



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS

IZABELLA LUZIA SILVA CHAVES

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE TANINOS DE CASCAS DE EUCALIPTO
CULTIVADO EM AMBIENTES CONTRASTANTES**

JERÔNIMO MONTEIRO - ES

2018

IZABELLA LUZIA SILVA CHAVES

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE TANINOS DE CASCAS DE EUCALIPTO
CULTIVADO EM AMBIENTES CONTRASTANTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em Ciências Florestais na Área de Concentração Ciências Florestais.
Orientador: Prof. Dr. Fabricio Gomes Gonçalves.
Coorientador: Prof. Dr. Juarez Benigno Paes.

JERÔNIMO MONTEIRO - ES

2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Setorial Sul, Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)
Bibliotecária: Lizzie de Almeida Chaves – CRB-6 ES-000871/O

C512e Chaves, Izabella Luzia Silva, 1993-
Extração e caracterização de taninos de cascas de eucalipto
cultivado em ambientes contrastantes / Izabella Luzia Silva Chaves. –
2018.
60 f.

Orientador: Fabricio Gomes Gonçalves.

Coorientador: Juarez Benigno Paes.

Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade
Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias.

1. Eucalyptus grandis. 2. Déficit hídrico. 3. Eucalipto. I. Gonçalves,
Fabrício Gomes. II. Paes, Juarez Benigno. III. Universidade Federal do
Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias e Engenharias. IV. Título.

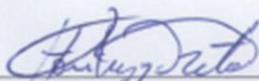
CDU: 630

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE TANINOS DE CASCAS DE EUCALIPTO
CULTIVADO EM AMBIENTES CONTRASTANTES**

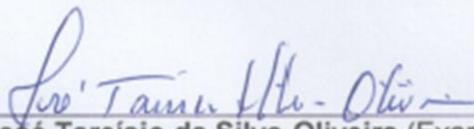
Izabella Luzia Silva Chaves

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciências Florestais na Área de Concentração Ciências Florestais.

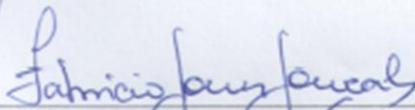
Aprovada em 28 de fevereiro de 2018.



Prof. Dr. Humberto Fantuzzi Neto (Examinador externo)
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. José Tarcísio da Silva Oliveira (Examinador interno)
Universidade Federal do Espírito Santo



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

AGRADECIMENTOS

A Jesus, por ser presente em minha vida, principalmente nos momentos de angústia, onde a sua força sempre me levanta.

À Universidade Federal do Espírito Santo e ao Programa de Pós Graduação em Ciências Florestais por proporcionar o desenvolvimento do conhecimento.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

À empresa Fibria por fornecer os materiais e os dados para realização deste trabalho.

Ao meu orientador Professor Fabricio Gomes Gonçalves, pela disponibilidade de sempre. Por sempre estar disposto a ajudar, não só nos problemas no desenvolvimento da pesquisa. Agradeço por toda a experiência transmitida e por ter me acolhido. Admiro-lhe pessoal e profissionalmente.

Ao Professor coorientador Juarez Benigno Paes, pela colaboração e preocupação constante com o andamento da pesquisa. Obrigada por todo o conhecimento compartilhado e o carinho de sempre.

A minha família, em especial aos meus pais, Aldecir e Soraya, por todo o apoio e dedicação de sempre, por escutarem minhas lamentações durante horas e por nunca terem deixado que eu me abalasse com os percalços da vida, e, ao meu irmão Victor, pelo convívio, risadas e amizade.

A Pedro Marra, por ser meu porto seguro em todos os momentos, por me incentivar e por me apoiar no meu crescimento pessoal e profissional em todas as situações. Agradeço por todos os anos de companheirismo, amizade e por sempre estar ao meu lado!

As queridinhas, Amanda Mota Nunes, Rhagnya Sharon F. Martins, Sabrina B. Santiago e Thais M. Brito que sempre estiveram presentes, mesmo que não fisicamente, e que participaram dessa caminhada desde sempre. Obrigada por dividirem comigo alegrias, comidas, tristezas, surpresas, comidas e comidas!

A minha miga Damielle Leite Figueiredo, pela companhia e ajuda de sempre. Não imagino como chegaria ao final deste trabalho sem sua ajuda; a Marcia Carneiro pela companhia aos fins de semana de trabalho; e, a Alice Soares Brito, pela ajuda incansável na finalização deste trabalho. Muito obrigada!

Ao querido José Geraldo, pelo carinho e alegria contagiante de sempre e ao Sr. Elecy pelos serviços prestados na marcenaria e conversas divertidas.

A todos os colegas, professores e funcionários do programa de pós-graduação em Ciências Florestais, em especial a Vanessa, pela disponibilidade constante, aos alunos Michelangelo e Ruan pela ajuda na pesquisa; Ao Prof. José Tarcísio pelo carinho de sempre e a Brunela Pollastrelli, pela prestatividade e pela ajuda com os dados e com o material.

A minha tia Selma, pelo apoio de todos os dias, mesmo que por telefone. Muitas vezes nossas conversas foi o que salvou meu dia, obrigada por estar sempre presente! A Silvânia Marra pela amizade e pela disponibilidade constante em ajudar! A Biah por sempre me colocar pra cima e sempre me incentivar.

Aos Kalangos do Cerrado, Érika Susan, Janny Kelly, Renan Alves e Romulo Ewerton, sem a ajuda de vocês eu jamais chegaria onde estou. Muito obrigada!

Agradeço ainda a todos que de alguma forma, direta ou indireta contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

CHAVES, Izabella Luzia Silva. **Extração e caracterização de taninos de cascas de eucalipto cultivado em ambientes contrastantes**. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Espírito Santo, Jerônimo Monteiro, ES. Orientador: Prof. D.Sc. Fabricio Gomes Gonçalves. Coorientador: Prof. D.Sc. Juarez Benigno Paes.

Em função da demanda de madeira, o Brasil possui uma grande produção de eucalipto para utilização nas indústrias e isto gera quantidades de cascas que normalmente não são aproveitadas, independentemente do local de cultivo. Assim, este trabalho objetivou identificar a influência do ambiente na composição química da casca de clones de eucalipto, quanto à produção de compostos fenólicos, e avaliar a potencialidade de utilização destes compostos na fabricação de adesivos à base de taninos. Para isso, determinaram-se o pH, o teor de extrativos totais, de lignina e de cinzas das cascas de árvores provenientes de dois ambientes com precipitação média diferentes (A - Nova Almeida – ES; e B - Montezuma – MG). Os taninos (extraídos em água sob refluxo e adição de 5% de sulfito de sódio) foram avaliados quanto ao teor de extrativos totais, o número de Stiasny, a reatividade ultravioleta, o teor de taninos e não taninos. Após a produção do adesivo em composição de 1:1 (extrato tânico:água destilada) avaliaram-se as propriedades tecnológicas do mesmo (viscosidade, teor de sólidos, pH, tempo de gel, densidade e solubilidade). Na caracterização química das cascas, o ambiente A apresentou as maiores médias para as propriedades avaliadas. De modo geral, o clone 5 se destacou em todas as propriedades e seguiu para extração em autoclave, com uma relação licor:casca de 15:1 e adição de 5% de sulfito de sódio. Para o adesivo obtido, o ambiente B apresentou os melhores resultados para viscosidade, densidade e pH e o A para o tempo de formação de gel. O ambiente de crescimento das árvores influenciou o rendimento de taninos, e o de maior precipitação apresentou os melhores resultados. O adesivo produzido a partir das cascas provenientes do ambiente B apresentou características desejáveis, quanto à qualidade dos adesivos apesar de não ser o ambiente com o maior rendimento em taninos.

Palavras-chave: Polifenóis; *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis*; adesivos naturais; déficit hídrico.

ABSTRACT

CHAVES, Izabella Luzia Silva. **Extraction and characterization of tannins from eucalyptus bark cultivated in contrasting environments.** 2018. Dissertation (Master's Degree in Forestry Sciences) - Universidade Federal do Espírito Santo, Jerônimo Monteiro, ES. Advisor: Prof. D.Sc. Fabricio Gomes Gonçalves. Co-advisor: Prof. D.Sc. Juarez Benigno Paes.

Due to the demand for wood, Brazil has a large production of eucalyptus for use in industries and this generates quantities of bark that are not normally used, regardless of the planting site. The objective of this work was to identify the influence of the environment on the chemical composition of the bark of eucalyptus clones, on the production of phenolic compounds, and to evaluate the potential use of these compounds in the manufacture of adhesives based on tannins. For this, pH, total extractive content, lignin and ash content of the bark of trees from two environments with different mean precipitation (A-Nova Almeida - ES and B - Montezuma - MG) were determined. The tannins (extracted in water under reflux and with addition of 5% of sodium sulfite) were evaluated for the total extractive content, the number of Stiasny, the ultraviolet reactivity, the tannin and non tannin content. After the production of the adhesive in composition of 1:1 (tannic extract: distilled water) the technological properties of the adhesive (viscosity, solids content, pH, gel time, density and solubility) were evaluated. In the chemical characterization of the bark, the environment A showed the highest averages for the evaluated properties. In general, clone 5 excelled in all properties and followed for autoclaving with a liquor:bark ratio of 15:1 and addition of 5% sodium sulfite. For the adhesive obtained the environment B presented the best results for viscosity, density and pH and the A for the time of gel formation. The growth environment of the trees influenced the yield of tannins, and the one of greater precipitation presented the best results. The adhesive produced from the barks of the B environment presented desirable characteristics regarding the quality of the adhesives although it was not the environment with the highest yield in tannins.

Keywords: Polyphenol; *Eucalyptus urophylla* x *E. gradis*; natural adhesives; water deficit.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	12
2.1	OBJETIVO GERAL	12
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
3	REVISÃO DE LITERATURA	13
3.1	O GÊNERO EUCALYPTUS.....	13
3.2	CASCA DE EUCALYPTUS.....	14
3.3	TANINOS VEGETAIS	15
3.3.1	<i>Funções e localização dos taninos nas plantas</i>	18
3.3.2	<i>Principais aplicações dos taninos</i>	18
3.3.3	<i>Extração e sulfitação dos taninos</i>	21
3.3.4	<i>Influência do ambiente no teor de taninos</i>	22
4	METODOLOGIA	24
4.1	ORIGEM E PREPARO INICIAL DO MATERIAL.....	24
4.2	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS CASCAS	24
4.3	EXTRAÇÃO DOS TANINOS VEGETAIS E CARACTERIZAÇÃO DOS POLIFENÓIS	25
4.3.1	<i>Teores de extrativos totais, taninos e não taninos</i>	26
4.3.2	<i>Teor de polifenóis reativos pelo método ultravioleta – UV</i>	27
4.4	EXTRAÇÃO TANINOS EM AUTOCLAVE	27
4.5	PROPRIEDADES DO EXTRATO TÂNICO.....	28
4.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS CASCAS DE EUCALIPTO	30
5.1.1	<i>Teor de extrativos, lignina e cinzas</i>	30
5.1.2	<i>pH e capacidade tampão</i>	32
5.2	EXTRAÇÃO DE TANINOS EM LABORATÓRIO	34
5.3	PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DO ADESIVO.....	39
6	CONCLUSÕES	43
7	REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

Cerca de 5,6 milhões de hectares, no Brasil, são cobertos por plantios de diferentes espécies de eucalipto. As florestas plantadas no país são destinadas basicamente a produção de celulose e papel, lenha e carvão vegetal, painéis de madeira reconstituídos, pisos laminados e produtos sólidos de madeira (Indústria Brasileira de Árvores Plantadas – IBA, 2017).

As atividades desenvolvidas pelas indústrias que utilizam madeira como matéria-prima geram uma grande produção de resíduos, como material proveniente do descascamento das árvores, sendo estas correspondentes de 10 a 18% do volume da árvore. A geração demasiada de resíduos é, além de um problema ambiental, um transtorno de logística para a empresa, uma vez que são produzidas milhares de toneladas de cascas anualmente.

De acordo com Pizzi (2003), em praticamente todas as plantas superiores, tanto folhosas quanto coníferas, há ocorrência de compostos fenólicos, predominantemente na casca. As cascas de espécies de eucalipto são reservas de diferentes compostos polifenólicos, que como os taninos, podem ser utilizados em diferentes finalidades, entre elas, pelas indústrias de curtume, farmacêutica e alimentícia, além da fabricação de adesivos naturais para madeira (HASLAM, 1996; SILVA, 1999; FOELKEL, 2006).

Os taninos são compostos fenólicos de alto peso molecular, sendo mais reativo que o fenol e facilmente extraíveis em soluções aquosas ou solventes orgânicos. São substâncias do metabolismo secundário dos vegetais e dividem-se em taninos hidrolisáveis e condensados. Os condensados são mais indicados para utilização na produção de adesivos, uma vez que estes reagem com o formaldeído formando fortes ligações cruzadas (PIZZI, 2003; GONÇALVES; LELIS, 2001).

Alguns fatores podem influenciar o teor de taninos presentes nas cascas de espécies diferentes e dentro da mesma espécie, como pluviosidade, local de crescimento, idade da árvore, sazonalidade e fertilidade do solo. Os taninos podem ser extraídos em água fria ou quente, com ou sem adição de sais inorgânicos. A adição de sais, como o sulfito de sódio, aumenta o rendimento, no entanto (PIZZI; MITTAL, 1994) mencionam que as propriedades dos taninos para uso como adesivo

podem ser comprometidas, levando ao desenvolvimento de técnicas que melhorem suas características.

