Based Plywood Adhesive. **Journal of Applied Polymer Science**. v.62, 577-584 p. 1996.

TAIZ, Lincoln; ZEIGER, Eduardo. **Fisiologia vegetal**. 4ª Edição. 820 pág. Editora Artmed. 2009.

TANAC. Disponível em: <http://www.tanac.com.br/PT/upload/produtos/CT_PHENOTAN_M_PT.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2014.

TATY-COSTODES, V. Christian, FAUDUET, Henri; PORTE Catherine; DELACROIX, Alain. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. **Journal of Hazardous Materials**. v.105, 121-142 p. 2003.

TONDI, Gianluca; WEI, Oo C.; PIZZI, Antonio; TROSA, Alessandro; THÉVENON, Marie-France. Metal adsorption of tannin based rigid foams. **Industrial crops and products**. v. 29, 226-240 p. 2009.

TOSTES, Alexandre de S.; PEREIRA, Keiti R. M.; LELIS, Roberto C. C.; BRITO, Edvã O. Efeito da adição do tanino da casca de *Eucalyptus pellita* F. Muell ao adesivo fenol-formaldeído (ff) na produção de chapas de partículas. **Floresta e Ambiente**. Rio de Janeiro. v.12, n. 2, 50-56 p. 2006.

TRUGILHO, Paulo F.; MORI, Fábio A.; LIMA, José T.; CARDOSO, Dione P. Determinação do teor de taninos na casca de *Eucalyptus* spp. **Cerne**. Lavras. v.9, 246-254 p. 2003.

VÁZQUEZ, Gonzalo; ANTORRENA, Gervasio; PARAJÓ, Juan C. Selection of operational conditions in alkaline lixiviation of *Pinus pinaster* bark. **Holz als Roh- und Werkstoff**. v. 44, 415-418 p. 1986.

VEGGIA, Priscilla C.; PRADOB, Juliana M.; BATAGLIONC, Giovana A.; EBERLINC, Marcos N.; MEIRELESA, Maria A. A. Obtaining phenolic compounds from jatoba (*Hymenaea courbaril* L.) bark by supercritical fluid extraction. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 89, 68-77 p. 2014.

VIEIRA, Michel C.; LELIS, Roberto C. C.; RODRIGUES, Nayara D. Propriedades químicas de extratos tânicos da casca de *Pinus oocarpa* e avaliação de seu emprego como adesivo. **Cerne**. Lavras. v.20, 47-54 p. 2014.

VOULGARIDIS, Elias; GRIGORIOU, A., PASSIALIS, C. Investigations on bark extractives of *Pinus halepensis* Mill. **Holz als Roh-u. Werkstoff**, v.43, 269-272 p. 1985.

WANDERLEY, Beatriz L. Síntese e caracterização de nanocompósitos de fenol-formaldeído reforçados com argila montmorilonita. 2010. 123 f. **Dissertação**. (Programa de Pós-Graduação em

Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

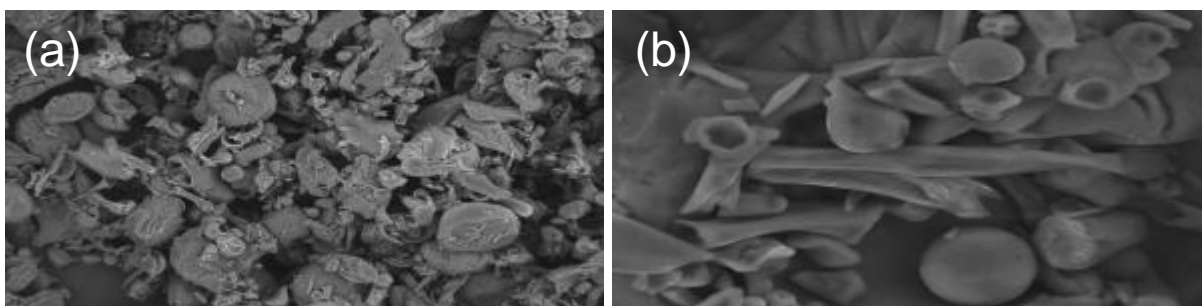
YAZAKI, Y., COLLINS, P.J., Wood adhesives based on tannin extracts from barks of some pine and spruce species. **Holz Roh-Werks**. v.52. 307-310 p. 1994.

YIN J, HEO S.I, JUNG M.J, WANG M.H. Antioxidant activity of fractions from 70% methanolic extract of *Sonchus oleraceus* L. **Food Science and Biotechnology**. v.17, 1299-1304 p. 2008.

