

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE TANINOS NA CASCA DE *Eucalyptus* spp

Paulo Fernando Trugilho¹; Fábio Akira Mori¹, José Tarcísio Lima¹; Dione Pereira Cardoso²

(Recebido: 16 de maio de 2000; aceito: 20 de novembro de 2003)

RESUMO: O objetivo do presente estudo foi determinar o teor de taninos da casca de 25 espécies de *Eucalyptus* por meio de dois métodos de extração, um utilizando a água quente e outro uma seqüência de tolueno e etanol. Pelos resultados verificou-se que os métodos de extração apresentaram diferenças significativas nos teores de taninos. O método utilizando a seqüência tolueno e etanol, para a maioria das espécies, promoveu uma maior extração de taninos. Para o método da água quente os maiores teores de taninos foram do *Eucalyptus cloeziana* (40,31%), *Eucalyptus melanophoia* (20,49%) e *Eucalyptus paniculata* (16,03%). Para o método utilizando-se a seqüência tolueno e etanol as espécies que obtiveram os maiores teores de taninos foram o *Eucalyptus cloeziana* (31,00%), *Eucalyptus tereticornis* (22,83%) e *Eucalyptus paniculata* (17,64%). O *Eucalyptus cloeziana* apresentou um grande potencial como fonte comercial de tanino na casca independente do método de extração utilizado.

Palavras-chave: tanino, casca, *Eucalyptus*

TANNIN CONTENT DETERMINATION IN THE BARK OF *Eucalyptus* spp

ABSTRACT: The objective of this study was to determine the tannin contents in the bark of twenty-five species of *Eucalyptus* through two extraction methods, one using hot water and the other a sequence of toluene and ethanol. The results showed that the extraction methods presented significant differences in the tannin contents. The method using the sequence toluene and ethanol, for most of the species, promoted a larger extraction of tannin. The hot water method presented higher contents of tannin for *Eucalyptus cloeziana* (40,31%), *Eucalyptus melanophoia* (20,49%) and *Eucalyptus paniculata* (16,03%). In the toluene and ethanol method the species with higher tannin content was *Eucalyptus cloeziana* (31,00%), *Eucalyptus tereticornis* (22,83%) and *Eucalyptus paniculata* (17,64%). The *Eucalyptus cloeziana* presented great potential as commercial source of tannin, independent of the extraction method considered.

Key words: Tannin, bark, *Eucalyptus*

1 INTRODUÇÃO

Taninos são polifenóis de peso molecular variado, são solúveis em água e têm a propriedade de precipitar proteínas. Os polifenóis simples (flavonóides) de baixo

peso molecular não possuem estas propriedades (Farmer, 1967). Em termos químicos, os taninos são classificados em taninos hidrossolúveis, que são uma mistura de ácido gálico, pirogálico e ésteres de açúcares, glicos e com ácidos gálico e

¹ Professores do Departamento de Ciências Florestais da UFLA, Lavras-MG, CEP. 37200-000

² Mestranda em Engenharia Florestal da UFLA, Lavras-MG, CEP 3700-000

digálico (Conner & Rone, 1975) e taninos condensados que nada mais são do que polifenóis de peso molecular variável, consistindo de unidades flavonóides com vários graus de condensação e estando associados a seus precursores, outros flavonóides des análogos, carboidratos e traços de amino e aminoácidos (Pizzi, 1983). De acordo com Zucker (1993), os taninos hidrolizáveis seriam os responsáveis pela defesa das plantas contra os herbívoros e os taninos condensáveis iriam assegurar a defesa contra microorganismos patogênicos.

Hemingway (1989) afirma que o significado do termo tanino para as plantas se refere aos produtos naturais e fenólicos baseados no ácido gálico (taninos hidrolizáveis) ou nos poliflavonóides (taninos condensados).

