

Teores de taninos da casca de quatro espécies de pinus

Érika da Silva Ferreira¹, Roberto Carlos Costa Lelis², Edvã Oliveira Brito²,
Alexandre Miguel do Nascimento² e José Luiz da Silva Maia³

¹Universidade Federal do Paraná - erikaferreira@yahoo.com, ²Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
³Duratex Área Florestal

Recebido em 18 de Janeiro de 2008

Resumo

O objetivo do trabalho foi avaliar o potencial das cascas de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, *Pinus caribaea* var. *caribaea*, *Pinus caribaea* var. *hondurensis* e *Pinus oocarpa* como fonte para extração de taninos. Os taninos das cascas foram extraídas com água pura e com água e sais sulfito de sódio (Na_2SO_3) e carbonato de sódio (Na_2CO_3), nas concentrações de 2% e 5%. Para as espécies *P. caribaea* var. *bahamensis* e *P. oocarpa*, a adição de 5% de Na_2SO_3 ou Na_2CO_3 possibilitou maiores rendimentos em taninos do que a adição de 2%. A casca de *P. oocarpa* apresentou o maior potencial para obtenção de taninos.

Palavras-chaves: Pinus, Extrativo, Polifenol.

Tannin contents in the bark of four pinus species

Abstract

The objective of this work was evaluate the potencial of barks from *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, *Pinus caribaea* var. *caribaea*, *Pinus caribaea* var. *hondurensis* and *Pinus oocarpa* as source for tannin extraction. Tannin from the barks were extracted with pure water and with water and sodium sulphite (Na_2SO_3) and sodium carbonate (Na_2CO_3), at 2% and 5%. For the species *P. caribaea* var. *bahamensis* and *P. oocarpa*, the addition of 5% Na_2SO_3 or Na_2CO_3 yielded the higher contents in tannin. The bark of *Pinus oocarpa* presented the highest potential for tannin extraction.

Key words: Pine, Extract, Polyphenol.

Introdução

A casca das árvores apresenta diferentes extrativos, que podem ser extraídos com solventes de diferentes polaridades como benzeno, etanol e água. Os componentes fenólicos conhecidos como taninos, que ocorrem em grande quantidade na casca de algumas espécies, são de grande importância.

Taninos são macromoléculas do metabolismo secundário, sendo classificados segundo sua estrutura química em dois grandes grupos: taninos hidrolisáveis e taninos condensados. Os taninos hidrolisáveis apresentam na sua constituição monômeros de ácido gálico ou ácido elágico, enquanto que os taninos condensados são polifenóis, com peso molecular variado, consistindo de unidades flavonóidicas (flavan-3-ol e flavan-3,4-diol), em vários graus de condensação (Paiva et al., 2002; Mori et al., 2003).

Taninos obtidos de várias fontes renováveis são substâncias amplamente distribuídas entre as plantas, sendo que na casca de algumas espécies a concentração pode chegar até 40%, permitindo assim sua exploração comercial. Os taninos da casca de acácia negra e da

madeira do quebracho são os mais importantes taninos condensados produzidos industrialmente (Pizzi, 1983).

Desde a crise do petróleo na década de setenta, o interesse no emprego do tanino como adesivo em chapas de partículas e compensados cresceu efetivamente. Taninos vêm sendo utilizados em vários países como Alemanha, Austrália, Nova Zelândia e Chile na confecção de adesivo tanino-formaldeído para a indústria madeireira (Roffael & Dix, 1994; Sellers, 2001).

Normalmente, a estrutura química do tanino indica o tipo de aplicação do tanino para adesivos (Pizzi, 1983). Taninos do tipo resorcinólicos, como encontrados na casca de acácia negra ou quebracho são mais utilizados como adesivos para colagem a quente (Saayman & Oatley, 1976, apud Grigsby & Warnes, 2004). Os taninos do tipo floroglucínolicos, encontrados em espécies de pinus, têm um grupo hidroxílico adicional no anel A da unidade flavonóide, conferindo maior reatividade e desta forma, podem ser utilizados para colagem à temperatura ambiente (Pizzi, 1983, apud Grigsby & Warnes, 2004). A Figura 1 ilustra dois tipos de flavonóides de taninos condensados.