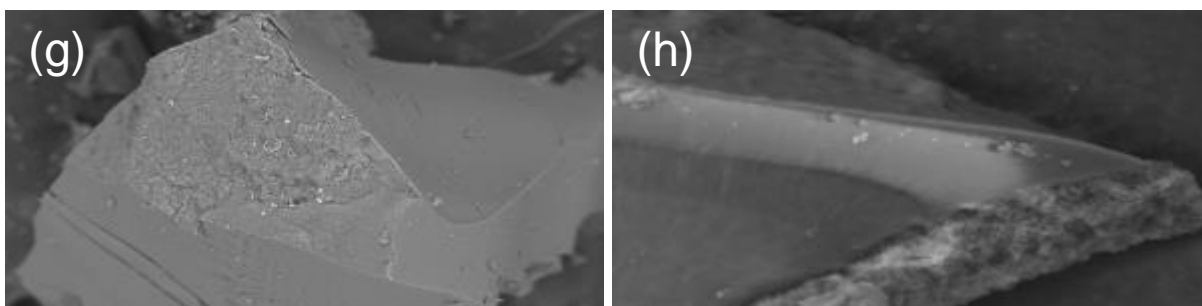
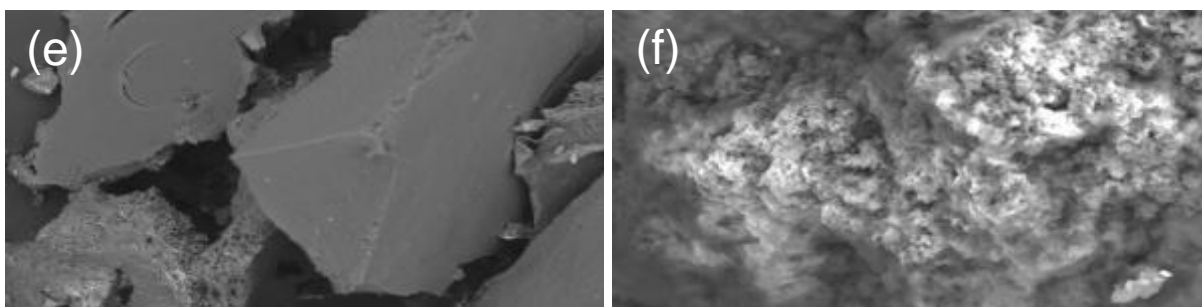
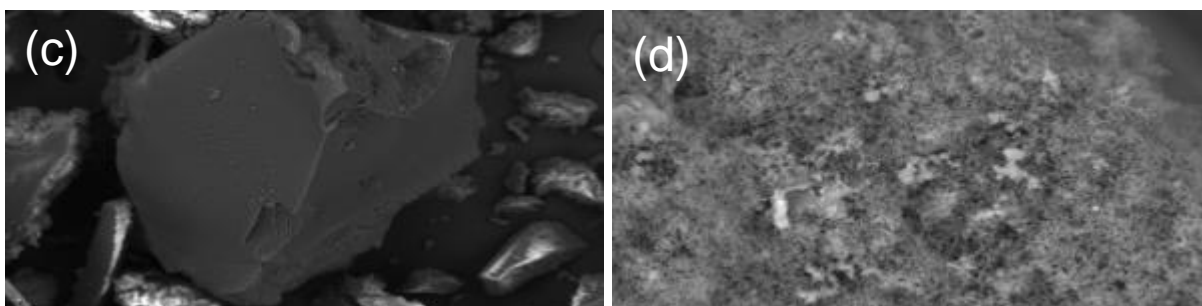
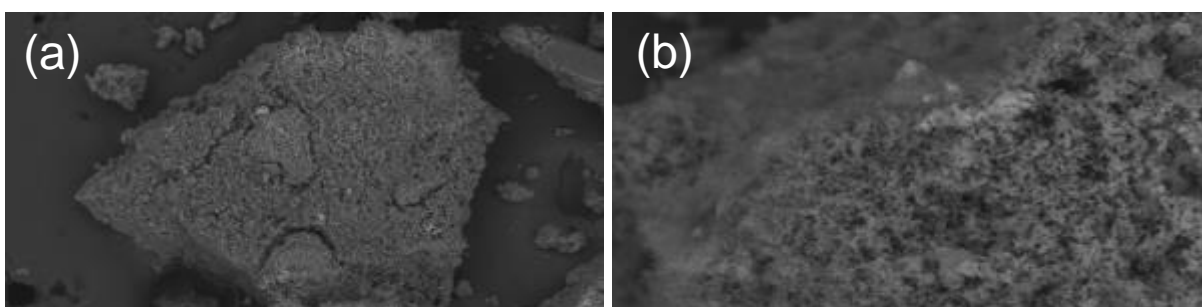
YI, Kejing; CHENG, Guoxiang; XING Fubao. Gelatin/Tannin Complex Nanospheres via Molecular Assembly. **Journal of Applied Polymer Science**. v.101. 3125–3130 p. 2006.