Os taninos ocorrem amplamente nos vegetais, porém, sua extração comercial é feita através da casca e/ou do cerne da madeira, locais onde são encontrados em maiores teores e também onde costumeiramente ocorrem os maiores problemas com injúrias e ataques de agentes xilófagos da madeira.

Geralmente, os taninos ocorrem mais abundantemente nas células do raio e no parênquima longitudinal do cerne. O alburno contém pouco ou nenhum tanino. Na casca, quase sempre ocorrem nas células corticais (Brown et al., 1952).

Desde o início do século, os taninos têm sido utilizados na manufatura do couro e, mais recentemente, para a fabricação de adesivos, na perfuração de poços de petróleo e inclusive na indústria farmacêutica (Gonzales et al., 1990).

De acordo com Farmer (1967), os taninos possuem propriedade germicida muito forte e são responsáveis pela durabilidade natural de algumas madeiras. Segundo Aqüegil et al., citados por Granja (1986), os taninos têm função fungicida e bactericida em qualquer solução que possua seus componentes,

desempenhando papel moderador nas oxidações das substâncias antiorgânicas e antifementativas. A durabilidade natural da madeira é influenciada significativamente pelos materiais extraíveis encontrados em várias partes da árvore. Uma destas substâncias ou extrativos é o tanino, que influencia na resistência aos organismos xilófagos. Dessa forma, o tanino extraído pode vir a ser usado como produto fungicida natural de alta eficiência. A utilização de um preservativo para a madeira tendo como base um produto de origem natural se justifica, pois seriam eliminados ou reduzidos substancialmente os problemas de contaminação humana e do ambiente, que geralmente ocorrem quando se manipulam produtos químicos tóxicos inadequadamente, sem tomar as devidas precauções em tal atividade. Um fator de grande importância a ser considerado para a avaliação da qualidade e a eficiência de um produto preservador da madeira ao ataque de fungos, que são os agentes apodrecedores da madeira, é a capacidade deste fungicida de impedir o crescimento micelial e, assim, promover a preservação da madeira. O tanino pode ainda ser utilizado como matéria-prima para a obtenção de diversos produtos, por exemplo, fonte de fenol para produção de adesivo para madeira.

Sabe-se que o tanino é uma substância amplamente distribuída entre as plantas. Em algumas espécies alcança uma concentração superior a 40% na casca, sendo aí o local de maior concentração deste produto, o que permite a sua exploração comercial (Pastore Junior, 1977).

A extração de taninos pode ser feita através da casca e/ou do cerne de algumas espécies. Exemplos típicos são a acácia negra (*Acacia mearnsii*) e o quebracho (*Schinopsis balansae*). Outras espécies florestais que também são exploradas comercialmente para a produção de tanino são o angico (*Anadenanthera* e *Piptadenia* spp) e o barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*). Teixeira et al.

(1990) verificaram que a casca de barbatimão possui uma quantidade de tanino variando entre 10,5% a 27,4%. Algumas espécies do gênero *Eucalyptus* também podem conter quantidade razoável deste produto em sua casca. Mori (1997) determinou o rendimento em taninos na casca de *Eucalyptus grandis* em torno de 6,4%, após extração aquosa. Em um ensaio exploratório no Laboratório de Tecnologia da Madeira da Universidade Federal de Lavras, determinou-se um percentual de tanino superior a 30% na casca de *Eucalyptus cloeziana*, após extração sequencial em uma mistura etanol:tolueno, relação 1:2 e com etanol, por um período de quatro horas cada.

No Brasil, milhares de toneladas de casca de eucaliptos são geradas, tanto nas indústrias de celulose como nas serrarias e na produção de postes e moirões. Este resíduo é utilizado como fonte de energia, especialmente pela indústria de celulose, ou é, na grande maioria dos casos, simplesmente descartado. A extração de taninos da casca poderia ser uma nova opção de uso, pois a diversidade de espécies e a adaptabilidade do gênero *Eucalyptus* o colocam em grande vantagem com relação às espécies tradicionalmente usadas. A extração de taninos poderia representar mais uma forma de uso desta notável matéria-prima, que é importante para o Brasil e, principalmente, para o estado de Minas Gerais.

