



JENIFER MORAIS RIBEIRO

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE MADEIRA PARA A EXTRAÇÃO DE
TANINOS NA ESPÉCIES *PINUS*.**

LAGES-SC

2019

JENIFER MORAIS RIBEIRO

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE MADEIRA PARA A EXTRAÇÃO DE
TANINOS NA ESPÉCIES *PINUS*.**

Trabalho de conclusão de Curso apresentado
ao curso de Graduação em Engenharia
Química do Centro Universitário Facvest-
Unifacvest, como requisito parcial para
obtenção do título de Engenheiro Químico

Centro Universitário Facvest – Unifacvest

Orientador: MSc Aldori Batista dos Anjos

Co-orientador: MSc Rodrigo Vieira

Lages-SC

2019

JENIFER MORAIS RIBEIRO

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE MADEIRA PARA A EXTRAÇÃO DE
TANINOS NA ESPÉCIES *PINUS*.**

Este trabalho de conclusão de curso foi julgado adequado como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro Químico e aprovado em sua forma final pelo Supervisor pedagógico do Curso de Engenharia Química, do Centro Universitário Facvest – Unifacvest.

Lages, 27 de Novembro de 2019

Professor e Orientador MSc Aldori Batista dos Anjos
Centro Universitário Facvest – Unifacvest

Professor e Coorientador MSc Rodrigo Vieira
Centro Universitário Facvest – Unifacvest

Dedico este trabalho a minha família e ao
Centro Universitário Facvest – Unifacvest
pela oportunidade de adquirir novos
conhecimentos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a Deus por cuidar de mim e me fazer forte para aguentar e superar todas as barreiras que apareceram em meu caminho durante todo este tempo.

Aos meus pais por ter me apoiado em minhas escolhas de vida, e por todo amor e carinho dado a mim.

Agradeço a meu companheiro Wagner por estar sempre ao meu lado em todo este percurso, e me apoiando e não me deixando esquecer o porquê de ter escolhido este curso.

Aos meus irmãos por terem me mostrado o quanto o estudo é valioso nos dias de hoje.

Aos meus colegas de classe e amigos por me ajudarem em todas as minhas dificuldades e dúvidas durante esta jornada dupla e diária.

Agradeço ao Centro Universitário Facvest – Unifacvest pela oportunidade de cursar Engenharia Química e realizar este trabalho.

Agradeço ao meu orientador Rodrigo Vieira por me auxiliar na pesquisa deste trabalho e pelas críticas construtivas e pela atenção.

RESUMO

As indústrias de madeiras sempre estiveram em crescimento exponencial nas regiões sul (PR, SC e RS), isto representa cerca de 76% da produção de árvores da espécie *pinus* do Brasil. Estas indústrias por sua vez geram uma quantidade significativa de resíduos de cascas de árvores. Diante desta questão, onde as cascas das árvores são descartadas, se fez necessário um estudo sobre uma nova finalidade para este material. Assim a extração de taninos e uma boa alternativa para o reuso deste. O tanino tem características de uma forte substância e tem habilidades de formar complexo insolúveis em água, tais como gelatina, proteínas e alcaloides, isto é, ele age também como coagulante no tratamento da água já é usado em curtimento de couro, adesivo para madeiras, alimento, tratamento de água e esgotos e produtos farmacêuticos e por sua vez se fez eficiente, pois o tanino vegetal já é vendido comercialmente, para estes fins. Os tratamentos para a obtenção dos taninos, deu-se em 3 amostras em triplicata, com respectivamente 1%, 2% e 4% de sulfito de sódio. O cloreto férrico determinou se os extratos continham taninos hidrolisáveis ou condensados. O intuito é reaproveitar o material que está sendo negligenciado, e obter lucros através da venda deste subproduto para empresas que produzem extratos tânicos.

Palavras-chave: Taninos, resíduos, reuso.

ABSTRACT

The wood industries have always been growing exponentially in the southern regions (PR, SC and RS), this represents about 76% of Brazil's pine tree production. These industries in turn generate a significant amount of tree bark waste. Given this issue, where tree bark is discarded, a study of a new purpose for this material was necessary. Thus the extraction of tannins is a good alternative for its reuse. Tannin has characteristics of a strong substance and has water-insoluble complex forming abilities such as gelatin, proteins and alkaloids, ie it also acts as a coagulant in water treatment is already used in leather tanning, wood adhesive, food, water and sewage treatment and pharmaceutical products and in turn has become efficient as vegetable tannin is already sold commercially for these purposes. The treatments to obtain the tannins were in 3 samples in triplicate, with respectively 1%, 2% and 4% of sodium sulfite. Ferric chloride determined whether the extracts contained hydrolyzable or condensed tannins. The purpose is to reuse the material being neglected, and make profits by selling this by-product to companies that produce tannic extracts.

Keywords: Tannins, waste, reuse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Povoamento comercial de <i>pinus taeda</i> formado com sementes melhoradas.....	15
Figura2: Povoamento de <i>pinus taeda</i> com sementes sem melhoramento genético.....	16
Figura3: <i>Pinus taeda</i> acículas finas, curtas, ralas de coloração verde – amarelada acinzentada.....	16
Figura4: <i>Pinus taeda</i> – cone séssil com espinhos proeminentes nas escamas.	17
Figura5:Estrutura dos taninos hidrolisáveis.....	18
Figura6:Estrutura dos taninos condensáveis.....	19
Figura7:Condensação do tipo éter entre grupos metilóis dos taninos.....	21
Figura8:Protonação do formaldeído para a formação do íon carbânion hidroximetileno.....	21
Figura9: Mecanismo de reação entre o anel aromático do tanino e o formaldeído protonado.....	22
Figura10:Eliminação do hidrogênio da posição 6 do anel A do tanino.....	22
Figura11: Eliminação da água no meio reacional.....	22
Figura12:Polímero de tanino com a formação de pontes metilênicas.....	23
Figura13: esquerda: material bruto, direita: material peneirado.....	25
Figura14: da esquerda para a direita amostras A,B e C sem adição de cloreto férrico.	27
Figura15:Solução de cloreto férrico.....	28
Figura16:Amostras com adição de cloreto férrico.....	28
Figura17:Amostras diluídas em 40ml de água com adição de cloreto férrico, em sequência da esquerda para a direita A, B e C.....	29
Figura18: Filtração á vácuo da solução tanino-formaldeído.....	29
Figura19:O filtrado já seco.....	30

LISTA DE TABELAS.

