

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS FLORESTAIS E DA MADEIRA

MICHELÂNGELO VARGAS FASSARELLA

EXTRAÇÃO E AVALIAÇÃO DE TANINOS EM CASCAS DE PINUS TRATADAS
TERMICAMENTE

JERÔNIMO MONTEIRO
ESPÍRITO SANTO
2018

MICHELÂNGELO VARGAS FASSARELLA

EXTRAÇÃO E AVALIAÇÃO DE TANINOS EM CASCAS DE PINUS TRATADAS
TERMICAMENTE

Monografia apresentada ao
Departamento de Ciências Florestais e
da Madeira da Universidade Federal do
Espírito Santo, como requisito parcial
para obtenção do título de Engenheiro
Florestal.

JERÔNIMO MONTEIRO

ESPÍRITO SANTO

2018

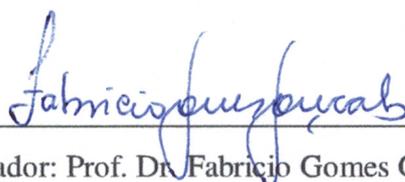
MICHELÂNGELO VARGAS FASSARELLA

EXTRAÇÃO E AVALIAÇÃO DE TANINOS EM CASCAS DE PINUS TRATADAS
TERMICAMENTE

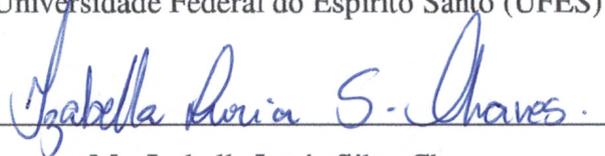
Monografia apresentada ao Departamento de Ciências Florestais e da Madeira da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Florestal.

Aprovado em 28 de Junho de 2018

COMISSÃO EXAMINADORA



Orientador: Prof. Dr. Fabricio Gomes Gonçalves
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)



Ms. Izabella Luzia Silva Chaves
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)



Ms. Alice Soares Brito
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

Para Eliene Valle Vargas Fassarella, e o Amor que há em mim é pra ela também.

Para Cláudio Fassarella, o pai que amo, respeito e admiro.

À memória de Victorino Fassarella, com saudosas lembranças dedico.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Claudio Fassarella e Eliene Valle Vargas Fassarella pela vida, família, educação e amor.

Ao meu orientador, Fabricio Gomes Gonçalves, pela oportunidade de desenvolver projetos de iniciação científica nos últimos anos, por incitar o conhecimento, pela disponibilidade e indulgência. Obrigado pela amizade.

A toda a equipe de professores do curso de Engenharia Florestal ao longo da minha formação: Aderbal Silva, Adilson Caten, Adriano Ribeiro de Mendonça, Afrânio Ferreira da Silva, Alexandre Arantes de Campos, Alexandre Rosa, Cíntia dos Santos Bento, Eduardo de Sá Mendonça, Elzimar de Oliveira Gonçalves, Fábio Ramos Alves, Gilson Fernandes da Silva, Giovanni de Oliveira Garcia, Gisele Rodrigues Moreira, Graziela Batista Vidaurre Dambroz, Henrique Machado Dias, Hugo Bolsoni Zago, Humberto Fantuzzi Neto, José Augusto Teixeira Amaral, José Eduardo Macedo Pezzopane, José Tarcísio da Silva Oliveira, Juarez Beningno Paes, Juliana Di Giorgio Giannotti, Marcos Vinícios Winckler Caldeira, Nilton Cesar Fieldler, Pedro Gutenberg de Alcântara Segundinho, Rafael Marian Callegaro, Renato Ribeiro Passos, Roberto Avelino Cecílio, Rodrigo Sobreira Alexandre, Rosembergue Bragança, Saulo Boldrini, Sidney Sara Zanetti, Siléia Oliveira Guimarães, Sustanys Horn Kunz, Taís Soares, Ulysses Rodrigues Vianna, Wellington Betencurte da Silva e Willian Bucker Moraes.

A toda a equipe de funcionários do Departamento de Ciências Florestais e da Madeira.

A Izabela Luzia Silva Chaves pela disposição e preciosas dicas no desenvolver das atividades em laboratório, a sua proatividade fez com que as dificuldades fossem minoradas.

A Regiane Vilanova, por quem sinto veemente apaixonada admiração, obrigado pela força, compreensão e amor. Com ela e por sua mente inquietadora, me conservei na pesquisa.

Aos amigos de sempre, aos quais convivi e me alegrei nesses últimos anos.

RESUMO

O objetivo do estudo foi identificar a influência de diferentes tratamentos térmicos na composição química da casca de *Pinus sp.*, quanto a produção de compostos fenólicos, e avaliar a potencialidade de utilização destes compostos como adesivo a base de tanino. Os tratamentos térmicos foram: (a) casca sem tratamento térmico - testemunha; (b) casca exposta a 60 °C durante 50 horas a seco; (c) casca exposta a 120 °C durante 10 horas a vapor (d) casca exposta a 120 °C durante 10 horas a vapor diretamente na tora – sem granulometria. Na caracterização química do material, as cascas foram moídas e classificadas, os compostos tânicos extraídos em balão de fundo chato sob refluxo por 2 horas com água destilada e água destilada sob adição de dois sais: (a) 5% de carbonato de sódio (Na_2CO_3); e, (b) 5% de sulfito de sódio (Na_2SO_3). As cascas expostas a 120°C durante 10 horas a vapor diretamente na tora em ambos os sais apresentaram maiores rendimentos de tanino, sendo usadas nas análises das propriedades tecnológicas dos extratos tânicos, dentre elas: viscosidade, ph, tempo de gel, teor de sólidos e densidade. Para a avaliação das propriedades dos adesivos, os extratos tânicos deste material foram extraídos em autoclave, utilizando água destilada sob adição separada de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfito de sódio (Na_2SO_3) ambos a 5%, com base na massa seca das cascas. Para comparação de valores, avaliaram-se também as propriedades de tanino comercial obtidas de *Acacia mearnsii* (acácia negra). Os extratos tânicos obtidos da casca de pinus utilizando carbonato de sódio proporcionaram caráter alcalino, alta viscosidade e menor tempo de formação de gel. Em contrapartida, os extratos obtidos da casca de pinus utilizando sulfito de sódio, proporcionaram caráter ácido e teores de sólidos próximos ao encontrado no extrato aquoso obtido da acácia negra.

Palavras chave: Polifenóis, Resíduo florestal, Tratamento térmico.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE QUADROS	x
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 O PROBLEMA E SUA IMPORTÂNCIA.....	2
2. OBJETIVOS	4
2.1 GERAL	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:	4
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	5
3.1 OS TANINOS	5
3.2 USO DOS TANINOS	6
3.3 EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS TÂNICOS.....	7
3.4 O GÊNERO PINUS	7
3.4.1 USOS DO PINUS	8
3.4.2 CASCA DO PINUS	8
4. METODOLOGIA.....	10
4.1 MATERIAIS E PREPARO INICIAL PARA ANÁLISE	10
4.2 EXTRAÇÃO DE CASCA E COMPOSTOS TÂNICOS	10
4.4 ESTATÍSTICA	15
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	16
5.1 CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS DAS CASCAS DE PINUS COM ÁGUA E DIFERENTES SAIS APÓS OS TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	16
5.2 AVALIAÇÕES DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DOS ADESIVOS.....	18
6. CONCLUSÕES	22
7. REFERÊNCIAS	23
APÊNDICES	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores médios para teores de extrativos, taninos e não taninos, número de stiasny e reatividade UV.....	16
Tabela 2. Valores médios dos teores de sólidos, densidade e tempo de gel dos adesivos.....	19

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Extração laboratorial em manta térmica sob sistema de condensação.....	11
Figura 2. Espectrofotômetro UV usado na determinação dos polifenóis reativos.	12
Figura 3. Extrativos totais após extrato tânico submetido a 12 horas em estufa a 103 °C.	13
Figura 4. Extrato tânico submetido a secagem completa em estufa a 60 °C.....	14
Figura 5. pHmetro digital (A) e viscosímetro digital rotativo (B).....	14
Figura 6. Valores médios de pH e viscosidade dos adesivos.	20

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Tratamentos térmicos utilizados na extração dos taninos.....	10
--	----

1. INTRODUÇÃO

O plantio de pinus no Brasil ocupa uma área de 1,6 milhões de hectares (IBÁ, 2017), sendo os estados de Santa Catarina e Paraná os maiores produtores do país, somando 76% de toda a produção nacional. De acordo com Aguiar et. (2014) as espécies mais comuns em todo território brasileiro são: *Pinus ellioti*, *P. tadea*, *P. caribaea*, *P. oocarpa* e *P. tecunumanii*.