O objetivo do presente estudo foi determinar o teor de taninos na casca de diversas espécies de *Eucalyptus* por meio de dois métodos de extração, um utilizando a extração em água quente e outro uma seqüência de tolueno e etanol.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Para a extração dos taninos, foram utilizadas cascas de 25 espécies de *Eucalyptus*, obtidas de árvores cultivadas em plantios

experimentais da Companhia Agrícola e Florestal Santa Bárbara (CAF), localizada em Bom Despacho, MG. Na Tabela 1 verifica-se a relação das espécies estudadas.

2.1 Preparo do material

Após a sua coleta, a casca foi reduzida a pequenos fragmentos com o auxílio de um facão, embaladas em sacos plásticos escuros e levadas ao laboratório. As cascas foram secas ao ar livre a uma temperatura de 25°C, no laboratório, por cerca de duas semanas, ou seja, até atingir um teor de umidade variando de 12% a 15%. Este material foi periodicamente revolvido, a fim de acelerar o processo de secagem e impedir o desenvolvimento de fungos devido à alta umidade.

As cascas foram moídas em moinho tipo WILLEY, até obter um material uniforme e de fina granulometria. A casca moída foi classificada nas peneiras com malhas de 0,50 e 0,149 mm, sendo usada nas extrações aquela que ficou retida na peneira de 0,149 mm.

2.2 Extração do tanino em água quente

Para a extração foram utilizadas amostras de 20 g de casca absolutamente seca. A amostra foi colocada em um frasco Erlenmeyer de 1.000 ml, sendo adicionados 500 ml de água destilada, resultando uma relação água/casca de 25:1, e levados a aquecimento para extração do tanino. Os frascos Erlenmeyers foram tampados com rolhas e adaptados a um condensador de refluxo para se obter a condensação do vapor d'água, mantendo-se, assim, o volume inicial de água e evitando uma possível perda de produtos por volatilização e arraste pelo vapor d'água.

As extrações tiveram duração de quatro horas, sob fervura. Após este período, o material foi filtrado e o extrato obtido foi transferido para um frasco becker de 500 ml, o qual foi coberto com papel alumínio para evitar contaminação.

Tabela 1. Lista das espécies de *Eucalyptus* utilizadas no estudo**Table 1.** List of the *Eucalyptus* species used in the study

Número	Espécie
1	<i>Eucalyptus tereticornis</i>
2	<i>Eucalyptus punctata</i>
3	<i>Eucalyptus maculata</i>
4	<i>Eucalyptus exserta</i>
5	<i>Eucalyptus rudio</i>
6	<i>Eucalyptus cloeziana</i>
7	<i>Eucalyptus siderophloia</i>
8	<i>Eucalyptus microcorys</i>
9	<i>Eucalyptus henuphloia</i>
10	<i>Eucalyptus melanophloia</i>
11	<i>Eucalyptus trachyphloia</i>
12	<i>Eucalyptus resinifera</i>
13	<i>Eucalyptus nesophila</i>
14	<i>Eucalyptus grandis</i>
15	<i>Eucalyptus camaldulensis</i>
16	<i>Eucalyptus paniculata</i>
17	<i>Eucalyptus robusta</i>
18	<i>Eucalyptus dunnii</i>
19	<i>Eucalyptus pacotricha</i>
20	<i>Eucalyptus deanei</i>
21	<i>Eucalyptus pilulares</i>
22	<i>Eucalyptus saligna</i>
23	<i>Corimbia citriodora</i>
24	<i>Eucalyptus torrelliana</i>
25	<i>Eucalyptus urophylla</i>

2.3 Extração do tanino com a seqüência tolueno e etanol

A extração do tanino da casca foi realizada usando inicialmente o tolueno, em extrator tipo sohlex, por 4 horas; após este período, deixou-se o material secar em estufa a 40°C por 24 horas para eliminar o tolueno residual por volatilização e, posteriormente, fez-se outra extração com etanol por 4 horas ou até que o refluxo não mais apresentasse coloração. A solução alcoólica foi colocada num becker de 500 ml e coberto com papel alumínio. Foram utilizadas amostras com 2,0 g absolutamente secas de casca.