Tabela 1 : Cálculos em porcentagem das amostras: %TST-teor de sólidos totais, %NS-numero de Stiasny, % extratos, %taninos e % não taninos.....	26
Tabela 2: cálculos em porcentagens das amostras: % extratos,%TST- teor de sólidos totais, %NS- número de Stiasny, %taninos e % não taninos.....	31

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico1:Número de Stiasny.....	32
Gráfico 2:Porcentagem de taninos extraídos das amostras.....	32
Gráfico 3: Porcentagem de não taninos.....	33

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	12
1.1Objetivo Geral.....	13
1.2Objetivos Específicos.....	13
2.LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO.....	14
2.1Produção de <i>pinus</i> no Brasil.....	14

2.1.1 <i>Pinus taeda</i>	15
2.2 Taninos.....	17
2.2.1 Taninos hidrolisáveis.....	18
2.2.2 Taninos condensáveis.....	19
2.3 Determinação e extração de taninos.....	19
2.4 Tanino – formaldeído.....	20
2.5 Emprego do tanino vegetal.....	23
2.5.1 Curtimento de couro.....	23
2.5.2 Adesivos tânicos.....	23
2.5.3 Bebidas.....	24
2.5.4 Tratamento de água e esgoto.....	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1 Coleta e preparo do material.....	25
3.2 Extração do tanino.....	26
3.3 Determinação do teor de sólidos.....	26
3.4 Determinação dos extratos.....	27
3.5 Análises de qualidade dos taninos.....	27
3.6 Índice de Stiasny.....	29
3.7 Determinação de taninos e não taninos.....	30
4. RESULTADOS.....	31
5. CONCLUSÃO.....	34
6. REFERÊNCIAS.....	35

1. INTRODUÇÃO

O Brasil recebe uma forte contribuição econômica através de exportações de papel e celulose, isto é, as regiões produtoras geram muitos empregos, levando em conta que Santa Catarina e o Paraná são os estados que mais produzem

este tipo de material, isto se refere a 76% da produção de árvore da espécie *pinus* do país. (IBA, 2017)

É por esta forte influência econômica nacional, social e ambiental que estudos para se obter novos subprodutos das árvores se encontram em crescimento, com a intenção de se obter mais lucros e o reaproveitamento dos resíduos gerados sendo uma ótima oportunidade de preservação ambiental. A casca do *pinus* é um resíduo pertinente nas indústrias madeireiras, por este motivo os estudos sobre extração de taninos e a sua aplicabilidade estão em ascensão.

Os taninos são compostos fenólicos de grande interesse econômico e ecológico, segundo Monteiro (2005) estas substâncias apresentam habilidades de formar complexo insolúveis em água, tais como gelatina, proteínas e alcaloides, isto é, ele age também como coagulante no tratamento da água.

Este estudo tem o intuito de reutilizar partes das árvores que seriam descartadas, e dar uma nova utilidade para ela, abstraindo taninos de suas cascas e aplicá-los em diferentes ramos da indústria de uma forma que este emprego seja lucrativo para a empresa. Desta forma a extração de taninos se mostra uma alternativa coerente e com fins ecológicos.

1.1OBJETIVO

Analisar e extrair os taninos das cascas da espécie *pinus*, com o intuito de aplicar uma nova utilidade a este resíduo a fim de obter uma substância tânica para que no futuro está possa ser empregada em tratamentos de água residuais de fábricas e o esgoto das cidades.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter os resíduos de pinus
- Utilizar a técnica de refluxo para extrair taninos da casca do *pinus*
- Extrair a substância e testar seus parâmetros

2.LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

2.1 Produção de *Pinus* no Brasil

A espécie *Pinus* tem sido cultivada no Brasil a mais de um século, sendo esta trazida pelos imigrantes europeus, plantadas no Rio Grande do Sul em meados 1880. Mas foi em 1948 que o Serviço Florestal do Estado de São Paulo introduziu a plantação da espécie “pinheiro amarelos”, são estas *P. palustres*, *P. echinata*, *P. elliottii* e *P. taeda*, dentre estas as duas últimas espécies se destacaram pela

sua facilidade nos tratos culturais, rápido crescimento, resistência as geadas e reprodução intensa no sul e sudeste do Brasil. (Shimizu,2008).

Nos últimos anos as indústrias apostaram muito na plantação da espécie *pinus*, as estimativas apontam que 35% do volume de madeira serrada no país é deste gênero, lembrando que nosso país possui aproximadamente 7milhões de hectares de plantações de árvores. (Marto,2009).

Segundo Conselho Nacional de Árvores (2016) estas estão distribuídas entre Minas Gerais com 1,49milhões de hectares, seguidos por São Paulo com 1,18milhões, Paraná com 817mil, Bahia com 616mil e Santa Catarina com 645mil hectares de madeira plantada.

Esta espécie contribui muito também para a preservação das florestas naturais, pois antigamente as florestas de pinheiros e araucárias eram desmatadas para a exportação de madeiras, no entanto com a modernização da indústria madeireira percebeu-se que os *pinus* possuem fibras longas e absorvem bem a tintura qualidades estas que são excelentes para a produção de papel e celulose. Embrapa (2014). Por este motivo muitas fábricas de beneficiamento da madeira e de papel e celulose se instalaram no sul do Brasil com o intuito de explorar estas plantações de eucalipto e *pinus*.

Com a crescente demanda de árvores para beneficiamento o Brasil pretende investir ainda mais neste setor, pois agora ele se encontra em quarto lugar no ranking mundial de área plantada para produção de celulose. A Indústria Brasileira de Árvores prevê que mais de R\$50 bilhões sejam investidos para que seja duplicado a base florestal e que as indústrias possam crescer ainda mais. (Mendes, 2016)

2.1.1 PINUS TAEDA

O *pinus taeda* é uma espécie muito utilizada para reflorestamento no sul do Brasil, levando em conta que ela se prolifera muito rápido por este motivo tem a fama de planta invasora. Esta espécie pode ser plantada no planalto das regiões Sul e Sudeste isto inclui partes serranas do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. (Embrapa, 2014)

A sua classificação taxonômica refere-se ao: Reino: *Plantae*; Filo: *Coniferophyta*; Classe: *Pinopsida*; Ordem: Pinales; Família: *Pinaceae*; Gênero: *Pinus*; Espécie: *Pinus Taeda*. (Barrichello, 2008)

Esta espécie de pinus tem como característica tronco reto (figura 1 e 2), cascas com sulcos profundos, os galhos possuem cores variando do marrom para o amarelo. As temperaturas ideais para o pinus ficam entre 11 e 15 °C, ele aprecia solos profundos, ricos e ácidos, e necessita de uma pluviosidade de 800mm por ano. (Forest Time, Bentec,2016)

Figura 1: Povoamento comercial de P. taeda formado com sementes melhoradas



Fonte: Embrapa (2014)

Figura 2: Povoamento de P. taeda com sementes sem melhoramento genético.



Fonte: Embrapa (2014)

As folhas (acículas) se formam de três por fascículo e tem o formato que diminui a perda de água para o ambiente. Os frutos (cones) nascem lateralmente e um espinho triangular.(CI Florestas, 2008)

Figura 3: Pinus- acículas finas, curtas e rala, de coloração verde-amarelada a acinzentada.



Fonte: Embrapa (2014)

Os frutos do pinus são divididos em macho (estróbilo) e fêmea (pinha), o macho se encontra junto as brotações e as pinhas são encontradas em grupos

de 3 ou 4 unidades. Elas demoram cerca de dois anos para amadurecer, é quando as escamas se abrem colocando em liberdade as sementes para serem disseminadas.

Figura 4: Pinus- cone sésil com espinhos proeminentes nas escamas.



