

2021

# TANINOS VEGETAIS OU POLIFENÓIS

Luiz Carlos Couto

Fernando Paiva Scárdua

Sidney Araujo Cordeiro

Cássia Conceição Rodrigues

Autores:

Luiz Carlos Couto  
Fernando Paiva Scárdua  
Sidney Araujo Cordeiro  
Cássia Conceição Rodrigues

# **TANINOS VEGETAIS OU POLIFENÓIS**

**1ª edição**

Diamantina

2021



Elaborado com os dados fornecidos pelo (a) autor (a).

T164	Taninos vegetais ou polifenóis [recurso eletrônico] / Luiz Carlos Couto... [et al].- 1. ed. - Diamantina: UFVJM, 2021. 73 p. :il.
	ISBN: 978-65-87258-49-2
	1. Produto florestal não madeireiro. 2. Florestas. 3. Tecnologia da madeira. I. Couto, Luiz Carlos. II. Título. III. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.
	<b>CDD 630</b>

Ficha Catalográfica – Serviço de Bibliotecas/UFVJM

Bibliotecária Viviane Pedrosa– CRB-6/2641

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	8
2. CONCEITOS DE TANINOS.....	11
3. CLASSIFICAÇÃO DOS TANINOS VEGETAIS OU POLIFENÓIS.....	14
3.1. Classificação primitiva .....	14
3.1.1. Taninos fisiológicos .....	14
3.1.2. Taninos patológicos.....	14
3.2. CLASSIFICAÇÃO DE PROCTER .....	14
3.2.1. Taninos pirogálicos .....	15
3.2.2. Taninos catéquicos .....	15
3.3. Classificação de MEUNIER & JAMET.....	15
3.3.1. Taninos pirogálicos ou hidrolisáveis, fracamente polimerizados .....	15
3.3.2. Taninos pirocatéquicos ou phlobataninos, fortemente polimerizados .....	15
3.4. Classificação de FREUDEMBERG .....	15
3.4.1. Taninos hidrolisáveis.....	16
3.4.2. Taninos condensados.....	17
4. TANINOS VEGETAIS – CONSIDERAÇÕES ATUAIS.....	18
4.1. Taninos hidrolisáveis.....	25
4.2. Taninos condensados.....	33
5. IMPORTÂNCIA DOS TANINOS VEGETAIS NA FISIOLOGIA DAS PLANTAS.....	43
6. OCORRÊNCIA NA PLANTA E FONTES TRADICIONAIS DE TANINOS VEGETAIS .....	48
7. POTENCIAL DE UTILIZAÇÃO DOS TANINOS VEGETAIS OU POLIFENÓIS .....	60
8. POTENCIAL DE UTILIZAÇÃO DA CASCA DE ESPÉCIES LENHOSAS PARA A EXTRAÇÃO DE TANINOS .....	63
9. BIBLIOGRAFIA.....	68

---

## ÍNDICE DE QUADROS

---

Quadro 1 Espécies de eucaliptos produtoras de taninos .....	54
Quadro 2 Espécies de acácias produtoras de taninos .....	56
Quadro 3 Espécies de Pinus produtoras de taninos.....	58
Quadro 4 Principais famílias botânicas produtoras de taninos .....	59
Quadro 5 Composição química da casca de coníferas e de folhosas .....	64
Quadro 6 Fontes tradicionais de taninos condensados.....	67



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Biosíntese dos elagitaninos e suas inter-relações com os galotaninos (adaptado de GIL <i>et al.</i> , 1969).....	16
Figura 2 Estrutura do núcleo flavânico (adaptado de FERNANDES, 2007).....	19
Figura 3 Estruturas das unidades monoméricas dos flavan-3-óis (catequinas e galocatequinas) (adaptado de FERNANDES, 2007) .....	20
Figura 4 Decomposição das proantocianidinas por aquecimento e em meio ácido (adaptado de BATE-SMITH, (1954a) <i>apud</i> FERNANDES (2007) .....	20
Figura 5 Estrutura química de procianidinas diméricas do tipo “B”(adaptado de FERNANDES, 2007) .....	22
Figura 6 Estrutura química de uma procianidina diméricas do tipo “A <sub>2</sub> ” (adaptado de FERNANDES, 2007) .....	22
Figura 7 Estrutura da procianidina trimérica do tipo “C <sub>1</sub> ” (adaptado de FERNANDES, 2007) .....	23
Figura 8 Estrutura geral das proantocianidinas polimerizadas (adaptado de FERNANDES, 2007).....	23
Figura 9 Alguns dos compostos fenólicos liberados pela hidrólise de taninos hidrolisáveis (adaptado de PIZZI, 1983) .....	25
Figura 10 Molécula de tanino hidrolisável apresentando uma unidade central poliál (glucose), esterificada por unidades de ácido gálico (adaptado de DE OLIVEIRA, 2008).....	26
Figura 11 Ácidos fenólicos típicos que entram na constituição de taninos hidrolisáveis (adaptado de METCHE, 1980).....	28
Figura 12 Formação do ácido m-digálico via hidrólise enzimática pela ação da tanase com perda de uma molécula de água (adaptado de GIL <i>et al.</i> , 1969).....	29
Figura 13 Mecanismo de atuação das larvas de nematódeos no vegetal acarretando a formação de galhas ricas em taninos hidrolisáveis (adaptado de GIL <i>et al.</i> , 1969). .....	29
Figura 14 Estrutura química da tanase esterase e depsidase (adaptado de BATTESTIN <i>et al.</i> , 2004).....	30
Figura 15 Galotaninos apresentando um núcleo de glucose com constituintes de ácidos gálicos esterificados e pendentos: (a) β-glucopentagalina; (b) unidade poligaloil adicional via C <sub>3</sub> e G, a unidade galoil (adaptado de LEWIS e YAMAMOTO, 1989) .....	31
Figura 16 Mecanismo de síntese dos galotaninos e elagitaninos, exemplos típicos de taninos hidrolisáveis (DE LIMA <i>et al.</i> , 2007) .....	32

Figura 17 Molécula de um tanino condensado apresentando três unidades flavonóides de catequina (adaptado de DE OLIVEIRA, 2008) .....	33
Figura 18 Procianidinas dímeras principais apresentando ligações interflavonóides do tipo C <sub>4</sub> -C <sub>8</sub> (adaptado de ISAZA M, 2007).....	36
Figura 19 Estrutura química das leucofisetinidinas epímeras (3 → 4β:4β → 3) e (3 → 4β:4α → 3) e, prorobinetinida (α e β) (adaptado de ISAZA M, 2007).....	37
Figura 20 Proguibourtinidinas dímera e trímera (adaptado de ISAZA M, 2007) .....	37
Figura 21 Monoflavonóides presentes nos taninos condensados (adaptado de PIZZI, 1983) .	39
Figura 22 Monoflavonóides presentes nos taninos condensados (adaptado de Pizzi, 1983)...	40
Figura 23 Monoflavonóides presentes nos taninos condensados (adaptado de PIZZI, 1983) .	41
Figura 24 Padrões de monoflavonóides que entram na composição dos taninos de acácia negra ( <i>Acacia mearnsii</i> ) (adaptado de PIZZI, 1983).....	42
Figura 25 Protótipos dos taninos da casca de coníferas e de folhosas: (a) quercetina e (b) catequina (adaptado de Gil et <i>al.</i> , 1969).....	66

# INTRODUÇÃO

Historicamente o vocábulo “tanino” foi empregado para definir a ação que alguns extratos vegetais exerciam sobre a pele dos animais convertendo-as em couro, prática essa, conhecida há séculos (ISAZA M, 2007). A utilização dos taninos no processo de preparação da pele dos animais e assim, converte-las em diferentes classes de couro, com características acentuadas de durabilidade, flexibilidade e resistência à umidade entre outros, é sem dúvida a mais anciã de suas utilizações. BISANDA *et al.*, (2003) relataram que os taninos vegetais tradicionalmente têm sido usados no processo de conversão da pele dos animais em couro, dado à sua habilidade em interagir e precipitar as proteínas encontradas nessas peles. A expressão *tanagem* é originada do antigo Celta, que definia a espécie lenhosa conhecida por carvalho (gênero *Quercus*), utilizada há muitos séculos para converter a pele em couro e hoje, ainda que em escala menor, continua a ser utilizada.

ZAMAN e KHAN, (1961) reportaram que a utilização dos taninos para esses propósitos remonta a antiguidade, fato esse comprovado pelas escavações arqueológicas a partir das quais foram encontrados inúmeros objetos e entre esses, artefatos confeccionados em couro, datando aproximadamente 10.000 A.C., em perfeito estado de conservação. A durabilidade desses artefatos em couro durante todo esse tempo foi atribuída à presença dos taninos. De acordo com GIL *et al.*, (1969), muitas datas de máxima transcendência na história da humanidade não chegaram jamais a ser conhecidas, razão pela qual, algumas delas não passam de meras conjecturas. Não se sabe assim quem utilizou pela primeira vez o fogo e nem tampouco quando o sal, importante ingrediente para os alimentos foi utilizado pela primeira vez. Da mesma forma, não existe relatos precisos na história de quando o homem primitivo incorporou na sua indumentária, a pele dos animais na forma de couro. Todavia, a sua utilização é remota e foi sem dúvida um dos produtos mais importantes para os povos pré-históricos.



Têm-se registros de artefatos de couros egípcios com mais de 3000 anos assim como também se tem notícias de que os romanos utilizavam os taninos para o tratamento de peles de animais diversos. Conforme relata OROZCO (2004), o conhecimento das propriedades de curtimento dos taninos buscam amparo nos primeiros alvares da humanidade. Povos muito primitivos sabiam tratar as peles dos animais com esses princípios adstringentes. Existem provas de que os Sidônios na antiga Fenícia, utilizavam vestimentas de peles finamente tratadas com extratos vegetais. Na cidade de Pérgamo, sobressaíram grandes artesãos na arte do curtimento de peles de cabras e ovelhas, que receberam o nome de “pergaminhos”, em alusão à cidade que os produzia. Os pergaminhos, tal quais as lâminas secas ao sol do talo ou haste do papiro que crescia abundantemente nas margens do Rio Nilo, constituíram alguns dos principais meios utilizados para o registro histórico na época. O tratamento das peles mediante o emprego dos extratos vegetais tampouco era desconhecido em épocas pré-colombianas. Algumas tribos norte-americanas usavam este procedimento para o tratamento das peles dos bisões norte americano. Os árabes empregaram o couro em grande escala, utilizando como substâncias tânicas aquelas retiradas de um talo de uma espécie denominada “Chulga”, as quais eram primeiramente trituradas com pedras e em seguida se procedia a extração aquosa. Outros afirmam que foram os hebreus os primeiros a descobrir o valor da casca do carvalho como fonte de taninos (GIL *et al.*, 1969).

A primeira referência histórica dos extratos vegetais a que se tem notícia é a denominada de “terra japônica”, produto vegetal, de origem oriental cujo conteúdo em tanino se constatou que era muito superior às cascas até então utilizadas na época para a produção de couros. A terra japônica era utilizada no Arquipélago Malayo desde o século XV, como mordente da tinta empregada na coloração de fibras têxteis e também para a fixação de cores vegetais. Razões de economia no transporte principalmente moveram os colonizadores ingleses e norte-americanos no século XVII, para a importação de extrato tanino em solução procedente das cascas de carvalho. Esta matéria-prima procedia do aproveitamento de áreas florestais da Nova Escócia, sendo outorgada ao inglês Miller a fundação da primeira indústria de couros utilizando como matéria-prima o extrato de carvalho (*Quercus spp*) (GIL *et al.*, 1969).

Em 1845, um tintureiro inglês denominado Michel, descobriu o que se chamou ácido gálico o qual não era outra coisa que o extrato tânico da madeira de castanheira europeia, o qual até então somente era utilizado em tinturarias. Cinco anos mais tarde Michel fundava a primeira fábrica de extrato de madeira de castanheira. Até 1914, não se obteve todavia, o extrato de castanheira em grande escala e uma nova fábrica foi instalada na França, em Lyon.

De 1882 se tem relatos de que foi preparado pela primeira vez o extrato da casca de *Pinus* para ser utilizado em curtumes, nas regiões alpinas da Alemanha, a qual se denominava “Erste Ungarische Extrakt Fabrik Adolf Hass”. Por outro lado, as maiores riquezas tânicas de algumas espécies florestais na Europa deram lugar a outros extratos tânicos introduzidos no mercado internacional, como os extratos de mimosa, de quebracho, de espécies dos manguezais e dos extratos de galhas. Os extratos de mimosa também conhecida por acácia negra (*Acacia mearnsii* De Wild) já eram conhecidos desde 1823 quando foi introduzido na Inglaterra em Nova Gales do Sul. Os extratos de galhas e das espécies do mangue por sua vez já eram conhecidos desde 1790 e até 1850 foram muito utilizados. Quanto às propriedades tânicas dos extratos de quebracho (*Schinopsis* spp.), esses fizeram a sua aparição no mercado em 1854 graças aos trabalhos de Amestist, no Paraguai. Em 1859, Arnadon em Turim, na Itália, também enalteceu a qualidade dos taninos de quebracho. Essa espécie, desde que se tornou conhecida figurou em várias Exposições Internacionais, como a de Paris em 1867, a de Buenos Aires em 1872 e a de Filadélfia em 1873 (GIL *et al.*, 1969).