Os adesivos utilizados na indústria de painéis são geralmente provenientes de compostos petroquímicos. Entretanto, aqueles à base de taninos vegetais apresentam características de ligação interna, tempo de formação de gel e viscosidade semelhantes aos comerciais e, em função de constituir uma matéria-prima renovável, são interessantes como substituto de compostos e origem não renovável na fabricação de adesivos para madeira (PIZZI; MITTAL, 1994; GONÇALVES; LELIS, 2001).

Cerca de 90% dos taninos comercializados mundialmente são condensados, que são econômica e quimicamente mais interessantes para a fabricação de adesivos. É importante ressaltar que para utilização deste composto como base para fabricação de adesivo é necessário conhecer algumas características, como o teor de componentes fenólicos, obtido por meio da reação de Stiasny, e o grau de condensação dos taninos, que influencia a viscosidade do adesivo (PIZZI, 2003; SOUSA, 2006).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Identificar a influência do ambiente de cultivo no rendimento de taninos de cascas de clones de eucalipto e avaliar a potencialidade de utilização destes compostos na fabricação de adesivos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar quimicamente as cascas de eucalipto;

Extrair os compostos tânicos das cascas de eucalipto;

Quantificar o rendimento de taninos nos diferentes ambientes de procedência das cascas;

Caracterizar as propriedades tecnológicas do extrato tânico;

Avaliar as propriedades tecnológicas do adesivo produzido à base de extrato tânico.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 O GÊNERO *EUCALYPTUS*

O gênero *Eucalyptus* é pertencente à família Myrtaceae e teve origem nas ilhas da Oceania e as espécies pertencentes a este gênero são de rápido crescimento e grande porte e são aptas ao manejo em talhadia, permitindo a condução das rebrotas por mais de duas rotações.

O gênero possui mais de 700 espécies identificadas que se adaptam e crescem de maneira satisfatória nas mais diversas regiões do mundo em diferentes condições ambientais (HASELEIN et al., 2005; IBÁ, 2017; VALVERDE, 2007). Em decorrência de suas características, o eucalipto é uma das árvores mais plantadas do mundo, pois é uma espécie de fácil adaptação às mais diversas condições de clima e solo, além das muitas formas de utilização de sua madeira pela indústria (MARTINS et al., 2006; SILVA et al., 2009).

O cultivo do gênero em escala econômica no Brasil ocorreu a partir de 1904, com o trabalho do Agrônomo Silvicultor Edmundo Navarro de Andrade, que introduziu 144 espécies de eucalipto para atender as demandas de madeira para construção de estradas ferroviárias da Companhia Paulista de Estradas de Ferro, onde eram utilizados dormentes e lenha. A partir de 1965, com a lei dos incentivos fiscais ao reflorestamento, a área de eucalipto plantado no Brasil aumentou de 500 mil para três milhões de hectares (VALVERDE, 2007; TRUGILHO, et al., 2001).

No ano de 2015, a área total de árvores plantadas no Brasil totalizou 7,8 milhões de hectares, destes, 5,6 milhões de hectares são ocupados por plantios de eucalipto. As maiores áreas plantadas estão nos estados de Minas Gerais (24%), São Paulo (17%) e Mato Grosso do Sul (15%). O Espírito Santo possui uma área de 227.222 ha, correspondendo 4% do total de eucalipto plantado no Brasil (IBÁ, 2017).

Os plantios de eucalipto no Brasil buscam atender a diversas demandas, como celulose e papel, produção de lenha e carvão vegetal, estacas, moirões, dormentes, chapas de fibras e de partículas e madeira serrada. Em decorrência da importância econômica dessas espécies, foi necessário o melhoramento genético florestal, para o aumento da produtividade por meio de genótipos mais produtivos, adequação da matéria-prima à sua destinação final, aumento da resistência à doença e da tolerância a estresses abiótico e climático e a manutenção da

variabilidade genética (GOLLE et al., 2009; GONÇALEZ et al., 2014; PEREIRA et al., 2000).

A hibridação e a clonagem têm sido as principais propulsoras do desenvolvimento florestal brasileiro, uma vez que esta é uma solução viável para inúmeras demandas de madeira do País. A grande variabilidade de características existente nas centenas de espécies de eucalipto é o que permite os cruzamentos interespecíficos, visando ganhos de produtividade e indivíduos mais resistentes e produtivos (NEVES et al., 2011, BRISOLA; DEMARCO, 2011).

O híbrido mais difundido no Brasil é proveniente do cruzamento *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*. De acordo com Lopes (2011) e Ruy (1998)¹, citado por Costa (2011), o objetivo do cruzamento entre essas duas espécies, é obter plantas com alta resistência a déficit hídrico (característica do *E. urophylla*) e alto potencial de enraizamento e crescimento em campo (características do *E. grandis*). Combinando as características inerentes às duas espécies, obtém-se um híbrido com boas características adaptativas às mais diferentes condições.

3.2 CASCA DE EUCALYPTUS

Por causa da demanda de madeira para suprir às necessidades da indústria, grandes quantidades de cascas são produzidas anualmente no Brasil. A casca das árvores de eucalipto pode representar de 10-18% do peso total da árvore (SJÖSTRÖM, 1981). Desta forma torna-se interessante buscar formas de aproveitamento deste resíduo e uma destinação para este material.

A composição química da casca é bastante complexa e variável entre espécies. Em sua composição, possui inúmeros elementos de interesse como açúcares, ceras, pectinas, alcoóis, óleos, flavonóides, gomas, resinas e lignina (ROWELL, 2012). Dentre estas substâncias, destacam-se os taninos, composto fenólico, com potencial para utilização em formulação de adesivos naturais em substituição de adesivos sintéticos (FOELKEL, 2006).

A extração de taninos ocorre a partir de fontes naturais como; madeira, casca e demais partes do vegetal (frutos, folhas e raízes) (ALMEIDA et al., 2014;

¹ RUY, O. F. **Variação na qualidade de madeira em clones de *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake da Ilha de Flores, Indonésia.** 69p., 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Universidade de São Paulo, Piracicaba.1998.

CARNEIRO, et al. 2001; GONÇALVES; LELIS, 2000; PAES et al., 2006; TRUGILHO et al., 2003; VIEIRA, et al., 2011). Para produção de adesivo natural à base de taninos, a casca é a principal fonte de extração, já que de acordo com Paes, et al. (2010) e Foekel (2006) os taninos podem corresponder a até 40% da massa de casca.

Para as propriedades adesivas, a concentração dos extratos da casca é determinante na viscosidade, pois ocorre rápido aumento da mesma em concentração superior a 50% de taninos, sendo mais viscosas nas concentrações normalmente requeridas para os adesivos sintéticos. A elevada viscosidade de soluções aquosas de taninos condensados ocorre pelo seu elevado peso molecular e pelas suspensões coloidais em que o acesso à água para as moléculas presentes é muito lento (PIZZI, 2003).

Ao adicionar sulfito no processo de extração para maximizar o teor de taninos, Pizzi (2003) afirmou que ocorre aumento da solubilidade, diminuição da viscosidade e elevação da umidade das resinas de taninos, permitindo a secagem lenta do adesivo. Contudo, ocorre aumento no tempo de reação, o que representa uma desvantagem à medida que, grupos sulfonatos promovem afinidade à umidade com deterioração adesiva, fraca resistência à água e linha de cola.

3.3 TANINOS VEGETAIS

Taninos são substâncias provenientes do metabolismo secundário de várias espécies de plantas superiores. De acordo com Bate-Smith e Swain (1962)², citados por Hagerman (2002), os taninos vegetais são compostos fenólicos solúveis em água com peso molecular elevado variando entre 500 e 3000 g mol⁻¹ e com propriedades de precipitar gelatinas, alcaloides e proteínas.

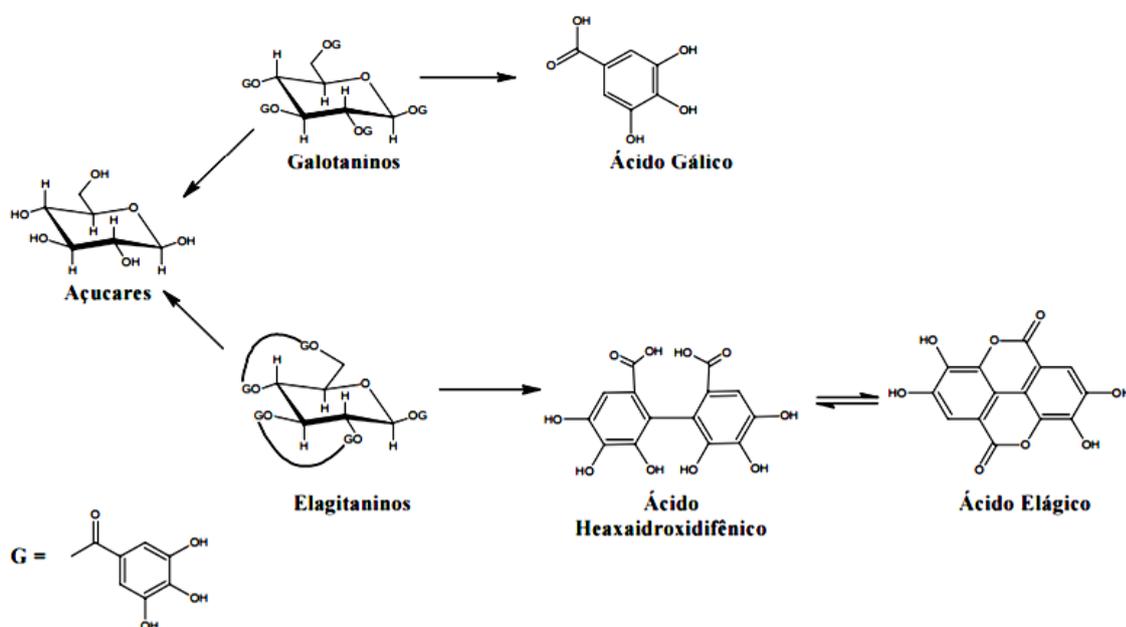
São compostos amplamente distribuídos no reino vegetal encontrados com maior frequência em espécies pertencentes ao grupo das angiospermas. Existem, entretanto, alguns gêneros de gimnospermas em que estes compostos ocorrem frequentemente, como *Pinus*, *Tsuga* e *Picea*. No grupo das angiospermas, os taninos são mais comuns em famílias de dicotiledôneas, como Fabaceae, Anacardiaceae, Mirtaceae. Já entre as monocotiledôneas, poucas espécies possuem

² BATE-SMITH, E. C.; SWAIN, T. Flavonoid compounds. **Comparative biochemistry**, v. 3, p. 755-809, 1962.

teores significativos de taninos, com exceção de algumas pertencentes à família Palmaceae, em que estes compostos são encontrados (MONTEIRO et al., 2005; VIEIRA, 2014; MOLE, 1993).

De acordo com Pizzi e Mittal (1994), a denominação tanino é utilizada para definir duas diferentes classes químicas de compostos fenólicos, os taninos hidrolisados e os condensados. Os hidrolisáveis são divididos em galotaninos, que após a hidrólise produzem ácido gálico e, elagitaninos, que após esse processo produzem ácido elágico (Figura 1). Taninos hidrolisáveis não têm ocorrência frequente em madeiras, quando comparados aos taninos condensados.

Figura 1 – Taninos hidrolisáveis

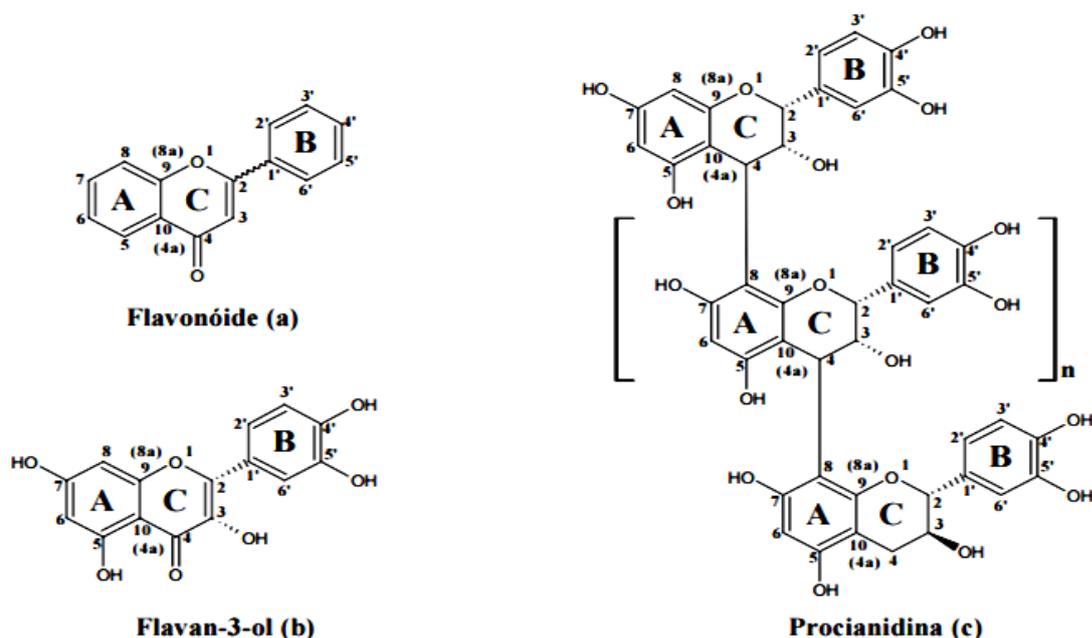


Fonte: QUEIROZ et al., 2002.