Fonte: Embrapa (2014)

2.2TANINOS

Os taninos se referem a compostos orgânicos vegetais, que são formados por substâncias fenólicas proveniente do metabolismo secundário das plantas, constituídos por polifenóis simples, carboidratos e aminoácidos, sua fórmula molecular $C_6H_5COOC_6H_5$, onde o grupo carbonila é chamado tanígeno. (Pelegriño, 2011)

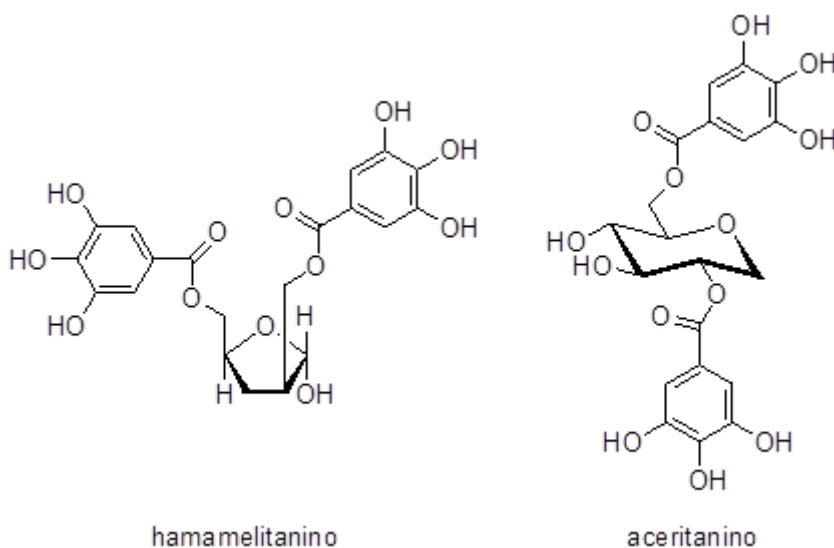
Possui um alto peso molecular (500-3000 Da) e este possuem uma maior atividade antioxidante do que os compostos fenólicos simples e contém grupos hidroxila-fenólico o suficiente para formar ligação cruzada com proteínas. Este tipo de composto tem por característica ser solúvel em água, com exceção os compostos que tem um peso molecular elevado, tem a habilidade de se ligar as proteínas, combinar-se com celulose e a pectina e assim formar complexos insolúveis. Os taninos são divididos em condensáveis e hidrolisáveis. (Battestin, Matsuda, Macedo, 2004)

Segundo Hermenegildo (2016) os taninos estão presentes em uma ampla variedade de vegetais, eles se encontram em raízes, cascas, nas folhas, nos frutos, nas sementes eles tem a função de fago-inibidores que protege as plantas e frutos dos animais herbívoros e age também como agente antimicrobiano. Sua concentração no vegetal pode variar de acordo com as condições climáticas e geográficas.

2.2.1 Taninos Hidrolisáveis.

Os hidrolisáveis são constituídos por diversas moléculas de ácidos fenólicos, tais como gálico e o elágico e diferentes carboidratos (Figura 5), que estão unidos por ligações éster-carboxila. (FBSG,2009) A estrutura básica deste tipo de tanino é o Poliol, usualmente chamado de D-glucose, com o seus grupos de hidroxilas que são esterificados pelo galotaninos (ácido gálico) ou pelo elagitaninos (hexadihidroxifênico). Estes taninos podem ser hidrolizados por bases, ácidos e enzimas nas suas unidades formadoras assim divididos em galotaninos e elagitaninos. (Battestin, Matsuda, Macedo, 2004)

Figura 5: estruturas de taninos hidrolisáveis.



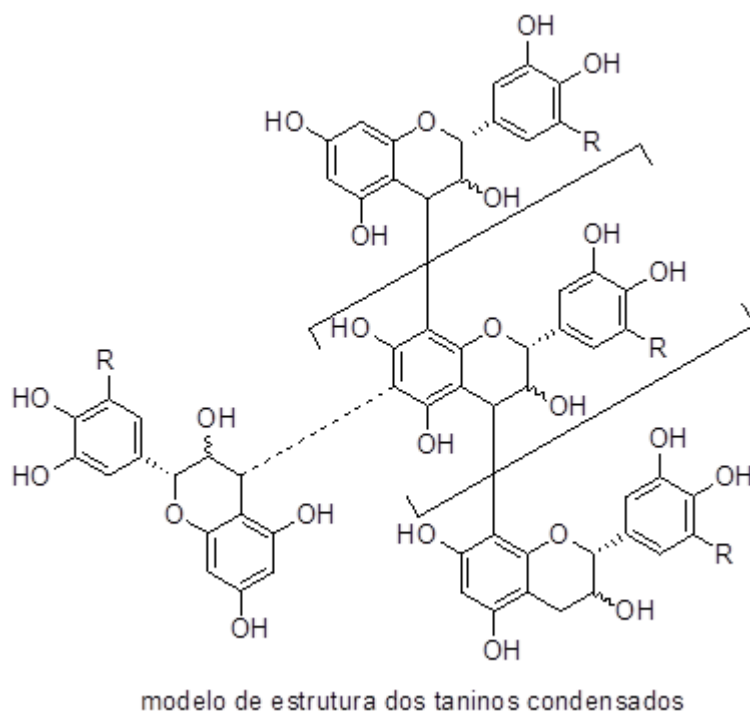
Fonte: SBF,2009

2.2.2 Taninos Condensáveis

Este tipo de tanino possui uma molécula mais resistentes a fragmentação e estão relacionadas com os pigmentos flavonóides, possui na sua estrutura polimérica o flavan-3-ol, como a catequina. Quando tratada com ácido ou enzimas estes compostos se polimerizam em substâncias que apresentam uma coloração avermelhada e insolúveis, chamadas de flobafenos. No entanto em solução de cloreto férrico apresenta uma coloração verde, assim como catecol. (Costa, 2016)

Além das funções biológicas, os taninos condensáveis são utilizados nas indústrias farmacêuticas e alimentícias, fabricação de tinta, adesivos para madeira e tratamento de água. (Sartori et al, 2014)

Figura 6: estrutura do tanino condensado.



Fonte: SBFG,2009

2.3 Determinação e extração de taninos

O tanino é uma substância que está presente em vários vegetais, porem a extração ocorre através da casca e/ou do cerne da madeira. Segundo Pizz,(2003) o tanino se encontra em segundo lugar como maior grupo de compostos fenólicos após a lignina.

Para se extrair o tanino do vegetal é utilizado alguns solventes, são estes, água, acetona, etanol ou por soluções aquosas com a adição de algum sal como sulfito de sódio, carbonato de sódio entre outros. Segundo Nozella citados por Alburquerque *et al* (2017) esta extração e sua interpretação se tornam dificultosa porque grande parte dos métodos utilizados mede os taninos não por termos absolutos, e sim em relação a padrões como por exemplo ácido tânico e ácido gálico, estes métodos dependem diretamente do sucesso da extração. Outros métodos são empregados para a obtenção de taninos são a gravimetria, métodos de ligação e precipitação com proteínas no entanto estes métodos dependem diretamente do sucesso da extração. Pelo método de stiany, os componentes fenólicos reagem com o formaldeído em meio ácido e são condensáveis. Gonçalves e Lelis (2001)

Para a determinação desta substância usa-se métodos como o de cloreto férrico, no qual segundo Marchini,(2015) a substância ficara com uma coloração verde-preto para taninos condensáveis e azul-preto para os taninos hidrolisáveis.