ZÁRATE, C.N., ARANGUREN, M.I., REBOREDO, M.M. Thermal degradation of a phenolic resin, vegetable fibers and derived composites. **Journal of Applied Polymer Science**. v.107. 2977-2985 p. 2008.

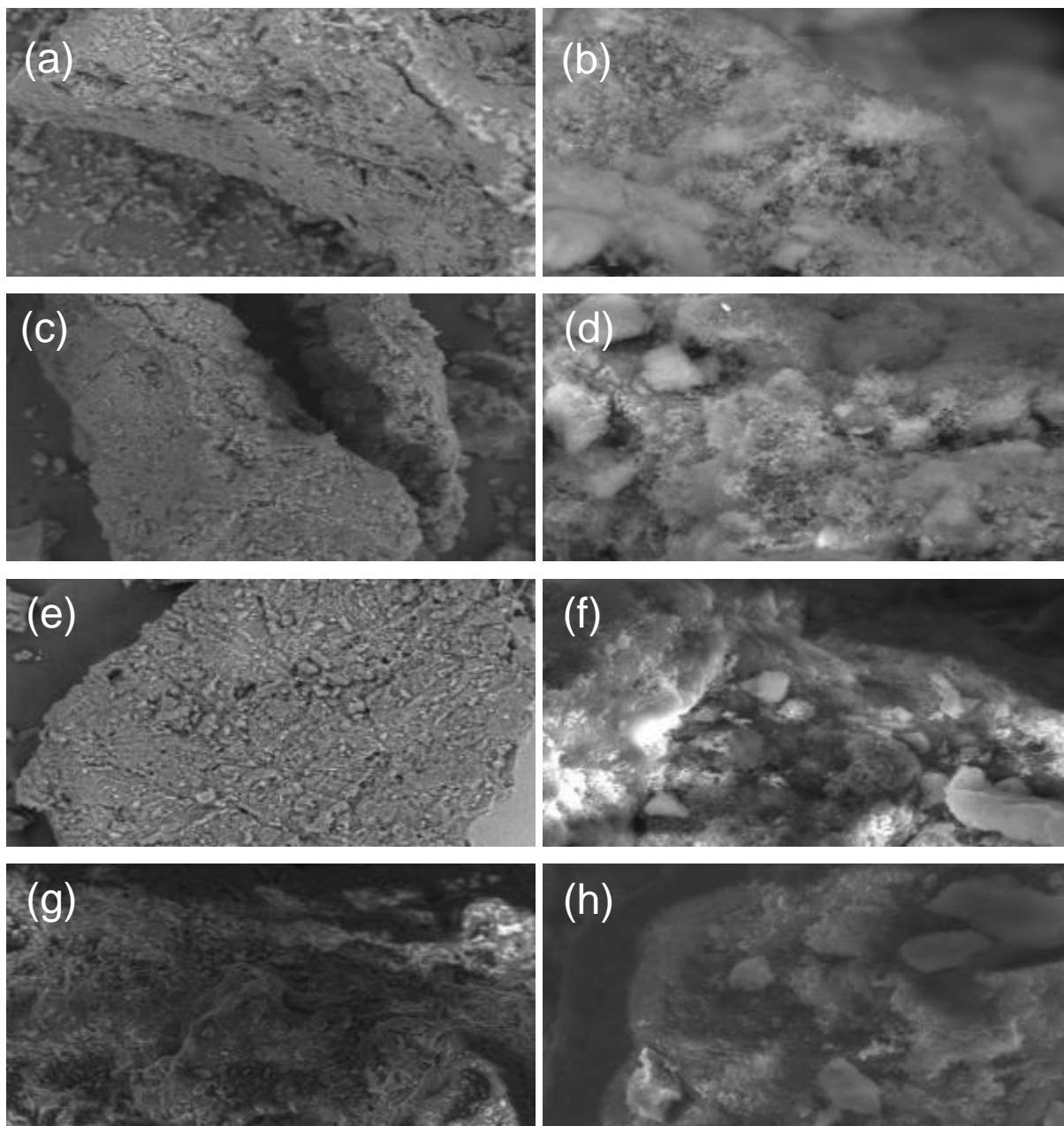
APÊNDICE A



Micrografias do tanino comercial da acácia negra, (a) tanino 200x, (b) tanino 2.0k



Micrografias dos taninos extraídos com sulfito de sódio e que reagiram com formaldeído, (a) S2% - 200x, (b) S2% - 2.0k, (c) S4% - 200x, (d) S4% - 2.0k, (e) S6% - 200x, (f) S6% - 2.0k, (g) S8% - 200x, (h) S8% - 2.0k.