Em muitas espécies, os taninos condensados correspondem, aproximadamente, a metade da matéria seca da casca das árvores. Quimicamente, as estruturas dos taninos condensados são formadas por unidades de flavonóides (flavan 3-ol e flavan 3-4 diol). Esta ligação ocorre normalmente entre os carbonos 4 de uma estrutura e 8 da outra (Figura 2) (QUEIROZ et al., 2002; HARTZFELD et al., 2002; ALMEIDA et al., 2010).

Os taninos condensados apresentam diferentes graus de condensação, variando de 4 a 12 unidades flavonóides (dependendo do tipo e da origem dos taninos) (PIZZI, 2003). Embora os taninos condensados e hidrolisáveis interajam de forma semelhante com proteínas, a estrutura química deles é determinante quanto à sua atividade fisiológica e sua função no vegetal (INOUE; HAGERMAN, 1988).

Figura 2 - Fórmulas estruturais: A) flavonóide genérico, B) flavan-3-ol e C) tanino condensado



Fonte: QUEIROZ et al., 2002.

A capacidade de associação de grupos hidroxílicos dos taninos às ligações peptídicas dos aminoácidos presentes na proteína animal é a base das propriedades tanantes que os taninos exercem sobre o colágeno da pele dos animais ao curso de sua transformação em couro (HASLAM, 1966). Apesar de a ação tanante ser o uso mais antigo e mais difundido deste composto, os taninos também são utilizados em uma diversa gama de atividades como a fabricação de pisos cerâmicos e telhas, na perfuração de poços de petróleo (diminuindo o índice de coesão nas argilas), na indústria farmacêutica, pelas suas ações adstringentes e cicatrizantes e na produção de adesivos naturais (ALMEIDA et al., 2010; KHANBABAEE e VAN REE, 2001; PIZZI, 2003; VIEIRA et al., 2011).

3.3.1 Funções e localização dos taninos nas plantas

A ocorrência dos taninos é em praticamente todas as partes do vegetal, como tronco, casca, raiz, folhas e frutos, além de células isoladas, cadeias de células ou cavidades especiais, porém, como mencionam Paes et al. (2010), não em quantidades que justifiquem sua exploração comercial.

Em plantas vivas, os taninos ocorrem principalmente em soluções nos vacúolos das células. No processo de perda do protoplasma, consequência do envelhecimento celular, os taninos são absorvidos na parede celular (BROWN et al., 1952³, citados por CARNEIRO, 2002).

Os taninos são encontrados com frequência em estruturas especiais da planta, geralmente àquelas associadas à movimentação no vegetal. São encontrados em células glandulares, nas células de pulvino (bases do ramo das folhas) e em tecidos gerados por infecções patológicas, como os calos. Os tecidos jovens e ativos dos vegetais apresentam maior riqueza quanto à presença de taninos, entretanto, na maioria das espécies, a maior concentração de taninos ocorre na casca da árvore (PAES et al., 2006; 2010).

A presença dos taninos nas plantas está relacionada aos mecanismos de defesa contra o ataque de animais e microrganismos patógenos. De acordo com Bate-Smith (1973), os taninos desempenham uma importante função como agente repelente a animais e microrganismos que causam prejuízos à planta. Além disso, os taninos são compostos responsáveis pela adstringência de muitas frutas e vegetais, reduzindo os ataques de organismos xilófagos à planta. Essa propriedade deve-se aos complexos formados entre os taninos e às proteínas (VIEIRA et al., 2011).

3.3.2 Principais aplicações dos taninos

Um dos segmentos industriais onde os taninos vegetais são mais utilizados como matéria-prima é o de curtimento de pele animal para sua transformação em couro (BATTESTIN et al., 2004). Para Nazer et al. (2006), o tratamento de peles de animais compreende a preparação e o processamento dessa matéria-prima, utilizando grandes adições de produtos químicos e elevados volumes de água no

³ BROWN, H. P.; PANSHIN, A. J.; FORSAITH, G. C. **Textbook of wood technology**. New York: McGraw-Hill, v.2, p. 736-744, 1952.

processo, gerando cargas significativas de poluição ambiental. Os taninos são alternativas, tanto no processo de transformação de pele em couro, quanto no processo de purificação da água utilizada, em decorrência da sua capacidade de sequestro de O₂.

A adstringência em alguns alimentos que contêm taninos, como maçãs, amoras e vinho tinto é apreciada para consumo humano e podem, inclusive, trazer benefícios para a saúde humana, causada pelos complexos formados com proteínas (TAIZ; ZEIGER, 2003).

Espécies com elevados teores de taninos em suas cascas, como o Barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) são utilizadas extensivamente na medicina popular por possuir diversas propriedades farmacológicas, como suas propriedades cicatrizantes (ALMEIDA et al., 2010). Estas plantas são utilizadas na medicina para tratamento de hipertensão arterial, reumatismo, hemorragias, problemas estomacais (azia, náuseas, gastrite e úlcera gástrica), problemas renais e do sistema urinário e processos inflamatórios em geral (HASLAM, 1996).

Os taninos vegetais são utilizados ainda para a produção de adesivos naturais na indústria madeireira. De acordo com Pizzi (2003), durante a década de 1970 houve uma crise energética, e intensificou-se a busca pelo desenvolvimento de adesivos provenientes de fontes naturais, uma vez que grande parte da matéria-prima dos adesivos tradicionais é derivada do petróleo.

As pesquisas sobre a utilização de taninos para fabricação de adesivos naturais tiveram início na década de 1950, nos Estados Unidos, Venezuela, Índia, Austrália e Indonésia. Entretanto, o verdadeiro interesse pela adoção dos taninos como matéria-prima para adesivos ocorreu no início da década de 1970, após a crise do petróleo, em que houve a necessidade de inserção de materiais provenientes de fontes renováveis (PIZZI; MITTAL, 1994).

Os taninos hidrolisáveis apresentam propriedades de adesão, porém não são tão eficientes na substituição do fenol, na fabricação de resinas fenol formaldeído, como os taninos condensados, que são mais reativos. A maior reatividade dos taninos condensados é resultado do caráter fortemente nucleofílico do anel A, e conseqüentemente possuem maior capacidade de policondensação de aldeídos, ou até mesmo a autocondensação, sem a necessidade de qualquer outro agente catalisador externo.

Outro aspecto importante é que os taninos condensados são mais disponíveis na natureza, permitindo sua utilização em maiores quantidades (JORGE et al., 2001).

Segundo Pizzi (2003), cerca de 90% da produção de taninos comercializados mundialmente são condensados, e estes são economicamente e quimicamente mais interessantes para utilização na produção de adesivos, uma vez que estão, em sua maioria, presentes nas cascas e madeiras de várias espécies florestais, como nos gêneros *Acacia*, *Tsuga* e *Schinopsis*.

Para utilizar os taninos vegetais na produção de adesivo, é importante conhecer o seu teor de componentes fenólicos, e para conhecimento desta característica, adota-se a reação de Stiasny, que consiste na precipitação dos taninos do tipo flavonol por meio da condensação com o formaldeído em meio ácido (LELIS⁴, 1995, citado por SOUSA, 2006).

De acordo com Pizzi e Mittal (1994), além da reatividade, o grau de condensação dos taninos é determinante na fabricação de adesivos, uma vez que esta característica influencia a viscosidade do adesivo gerado e a ligação das moléculas de tanino. O grau de condensação é dependente da espécie, da idade e local de crescimento das árvores podendo variar de 4 a 12 unidades de flavonoides.

A viscosidade do adesivo e o tempo de formação de gel são propriedades importantes quanto à caracterização das resinas, tanto sintéticas quanto naturais. O tempo de formação de gel corresponde à velocidade de cura do adesivo, ou seja, a velocidade com que ligações tridimensionais que tornam o polímero rígido são formadas (LELIS, 1995⁴, citado por SOUSA, 2006).

Gonçalves et al. (2008) ao avaliarem as modificações causadas pela adição do tanino ao adesivo uréia formaldeído, observaram que houve uma redução na viscosidade do adesivo com adição deste componente, o que é bastante positivo no que tange a aplicabilidade da cola.

Para Pizzi e Mittal (1994) os adesivos à base de tanino-formaldeído possuem algumas limitações, uma vez que os extratos tânicos apresentam, além de compostos fenólicos reativos, substâncias que reduzem a eficiência de colagem e a

⁴ LELIS R. C. C. **Zur Bedeutung der Kerninhaltsstoffe obligatorisch verkernter Nadelbaumarten bei der Herstellung von feuchtbeständigen und biologisch resistenten Holzspanplatten, am Beispiel der Douglasie (*Pseudotsuga menziesii* Mirb. Franco)** Tese (Doutorado em Ciências Florestais). Forstliche Fakultät, Universität Göttingen, Alemanha, 1995.

resistência da linha de cola, como gomas de alto peso molecular e diferentes açúcares.

3.3.3 Extração e sulfitação dos taninos

De acordo com Mori et al. (2003), a extração de taninos pode ser realizada na casca ou no cerne de diferentes espécies. A extração é, normalmente, realizada em água quente com variação da temperatura em função da espécie, ou ainda em água fria e em solventes orgânicos. A água é um solvente eficiente e economicamente interessante, uma vez que não compromete a qualidade dos compostos tânicos para uso em adesivo (PIZZI, 2003).

Queiroz et al. (2002) utilizaram uma solução de metanol:água (8:2) e uma solução de acetona:água (7:3) para extrair polifenóis da madeira de aroeira (*Myracrodruon urundeuva*), o rendimento da extração com a solução acetona:água foi superior a extração com metanol:água, 22,4 e 18,7% respectivamente, apresentando uma diferença 3,7%.

Trugilho et al. (1997) utilizaram apenas água em fervura por 2 horas na extração de taninos da casca de diferentes espécies do cerrado mineiro. A extração foi repetida, buscando aproveitar ao máximo o resultado em extrativos. Os maiores rendimentos encontrados foram em angico vermelho e açoita cavalo, com respectivamente, 35,55 e 33,70%.

Gonçalves e Lelis (2001) realizaram a extração de taninos em cascas e madeiras de cinco leguminosas e utilizaram apenas água quente e água com adição de 5% de sulfito de sódio e observaram que o rendimento de taninos aumentou nos tratamentos com adição do sal.

Vital et al. (2004) verificaram os melhores rendimentos em taninos obtidos na extração com adição de 4,5% de sulfito de sódio, tanto para *Eucalyptus grandis*, onde o aumento foi de 30,75% na quantidade de taninos extraídos, quanto para *Eucalyptus pellita*, que aumento no rendimento de taninos chegou a 59,75%.

A extração de taninos em solução aquosa com adição de sulfito de sódio é denominada sulfitação e pode ser realizada em extração com água quente ou fria (PIZZI, 2003). A viscosidade dos extratos tânicos utilizados para a produção de adesivos é reduzida com este processo e a solubilidade em água é aumentada. Estes efeitos, segundo Carneiro et al. (2001) se devem:

1. Eliminação do grupamento éter no anel heterocíclico, que é hidrofóbico. Em decorrência da característica hidrofóbica, as soluções dos taninos em água são constituídas de suspensões hidrocoloidais, em que parte das moléculas dos taninos se hidrata e a outra parte tende a repelir a hidratação.
2. Aumento do caráter hidrofílico nas unidades flavonóides pela introdução de um grupamento sulfônico e de uma hidroxila.
3. Aumento do número de sítios sujeitos à hidratação pela abertura do anel heterocíclico, além da redução da rigidez das moléculas de taninos e do número de ligações de hidrogênio.

Com o processo de sulfitação, os anéis A (resorcinólicos ou floroglucinólicos) das unidades flavonóides têm seu caráter nucleofílico sensivelmente aumentado. Permite também, a maior disponibilidade das moléculas de taninos para reações com o formaldeído, uma vez que a mobilidade dessas moléculas é aumentada. Os dois fatores favorecem a formação de ligações cruzadas entre as moléculas, resultando em maior força das cadeias dos adesivos tanino-formaldeído (PIZZI, 2003; VITAL et al., 2004).

3.3.4 Influência do ambiente no teor de taninos

De acordo com Hillis (1971), o teor de taninos presentes na mesma espécie, cultivada em ambientes diferentes e exposta a diferentes condições climáticas, de solo e variações sazonais, pode apresentar acentuada diferença.

Monteiro et al. (2006) ao pesquisarem sobre os teores de taninos de *Myracrodruon urundeuva* e *Anadenanthera colubrina* na Caatinga observaram que a síntese de taninos está intimamente relacionada a sazonalidade e, essas espécies demonstram maiores produtividades nos períodos de estiagem que nos chuvosos.