No Brasil, o tanino é extraído particularmente da casca

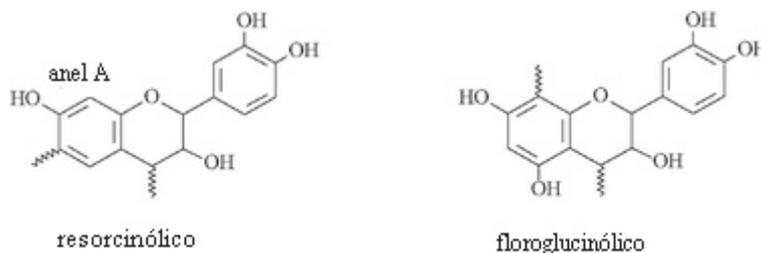


Figura 1. Exemplo de dois tipos de flavonóides de taninos.

Figure 1. Example of two kinds of flavonóides of taninos.

de acácia negra (*Acacia mearnsii*), cultivada no Estado do Rio Grande do Sul. Recentemente, vários trabalhos foram desenvolvidos com o intuito de aproveitamento de novas matérias-primas para a confecção de adesivos à base de tanino (Gonçalves, 2000, Mori, 2000, Tostes, 2003).

A qualidade dos taninos depende do tipo de extração empregada no processo de produção. Assim, as condições de extração podem ser otimizadas objetivando a produção de extratos com propriedades adequadas à síntese de adesivos. A extração industrial dos taninos é feita normalmente com água quente em presença de baixas

concentrações de sais capazes de melhorar a eficiência do processo em termos de quantidade e qualidade dos taninos extraídos. Os sais mais utilizados são sulfito, bisulfito e carbonato de sódio (Pizzi, 1983; Chen, 1991 apud Tostes, 2003).

A área reforestada com plantios de pinus no Brasil é de 1,8 milhões de hectares, sendo que a casca é na maioria das vezes um resíduo para a indústria madeireira (Abimci, 2004). Uma contribuição para o aproveitamento de resíduos seria a utilização dos componentes químicos presentes na casca e na madeira de algumas espécies vegetais tendo-se em vista que as indústrias desprezam

anualmente várias toneladas deste material. Geralmente, as fábricas utilizam a casca como fonte alternativa de combustível em suas caldeiras, para geração de vapor (Lima et al., 1988 apud Shimada, 1998).

A extração de tanino pode tornar-se economicamente viável, uma vez que depois de extraído o tanino, a casca poderá ser aproveitada ainda como fonte de energia (Mori et al., 1999).

Trabalhos envolvendo a utilização de tanino da casca de pinus plantados no Brasil são incipientes. Provavelmente, o primeiro trabalho foi de Almeida & Lelis (2002), que constataram que a casca de *Pinus caribaea* var. *caribaea* apresentava potencial para a extração de tanino.

Desta forma, este trabalho teve como principal objetivo avaliar o potencial das cascas de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, *Pinus caribaea* var. *caribaea*, *Pinus caribaea* var. *hondurensis* e *Pinus oocarpa* como fonte de extração de taninos. O objetivo secundário foi analisar o efeito da adição de diferentes percentuais dos sais Na_2SO_3 e Na_2CO_3 .

Material e Métodos

As cascas de *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, *Pinus caribaea* var. *caribaea*, *Pinus caribaea* var. *hondurensis* e *Pinus oocarpa* foram coletadas em plantios da Fazenda Monte Alegre, da Empresa DURATEX, localizada em Agudos, São Paulo. Os povoamentos de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* apresentaram 12,2 anos de idade e diâmetro à altura do peito médio (Dap médio) de 22,0 cm; de *Pinus caribaea* var. *caribaea* 29,7 anos e Dap médio de 35,9 cm; de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* 19,2 anos de idade e Dap médio de 30,5 cm e *Pinus oocarpa* 11,2 anos e Dap médio de 21,8 cm. Cinco árvores de cada espécie foram selecionadas ao acaso, sendo as cascas retiradas em apenas uma parte do fuste com auxílio de um facão. Posteriormente, o material foi fragmentado em moinho de martelo, peneirado e armazenado em sacos plásticos. Na extração dos taninos das cascas, utilizaram-se partículas que atravessaram a peneira de 4,37 mm e que ficaram retidas na de 0,61 mm.