Micrografias dos taninos extraídos com ureia e que reagiram com formaldeído, (a) U2% - 200x, (b) U2% - 2.0k, (c) U4% - 200x, (d) U4% - 2.0k, (e) U6% - 200x, (f) U6% - 2.0k, (g) U8% - 200x, (h) U8% - 2.0k.

APÊNDICE B

Dados teste de Tukey para o tempo de formação em gel

EXPERIMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO
QUADRO DE ANÁLISE

FV GL SQ QM F

Tratamentos 3 51334.25000 17111.41667 124.2208 **
Resíduo 8 1102.00000 137.75000

Total 11 52436.25000

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)
* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)
ns não significativo ($p \geq .05$)

GL GLR F-crit F p
3 8 7.591 124.2208 <.0001

MÉDIAS E MEDIDAS

Médias de tratamento

1 190.00000 a
2 171.66670 a
3 50.66667 b
4 50.66667 b

dms = 30.69611

MG = 115.75000 CV% = 10.14

Ponto médio = 121.00000

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si.

Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

Normalidade dos dados ($\alpha = 5\%$)

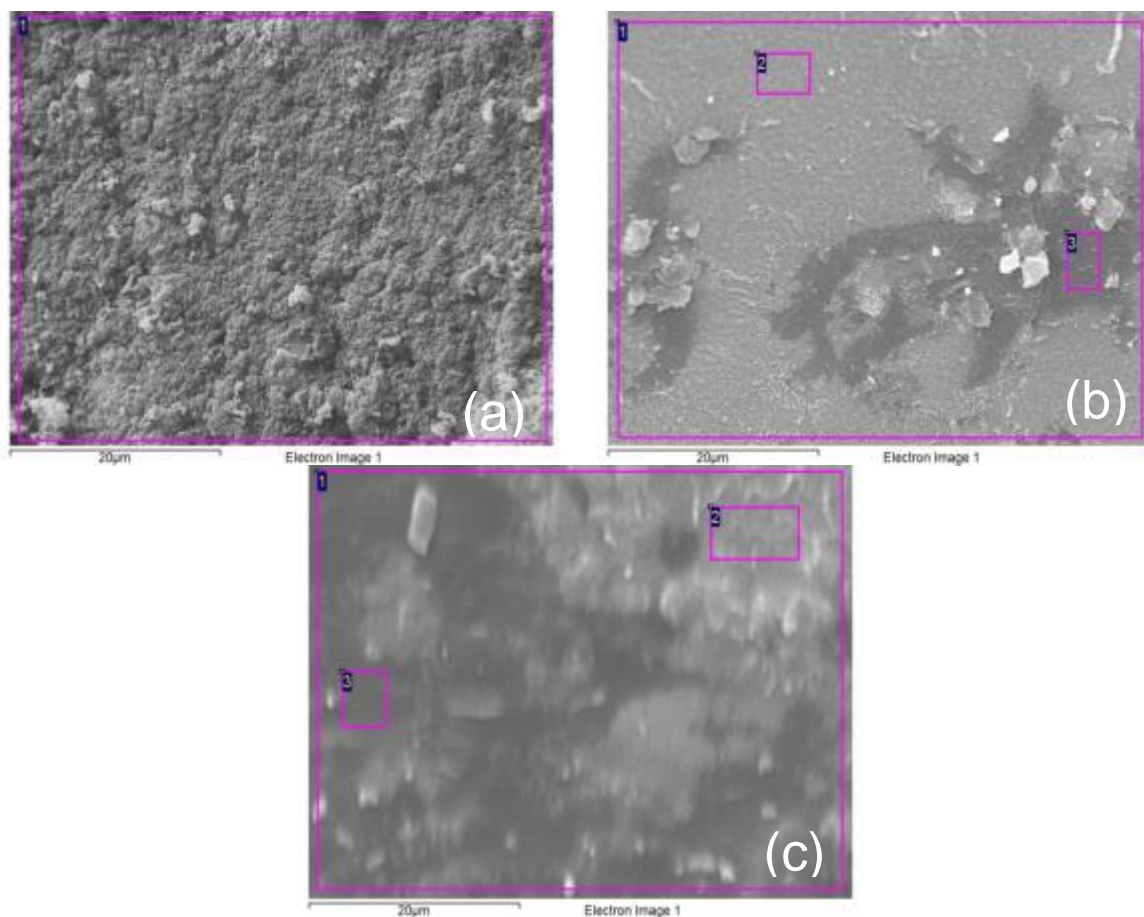
Teste (Estatística) Valor p-valor Normal
Shapiro-wilk (w) 0.78515 0.00638 Não