A utilização do tolueno visou remover as graxas e ceras que normalmente estão presentes na casca e são também solubilizadas no álcool. Dessa forma, o tolueno tem a finalidade de fazer uma limpeza removendo estes materiais que estariam contribuindo com o aumento da fração de materiais considerados não tânicos.

2.4 Teor de extrativos solubilizados em água quente e seqüência tolueno e etanol

Após as extrações, a serragem residual, nos dois métodos, foi seca em estufa calibrada a 103 ± 2°C, para a determinação do teor de

extrativos totais em água quente e em álcool,

$$TE = [(P_i - P_f) / P_f] \times 100$$

em que, TE é o teor de extrativos totais em porcentagem; P_i é o peso inicial da amostra (20 g para o método da água quente e 2,0 g para o método usando a seqüência tolueno e etanol) e P_f é o peso seco em estufa, após as extrações, em grama.

2.5 Conteúdo de taninos solubilizados em água quente

Para determinação do conteúdo em taninos foi utilizada a metodologia apresentada por Doat (1978) e Fecthal (1994), que consiste em se retirar uma amostra de 100 ml do extrato total, conforme item 2.2., ao qual são adicionados 10 ml de formaldeído neutralizado e 5 ml de ácido clorídrico concentrado, deixando-se descansar por 24 horas. Este material foi filtrado em cadinho de vidro sinterizado de porosidade número 2, secado em estufa a 103 ± 2 °C e pesado em balança analítica obtendo-se o índice de Stiasny. Foram realizadas três repetições para as amostras da casca. O teor de sólidos totais ou a consistência da solução foi previamente determinada, sendo calculada da seguinte maneira:

$$TST = (PS/PU) \times 100$$

em que TST é o teor de sólidos totais em porcentagem; PS é o peso da amostra seca e PU é o peso inicial da amostra.

Assim, o teor de taninos presentes na solução foi determinado pela seguinte equação:

$$TTC = (IS/TST) \times 100$$

em que, TTC é o teor de taninos na solução, dado em porcentagem e IS é o peso de tanino na solução em gramas.

O teor de taninos, base a casca seca, foi

sendo empregada a seguinte expressão: obtido por:

$$TCC(\%) = (TE \times TTC) / 100$$

em que TCC é o teor de taninos na casca em porcentagem e TE é o teor de extrativos totais em porcentagem.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os resultados referentes ao teor de taninos extraídos pelos dois métodos testados, para as espécies de eucaliptos estudadas. Pelos resultados apresentados na Tabela 2, pode-se verificar que as espécies que apresentaram os maiores teores de taninos solubilizados em água quente foram o *Eucalyptus cloeziana* (40,31%), *Eucalyptus melanophoia* (20,49%) e *Eucalyptus paniculata* (16,03%). Para o método utilizando a seqüência tolueno e etanol, as espécies que obtiveram os maiores teores de taninos foram o *Eucalyptus cloeziana* (31,00%), *Eucalyptus tereticornis* (22,83%) e *Eucalyptus paniculata* (17,64%).

Os resultados mostram que existem diferenças entre os dois métodos de extração usados e que o método que utiliza água quente, para a maioria das espécies, extraiu menores quantidades de taninos na casca que o método de extração seqüencial em solventes específicos.