Caracterizado pela qualidade na produção de celulose de fibras longas, as espécies de pinus também são largamente utilizadas na produção chapas e painéis aglomerados, de carvão e madeira serrada, bem como na produção de goma-resina. A casca de pinus, por sua vez, é um resíduo de consequente impacto negativo das indústrias madeireiras. Contudo, estão em ascensão os estudos voltados para a extração de taninos em cascas de pinus no Brasil (FERREIRA, 2004).

Produzido de forma natural por meio de metabólitos secundários em vegetais, os taninos são compostos fenólicos de grande importância econômica e ecológica. Tais compostos são largamente usados na indústria de couro e também na produção de corantes, polímeros, fungicidas e bebidas. São usados na detecção de proteínas e alcaloides em laboratório e em aplicações terapêuticas na indústria farmacêutica, bem como no tratamento de água e na incorporação de adesivos para produção de chapas e painéis aglomerados de madeira (GONÇALVES, 2000; GONÇALVES et al., 2017; KIM et al., 2007; MARCHINI, 2015; MONTEIRO et al., 2005; RAHMAN et al., 2014).

O estudo de taninos como adesivos na fabricação de painéis aglomerados de madeira vem sendo desenvolvido há algum tempo no Brasil, buscando inovações no que se refere a métodos de produção, uso e forma de taninos como adesivos naturais (GONÇALVES et al., 2008; GONÇALVES; LELIS, 2009; MORI et al., 2003; TRUGILHO et al., 2003; VIEIRA et al., 2014; 2011; VITAL et al., 2004).

Os taninos são encontrados em diferentes estruturas vegetais como casca, folhas, cerne e raízes, e suas propriedades variam de acordo com a fenofase da planta (AZEVEDO et al., 2017). Estudos mostram variações qualitativa e quantitativa dos compostos tânicos entre diferentes espécies botânicas, sazonalidades, posição no indivíduo e manejo cultural da espécie (TEIXEIRA et al., 1990; CALDEIRA et al., 1998; SIMÓN et al., 1999; HATANO et al., 1986; SALMINEN et al., 2001; PAIVA et al., 2002; FURLAN et al., 1999; PANSERA et al., 2003; LEE; LAN, 2006).

Substâncias fenólicas podem alcançar 40% da massa seca da casca de determinadas espécies arbóreas, portanto, algumas espécies possuem potencial na extração de compostos tânicos a nível industrial (PASTORE et al, 1977; PIZZI, 1983, TRUGILHO et al. 2003). Considerando o rendimento e qualidade de produção, é importância conhecer novas fontes renováveis de taninos. Isso pode ser conseguido, por exemplo, por meio de melhoramento genético, no aproveitamento de resíduos de florestas plantadas e de indústrias madeireiras, agregando valores ecológicos e econômicos ao material.

Dentre as principais espécies com potencial de extração de tanino no Brasil, está a acácia negra (*Acacia mearnsii*), angico vermelho (*Anadenanthera colubrina*), barbatimão (*Struphnodendron adstringens*), aroeira preta (*Myracrodruon urundeuva*), algumas espécies de pinus (*Pinus radiate*, *Pinus brutia*, *Pinus oocarpa*), além de algumas leguminosas (QUEIRÓZ et al., 2002; PANSERA et al., 2003; FERREIRA, 2004; PAES et al., 2006; VIEIRA et al., 2011; SILVEIRA et al., 2017).

Existem vários fatores que determinam o rendimento e a qualidade dos compostos tânicos extraídos, como exemplo, métodos de extração com diferentes tipos e concentrações de sais. A extração de taninos em grande escala é normalmente feita por sulfitação, processo simples com água quente ou fria juntamente com sais de sódio, como: sulfito (Na_2SO_3), sulfato (Na_2SO_4), carbonato (Na_2CO_3), bissulfito (Na_2SHO_3) entre outros (PIZZI, 1983; CHEN, 1991; FECHTAL; RIEDL, 1993; SANTIAGO, 2016), e hidrólise ácida ou alcalina (MORI et al., 2000; BISANDA et al., 2003; CARNEIRO et al., 2009).

Em virtude da complexidade dos compostos fenólicos, e as variações dessas substâncias nas diferentes espécies botânicas, é fundamental estudar a eficiência de diferentes solventes na sua extração, buscando propriedades satisfatórias para as determinadas utilidades, reduzindo custos e aperfeiçoando a produção.

1.1 O PROBLEMA E SUA IMPORTÂNCIA

O controle e utilização de resíduos advindos do setor industrial madeireiro tem sido prioridade em toda a esfera produtiva. Caracterizar o resíduo e processá-lo (sob novas técnicas) a fim de melhorar suas propriedades, facilita sua destinação e seu correto aproveitamento. Assim, um leque de novas alternativas sustentáveis no setor madeireiro pode surgir, agregando valores econômicos e ecológicos.

Diante disso, as hipóteses do trabalho são:

- O tratamento térmico aplicado às cascas de *Pinus sp* favorecerá a remoção de extratos tânicos?

- Com base nas informações de rendimento e suas propriedades tecnológicas, os extratos tânicos da casca de pinus serão viáveis para a produção de adesivos?

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Quantificar e qualificar o tanino extraído da casca de *Pinus sp.* submetida a diferentes tratamentos térmicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Determinar a quantidade de taninos em cascas de *Pinus sp.*;
- Avaliar a eficiência do carbonato de sódio e do sulfito de sódio na extração do tanino;
- Avaliar as propriedades tecnológicas dos extratos tânicos obtidos.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 OS EXTRATOS TÂNICOS

Taninos são substâncias de natureza fenólica e orgânica, encontrados em variadas partes do vegetal (casca, folha, raiz, cerne, fruto) concedendo resistência ao ataque de herbívoros e retardando a decomposição de tecidos (VOLZ; CLAUSEN, 2001; MONTEIRO et al., 2005). Os compostos fenólicos são formados a partir do metabolismo secundário das plantas durante o seu desenvolvimento, bem como a condições adversas como injúrias, infecções e radiações ultravioletas (NACZK; SHAHIDI, 2004). Estes compostos, muitas vezes são utilizados pela planta como mecanismo de defesa contra o ataque de insetos e fungos (RICKLEFS, 1996). Carvalho et al. (2004) e Dourado et al. (2016) têm buscado explicar a interação ecológica de plantas tanantes e herbivoria, visto que quanto maior o teor de tanino nas plantas, menores os danos causados aos vegetais .

A busca por produções eficientes de taninos se deu no início do século XX em consequência da crescente indústria de couro, que demandava desta matéria-prima para o processo de produção. Neste período, algumas espécies se destacaram como fontes naturais de tanino solúvel em água, em quantidades que viabilizavam a extração em maior escala (HERGERT, 1989).

Os taninos apresentam um peso molecular entre 500 e 3000 Dalton e são solúveis em água, porém, quando em contato com proteínas, gelatinas e alcaloides se tornam insolúveis. Esses processos ocorrem em virtude da composição fenólica do tanino, que por meio de pontes de hidrogênio, um mol de tanino pode-se ligar a doze moles de proteína, caracterizando composições complexas de alta reatividade química (MELLO; SANTOS, 2001).

De acordo com Pizzi e Mittal (1994), a denominação taninos é utilizada para definir duas classes químicas de compostos fenólicos, os taninos hidrolisáveis e os taninos condensados. Os taninos hidrolisáveis são divididos em galotaninos, que após a hidrólise produzem ácido gálico e, elagitaninos.

Os taninos condensados são mais comuns na natureza e sua estrutura química é formada por ligações de unidades flavonóides (flavan 3-ol e flavan 3-4 diol). Esta ligação ocorre normalmente entre o carbono 4 de uma estrutura e o carbono 8 da outra (QUEIROZ et al., 2002; HARTZFELD et al., 2002). Os taninos condensados apresentam diferentes graus de

condensação, variando de 4 a 12 unidades flavonóides (PIZZI, 2003). Seu mecanismo de auto condensação se deve à reatividade iônica entre um monômero e outro, em suas devidas classes. (PALMA, 1986; PAIVA et al., 2002; MORI et al., 2003).