Todavia, foi somente em 1878 que se preparou o primeiro extrato tânico da madeira de quebracho e a partir desta data a sua madeira na forma de toras passou a ser importada da Argentina, do Uruguai e Paraguai para inúmeros países da Europa e da América do Norte, para ser submetida à extração de seus taninos. Com a fundação de uma empresa (Florestal Del Chaco) de produção de extrato de quebracho no Norte de Santa Fé, na Argentina, as importações dessa madeira na forma de toras reduziram consideravelmente dando lugar à importação do extrato industrial, mais viável do ponto de vista econômico. Ressalta-se igualmente que foi a empresa italiana “Lepetit Dollfus y Sansser” a introduzir no mercado internacional o extrato de quebracho sulfitado, o qual além de proporcionar uma penetração rápida na pele, as produzia com qualidade superior aos extratos não sulfitados utilizados até então (GIL *et al.*, 1969). De acordo com POURRAT, (1980), somente no final do século XVIII que as matérias tanantes vegetais como são normalmente conhecidos os taninos vegetais nos meios industriais, receberam a atenção devida e se tornaram objeto de intensas pesquisas principalmente para atender à demanda da indústria de couros, em franca expansão. Atualmente, em adição ao próprio carvalho existem muitas outras espécies que se consolidaram como produtoras de taninos em escala comercial. Entre essas incluem, as acácias (ex. acácia negra), os *Pinus* (ex. *Pinus radiata*, *Pinus halepensis*), *Betula* sp (birch), *Salix caprea* (willow), *Mirtus* sp (myrtle) e *Acer* sp (maple), entre outras (ZAMAN e KHAN, 1961; GIL *et al.*, 1969; MARTINEZ *et al.*, 1983; PAES *et al.*, 2006).

## **CONCEITOS DE TANINOS**

Em um contexto mais geral, o termo “tanino” tem sido utilizado para designar correntemente um grupo de substâncias muito disseminadas no reino vegetal, as quais uma vez absorvidas pela pele dos animais formam combinações insolúveis que as tornam praticamente imputrescíveis e impermeáveis, caracterizando assim o couro (GIL *et al.*, 1969). THORSTENSEN, (1969) relata que o curtimento vegetal remonta aos tempos primitivos e, os povos ancestrais em todas as partes do globo e em todas as épocas no passado, desenvolveram sistemas ou processos de tratamento (curtimento) da pele dos animais pelos taninos vegetais, baseados nos materiais (vegetais) disponíveis em suas respectivas regiões. A propósito, se uma pele qualquer de animal for colocada em contato com certas plantas, casca, ou galho na presença de água verifica-se que esta se torna quase que instantaneamente colorida e esta porção colorida, torna-se protegida contra a putrefação. A grande disponibilidade de plantas capazes de produzir essa reação com a pele e a simplicidade desse processo de aplicação, contribuiu para o desenvolvimento da indústria do couro baseada no curtimento vegetal. O princípio ativo presente em substâncias tanantes, que combina com a proteína ou colágeno na pele para formar o couro, é denominado de tanino (EDWARDS *et al.*, 1952).

Segundo relatou FECTHAL (1984), os taninos vegetais ou taninos naturais são por definição substâncias que apresentam a propriedade de se associarem e de se combinarem com as proteínas assim como também com alguns polióis. Este comportamento constitui a base de suas propriedades adstringentes que eles exercem sobre o colágeno da pele dos animais ao curso de sua transformação em couro. Assim, a precipitação das proteínas salivares e das glicoproteínas bucais permite explicar a fisiologia da ação adstringentes dos tecidos vegetais antes de sua maturidade. Essas propriedades únicas dos taninos permitem então transformar a pele extremamente putrescível em couro, capaz de suportar tratamentos rigorosos e à ação de microorganismos.

De acordo com HASLAM, (2007), o curtimento vegetal de peles de animais representa justamente o exemplo mais específico de um fenômeno físico amplamente disseminado, de associação (complexação) dos taninos vegetais com macromoléculas naturais e com uma gama de considerável de pequenas moléculas. Essas interações são de considerável significado técnico nas diversas áreas como, por exemplo, na agricultura, na ecologia, na seleção de alimentos, de gêneros alimentícios, na nutrição e no sabor de bebidas (adstringência), ervas medicinais, pigmentação floral e fabricação de colas naturais e vernizes. Com destaque para essas interações seriam aquelas derivadas primariamente com as proteínas. Consideráveis progressos têm sido feitos nesses últimos anos no que tange à compreensão e aplicação de muitas dessas propriedades ao nível molecular.

Do ponto de vista químico, não é uma tarefa fácil em se definir exata e cientificamente os taninos, considerando que a sua própria complexidade química e os conhecimentos que vão se acumulando ao longo do tempo, concernentes à sua natureza e/ou comportamento, impedem em consequência, de lhes definir com precisão absoluta. Além disso, ao vocábulo taninos está associado um conjunto de substâncias que apresentam propriedades em comum, mas as quais podem apresentar constituintes químicos bastante diferentes entre si (GIL *et al.*, 1969; DOAT, 1978).

BATTESTIN (2007), se refere aos taninos como sendo um grupo de compostos fenólicos provenientes do metabolismo secundário das plantas que podem ser definidos como polímeros fenólicos solúveis em água que precipitam proteínas. O teor e a espécie de tanino variam, não só de um vegetal para outro como também de uma parte para outro do mesmo vegetal e, como principais características dessa classe de compostos são: solubilidade em água, exceto os de elevado peso molecular; possuem a habilidade de ligar-se a proteínas e combinar-se com a celulose e a pectina para formar complexos insolúveis.

Outras tentativas de definição, no entanto, os conceituam de forma mais simples associando-os, por exemplo, ao seu caráter de solubilidade em água quente (GUILLEMONAT & DUPONT, 1950; LATIF, 1966; LEES & NELSON, 1967; CHANG & MITCHELL, 1955; YUSOFF *et al.*, 1988). De acordo com SANTA BRÍGIDA e ROSA (2003), os taninos podem ser extraídos dos vegetais pela ação de diferentes solventes e entre esses, incluem a água, a acetona, o etanol ou até mesmo por meio de soluções aquosas contendo alguns sais como o sulfito de sódio e o carbonato de sódio entre outros. Sendo que a sua afinidade em relação à natureza de um ou outro solvente é definida de acordo com as organizações moleculares espelhadas pelas diferentes classes dessas respectivas substâncias. Caracterizações químicas em diversas cascas de árvores têm mostrado que a quantidade de

tanino pode atingir até 40% de sua massa absolutamente seca (SANTA BRÍGIDA e ROSA, 2003) e nesse contexto HERGERT (1960), afirma que eles podem representar entre 20 a 40% da massa absolutamente da casca de algumas espécies.

Outros pesquisadores incluem os taninos na categoria dos os ácidos fenólicos (BAUD, 1951). Para SANTA BRÍGIDA e ROSA (2003), os taninos vegetais são compostos de unidades monoméricas flavonoides (polifenóis) polimerizados em vários graus de condensação e apresentam massas moleculares compreendidas entre 500 e 3000, o que é também mencionado por HILLIS (1985). Todavia, BISANDA *et al.*, (2003) afirmam que os taninos podem apresentar massas moleculares muito mais elevadas e essas, podem se situar em intervalos da ordem de 500 a 20000.

ISAZA (2007) considera que os taninos vegetais pela sua complexidade ocupam uma parte da linha fronteira na Ciência, entre a botânica e a química. Ainda que a importância dos mesmos em diversas disciplinas científicas tenha sido reconhecida, não é fácil de se lhes dar uma definição firme e precisa. Provavelmente, a definição mais simples, concisa e aceitável continua sendo aquela proposta por BATE-SMITH y SWAIN (1962), *apud* ISAZA, (2007) “*compostos fenólicos solúveis em água, com pesos moleculares entre 500 e 3000, que além de proporcionar as reações fenólicas usuais, têm propriedades especiais tais como a habilidade de precipitar alcaloides, gelatina e outras proteínas*”. No entanto, muitos ainda preferem o termo taninos vegetais, simplesmente devido à sua falta de precisão. Sem dúvida, terminológica e cientificamente, se recomenda a expressão “**polifenóis vegetais**” como descritores para esses metabólitos secundários (ISAZA, 2007).

# CLASSIFICAÇÃO DOS TANINOS VEGETAIS OU POLIFENÓIS

Os taninos vegetais tem sido objeto de pesquisas há mais de um século. As diferentes classificações conhecidas correspondem com o estado de conhecimento sobre esses compostos em diferentes épocas. No início não se conhecia a sua estrutura química, senão isoladamente algum produto de sua hidrólise ou de destilação destrutiva, classificando-os assim segundo a causa de sua formação. Mais tarde se estudou seu comportamento frente a certos reagentes, tais como os sais de ferro, água de bromo e fusão alcalina. Finalmente, quando a sua estrutura química foi melhor conhecida, a classificação dos taninos se fez baseada em suas respectivas estruturas. Assim, em ordem cronológica têm-se as seguintes classificações (GIL *et al.*, 1969):

## 3.1. Classificação primitiva

### 3.1.1. Taninos fisiológicos

Procedem da atividade normal das plantas. Não se hidrolisam, nem produzem ácido pirogálico mediante a destilação seca. Em contato com a gelatina formam uma combinação imputrescível e pouco permeável.

### 3.1.2. Taninos patológicos

Originam-se das alterações patológicas das plantas. Por hidrólise ácida produzem ácido gálico, e por destilação seca, fornecem ácido pirogálico e não produzem com a gelatina compostos imputrescíveis.



## 3.2. Classificação de Procter

### 3.2.1. Taninos pirogálicos

São aqueles que com os sais ferrosos originam uma coloração azul-violeta. E não precipitam em presença da água de bromo.

### 3.2.2. Taninos catéquicos

São os que em presença dos sais ferrosos dão uma coloração escura e se precipitam em presença de água de bromo.

## 3.3. Classificação de Meunier & Jamet

### 3.3.1. Taninos pirogálicos ou hidrolisáveis, fracamente polimerizados

São solúveis em água. Em presença de sais ferrosos assumem uma coloração azul escura quase que preta e na presença de água de bromo não se precipitam. Os anéis fenólicos que os constituem estão entrelaçados (ligados) por pontes de oxigênio. Em presença de ácidos fornecem glicose e ácido gálico ou elágico. Sob fusão alcalina produzem ácido gálico e pirogálico.

### 3.3.2. Taninos pirocatéquicos ou phlobataninos, fortemente polimerizados

São pouco solúveis em água. Em presença de sais ferrosos fornecem uma coloração verde escura e com a água de bromo produzem um precipitado amarelado. Os anéis benzênicos que os constituem estão enlaçados ou interligados por átomos de carbono e, se tratados com ácidos a quente produzem phlobafenos roxos insolúveis. A sua fusão alcalina fornece ácido protocatéquico e pirocatequina e outros compostos denominados de phloroglucinas.

## 3.4. Classificação de Freudenberg

É a mais aceita atualmente e se baseia no tipo de estrutura química dos taninos vegetais. Essa agrupa os taninos em duas classes denominadas respectivamente de *taninos hidrolisáveis* e *taninos condensados*.

Dado à existência de substâncias vegetais com ação de curtimento nas quais em sua composição estão presentes as duas classes de taninos citadas anteriormente, admite também hoje por inúmeros pesquisadores, uma terceira classe de taninos denominada de taninos “mistos”, se bem que em um sentido estrito, não é necessária mencioná-la pois esses taninos

pertenceriam a uma ou outra das classes de taninos já definidas, ou seja, taninos hidrolisáveis e taninos condensados, segundo a natureza dos componentes predominantes. A distinção primordial entre ambos os grupos é o seu comportamento frente aos agentes hidrolisantes, particularmente aquele na presença de ácidos e enzimas.

### 3.4.1. Taninos hidrolisáveis

Essa classe de taninos possui uma estrutura de poliésteres que se hidrolisam com facilidade, por ação dos ácidos ou de enzimas em um açúcar, um poliálcool e um ácido fenolcarboxílico. A natureza desse último ácido depende a sua subdivisão em galotaninos ou elagitaninos, segundo o tipo de ácido originado, ou seja, ácido gálico ou ácido hexahidroxidifênico respectivamente, que é uma dilactona estável do ácido elágico. A Figura 1 ilustra as inter-relações entre os elagitaninos e os galotaninos na biossíntese do primeiro. A Figura 1 mostra ainda que os dois grupos galoils de um galotaninos (Figura 1 II) podem gerar o hexahidrofenoil (Figura 1 III), do qual se pode obter o ácido elágico (Figura 1 V), e igualmente, ácido gálico (Figura 1 I). Isto demonstra que ambos os ácidos podem ter uma origem similar (GIL *et al.*, 1969).