Estas diferenças podem ser explicadas pelo fato de que os extratos solúveis em solventes orgânicos podem conter uma fração considerável dos extrativos solúveis em água quente. A fração solúvel em água incluem os sais inorgânicos, açúcares, frações de polissacarídeos, do amido e substâncias pécticas, mucilagens, taninos hidrolizáveis e alguns pigmentos. Os materiais solúveis em solventes orgânicos incluem os ácidos graxos e resinosos e seus ésteres, substâncias não saponificáveis, pigmentos, etc. (Browning, 1963 e Lewin & Goldstein, 1991).

O método de extração sequencial, com tolueno e etanol, foi mais eficiente na remoção dos taninos da casca das espécies avaliadas. As Figuras 1 e 2 mostram com detalhes as diferenças obtidas entre as espécies estudadas e entre os dois métodos de extração utilizados.

Considerando-se que a porcentagem de material considerado não tânico seja a diferença entre o teor de extrativos totais e o teor de taninos solubilizado, para cada método

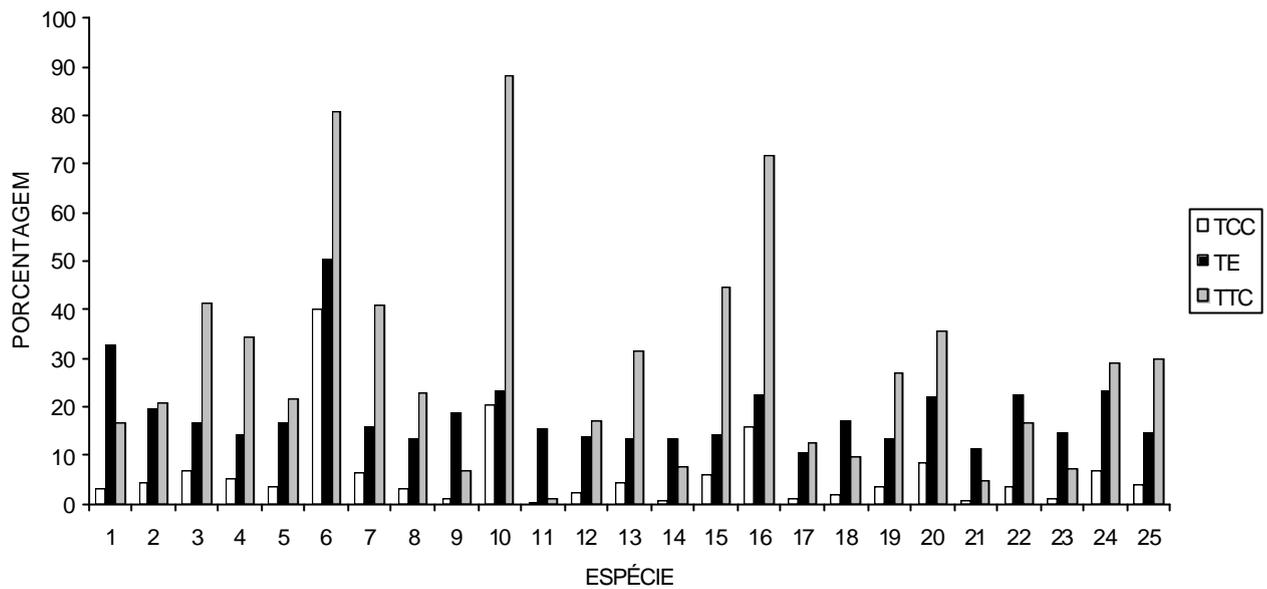
usado, verifica-se que o método de extração em água quente apresentou maiores valores, exceto para o *Eucalyptus cloeziana*, *Eucalyptus melanophloia* e *Eucalyptus camaldulensis*, os quais apresentaram maiores quantidades de material não tânico no método de extração que utiliza a seqüência tolueno e etanol. A Figura 3 mostra as diferenças nos teores de material não tânico apresentado pelas espécies e métodos avaliados.