Os taninos foram extraídos com sulfito de sódio a 2% e 5% e carbonato de sódio a 2% e 5%, sendo extraídas sob refluxo por um período de 2 horas, utilizando-se a relação licor:casca de 15:1. Após cada extração, o material foi filtrado a vácuo e separado para posterior

análise.

Para cada tratamento foram determinados os teores de extrativos e suas propriedades, a saber: teor de polifenóis - número de Stiasny (Wissing, 1955; Lelis, 1995) e reatividade (método Ultra-Violeta - Roffael, 1976), teor de taninos, teor de não-taninos e pH, sendo realizadas cinco repetições para cada análise.

Após as extrações, os resultados foram interpretados com auxílio de análise de variância. O experimento foi elaborado em forma de fatorial e constituído de cinco métodos de extração, quatro espécies e cinco repetições. Foi realizada a ANOVA dos dados posteriormente à verificação da homocedasticidade de variância pelo teste Levene e a normalidade dos dados pelo teste Shapiro-Wilk. Havendo rejeição da hipótese de nulidade pelo teste F, aplicou-se o teste Tukey ao nível de 5% de significância para comparação entre as médias.

Resultados e Discussão

Os valores médios dos teores de extrativos para as diferentes espécies e formas de extração estão apresentadas na Tabela 1.

Através da Tabela 1, nota-se que a adição de sais ao processo de extração fez com que houvesse aumento nos teores de extrativos em comparação aos extratos obtidos apenas com água destilada.

Dentre as espécies de pinus avaliadas a *P. oocarpa* e *P. caribaea* var. *bahamensis* foram as que se destacaram com os teores de extrativos mais elevados. Com relação à forma de extração observou-se que a utilização da concentração de 5% de sais influenciou significativamente na obtenção de maiores teores de extrativos.

Para todas as espécies de pinus houve diferença significativa nos valores dos teores de extrativos nas soluções aquosas com concentrações de 2% e 5% de sulfito de sódio e carbonato de sódio. Na casca de *P. oocarpa*, não houve diferença significativa entre os rendimentos obtidos na extração aquosa com sulfito de sódio a 5% e carbonato de sódio a 5%, mas a utilização de extração aquosa com concentração inferior (2%) afetou significativamente o teor de extrativos. Os maiores teores de extrativos foram encontrados na casca de *P. oocarpa* em tratamentos que utilizaram 5% de sulfito de sódio e 5% de carbonato de sódio.

Tisler et al. (1983) encontraram teores de extrativos em água quente de 8,6% nas cascas de *Pinus halapensis*,

Tabela 1. Valores médios dos teores de extrativos obtidos para as diferentes formas de extração da casca das quatro espécies de pinus
Table 1. Medium value for the extractive contents at different extraction from the bark of four pinus species.

AGENTE EXTRATOR	TEOR DE EXTRATIVOS (%)					Médias
	ÁGUA	ÁGUA + 2% Na ₂ SO ₃	ÁGUA + 5% Na ₂ SO ₃	ÁGUA + 2% Na ₂ CO ₃	ÁGUA + 5% Na ₂ CO ₃	
ESPÉCIE						
PCB	13,28Ca*	19,14Bb	27,23Ab	19,29Bc	26,50Ab	21,08ab
PCC	7,85Db	24,28Aa	20,85Bd	13,44Cd	21,70Bc	17,62b
PCH	9,25Eb	16,08Dc	24,10Bc	27,42Aa	22,35Cc	19,84b
POO	13,82Da	18,69Cb	32,49Aa	21,38Bb	31,13Aa	23,51a
Médias	11,05C	19,54B	26,17A	20,38B	25,42A	

* PCB = *Pinus caribaea* var. *bahamensis*; PCC = *Pinus caribaea* var. *caribaea*; PCH = *Pinus caribaea* var. *hondurensis*;
 POO = *Pinus oocarpa*

** Médias seguidas pela mesma letra minúscula, dentro de uma mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste Tukey, e médias seguidas pela mesma letra maiúscula, dentro de uma mesma linha, também não diferem estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey.

sendo valores similares aos observados para as espécies de *Pinus caribaea* var. *caribaea* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. Entretanto, Roffael et al. (2000), encontraram rendimentos em extrativos superiores aos observados, para cascas de *P. radiata*, abeto e carvalho (18 %, 18,5 % e 15,5%, respectivamente), utilizando-se como agente extrator água quente. Vázquez et al. (2001) estudando cascas de *P. pinaster* encontraram rendimentos em extrativos que variavam de 15% a 30,7% em extrações com hidróxido de sódio.

