

INFLUÊNCIA DO SULFITO E HIDRÓXIDO DE SÓDIO NA QUANTIFICAÇÃO EM TANINOS DA CASCA DE BARBATIMÃO (*Stryphnodendron adstringens*)

Fábio Akira Mori¹
Cláudia Lopes Selvati de Oliveira Mori¹
Lourival Marin Mendes¹
José Reinaldo Moreira da Silva¹
Vanete Maria de Melo¹

RESUMO

O trabalho teve como objetivo verificar a influência do sulfito e hidróxido de sódio à temperatura de 70 °C e 100 °C durante 3 e 4 horas, respectivamente, no rendimento em taninos da casca de barbatimão. A utilização do sulfito de sódio para a extração de taninos apresentou melhores resultados em relação ao hidróxido de sódio. A melhor temperatura e duração de extração foram de 70 °C durante três horas. O aumento da temperatura e o tempo de extração não melhoraram o rendimento em taninos, podendo aumentar o custo de extração. Observou-se que na extração de taninos da casca de barbatimão, com a utilização de hidróxido de sódio, obteve-se um maior rendimento de substâncias não-tânicas.

Palavras-chaves: taninos, casca, barbatimão

ABSTRACT

INFLUENCE OF SODIUM SULPHITE AND SODIUM HYDROXIDE IN THE QUANTIFICATION OF THE TANNINS BARK FROM BARBATIMÃO (*Stryphnodendron adstringens*)

The main purpose of this work was to verify the influence of sodium sulphite and sodium hydroxide at temperatures of 70°C and 100 °C during 3 and 4 hours, respectively, in the tannins production from barbatimão bark. Best results were observed using sodium sulphite to extract tannins from barbatimão bark when compared to sodium hydroxide and the best extraction condition was at 70 °C during three hours. Increasing the temperature of extraction and the time did not provide tannins yields increment but an increase in the extraction costs. Using sodium hydroxide at higher temperature the production of non-tannins substances was increased.

Key words: tannins, bark, barbatimão

¹ Departamento de Ciências Florestais – Universidade Federal de Lavras, Lavras- Minas Gerais, Cep: 37200-000. morif@ufla.br.

Recebido para publicação em 2003

INTRODUÇÃO

Taninos são polifenóis de alto peso molecular, solúveis em água, possuindo a propriedade de precipitar proteínas (Farmer, 1967). Eles são classificados em dois grupos: taninos hidrolisáveis e taninos condensados. Os taninos hidrolisáveis são facilmente hidrolisados por ácidos ou enzimas, liberando o açúcar e ácido carboxílico fenólico correspondente. Dependendo da natureza do ácido carboxílico fenólico, os taninos hidrolisáveis são divididos em galotaninos e elagetaninos. Os taninos condensados são polifenóis com peso molecular variado, consistindo de unidades flavonoidicas com vários graus de condensação, e estão associados aos seus precursores naturais (flavan-3-ol e flavan-3,4-diol). Na sua estrutura encontramos também outros flavonóides análogos, bem como carboidratos e traços de aminoácidos (Mori, 2001).

Taninos são utilizados desde a antiguidade para transformar a pele animal em couro curtido, tal transformação é devido ao fato dos taninos se associarem a proteína animal (Buchanan, 1975; Hergert, 1989). Além de sua utilização em curtumes, são também empregados na perfuração de poços de petróleo diminuindo o índice de coesão nas argilas, na fabricação de adesivos para madeira, sendo também úteis como antioxidantes, como produtos farmacêuticos, etc. (Hergert, 1989).

Os taninos podem ser extraídos da casca de várias espécies florestais, como a acácia-negra (*Acacia mollissima*), do cerne de quebracho (*Schinopsis balansae* e *Schinopsis lorentzii*), etc. Em algumas espécies os taninos podem estar presentes em várias partes, sendo que eles são encontrados, em maiores concentrações, no cerne e nas cascas (Pizzi & Mittal, 1994). Frequentemente, os taninos encontrados na madeira diferem dos encontrados na casca, nas folhagens e nos frutos. Os taninos tem forte atividade germicida e acredita-se serem os responsáveis pela durabilidade de algumas madeiras (Farmer, 1967). O alburno das árvores apresenta baixo ou nenhum teor de tanino (Brown et al., 1952). No cerne, eles geralmente ocorrem mais abundantemente nas células do raio e no

parênquima longitudinal. Na casca, geralmente ocorrem nas células corticais (Brown et al., 1952).