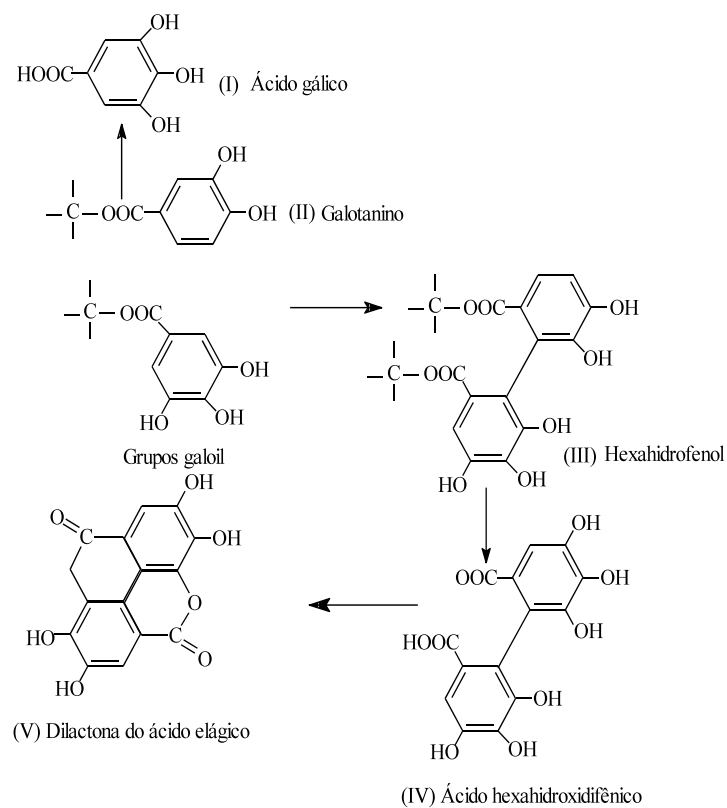


Figura 1 Biossíntese dos elagitaninos e suas inter-relações com os galotaninos (adaptado de GIL *et al.*, 1969)

### 3.4.2. Taninos condensados

Nos taninos condensados os anéis benzênicos estão unidos por átomos de carbono. Em contraste com os taninos hidrolisáveis, quando tratados por ácidos a quente ocorre de imediato uma polimerização progressiva até formar taninos amorfos os quais são denominados phlobafenos ou taninos roxos. Quanto à sua origem fisiológica, existem várias hipóteses e uma delas, por exemplo, sugere que ocorre na casca um processo *post-mortem* durante um grande período de tempo e em consequência, eles seriam formados neste período respectivo. Com base nessa hipótese se pretende evidenciar que os taninos condensados se formam por um processo metabólico, enquanto que os taninos hidrolisáveis não. Alguns pesquisadores admitem, no entanto, que a melhor forma de se diferenciar taninos hidrolisáveis dos taninos condensados se baseia na reação dos mesmos com a mistura de formaldeído-ácido clorídrico, que no caso dos taninos condensados provoca uma precipitação instantânea dos mesmos em contato com o respectivo reagente (Gil *et al.*, 1969). Essa reação é bem conhecida e a mistura formaldeído-ácido clorídrico concentrado recebe a denominação de Reativo de Stiasny (DOAT, 1978), muito utilizada na avaliação do potencial de extratos da casca e/ou da madeira de espécies lenhosas para a síntese de adesivos do tipo fenólicos (COUTO, 1996).

# TANINOS VEGETAIS

## CONSIDERAÇÕES ATUAIS

Os compostos fenólicos, assim como os alcaloides, os terpenos, os polienos e os poliacetilenos, são compostos naturais resultantes do metabolismo secundário das plantas. Os primeiros intervêm diretamente na pigmentação, regulação do crescimento celular e na defesa contra agentes agressores. Os compostos fenólicos desempenham um importante papel nas características sensoriais dos alimentos. Nos vinhos, constituem um parâmetro de qualidade devido à sua contribuição para as suas características organolépticas, particularmente para a cor (*e.g.* antocianinas) e para as sensações gustativas, nomeadamente ao nível da adstringência e do amargor (*e.g.* ácidos fenólicos e flavanóis. Os compostos fenólicos são caracterizados pela presença de um sistema benzênico com um ou mais grupos hidroxila, que por sua vez se podem encontrar metilados ou glicosilados. Podem ser classificados em dois grandes grupos, os flavonóides, dos quais fazem parte os flavanóis, os flavonóis, os flavanonóis, as flavonas e as antocianinas e em não-flavonóides que incluem os ácidos fenólicos (benzóicos e cinâmicos) e outros derivados fenólicos como os estilbenos (*e.g.* *resveratrol*) (FERNANDES, 2007). Além da importância que estes compostos possuem em enologia, tem havido um interesse cada vez maior em certos compostos fenólicos, especialmente nos flavonóides (*e.g.* proantocianidinas), nos estilbenos (*e.g.* *resveratrol*) e nos ácidos fenólicos devido ao seu potencial benefício para a saúde humana. Diversos efeitos fisiológicos benéficos foram atribuídos aos compostos fenólicos, nomeadamente ação antibacteriana, antiviral, anticarcinogênica, anti-inflamatória, antialérgica e ação vaso protetora (FERNANDES, 2007).

### 4.1. Flavonóides

Os flavonóides são compostos fenólicos cuja estrutura fundamental é formada por dois anéis aromáticos ligados por um anel pirânico. Esta classe de compostos fenólicos pode dividir-se em várias famílias que se distinguem pelo grau de oxidação (grau de insaturação)

do anel pirânico. No contexto dos compostos fenólicos, os flavonóides são os principais responsáveis pelas sensações gustativas (flavan-3-ol) e pela cor dos vinhos (antocianinas), assumindo ainda um importante papel no envelhecimento dos mesmos.

#### 4.1.1 Flavanóis

Os flavan-3-óis e os seus derivados estruturais, as proantocianidinas ou taninos condensados são constituídos por um núcleo flavânico que é formado por dois anéis aromáticos (A e B) e por um anel heterocíclico pirânico C, ao qual se encontra ligado um grupo hidroxila na posição 3, conforme ilustra a Figura 2.

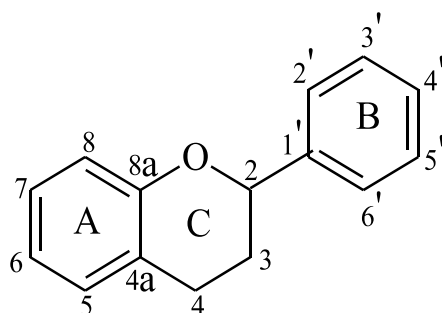
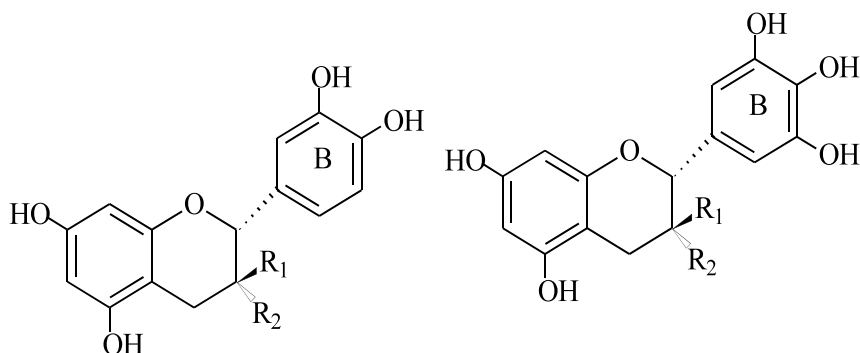


Figura 2 Estrutura do núcleo flavânico (adaptado de FERNANDES, 2007)

As várias formas de estrutura dos flavan-3-óis existentes na natureza diferem na estereoquímica dos carbonos assimétricos do anel C ( $C_2$  e  $C_3$ ) bem como no grau de hidroxilação dos anéis A e B. Os mais comuns no reino vegetal encontram-se hidroxilados nas posições 5 e 7 do anel A é o caso, por exemplo, do gênero *Vitis*. De acordo com o número de grupos hidroxila no anel B e com a estereoquímica do carbono 3 do anel C, podem ser classificados como catequinas e galocatequinas. As catequinas ((+)-catequina e (-)-epicatequina)) encontram-se hidroxiladas nas posições 3' e 4' do anel B, (anel B catecol), enquanto que as galocatequinas ((+)-galocatequinas e (-)-epigalocatequinas) se encontram hidroxiladas nas posições 3', 4' e 5' do anel B, (anel B pirogalol) conforme ilustra a Figura 3.



(+)- catequina:  $R_1=OH$ ;  $R_2=H$       (+)- galocatequina:  $R_1=OH$ ;  $R_2=H$   
 (-)- epicatequina:  $R_1=H$ ;  $R_2=OH$       (-)- epigalocatequina:  $R_1=H$ ;  $R_2=OH$

Figura 3: Estruturas das unidades monoméricas dos flavan-3-óis (catequinas e galocatequinas) (adaptado de FERNANDES, 2007)

Os flavan-3-óis podem ainda encontrar-se esterificados com o ácido gálico ou glicosilados na posição O-3 do anel pirânico C, embora a forma glicosilada seja pouco comum no reino vegetal. As proantocianidinas ou taninos condensados são derivados estruturais dos flavan-3-óis e de acordo com o número de vezes que esta unidade se repete. Assim, as proantocianidinas podem ser diméricas, triméricas, oligoméricas (até 6 unidades) ou poliméricas (superior a 6 unidades). Estes compostos têm a propriedade de se decomporem em meio ácido com aquecimento, originando antocianidinas (cianidina e delfinidina) mediante a ruptura das ligações entre as unidades monoméricas, de acordo com mecanismos específicos conforme descritos por BATE-SMITH, (1954a) *apud* FERNANDES (2007), conforme ilustra a Figura 4.

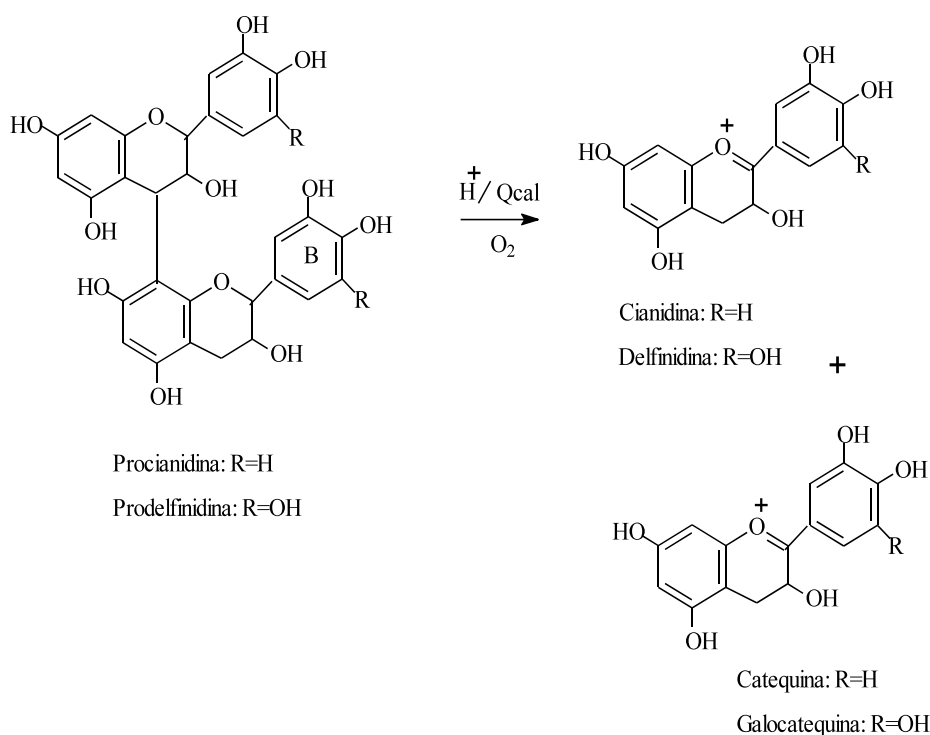
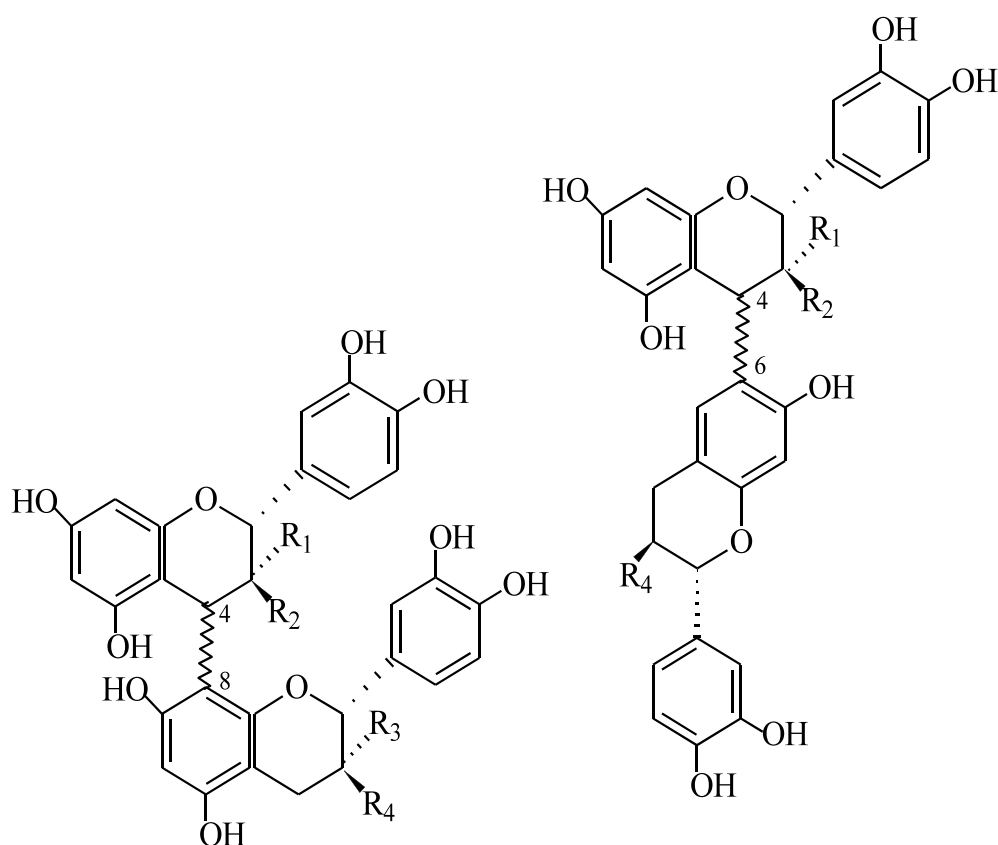