As variações nos teores de extrativos encontrados nas diferentes formas de extração a que foram submetidas as quatro espécies de pinus avaliadas podem ser devidas também às características exclusivas de cada espécie, como sua anatomia, constituintes químicos e idade, além das condições edafoclimáticas em que as espécies se desenvolveram.

Os valores médios dos teores de polifenóis nos extratos (número de Stiasny - NS) estão apresentados na Tabela 2.

Comportamento semelhante ao obtido para os teores de extrativos pode-se verificar no Número de Stiasny das espécies *P. oocarpa* e *P. caribaea* var. *bahamensis*. Para as diferentes formas de extração, observou-se que a adição de sais, independente de sua concentração, teve

influência positiva no Número de Stiasny dos extratos.

Para *P. caribaea* var. *bahamensis*, houve aumento significativo do Número de Stiasny com a adição de sulfito e carbonato de sódio, sendo que na concentração de 2% foram encontrados os maiores valores de Número de Stiasny. Com aumento das concentrações dos sais empregados, houve redução nos valores do Número de Stiasny, havendo diferença significativa.

Em *P. caribaea* var. *caribaea*, os melhores resultados foram encontrados nas extrações com carbonato de sódio a 2% e 5%. Para *Pinus caribaea* var. *hondurensis*, o aumento da concentração de 2 % para 5 % de um mesmo sal alterou os valores de Número de Stiasny.

Os resultados obtidos para a casca de *P. oocarpa* mostraram que o aumento de concentração de 2% para 5% de sulfito de sódio favoreceu para obtenção de maiores teores de polifenóis condensados, sendo a diferença significativa. Ao contrário, na extração com carbonato de sódio, o aumento do percentual desse sal contribuiu para a redução de NS, sendo a diferença também significativa.

Dix & Marutzky (1987) encontraram Número de Stiasny de 45,8% e 56,7% para extratos da casca de *Pinus sylvestris* obtidos com adição de 1% NaOH / 2% Na₂SO₃ e 7% NaOH / 2 % Na₂SO₃, respectivamente.

Tabela 2. Valores médios de Número de Stiasny obtidos para as diferentes formas de extração da casca de quatro espécies de pinus
Table 2. Medium Stiasny Number at different extraction from the bark of four pinus species.

NÚMERO DE STIASNY (NS) (%)						
AGENTE EXTRATOR	ÁGUA	ÁGUA + 2% Na ₂ SO ₃	ÁGUA + 5% Na ₂ SO ₃	ÁGUA + 2% Na ₂ CO ₃	ÁGUA + 5% Na ₂ CO ₃	Médias
ESPÉCIE						
PCB	78,84Cb*	91,74Aa	86,67Bb	90,75Aa	86,12Ba	86,83a
PCC	46,18Dd	73,39Cc	77,11Bd	82,89Ab	79,58Bb	71,83b
PCH	49,62Dc	83,79Ab	80,18Bc	78,10Cc	81,01ABb	74,54b
POO	84,83Da	89,60Ca	97,32Aa	93,58Ba	88,19Ca	90,71a
Médias	64,87B	84,63A	85,32A	86,33A	83,73A	

* PCB = *Pinus caribaea* var. *bahamensis*; PCC = *Pinus caribaea* var. *caribaea*; PCH = *Pinus caribaea* var. *hondurensis*; POO = *Pinus oocarpa*.

** Médias seguidas pela mesma letra minúscula, dentro de uma mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste Tukey, e médias seguidas pela mesma letra maiúscula, dentro de uma mesma linha, também não diferem estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey.

Os altos valores de Número de Stiasny encontrados na casca de *P. oocarpa* (84,83% a 97,32%), nas diferentes formas de extração, estão próximos aos encontrados por Vázquez et al. (2001) em extratos tânicos obtidos por extrações feitas com hidróxido de sódio em diferentes concentrações com a casca de *P. pinaster* (81,2% a 96,5%).