Existem diferentes métodos de extração de taninos da casca ou do cerne das árvores sendo, geralmente, extrações simples. A extração normalmente é feita com água quente em autoclaves. A temperatura de extração varia de espécie para espécie, sendo de 94 a 100 °C para acácia-negra, enquanto que para o quebracho, o *Pinus* e a nogueira-pecã, ela não deve ultrapassar 70 °C, pois o uso de temperaturas mais altas não melhora os rendimentos e pode favorecer a extração de materiais não-fenólicos (Pizzi et al., 1986; Mori, 1997).

A utilização de água como solvente na extração de taninos é o processo mais comum, devido à economia e boa eficiência da extração. Em algumas espécies, somente a água é utilizada na extração. Em outras espécies, para melhorar a extração e a qualidade dos taninos, são adicionadas à água sais, tais como: o sulfito de sódio (Na_2SO_3), metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) e carbonato de sódio (Na_2CO_3) (Pizzi & Mittal, 1994).

Na extração aquosa de taninos, Chen (1991) verificou que a adição de hidróxido de sódio (NaOH) e de alguns sais, tais como sulfito de sódio e carbonato de sódio, à várias concentrações e temperaturas, auxiliou na remoção dos extrativos das cascas de várias espécies, como pinus e carvalho do sul dos Estados Unidos. O autor verificou, também, que baixas temperaturas de extração favorecem a produção de altas quantidades de material fenólico. Chen & Pan (1991), trabalhando com extração aquosa com soda, obtiveram alto rendimento em cinco diferentes espécies do sul dos Estados Unidos.

Uma espécie interessante para extração de taninos é o barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*), uma vez que alguns pesquisadores relatam a ocorrência de cerca de 30 a 35 % de tanino em relação ao peso seco de casca. É uma árvore de grande ocorrência no cerrado brasileiro e sua casca é muito utilizada na medicina popular como produto cicatrizante, anti-inflamatório, anti-hemorragico, podendo ser utilizada para outros usos, como na produção de adesivos, dentre outros (Faria, 1992). A utilização de sais inorgânicos na extração poderá afetar a qualidade

dos taninos extraídos da casca de barbatimão, principalmente em relação aos componentes não tânicos.

O trabalho teve como objetivo verificar a influência do sulfito e do hidróxido de sódio no rendimento em taninos na casca de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*).

MATERIAL E MÉTODOS

Coleta do Material

Cascas de barbatimão foram coletadas a partir do descascamento de três árvores, provenientes da região de Carrancas-MG.

Após a coleta, as cascas foram reduzidas a pequenos fragmentos com a ajuda de um facão. Este material foi seco ao ar livre, por um período de duas semanas, sendo periodicamente revolvido para acelerar o processo de secagem e evitar o desenvolvimento de fungos. Após o período de secagem, as cascas foram moídas em moinho de martelo, visando a obtenção de um material mais fino e uniforme. Retirou-se dos sacos cerca de 50g de casca moída, utilizando-se duas repetições, obtendo-se o peso inicial das amostras e levando-as à estufa de esterilização e secagem por 24 horas à temperatura de 103 ± 2 °C, obtendo-se assim o peso final, para a determinação do teor de umidade com base em peso seco de cascas.

Extração e determinação do rendimento em taninos

A extração e a determinação do rendimento de taninos nas cascas de barbatimão foi realizada utilizando-se a metodologia proposta por Stiasny (Guangcheng et al., 1991) com algumas modificações. Foram realizadas três extrações, utilizando-se o sulfito e hidróxido de sódio e uma testemunha. A testemunha foi feita sem a adição das duas substâncias, utilizando-se 100 g de casca e 1500 mL de água destilada (relação licor/casca 15:1). Para as duas extrações seguintes foram acrescentados os sais, utilizando-se 3% de sulfito de sódio (Na_2SO_3) em relação a massa de casca

seca em uma extração e 3% de hidróxido de sódio puro (NaOH) em relação a massa de casca seca na outra. As temperaturas e os tempos utilizados para cada extração foram 70° C durante 3 horas e 100° C durante 4 horas. Todas as extrações foram realizadas em duplicata e os frascos utilizados tampados com papel alumínio e amarrados com barbante. Encerrada a extração, o material foi peneirado empregando-se uma peneira de 250 mesh, sendo descartada a parte retida na peneira. O líquido que continha os taninos foi filtrado empregando-se bomba de vácuo e cadinhos de vidro sinterizado de porosidade dois, forrados com lã de vidro.