Figura 4 Decomposição das proantocianidinas por aquecimento e em meio ácido (adaptado de BATE-SMITH, (1954a) *apud* FERNANDES (2007)



A diversidade estrutural destes compostos presentes no vinho resulta do tipo de ligação interflavanólica, do grau de polimerização e do grau de esterificação com o ácido gálico. O tipo de ligação entre as unidades monoméricas é designado por uma letra (A, B, C e D) e por um algarismo para identificar cada isômero dentro de cada um dos grupos (WEINGES *et al.*, 1968; THOMPSON *et al.*, 1972 *apud* FERNANDES (2007)). As procianidinas diméricas do tipo B resultam da condensação de duas unidades flavanólicas (combinação de (+)-catequina e (-)-epicatequina) por meio de uma ligação entre o carbono 4 do monômero superior com o carbono 6 ou 8 da unidade inferior. A diversidade estrutural destes compostos presentes, por exemplo, no vinho resulta do tipo de ligação interflavanólica, do grau de polimerização e do grau de esterificação com o ácido gálico. O tipo de ligação entre as unidades monoméricas é designado por uma letra (A, B, C e D) e por um algarismo para identificar cada isômero dentro de cada um dos grupos. As procianidinas diméricas do tipo B, por exemplo, resultam da condensação de duas unidades flavanólicas (combinação de (+)-catequina e (-)-epicatequina) por meio de uma ligação entre o carbono 4 do monômero superior com o carbono 6 ou 8 da unidade inferior, (WEINGES *et al.*, 1968; THOMPSON *et al.*, 1972) *apud* FERNANDES (2007)). A Figura 5 ilustra a estrutura dessas procianidinas.



Dimeros (C <sub>4</sub> -C <sub>8</sub> )	Dimeros (C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> )
B <sub>1</sub> : R <sub>1</sub> =OH;R <sub>2</sub> =H;R <sub>3</sub> =H;R <sub>4</sub> =OH	B <sub>5</sub> : R <sub>1</sub> =OH;R <sub>2</sub> =H;R <sub>3</sub> =OH;R <sub>4</sub> =H
B <sub>2</sub> : R <sub>1</sub> =OH;R <sub>2</sub> =H;R <sub>3</sub> =OH;R <sub>4</sub> =H	B <sub>6</sub> : R <sub>1</sub> =H;R <sub>2</sub> =OH;R <sub>3</sub> =H;R <sub>4</sub> =OH
B <sub>3</sub> : R <sub>1</sub> =H;R <sub>2</sub> =OH;R <sub>3</sub> =H;R <sub>4</sub> =OH	B <sub>7</sub> : R <sub>1</sub> =OH;R <sub>2</sub> =H;R <sub>3</sub> =H;R <sub>4</sub> =OH
B <sub>4</sub> : R <sub>1</sub> =H;R <sub>2</sub> =OH;R <sub>3</sub> =OH;R <sub>4</sub> =H	B <sub>8</sub> : R <sub>1</sub> =H;R <sub>2</sub> =OH;R <sub>3</sub> =OH;R <sub>4</sub> =H

Figura 5 Estrutura química de procianidinas diméricas do tipo “B” (adaptado de FERNANDES, 2007)

Por sua vez, as procianidinas diméricas do tipo A, além de apresentarem uma ligação interflavanólica do tipo B, possuem ainda uma ligação éter entre o carbono 2 do monômero superior e o grupo hidroxila do carbono 5 ou 7 da unidade inferior, conforme relatam SALAGOITY-AUGUSTE & BERTRAND (1984) *apud* FERNANDES (2007). A Figura 6 ilustra esse tipo de procianidinas.

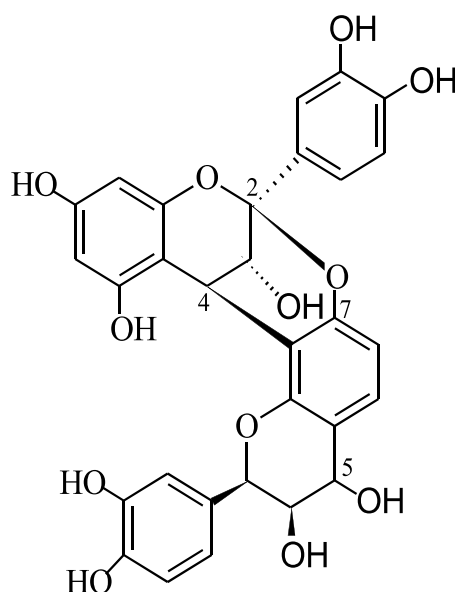


Figura 6 Estrutura química de uma procianidina diméricas do tipo “A<sub>2</sub>” (adaptado de FERNANDES, 2007)

De maneira análoga, as procianidinas triméricas podem ser divididas em dois grupos: as procianidinas triméricas do tipo C, cujas ligações interflavanólicas são do tipo B (vide Figura 5) e as procianidinas triméricas do tipo D, que possuem uma ligação interflavanólica do tipo B e outra do tipo A conforme ilustra a Figura 7. A maior parte das proantocianidinas existentes na natureza encontra-se de uma forma polimerizada, formando complexos

moleculares de maiores dimensões, ou seja, oligômeros com até seis unidades monoméricas de flavan-3-óis e polímeros com mais de seis unidades monoméricas conforme ilustra a Figura 8 (HASLAM, 1998 *apud* FERNANDES (2007)).

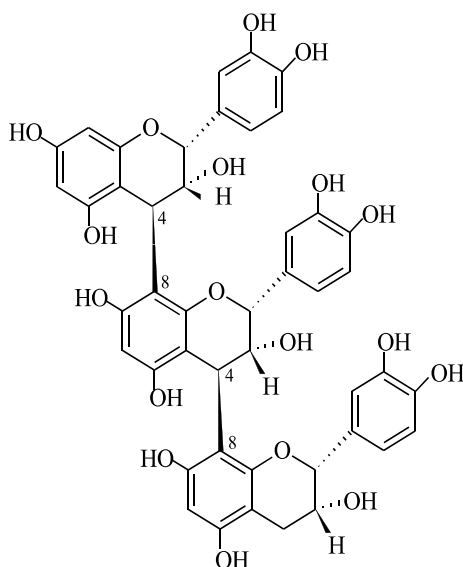


Figura 7 Estrutura da procianidina trimérica do tipo “C<sub>1</sub>” (adaptado de FERNANDES, 2007)

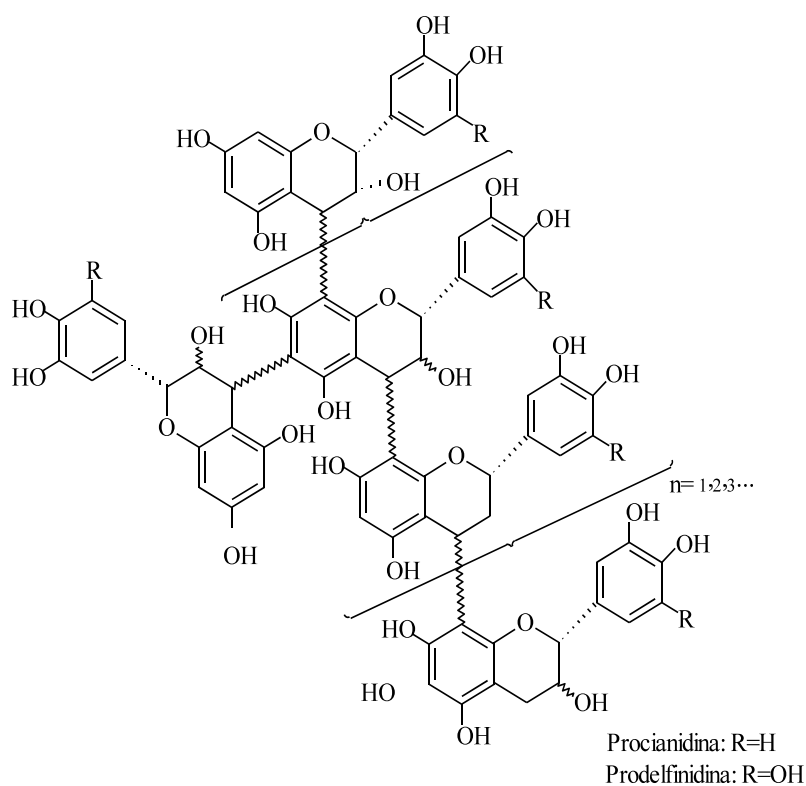


Figura 8 Estrutura geral das proantocianidinas polimerizadas (adaptado de FERNANDES, 2007)

De acordo DA SILVA (1995) *apud* FERNANDES (2007), as proantocianidinas das uvas e dos vinhos, por exemplo, são principalmente procianidinas, ou seja, oligômeros e polímeros de catequina e epicatequina unidas por ligações C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> e em menor quantidade por ligações C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>.

Atualmente é possível descrever em termos amplos a natureza dos polifenóis vegetais (ex. taninos). Seus metabólitos secundários são amplamente distribuídos no reino das plantas superiores, especialmente nas famílias Leguminosae, Rosaceae, Polygonaceae, Fagaceae, Ryzophoraceae, Myrtaceae e Melastomataceae. Distinguem-se pelas seguintes características gerais: (1) solubilidade em água; (2) massa molecular entre 500-3000; (3) estrutura e caráter fenólico (12-16 grupos fenólicos e 5-7 anéis aromáticos para cada 1000 unidades de massa relativa; (4) complexação intermolecular (adstringência) e (5) características estruturais (dois grupos estruturais mais importantes, proantocianidinas ou taninos condensados e taninos hidrolisáveis, mais um terceiro grupo menor, os florataninos) (ISAZA, 2007).

Os três grupos estruturais se produzem por três vias biosintéticas diferentes. Os taninos hidrolisáveis se produzem por uma derivação pela via do ácido shikímico que conduz à formação de ácido gálico (unidade monomérica fundamental), os florataninos por sua vez derivam por via do malonil-CoA que produz a base de formação; enquanto os taninos condensados derivam da biossíntese mista das duas rotas anteriores que produzem 3,4-flavanodióis (unidades monoméricas) que logo se polimerizam por condensação (ISAZA, 2007).

Os taninos vegetais, um dos maiores grupos de polifenóis oxidantes encontrados em alimento e bebidas, tem atraído muita atenção nesses últimos anos por causa de suas propriedades multifuncionais benéficas à saúde humana (YOSHIDA *et al.*, 2007). Ainda que para os taninos vegetais possam existir propostas para a sua classificação baseadas seja na sua estrutura e/ou comportamento químico, a classificação que prevalece ainda hoje é baseada naquela concebida por Freudenberg (s/d) *apud* (GIL *et al.*, 1969), e adotada por inúmeros autores e pesquisadores. Dentro deste contexto, os taninos vegetais segundo o seu comportamento químico são classificados classicamente em dois grandes grupos: (a) taninos hidrolisáveis e (b) taninos condensados (HASLAM, 1966; WINNACKER e KUCHLER, 1969; DOAT, 1978; PIZZI, 1983; FECHTAL, 1984; PORTER, 1989; ISAZA, 2007) e, geralmente solúveis em água com exceção daqueles compostos com excessivas massas moleculares (BISANDA *et al.*, 2003).

## 4.2. Taninos hidrolisáveis

Os taninos hidrolisáveis são, como o próprio nome indica, passíveis de serem degradados por hidrólise química ou enzimática, nas várias unidades estruturais que os compõem. São constituídos por uma parte polialcoólica (normalmente a glucose, mas também o ácido quínico, outros fenóis e outros glicosídeos) e por uma parte fenólica (e.g. o ácido gálico) ligados por meio de uma ligação éster (GIL *et al.*, 1969; DE CARVALHO, 2007). Eles apresentam massas moleculares pequenas e incluem ácidos fenólicos simples e glucose. São por vezes denominados de taninos pirogálicos, visto que por destilação seca entre 160 e 215°C de temperatura (GUILLEMONAT e DUPONT, 1950), ou por fusão alcalina, fornecem o pirogalol. Sua hidrólise é relativamente fácil em meios ácido, básico ou por via enzimática (FECTHAL, 1984). Segundo PIZZI (1983), os taninos hidrolisáveis são misturas de fenóis simples como o pirogalol, ácido elágico e de ésteres de um açúcar, principalmente, a glucose, com o ácido digálico. Como os taninos hidrolisáveis são facilmente solúveis em água eles podem proporcionar rendimentos elevados de uma ampla categoria de compostos além daqueles que normalmente representam os respectivos taninos (ácido gálico e ácido elágico) (BISANDA *et al.*, (2003). A Figura 9 mostra alguns dos principais fenóis liberados pela hidrólise dos taninos hidrolisáveis.