3.2 USOS DOS TANINOS

Os taninos são utilizados na indústria farmacêutica devido suas propriedades adstringente e hemostáticas. São empregados também nas indústrias de tintas e curtume, nos tratamentos de água e em laboratórios, como antídotos e na detecção de alcaloides (MONTEIRO et al., 2005).

O poder de condensar-se com formaldeído ou mesmo isoladamente, sem adição de catalizador, faz dos taninos um potencial interveniente na produção de adesivos, utilizados na indústria de chapas e painéis de madeira.

A crescente busca por materiais renováveis, atrelados ao uso de resíduos advindos de processos produtivos da indústria madeireira, vem impulsionando a utilização de adesivos naturais à base de taninos vegetais (DUNKY; PIZZA, 2003).

Ao utilizar taninos da casca de eucalipto, Tostes et al. (2004) observaram o efeito na colagem de painéis de madeira aglomeradas ao modificar o adesivo. Os autores afirmaram que a adição de extrato tânico da casca de *Eucalyptus pellita* na resina sintética uréia formaldeído, em diferentes níveis (10% e 20%) mostrou-se adequada para a fabricação de painéis de madeira aglomerada.

Vieira et al. (2014), utilizaram tanino da casca de *Pinus oocarpa* para a produção de adesivos visando substituir ou incorporar aos adesivos sintéticos ureia formaldeído e fenol formaldeído. Os autores concluíram que é possível utilizar tanino puro da casca de *Pinus oocarpa* como adesivo, em razão dos valores obtidos na viscosidade.

Carvalho et al. (2014) utilizaram adesivos a base de taninos de *Pinus caribaea* var. bahamensis e de *Acacia mearnsii* na fabricação de painéis aglomerados. Os mesmos concluíram que para a confecção de painéis utilizando adesivos tânicos de acácia e pinus recomenda-se a utilização de parafina, para a melhoria das propriedades físicas.

Ao avaliar a eficiência na colagem de madeira, Santiago (2016) utilizou taninos da casca de eucalipto e constatou que o uso de taninos em substituição percentual de ureia formaldeído pode ser eficiente no processo.

3.3 EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS TÂNICOS

Cada espécie vegetal se comporta de modo diferente à extração de taninos, portanto, alguns métodos se destacam com adequação e economia. Em alguns casos, a extração se restringe a água (TRUGILHO et al., 1997), em outros há a necessidade de acrescentar diferentes reagentes químicos, como: sulfito de sódio (CARVALHO et al., 2014; VIEIRA et al., 2011), bisulfito de sódio (PIZZI, 1983), sulfato e carbonato de sódio (SANTIAGO, 2016), metabissulfito (PIZZI, 1994), entre outros. Em extrações que são realizadas com sulfito vê-se um grande favorecimento em relação ao aumento do rendimento do extrato (PIZZI, 1994; SANTIAGO, 2016).

Os taninos são ácidos fracos e em solução ocorre a desprotonação das hidroxilas, diante de uma reação iônica, formando um sal em solução, o qual é mais solúvel do que a água pura, liberando íons H^+ no meio reacional. Os íons Na^+ do sulfito de sódio reagem com os taninos aumentando sua reatividade (PIZZI, 1994).

Tahir et al. (2002) concluíram que a adição de sulfito de sódio no processo de extração de taninos em *Rhizophora mucronata*, *Pinus radiata*, *Acacia sp* entre outras espécies aumentaram a reatividade dos polifenóis.

Em estudos com *Pinus pinaster*, foi constatado que a adição de hidróxido de sódio aumentou de forma significativa o rendimento da extração de extratos tânicos, porém, suas propriedades químicas não foram ideais para o uso de adesivos em painéis (VÁZQUEZ et al., 2001). Carvalho et al. (2014) avaliaram adesivos à base de taninos de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* e de *Acacia mearnsii* na fabricação de painéis aglomerados e constataram que a adição de sulfito de sódio proporcionou maior extração de taninos, sendo recomendável, de acordo com o trabalho, a extração com adição de 5% de sulfito de sódio.

3.4 O GÊNERO PINUS

O pinus é a segunda espécie florestal mais plantada no Brasil, ocupando uma área de 1,6 milhões de há, com produção média de $30,5 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ em 2016. Neste mesmo ano, o consumo de madeira de pinus nos diferentes usos industriais, atingiu 47,19 milhões de m^3 , sendo a indústria madeireira responsável por quase 73% deste consumo (IBÁ, 2017). As maiores plantações do gênero Pinus no Brasil estendem-se principalmente na Região Sul, nos estados do Paraná e Santa Catarina (ABRAF, 2011).

O gênero pinus engloba aproximadamente 105 espécies, onde muitas delas representa uma importante fonte de matéria-prima para a indústria de base florestal. Suas espécies têm sido estudadas por muitos pesquisadores em todo mundo (MISSIO et al., 2015).

O *Pinus taeda* e o *Pinus elliottii*, são as espécies do gênero mais plantadas e tradicionalmente utilizadas pela indústria madeireira. Possuem destaque por apresentar um rápido crescimento e facilidade do manejo e das práticas silviculturais. Entretanto, apresenta limitações tecnológicas, como baixa resistência mecânica e elevada presença de resina e extrativos (*Pinus elliottii*), o que dificulta a colagem, o processamento mecânico e os processos de secagem (SHIMIZU, 2008).

3.4.1 USOS DO PINUS

A madeira de pinus é usada para diferentes fins, como: fabricação de caixas, construção naval, celulose e papel de fibra longa, madeira serrada, chapas e painéis aglomerados, escoras, moirões e postes (ANDRADE, 2006; COELHO, 2010; MISSIO et al., 2015).

A importância desse gênero não se restringe apenas à produção de celulose de fibra longa e madeira serrada. A resinagem de pinus também agrega valores econômicos aos plantios. De acordo com a Associação dos Resinadores do Brasil – ARESB, a resina (breu e terebintina) é extraída por meio de estrias na base da árvore, onde são aplicados estimulantes que retardam a cicatrização da abertura, aumentando o rendimento da extração (ARES B, 2013; MISSIO et al., 2015).

O Brasil está entre os maiores produtores de painéis de madeira do mundo, se mantendo na oitava posição do ranking mundial com 7,3 milhões de m³ em 2017, e o pinus é a espécie mais usada neste segmento (IBÁ, 2017).

Iwakiri et al. (2012) estudando a qualidade de painéis compensados estruturais com diferentes composições de lâminas de *Eucalyptus saligna* e *Pinus caribaea* evidenciaram a viabilidade na produção de painéis com combinação de espécies folhosas e coníferas, de acordo com as propriedades mecânicas avaliadas.

3.4.2 USOS DA CASCA DO PINUS

Neto et al. (2005) em seu trabalho sobre casca de pinus, concluíram que suas características físicas e biológicas são adequadas para utilização como substrato, isolada ou em associações, sendo que, quanto menor a granulometria maior a capacidade de retenção de água. Observaram que as granulometrias entre 5 e 7 mm da casca de pinus apresentaram maior retenção de água do que as granulometrias entre 12 e 24 mm, sendo que nenhuma dessas apresentaram efeito fitotóxico sobre as sementes testadas no estudo.

Em outros estudos sobre plantas ornamentais, Pastor et al. (1997) concluíram que as plantas cresceram sem limitações em substrato aquoso associados com camadas grossa ou fina de casca de pinus, com diferentes níveis de retenção de água. Segundo Piovesan & Tavares (2009), a casca de pinus usada como substrato de orquídeas apesar das vantagens, possui quantidade expressiva de tanino e se decompõe muito rápido. Também quebra com facilidade e não fixa bem a planta no vaso, portanto, sendo mais indicado na incorporação de substratos do tipo mix, associados a outros elementos como fibra de coco, carvão vegetal, esfagno ou turfa.

3.4.2 CASCA DE PINUS NA EXTRAÇÃO DE TANINO

Provavelmente o primeiro estudo relacionando pinus na extração de tanino para a incorporação de adesivos no Brasil foi de Ferreira (2004), que constatou que a casca de diferentes espécies do gênero pinus apresentava potencial para extração de tanino.

Na avaliação de adesivos à base de taninos de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* e *Acacia mearnsii* na fabricação de painéis aglomerados, Carvalho et al. (2014), encontraram resultados satisfatórios nas propriedades de colagem.