O filtrado, cujo volume era de aproximadamente 1500 mL, foi concentrado por evaporação até um volume de 100 mL, utilizando-se uma chapa de aquecimento e capela com exaustão de ar.

O peso e volume do extrato foram determinados, duas amostras de 10 g foram retiradas para a determinação do teor de sólidos e duas amostras de 20 g, para a determinação do índice de Stiasny.

O teor de sólidos foi determinado evaporando-se a água contida nas amostras até peso constante, a uma temperatura de 103 ± 2 °C.

O índice de Stiasny foi determinado, segundo metodologia descrita por Guangcheng et al. (1991), que consistiu em adicionar a cada amostra de 20 g do extrato concentrado, 10 mL de água destilada, 4 mL de formaldeído (37 %, m/m) e 2 mL de HCl 10 N. Essa mistura foi aquecida durante 30 minutos sob refluxo. Após o término da reação, o extrato foi filtrado em cadinho de vidro sinterizado de porosidade dois e colocado em estufa à temperatura de 103 ± 2 °C, até atingir peso constante. Após obter o peso seco do precipitado, calculou-se o índice de Stiasny pela seguinte expressão:

$$I = (P_2/P_1) \times 100$$

Onde:

I: Índice de Stiasny (%);

P_1 : Peso total de sólidos em 20 g de extrato concentrado (g)

P_2 : Peso seco do precipitado tanino-formaldeído (g)

O rendimento em percentagem de sólidos foi obtido multiplicando-se o teor de sólidos de cada tratamento pelo peso em gramas de cada amostra (do concentrado). Para a obtenção do rendimento em taninos (%), multiplicou-se o rendimento em percentagem de sólidos pelo respectivo índice de Stiasny de cada tratamento

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Rendimento em taninos

A tabela 1 mostra o rendimento em taninos da casca de barbatimão, extraídos em água (testemunha), água mais 3 g de sulfito de sódio e água mais 3 g de hidróxido de sódio a uma temperatura de 70 ° C, durante 3 horas.

Tabela 1. Rendimento em taninos da casca de barbatimão e sua variação percentual em relação ao sulfito de sódio e hidróxido de sódio, à temperatura de 70 ° C, durante 3 horas.

Table 1. Yield in tannins barbatimão bark and percentage variation in relation to the sodium sulphite and sodium hydroxide at the temperature 70 ° C during 3 hours.

Tratamentos	Teor de sólidos (%)	Rendimento em sólidos (%)	Índice de Stiasny (%)	Rendimento em taninos (%)	Rendimento em não-taninos (%)
Água	24,11 (100)	23,56 (100)	94,69 (100)	22,30 (100)	1,26 (100)
Água + 3 g de sulfito de sódio	30,48 (26,42)	31,95 (35,61)	94,20 (0,52)	30,10 (34,98)	1,85 (46,82)
Água + 3 g de hidróxido de sódio	34,62 (43,59)	41,50 (76,15)	82,96 (12,38)	34,03 (56,60)	7,47 (492,85)

Nota: Os valores entre parenteses significam valores em percentuais.

Observa-se, pela tabela 1, que a adição de sulfito de sódio, ocorreu um aumento do rendimento em sólidos em cerca de 35,61%, o rendimento em taninos aumentou 34,98% e o rendimento em não-taninos aumentou 46,85%, enquanto que o índice de Stiasny sofreu uma redução de cerca de 0,52%. Nota-se que a adição de hidróxido de sódio proporcionou um aumento no rendimento em sólidos em cerca de 76,15%, o rendimento em taninos aumentou 52,60%, o rendimento em não-taninos aumentou 492,86%, enquanto que o índice de Stiasny teve uma redução de cerca de 12,38%. Nota-se, portanto, pela tabela 1 e figura 1 que é melhor utilizar o sulfito de sódio ao invés do hidróxido de sódio para esta condição,

uma vez que a extração com sulfito aumentou o rendimento em taninos em relação ao método que utiliza somente água e apresenta um menor rendimento em não-taninos e maior índice de Stiasny (presença de compostos fenólicos) em relação à extração com hidróxido. O aumento do rendimento em taninos com a adição de sais é explicado conforme Pizzi & Mittal (1994) devido ao fato de tornar os taninos mais solúveis em água, ou seja, aumenta o seu caráter hidrofílico com a abertura do anel heterocíclico da unidade flavonóide dos taninos condensados, tal fato torna-se desinteressante para a produção de adesivos a base de taninos, tornando os adesivos mais susceptíveis a água.