DADOS

180 188 202
158 190 167
55 46 51
49 40 63

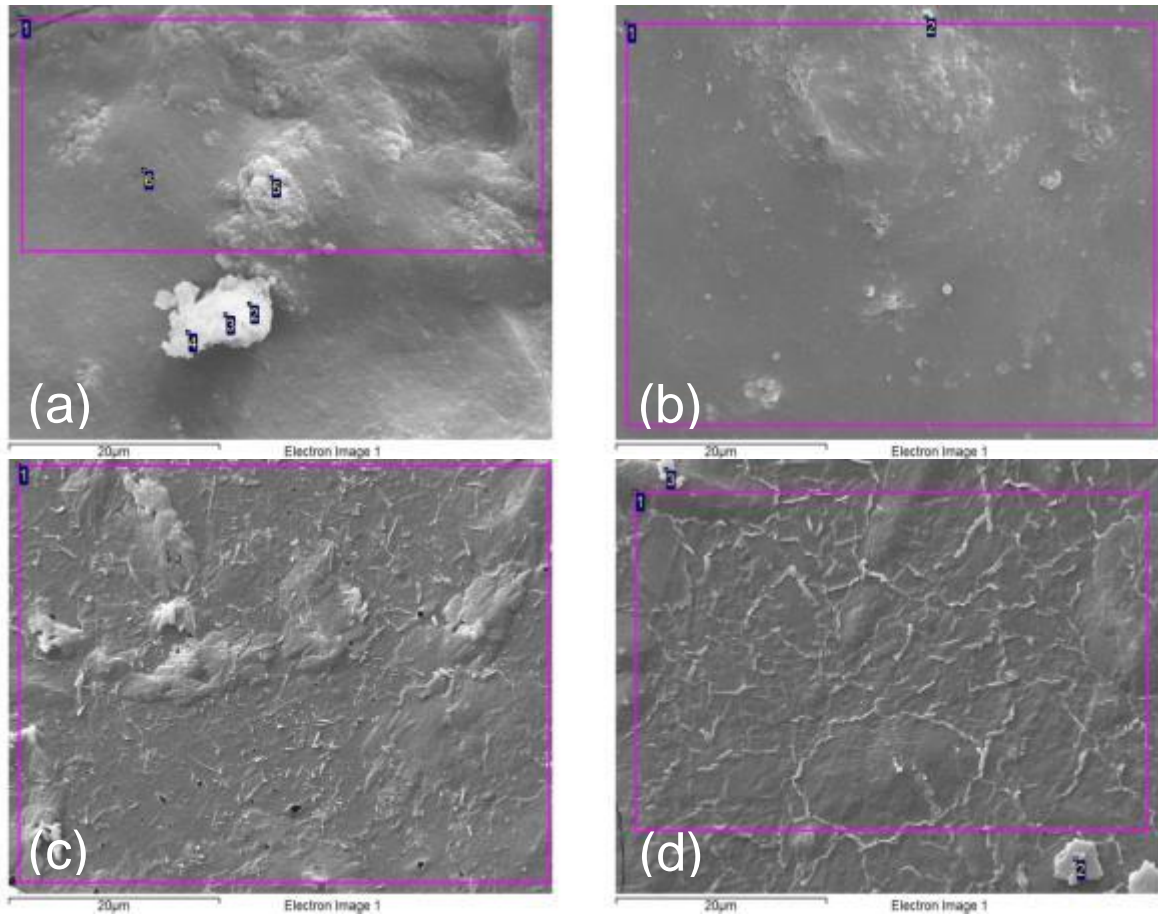
APÊNDICE C

Micrografias de MEV-EDS para o Hidróxido de sódio (H10%)