Viera et al. (2014) ao avaliarem as propriedades químicas de extratos tânicos da casca de *Pinus oocarpa* e seu emprego como adesivo, constataram que é possível utilizar tanino puro extraído da casca. No processo de extração deste estudo, a adição de 5% de sulfito de sódio proporcionou o maior rendimento em taninos condensados.

4. METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS E PREPARO INICIAL PARA ANÁLISE

As cascas utilizadas neste estudo foram fornecidas por uma empresa idônea localizada na região central do estado do Paraná. Todo o processo de extração descrito na metodologia foi executado no Laboratório de Painéis, no Departamento de Ciências Florestais e da Madeira (DCFM), localizado no município de Jerônimo Monteiro, ES, pertencente ao Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo (CCAUE-UFES).

4.2 EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS TÂNICOS

As cascas utilizadas na extração passaram por diferentes métodos de tratamento térmico (Quadro 1). O material recebido foi seco ao ar, posteriormente fragmentado em moinho de martelo e triturada em moinho do tipo Willey com peneira de 0,8mm, conforme a *Technical Association of the Pulp and Paper Industry – TAPPI* (1192). O material usado na avaliação do rendimento e da qualidade dos extratos tânicos foi homogeneizado e separado por meio de peneiras de fração entre 40 e 60 *mesh* e por fim armazenado em ambiente climatizado.

Quadro 1. Tratamentos térmicos utilizados na extração dos compostos tânicos.

Tratamentos	Condições térmicas em que as cascas foram expostas
I	Casca sem tratamento térmico (testemunha)
II	Casca a 60 °C a seco por 50 horas
III	Casca a 120 °C a vapor por 10 horas
IV	Casca antes de tirar da tora sem granulometria a 120 °C a vapor por 10 horas

Na extração dos compostos tânicos utilizou-se água destilada e dois sais para potencializar a extração dos taninos, sendo eles: sulfito de sódio (Na_2SO_3) e carbonato de sódio (Na_2CO_3), ambos a 5% em relação à massa seca das cascas.

A partir de extratos tânicos obtidos, foram determinados os teores de extrativos totais, de taninos, de não taninos, número de Stiasny e a reatividade pelo método Ultravioleta (WISSING, 1955; VIEIRA, 2010; ALMEIDA, 2010).

O material foi extraído em balão de fundo chato sob refluxo por 2 horas (Figura 1) utilizando-se uma relação casca/licor de 1:15 (p/v), 10 g de casca mais 5% de sal em 150 ml de água destilada. Em seguida o material foi filtrado em filtro de vidro sinterizado com placa porosa número 2 sob vácuo.



Figura 1. Extração laboratorial em manta térmica sob sistema de condensação.

Do extrato filtrado retirou-se uma alíquota de 50 ml para qualificar o teor de polifenóis reativos das amostras por meio do índice de Stiasny, mediante a adição de 4 ml de formaldeído (37%) e 1 ml de ácido clorídrico (HCl). Esta solução foi mantida em manta térmica sob refluxo durante 30 minutos, resultando na precipitação dos polifenóis reativos presentes no licor.

A determinação dos polifenóis reativos é embasada na reação de Stiasny, onde após o resfriamento, a solução foi filtrada em cadinho de vidro sinterizado com placa porosa número 2. Na determinação da absorbância em espectrofotômetro UV à 280nm (Figura 2), utilizou-se 1 ml do filtrado diluído em 200 ml de água destilada, e este submetido a leitura no comprimento de onda determinado.

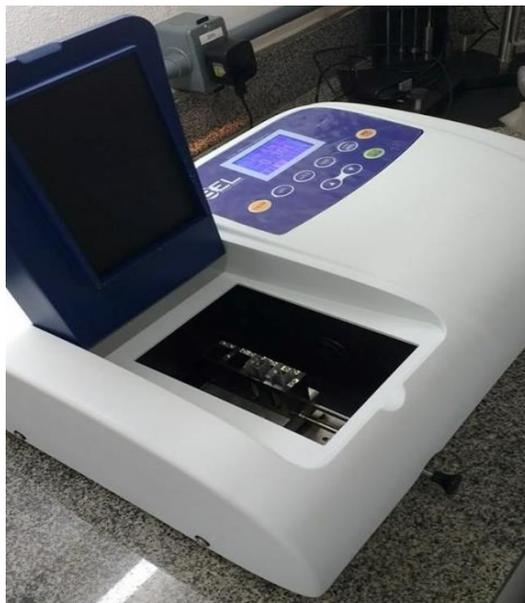


Figura 2. Espectrofotômetro UV utilizado na determinação dos polifenóis reativos.

A reatividade dos polifenóis foi obtida também no filtrado do extrato aquoso sem adição de ácido clorídrico e formaldeído, por meio de leitura no comprimento de onda de 280nm, observando a diluição de 1ml de extrato em 200 ml de água destilada. Mediante uma relação entre a diferença da absorbância do extrato antes e depois da reação de “Stiasny”, calculou-se a reatividade dos taninos como exposto na equação a seguir:

$$\text{Reatividade UV (\%)} = \frac{(A_{\text{antes}} \times \text{Diluição}) - (A_{\text{depois}} \times \text{Diluição})}{A_{\text{antes}}} \times 100 \quad (1)$$

Em que = UV: Ultravioleta, A_{antes} : absorbância antes da adição de formaldeído e ácido clorídrico e, A_{depois} : absorbância após a adição de formaldeído e ácido clorídrico.

O teor de extrativos totais foi determinado por meio da diferença de massa contida nos 25 ml do extrato após secagem em estufa por aproximadamente 12hs a 103 ± 2 °C (Figura 3). O percentual de taninos foi obtido pelo produto do número de Stiasny e pelo teor de extrativos totais determinados. A diferença entre teor de extrativos e de taninos forneceu a percentagem de não taninos. O percentual de taninos foi determinado com base no Índice de Stiasny, pelo teor de extrativos totais determinados, uma vez que a diferença entre o teor de extrativos e de taninos fornece os teores de não taninos.



Figura 3. Extrativos totais após extrato tânico submetido a 12 horas em estufa a 103 °C.

Em que: A: Extrativos totais obtidos com apenas água destilada; B: Extrativos totais obtidos com água sob adição de carbonato de sódio a 5%; C: Extrativos totais obtidos com água destilada sob adição de sulfito de sódio a 5%.

4.3 PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DO TANINO COMO ADESIVO

Analisou-se as propriedades tecnológicas do extrato tânico obtido no tratamento com maior rendimento a fim de utilizá-lo em adesivos para chapas e painéis aglomerados de madeira, a saber: pH, densidade, viscosidade, tempo de gel e reatividade pelo método de Ultravioleta.

O tratamento com maior rendimento de tanino foi submetido a dois processos subsequentes de extração em autoclave vertical, com capacidade de 75 litros por 2 horas. Posteriormente, o extrato foi filtrado com filtro de vidro sinterizado com placa porosa nº 2 e levado à secagem prévia (estufa a 103 °C por 8 horas) e secagem completa (estufa a 60 °C) a fim de obter o material seco (Figura 4) para posterior trituração em cadinho cerâmico. O material triturado passou por peneira de 270 mesh para obtenção do tanino puro em pó. Em seguida, preparou-se uma solução de 45% de extratos tânicos homogêneas com água destilada para subsequentes análises das propriedades tecnológicas.



Figura 4. Extrato tânico submetido a secagem completa em estufa a 60 °C.

O pH das soluções foi obtido por meio de um pHmetro digital (25 °C) (Figura 5A). A densidade do adesivo foi determinada utilizando um recipiente de volume conhecido. A viscosidade foi determinada por meio de viscosímetro digital (Figura 5B) com haste (2, 3 e 4 spindle) adequada ao material e rotação de 60 rpm, em 100 ml da solução. O tempo de gel foi determinado conforme descrito por Tostes et al. (2004), utilizando-se 10 g da solução de extratos tânicos com adição de formaldeído com base no TST em banho maria a 90 °C até a mudança de fase, cronometrando-se o tempo. Foram realizadas 3 repetições para cada propriedade avaliada.