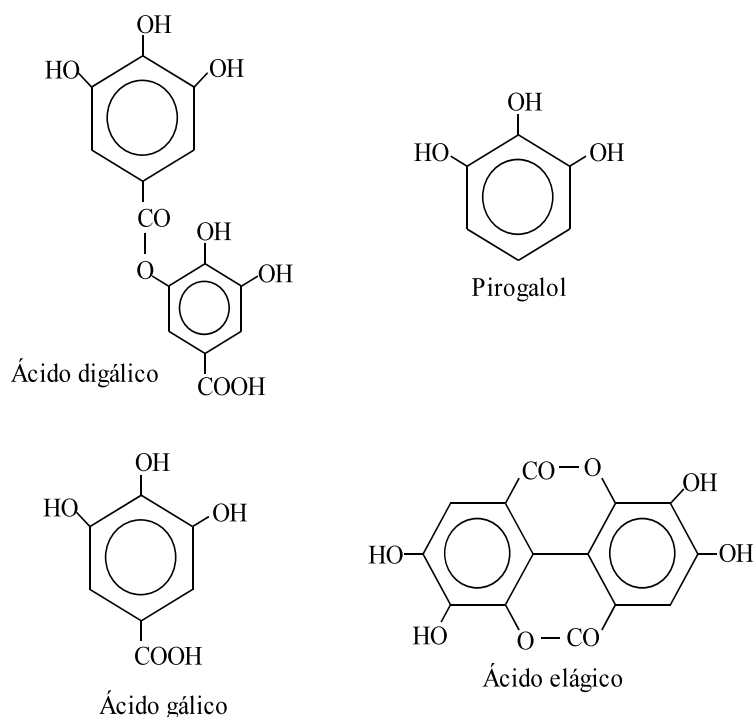


Figura 9 Alguns dos compostos fenólicos liberados pela hidrólise de taninos hidrolisáveis (adaptado de PIZZI, 1983)

De acordo com DE OLIVEIRA, (2008), os taninos hidrolisáveis são caracterizados por um poliol central cujas funções hidroxilas são esterificadas pelo ácido gálico ou ácido hexadiidroxifênico, conforme ilustra a Figura 10.

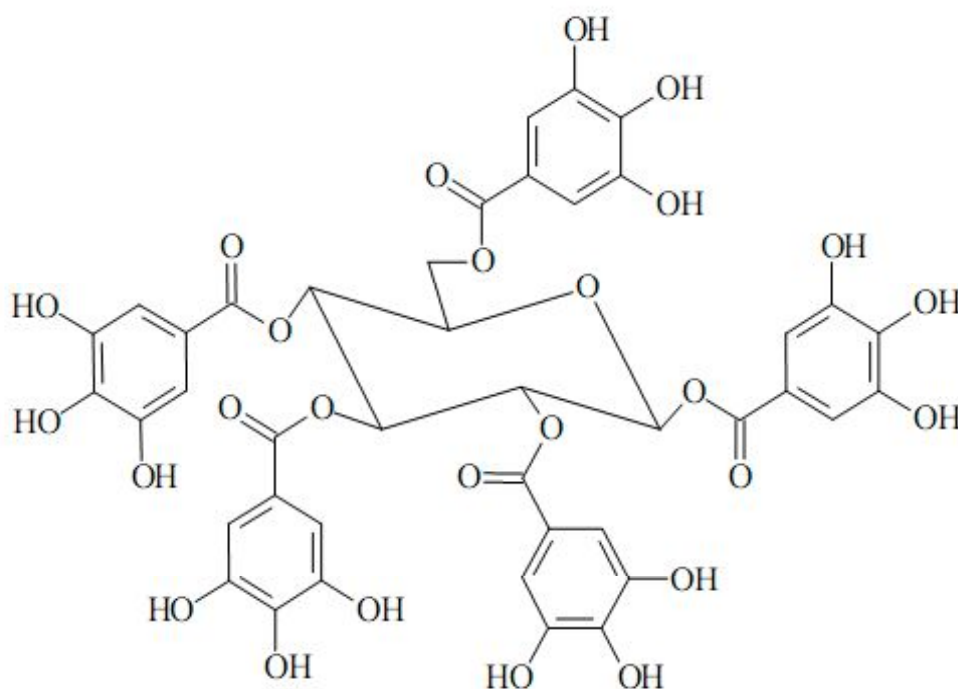


Figura 10 Molécula de tanino hidrolisável apresentando uma unidade central poliol (glucose), esterificada por unidades de ácido gálico (adaptado de DE OLIVEIRA, 2008).

Os taninos hidrolisáveis de acordo com o produto obtido após sua hidrólise ácida podem ser divididos em elagitaninos que fornecem o ácido elágico e outros produtos, tais como o ácido quebulínico e o ácido valônico, sendo o ácido elágico entre eles, o mais importante e, os galotaninos que sob hidrólise produzem o ácido gálico e seus derivados galoils (METCHE, 1980; FECHTAL, 1984). Os galotaninos são também denominados de galoil-glucose (YOSHIDA *et al.*, 2010), uma vez que são formados normalmente por misturas de derivados poligaloils da glucose (METCHE, 1980).

Entre os mais de 500 taninos hidrolisáveis caracterizados, os elagitaninos constituem o maior grupo (YOSHIDA *et al.*, 2010). Ainda que os elagitaninos sejam os mais representativos da classe de taninos hidrolisáveis, há que se considerar que os galotaninos não são menos importantes do que os primeiros, tanto por seu interesse histórico quanto



comercial. Os taninos elágicos são considerados como ésteres de glucose e do ácido hexahidroxi-difênico, que frequentemente estão acompanhados de derivados biogénicos, tais como os ácidos quebulínico, dehidroxi-hexahidroxi-difênico, dehidrodigálico e valónico. Ressalta-se que o ácido elágico, que pode ser considerado como um artefato provém de uma lactonização do ácido hexahidroxi-difênico, diretamente ligado por duas funções ésteres na molécula de glucose, no momento da hidrólise desses taninos (METCHE, 1980). Alguns desses compostos estão apresentados na Figura 11.

Espécies pertencentes ao gênero *Rhus* da família das Anacardiáceas são as fontes de galotaninos mais conhecidas as quais são conhecidas por galotaninos da China e do Sumagre (METCHE, 1980).

Outras fontes de taninos hidrolisáveis conhecidas são a Castanheira (*Castanea sativa*), Myrabolans (*Terminalia chebula* e espécies arbóreas de *Phyllanthus*), Divi-divi (*Caesalpinia coriaria*), quebracho (*Schinopsis lorentzii*), Tara (*Caesalpinia spinosa*), Algarobilla (*Caesalpinia brevifolia*), Valonea (*Quercus valonea*), etc. (HASLAM, 1966; METCHE, 1980; PIZZI, 1983). DE OLIVEIRA, (2008), relatou que os taninos hidrolisáveis são encontrados nas folhas, frutas e vagens de dicotiledôneas, mas não têm sido detectados em monocotiledôneas.

Conforme relata DE CARVALHO (2007), o ácido tânico, é um nome genérico correspondente a uma mistura de vários taninos gálicos, e pode ser extraído de folhas e galhas de arbustos do gênero *Rhus* (sumagre), das vagens de *Caesalpinia spinosa* (tara) e das galhas de várias espécies de carvalho. Os taninos gálicos são extremamente raros na dieta humana e os taninos elágicos são encontrados apenas em grupos restritos de alimentos tais como framboesa, morango, castanha, avelã, caju etc. Estes taninos foram encontrados em partes não comestíveis de alimentos tais como as folhas das plantas ou, no caso da avelã, na pele, que representa apenas uma pequena parte do total comestível, pelo que o consumo deste tipo de taninos é provavelmente muito baixo. Também se podem encontrar taninos elágicos em vinhos envelhecidos em barricas de madeira de carvalho, como resultado da sua extração da madeira durante o seu estágio em barricas ou tonéis.

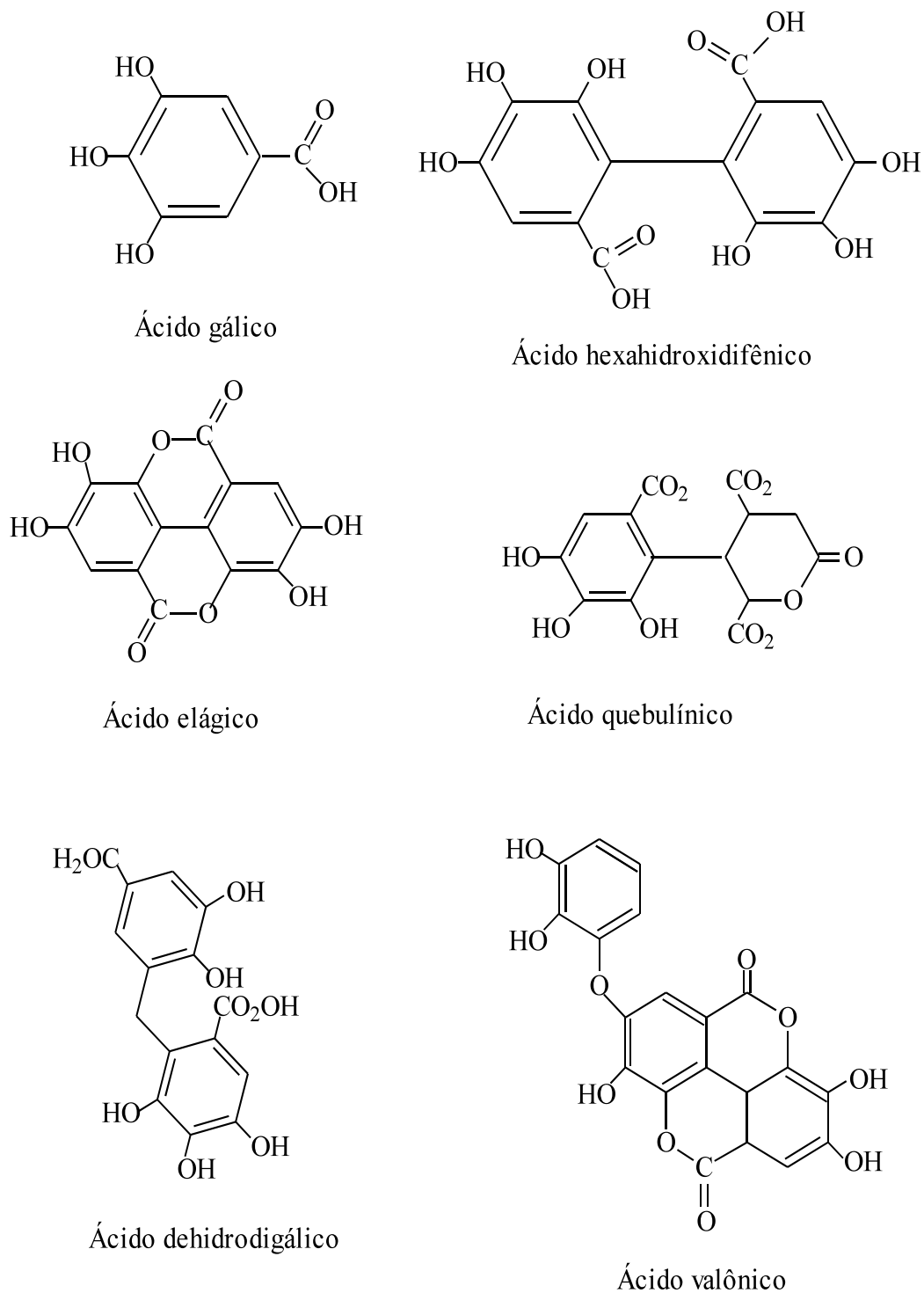


Figura 11 Ácidos fenólicos típicos que entram na constituição de taninos hidrolisáveis (adaptado de METCHE, 1980).

Conforme relatam GIL *et al.*, (1969), estudos realizados sobre os galotaninos são muito numerosos, entre esses se destaca, por exemplo, o tratamento de uma infusão de galhas da china (taninos decorrentes de um estado patológico de algumas espécies), provocado pelas larvas de nematódeos, com uma colônia de fungos. Esse estudo mostrou após algum tempo,

que sob a capa da respectiva colônia fúngica, constatou-se a presença de uma substância cristalina, a qual uma vez purificada, foi denominada inicialmente de “sal essencial de galhas”. Estudos posteriores com essa substância permitiram identificá-la como sendo o ácido gálico. Este produto obtido não era nada menos do que o resultado de uma hidrólise enzimática (tanase), enzima essa sintetizada pelos respectivos fungos. Posteriormente constatou-se que a tanase além de ser provocar a hidrólise dos taninos (hidrólise enzimática), poderia igualmente promover a união de moléculas de ácido gálico, para formar o ácido digálico conforme ilustra a Figura 12. A Figura 13 ilustra igualmente a interação das larvas de nematódeos com algumas plantas produzindo em consequência, galhas ricas em taninos hidrolisáveis (ex. *Pinus halepensis*).

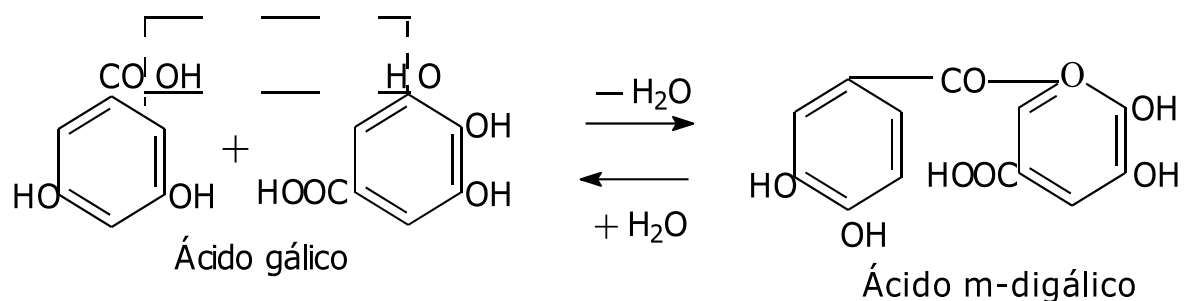


Figura 12 Formação do ácido m-digálico via hidrólise enzimática pela ação da tanase com perda de uma molécula de água (adaptado de GIL *et al.*, 1969).