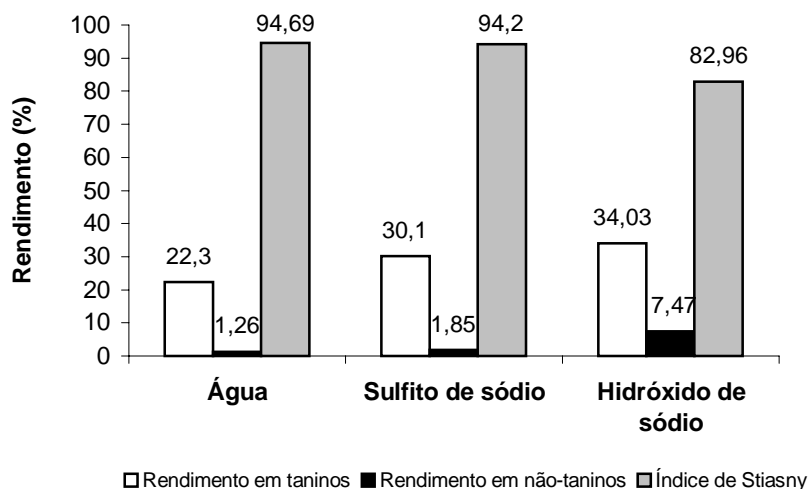


Figura 1. Rendimento em taninos, não-taninos e índice de Stiasny da casca de barbatimão, à temperatura de 70° C, durante 3 horas.

Figure 1. Yield in tannins, non-tannins and Stiasny index of barbatimão bark at 70° C, during 3 hours.

A tabela 2 apresenta o rendimento em taninos da casca de barbatimão, extraídos em água (testemunha), água mais 3 g de sulfito de sódio,

água mais 3 g de hidróxido de sódio a uma temperatura de 100 ° C, durante 4 horas.

Tabela 2. Rendimento em taninos da casca de barbatimão e sua variação percentual em relação ao sulfito de sódio e hidróxido de sódio, à temperatura de 100 ° C, durante 4 horas.

Table 2. Yield in tannins barbatimão bark and percentage variation in relation to the sodium sulphite and sodium hydroxide, at the temperature 100 ° C, during 4 hours.

Tratamentos	Teor de sólidos (%)	Rendimento em sólidos (%)	Índice de Stiasny (%)	Rendimento em taninos (%)	Rendimento em não-taninos (%)
Água	28,24 (100)	29,49 (100)	94,23 (100)	28,44 (100)	1,05 (100)
Água + 3 g de sulfito de sódio	39,33 (39,27)	36,56 (23,99)	94,01 (0,23)	33,96 (19,41)	2,60 (147,62)
Água + 3 g de hidróxido de sódio	35,08 (24,22)	39,36 (33,47)	84,71 (10,10)	33,35 (17,26)	6,01 (472,38)

Nota: Os valores entre parenteses significam valores em percentuais.

Pode-se observar, nestas condições, que com a adição de sulfito de sódio, ocorreu um aumento do rendimento em sólidos cerca de 23,99% e o rendimento em taninos aumentou 19,41%, o

rendimento em não-taninos aumentou 147,62%, enquanto que o índice de Stiasny sofreu uma redução de cerca de 0,23%. Observou-se, que a adição de hidróxido de sódio, proporcionou um

aumento no rendimento em sólidos em cerca de 33,47%, o rendimento em taninos aumentou 17,26%, o rendimento em não-taninos aumentou 472,38%, enquanto que o índice de Stiasny sofreu uma redução de 10,10%. Nota-se, pela tabela 2 e figura 2 que é também melhor utilizar o sulfito de

sódio, uma vez que o sulfito aumentou o rendimento em taninos em relação ao método somente com água, e apresentou ainda um menor rendimento em não-taninos e maior índice de Stiasny quando comparado com a extração que utiliza hidróxido de sódio.