Tabela 2. Valores médios do teor de taninos obtido nos dois métodos de extração

Table 2. Average value of the tannin content obtained in the two extraction methods

Espécie	Extração em Água Quente (%)			Extração na seqüência Tolueno E Etanol (%)		
	TCC	TE	TTC	TET	TETOL	TEETA
<i>Eucalyptus tereticornis</i>	3,31	32,91	16,64	31,00	1,53	22,83
<i>Eucalyptus punctata</i>	4,18	19,42	20,73	10,04	1,58	8,81
<i>Eucalyptus maculata</i>	7,03	16,67	41,20	14,90	1,70	11,38
<i>Eucalyptus exserta</i>	5,08	14,30	34,61	18,02	1,74	12,78
<i>Eucalyptus rudio</i>	3,63	16,72	21,70	15,94	2,00	11,01
<i>Eucalyptus cloeziana</i>	40,31	50,24	80,93	58,52	2,58	31,00
<i>Eucalyptus siderophloia</i>	6,58	15,71	41,15	17,29	1,26	11,37
<i>Eucalyptus microcorys</i>	3,11	13,41	22,96	9,47	3,12	7,73
<i>Eucalyptus henuphloia</i>	1,33	18,94	6,79	13,38	1,68	10,07
<i>Eucalyptus melanophloia</i>	20,49	23,28	88,05	17,37	1,93	11,30
<i>Eucalyptus trachyphloia</i>	0,15	15,61	0,99	15,76	3,47	11,65
<i>Eucalyptus resinifera</i>	2,33	13,73	17,00	22,52	1,01	16,69
<i>Eucalyptus nesophila</i>	4,29	13,51	31,34	13,77	0,97	11,16
<i>Eucalyptus grandis</i>	0,89	13,49	7,59	9,36	1,30	9,15
<i>Eucalyptus camaldulensis</i>	6,24	14,18	44,82	16,27	0,75	12,66
<i>Eucalyptus paniculata</i>	16,03	22,33	71,77	26,25	2,18	17,64
<i>Eucalyptus robusta</i>	1,32	10,50	12,59	9,72	2,25	7,04
<i>Eucalyptus dunni</i>	1,72	17,34	9,9	12,25	3,46	7,91
<i>Eucalyptus pacotricha</i>	3,63	13,63	26,99	7,88	0,87	5,26
<i>Eucalyptus deanei</i>	8,64	22,02	35,57	20,00	0,95	14,04
<i>Eucalyptus pilulares</i>	0,55	11,17	4,88	7,58	0,49	4,14
<i>Eucalyptus saligna</i>	3,72	22,49	16,74	20,61	1,00	14,39
<i>Eucalyptus citriodora</i>	1,06	14,63	7,24	11,84	1,07	4,81
<i>Eucalyptus torrelliana</i>	6,94	23,40	28,84	17,27	3,51	7,47
<i>Eucalyptus urophylla</i>	4,16	14,72	29,80	15,52	1,02	12,02