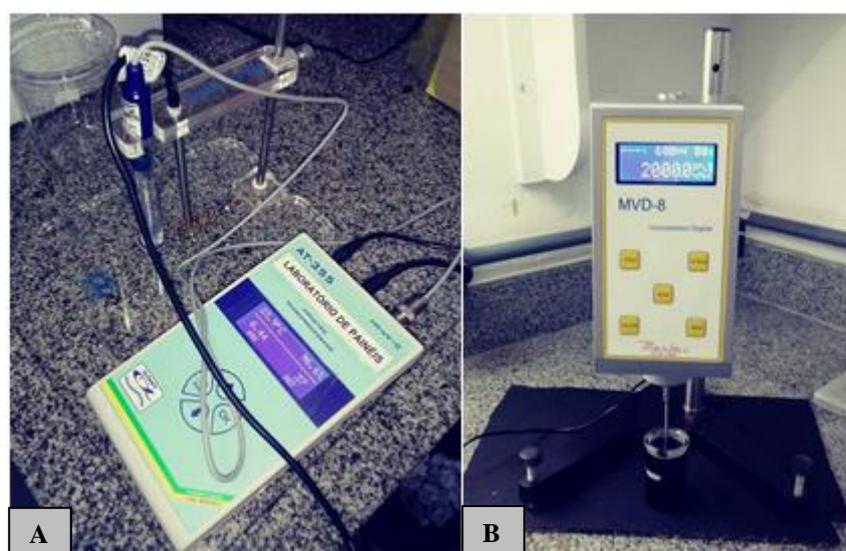


Figura 5. pHmetro digital (A) e viscosímetro digital rotativo (B).

4.4 ESTATÍSTICA

Para avaliar as propriedades tecnológicas dos extratos tânicos foi realizada uma análise estatística em delineamento inteiramente casualizado com três repetições. As médias foram avaliadas com base no teste de Dunnet ($p > 0,05$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS DAS CASCAS DE PINUS COM ÁGUA E DIFERENTES SAIS APÓS OS TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os valores médios dos teores de extrativos, número de Stiasny, teor de tanino e não tanino e da reatividade UV obtidos nas cascas de pinus estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores médios para teores de extrativos, taninos e não taninos, número de Stiasny e reatividade UV

Método de Extração		Teor de extrativos (%)	Número de Stiasny	Tanino (%)	Não tanino (%)	Reatividade UV
I	Água	4,27	22,47	0,96	3,31	91,63
	Na ₂ CO ₃ 5%	18,09	72,75	13,16	4,93	90,28
	Na ₂ SO ₃ 5%	15,51	69,47	10,77	4,74	94,04
II	Água	4,04	17,98	0,73	3,31	79,66
	Na ₂ CO ₃ 5%	18,79	67,41	12,67	6,12	96,56
	Na ₂ SO ₃ 5%	14,06	63,62	8,94	5,11	95,49
III	Água	4,97	12,74	0,63	4,33	58,33
	Na ₂ CO ₃ 5%	17,60	63,94	11,25	6,35	94,18
	Na ₂ SO ₃ 5%	14,69	57,82	8,50	6,20	91,64
IV	Água	4,38	78,29	3,43	0,95	91,80
	Na ₂ CO ₃ 5%	20,56	83,67	17,21	3,36	97,37
	Na ₂ SO ₃ 5%	20,55	89,37	18,36	2,19	96,83

Em que: I: casca sem tratamento térmico - testemunha; II: casca a 60 °C após 50 horas a seco; III: casca a 120 °C a vapor por 10 horas; IV: casca a 120 °C a vapor por 10 horas sem granulometria – casca ainda na tora.

O teor de extrativos é indispensável para a caracterização da composição química das cascas, obtido por meio do teor de sólidos totais; essa análise permite conhecer a quantidade de extrativos presente no material de estudo.

De forma geral, a adição de sal acarretou em maiores teores de extrativos (14,06 a 20,55% para Na₂SO₃ e 17,60 a 20,56% para o Na₂CO₃) comparados à extração com água destilada (4,04 a 4,97%). Em todos os tratamentos os teores obtidos com a adição de carbonato de sódio foram superiores aos valores obtidos com a adição do sulfito de sódio. Santiago (2016) certificou maior eficiência do carbonato de sódio comparado ao sulfato de sódio na quantificação de teores de extrativos, em laboratório, com casca de eucalipto.

Ferreira et al. (2009) e Vieira et al. (2014) estudando teores de extrativos em casca de *Pinus oocarpa* com o uso de sulfito de sódio encontraram valores médios de 32,49% e 30,1%

respectivamente, valores superiores ao encontrado neste trabalho (20,55%), mostrando possível efeito dos processamentos e tratamentos térmicos utilizados na casca.

Os tratamentos térmicos com menores teores de extrativos, conseqüentemente, foram os tratamentos térmicos mais eficientes na remoção dos extratos tânicos, considerando apenas as extrações com água destilada, apenas o tratamento térmico II apresentou-se mais eficiente na remoção dos extratos tânicos que o tratamento I (testemunha), com valores de 4,04% e 4,27 % respectivamente.

O número de Stiasny (NS) corresponde ao percentual de taninos condensados existentes no extrato, através da reação com formaldeído e ácido clorídrico. Os resultados mostraram que a adição dos sais favoreceram a solubilização dos polifenóis quando comparada com as extrações obtidas somente com água. De forma geral, os maiores valores de NS nos diferentes tratamentos térmicos, foram obtidos com adição de carbonato de sódio, com exceção ao tratamento IV. Valores próximos ao estudo foram encontrados por Vieira et al. (2014) em extratos de casca de *Pinus oocarpa* sob adição de sulfito de sódio 5%.

Os valores de Número de Stiasny encontrados nos diferentes métodos de extração, com exceção do tratamento IV, foram inferiores aos encontrados por Vásquez et al. (2001), cuja as médias obtidas em extrações feitas com diferentes concentrações de hidróxido de sódio em casca de *Pinus pinaster* variaram de 81,2 a 96,5%.

De modo geral, com exceção do tratamento térmico IV, os tratamentos térmicos favoreceram a obtenção de menores valores de NS, mostrando a baixa eficiência do tratamento térmico IV na remoção do tanino em cascas de pinus. O tratamento III apresentou os menores valores de NS nos diferentes métodos de extração laboratorial, sendo o tratamento térmico mais eficiente na remoção de extratos tânicos em casca de pinus, portanto, sendo o tratamento mais indicado para a produção de substratos de plantas ornamentais.

A adição de carbonato de sódio e sulfito de sódio solubilizou maiores quantidades de extrativos. Porém, os maiores teores de extrativos, de NS e tanino foram encontrados nas extrações com carbonato de sódio, com exceção do tratamento IV. No entanto, apesar dos maiores rendimentos, houve também maiores quantidades de não tanino (açúcares solúveis). Os teores de não taninos são importantes, pois reduzem a resistência da linha de cola (MARRA, 1992).

Comparando a testemunha (casca sem tratamento térmico), os teores de taninos encontrados neste trabalho (10,77%) extraídos com 5% de sulfito de sódio foram abaixo dos valores encontrados por Vieira et al. (2014) e Ferreira et al. (2009) com médias de 22,5 e 31,6

% respectivamente, onde os autores também utilizaram 5% de sulfito de sódio na extração de taninos em casca de *Pinus oocarpa*.

Analisando o teor de não taninos da testemunha neste estudo, o valor obtido (4,07%) foi superior ao encontrado por Vieira et al. (2014) com adição de 5% sulfito de sódio em casca de *Pinus oocarpa* (2,9%). Porém ao comparar com o estudo de Ferreira et al. (2009) onde estudaram a extração de tanino em quatro espécies de pinus, os valores de não tanino (4,77%) encontrados nas variedades de *Pinus caribaea* foram similares ao encontrado neste estudo.

Observando-se os resultados da reatividade dos polifenóis pelo método Ultravioleta, notam-se valores elevados de reatividade em ambos os tratamentos térmicos, com exceção dos tratamentos II e III que apresentaram valores reduzidos (58,33 e 79,66%), ambos obtidos com água destilada, evidenciando a elevada reatividade dos polifenóis obtidos com a adição de carbonato de sódio e sulfito de sódio.

Comparando os valores de Reatividade UV obtidos com a adição de 5% de sulfito de sódio, Carvalho et al. (2014) estudando a avaliação de adesivos à base de taninos de *Pinus caribaea var. bahamensis* e de *Acacia mearnsii* encontraram valores de reatividade de 95,4%, enquanto Vieira et al. (2014) estudando as propriedades químicas de estratos tânicos da casca de *Pinus oocarpa* encontraram valores médios de 99,53%, ambos próximos aos obtidos neste trabalho, onde os valores variaram de 91,64 a 96,83%.