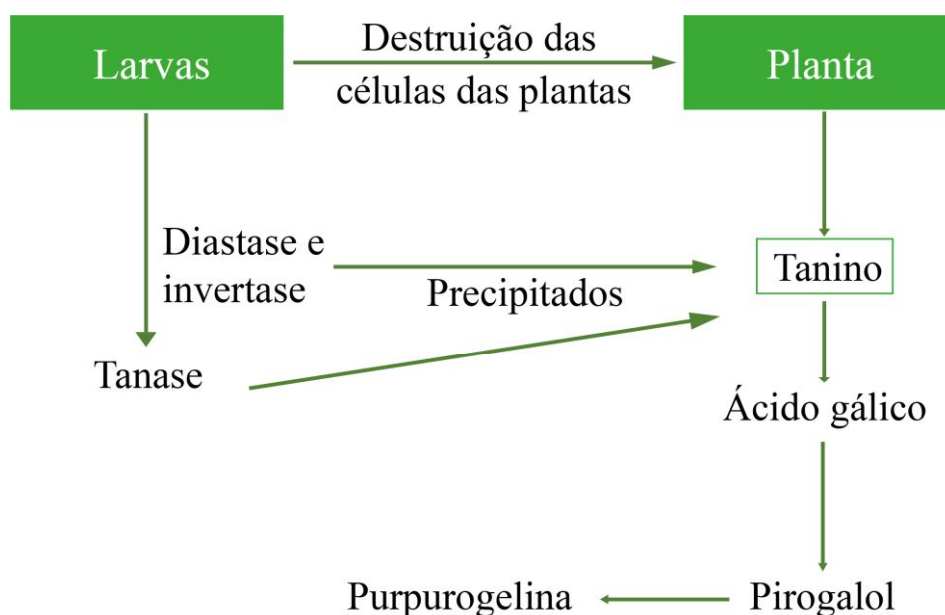


Figura 13 Mecanismo de atuação das larvas de nematódeos no vegetal acarretando a formação de galhas ricas em taninos hidrolisáveis (adaptado de GIL *et al.*, 1969).

Segundo BATTESTIN *et al.*, (2004), a tanase conforme mostra a Figura 14, é uma glicoproteína esterase formada predominantemente por um ácido gálico esterase e uma depsidase. Ela pode ser separada em duas esterases, uma esterase específica para ésteres alifáticos como metil galato, e outra depsidase que hidrolisa ligações depsídicas como ácido m-digálico. Embora existam muitas aplicações industriais da tanase em potencial, poucas são efetivamente empregadas devidas essencialmente ao custo de produção da enzima, que ainda é elevado. A enzima tem vasta aplicação na indústria de alimentos, sucos, cervejaria, cosméticos, farmacêutica e indústria química. Ela é principalmente utilizada para a produção de ácido gálico, chás instantâneos, na estabilização da cor do vinho, refrigerantes a base de café, no processo de tratamento de couro, detanificação de alimentos e para tratamento de efluentes na indústria de couros (BATTESTIN *et al.*, 2004).

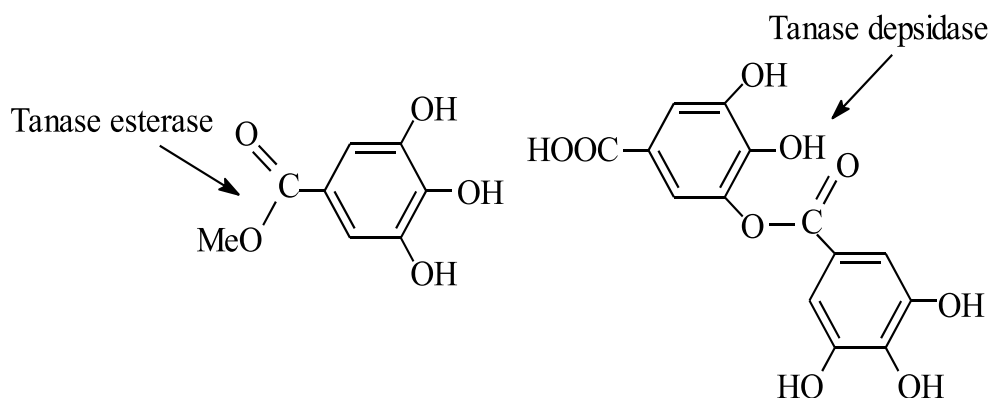


Figura 14 Estrutura química da tanase esterase e depsidase (adaptado de BATTESTIN *et al.*, 2004)

Ainda que os elagitaninos sejam os mais representativos da classe de taninos hidrolisáveis, há que se considerar que os galotaninos não são menos importantes do que os primeiros, tanto por seu interesse histórico quanto comercial. Os galotaninos são formados normalmente por misturas de derivados poligaloils da glucose. Espécies pertencentes ao gênero *Rhus* da família das Anacardiáceas são a fonte de galotaninos mais conhecidas que são os galotaninos da China e do Sumagre (METCHE, 1980). Este poliols se encontra esterificado com constituintes de ácido gálico e o composto mais freqüentemente encontrado desta categoria de taninos é o  $\beta$ -glucopentagalina. Unidades poligaloils podem, no entanto ser adicionadas a essa estrutura principal, a mais freqüente é aquela adicionada ao Carbono C<sub>3</sub>, por meio de uma ligação depside (LEWIS e YAMAMOTO, 1989). Alguns desses compostos estão apresentados nas Figuras 15 e 16.

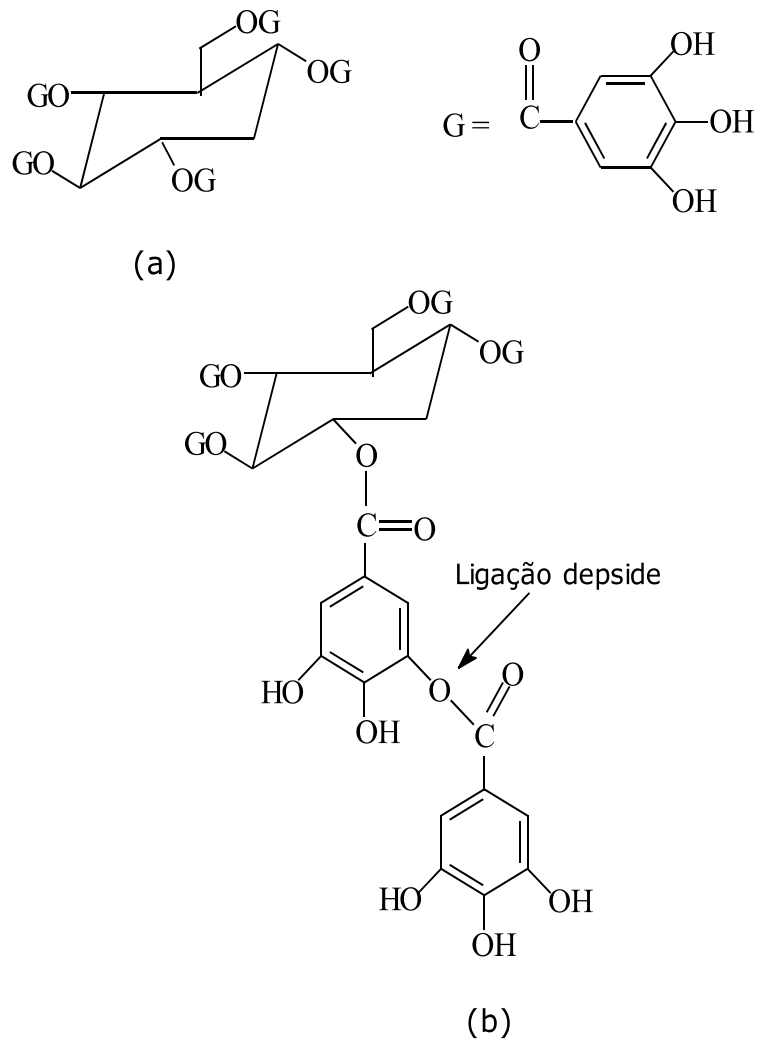


Figura 15 Galotaninos apresentando um núcleo de glucose com constituintes de ácidos gálicos esterificados e pendentos: (a)  $\beta$ -glucopentagalina; (b) unidade poligaloil adicional via C<sub>3</sub> e G, a unidade galoil (adaptado de LEWIS e YAMAMOTO, 1989)

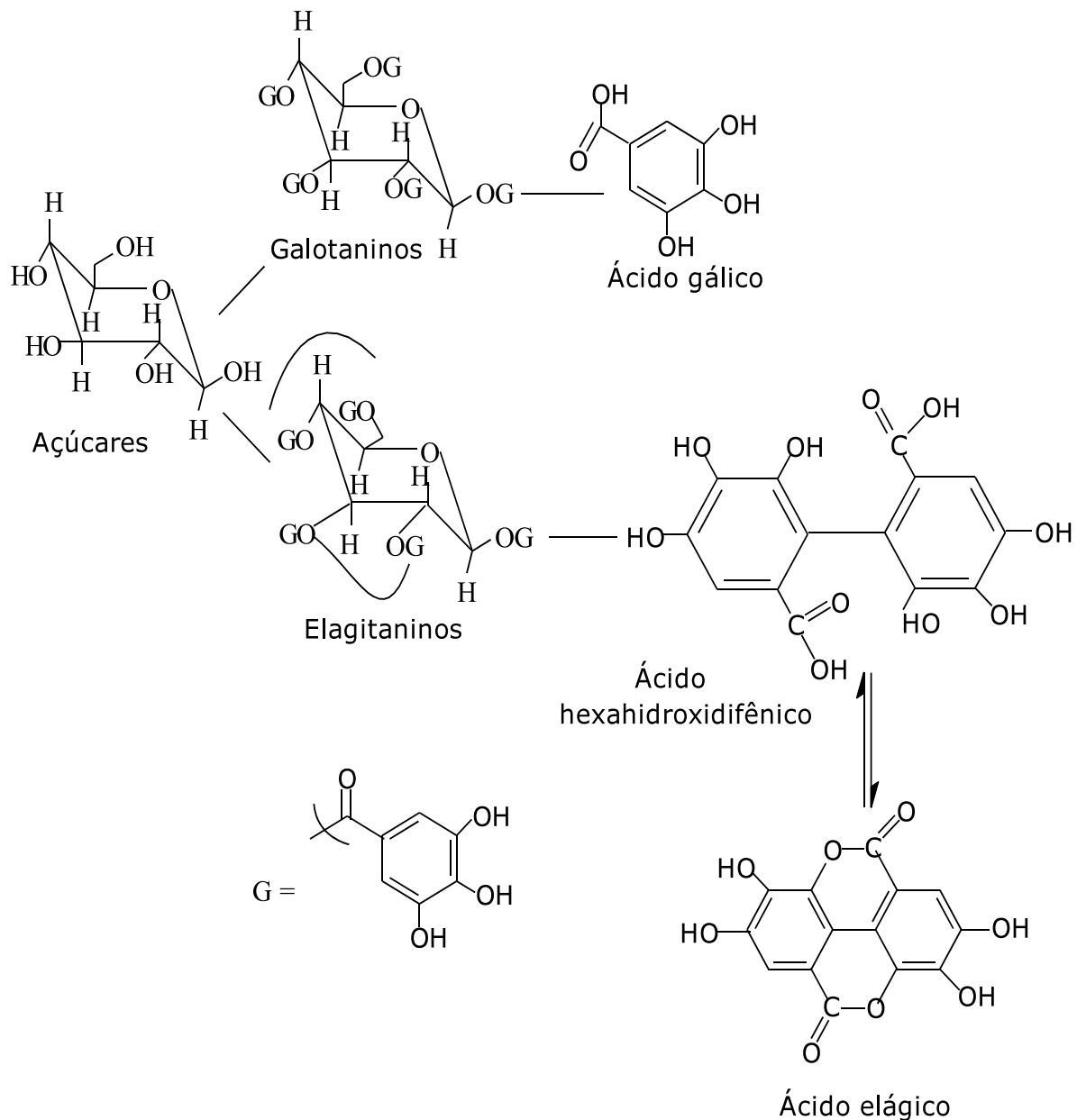


Figura 16 Mecanismo de síntese dos galotaninos e elagitaninos, exemplos típicos de taninos hidrolisáveis (DE LIMA *et al.*, 2007)

Segundo PIZZI (1983), os taninos hidrolisáveis podem e têm sido utilizados com sucesso, como substitutos parciais de fenóis na manufatura de adesivo fenol-formaldeído. O comportamento químico destes compostos é análogo àquele dos simples fenóis de baixa reatividade em relação ao formaldeído, e a utilização moderada de fenóis substituídos na fabricação do respectivo adesivo não apresenta dificuldades. A ausência de estrutura macromolecular em seu estado natural, o baixo nível de substituições fenólicas que eles



permitem, e uma produção mundial limitada têm contribuído para diminuir o interesse econômico e químico em relação a esses compostos naturais.