2.4 Tanino-Formaldeído

Segundo Marchini (2015) e Palma (1986) o tanino reage com o formaldeído por policondensação que ocorrem por pontes de metileno. Estas reações podem ocorrer em meio básico formando uma resina novolaca¹ isto é, ela produz metilol na posição do C-6 do tanino, esta irá se condensar com outra molécula de tanino formando esterres (figura 13) ou ácido que resulta em uma resina .resol², porem as duas reações tem como subproduto a água. Como a reação realizada é ácida, isto é, lenta ela não produz ésteres como subproduto. A reação do tanino com o formaldeído e denominada substituição eletrofílica.

Marchini,(2015) explica como ocorre o mecanismo de reação de substituição eletrofílica do formaldeído – tanino e os produtos gerados desta reação. Na primeira etapa ocorre a formação do metileno glicol protonado proveniente da reação entre o formaldeído e a água. A ligação dupla do anel aromático do tanino reage com o formaldeído protonado através de uma adição eletrofílica, esta

1 Novolaca: resina proveniente de uma reação de formaldeído e tanino em meio ácido, que ocorre com adição lenta e condensação rápida. MARCHINI(2015)

2 Resol: é formada em meio básico adição rápida condensação lenta. MARCHINI, (2015)

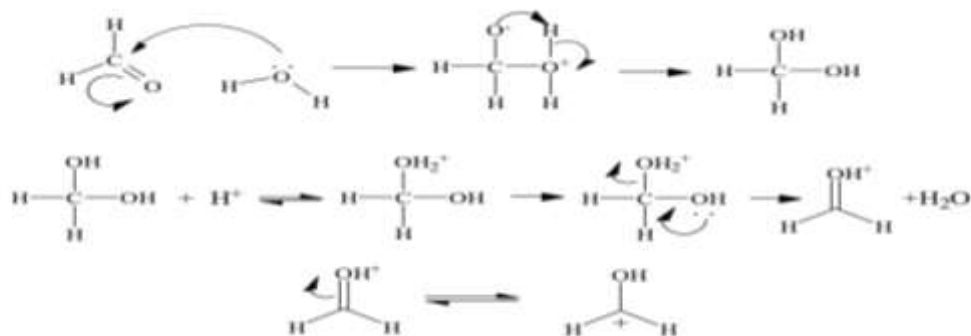
reação acontece de forma lenta. O hidrogênio do anel A é abstraído pela base e restaurando a aromaticidade. No entanto por ser um meio ácido, derivado do HCl, o grupo hidroximetil formado é protonado, liberando água em solução. No final da reação o carbocátion gerado pela eliminação da água, reage com outra molécula de tanino não protonada via adição eletrofílica, formando o bis-taninometano pela ponte metilênica. Figura 7,8,9,10,11 e 12.

Figura 7: condensação do tipo éter entre grupos metilóis dos taninos.



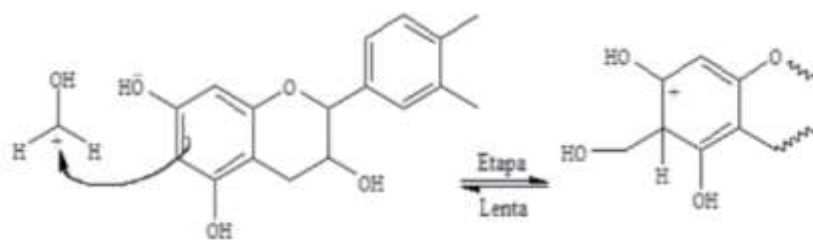
Fonte: Marchini,2015. Página 68.

Figura 8: protonação do formaldeído para a formação do íon carbônion hidroximetileno.



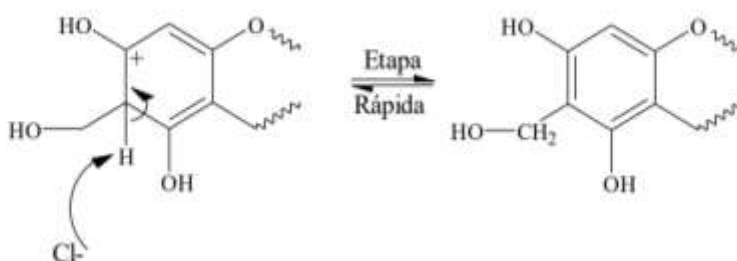
Fonte: Marchini,2015. Página 68

Figura 9: mecanismo de reação entre o anel aromático do tanino e o formaldeído protonado.



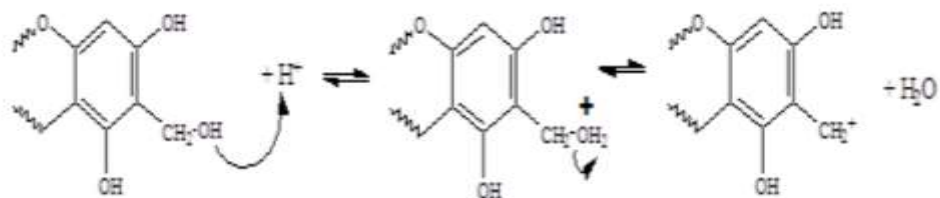
Fonte: Marchini,2015. Página 69

Figura 10: eliminação do hidrogênio da posição 6 do anel A do tanino.



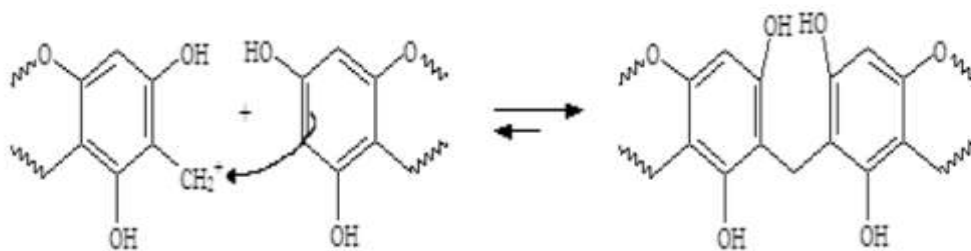
Fonte: Marchini,2015. Página 69

Figura 11: eliminação da água no meio reacional.



Fonte: Marchini,2015. Página 69

Figura 12: polímero de tanino com a formação de pontes metilênicas



Fonte: Marchini,2015. Página 70.

2.5Emprego dos taninos vegetais.

2.5.1O curtimento de couro

Antigamente o tanino vegetal era utilizado como curtente do couro, porem com as descobertas tecnológicas foi substituído pelo cromo, no entanto conforme estudos e descobertas publicados soube-se que o cromo é muito tóxico para a saúde humana e para o meio ambiente, por este motivo voltou-se a utilização do tanino vegetal como uma forma sustentável e ecológica para a curtição de couros de peixes, rãs, pé de frango, avestruz entre outras. Maluf e Hilbig,(2010)

O tanino reage com as fibras colágenas, segundo Vieira (2008) as fibras são separadas da região interfibrilar pela ação dos agentes cortantes que transformam este material em couro processado. Este tratamento tem por finalidade tornar o material imputrescível, e com qualidades físico-mecânicas melhoradas para o seu emprego na indústria.