Conforme os resultados apresentados anteriormente, de forma geral, o tratamento térmico IV apresentou os maiores rendimentos, em todos os parâmetros. Em virtude disso o tratamento IV foi levado para extração em autoclave para a produção de adesivos e avaliação de suas propriedades.

5.2 AVALIAÇÕES DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DOS ADESIVOS

Na Tabela 2, estão apresentados os valores médios do teor de sólidos, densidade e tempo de gel de adesivos advindos de diferentes materiais de origem, métodos de extração e concentrações. O resumo da análise de variância do teor de sólido, da densidade e do tempo de gel foi representado no Apêndice 1, 2 e 3, respectivamente.

Tabela 2. Valores médios dos teores de sólidos, densidade e tempo de gel dos adesivos.

Adesivos	Teor de Sólidos (%)	Densidade (g/cm⁻³)	Tempo de Gel (min)
<i>Acacia mearnsii</i> comercial/45%	39,98 b	9,09 b	6'18" b
pinus/Na ₂ CO ₃ /23%	19,16 a	8,74 b	0'46" a
pinus/Na ₂ SO ₃ /45%	43,53 b	7,56 a	1'05" a

O menor percentual de teor de sólido foi encontrado nas análises obtidas com o tanino extraído com o carbonato de sódio (19,16%) se diferenciando estatisticamente dos demais adesivos avaliados. Os valores de teor de sólidos do adesivo à base de tanino da casca de *Pinus sp.* extraído com sulfito de sódio (43,53%) não se diferenciou estatisticamente dos valores obtidos no adesivo comercial de *Acacia mearnsii* (39,98%).

De acordo com Almeida et al. (2010) os percentuais ideais de teores de sólidos em adesivos a base de tanino devem variar entre 44 a 55%. Vieira et al. (2014) encontrou redução nos valores de teores de sólidos em adesivos quando substituiu parte das resinas sintéticas pelo extrato tânico de *Pinus oocarpa*, indicando interferência do tanino no teor de sólidos dos adesivos.

O adesivo da casca de pinus com 5% de sulfito de sódio e formulação de 45% de tanino apresentou o menor valor de densidade (7,56 g cm⁻³). Enquanto o adesivo comercial não se diferenciou estatisticamente do adesivo advindo da casca de pinus extraído com 5% de sulfito de sódio (9,09 e 7,56 g cm⁻³ respectivamente). Vale ressaltar que este último possui formulação de 23%, o que favoreceu a redução de sua densidade.

No quesito tempo de formação de gel, o tanino comercial se diferenciou estatisticamente dos demais adesivos apresentando valor médio de 6 minutos e 18 segundos. Ambos os adesivos advindos da casca de *Pinus sp.* apresentaram valores de formação de gel próximos a 1 minuto. Esses critérios são indispensáveis na fase de colagem e no planejamento produtivo de chapas e aglomerados, pois irá determinar o tempo operacional da etapa produtiva em nível industrial.

Carvalho et al. (2014) avaliando o tempo de formação de gel advindos da casca de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* encontrou valor de 1,10 min, valores próximos ao encontrado neste estudo. De acordo com o mesmo trabalho descrito acima, o tempo de gel para os adesivos da casca de *Pinus caribaea* também apresentaram valores inferiores quando

comparados com o tempo de gel de adesivo comercial. Por fim, quando avaliaram o incremento de tanino natural em adesivos sintéticos, foi possível concluir que os extratos tânico, advindo de pinus ou acácia, reduziram o tempo de gel dos adesivos.

Vieira et al. (2014) avaliando o efeito da adição de extrato tânico da casca de *Pinus oocarpa* ao adesivo ureia formaldeído não encontrou diferença significativa nos valores de tempo de formação de gel.

Na Figura 6 são apresentados os valores médios de pH e Viscosidade dos adesivos. O resumo da análise de variância da viscosidade e pH estão representados no Apêndice 4 e 5, respectivamente.

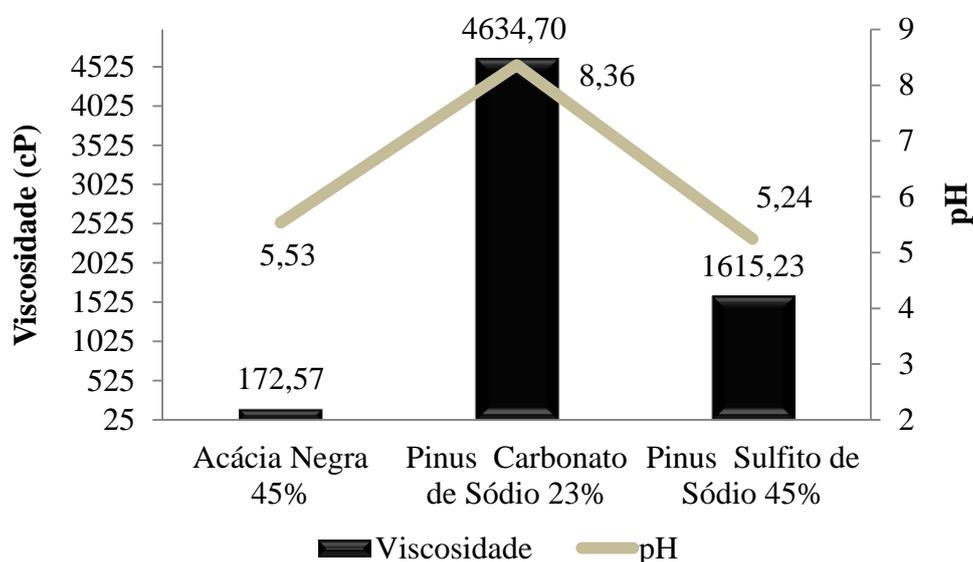


Figura 6. Valores médios de pH e viscosidade dos adesivos.

O pH é um importante fator na qualidade do adesivo produzido pois interfere no processo de cura da resina, na viscosidade do adesivo e está relacionado com o teor de não taninos no extrato tânico (VÁSQUEZ et al., 2009; CARVALHO et al., 2014)

A adição do carbonato de sódio no processo de extração do tanino em autoclave elevou o valor de pH do adesivo, diferenciando-se estatisticamente dos valores obtidos com o adesivo comercial. Considerando que o tanino é naturalmente ácido, pode-se concluir que a extração com carbonato de sódio induz a produção de adesivos com menores índices de pureza.

Os valores de pH do adesivo obtidos com o sulfito de sódio não se diferenciaram estatisticamente do adesivo comercial, apresentando caráter ácido (pH 5,24). Em função

disso, pode-se explicar a menor viscosidade do adesivo quando comparado com o adesivo de caráter básico (pH 8,36) obtidos com o carbonato de sódio.

Os maiores valores de viscosidade foram encontrados nos adesivos obtidos com carbonato de sódio (4634,7 cP), no entanto, não se diferenciou estatisticamente dos valores dos adesivos obtidos com a extração de tanino com sulfito de sódio (1615,23 cP). De acordo com Gonçalves e Lelis (2009) e Brito (1995), viscosidade acima de 1500 cP diminui a eficiência na colagem de painéis de madeira, prejudicando a capacidade de distribuição, umectação e adesão do adesivo, bem como o comprometimento da aplicabilidade feita por aspersores. Portanto, ambos os adesivos apresentam valores de viscosidade indesejáveis.

Rodrigues (2012) estudando hidrólise ácida e alcalina em *Pinus oocarpa* encontrou valores de solubilidade reduzida nos adesivos obtidos por meio de hidrólise ácida, em contrapartida, a hidrólise alcalina proporcionou a redução da viscosidade do adesivo, caracterizando melhores propriedades tecnológicas.

Estudos de Carvalho et al. (2014) avaliando o incremento de extratos tânicos de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* em adesivos de acácia negra com três níveis de porcentagem (90:10; 80:20; 75:25) observaram uma tendência de maior viscosidade com o incremento do tanino advindo do *Pinus sp* (180,1cP 190,2cP e 196,8cP) respectivamente, apesar de não apresentar diferenças significativas.

É comum encontrar valores de viscosidade elevada em extratos tânicos induzindo menor fluidez nos adesivos naturais quando comparado aos sintéticos. Isso se deve aos fenóis das moléculas de tanino que apresentam alto peso molecular e forte atração eletrostática (pontes de hidrogênio) entre os polifenóis e suas interações com os açúcares solúveis contido no extrato, formando agregados moleculares que não se rompem com a simples diluição em água (PIZZI; MITTAL, 1994).