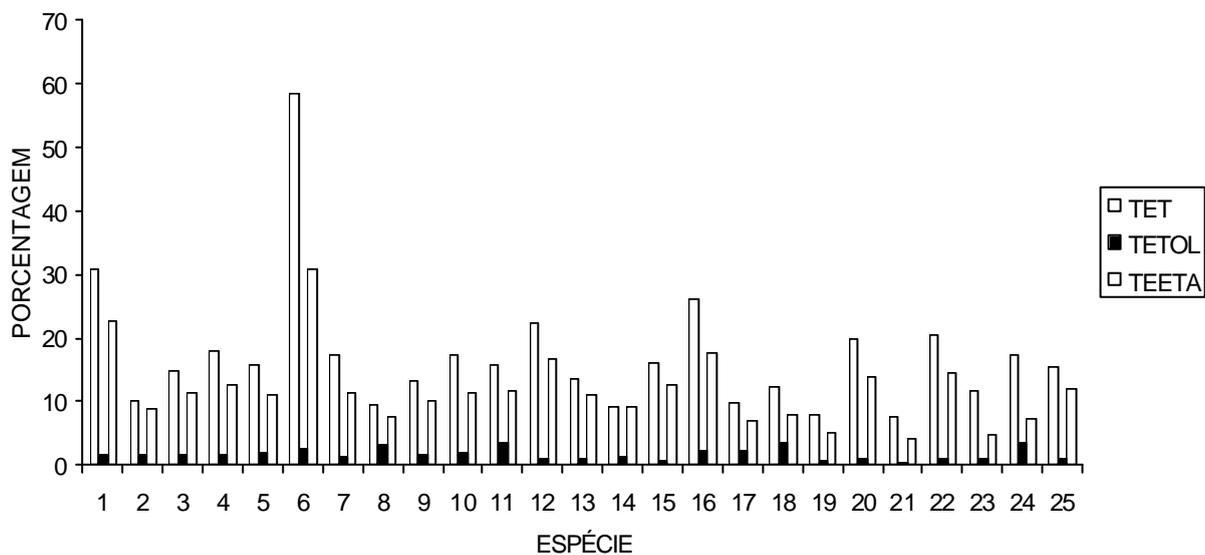
TCC = teor de taninos condensados na casca; TE = teor de extrativos totais; TTC = teor de taninos condensados na solução; TET = teor de extrativos; TETOL = teor de extrativos em tolueno; TEETA = teor de extrativos em etanol.



TCC = teor de taninos na casca; TE = teor de extrativos totais; TTC = teor de taninos na solução

Figura 1. Porcentagem de taninos extraído em água quente

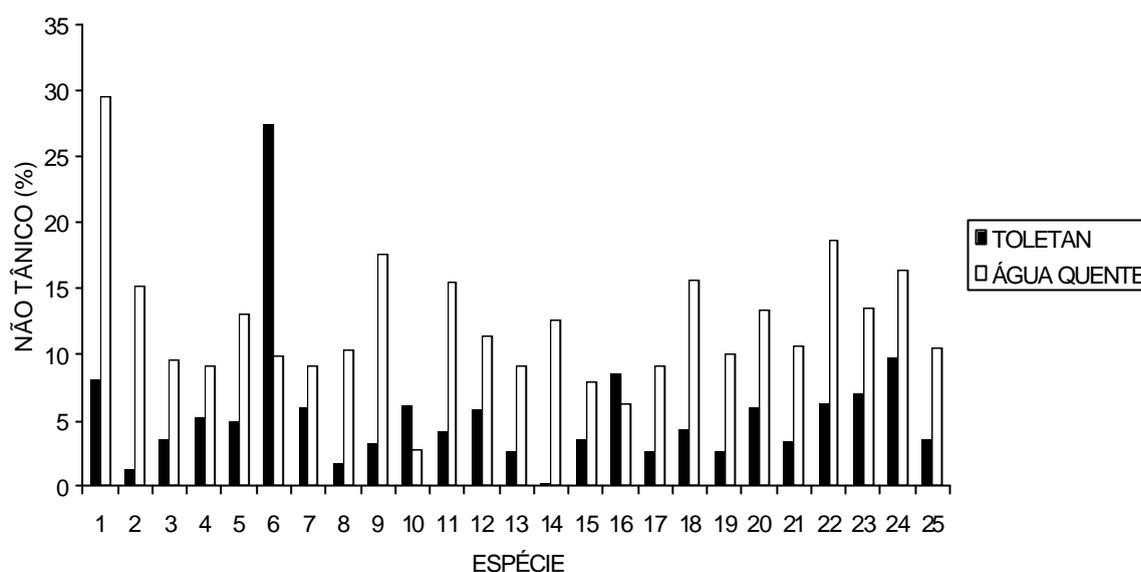
Figure 1. Percentage of tannin extracted in hot water



TET = teor de extrativos; TETOL = teor de extrativos em tolueno; TEETA = teor de extrativos em etanol