Todos os valores de Número de Stiasny encontrados nas diferentes espécies foram superiores ao valor encontrado na casca de *Picea abies* por König & Roffael (2003), que foi de 35,2 % utilizando-se somente água na extração.

A Tabela 3 apresenta os valores médios de reatividade dos extratos, frente ao formaldeído, pelo método ultravioleta (UV).

Pode-se observar que os valores médios encontrados para a reatividade foram elevados, comprovando a grande reatividade dos taninos das cascas das espécies de pinus avaliadas. Os resultados da reatividade mostraram que os extratos da casca das espécies de pinus apresentam também polifenóis que reagem com formaldeído, mas não condensam. Desta forma, os valores encontrados aqui são superiores aos valores encontrados para o NS, que quantifica somente os polifenóis condensáveis.

As espécies *P. oocarpa* e *P. caribaea* var. *bahamensis*

novamente foram as que se destacaram perante a reatividade dos extratos. Para as diferentes formas de extração observou-se que a adição de sais, independente de sua concentração, teve influência positiva na reatividade dos extratos, confirmando os resultados observados no Número de Stiasny.

De modo geral, com exceção da espécie *P. caribaea* var. *hondurensis*, a extração com adição de sais favoreceu para obtenção de maiores valores de reatividade.

Os valores encontrados para a reatividade foram superiores aos encontrados por Souza (2006) em madeira de *Eucalyptus pellita*, onde os valores de reatividade para extratos obtidos com adição de 2 % e 5 % de sulfito de sódio ficaram na faixa de 55 %.

A Tabela 4 evidencia o rendimento em taninos obtidos para os diferentes tratamentos com as cascas de pinus.

A adição de sais ao processo de extração elevou o rendimento em taninos dos extratos quando comparados aos obtidos apenas com água destilada, havendo diferença significativa para todas as espécies de pinus.

De um modo geral, observa-se que as extrações com adição de concentrações mais elevadas de sais aumentaram os rendimentos em taninos, fica evidente também que a espécie *P. oocarpa* é a que mais se destaca como fonte produtora de tanino.

Tabela 3. Valores médios da reatividade dos extratos obtidos para as diferentes formas de extração da casca de quatro espécies de pinus (método UV)**Table 3.** Medium extract reactivity at different extraction from the bark of four pinus species (UV method)

		REATIVIDADE DOS EXTRATOS (%)					
AGENTE EXTRATOR	ÁGUA	ÁGUA + 2% Na ₂ SO ₃	ÁGUA + 5% Na ₂ SO ₃	ÁGUA + 2% Na ₂ CO ₃	ÁGUA + 5% Na ₂ CO ₃	Médias	
ESPÉCIE							
PCB*	96,27Da**	99,26Aa	98,67ABab	98,04BCab	97,32Cb	98,19a	
PCC	93,96Cc	96,69ABb	96,46ABc	97,06Ab	96,44ABc	96,12c	
PCH	94,75Db	96,68Cb	98,05Ab	97,58ABab	97,16BCb	96,85b	
POO	96,82Da	98,62Ba	99,07Aab	97,44Cab	99,03Aa	97,91a	
Médias	95,45B	97,82A	98,06A	97,53A	97,49A		

* PCB = *Pinus caribaea* var. *bahamensis*; PCC = *Pinus caribaea* var. *caribaea*; PCH = *Pinus caribaea* var. *hondurensis*; POO = *Pinus oocarpa*.

** Médias seguidas pela mesma letra minúscula, dentro de uma mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey, e médias seguidas pela mesma letra maiúscula, dentro de uma mesma linha, também não diferem estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey.

Tabela 4. Valores médios do rendimento em taninos obtidos para as diferentes formas de extração da casca de quatro espécies de pinus**Table 4.** Medium tannin yield for different extraction from the bark of four pinus.