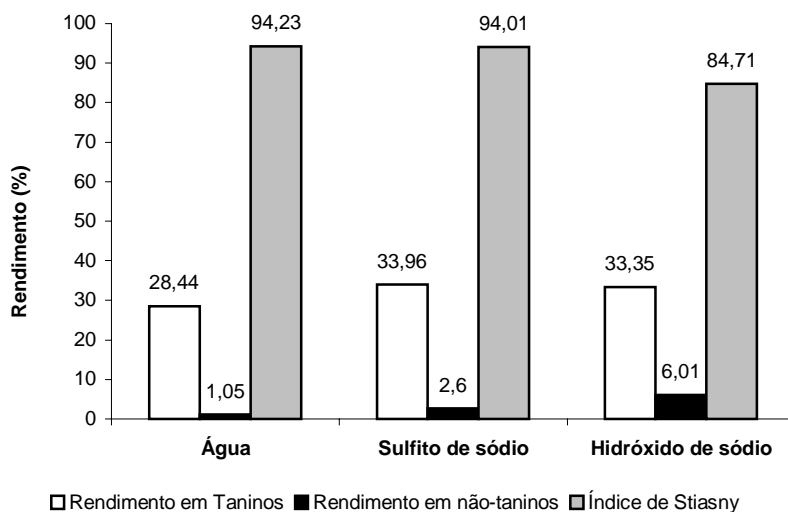


Figura 2. Rendimento em taninos, não-taninos e índice de Stiasny da casca de barbatimão, à temperatura de 100° C, durante 4 horas.

Figure 2. Yield in tannins, non-tannins and Stiasny index of bark barbatimão at 100° C, during 4 hours.

Comparando os dados obtidos acima, pode-se observar que o aumento da temperatura de extração e o tempo, não proporcionaram aumentos expressivos no rendimento em taninos. Em todos os tratamentos verificou-se que o aumento no rendimento de substâncias não-tânicas ocasionou uma redução no índice de Stiasny.

Pode-se observar que na extração de taninos da casca de barbatimão, com a utilização de hidróxido de sódio obteve-se um maior rendimento de substâncias não-tânicas.

CONCLUSÕES

A utilização de sulfito de sódio para a extração de taninos da casca de barbatimão apresentou melhores resultados em relação ao hidróxido de sódio, e a melhor temperatura e duração de extração foi de 70 °C durante três horas.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se observar que a casca de barbatimão apresenta um alto rendimento em taninos, tornando viável sua extração para fins comerciais juntamente com plano de manejo a fim de tornar sustentável a sua produção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BROWN, H. P.; PANSHIN, A. J.; FORSAITH, G. C. **Textbook of wood technology**. New York: Mc Graw-Hill, 1952. V.2, 744 p.
- BUCHANAN, M.A. **Extraneous components of wood**. New York: Mc Graw-Hill, 1975. 736 p.
- CHEN, C. M. Effects of extractions on reaction of bark extracts with formaldehyde. **Holzforschung**, V. 45, n. 1, p. 7-11, 1991.
- CHEN, C. M.; PAN, J. K. Efeccts of extraction on yields and characteristics of bark extracts. **Holzforschung**, V. 45, n. 2, p. 155-159, 1991.
- FARIA, D. M. de. **Tanino: fontes, métodos de determinação e extração e usos**. 1992. 35p. Monografia (Monografia em Ciência Florestal) - Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Lavras, Lavras.
- FARMER, R.H. Chemistry in the utilization of wood. Oxford: **Pergamon**, 1967. V. 9, 132 p.
- GUANGCHENG, Z.; YUNLU L.; YAZAKI, Y. Extractives yields, Stiasny values and polyflavanoid contents in barks from six *Acacia* species in Australian. **Australian Forestry**, V. 3, n. 54, p. 154-156, 1991.
- HERGERT, H. L. **Condensed tannins in adhesives. In: Adhesives from renewable resources**: American Chemical Society, 1989. Washington, D. C. 1989, p. 155-171. (ACS Symposium)
- MORI, F. A. **Uso de taninos da casca de *Eucalyptus grandis* para produção de adesivos**. 1997. 47p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- MORI, F. A.; VITAL, B. R.; PIMENTA, A. S.; FERRAZ, V. P. Estudo de taninos da casca de *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake para produção de adesivos. **Revista Árvore**, V. 25, n. 2, p. 257-263, 2001.
- PIZZI, A.; CONRADIE, W. E.; JANSEN, A. Polyflavonoid tannis – a main cause of soft-rot failure in CCA – treated timber. **Wood Science and Technology**, V.20, n.1, p.71-81, 1986.
- PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. New York: Marcell Dekker, 1994. 680 P.