Figura 2. Porcentagem de tanino extraído na seqüência tolueno e etanol

Figure 2. Percentage of tannin extracted in the sequence toluene and ethanol



TOLETAN = extração na seqüência tolueno e etanol, ÁGUA QUENTE = extração na água quente

Figura 3. Porcentagem de material não tânico presente nos dois métodos usados

Figure 3. Percentage of the non tannic material present in the two used methods

4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que:

As espécies apresentaram diferenças significativas nas quantidades de taninos extraídos de suas cascas;

Os dois métodos de extração avaliados apresentaram diferenças nas quantidades de taninos obtidos;

A seqüência de extração em tolueno e etanol foi mais eficiente na remoção dos taninos da casca das espécies avaliadas;

A casca do *Eucalyptus cloeziana* apresentou o maior teor de taninos, nos dois métodos usados;

As cascas do *Eucalyptus trachyphloia* e *Eucalyptus pilulares* apresentaram os menores teores de taninos extraídos em água quente e na seqüência tolueno e etanol, respectivamente;

A casca do *Eucalyptus cloeziana* apresentou o maior potencial para extração comercial do tanino, apresentando valor superior ao das espécies tradicionalmente usadas para esta finalidade;

O teor de material não tânico foi maior no método de extração com água quente, exceto para o *Eucalyptus cloeziana*, *Eucalyptus melanophloia* e *Eucalyptus camaldulensis*.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

BROWNING, B. L. **The chemistry of wood**. New York: John Wiley, 1963. 689 p.

- CONNER, A. H.; RONE, J. W. Extractives in Eastern Hardwoods: a review. **Forest Products Laboratory**, Ottawa, v. 18, p. 1-6, 1975.
- DOAT, J. Les Tannins dans les bois Tropicaux. **Bois et Florêt des Tropiques**, Nogent, n. 182, p. 37-35, nov./dec. 1978.
- FARMER, R. H. **Chemistry in the utilization of wood**. Oxford: Pergamon Press, 1967. v. 9. (Pergamon series of monographs on furniture and timber).
- FECTHAL, M. Étude comparative de la teneur en tanin de l'écorce des eucalyptus: *E. camaldulensis*, *E. gomphocephala* et *E. sideroxydon*. **Annales de Recherches et Forestières**, Paris, n. 24, p. 213-238, mar. 1994.
- GONZALES, R.; LUZARDO, F. M.; CARDENAS, E. Viabilidad económica de la utilización de un residuo forestal: corteza de soplillo para la producción de taninos en la Ciénaga de Zapata. **Revista Forestal Baracoa**, La Habana, v. 20, n. 2, 1990.
- GRANJA, A. Acácia negra e tanino. **Roessléria**, Porto Alegre, v. 8, n. 1. p. 1-71, 1986. (Comunicação Técnica).
- HEMINGWAY, R. W. **Chemistry and significance of condensed tannins**. New York: Plenum Press, 1989. 553 p.
- LEWIN, M.; GOLDSTEIN, I. S. **Wood structure and composition**. New York: Marcel Dekker, 1991. 488 p.
- MORI, F. A. **Produção de adesivos para madeira com taninos da casca de *Eucalyptus grandis***. 1997. 47 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.
- PASTORE JUNIOR, F. P. **Produção de adesivos à base de tanino**. Brasília: Projeto de Desenvolvimento e Pesquisa Florestal, 1977. 9 p. (Comunicação Técnica, 19).
- PIZZI, A. **Wood adhesives: chemistry and technology**. New York: Marcell Deckker, 1983. 364 p.
- TEIXEIRA, M. L.; SOARES, A. R.; SCOLFORO, J. R. Variação do teor de tanino da casca de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Caville) em 10 locais de Minas Gerais. **Ciência e Prática**, Lavras, v. 14, n. 2, p. 117-236, maio/ago. 1990.
- ZUCKER, W. V. Tannins: does structure determine function? An ecological perspective. **The American Naturalist**, Lancaster, v. 121. n. 3. p. 335-365, Mar. 1993.