		RENDIMENTO EM TANINOS (%)					
AGENTE EXTRATOR	ÁGUA	ÁGUA + 2% Na ₂ SO ₃	ÁGUA + 5% Na ₂ SO ₃	ÁGUA + 2% Na ₂ CO ₃	ÁGUA + 5% Na ₂ CO ₃	Médias	
ESPÉCIE							
PCB	10,47Cb*	17,55Ba	23,60Ab	17,50Bb	22,82Ab	18,39ab	
PCC	3,62Dc	17,81Aa	16,07Bd	11,13Cc	17,27Ac	13,19c	
PCH	4,58Dc	13,47Cc	19,32Ac	21,41Aa	18,11Bc	15,38bc	
POO	11,72Ea	16,74Db	31,63Aa	20,01Ca	27,45Ba	21,51a	
Médias	7,60C	16,40B	22,65A	17,51B	21,41A		

* PCB = *Pinus caribaea* var. *bahamensis*; PCC = *Pinus caribaea* var. *caribaea*; PCH = *Pinus caribaea* var. *hondurensis*; POO = *Pinus oocarpa*

** Médias seguidas pela mesma letra minúscula, dentro de uma mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey e médias seguidas pela mesma letra maiúscula, dentro de uma mesma linha, também não diferem estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey.

Considerando-se a extração somente com água pura, os maiores rendimentos foram encontrados nas cascas de *P. oocarpa*. Com exceção da extração com água mais 2 % Na_2SO_3 e Na_2CO_3 , os maiores rendimentos em taninos foram encontrados nas extrações da casca de *P. oocarpa*, nas extrações com adição de 5 % de Na_2SO_3 e 5 % de Na_2CO_3 .

Para as espécies *Pinus caribaea* var. *bahamensis*, *Pinus caribaea* var. *hondurensis* e *Pinus oocarpa*, a adição de 5% de sulfito de sódio à extração possibilitou maiores rendimentos em taninos do que a adição de 2%. Para *Pinus caribaea* var. *caribaea*, as extrações com água mais 2 % de sulfito de sódio apresentaram maiores rendimentos em taninos do que as extrações com água mais 5 % de sulfito de sódio. Para o sal Na_2CO_3 , foram encontrados maiores rendimentos em taninos nas extrações com 5 % do que com 2 % nas espécies *P. caribaea* var. *bahamensis*, *P. caribaea* var. *caribaea* e *P. oocarpa*. Isso indica que o tipo de sal empregado é importante, pois pode acarretar maiores ou menores teores de taninos obtidos nos extratos.

Nota-se que para *Pinus oocarpa* extraído com Na_2SO_3 houve aumento de rendimento de quase 100% entre os tratamentos com 2% e 5% de sulfito de sódio. Para

todas as espécies de pinus avaliadas, os rendimentos em taninos encontrados na extração com 5 % de Na_2SO_3 foram de 2,3 a 4,4 vezes maiores do que os rendimentos encontrados na extração com água pura. Vázquez et al. (2001) trabalhando com cascas de *Pinus pinaster* encontraram também rendimentos que foram de 2,5 a 6,0 vezes maiores em soluções alcalinas quando comparados com água pura.

O rendimento em não-taninos foi variável entre as espécies quando houve adição de sais, caracterizando as diferenças existentes na composição química das mesmas (Tabela 5).

Os não-taninos correspondem à fração de açúcares e outros extrativos existentes nos extratos aquosos das cascas das espécies de pinus avaliadas, sendo de grande importância sua quantificação, pois através deles pode-se determinar a qualidade do adesivo a ser confeccionado. Segundo Pizzi & Mittal (1994), a presença de açúcares simples e gomas hidrocoloidais de alto peso molecular reduz a concentração e a resistência à água dos adesivos fabricados com o tanino.

Um dos menores rendimentos em não-taninos foi obtido da casca de *Pinus oocarpa* no tratamento em que foi adicionado sulfito de sódio a 5%. Este resultado

Tabela 5. Valores médios do Rendimento em Não-Taninos obtidos para os diferentes tipos de extração da casca de quatro espécies de pinus

Table 5. Medium no-tannin yield at different extraction from the bark of four species of pinus.