Ao avaliar a influência da sazonalidade na produção de metabólitos secundários em espécies do semiárido brasileiro, Chaves et al. (2013) observaram que no verão, os teores de taninos foram mais elevados que no inverno. Para Koes et al. (2005) é esperado que em épocas ou regiões com maiores incidências de radiações UV ocorra maior produção de compostos tânicos, uma vez que estes têm a produção estimulada quando o vegetal está exposto a situações de estresse.

Jacobson et al. (2005) avaliaram a influência de fatores edáficos na produção

de fenóis totais e taninos em duas espécies de barbatimão e observaram que no período chuvoso, houve um aumento na concentração de taninos dentro do grupo dos fenóis, sendo 85% destes constituídos de taninos, enquanto na época seca não ultrapassou 78%.

Ao avaliar a influência do período de coleta das cascas de jurema-preta (*Mimosa tenuiflora*) para extração de taninos para produção de adesivos, Azevêdo et al. (2015) observaram que o teor de taninos condensados foi maior no mês de dezembro, período chuvoso na região de estudo, e os menores teores de taninos no mês de agosto, período de estiagem. Os autores observaram que no período que apresentou os menores resultados para o teor de taninos havia uma grande quantidade de frutos nas árvores e este resultado corrobora com o encontrado por Paes et al., (2010) que avaliaram a quantidade de taninos em *Anadenanthera colubrina* var. *cebil* em diferentes partes do vegetal e encontraram altos percentuais de taninos nos frutos.

Como os taninos são compostos produzidos pela planta como substância de defesa, estes são translocados da casca para os frutos para evitar o ataque de predadores, organismos xilófagos em função de sua característica adstringente (AZEVEDO et al., 2017).

4 METODOLOGIA

4.1 ORIGEM E PREPARO INICIAL DO MATERIAL

Para a realização da pesquisa, foram utilizadas cascas de *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis* com sete anos de idade, provenientes de plantios experimentais, implantado no espaçamento 3 x 3 m, localizados nos municípios de Nova Almeida (ES) e Montezuma (MG), fornecidas por uma empresa de celulose. Os ambientes de origem deste material possuem um histórico de precipitação média anual de 1250 e 500 mm, respectivamente, de acordo com os dados fornecidos pela empresa. Foram utilizados materiais de oito clones diferentes, selecionados com base nos maiores volumes de cascas, em ambos ambientes.

As cascas foram armazenadas por agrupamento de amostras representantes dos dois ambientes no Laboratório de Painéis da Universidade Federal do Espírito Santo, Jerônimo Monteiro - ES. Cada clone foi representado por cinco repetições em cada ambiente, e cada árvore, uma repetição. O material foi seco ao ar e periodicamente revolvido, para a secagem uniforme e evitar o aparecimento de organismos xilófagos.

4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS CASCAS

Para facilitar a homogeneização do material, após secas ao ar, as cascas foram fragmentadas em serra fita e passadas pelo moinho de martelo ao utilizar a peneira de malha 8 mm. Posteriormente, as partículas foram novamente moídas em moinho do tipo Willey e classificadas em peneiras de 40 e 60 *mesh*, e o material utilizado para as análises químicas foi aquele retido na peneira de malha de 60 *mesh*. As cascas foram submetidas às análises de determinação do teor de extrativos totais, conforme *Technical Association of the Pulp and Paper Industry - TAPPI* (1996), teor de lignina total (GOLDSCHIMILD, 1971; GOMIDE; DEMUNER, 1986), teor de cinzas conforme a Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel - ABTCP (1977) e pH e capacidade tampão (ALMEIDA, 2009).

Para determinação do teor de extrativos totais, adotaram-se os procedimentos descritos pelo método T204 om-88 (TAPPI, 1996), em que foram utilizados 2,0 g de casca, base seca, em extrator *Soxhlet* com solução de tolueno:etanol (2:1) durante 5 horas, etanol por 4 horas e posteriormente em água quente, em banho-maria, por 1

hora. Para determinação do teor de extrativos totais em porcentagem, o material foi levado à estufa (103 ± 2 °C) após o ciclo de extração, e a determinação foi pela diferença de massa do material antes e depois do processo, ao considerar a quantidade de partículas utilizadas na extração (base seca).

Para obtenção do teor de lignina total, determinou-se a lignina solúvel e a lignina insolúvel. Para tanto, submeteram-se 0,3 g (base seca) de material livre de extrativos à hidrólise com ácido sulfúrico a 72% durante 60 minutos em banho-maria (30 ± 1 °C), que foram posteriormente autoclavadas por 60 minutos e filtradas. A lignina insolúvel corresponde ao material precipitado retido no filtro após a filtração, determinada pela razão entre a massa da amostra filtrada e a massa absolutamente seca após o processo. O líquido utilizado para lavar e filtrar a amostra, foi utilizado para determinação da lignina solúvel, por meio de análise em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 280 e 215nm. O teor de lignina total corresponde à soma dos percentuais de lignina solúvel e insolúvel.

Para determinação do teor de cinzas, modificou-se o que é previsto no método M-11/77 da ABTCP (1977) e foram utilizados 2,0 g (base seca) de partículas, em cadinhos de porcelana que foram alocados em mufla elétrica a 500°C durante 6 horas, e permaneceram tampados nas primeiras 3 horas e sem a tampa nas 3 horas restantes. Procedimento adotado por causa da massa reduzida das amostras e conseqüente volume elevado das mesmas, para evitar perdas durante as análises.

Para determinação do pH e da capacidade tampão foram solubilizadas 5,0 g de partículas (base seca), em 150 mL de água destilada. Essas amostras foram avaliadas em dois métodos, e foram submetidas a refluxo (100°C) por 20 minutos, e à agitação em temperatura ambiente (25°C), por 24 horas. Retirou-se uma alíquota de 50 mL do extrato aquoso, e submetido à agitação em um Becker. Após calibração do pHmetro digital com soluções tampão 4 e 7, o pH inicial da solução foi obtido e, posteriormente, os extratos foram titulados com solução de hidróxido de sódio - NaOH 0,001N até alcançarem o pH 7, e determinou-se a capacidade tampão ácida em mmol L⁻¹ e em seguida transformada em mmolNaOH 5g⁻¹.

4.3 EXTRAÇÃO DOS TANINOS VEGETAIS E CARACTERIZAÇÃO DOS POLIFENÓIS

Para extração dos taninos, foram pesadas 10 g (base seca) de material, e

junto a estas foi alocado 5% de sulfito de sódio - Na_2SO_3 , com o objetivo de aumentar a extração dos polifenóis, e 150 mL de água destilada em balão volumétrico, sob refluxo durante 2 horas (VIEIRA et al., 2014). O percentual de sal utilizado no processo de extração baseou-se em resultados obtidos nos trabalhos realizados por Carneiro (2002); Vital et al, (2004) e Teodoro e Lelis (2013) que também trabalharam com extração de taninos da casca de eucalipto.

A partir de extratos tânicos obtidos, foram determinados os teores de extrativos totais, de taninos condensáveis e de não taninos. Os taninos condensados foram quantificados por meio da reação de Stiasny e a reatividade pelo método Ultravioleta (WISSING, 1955; VIEIRA, 2010; ALMEIDA, 2010).

4.3.1 Teores de extrativos totais, taninos e não taninos

Do filtrado obtido por meio da extração dos polifenóis, 25 mL foram utilizados para a determinação da massa de extrativos totais da casca, mediante secagem em estufa ($103 \pm 2^\circ\text{C}$), até massa constante. A resultante da diferença entre a massa antes e depois de seca correspondeu à quantidade de extrativos em gramas em 25 mL de solução, e, ao considerar a quantidade de partículas (base seca) e o volume inicial empregados na extração, obteve-se o teor de extrativos (%).

Para a determinação do teor de taninos condensados, após cada extração, 50 mL de solução foi disposta em um balão volumétrico com 1 mL de ácido clorídrico concentrado e 4 mL de formaldeído (37%), e estes foram mantidos em manta térmica sob refluxo durante 30 minutos. O material foi filtrado sob vácuo e o precipitado, lavado com água destilada aquecida. Posteriormente o mesmo foi submetido à secagem em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ até estabilização da massa. O teor de taninos condensados contidos nos extratos (Número de Stiasny - NS) foi obtido pela razão entre a massa de taninos e a massa dos extrativos totais (Equação 1).

$$\text{NS (\%)} = \frac{\text{Massa de taninos}}{\text{Massa extrativos totais}} \times 100 \quad (1)$$

O percentual de taninos foi obtido pelo produto do número de Stiasny pelo teor de extrativos totais determinados, uma vez que a diferença entre teor de

extrativos e de taninos fornece a percentagem de não taninos.

4.3.2 Teor de polifenóis reativos pelo método ultravioleta – UV

A determinação dos polifenóis reativos é embasada na reação de Stiasny e seguiu o mesmo procedimento anterior (4.3.1). Após o resfriamento, a solução foi filtrada em filtro de vidro sintetizado com porosidade nº 3 e a resultante utilizada na determinação da absorbância em espectrofotômetro UV à 280nm.

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, quando houver. Mediante uma relação entre a diferença da absorbância do extrato antes e depois da reação de Stiasny, foi calculada a reatividade dos taninos (Equação 2).

$$\text{Reatividade UV (\%)} = \frac{(A_{\text{antes}} \times \text{Diluição}) - (A_{\text{depois}} \times \text{Diluição})}{A_{\text{antes}}} \times 100 \quad (2)$$

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.

4.4 EXTRAÇÃO TANINOS EM AUTOCLAVE

Para os diferentes ambientes o clone que apresentou maior rendimento em taninos foi submetido à extração em autoclave, para posterior preparação e caracterização das propriedades tecnológicas do adesivo a ser produzido.

As cascas foram mantidas em autoclave, por um período de 2 horas, ao adotar a relação licor:casca de 15:1 a uma temperatura de 100°C. Posteriormente, o material foi filtrado, disposto em bandejas e seco em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ por 8 horas, para uma secagem inicial do extrato, após isto, a temperatura da estufa foi ajustada para 60°C até secagem completa. Posteriormente, o material foi triturado com grau e pistilo e passado em peneira de 270 *mesh*, para obter o extrato tânico na forma de pó.

4.5 PROPRIEDADES DO EXTRATO TÂNICO

O extrato em pó foi diluído na relação 1:1 em água destilada, e foram avaliadas a viscosidade, teor de sólidos totais, tempo de formação de gel, densidade, pH e solubilidade. Todas as análises foram realizadas em duplicata. A viscosidade foi determinada com viscosímetro digital, com haste SPL 3 e rotação de 12 rpm. O teor de sólidos (TST), em porcentagem, foi determinado de acordo com Brito (1995), pela razão da massa de 2,0g de material, antes e após secagem em estufa por aproximadamente 12 horas a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ (Equação 3).

$$\text{TST (\%)} = \frac{\text{Massa seca}}{\text{Massa úmida}} \times 100 \quad (3)$$

O tempo de gel (TG) em minutos foi determinado por meio da adição de 10 g do extrato em um tubo de ensaio com uma solução de formaldeído a 37% (catalisador) na proporção de 20% com base no teor de sólidos totais. A mistura foi homogeneizada em banho-maria (90°C) até o ponto de endurecimento, e o tempo (em segundos) necessário para que ocorra a mudança do extrato para a fase de gel cronometrado.

A densidade foi obtida conforme metodologia descrita por Paes (1997) por meio da razão da massa e do volume conhecido (g cm^{-3}) de um recipiente, para tanto, foram utilizados picnômetros de 25 mL preenchidos com o extrato à temperatura ambiente. O pH da solução de 50% do extrato tânico foi determinado por meio de pHmetro digital à temperatura ambiente (25°C) e calibrado em soluções tampão padronizadas (pH 4, 7 e 10).

A solubilidade foi determinada de acordo com a metodologia proposta por Gonçalves (2000) por meio da diluição de 5g de extrato (base seca) em 1 litro de água destilada aquecida (50°C) em que a solução foi homogeneizada e posteriormente a mesma foi filtrada em filtro de vidro sintetizado com placa porosa nº 3 para reter o resíduo não solubilizado. Ao final o filtro foi levado a estufa a $103^\circ \pm 2^\circ\text{C}$ e a solubilidade determinada por meio da Equação 4.

$$S(\%) = 100 \times \frac{(ME-MR)}{ME} \quad (4)$$

em que: ME é a massa inicial do extrato; e MR a massa do resíduo.

4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

O experimento foi realizado em delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial (2 x 8) e o ambiente representou 2 níveis e o clone 8. Para as propriedades químicas das cascas de eucalipto e as propriedades tecnológicas do extrato tânico realizaram-se, após aplicação dos testes de normalidade (Shapiro-Wilk) e homocedasticidade (Cochran), a análise de variância (ANOVA) e teste F ($p < 0,05$) quando este não foi significativo ($p < 0,01$). Para os casos em que houve diferença significativa entre os clones e entre os ambientes, utilizou-se o teste Tukey ($p < 0,05$), quando este não foi significativo, utilizou-se $p < 0.01$ para comparação das médias.

Com aplicação do teste Tukey para o rendimento em taninos, determinou-se o clone para extração em autoclave e para determinação da influência do ambiente nas propriedades tecnológicas do extrato tânico deste clone, utilizou-se a ANOVA em delineamento inteiramente casualizado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS CASCAS DE EUCALIPTO

5.1.1 Teor de extrativos, lignina e cinzas

Os resumos das análises de variância do teor de extrativos, lignina e cinzas das cascas de clones de eucalipto em cada ambiente constam no Apêndice A.