#### 4.3. Taninos condensados

Os taninos condensados são polímeros constituídos por duas ou mais unidades de flavan-3-ol. Quando aquecidos em meio ácido estes compostos originam antocianidinas, comportamento químico esse conhecido como sendo a reação de Bate-Smith, razão pela qual ficaram também conhecidos pelo vocábulo proantocianidinas (DE CARVALHO, 2007).

De Oliveira, (2008), por sua vez, caracteriza os taninos condensados ou proantocianidinas como oligômeros ou polímeros formados pela policondensação de duas ou mais unidades de flavan-3-ol e flavan-3,4-diol. Quando esses metabólitos são despolimerizados produzem principalmente cianidinas ou delfinidinas, sendo conseqüentemente classificados como procianidinas ou prodelfinidinas. As diferentes estruturas químicas desses metabólitos podem alterar suas atividades biológicas. Essa classe de compostos está presente em Gimnospermas e Angiospermas, principalmente em plantas lenhosas e em outras classes de vegetais utilizados para a alimentação humana e animal. A Figura 17 ilustra uma molécula de um tanino condensado.

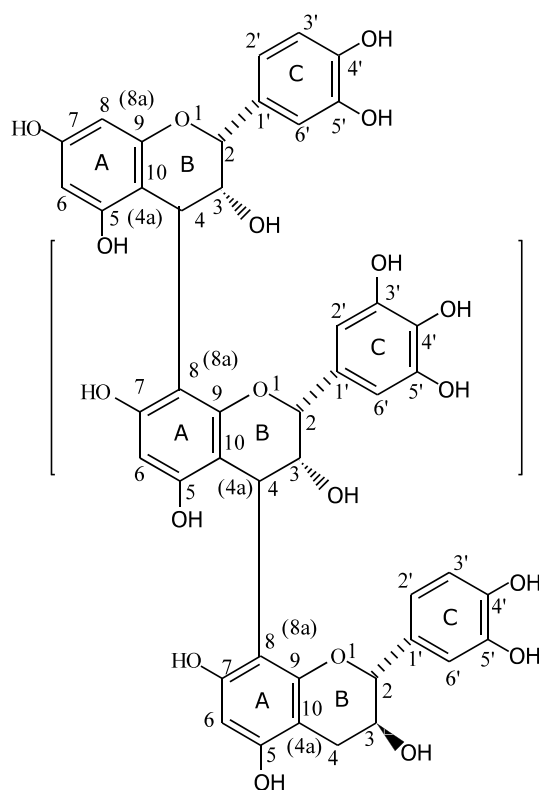


Figura 17 Molécula de um tanino condensado apresentando três unidades flavonóides de catequina (adaptado de DE OLIVEIRA, 2008)

ZHANG *et al.*, (2010) definiram os taninos condensados como sendo ainda, um grupo de unidades oligoméricas 3-polihidroxi-flavonóis e polímeros unidos por ligações carbono-carbono entre as subunidades flavonóides. As classes mais comuns são as de procianidinas, ligadas por cadeias de catequina, epicatequina, e seus ésteres de ácido gálico, e a de prodelfinidinas que consistem de cadeias de galocatequina, epigalocatequina, e seus derivados galoils como unidades monoméricas. As propriedades dos taninos condensados dependem de suas estruturas em termos de unidades monoméricas, do grau de polimerização médio (DP), e do tipo de ligação entre as unidades 3-flavonóis com uma considerável gama de padrões estruturais. Os taninos condensados têm atraído uma grande atenção dado a evidencia da associação desses compostos com uma ampla gama de benéficos potenciais para a saúde humana. Recentemente foi sugerido que esses benefícios atribuídos a esses compostos são afetados pelo seu grau de polimerização. Todavia, informações detalhadas do perfil dos taninos condensados na maioria das plantas são atualmente ausentes, especialmente no que diz respeito às suas estruturas oligoméricas mais complexas, e a análise dos taninos condensados superiores não tem sido facilmente realizada, principalmente devido ao fato de que o número de isômeros aumenta com o aumento do grau de polimerização.

Por sua vez LAREDO (1996) define os taninos condensados também referidos de procianidinas, como sendo polímeros aromáticos multihidroxilados baseados nas unidades monoméricas flavonóides com 15 átomos de carbonos que caracteriza o esqueleto molecular C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>. Esses polifenóis se formam principalmente na casca, na madeira, nos frutos e nas sementes de uma grande variedade de espécies vegetais. A massa molecular e o grau de polimerização dos polifenóis variam com a sua origem, afetando principalmente a sua solubilidade. Por exemplo, os extratos alcoólicos da casca de coníferas apresentam mais de 50% em taninos condensados, ao passo que WEN *et al.*, (2003) e YOSHIDA *et al.*, (2007), se referem aos taninos condensados como sendo proantocianidinas oligoméricas formadas pela condensação de unidades hidroxiflavonóides ou 3-flavonóis.

LEWIS e YAMAMOTO (1989) se referem às proantocianidinas e poliflavonóis, como sendo denominações genéricas utilizadas para definir a classe mais abundante de taninos os quais são amplamente distribuídos no reino das plantas, e em particular nas coníferas. Conforme relata PIZZI (1983), os taninos condensados representam mais de 90% da produção mundial de taninos o que em 1983, correspondia à aproximadamente 350.000 toneladas/ano.

ISAZA, (2007) relatou que os taninos condensados ou proantocianidinas foram inicialmente denominados leucoantocianidinas e existem como oligômeros solúveis, apresentando de 2 a 6 núcleos fenólicos, os compostos, 3-flavonol (catequina, epicatequina,

epigalocatequina ou epigalocatequina 3-O-galato), ou como polímeros insolúveis. As unidades 3-flavonol se polimerizam por enlaces carbono-carbono entre as posições C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> ou C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>, via substituição aromática eletrofílica de 4-flavanol (ou seus equivalentes), derivados de 4-flavanol e/ou 3,4-flavanodióis e os centros nucleofílicos dos anéis A oxigenados de nucleofílicos 3-flavanol. Os progressos reais em química das proantocianidinas começaram nos anos 60 do século passado, onde entre outros foram caracterizados plenamente as quatro proantocianidinas principais (B-1; B-2; B-3 e B-4) como seus peracetatos. Essas proantocianidinas são apresentadas na Figura 18 (ISAZA, (2007).

Também foram assinalados trímeros e compostos com graus de polimerização ainda maiores, como, por exemplo, até nove, conforme foi o caso na espécie *Arabidopsis thaliana*. Apesar do predomínio das ligações carbono-carbono (C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> e C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>), demonstrou-se também a presença de uma diversidade de ligações, com a participação de centros nucleofílicos alternativos, que levaram a ligações dioxano, como as leucofisetinidinas epímeras (3 → 4β:4β) e (3 → 4β:4α → 3), isoladas de *Acacia mearnsii* De Willd, as ligações C<sub>4</sub> → C<sub>2</sub> como nas prorobinetinidinas α e β assinaladas em *Robinia pseudoacacia* L., ou a unidades de estilbenos terminais ou intermediárias como no caso das proguibourtinidinas dímeras e trimeras de *Guibourtia coleosperma* (Benth.) J. Léonard. Esses compostos estão ilustrados nas Figuras 19 e 20 respectivamente (ISAZA, 2007).

Conforme relata DE CARVALHO, (2007), a nomenclatura das proantocianidinas começou por ser feita por meio de um sistema alfa-numérico, em que um número vai sendo adicionado à letra A, B, ou C (conforme o tipo de ligação interflavânica), à medida que as proantocianidinas iam sendo descobertas. As proantocianidinas diméricas designam-se pela letra B e as triméricas pela letra C. Estas proantocianidinas encontram-se ligadas entre si apenas por ligações C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> ou C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>. No entanto, introduziu-se um novo sistema de nomenclatura em que as unidades monoméricas são designadas pelo nome dos flavonóides correspondentes e a ligação interflavânica e a sua direcionalidade é indicada entre parênteses com uma seta.

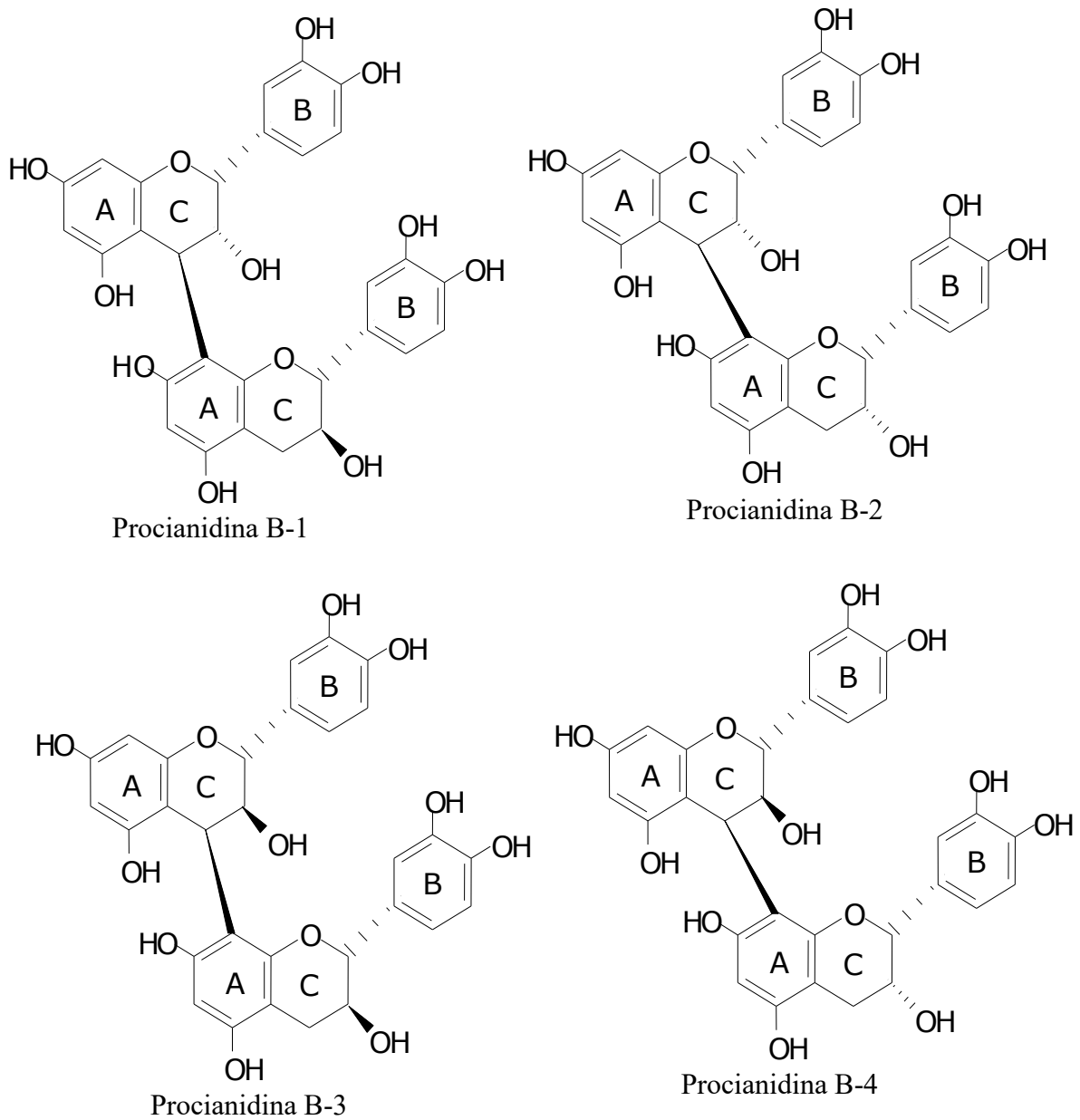


Figura 18 Procianidinas dimeras principais apresentando ligações interflavonóides do tipo C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> (adaptado de ISAZA, 2007).