RENDIMENTO EM NÃO-TANINOS (%)						
AGENTE EXTRATOR	ÁGUA	ÁGUA + 2% Na_2SO_3	ÁGUA + 5% Na_2SO_3	ÁGUA + 2% Na_2CO_3	ÁGUA + 5% Na_2CO_3	Médias
ESPÉCIE						
PCB	2,81Bb*	1,58Cc	3,63Ab	1,79Cc	3,68Ab	2,70b
PCC	4,23Ba	6,47Aa	4,77Ba	2,30Cb	4,43Ba	4,44a
PCH	4,67Ca	2,61Cb	4,77Ba	6,01Aa	4,25Ba	4,46a
POO	2,10Bb	1,95Bc	0,868Cc	1,37Bc	3,68Ab	1,99c
Médias	3,45AB	3,15AB	3,51AB	2,87B	4,01A	

* PCB = *Pinus caribaea* var. *bahamensis*; PCC = *Pinus caribaea* var. *caribaea*; PCH = *Pinus caribaea* var. *hondurensis*; POO = *Pinus oocarpa*

** Médias seguidas pela mesma letra minúscula, dentro de uma mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste Tukey, e médias seguidas pela mesma letra maiúscula, dentro de uma mesma linha, também não diferem estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey.

evidencia o potencial da espécie como fonte de tanino com características químicas favoráveis à produção de adesivo, pois, quase todos os componentes extraídos foram taninos. De modo geral, os menores percentuais de Não-taninos foram obtidos nas cascas das espécies *P. caribaea* var. *bahamensis* e *Pinus oocarpa*.

A Tabela 6 mostra o valor médio do pH dos extratos para os diferentes tratamentos com a casca das quatro espécies de pinus.

Pode-se observar que a adição de sais ao processo

de extração elevou o valor pH dos extratos, havendo diferença significativa entre os resultados. Os extratos obtidos no tratamento com água pura apresentaram os menores valores de pH, distinguindo-se o caráter ácido dos taninos em extratos aquosos. Entretanto, na medida em que se acrescentou maiores concentrações de sulfito de sódio, houve aumento no valor pH, porém, os extratos continuavam apresentando caráter ácido. Com a adição de carbonato de sódio a 5% foram obtidos os maiores valores médios de pH, valores acima de 7,0.

Tabela 6. Valores médios de pH obtidos para as diferentes formas de extração da casca de quatro espécies de pinus
Table 6. Medium pH value at different extraction from the bark of four pinus species.

AGENTE EXTRATOR	VALOR pH					Médias
	ÁGUA	ÁGUA + 2% Na ₂ SO ₃	ÁGUA + 5% Na ₂ SO ₃	ÁGUA + 2% Na ₂ CO ₃	ÁGUA + 5% Na ₂ CO ₃	
ESPÉCIE						
PCB*	3,45Ea**	4,09Db	5,45Ca	6,29Ba	7,51Abc	5,35a
PCC	3,27Ea	3,94Db	5,36Ca	6,27Ba	7,71Aab	5,31a
PCH	3,21Ea	3,88Db	5,58Ca	6,21Ba	7,99Aa	5,37a
POO	3,35Ea	4,58Da	5,28Cb	6,32Ba	7,21Abc	5,36a
Médias	3,32E	4,12D	5,42C	6,27B	7,61A	

* PCB = *Pinus caribaea* var. *bahamensis*; PCC = *Pinus caribaea* var. *caribaea*; PCH = *Pinus caribaea* var. *hondurensis*; POO = *Pinus oocarpa*

** Médias seguidas pela mesma letra minúscula, dentro de uma mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5 % de probabilidade pelo teste Tukey, e médias seguidas pela mesma letra maiúscula, dentro de uma mesma linha, também não diferem estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey.

O pH é muito importante no processo de colagem, pois interfere no endurecimento de um adesivo (Roffael & Dix, 1994). Comparativamente a outros valores pH de extratos de cascas de outras espécies, os valores encontrados na extração aquosa para as diferentes espécies de pinus foram muito baixos (3,21 a 3,45). Tostes (2003) encontrou baixos valores pH em cascas de *Eucalyptus pellita*, sendo o valor médio para o tratamento com extração em água pura de 3,98.

Os extratos das quatro espécies de pinus apresentaram também menores valores de pH do que o encontrado por Mori et al. (1999) em extratos aquosos da casca de *Eucalyptus urophylla*, que foi de 4,92.

Conclusões

A adição de sulfito de sódio ou carbonato de sódio ao processo de extração potencializou a solubilização de maiores quantidades de taninos condensados.