6. CONCLUSÕES

O tratamento que expôs as cascas de pinus a 120 °C durante 10 horas a vapor, diretamente na tora, sem granulometria (tratamento IV), apresentou baixa eficiência na remoção de extratos tânicos. As cascas expostas a 120 °C durante 10 horas, a vapor (tratamento III), apresentou melhor eficiência na remoção de taninos, sendo o tratamento mais indicado para a remoção deste composto.

A adição de 5% de carbonato de sódio proporcionou maiores rendimentos em teores de extrativos, taninos e não taninos. Em contrapartida, foi o extrato aquoso que apresentou caráter alcalino, maior viscosidade e menor tempo de formação de gel.

A adição de 5% de Sulfito de Sódio se mostrou eficiente na remoção de extrativos tânicos, além de proporcionar um adesivo com menor viscosidade, caráter ácido e maiores teores de sólido.

7. REFERÊNCIAS

- AGUIAR, A. V.; SOUSA, V. A.; SHIMIZU, J. Y. **Pinus: Cultivo de Pinus**. Colombo: Embrapa Florestas - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 2014. Disponível em: <<https://www.spo.cnptia.embrapa.br/>>. Acesso em: 23 dez. 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS – ABRAF. Anuário Estatístico. 2011, Brasília. Disponível em: <<http://www.ipef.br/estatisticas/relatorios/anuario-ABRAF11-BR.pdf>>. Acesso em: 07 fev, 2018.
- ASSOCIAÇÃO DOS RESINADORES DO BRASIL (ARESB). Estatísticas gerais. 2013. Disponível em: <<http://www.aresb.com.br/>>. Acesso em: mar. 2018.
- ALBUQUERQUE, C. E. C.; IWAKIRI, S.; JÚNIOR, S. K. Adesão e adesivos. In: IWAKIRI, S. Painéis de madeira reconstituída. Curitiba: FUPEF. 2005. 247 p.
- ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos - uma breve revisão. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, v. 66, n.1. p. 1-9. 2007.
- AZEVÊDO, T. K. B., PAES, J. B.; CALEGARI, L.; SANTANA, G. M. Teor de taninos condensados presente na casca de Jurema-Preta (*Mimosa tenuiflora*) em função das fenofases **Floresta e Ambiente**, 24, e00026613, 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/2179-8087.026613>
- BISANDA, E. T. N.; OGOLAW, O.; TESHAI, J. V. Characterization of tanin resin blends for particleboard applications. **Cement & Concrete Composites**, v. 25, n. 6, p. 593-598, 2003.
- CALDEIRA, M. V. W.; SCHUMACHER, M. V.; SANTOS, E. M. dos; VIEGAS, J.; PEREIRA, J. C. Quantificação de tanino em três povoamentos de *Acacia Mearnsii* de Wild. **Boletim de Pesquisa Florestal**, Colombo, n. 37, p. 81-88, 1998.
- CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; SANTOS, R. C.; FREDERICO, P. G. U.; JÚNIOR, W. P. S. Efeito da hidrólise ácida dos taninos de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden nas propriedades dos adesivos tânicos. **Revista Árvore**, v. 33, n. 4, p. 733-739, 2009.
- CHEN, C.M. Effects of extraction on reaction of bark extracts with formaldehyde. **Holzforschung**, v. 45, n. 2, p. 155-191, 1991.
- DOURADO, A. C. P; SÁ-NETO, R. J.; GUALBERTO, S. A.; CORRÊ, M. M. Herbivoria e características foliares em seis espécies de plantas da Caatinga do nordeste brasileiro. **Revista Brasileira de Biociências**, v. 14, n.3, p. 145-151. 2016.

- DUNKY, M. Adhesives in the wood industry. In: PIZZI, A.; MITTAL, K. L. (Org.). **Handbook of adhesive technology**. New York: Marcel Dekker, p. 872-941. 2003.
- CARVALHO, J. C. T.; GOSMANN, G.; SCHENKEL, E. P. Compostos fenólicos simples e heterosídicos. In: SIMÕES, C. M. O. et al. (Orgs.). **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 5. ed. Florianópolis: Ed. da UFSC; Porto Alegre: Ed. da UFRGS, 2004. p.519-535.
- CARVALHO, A. G.; LELIS, C. R. C. C.; NASCIMENTO, A. M. Evaluation of adhesives based on tannins from *Pinus caribaea* var. bahamensis and *Acacia mearnsii* in the manufacture of particleboard. **Ciência Florestal**, v. 24, n. 2, p. 479-489, 2014.
- FERREIRA, E. S. **Utilização dos polifenóis da casca de Pinus para produção de adesivos para compensados**. 2004. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica – RJ, 2004.
- FURLAN, C. M., SALATINO, A.; DOMINGOS, M. Leaf contents of nitrogen and phenolic compounds and their bearing on the herbivore damage to *Tibouchina pulchra* Cogn. (Melastomataceae), under the influence of air pollutants from industries of Cubatão, São Paulo. **Revista Brasileira de Botânica**, v. 22, n. 2, p. 317-323, 1999.
- GONÇALVES, C. A.; LELIS, R. C. C. **Avaliação do teor de polifenóis condensáveis em cinco leguminosas arbóreas**. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL SOBRE FLORESTAS, 6., 2000, Porto Seguro. **Resumos...** Rio de Janeiro: Instituto Ambiental Biosfera, 2000. p. 393-394.
- GONÇALVES, F. G.; LELIS, R. C. C. Propriedades de duas resinas sintéticas após adição de tanino modificado. **Floresta e Ambiente**, v.16, n.2, p. 01 – 07, 2009.
- GONÇALVES, F. G.; LELIS, R. C. C.; OLIVEIRA, J. T. S. Influência da composição da resina tanino-ureia-formaldeído nas propriedades físicas e mecânicas de chapas aglomeradas. **Revista Árvore**, v. 32, n. 4, p. 715-722, 2008.
- GONÇALVES, F. G.; LELIS, R. C. C.; OLIVEIRA, J. T. S.; GARCIA, R. A.; BRITO, E. O. Chapas aglomeradas confeccionadas com ureia-formaldeído sob adição de tanino em pó. **Ciência Florestal**, v. 27, n. 4, p. 1349-1363, 2017.
- HARTZFELD, P. W. et al. Determination of hydrolyzable tannins (gallotannins and ellagitannins) after reaction with potassium iodate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 7, p. 1785-1790, 2002.
- HELDT, H. **Plant Biochemistry and Molecular Biology**, University Press: Oxford, 1997.
- HERGERT, H. L. Condensed tannins in adhesives. In: HEMINGWAY, R. W.; CONNER, A. H. (Org.). **Adhesives from renewable resources**. Washington: American Chemical Society, 1989, p. 155-171. (ACS Symposium).

IBÁ. Indústria Brasileira de Árvores 2017. Disponível em: < http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2017.pdf >. Acesso em 15 de abr de 2018.

IWAKIRI, S.; SANCHES, F. S.; DANIELE POTULSKI, C. D.; SILVA, J. B.; ANDRADE, M.; MARCHESAN, R. Avaliação do potencial de uso de espécies de pinus tropicais e eucalipto na produção de painéis compensados ureicos. **Floresta**, v. 42, n. 2, p. 277 - 284, 2012.

KIM, Y. H.; OGATA, T.; NAKANO Y. Kinetic analysis of palladium (II) adsorption process on condensed-tannin gel based on redox reaction models. **Water Research**, v. 41, n. 14, p. 3043-3050, 2007.

LEE, W. J.; LAN, W. C. Properties of resorcinol-tannin-formaldehyde copolymer resins prepared from the bark extracts of Taiwan acacia and China fir. **Bioresource Technology**. v. 97, n. 2, p. 257-264, 2006.

MARRA, A.A. **Tecnology of wood bonding: principles in practice**. New York : Van Nostrand Reinhold, 1992. 453p.

MELLO, J. P. C.; SANTO, S. C. *Em Farmacognosia: da planta ao medicamento*. In: SIMÕES, C. M. O.; SCHENCKEL, E. P. (Orgs.), Ed. UFSC: Porto Alegre; 3ª ed., 2001.