Para os teores de extrativos, não houve diferença estatística entre os dois ambientes, porém houve diferença entre os clones e interação entre os fatores Ambiente x Clone. Os maiores valores absolutos de extrativos foram apresentados pelo clone 5 em ambos ambientes (Tabela 1).

Tabela 1 - Teores médios para extrativos, lignina e cinzas das cascas obtidas nos clones de eucalipto em cada ambiente estudado

Clone	Extrativos (%)		Lignina Total (%)		Cinzas (%)	
	A ^{ns}	B	A ^{**}	B	A ^{**}	B
1	17,4 aCD	16,8 aD	26,55	22,64	3,05 aBC	1,93 bB
2	20,0 aABC	19,8 aBCD	28,78	22,93	4,26 aA	2,31 bAB
3	18,8 aBCD	18,2 aCD	23,58	22,21	4,23 aA	2,32 bAB
4	20,7 aAB	21,9 aAB	26,61	22,79	2,74 aC	2,28 bAB
5	22,4 aA	24,0 aA	27,85	23,65	3,35 aB	2,74 bA
6	21,8 aAB	19,9 aBC	24,91	23,38	2,69 aC	2,18 bAB
7	16,2 aD	17,2 aCD	27,07	25,24	2,62 aC	2,09 bB
8	21,8 aAB	18,9 bBCD	25,14	21,38	3,58 aB	2,48 bAB
Média	19,88 ^{ns}	19,58	26,31 ^{**}	23,03	3,31 ^{**}	2,29

A e B - ambientes de origem do material, Nova Almeida – ES e Montezuma - MG, respectivamente. Médias seguidas pela mesma letra minúscula nas linhas não diferem entre si estatisticamente entre os ambientes pelo teste Tukey ($p > 0,05$). Médias seguidas de mesma letra maiúscula nas colunas não diferem entre si estatisticamente dentro de cada ambiente pelo teste Tukey ($p > 0,05$). ** - há diferença significativa ($p < 0,01$); ns – não há diferença significativa pelo teste F ($p > 0,05$).

Os resultados obtidos para o teor de extrativos corroboram com os encontrados por Andrade et al. (2010) que ao avaliarem a composição química da madeira e da casca de diferentes espécies e clones de eucalipto obtiveram para o híbrido *E. grandis* x *E urophylla* teores de extrativos totais de 23% na casca.

Os valores apresentados por todos os clones são maiores que os resultados existentes na literatura para teor de extrativos totais encontrado na madeira de *Eucalyptus*. No trabalho realizado por Silvério et al. (2006), o teor de extrativos na madeira de *Eucalyptus urophylla* x *grandis* foi de 2,36% e ao avaliar a madeira de *Eucalyptus grandis*, Poletto (2016) encontrou teores de extrativos de 4,2%.

Os teores de extrativos e outros componentes do vegetal variam suas quantidades em função dos tecidos em que se encontram. De acordo com Foelkel (2006) a casca é a fração da árvore que possui os maiores teores de extrativos, uma vez que suas células são destinadas a reserva de extrativos e transporte de seiva elaborada. Dessa forma, explicam-se os valores encontrados na casca serem bem superiores aos valores obtidos em análises que avaliaram os extrativos em madeiras de eucalipto.

Os extrativos totais são caracterizados por diferentes compostos, como os polifenólicos (taninos), as ceras, os flavonóides e os açúcares. Em função do uso a que se destina o material, o alto percentual de extrativos pode ser prejudicial, porém, neste trabalho é interessante, uma vez que os taninos, um composto fenólico, é um dos principais objetos de estudo.

O teor de lignina total foi correspondente à soma dos percentuais de lignina solúvel e de lignina insolúvel presente nas cascas. Na análise estatística, não houve interação Ambiente x Clone, porém, houve diferença significativa ($p < 0,01$) entre os dois ambientes. O ambiente A, correspondente à região com maior índice de precipitação, apresentou as maiores médias para este componente. Os teores de lignina presentes nas cascas são inferiores aos contidos nas madeiras (FOELKEL, 2006).

Os resultados obtidos neste estudo foram próximos aos encontrados por Andrade et al. (2010), onde a casca do híbrido de *E. grandis* x *E. urophylla* apresentou média de 23% de lignina total que ao avaliarem a composição química da casca e da madeira de toras utilizadas no cultivo de shitake.

Quando comparado aos resultados encontrados para o teor de lignina na madeira, os resultados obtidos neste estudo foram menores que os encontrados por Neves et al. (2011), que ao avaliarem a madeira de três clones de *Eucalyptus* provenientes de uma região de precipitação média anual de 1250mm obtiveram em média, 29,7% de teores de lignina total.

Ao avaliar a influência do espaçamento nas propriedades da madeira de clones de eucalipto, Brito (2017) encontrou para o *E. urophylla* x *E. grandis* 27,9% de lignina total, valor mais aproximado do encontrado neste estudo.

O teor de cinzas apresentou diferença significativa ($p < 0,01$) entre os ambientes avaliados, entre os clones e houve interação Ambiente x Clone (Apêndice A3). O ambiente A apresentou a maior média. Os clones 2, 3, 5 e 8 se destacaram dos demais. Minini et al. (2017) ao avaliarem resíduos de madeira de eucalipto e adesivo tânico para produção de painéis aglomerados encontraram resultados para teores de cinzas da casca de eucalipto de 2,11%, média próxima as encontradas neste trabalho enquanto para a madeira, os autores obtiveram 0,22%.

Diferentemente da madeira, as cascas podem apresentar teores de cinzas de até 10% da sua massa, correspondendo a 10 vezes o teor de cinzas normalmente encontrado na madeira. Isso porque a planta acumula minerais nas células de parênquima, ou os está translocando livres ou adsorvidos na composição de constituintes da seiva orgânica. Nas cascas o elemento que ocorre em maior quantidade é o cálcio (82-95%), seguido do potássio e do magnésio que ocorrem em quantidades secundárias, já os demais elementos ocorrem em quantidades inferiores a 1% (ANDRADE et al., 2010; FOELKEL, 2006).

Mantendo resultados elevados, Bragatto (2010) ao realizar análise do teor de cinzas em cascas de *E. urophylla* x *E. grandis* e *E. grandis* para produção de bioetanol encontrou resultados de 4,06% e 7,14%, respectivamente.

5.1.2 pH e capacidade tampão

Os resumos das análises de variância do pH e capacidade tampão das cascas de clones de eucalipto em cada ambiente nos dois métodos, água quente e fria, constam no Apêndice B. O valor médio do pH para amostra solubilizada em água quente não apresentou diferença significativa entre os ambientes, porém houve diferença entre os clones para ambos ambientes. Para a solubilização em água fria também não houve diferença significativa entre os ambientes (Tabela 2).

O valor do pH da madeira, assim como a capacidade tampão variam de acordo com a espécie, idade e condições de crescimento da árvore. De acordo com Iwakiri (2005) o pH das madeiras é variável, porém possui caráter predominantemente ácido e encontra-se em torno de 3 a 6.

O pH de uma solução aquosa consiste na concentração de íons dissociados de H^+ e OH^- e a capacidade tampão de determinada amostra indica o quanto o material é capaz de resistir à variação de pH do meio.

Tabela 2 - Valores médios de pH e capacidade tampão ácida para cada ambiente, com solubilização da amostra em água quente e água fria

Água quente				
Clone	A^{ns}		B^{ns}	
	CTA^{**}	CTB^{**}		
1	4,28 aB	4,29 aBCD	0,0576 aCD	0,0585 aD
2	4,08 aB	4,12 aDE	0,0825 aBCD	0,0802 aBCD
3	5,10 aA	4,65 bA	0,0474 aD	0,0713 aCD
4	4,04 bB	4,27 aCDE	0,1018 bAB	0,1494 aA
5	4,29 bB	4,51 aABC	0,0889 bBC	0,1154 aAB
6	4,02 aB	4,16 aDE	0,1345 aA	0,1044 bBC
7	4,30 bB	4,61 aAB	0,0537 aCD	0,0490 aD
8	4,15 aB	3,95 aE	0,0734 aBCD	0,0974 aBC
Média	4,28 ^{ns}	4,32 ^{ns}	0,0799 ^{**}	0,0907 ^{**}

Água fria				
Clone	A^{ns}		B^{ns}	
	CTA[*]	CTB[*]		
1	4,39	4,35	0,0205 bC	0,0337 aCD
2	4,15	4,15	0,0332 aABC	0,0401 aBC
3	5,00	4,78	0,0254 aBC	0,0323 aCD
4	4,14	4,30	0,0387 bAB	0,0635 aA
5	4,40	4,47	0,0301 bABC	0,0508 aAB
6	4,13	4,28	0,0430 aA	0,0460 aBC
7	4,37	4,73	0,0228 aC	0,0228 aD
8	4,03	4,23	0,0394 aAB	0,0321 aCD
Média	4,32 ^{ns}	4,41 ^{ns}	0,0316 [*]	0,0401 [*]

A e B - ambientes de origem do material, Nova Almeida – ES e Montezuma - MG, respectivamente. CTA; CTB – Capacidade tampão ácida em $mmol NaOH.5g^{-1}$ nos ambientes A e B, respectivamente. Médias seguidas pela mesma letra minúscula, na linha, ou maiúscula, na coluna, não diferem entre si estatisticamente entre os ambientes pelo teste Tukey ($p > 0,05$). ns – não há diferença significativa pelo teste F ($p > 0,05$). ** - há diferença significativa ($p < 0,01$), * - há diferença significativa ($p < 0,05$), pelo teste F.

Os clones, independente do ambiente e do método de preparo da amostra para obtenção do pH, apresentaram resultados de caráter ácido. As variações encontradas entre os ambientes em ambos os métodos foi pequena, 0,6% para as

amostras solubilizadas em água quente e 2% em água fria.

Quanto à capacidade tampão, houve diferença estatística entre os ambientes, e diferentemente das outras características, o ambiente B apresentou melhores resultados nos dois métodos de análise, enquanto o ambiente A apresentou menores médias que o B, fazendo-se necessário maior quantidade de hidróxido de sódio (NaOH) para modificar o pH da solução o fazendo alcançar o pH 7 nas amostras do ambiente A.

Ao avaliarem resíduos de madeira de eucalipto para produção de painéis aglomerados, Minini et al. (2017) encontraram resultados parecidos para a casca de eucalipto nos dois métodos de análise, pH de 4,96 e 4,27 e CT de 0,0903 e 0,1819 mmolNaOH 5g⁻¹ em água fria e em água quente, respectivamente. Martins (2016) ao avaliar painéis aglomerados fabricados com madeira de eucalipto e resíduos agroindustriais obteve resultados de pH e CT de 4,7 e 0,0531 em água fria, e, 4,89 e 0,1164 em água quente para a madeira de eucalipto.

Como as cascas de eucalipto deste estudo serão destinadas a extração de taninos para utilização como adesivo natural é necessário conhecer o pH deste material, uma vez que, de acordo com Iwakiri (2005) é importante observar a influência do pH tanto da madeira que será colada como do adesivo. O pH da madeira varia conforme a espécie encontrando-se de 3 a 6 enquanto o pH do adesivo deve permanecer no intervalo de 2,5 a 11. O baixo pH da madeira pode favorecer o processo de pré-cura do adesivo antes da prensagem, impedindo o movimento de fluidez e penetração do adesivo, prejudicando a qualidade da linha de cola, tornando-a menos resistente (ALMEIDA,2009).

5.2 EXTRAÇÃO DE TANINOS EM LABORATÓRIO

Os resultados da extração de taninos em laboratório visando determinar, com base nos valores médios de teor de extrativos, número de Stiasny, taninos, não taninos e reatividade ultravioleta nos diferentes ambientes, qual clone seguiria para a extração em autoclave para posterior produção do adesivo (Tabela 3). Os resumos das análises de variância teor de extrativos, número de Stiasny, taninos, não taninos e reatividade ultravioleta do extrato tânico das cascas de clones de eucalipto em cada ambiente constam no Apêndice C.

Tabela 3 - Valores médios para o teor de extrativos, número de Stiasny, taninos, não taninos e reatividade ultravioleta nos diferentes ambientes

Clone	Extrativos (%)		NS (%)		Reatividade UV (%)		Taninos (%)		Não taninos (%)	
	A**	B	A**	B	A**	B	A**	B	A*	B
1	17,79	15,64 de	47,13	22,29 def	80,63	69,75 bcd	8,63	3,46 cd	9,16	12,18 b
2	22,85	20,51 ab	52,33	37,59 ab	83,71	79,52 ab	12,04	7,85 ab	10,81	12,66 ab
3	18,49	18,11 cde	35,10	18,13 f	72,92	56,61 e	6,51	3,29 cd	11,98	14,82 a
4	19,35	19,74 bcd	45,21	29,20 bcd	74,15	63,62 de	8,84	5,76 bc	10,52	13,99 ab
5	23,90	22,42 a	58,59	41,09 a	84,23	80,23 a	14,07	9,21 a	9,83	13,21 ab
6	21,63	19,07 abc	43,07	29,01 cde	77,11	67,56 cd	9,54	5,56 bc	12,09	13,62 a
7	15,78	16,76 e	34,88	19,66 ef	82,76	58,51 de	5,49	3,26 d	10,28	13,49 ab
8	24,44	19,23 ab	52,27	35,14 abc	82,36	72,78 abc	12,73	6,74 ab	11,71	12,49 ab
Média	20,53**	18,93	46,07**	29,01	79,74**	68,57	9,73**	5,64	10,80*	13,31

A e B - ambientes de origem do material, Nova Almeida – ES e Montezuma - MG, respectivamente. NS – Número de Stiasny. ** - há diferença significativa ($p < 0,01$) pelo teste F. * - há diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste F. As médias dos clones seguidas de mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p > 0,01$ ou $p > 0,05$).