As cascas de *Pinus oocarpa*, *P. caribaea* var. *caribaea*, var. *bahamensis* e var. *hondurensis* podem ser utilizadas na extração de taninos. Entretanto, *P. oocarpa*, de modo geral, apresentou os maiores rendimentos em taninos, evidenciando grande potencial para extração.

O tratamento com sulfito de sódio a 5% proporcionou o maior rendimento em taninos condensados para a casca de *Pinus oocarpa*, evidenciando a importância da utilização desta concentração de sal no processo de extração.

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Capes pela concessão de bolsa de mestrado ao primeiro autor. À Empresa DURATEX S.A. pela doação das cascas de pinus utilizadas neste trabalho

Referências Bibliográficas

ABIMCI – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE. O Setor de produtos de madeira sólida no Brasil e contribuições à política industrial. Disponível em: <http://www.abimci.com.br/port/06Docs/0603pollnd/06034.html>. Acesso em: 5 jun. 2004.

ALMEIDA, V. C.; LELIS, R.C.C. **Utilização de polifenóis da casca de Pinus como fonte de adesivos para colagem de madeira**. Relatório final CNPq / PIBIC. 2002, 18p.

DIX, B.; MARUTZKY, R. Tanninformaldehyde resins from bark extracts of spruce (*Picea abies*) and pine (*Pinus sylvestris*). **Holz als Roh – und Werkstoff**. V.45, p.457- 463, 1987.

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

GRIGSBY, W.; WARNES, J. Potential of tannin extracts as resorcinol replacements in cold cure thermoset adhesives. **Holz als Roh- und Werkstoff**, V.62, p. 433-438, 2004.

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

LELIS, R. C. C. **Zur Bedeutung der Kerninhaltsstoffe obligatorisch verkernter Nadelbaumarten bei der Herstellung von feuchtebeständigen und biologisch resistenten Holzspanplatten, am Beispiel der Douglasie [*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco]**. 1995 251f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Forstliche Fakultät, Universität Göttingen, Göttingen-Alemanha.

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

MORI, F.A.; VITAL, B. R.; LUCIA, R. M.; VALENTE, O. F.; PIMENTA, A. S. Utilização de resinas à base de taninos da cascas de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden na produção de painéis compensados. **Revista Árvore**. V.23,(4), p.455 - 461, 1999.

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,(1), p.86-92, 2003.

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

PIZZI, A. **Wood Adhesives: Chemistry and Technology**. New York: Marcel Dekker, 1983. 364p.

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

ROFFAEL, E. Über die Reaktivität von wässrigen Rindenextrakten gegenüber Formaldehyd. **Adhäsion**, V. 20,(11), p. 306-311, 1976.

ROFFAEL, E.; DIX, B. Tannine als Bindemittel für Holzwerkstoffe, Holz Zentralblatt. V.20,(6), p.90-93, 1994.

ROFFAEL, E.; DIX, B.; OKUM, J. Use of spruce tannin

as a binder in particleboards and medium density fiber (MDF). **Holz als Roh – und Werkstoff**. V.58, p.301 – 305, 2000.

SOUSA, J.S. **Utilização de adesivos à base de taninos de acácia negra e *Eucalyptus pellita* para fabricação de painéis OSB**. 2006. 59f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais), Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica – RJ, 2006.

SELLERS, T. Wood adhesive innovations and applications in North America. **Forest Products Journal**. V. 51,(6), p. 12-22, 2001.

SHIMADA, A. N. **Avaliação dos taninos da casca de *Eucalyptus* como preservativo de madeira**. 1998. 53f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal), Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG, 1998.

TISLER, V.; AYLÁ, C.; WEISSMANN, G. Untersuchungen der Rindenextrakte von *Pinus halepensis* Mill. **Holzforschung und Holzverwertung**, V. 35,(5), p.113-116, 1983.

TOSTES, A. S. **Tanino da casca de *Eucalyptus pellita* F. Muel como fonte de adesivos para colagem de chapas de madeira aglomeradas**. 2003. 85f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) – Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica – RJ.

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

WISSING, A. The utilization of Bark II. Investigation of the Stiasny-reaction for the precipitation of polyphenols in pine bark extratives. **Svensk Papperstidning**. V.58, (20), p.745-750, 1955.