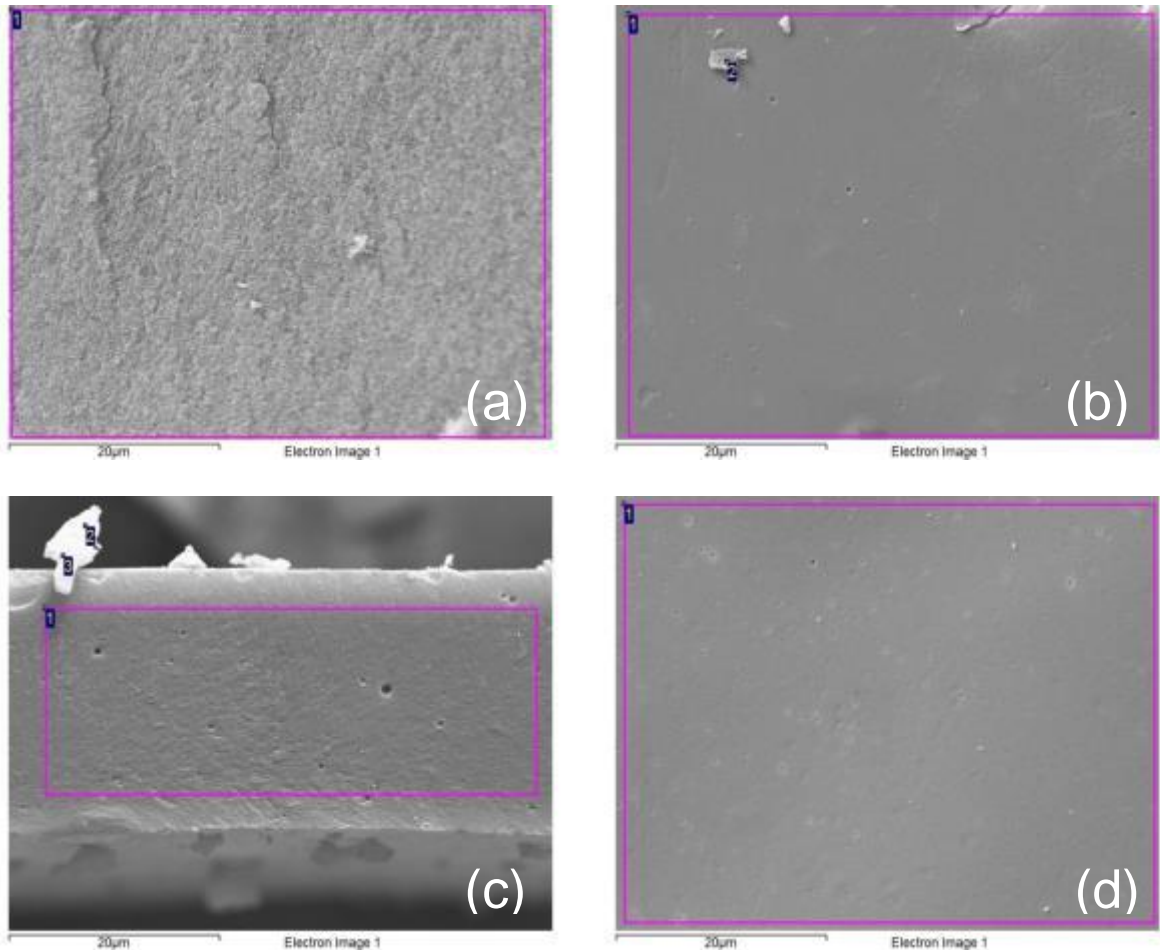
| Micrografia | Ponto | C | O | Cl | Na | Al |
|-------------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| a | 1 | 61,71 | 37,46 | 0,84 | 0 | 0 |
| b | 1 | 47,69 | 36,04 | 0 | 16,27 | 0 |
| b | 2 | 45,92 | 36,98 | 0 | 17,1 | 0 |
| b | 3 | 49,29 | 37,57 | 0 | 13,15 | 0 |
| c | 1 | 49,81 | 35,94 | 0 | 5,57 | 8,68 |
| c | 2 | 50,3 | 35,88 | 0 | 5,13 | 8,69 |
| c | 3 | 46,78 | 37,76 | 0 | 5,91 | 9,55 |

Micrografias de MEV-EDS para o Sulfito de sódio (S10%)