De acordo com Vieira et al. (2014), a extração aquosa de taninos condensados na presença de sulfito de sódio é chamada sulfitação, e é adequada para a extração de taninos para produção de adesivos, pois possibilita a obtenção de taninos mais solúveis em água e com menor viscosidade.

Para caracterização da composição das cascas, o teor de extrativos é um parâmetro inicial, uma vez que, por meio deste resultado é possível conhecer o tratamento que possui maiores quantidades de extrativos já que os taninos, produto de interesse deste estudo é um composto presente nos extrativos da casca.

Observou-se que o ambiente A, se destacou em teores de extrativos quando comparado ao ambiente B. O clone 5 apresentou o melhor resultado entre os demais, porém não diferiu estatisticamente dos clones 2, 6 e 8.

Ao avaliar o teor de taninos em diversas espécies de eucalipto, Trugilho et al. (2003) encontraram para a casca de *Eucalyptus grandis* 13,49% e para o *E. urophylla* 14,9% de teor de extrativos. Teodoro (2008) encontrou 16,3% de teor de extrativos em cascas de *Eucalyptus pellita* ao empregar 5% de sulfito de sódio no processo de extração, assim como neste trabalho.

Carneiro et al. (2009) observaram o teor de extrativo de 23,26% para a espécie de angico vermelho (*Anadenanthera peregrina*), com extração em água quente sendo estes valores relativamente próximos com as cascas analisadas neste estudo.

O Número de Stiasny (NS) expressa o teor de polifenóis reativos (taninos condensados) existentes no extrato frente ao formaldeído em meio ácido. O ambiente A, assim como para o teor de extrativos, forneceu resultados superiores ao ambiente B. O clone 5 apresentou a melhor média, porém não diferiu estatisticamente dos clones 2 e 8.

Ao avaliar adesivos à base de taninos extraídos da casca de *Eucalyptus pellita*, Sousa (2006) encontrou, com adição de 5% de sulfito de sódio, NS de 49,2%, resultado semelhante ao obtido neste estudo para o clone 5. Valores superiores de NS foram obtidos por Andrade et. al. (2013), que ao avaliarem a influência de diferentes povoamentos florestais na produção de taninos obtiveram resultados para o número de Stiasny em extratos aquosos de angico vermelho (*Anadenanthera peregrina*) de 85,70%.

Teodoro e Lelis (2003) obtiveram NS de 40% ao avaliar as propriedades de taninos extraídos com água quente e adição de 2% de sulfito de sódio da casca de

Eucalyptus pellita. Ao avaliar adesivos à base de taninos das cascas de duas espécies de eucalipto, Vital et al. (2004) encontraram resultados médios de NS de 70% para *Eucalyptus grandis* e 72% para *Eucalyptus pellita* ambos extraídos em água quente com adição de 4,5% de sulfito de sódio.

Quanto à reatividade ultravioleta, realizada em espectrofotômetro no comprimento de onda de 280nm, o ambiente A foi superior ao B. Os clones 5, 2 e 8 tiveram os melhores resultados. O método da reatividade ultravioleta para obtenção do percentual de polifenóis reativos é considerado mais eficaz que o método da reação de Stiasny, uma vez que por meio da reatividade ultravioleta são considerados os polifenóis que reagem com o formaldeído, mas não se precipitam como os taninos (VIEIRA et al., 2014). Dessa forma, os valores obtidos para a reatividade UV foram superiores aos obtidos pelo método do NS.

Teodoro (2008) encontrou para a extração com adição de 5% de sulfito de sódio, média de 95,3% para reatividade UV na casca de *Eucalyptus pellita*. Teodoro e Lelis (2003) ao avaliarem as propriedades de taninos extraídos com água quente e adição de 2% de sulfito de sódio da casca de *Eucalyptus pellita* obtiveram resultados de reatividade UV de 60 a 78%.

O rendimento em taninos foi superior no ambiente A. Como as demais propriedades apresentadas, o clone 5 apresentou as melhores médias, porém não diferiu dos clones 2 e 8. O rendimento em taninos, de acordo com Paes et al. (2006) representam de 2 a 40% da massa seca da casca de várias espécies, corroborando com os resultados obtidos no presente estudo.

Teodoro (2008) obteve 7,28% de taninos ao avaliar o extrato da casca de *Eucalyptus pellita* com adição de sulfito de sódio. Vital et al. (2004) ao avaliar taninos extraídos de casca de eucalipto encontraram médias de 18% de taninos para *Eucalyptus grandis* e 10% para *E. pellita*, ambos com adição de 4,5% de sulfito de sódio. Silva (2001) encontrou resultados de 9,11% de taninos em cascas de *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis* em extração com adição de 5% de sulfito de sódio, valor semelhante aos obtidos neste estudo.

Os não taninos apresentaram diferença significativa entre os ambientes, e os menores resultados foram para o A. Diferentemente das outras propriedades, o percentual de não taninos deve ser o menor possível, pois estes são correspondentes aos açúcares e outros extrativos não fenólicos presentes no extrato

e estes compostos influenciam de forma negativa a qualidade do adesivo. De acordo com Pizzi e Mittal (1994), a presença de açúcares e gomas de alto peso molecular no extrato tânico reduz a resistência à água e aumentam a viscosidade dos adesivos.

Vital et al. (2004) encontraram para cascas de *Eucalyptus grandis* o resultado médio de 8% de não taninos e para *Eucalyptus pellita* 3,5%. Silva (2001) encontrou 8,3% de não taninos para *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis*, e 6,24 para *E. pellita*. Santiago (2016) ao produzir adesivos à base de tanino a partir de cascas de eucalipto obteve 4,6% de não taninos.

Com base nos resultados expostos é possível observar que em todas as propriedades avaliadas o clone 5 se destacou dos demais e apesar de não ter diferido estatisticamente de outros clones, foi o que apresentou as melhores médias em todas as variáveis, com exceção do teor de não taninos, em que o clone com menor média foi o 1, porém o mesmo não difere estatisticamente do 5. Desta forma, o clone 5 seguiu para extração em autoclave para produção do adesivo.

Vale ressaltar que o ambiente A (Nova Almeida – ES) apresentou os melhores resultados que o ambiente B (Montezuma – MG), e não diferiu dos resultados encontrados por diferentes autores como Azevêdo et al. (2015), que, ao avaliarem o teor de taninos em árvores de jurema-preta (*Mimosa tenuiflora* (Willd.) Poir.) no estado da Paraíba em diferentes épocas do ano, encontraram maiores resultados no período chuvoso. E os menores resultados foram obtidos no período de estiagem.

Corroborando com os resultados encontrados, Jacobson et al. (2005) ao avaliarem a influência de fatores edáficos na produção de fenóis totais e taninos em duas espécies de barbatimão observaram que no período chuvoso, houve um aumento na concentração de taninos dentro do grupo dos fenóis, sendo 85% destes constituídos de taninos, enquanto na época seca não ultrapassou 78%.

No entanto, Koes et al. (2005), citam que em épocas ou regiões com maiores incidências de radiações UV ocorra maior produção de compostos tânicos, uma vez que estes têm a produção estimulada quando o vegetal está exposto a situações de estresse e Monteiro et al. (2006), que ao estudarem os teores de taninos de espécies da Caatinga (*Myracrodruon urundeuva* e *Anadenanthera colubrina*) observaram que a síntese de taninos está intimamente relacionada a sazonalidade e

essas espécies demonstram maiores produtividades nos períodos de estiagem que nos chuvosos.

Quanto aos resultados obtidos no presente estudo, os melhores resultados apresentados pelo ambiente com maior precipitação podem ser justificados pela disponibilidade de nutrientes diferentes para assimilação pela planta, além da maior translocação dos componentes da árvore implantada no ambiente com maior precipitação.

5.3 PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DO ADESIVO

Os resultados apresentados na Tabela 4 são correspondentes ao adesivo produzido a partir da extração do clone 5 em autoclave. As propriedades tecnológicas do adesivo foram determinadas por meio de uma solução de 50% de extrato tânico. Os resumos das análises de variância da viscosidade, teor de sólidos totais, tempo de formação de gel, pH densidade e solubilidade do extrato tânico das cascas de clones de eucalipto em cada ambiente constam no Apêndice D.

Tabela 4 - Valores médios para viscosidade, teor de sólidos, tempo de formação de gel, pH, densidade e solubilidade obtidos a partir dos extratos tânicos da casca de eucalipto provenientes dos dois ambientes

Ambiente	Visc.** (cP)	TS^{ns} (%)	TFG* (min)	pH**	Dens.* (g cm⁻³)	Sol.^{ns} (%)
Nova Almeida	8132,85 b	42,57 a	1,50 a	4,67 b	1,40 b	94,91 a
Montezuma	548,60 a	45,31 a	2,07 b	5,77 a	1,91 a	96,56 a

Visc – Viscosidade; TS – Teor de sólidos; TFG – Tempo de formação de gel; Dens – Densidade; Sol – Solubilidade. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si pelo teste Tukey ($p > 0,05$). ns – não há diferença significativa pelo teste F ($p > 0,05$). ** - há diferença significativa ($p < 0,01$) pelo teste F. * - há diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste F.

Houve diferença significativa entre os dois ambientes. O ambiente B, região de menor precipitação, apresentou viscosidade menor que o apresentado pelo adesivo produzido com o material pertencente ao ambiente A (Tabela 4).

A alta viscosidade de adesivos à base de taninos é consequência da presença de gomas de alto peso molecular no extrato tânico além dos taninos condensados reativos que formam agregados moleculares, por meio de pontes de hidrogênio,

contribuindo para aumento da viscosidade (PIZZI, 2003). De acordo com Iwakiri (2005), o valor de viscosidade máximo para aplicação do adesivo em painéis particulados é de até 1.000 cP.

A alta viscosidade do adesivo pode dificultar ou até impossibilitar a aplicabilidade da cola em produção de painéis que utilizem pistola pneumática para pulverização do adesivo (GONÇALVES et al., 2008). Quanto à qualidade de colagem de madeiras, a viscosidade do adesivo é determinante, uma vez que adesivos com viscosidade muito elevada dificulta o espalhamento do adesivo enquanto adesivos com baixa viscosidade podem ocasionar formação de linha de cola faminta (GOULART et al., 2012).

Ao avaliarem adesivos à base de taninos da casca de *Eucalyptus pellita* e *E. grandis*, Vital et al. (2004) chegaram ao resultado de viscosidade de 520 e 427 cP, respectivamente, quando utilizado o sulfito de sódio na extração dos taninos, porém, quando não utilizado, a viscosidade para as duas espécies foi superior a 6000cP.

Teodoro (2008) encontrou viscosidade de 826,42 cP para casca de *Eucalyptus pellita*, 188,2 cP para acácia negra e comparou com o adesivo comercial fenol formaldeído, com viscosidade de 736,02 cP. Minini et al. (2017) avaliaram adesivo comercial à base de taninos de *Acacia mearnsii* a 50% com água destilada, encontraram viscosidade de 580 cP, resultado bastante próximo ao encontrado no presente estudo.

Para o percentual do teor de sólidos não houve diferença significativa entre os ambientes. Para Almeida et al. (2010), o teor de sólidos do adesivo à base de taninos deve estar entre 44 a 55%. O ambiente A apresentou resultado inferior ao indicado pelos autores citados, enquanto o B apresentou resultados dentro do esperado. Teodoro (2008) encontrou teor de sólidos de 52,12% para o adesivo fenol formaldeído, e 45% para casca de acácia e de *E. pellita*. Ao avaliar adesivos à base de taninos da casca de *Eucalyptus pellita* e *E. grandis*, Vital et al. (2004) obtiveram teores de sólidos de 39,80% e 43,61% respectivamente.

Com relação ao tempo de formação de gel, houve diferença, tendo o ambiente A a menor média para o tempo de formação de gel, enquanto o B apresentou a mudança de fase em 2,07 min. O tempo de formação de gel é propriedade que indica a velocidade de cura do adesivo, ou seja, a velocidade de formação de ligações tridimensionais que tornam a estrutura do polímero rígida, permitindo assim

se conhecer o tempo de vida do adesivo após adição do catalisador. Tempo de gel muito elevado indica mais tempo para cura do adesivo e conseqüentemente o aumento do tempo de prensagem de painéis.

Vital et al. (2004) obtiveram em adesivos à base de taninos de casca de *Eucalyptus pellita* e *E. grandis* tempo de gelatinização de 1,06 min e 0,88 min respectivamente. Carneiro et al. (2009) encontraram tempo de gel médio para adesivos produzidos com taninos de *E. grandis* de 1,51 min.

Os resultados obtidos para o pH diferiram estatisticamente entre os ambientes, sendo ambos de caráter ácido. Vital et al. (2004) encontraram pH na faixa ácida para tanino da casca de *E. grandis* (5,20) e *E. pellita* (6,63).