2.5.2Adesivos tânicos

Os taninos condensáveis com a adição de um sal formam de um adesivo utilizado em madeiras denominado tanino-formaldeído. Este tipo de adesivo já é utilizado em escala industrial na Austrália e na África do Sul, e agora o Brasil também está desenvolvendo este adesivo. (Vital *et al* 2004)

No entanto este adesivo ainda apresenta algumas falhas, sua alta viscosidade quando em solução aquosa e baixa resistência a linha de cola faz com que este material não seja empregado a uma grande linha de produção, este defeito se da pela formação precoce de pontes de metileno entre longos e rígidos polímeros

de flavonoides, isto é, a ligação de tanino com o formaldeído é parada, isto faz com que as ligações se tornem fracas e venham a se romper. (Silva 2001)

2.5.3 Bebidas

Os taninos estão presentes nas bebidas como vinhos, sucos e chás, neste produto o tanino se apresenta de forma adstringente e amarga. Segundo a revista Adegas, 2015 na indústria vitivinícola o tanino se apresenta na casca, semente e até do caule da uva é ele que das características diferenciadas a cada tipo de vinho o que eles chamam de tânica do vinho. Nas cervejas é utilizado o ácido tânico para reduzir a concentração proteica através da precipitação com complexos tanino-proteico. (Castejon 2011)

2.5.4 Tratamento de água e esgoto

Se vê que ao longo do tempo estudos variados mostraram a eficiência dos coagulantes poliméricos para a produção de água tratada, que tem por finalidade a melhoria no processo, redução do lodo gerado e a ausência de metais pesados. Desta forma foi empregado o uso do coagulante feito de tanino vegetal, que por sua vez apresentou um bom rendimento, pois o tanino atua em sistemas coloidais, que neutralizam as cargas e formam pontes entre estas partículas, isto forma os flocos que em seguida serão sedimentados. O tanino também não altera o pH da água, reduz a toxicidade. (Skoronski, Niero, Fernandes, Alves e Trevisan, 2014)

No sistema de tratamento de água e esgoto, que tem por etapas estabelecidas a coagulação, sedimentação, filtração, desinfecção e fluoretação, é na etapa de coagulação, que são adicionados coagulantes inorgânicos, que são compostos de sais de ferro e alumínio, estas substâncias agem efetivamente na remoção das impurezas, são estas, partículas coloidais e substâncias orgânicas dissolvidas. (Comusa, 2017)

Sabemos que o sulfato de alumínio vem sendo utilizado a mais de 100 anos de forma efetiva, porém resquícios férricos estão sendo encontrados após o tratamento da água e no lodo residual fora encontrado uma quantidade significativa que pode prejudicar o solo, no qual se encontrará material

depositado. o emprego do tanino vegetal no tratamento da água se faz valido pelo fato de ser biodegradável não apresenta resquícios no lodo residual entre outros aspectos já citados. (Coral, Bergamasco e Bassetti, 2009)

3. Materiais e Métodos

3.1 Coleta e preparo do material

As cascas foram coletadas da empresa JJ Madeiras e armazenadas em pacote de plástico de forma a não contaminar as amostras, sendo que estas cascas são resíduos derivados da produção de plainas de madeiras. Depois que as amostras de cascas foram retiradas da estufa, realizou-se a pesagem delas onde obteve-se uma perda de umidade de 20%.

As cascas foram trituradas de duas maneiras, liquidificador e ralador reduzindo em partículas pequenas, este material foi armazenado em um vidro bem vedado e levado ao laboratório de engenharia química do Centro Universitário Unifacvest – TECH

A imagem 13 mostra da esquerda para a direita o material reduzido a pequenos pedaços, já na direita o material já foi passado em uma peneira de 100mesh.

Figura 13: esquerda: material bruto, direita: material peneirado.



Fonte: Autor.

3.2 Extração do tanino

Para a extração do tanino, foram realizados três ensaios em triplicata adaptando o método utilizado por Silva (2014) de forma a obter o melhor rendimento em relação a porcentagem de sulfito de sódio as amostras foram divididas em A, B e C com as concentrações apresentadas na tabela 1.

Tabela 1: utilização de diferentes quantidades de sulfito de sódio em tratamentos de refluxo para a obtenção de taninos.

Tratamento	Proporção	Extração	Temperatura
	Amostra (g)/sal (%)/água (ml)	(2h)	°C
A1	5 : 1 : 175	Refluxo	70
A2	5 : 1 : 175	Refluxo	70
A3	5 : 1 : 175	Refluxo	70
B1	15 : 2 : 225	Refluxo	70
B2	15 : 2 : 225	Refluxo	70
B3	15 : 2 : 225	Refluxo	70
C1	20: 4 : 450	Refluxo	70
C2	20: 4 : 450	Refluxo	70
C3	20: 4 : 450	Refluxo	70

Fonte: Autor

3.3 Determinação do teor de sólidos

Após obter o concentrado, foi peneirado a malha de 100mesh de forma a retirar as partículas maiores e o restante foi filtrado à vácuo. Depois de ser separado o líquido do pó da casca, os resíduos foram pesados e após permaneceram 24h na estufa a uma temperatura de 100°C. Sendo assim obteve-se a massa seca da solução. Utilizou-se a equação 1 para a determinação em porcentagem do teor de sólidos.

$$\text{TST (\%)} = (\text{Ms} / \text{Mu}) \times 100 \quad (1)$$

TST: teor de sólidos totais

Ms: massa seca (g)

Um: massa úmida (g)

3.4 Determinação dos extratos

Do líquido obtido da filtração à vácuo retirou-se uma quantidade de 20ml e vertidos em cadinhos de porcelana e colocados estufa durante 24h há 100°C. Para a obtenção dos extratos usou-se a equação 1.

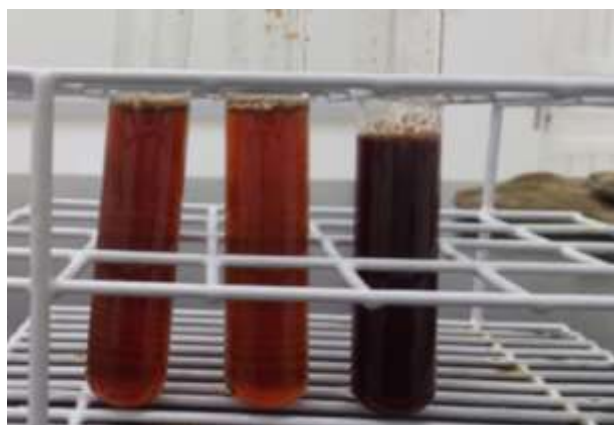
%de extratos: vol. inicial da extração(ml)x peso seco de sólidos(g) / 20ml (1)

3.5 Análises de qualidade dos taninos

Deste mesmo líquido foi retirado 10ml para realizar o teste com solução de cloreto férrico. Este teste que tem a finalidade de mostrar se o tanino concentrado é do tipo condensável ou hidrolisado, pois quando em contato com tanino condensável apresenta uma coloração preta – esverdeada e se hidrolisado a cor fica preto – azulado.