| Micrografia | Ponto | C | O | Cl | Na | Al | Si | S | N |
|-------------|-------|-------|-------|------|-------|------|------|------|-------|
| a | 1 | 57,83 | 38,25 | 0,28 | 0,53 | 0,29 | 0 | 2,83 | 0 |
| a | 2 | 63,62 | 35,17 | 0,19 | 0,7 | 0,32 | 0 | 0 | 0 |
| a | 3 | 64,35 | 34,63 | 0,18 | 0,61 | 0,24 | 0 | 0 | 0 |
| a | 4 | 62,38 | 36,64 | 0 | 0,62 | 0,37 | 0 | 0 | 0 |
| a | 5 | 49,43 | 44,4 | 0,22 | 0,46 | 0,23 | 5,26 | 0 | 0 |
| a | 6 | 61,1 | 34,47 | 0,38 | 0,67 | 0,26 | 0 | 3,12 | 0 |
| b | 1 | 63,14 | 28,06 | 0,71 | 0 | 0,6 | 0 | 7,49 | 0 |
| b | 2 | 45,63 | 34,05 | 0 | 0 | 0,57 | 5,13 | 0 | 14,62 |
| c | 1 | 46,48 | 36,43 | 0,41 | 9,6 | 0,41 | 0 | 6,68 | 0 |
| d | 1 | 43,39 | 35,59 | 0,52 | 11,06 | 0,62 | 0 | 8,81 | 0 |
| d | 2 | 47,79 | 36,54 | 0 | 9,28 | 0,46 | 0 | 5,94 | 0 |
| d | 3 | 38,74 | 37,24 | 0 | 14,64 | 0,35 | 0 | 9,02 | 0 |

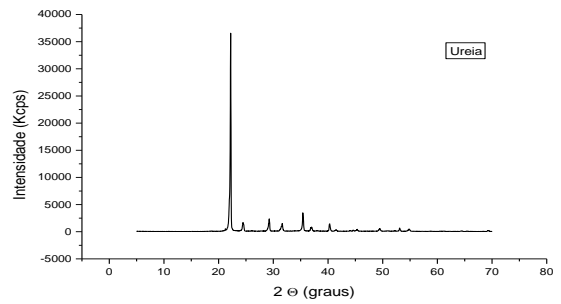
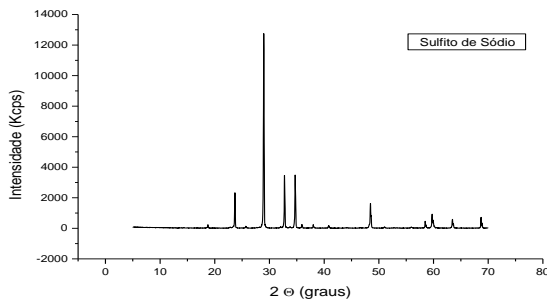
Micrografias de MEV-EDS para a Ureia (U10%)



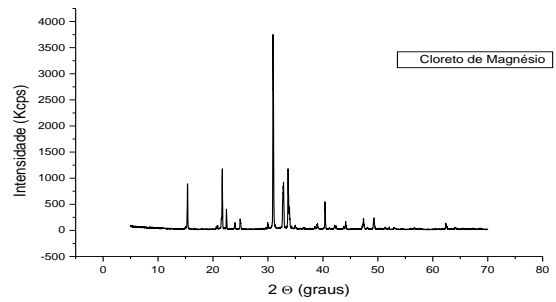
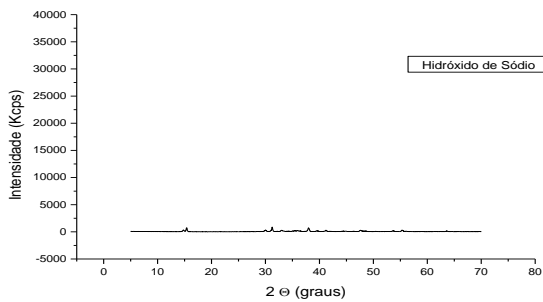
| Micrografia | Ponto | C | O | Cl | Na | Al | Si | S | N | Ca |
|-------------|-------|-------|-------|------|----|------|------|---|-------|------|
| a | 1 | 56,68 | 32,92 | 0,7 | 0 | 0,16 | 0 | 0 | 9,55 | 0 |
| b | 1 | 57,09 | 38,41 | 0,71 | 0 | 0 | 2,4 | 0 | 0 | 1,4 |
| b | 2 | 57,62 | 37,42 | 0,45 | 0 | 0 | 3,51 | 0 | 0 | 1,01 |
| c | 1 | 64,11 | 33,21 | 1,7 | 0 | 0,98 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| c | 2 | 50,79 | 36,1 | 0,32 | 0 | 0 | 0 | 0 | 12,8 | 0 |
| c | 3 | 50,59 | 34,84 | 0,27 | 0 | 0,27 | 0 | 0 | 14,04 | 0 |
| d | 1 | 46,75 | 35,11 | 1,13 | 0 | 0,46 | 0 | 0 | 16,55 | 0 |