O pH é uma importante propriedade que exerce influência na reatividade e na viscosidade em adesivos à base de taninos, sendo importante o controle dessa variável para impedir a polimerização acelerada e, conseqüente cura prematura do adesivo (VIEIRA, et al. 2014). O pH influencia o tempo de gelatinização, em que maiores tempos de polimerização dos taninos com o agente ligante ocorrem em pH's mais baixos (ALMEIDA et al., 2010).

A densidade do adesivo apresentou diferença significativa em função do ambiente, e o ambiente A apresentou média inferior ao B. Gonçalves et al. (2008) observaram densidades de 1,37 g cm⁻³ para o adesivo comercial ureia formaldeído e 1,17 g cm⁻³ ao adicionar ao adesivo comercial 10% de tanino de acácia negra. Martins (2016) encontrou densidade de 1,4 g cm⁻³ para o adesivo ureia formaldeído com adição de 10% de taninos comercial de *Acacia mearnsii*.

Quanto à solubilidade, não houve diferença significativa entre os ambientes. A solubilidade corresponde ao percentual de taninos que foi solubilizado em água. Ambos ambientes produziram taninos de elevada solubilidade, o que para a produção de adesivos é uma característica desejável, pois a formação de grumos é reduzida, não comprometendo a aplicação quando se utiliza aspersão.

Taninos quando submetidos ao processo de sulfitação possuem um aumento do caráter nucleofílico dos anéis "A" das suas unidades flavonoides (PIZZI, 2003). Isso permite um acréscimo do seu caráter hidrofílico em função da introdução de um grupamento sulfônico e de uma hidroxila, reduzindo a rigidez das moléculas de taninos e do número de ligações de hidrogênio intermoleculares, por meio da abertura do anel heterocíclico, incrementando assim o número de sítios disponíveis

para hidratação o que por consequência, aumentando a solubilização dos taninos em água (PING et al., 2011; PIZZI, 2003).

Ao observar os resultados expostos quanto às propriedades tecnológicas do adesivo produzido, nota-se que, no geral, o adesivo produzido a partir das cascas provenientes do ambiente B foi superior ao ambiente A, principalmente quanto à viscosidade do adesivo. A alta viscosidade do adesivo proveniente do ambiente A pode ser reduzida pela alteração da proporção de diluição. Ao aumentar a quantidade de água em relação à de taninos, obtém-se um adesivo com menor viscosidade que permita sua utilização na produção de painéis e na colagem de madeira.

6 CONCLUSÕES

O ambiente de crescimento das árvores influenciou o rendimento de taninos, tendo o ambiente com maior precipitação (Nova Almeida – ES) apresentado os melhores resultados.

Independente do ambiente, o clone 5 apresentou os melhores resultados para teor de extrativos totais, Número de Stiasny, reatividade ultravioleta e teor de taninos.

O adesivo produzido a partir das cascas provenientes do ambiente B (Montezuma – MG) apresentou características desejáveis, quanto à qualidade dos adesivos apesar de não ser o ambiente com o maior rendimento em taninos.

7 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, N. F. et al. Estudo da reatividade de taninos de folhas e cascas de barbatimão *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 87, p. 401-408, 2010.

ALMEIDA, R. R. **Colagem de chapas de madeira aglomerada com adesivos a base de tanino da casca de *Pinus oocarpa* Schiede ex Schtdee**. 2010, 65f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2010.

ALMEIDA, V. C. **Efeito da adição de carga e extensor nas propriedades do adesivo uréia-formaldeído e dos compensados de *Pinus elliottii* e *Schizolobium amazonicum***. 2009, 86f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

ANDRADE, Bruno Geike et al. Determinação do potencial tanífero em povoamentos de angico. **Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, Pelotas, v. 4, n. 2, p. 139-151, 2013.

ANDRADE, M. C. N. et al. Estudo comparativo da constituição nutricional da madeira e casca de espécies e clones de eucalipto visando o cultivo de shiitake em toras. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 35, n. 2, p. 183-192, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL - **ABTCP - M 11/77**: Normas técnicas. São Paulo: 1977.

AZEVÊDO, T. K. B. et al. Teor de taninos condensados presente na casca de jurema-preta (*Mimosa tenuiflora*) em função das fenofases. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 24, e00026613, 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/2179-8087.026613>

AZEVÊDO, T. K. B. et al. Qualidade dos taninos de jurema-preta (*Mimosa tenuiflora*) para a produção de adesivo tanino formaldeído. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 25, n. 2, p. 507-514, 2015.

BATE-SMITH, E. C. Haemanalysis of tannins: the concept of relative astringency. **Phytochemistry**, Amsterdam, v. 12, n. 4, p. 907-912, 1973.

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

BRAGATTO, J. **Avaliação do potencial da casca de *Eucalyptus* sp. para a produção de bioetanol**. 2010, 154f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiróz", Piracicaba, 2010.

BRISOLA, S. H.; DEMARCO, D. Análise anatômica do caule de *Eucalyptus grandis*, *E. urophylla* e *E. grandis* x *urophylla*: desenvolvimento da madeira e sua importância para a indústria. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 39, n. 91, p. 317-330, 2011.

BRITO, A. S. **Efeito do espaçamento de plantio nas propriedades da madeira em árvores jovens de eucalipto**. 2017, 44 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal do Espírito Santo, 2017.

BRITO, E. O. **Produção de chapas de partículas de madeira a partir de maravalhas de *Pinus elliottii* Engelm. var. *elliottii* plantado no sul do Brasil**. 1995, 120f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1995.

CARNEIRO A. C. O. et al. Propriedades de chapas de aglomerado fabricadas com adesivo tânico de angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina*) e ureia-formadeído. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 33, n. 3, p. 733-739, 2009.

CARNEIRO, A. C. O et al. Reatividade dos taninos da casca de *Eucalyptus grandis* para produção de adesivos. **Cerne**, Lavras, v. 7, n. 1, p. 1-9, 2001.

CARNEIRO, A. C. O. et al. 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, p. 733-739, 2009.

CARNEIRO, A. C. O. **Efeito da sulfitação dos taninos de *Eucalyptus grandis* e *E. pellita* para produção de chapas de flocos**. 2002. 91f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.

CHAVES, T. P. et al. Seasonal variation in the production of secondary metabolites and antimicrobial activity of two plant species used in Brazilian traditional medicine. **African Journal of Biotechnology**, Victoria Island Lagos, v. 12, n. 8, p. 847-853, 2013.

COCHRAN, W. G. The distribution of the largest of a set of estimated variances as a fraction of their total. **Annals of Eugenics**, London, v. 22, n. 11, p. 47-52, 1947.

COSTA, J. A. **Qualidade da madeira de *Eucalyptus urograndis*, plantado no Distrito Federal, para produção de celulose kraft**. 2011. 86f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade de Brasília, 2011.

FOELKEL, C. **Casca da árvore do eucalipto: aspectos morfológicos, fisiológicos, florestais, ecológicos e industriais, visando à produção de celulose e papel**. *Eucalyptus Online Book and Newsletter*, 2006. 109p. Disponível em: <http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/capitulo_casca.pdf>. Acesso em: 08 dez. 2017.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUSWIG, C. H. (Eds.). **Lignins**. New York: Wiley Interscience, 1971, p. 241-246.

GOLLE, D. P. et al. Melhoramento florestal: ênfase na aplicação da biotecnologia. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 39, n. 5, p. 1607-1614, 2009.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado. **O papel**, São Paulo, v. 47, n. 8, p. 36-38, 1986.

GONÇALEZ, J. C. et al. Relações entre dimensões de fibras e de densidade da madeira ao longo do tronco de *Eucalyptus urograndis*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 42, n. 101, p. 81-89, 2014.

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

GONÇALVES, C. A.; LELIS, R. C. C. Teores de taninos da casca e da madeira de cinco leguminosas arbóreas. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 8, n. 1, p. 167-173, 2001.

GONÇALVES, C. A. **Utilização do tanino da madeira de *Mimosa Caesalpiniaefolia* Betham (sabiá) como matéria-prima alternativa na produção de adesivos**. 2000. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2000.

GOULART, S. L. et al. Resistência ao cisalhamento de painéis compensados produzidos com adesivo à base de taninos de *Stryphnodendron adstringens* (barbatimão). **Floresta e Ambiente**. Seropédica, v.19, n. 3, p. 308-315, 2012.

HAGERMAN, A. E. **Tannin handbook**. Oxford: Miami University, 2002, 116p.

HARTZFELD, P. W. et al. Determination of hydrolyzable tannins (gallotannins and ellagitannins) after reaction with potassium iodate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Munique, v. 50, n. 7, p. 1785-1790, 2002.

HASELEIN, C. R. et al. Características tecnológicas da madeira de árvores matrizes de *Eucalyptus grandis*. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 14, n. 2, p. 145-155, 2005.

HASLAM, E. Natural polyphenols (vegetable tannins): as drug and medicines: possible modes of action. **Journal of Natural Products**, Ohio, v. 59, n. 2, p. 205-215, 1996.

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

HILLIS, W. E. Distribution, properties and formation of some wood extractives. **Wood Science and Technology**, Berlim, v. 5, n. 4, p. 272-289, 1971.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ. **Relatório técnico** – Ano base 2016. 100p. Disponível em <
http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2017.pdf >. Acesso em:
12 dez. 2017.

INOUE, K. H.; HAGERMAN, A. E. Determination of gallotannin with rhodanine. **Analytical Biochemistry**, Orlando, v. 169, n. 2, p. 363-369, 1988.

IWAKIRI, S. **Painéis de madeira reconstituída**. Curitiba: FUPEF, 2005, 274 p.

JACOBSON, T. K. B. et al. Influência de fatores edáficos na produção de fenóis totais e taninos de duas espécies de barbatimão. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 35, n. 3, p. 163-169, 2005.

JORGE, F. C. et al. Aplicações para as cascas de árvores e para os extractos taninosos: uma revisão. **Silva Lusitana**, Lisboa, v. 9, n. 2, p. 225-236, 2001.

KHANBABAEE, K.; VAN REE, T. Tannins: classification and definition. **Natural product reports**, London, v. 18, n. 6, p. 641-649, 2001.

KOES, R.; VERWEIJ, W.; QUATTROCCHIO, F. Flavonoids: a colorful model for the regulation and evolution of biochemical pathways. **Trends in Plant Science**, London, v. 10, n. 5, p. 236-242, 2005.

LOPES, J. L. W. et al. Uso de hidrogel na sobrevivência de mudas de *Eucalyptus urograndis* produzidas com diferentes substratos e manejos hídricos. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 20, n. 2, p. 217-224, 2010.

MARTINS, I. S.; MARTIN, R. C. C.; PINHO, D. S. Alternativas de índices de seleção em uma população de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden. **Cerne**, Lavras, v. 12, n. 3, p. 287-291, 2006.

MARTINS, R. S. F. **Caracterização de painéis aglomerados produzidos com madeira de eucalipto e resíduos lignocelulósicos agroindustriais**. 2016, 77f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal do Espírito Santo, 2016.

MININI, D. et al. Resíduo de madeira de eucalipto e adesivo tânico em painéis aglomerados. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 8, n. 2, p. 101-113, 2017.

MOLE, S. The systematic distribution of tannins in the leaves of angiosperms: a tool for ecological studies. **Biochemical Systematics and Ecology**, Oxford, v. 21, n. 8, p. 833-846, 1993.

MONTEIRO, J. M. et al. Taninos: uma abordagem da química à ecologia. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 5, p. 892-896, 2005.

MONTEIRO, J. M. et al. The effects of seasonal climate changes in the Caatinga on tannin levels in *Myracrodruon urundeuva* (Engl.) Fr. All. and *Anadenanthera colubrina* (Vell.) Brenan. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, São Paulo, v. 16, n. 3, p. 338-344, 2006.

MORI, F. A. et al. influência do sulfito e hidróxido de sódio na quantificação em taninos da casca de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*). **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 10, n. 1, p. 86-92, 2003.

NACZK, M.; SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography**, New York, n. 1/2, p. 95-111, 2004.

NAZER, D. W. et al. Reducing the environmental impact of the unhairing–liming process in the leather tanning industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, n. 1, p. 65-74, 2006.

NEVES, T. A. et al. Avaliação de clones de *Eucalyptus* em diferentes locais visando a produção de carvão vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 68, p. 319-330, 2011.

OLIVEIRA, J. T. S. et al. Influência dos extrativos na resistência ao apodrecimento de seis espécies de madeira. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 5, p. 819-826, 2005.

PAES, J. B. et al. Substâncias tânicas presentes em várias partes da árvore angico vermelho (*Anadenanthera colubrina* (Vell.) Brenan. var. cebil (Gris.) Alts.). **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 87, p. 441-447, 2010.

PAES, J. B. et al. Avaliação do potencial tanífero de seis espécies florestais de ocorrência no semiárido brasileiro. **Cerne**, Lavras, v. 12, n. 3, p. 232-238, 2006.

PAES, J. B. **Efeitos da purificação e do enriquecimento do creosoto vegetal em suas propriedades preservativas**. 1997. 143 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1997.

PEREIRA, J. C. D. et al. **Características da madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no Brasil**. Colombo: Embrapa Florestas, 2000. 114p.