A figura 15 mostra os tubos de ensaio contendo 10ml das amostras A, B e C sem adição de cloreto férrico.

Figura 14: da esquerda para a direita amostras A,B e C sem adição de cloreto férrico.



Fonte: Jenifer Moraes

A figura 16 mostra a solução de cloreto férrico que foi feita para ser utilizada nas amostras como indicador dos taninos.

Figura 15: Solução de cloreto férrico.



Fonte: Jenifer Moraes

Após as amostras serem colocadas nos tubos foi adicionado 5 gotas de cloreto férrico em cada tubo de ensaio, de forma a averiguar se mudaria de coloração. Como pode ser visto na figura 17 as amostras apresentam uma coloração preto – esverdeada, indicando a presença de taninos condensados.

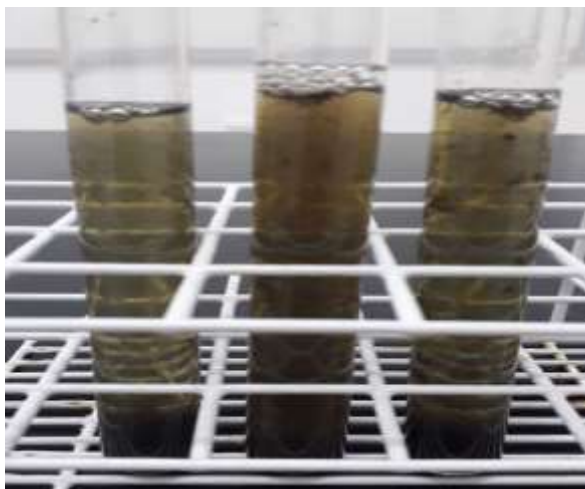
Figura 16: amostras com adição de Cloreto Férrico, da esquerda para a direita amostra A, B e C.



Fonte: Autor

A figura 18 apresenta as amostras diluídas em água, com o intuito de confirmar a coloração preta - esverdeada que representa a presença dos taninos condensados.

Figura 17: amostras diluídas em 40ml de água, com adição de cloreto férrico, em sequência da esquerda para a direita C, A e B



Fonte: Autor

3.6 Índice de Stiasny

Apartir do líquido separado da solução, retirou-se 20ml das amostras A, B e C juntamente com 10ml de água destilada, 4ml de formaldeído e 2ml de HCl esta mistura ficou em refluxo por 35min à 75°C. Após o término da reação a solução foi filtrada a vácuo. As partículas que permaneceram no filtro, foram levadas a estufa durante 1h ate obter a massa seca.

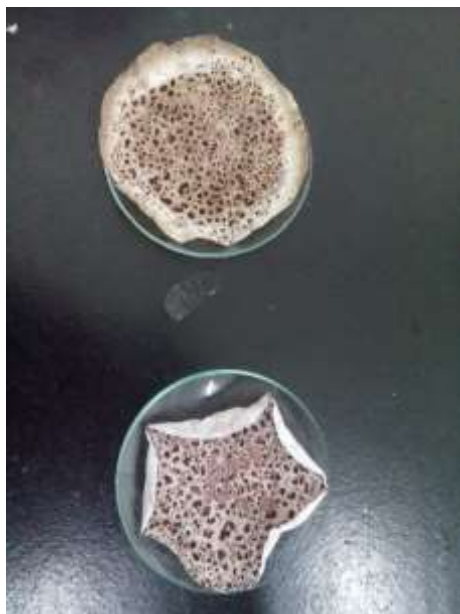
Figura 18: filtração á vácuo da solução tanino-formaldeído.



Fonte: Autor

A figura 19 mostra o precipitado Tanino – formaldeído depois de retirados da estufa, onde obteve-se a massa seca para cálculos do índice de Stiasny.

Figura 19: o filtrado já seco.



Fonte: Autor

Para determinar o índice gravimétrico dos taninos condensados pelo índice de Stiasny foi utilizado a equação 3.

$$NS (\%) = (M2 \times 100) / (M1 + 100) \times 50 \quad (3)$$

IS: índice de Stiasny

M1: massa seca do precipitado (tanino – formaldeído)

M2: massa total do sólido em 20ml de extrato

3.7 Determinação de taninos e não taninos

Para esta determinação de porcentagens de taninos e não taninos utilizou-se as equações 4 e 5, respectivamente.

$$\% \text{taninos} = (\text{Numero de Stiasny} \times \text{extratos totais}) / 100 \quad (4)$$

$$\% \text{não taninos} = (\% \text{ extratos totais}) - (\% \text{ teor dos taninos}) \quad (5)$$

4.RESULTADOS

Observando os resultados obtidos, através das análises qualitativas, apresentado na tabela 2 que afirmou a presença de taninos classificados como

condensáveis. Estes são utilizados para distintos tratamentos industriais, assim abrangendo uma grande área a ser empregado pelas empresas que assim o fazem em escalas maiores.

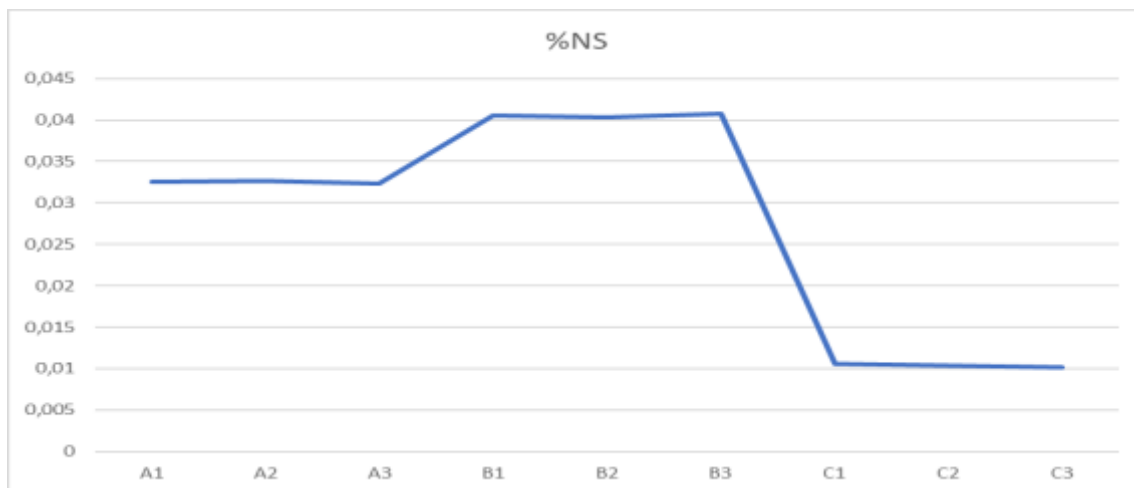
Tabela 2: cálculos em porcentagens das amostras: % extratos,%TST- teor de sólidos totais, %NS- número de Stiasny, %taninos e % não taninos

Amostra	%extrato	% TST	%NS	%TANINOS	%NÃO TANINOS
A1	1,3837	20,99	0,0325	0,04	1,383
A2	1,4106	20,66	0,0326	0,04	1,410
A3	1,3224	22,28	0,0323	0,04	1,322
B1	1,8957	20,81	0,0405	0,07	1,895
B2	1,8964	20,25	0,0403	0,07	1,895
B3	1,8012	21,38	0,0407	0,07	1,800
C1	0,4162	24,69	0,0106	0,004	0,416
C2	0,4574	24,63	0,0104	0,004	0,457
C3	0,4667	24,98	0,0102	0,004	0,466

Fonte: Autor.