MISSIO, A. L.; CADEMARTORI, P. H. G.; MATTOS, B. D.; MICHAEL WEILER, M.; GATTO, D. A. Propriedades mecânicas da madeira resinada de *Pinus elliottii*. **Ciência Rural**, v. 45, n. 8, p.1432-1438, 2015.

MOORE, P. D. Green policies for defence spending. **Nature**, v. 391, p. 838-839. 1998.

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

MONTEIRO, J. M.; SOUZA, J. S. N.; NETO, E. M. F. L.; SCOPEL, K.; TRINDADE, E. 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, n. 2, p. 116-126, 2014.

MORAES, M.L.T.; MISSIO, R.F.; SILVA, A.M.; CAMBUIM, J.; SANTOS, L.A.; RESENDE, M.D.V. Efeito do desbaste seletivo nas estimativas de parâmetros genéticos em progênies de *Pinus caribaea* Morelet var. *hondurensis*. **Scientia Forestalis**, n. 74, p. 55-65, 2007.

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

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

NACZK, M.; SHAHIDI, F. Extractions and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography A**, v. 1054, n. 1-2, p. 95- 111, 2004.

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

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

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

PANSERA, M. R.; SANTOS, A. C. A.; PAESE, K.; WASUM, R.; ROSSATO, M.; ROTA, L. D.; PAULETTI, G. F.; SERAFINI, L. A. Análise de taninos totais em plantas aromáticas e medicinais cultivadas no Nordeste do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Farmacognosia**. v. 13, n. 1, p. 17-22, 2003.

PASTOR, J. N.; SAVÉ, R.; MARFÁ, O.; BURÉS, S.; PAGÈS, J. M. Transplant adaptation in landscape of ornamental shrubs in relation with substrate physical properties and container size. **Acta Horticulturae**, n. 481, p.137-144, 1999.

PASTORE JUNIOR, F. **Produção de adesivos à base de tanino**. Comunicação técnica nº 19, PRODEPEF, Brasília, BR, 1977.

PIZZI, A. Condensed Tannins for Adhesives. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 21, n. 3, p. 359-369, 1983.

PIZZI, A. **Advanced wood adhesives technology**. New York: Marcel Dekker, v. 39, n.1, p. 289. 1994.

- PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. New York: Marcel Dekker, 1994. 680p.
- QUEIROZ, C. R. A. A.; MORAES, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A. Characterization of aroeira-preta (*Myracrodruon urundeuva*) wood tannins. **Revista Árvore**, v. 26, n. 4, p.493-497, 2002.
- RAHMAN, M. M.; AKTER, N.; KARIM, M. R.; AHMAD, N.; MOHAMMED, M. R.; SIDDIQUEY, I. A.; BAHADUR, N. M.; HASNAT, M. A. Optimization, kinetic and thermodynamic studies for removal of Brilliant Red (X-3B) using Tannin gel. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2. n. 1, p. 76-83, 2014.
- RICKLEFS, R. E. **A Economia da Natureza**, 3.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1996. 470p.
- SILVEIRA, A. G.; SANTINI, E. J.; KULCZYNSKI, S. M.; TREVISAN, R.; WASTOWSKI, A. D.; GATTO, D. A. Tannic extract potential as natural wood preservative of *Acacia mearnsii*. **Annals of the Brazilian Academy of Science**, v. 89, n. 4, p. 3031-3038, 2017.
- SIMON, B. F.; CADAHIA, E.; CONDE, E. Evolution of phenolic compounds of spanish oak wood during natural seasoning - First results. **J. Agr. Food Chem**, v. 47, n. 4, p. 1687-1694, 1999.
- SOUZA, J. T.; MENEZES, W. M.; BALENA, F. L. C.; BELTRAME R.; FILIPINI, F. R. Tratamento preservante da madeira de *Eucalyptus benthamii* pelo método de substituição de seiva. **Ciência da Madeira**, v. 5, n. 1, p. 14-24, 2014.
- SHIMIZU, J.Y.; SEBBENN, A.M. Espécies de Pinus na silvicultura brasileira. In: SHIMIZU, J.Y. (Ed.). **Pinus na silvicultura brasileira**. Colombo: Embrapa Florestas, 2008. p. 49-74.
- TAHIR, P. M.; MUSGRAVE, O. C.; ASHARI, Z. Determination of polyphenolic content of bark extracts for wood adhesives. **Holzforschung**, v. 56, n. 3, p. 267-272, 2002.
- TEIXEIRA, M. L.; SOARES, A. R.; SCOLFORO, J. R. S. Variação do teor de tanino da casca de barbatimão [*Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville] em 10 locais de Minas Gerais. **Ciência Prática de Lavras**, v.14, n. 2, p. 229-232, 1990.
- TOSTES, A. S.; LELIS, R. C. C.; PEREIRA, K. R. M.; BRITO, E. B. Colagem de chapas de madeira aglomerada com adesivo uréia formaldeído (UF) modificado com tanino da casca de *Eucalyptus pellita* f. Muell. **Floresta e Ambiente**, v. 11, n.2, p. 14 - 19, 2004.
- TRUGILHO, P. F.; MORI, F. A.; LIMA, J. T.; CARDOSO, D. P. Determinação do teor de taninos na casca de *Eucalyptus* spp. **Cerne**, v. 9, n. 2. p. 246-254, 2003.

TRUGILHO, P. F. et al. Avaliação do conteúdo em taninos condensados de algumas espécies típicas do cerrado mineiro. **Cerne**, v. 3, n. 1, p. 1-13, 1997.

VIEIRA, M. C.; LELIS, R. C. C.; RODRIGUES, N. D. Propriedades químicas de extratos tânicos da casca de *Pinus oocarpa* e avaliação de seu emprego como adesivo. **Cerne**, v. 20, n. 1, p. 47-54, 2014.

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

VÁZQUEZ, G.; GONZÁLEZ - ALVAREZ, J.; FREIRE, S.; LÓPEZ – SUEVOS, F.; ANTORRENA, G. Characteristics of *Pinus pinaster* bark extracts obtained under various extraction conditions. **Holz als Roh-und Werkstoff**. v. 59, n. 6, p.451 – 456, 2001.

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

VOLZ, T. J.; CLAUSE, T. P. J. Tannins in *Puccinellia arctica*: possible deterrents to herbivory by Canada geese. **Chem. Ecol.** v. 27, n. 4. p. 725- 732. 2001.

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

APÊNDICES

APÊNDICE 1. Análise de variância em delineamento inteiramente casualizado do teor de sólido em extratos tânicos obtidos com casca de *Pinus sp* e *Acacia mearnsii*.

Fonte de Variação	Grau de liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	F
Tratamentos	2	1040,04287	520,02143	43,9340**
Resíduo	6	71,01853	11,83642	
Total	8	1111,06140		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$) pelo teste Dunnet.

APÊNDICE 2. Análise de variância em delineamento inteiramente casualizado do teor de sólido em extratos tânicos obtidos com casca de *Pinus sp.* e *Acacia mearnsii*.

Fonte de Variação	Grau de liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	F
Tratamentos	2	3,87408	1,93704	7,5191*
Resíduo	6	1,54570	0,25762	
Total	8	5,41979		

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($0,01 \leq p < 0,05$) pelo teste de Dunnet.

APÊNDICE 3. Análise de variância em delineamento inteiramente casualizado do tempo de formação de gel em extratos tânicos obtidos com casca de *Pinus sp.* e *Acacia mearnsii*.

Fonte de Variação	Grau de liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	F
Tratamentos	2	59,71902	29,85951	22,7420**
Resíduo	6	7,87780	1,31297	
Total	8	67,59682		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$) pelo teste Dunnet.

APÊNDICE 4. Análise de variância em delineamento inteiramente casualizado do pH em extratos tânicos obtidos com casca de *Pinus sp.* e *Acacia mearnsii*.

Fonte de Variação	Grau de liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	F
Tratamentos	2	17,81049	8,90524	7781,2816**
Resíduo	6	0,00687	0,00114	
Total	8	17,81736		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$) pelo teste Dunnet.

APÊNDICE 5. Análise de variância em delineamento inteiramente casualizado da viscosidade em extratos tânicos obtidos com casca de *pinus sp.* e *Acacia negra*.

Fonte de Variação	Grau de liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	F
Tratamentos	2	31109099,94667	15554549,9733	5562,3104**
Resíduo	6	16778,5133	2796,41889	
Total	8	31125878,460		

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0,01$) pelo teste Dunnet.