PIZZI, A. Natural phenolic adhesives I: Tannin. In: PIZZI, A.; MITTAL, K. L. (Eds.). **Handbook of adhesive technology**. 2. ed. Madison: Marcel Dekker, 2003.

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

POLETTTO, M. Effect of extractive content on the thermal stability of two wood species from Brazil **Maderas. Ciencia y Tecnología**, Concepción, v.18, n.3, p. 435-442, 2016.

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

RICKLEFS, R. E. A. **A Economia da natureza**. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1996, 472p.

ROWELL, R. M. (Ed.). **Handbook of wood chemistry and wood composites**. 2. ed. New York: CRC Press, 2012. 703p.

SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. An analysis of variance test for normality (complete samples), **Biometrika**, Oxford, v. 52, p. 591-611, 1965.

SILVA, P. D. **Determinação de compostos fenólicos por HPLC**. 2012, 108f. Dissertação (Mestrado em Química Industrial) - Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2012.

SILVA, M. L. C. et al. Compostos fenólicos, carotenoides e atividade antioxidante em produtos vegetais. **Semina - Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 3, p. 669-682, 2010.

SILVA, A. L. L. et al. Tolerância ao resfriamento e congelamento de folhas de eucalipto. **Biociências**, Porto Alegre, v. 17, n. 1, p. 86-90, 2009.

SILVA, R. V. **Uso de taninos da casca de três espécies de eucalipto na produção de adesivos para madeira**. 2001, 57f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

SILVA, T. S. S. **Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e esgoto**. 1999, 88f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Fundação Oswaldo Cruz, São Paulo, 1999.

SILVÉRIO, F. O. et al. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 6, n. 62, p. 1009-1016, 2006.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry**: fundamentals and applications. New York: Academic Press, 1981. 231p.

SOUSA, J. S. **Utilização de adesivos à base de taninos de acácia negra e *Eucalyptus pellita* para fabricação de painéis OSB**. 2006, 64f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2006.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. 719 p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **T-204 om-88**: solvent extractives of wood and pulp. Atlanta: TAPPI Press, 1996.

TEODORO, A. S. **Utilização de adesivos à base de taninos na produção de painéis de madeira aglomerada e OSB**. 2008, 91f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2008.

TEODORO, A. S.; LELIS, R. C. C. Extração de taninos da casca de *Eucalyptus pellita* e avaliação de suas propriedades. **Revista de Ciências da Vida**, Seropédica, v. 23, n. 2, p. 65-70, 2013.

TRUGILHO, P. F. et al. Determinação do teor de taninos na casca de *Eucalyptus spp.* **Cerne**, Lavras, v. 9, n. 2, p.246-254, 2003.

TRUGILHO, P. F. et al. Avaliação de clones de *Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal. **Cerne**, Lavras, v. 7, n. 2, p. 104-114, 2001.

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

VALVERDE, S. R. Plantações de eucalipto no Brasil. **Revista da Madeira**, n.107, 2007. Disponível em: <<http://www.remade.com.br/revistadamadeira>>. Acesso em: jul. 2016.

VIEIRA, M. C. **Colagem de painéis OSB com adesivos à base de taninos da casca de *Pinus oocarpa* Schiede ex Schldl.** 2010, 70f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2010.

VIEIRA, M. C. et al. Tannin extraction from the bark of *Pinus oocarpa* var. *oocarpa* with sodium carbonate and sodium bisulfite. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 18, n. 1, p. 1-8, 2011.

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**, Lavras, v. 20, p. 739-746, 2014.

VIEIRA, M. C. **Extração, reatividade e toxidez de extratos tânicos da casca de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis***. 2014, 133f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2014.

VITAL, B. R. et al. Adesivos à base de taninos das cascas de duas espécies de eucalipto para produção de chapas de flocos. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 28, n. 4, p. 571-582, 2004.

VIZZOTO, M.; KROLOW, A. C.; WEBER, G. E.B. **Metabólitos secundários encontrados em plantas e sua importância**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, n. 316, 2010. 16 p.

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

APÊNDICE

APÊNDICE A - Análises de variância para o teor de extrativos, lignina e cinzas das cascas de clones de eucalipto nos dois ambientes.

Apêndice A1. Análise de variância em experimento fatorial 2x8 do teor de extrativos totais

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	Fc
Ambiente	1	2,12972	2,12972	0,8550 ns
Clone	7	339,90099	48,55728	19,4950 **
Int. Ambiente x Clone	7	41,86270	5,98039	2,4010 *
Tratamentos	15	383,89341	25,59289	10,2752 **
Resíduo	64	159,40838	2,49076	
Total	79	543,30179		

** significativo ($p < 0,01$); * significativo ($p < 0,05$); ns: não significativo ($p > 0,05$) pelo teste F.

Apêndice A2. Análise de variância em experimento fatorial 2x8 do teor de lignina total

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	Fc
Ambiente	1	215,59313	215,59313	37,2503 **
Clone	7	102,22819	14,60403	2,5233 *
Int. Ambiente x Clone	7	42,84647	6,12092	1,0576 ns
Tratamentos	15	360,66779	24,04452	4,1544 **
Resíduo	64	370,41194	5,78769	
Total	79	731,07973		

** significativo ($p < 0,01$); * significativo ($p < 0,05$); ns: não significativo ($p > 0,05$) pelo teste F.

Apêndice A3. Análise de variância em experimento fatorial 2x8 do teor de cinzas

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	Fc
Ambiente	1	20,96818	20,96818	229,4398 **
Clone	7	10,82175	1,54596	16,9164 **
Int. Ambiente x Clone	7	6,65257	0,95037	10,3992 **
Tratamentos	15	38,44251	2,56283	28,0433 **
Resíduo	64	5,84887	0,09139	
Total	79	44,29138		

** significativo ($p < 0,01$); ns: não significativo ($p > 0,05$) pelo teste F.

APÊNDICE B - A análises de variância do pH e capacidade tampão das cascas de clones de eucalipto nos dois ambientes.

Apêndice B1. Análise de variância em experimento fatorial 2x8 do pH em água quente

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	Fc
Ambiente	1	0,02813	0,02813	0,9575 ns
Clone	7	5,31972	0,75996	25,8721 **
Int. Ambiente x Clone	7	1,10943	0,15849	5,3957 **
Tratamentos	15	6,45727	0,43048	14,6554 **
Resíduo	64	1,87992	0,02937	
Total	79	8,33719		

** significativo ($p < 0,01$); ns: não significativo ($p > 0,05$) pelo teste F.

Apêndice B2. Análise de variância em experimento fatorial 2x8 da capacidade tampão em água quente

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	Fc
Ambiente	1	0,00230	0,00230	6,3884 *
Clone	7	0,05658	0,00808	22,4974 **
Int. Ambiente x Clone	7	0,01033	0,00148	4,1078 **
Tratamentos	15	0,06921	0,00461	12,8417 **
Resíduo	64	0,02300	0,00036	
Total	79	0,09221		

** significativo ($p < 0,01$); * significativo ($p < 0,05$) pelo teste F.

Apêndice B3. Análise de variância em experimento fatorial 2x8 do pH em água fria

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	Fc
Ambiente	1	0,15550	0,15550	3,4573 ns
Clone	7	4,61538	0,65934	14,6598 **
Int. Ambiente x Clone	7	0,53468	0,07638	1,6983 ns
Tratamentos	15	5,30556	0,35370	7,8643 **
Resíduo	64	2,87847	0,04498	
Total	79	8,18403		

** significativo ($p < 0,01$); * significativo ($p < 0,05$); ns: não significativo ($p > 0,05$) pelo teste F.

Apêndice B4. Análise de variância em experimento fatorial 2x8 da capacidade tampão em água fria

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	Fc
Ambiente	1	0,00146	0,00146	28,3962 **
Clone	7	0,00624	0,00089	17,3224 **
Int. Ambiente x Clone	7	0,00198	0,00028	5,4920 **
Tratamentos	15	0,00968	0,00065	12,5398 **
Resíduo	64	0,00330	0,00005	
Total	79	0,01298		

** significativo ($p < 0,01$) pelo teste F.

APÊNDICE C - Análises de variância do teor de extrativos, número de Stiasny, taninos, não taninos e reatividade ultravioleta do extrato tânico das cascas de clones de eucalipto nos dois ambientes.

Apêndice C1. Análise de variância em experimento fatorial 2x8 do teor de extrativos presentes no extrato tânico de cascas de eucalipto

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	Fc
Ambiente	1	50,01159	50,01159	10,6224 **
Clone	7	435,94982	62,27855	13,2279 **
Int. Ambiente x Clone	7	66,82929	9,54704	2,0278 ns
Tratamentos	15	552,79070	36,85271	7,8275 **
Resíduo	64	301,31988	4,70812	
Total	79	854,11057		

** significativo ($p < 0,01$); ns: não significativo ($p > 0,05$) pelo teste F.

Apêndice C2. Análise de variância em experimento fatorial 2x8 do número de Stiasny no extrato tânico de cascas de eucalipto

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	Fc
Ambiente	1	5820,39433	5820,39433	146,3137 **
Clone	7	4795,77018	685,11003	17,2224 **
Int. Ambiente x Clone	7	198,82882	28,40412	0,7140 ns
Tratamentos	15	10814,99333	720,99956	18,1246 **
Resíduo	64	2545,93622	39,78025	
Total	79	13360,92955		

** significativo ($p < 0,01$); ns: não significativo ($p > 0,05$) pelo teste F.

Apêndice C3. Análise de variância em experimento fatorial 2x8 do teor de taninos presentes no extrato tânico de cascas de eucalipto

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	Fc
Ambiente	1	334,76653	334,76653	91,3942 **
Clone	7	465,14081	66,44869	18,1411 **
Int. Ambiente x Clone	7	26,57843	3,79692	1,0366 ns
Tratamentos	15	826,48578	55,09905	15,0425 **
Resíduo	64	234,42483	3,66289	
Total	79	1060,91060		

** significativo ($p < 0,01$); ns: não significativo ($p > 0,05$) pelo teste F.

Apêndice C4. Análise de variância em experimento fatorial 2x8 do teor de não taninos presentes no extrato tânico de cascas de eucalipto

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	Fc
Ambiente	1	125,99478	125,99478	62,4211 **
Clone	7	48,41344	6,91621	3,4265 **
Int. Ambiente x Clone	7	17,26825	2,46689	1,2222 ns
Tratamentos	15	191,67647	12,77843	6,3308 **
Resíduo	64	129,18167	2,01846	
Total	79	320,85814		

** significativo ($p < 0,01$); ns: não significativo ($p > 0,05$) pelo teste F.

Apêndice C5. Análise de variância em experimento fatorial 2x8 da reatividade UV no extrato tânico de cascas de eucalipto

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	Fc
Ambiente	1	2492,43088	2492,43088	102,3920 **
Clone	7	2652,70849	378,95836	15,5681 **
Int. Ambiente x Clone	7	757,85224	108,26461	4,4476 **
Tratamentos	15	5902,99161	393,53277	16,1668 **
Resíduo	64	1557,89151	24,34205	
Total	79	7460,88311		

** significativo ($p < 0,01$) pelo teste F.

APÊNDICE D - resumos das análises de variância da viscosidade, teor de sólidos totais, tempo de formação de gel, pH, densidade e solubilidade do extrato tânico das cascas de clones de eucalipto em cada ambiente.

Apêndice D1. Análise de variância em delineamento inteiramente casualizado da viscosidade do extrato tânico de cascas de eucalipto

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	Fc
Tratamentos	1	57520848,06250	57520848,0625	339771,98 **
Resíduo	2	338,58500	169,29250	
Total	3	57521186,64750		

** significativo ($p < 0,01$) pelo teste F.

Apêndice D2, Análise de variância em delineamento inteiramente casualizado do teor de sólidos do extrato tânico de cascas de eucalipto

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	Fc
Tratamentos	1	7,50760	7,50760	15,6197 ns
Resíduo	2	0,96130	0,48065	
Total	3	8,46890		

ns: não significativo ($p > 0,05$) pelo teste F.

Apêndice D3. Análise de variância em delineamento inteiramente casualizado do tempo de formação de gel do extrato tânico de cascas de eucalipto

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	Fc
Tratamentos	1	0,33063	0,33063	49,1636 *
Resíduo	2	0,01345	0,00673	
Total	3	0,34408		

* significativo ($p < 0,05$) pelo teste F.

Apêndice D4. Análise de variância em delineamento inteiramente casualizado do pH do extrato tânico de cascas de eucalipto

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	Fc
Tratamentos	1	1,21000	1,21000	6050,0000 **
Resíduo	2	0,00040	0,00020	
Total	3	1,21040		

** significativo ($p < 0,01$) pelo teste F.

Apêndice D5. Análise de variância em delineamento inteiramente casualizado da densidade do extrato tânico de cascas de eucalipto

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	Fc
Tratamentos	1	0,25503	0,25503	35,2976 *
Resíduo	2	0,01445	0,00723	
Total	3	0,26948		

* significativo ($p < 0,05$) pelo teste F.

Apêndice D6. Análise de variância em delineamento inteiramente casualizado da solubilidade do extrato tânico de cascas de eucalipto

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrados Médios	Fc
Tratamentos	1	5,95360	5,95360	8,3029 ns
Resíduo	2	1,43410	0,71705	
Total	3	7,38770		

ns: não significativo ($p > 0,05$) pelo teste F.