Os cálculos em porcentagens do número de Stiasny (gráfico 1) mostram que os extratos possuem quantidades de polifenóis condensados, isto é, uma boa fonte para reações com formaldeído. O teor de sólidos totais reafirmam a presença de taninos, no entanto podendo ser outras substâncias presentes na casca da espécie, eles são de grande valia pois são estes que reagem com formaldeído.

Gráfico1: número de Stiasny.



Fonte: Autor.

As amostras apresentaram índices equivalentes comparados a sua quantidade em g para a porcentagem de sulfato de sódio para a extração de taninos.

Como podemos ver nos gráficos 2 e 3 as amostras B com 4% de NaSO_3 , se mostram mais efetivas no que diz respeito a quantidade de taninos extraídos e quantidade de não taninos.

Gráfico2: porcentagens de taninos extraído das amostras.



Fonte: Autor

Gráfico3: porcentagem de não taninos nas amostras.



Fonte: Autor

Em comparativo com Marchini e Souza (2015), onde extraíram taninos da casca de *pinus* por refluxo e empregaram diferentes variáveis (concentração de sulfito de sódio e tempo), conseguiram apresentar com êxito a extração e o uso dos mesmo em adesivo para madeira e como coagulante em tratamento de água. Observa-se que a casca de pinus e uma fonte viável para a obtenção de substâncias tânicas.

5.CONCLUSÃO

O pinus foi escolhido para este estudo com o intuito de mostrar que outras espécies de árvores que abrangem grande parte da flora do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do sul são portadoras desta substância que pode ser empregada em vários setores industriais. Pois como observamos os resultados quantitativos concluiu-se que sim, os resíduos da casca de *pinus taeda* contem porcentagens significativas de taninos.

As amostras analisadas neste estudo apresentaram uma quantidade boa de taninos. Sendo as amostras A,B e C os valores encontrados foram respectivamente 0,004, 0,04 e 0,07 isto mostra que esta espécie também pode ser empregada para a extração das substâncias tânicas, pois está sendo negligenciada nas linhas de produção das madeireiras.

Uma vez que este resíduo que tem uma finalidade ecológica, pois trata-se de tanino vegetal, e já está sendo utilizado em tratamentos diversos, podendo assim ser repassado a empresas que produzem o mesmo a fim de otimizar e lucrar com um resíduo pertinente das linhas de produção das madeireiras. Sendo assim é valido que seu estudo seja ampliado e de forma a reutilizar este resíduo pertinente, trazendo lucros e inovação a empresa.

6.REFERÊNCIAS

Adega, Tanino: O que é este componenete do vinho?.2015. Disponível em: < https://revistaadega.uol.com.br/artigo/tanino_529.html>. Acesso em: 17 de outubro de 2019.

ALBUQUERQUE, E.R, GOSSLER, S.C,PIOVEZAN, M. e CONTO, L.C. Extração e Determinação de Flavonoides, Taninos Condensados e Totais da Casca do Pinhão (*Araucaria angustifolia*). 2017. Disponível em: <<http://docente.ifsc.edu.br/michael.nunes/MaterialDidatico/Analises%20Quimicas/TCC%20II/TCC%202017%201/Eduarda%20e%20Sheili.pdf>>.Acesso em: 26 de novembro de 2019.

BARRICHELO, Luis Ernesto George. Espécies de pinus úteis ao Brasil- *Pinus Taeda*. 2008. Disponível em : <http://www.celso-foelkel.com.br/pinus_03.html>. Acesso em: 02 de setembro 2019.

BATTESTIN, Janaina, MATSUDA, Luis Katsumi, MACEDO, Gabriela Alves. Fontes e aplicações de taninos e tanases em alimentos. 2004. Disponível em:<<http://serv-bib.fcfar.unesp.br/seer/index.php/alimentos/article/viewFile/58/75>>Acesso em: 12 de outubro de 2019

BENTEC, Sementes e insumos e tecnologia.2016 Disponível em: <<http://www.bentecsementes.com.br/pinus-taeda/>> Acesso em: 02 de setembro de 2019.

CASTEJON, Fernanda Vieira. Taninos e Saponinas. 2011. Disponível em: <http://ppgca.evz.ufg.br/up/67/o/semi2011_Fernanda_Castejon_1c.pdf> Acesso em: 17 de outubro de 2019

CI Florestas, Pinus, 2008. Disponível em: <<http://www.ciflorestas.com.br/texto.php?p=pinus>>. Acesso em: 20 de janeiro de 2020.

CNA. O Brasil é um dos maiores produtores de florestas plantadas no mundo. 2006. Diponivel em: <<https://www.cnabrasil.org.br/noticias/o-brasil-e>>

um-dos-maiores-produtores-de-florestas-plantadas-do-mundo >Acesso em: 01 de setembro de 2019.

Comusa, Tratamento de água.Disponível em: <<http://www.comusa.rs.gov.br/index.php/saneamento/tratamentoagua>>.Acesso em: 02 de novembro de 2019.

Coral, Lucila, Bergamasso, Rosangela e Bassetti. Estudo da Viabilidade de Utilização do Polímero Natural (TANFLOC) e Substituição ao Sulfato de Alumínio no Tratamento de Águas para Consumo. 2009. Disponível em: <<http://www.advancesincleanerproduction.net/second/files/sessoes/4a/4/F.%20J.%20Bassetti%20-%20Resumo%20Exp.pdf>>Acesso em: 02 de novembro de 2019.

COSTA, Bruno Dias Martins. Reutilização do Cloreto Férrico Empregado na Fabricação de Circuitos Impressos. 2016. Disponível em: <http://www.dcta.cefetmg.br/wp-content/uploads/sites/21/2017/06/TCC_BRUNO-DIAS-MARTINS-DA-COSTA.pdf>. Acesso em: 12 de outubro de 2019.

EMBRAPA. Embrapa Florestas Cultivo de Pinus. 2014 Disponível em: <https://www.spo.cnptia.embrapa.br/conteudo?p_p_id=conteudoportlet_WAR_sistemasdeproducaolf6_1ga1ceportlet&p_p_lifecycle=0&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-3&p_p_col_count=1&p_r_p_-76293187_sistemaProducaold=3715&p_r_p_-996514994_topicold=3228> Acesso em: 01 de setembro de 2019.