APÊNDICE D

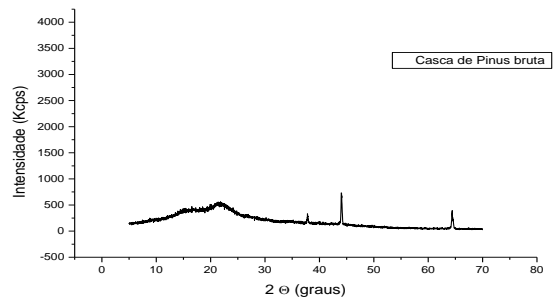
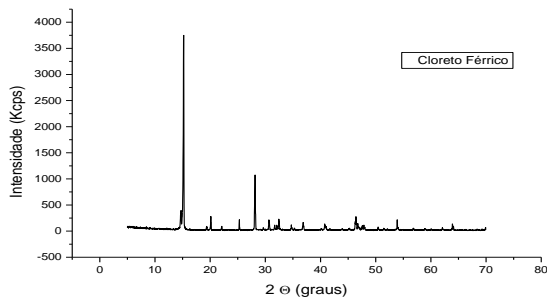
Difratogramas de raios X para compostos cristalinos e para a amostra da casca de pinus bruta sem tratamento.



Difratogramas de raios X para o sulfito de sódio e ureia.



Difratogramas de raios X para o hidróxido de sódio e cloreto de magnésio.



Difratogramas de raios X para o cloreto férrico e para a casca do *Pinus taeda* bruta sem tratamento

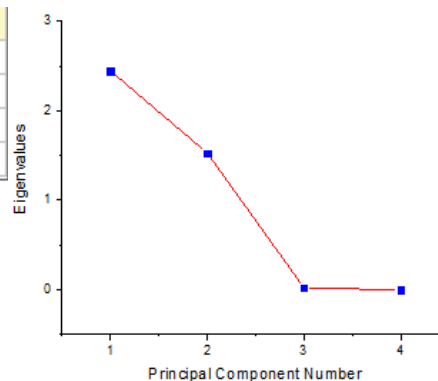
APENDICE E

Dados ACP – Extração **preliminar**, correlação entre as 4 variáveis

| | Eigenvalue | Percentage of Variance | Cumulative |
|---|------------|------------------------|------------|
| 1 | 2,44874 | 61.22% | 61.22% |
| 2 | 1,53042 | 38.26% | 99.48% |
| 3 | 0,02084 | 0.52% | 100.00% |
| 4 | 0 | 0.00% | 100.00% |

Extracted Eigenvectors

| | Coefficients of PC1 | Coefficients of PC2 |
|-----|---------------------|---------------------|
| %ST | 0,57614 | 0,34925 |
| %NS | -0,27143 | 0,7281 |
| %T | 0,55049 | 0,40961 |
| %NT | 0,53977 | -0,42439 |



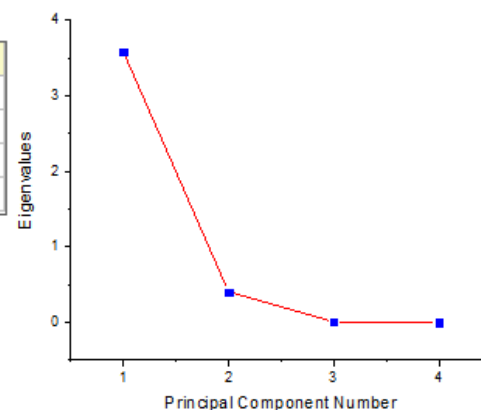
Dados ACP – Extração **autoclave**, correlação entre as 4 variáveis

Eigenvalues of the Correlation Matrix

| | Eigenvalue | Percentage of Variance | Cumulative |
|---|------------|------------------------|------------|
| 1 | 3,58867 | 89.72% | 89.72% |
| 2 | 0,40581 | 10.15% | 99.86% |
| 3 | 0,00552 | 0.14% | 100.00% |
| 4 | 0 | 0.00% | 100.00% |

Extracted Eigenvectors

| | Coefficients of PC1 | Coefficients of PC2 |
|-----|---------------------|---------------------|
| %ST | 0,51555 | 0,33697 |
| %NS | -0,49595 | 0,53168 |
| %T | 0,48135 | 0,64415 |
| %NT | 0,5065 | -0,43455 |



Dados ACP – Extração **autoclave**, correlação entre as variáveis taninos e não taninos

| | Eigenvalue | Percentage of Variance | Cumulative |
|---|------------|------------------------|------------|
| 1 | 1,76076 | 88.04% | 88.04% |
| 2 | 0,23924 | 11.96% | 100.00% |

Extracted Eigenvectors

| | Coefficients of PC1 | Coefficients of PC2 |
|-----|---------------------|---------------------|
| %T | 0,70711 | -0,70711 |
| %NT | 0,70711 | 0,70711 |