GONÇALVES, Celso de Almeida e LELIS, Roberto Carlos da Costa. Teores de Taninos da Casca e da Madeira de Cinco Leguminosas Arbóreas. 2001. Disponível em:<<https://www.floram.org/article/588e21f9e710ab87018b45cb/pdf/floram-8-%C3%BAnico-167.pdf>>. Acesso em: 02 de novembro de 2019

HERMENEGILDO, Bruno. Entenda o que são taninos, onde estão e para que servem.2016. Disponível em: <<https://blog.artdescaves.com.br/o-que-sao-taninos-onde-estao-para-que-servem>> Acesso em: 12 de outubro de 2019.

IBÁ, Industria Brasileira de Árvores. **Relatório 2017**. Disponível em: <<https://iba.org/eng/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorio-anual2017.pdf>> Acesso em: 20 de outubro de 2019.

MARCHINI, Helder Ricardo. **Extração dos taninos na espécie pinus taeda no município de Curitibaanos – SC e sua avaliação para aplicação industrial como adesivo modificado**. 2015. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/1510/1/PB_PPGTP_M_Marchini%20Helder%20Ricardo_2015.pdf> Acesso em: 02 de novembro de 2019.

MARTO, Giovana Beatriz Theodoro. **Indicações para Escolha de Espécies Pinus**.2009.Disponível em: <http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_madaadeira_materia.php?num=1381&subject=Pinus&title=Indica%20para%20escolha%20de%20esp%20de%20pinus>. Acesso em: 12 de outubro de 2019

MENDES, Letícia. **Anuário Brasileiro de Silvicultura (ABS)**. Publicado em Santa Cruz do Sul - RS,2016, página 24. Disponível em: <<http://www.abaf.org.br/wp-content/uploads/2016/04/anuario-de-silvicultura-2016.pdf> >Acesso em: 01 de setembro de 2019.

MONTEIRO, J.M, **ALBUQUERQUE**, U.P, **ARAÚJO**,E.L, **AMORIM**, E.L.C.2005. **Taninos: uma abordagem da química a ecologia**.Disponível em: <<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000500029> Acesso em: 20 de outubro de 2019.

MORI,F.A, **MORI**,C.L.S.O, **MENDES**,L.M, **SILVA**, J.R.M e **MELO**, V.M. **Influência do Sulfito e Hidróxido de Sódio na Quantificação de Taninos da Casca de Barbatimão**. 2003. Disponível em: <<https://floram.org/article/588e2203e710ab87018b45f4/pdf/floram-10-1-86.pdf>> Acesso em: 01 de setembro de 2019.

NEU,D.H,**DALLAGNOL**,J.M, **KLEIN**,S., **MALUF**,M.L.F, **FRANCO**,M.L.S e **BOSCOLO**, W.R.**Resistência do couro de tilápia do Nilo submetido a diferentes processos de curtimento**. 2015.Disponível em:

<<https://www.redalyc.org/pdf/495/49541390013.pdf>> Acesso em: 13 de outubro de 2019.

PALMA, Hernando Lara. **Tanino – Formaldeído como Adesivos na Manufatura de Painéis Compensados de Pinus eliottii**. 1986. Disponível em: <<https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/24767/D%20-%20PALMA%2c%20HERNANDO%20LARA.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 25 de novembro de 2019.

PELEGRINO, Eloá Cristina Figueirinha. **Emprego de Coagulante á Base de Tanino em Sistema de Pós Tratamento de Efluentes de Reator UASB por Flotação**. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-15072011-093629/publico/PEL_Eloa.pdf>. Acesso em: 01 de setembro de 2019.

PIZZI. A. e **MITTAL**, K.L. **Handbook of Adhesive Technology**. Editora Univerité de Nancy 2ªed. 2003. Espinal – França. Disponível em: <<https://polymerinnovationblog.com/wp-content/uploads/2015/02/handbook-of-adhesive-technology.pdf>>. Acesso em: 03 de novembro de 2019.

SARTORI, Caroline Junqueira, **MORI**, Fabio Akira, **VALLE**, Mara Lucia Agostini, **MENDES**, Lourival Marin, **PROTASSIO**, Thiago de Paula. **Rendimentos Gravimétrico em Taninos Condensados nas Cascas de *Anadenanthera peregrina* em Diferentes Clases Diamétricas**. 2014. <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-77602014000200009>. Acesso em: 09 de novembro de 2019.

Sociedade Brasileira de Farmacognosia. Taninos. 2009. Disponível em: <<http://www.sbfgnosia.org.br/Ensino/taninos.html>>. Acesso em: 12 de outubro de 2019.

SCHMIZU, Jarbas Yukio, Embrapa Florestas. 1ªEd. 223p. Publicado em Colombo – PR, 2008. **Pinus na Silvicultura Brasileira**.

<<http://serv-bib.fcfar.unesp.br/seer/index.php/alimentos/article/viewFile/58/75>>

Acesso em: 12 de outubro de 2019.

SILVA, Rosana Vicente. **Uso de taninos da casca de três espécies de eucalipto na produção de adesivos para madeira.**2001.Disponível em:<<https://www.locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/11520/texto%20completo.PDF?sequence=1> >Acesso em: 17 de outubro de 2019.

SKORONKI, Everton, **NIERO**, Bruno, **FERNANDES** Mylena, **ALVES** Mauricio Vicente, **TREVISAN** Viviane. **Estudo da aplicação do Tanino no tratamento de água para abastecimento captada no rio Tubarão, na cidade de Tubarão em SC.** Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1980-993X2014000400010>. Acesso em: 02 de novembro de 2019.

SOUZA, Thais Brito. **Uso de taninos de espécies florestais no tratamento da água para abastecimento. Universidade Federal de Lavras.**2015. Disponível em:
<http://repositorio.ufla.br/bitstream/1/10572/2/DISSERTA%C3%87%C3%83O_Uso%20de%20taninos%20de%20esp%C3%A9cies%20florestais%20no%20tratamento%20de%20%C3%A1gua%20para%20abastecimento.pdf>Acesso em: 02 de novembro de 2019.

THE FOREST TIME, **Pinus Taeda um guia de espécies.** Disponível em: <<https://www.the-forest-time.com/pt/guia-de-espécies/pinus-taeda-5ac5d7c05>> Acesso em: 02 de setembro de 2019.

VIEIRA, A.M, **KACHBA**, Y.R, **FRANCO**, M.L.R.S, **OLIVEIRA**,F., **GODOY**,C. E **GASPARINO**,L.C. Universidade Estadual de Maringá, Brasil.2008 Animal Sciences.vol30,**Curtimento de peles de peixes com tanino vegetal e sintético.**Disponível em:<<https://www.redalyc.org/pdf/3031/303126493010.pdf>> Acesso em: 12 de outubro de 2019.

VITAL, Benedito Rocha, **CARNEIRO**, Angelica de Cássia Oliveira, **PIMENTA**, Alexandre Santos e **DELLA LUCIA**, Ricardo Marius.**Adesivos a base de taninos das cascas de duas espécies de eucalipto para a produção de chapa de flocos.**2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/rarv/v28n4/22606.pdf>>Acesso em: 13 de outubro de 2019.