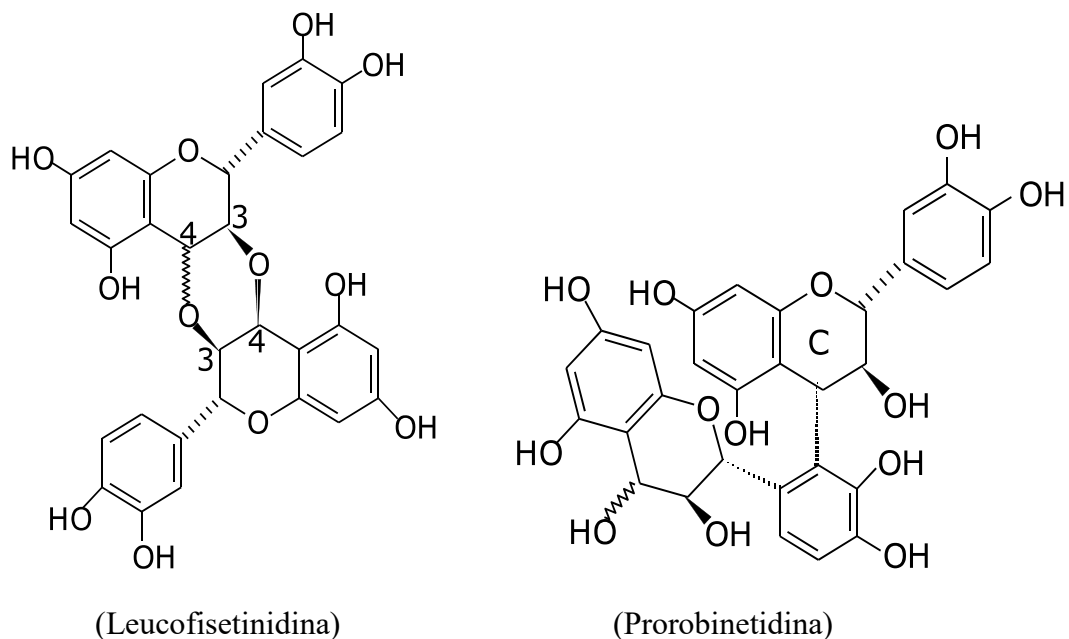


Figura 19 Estrutura química das leucofisetinidinas epímeras ( $3 \rightarrow 4\beta:4\beta \rightarrow 3$ ) e ( $3 \rightarrow 4\beta:4\alpha \rightarrow 3$ ) e, prorobinetidina ( $\alpha$  e  $\beta$ ) (adaptado de ISAZA, 2007)

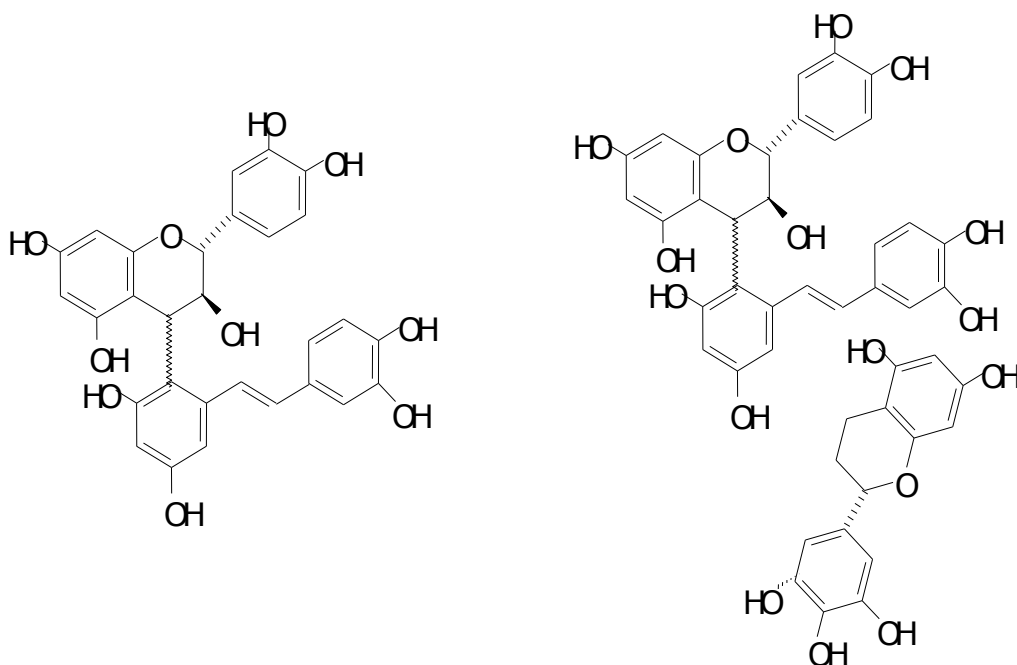
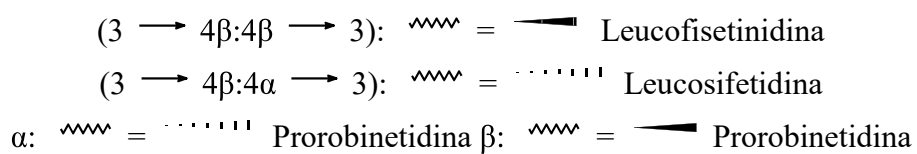


Figura 20 Proguibourtinidinas dímica e trímica (adaptado de ISAZA, 2007)

Todos os taninos condensados contêm os esqueletos típicos flavonóides ( $C_6-C_3-C_6$ ), ligados entre si em uma infinidade de arranjos dependendo, sobretudo, da natureza da ligação interflavonóide, do modelo de hidroxilação, da estereoquímica dos carbonos  $C_2$ ,  $C_3$  e  $C_4$ , do anel pirânico (anel C da unidade monomérica flavonóide – (vide Figura 3), assim como, da presença de substituintes adicionais (ex. éster de ácido gálico) (LEWIS e YAMAMOTO, 1989).

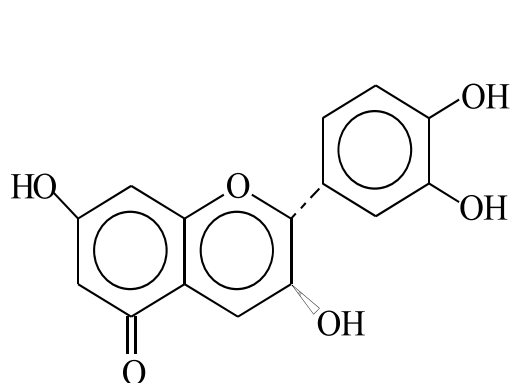
De acordo com PIZZI (1983), os taninos condensados estão invariavelmente associados com os seus precursores imediatos (3-flavonóis, 3,4-flavanodióis). Monoflavonóides e ácidos nitrogenados podem estar presentes, mas em concentrações tão pequenas para que os mesmos possam influenciar química e fisicamente as características dos taninos condensados. Entretanto, os carboidratos simples (hexoses, pentoses e dissacarídeos), e complexos glucourônicos estão freqüentemente presentes em quantidades suficientes para aumentar ou diminuir, respectivamente, a viscosidade dos extratos, além de provocar uma excessiva variação no rendimento da extração, e ainda alterar as suas propriedades físicas independentemente do grau de condensação dos taninos.

Os monoflavonóides, comumente designados como fenóis não taninos, representam o grupo mais estudado em termos de importância comercial de seus extratos por causa de sua relativa simplicidade. Eles são representados pelo flavan-3,4-diols (leucoantocianidinas), flavan-3-ols (catequina), dihidroflavonóis, flavononas, chalconas, e coumaran-3-onas, assim representando a mais conhecida classe de compostos denominados de aparentados aos taninos, conforme ilustram as Figuras 21, 22 e 23, respectivamente. Taninos condensados típicos são aqueles presentes nos extratos da acácia negra (*Acacia mearnsii* De Willd), onde as quatro possíveis combinações de resorcinol e phloroglucinol (anel-A) com catecol e pirogalol (anel-B) coexistem, se bem que esses representam a menor porcentagem (3%) do total desses compostos fenólicos. Estima-se que entre os grupos de monoflavonóides listados acima, somente os 3,4-flavanodióis e alguns 3-flavonóis- participam na formação dos taninos (PIZZI, 1983).

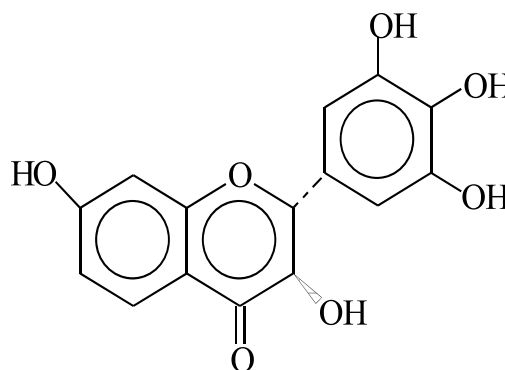
Cada uma das quatro combinações de substituições fenólicas pode ser encontrada nos taninos de acácia negra. Nestes, o principal padrão polifenólico é representado pelo flavonóide cujo anel A é resorcinólico e o anel B é o pirogalol. Esses constituem em torno de 70% desses taninos. O segundo padrão de flavonóide é baseado no anel A resorcinólico e no anel B catecol. Esses tipos de taninos nos extratos de acácia negra representam em torno de 25% do total, os quais estão representados na Figura 24. Existem ainda nos extratos da casca de acácia negra dois grupos pequenos de taninos em galhos jovens e na casca imatura da

respectiva espécie, os quais são baseados em anéis do tipo -pirogalol e -catecol. Esses quatro padrões de taninos compõem os extratos de acácia negra e representam em torno de 65-80%. A parte remanescente representa os não taninos (carboidratos, gomas hidrocoloidais, amino e iminoácidos) (PIZZI, 1983).

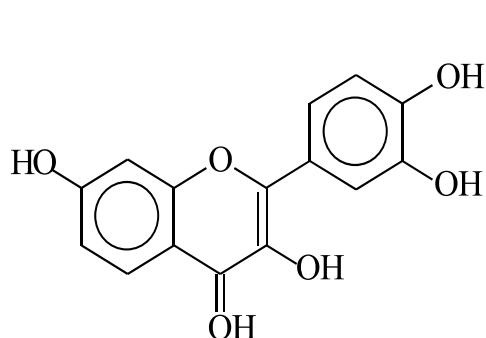
#### Dihidroflavonóides



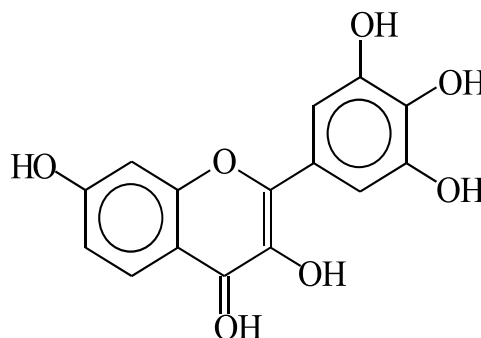
(+)-fustina



(b) (+)-dihidrorobinetina



(c) fisetina



(d) robinetina

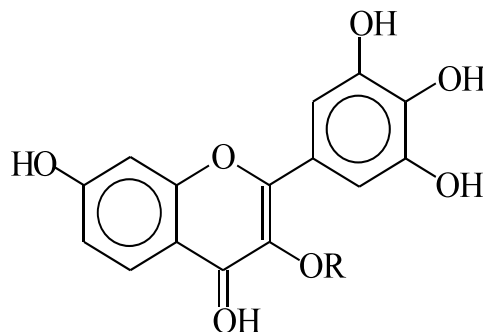
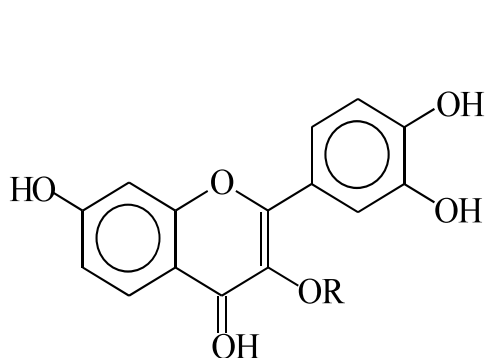
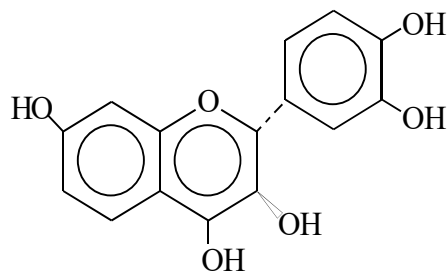


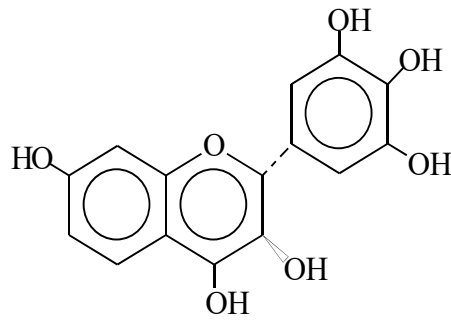
Figura 21 Monoflavonóides presentes nos taninos condensados (adaptado de PIZZI, 1983)

3,4 - Flavanodióis



(a)

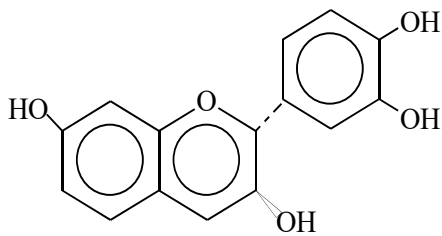
(+) - leucofisetinidina



(b)

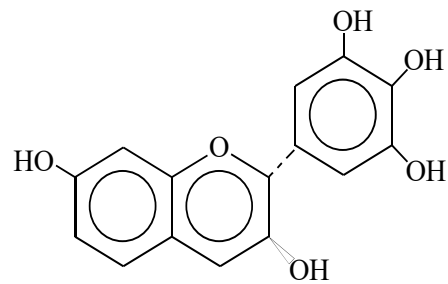
(+) - leucorobinetidina

3- Flavonóis



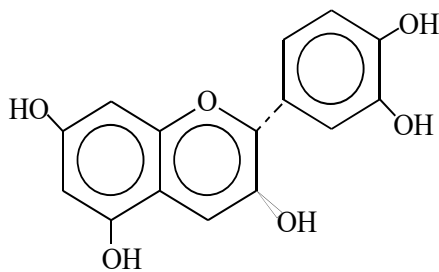
(c)

(-) . fisetinidol



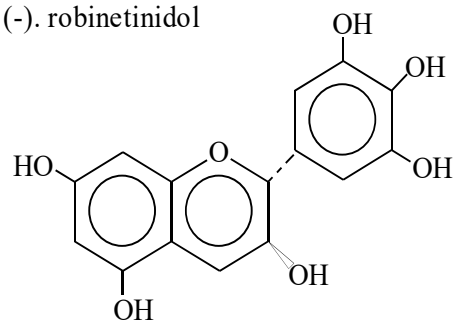
(d)

(-) . robinetidinol



(e)

(+) . catequina

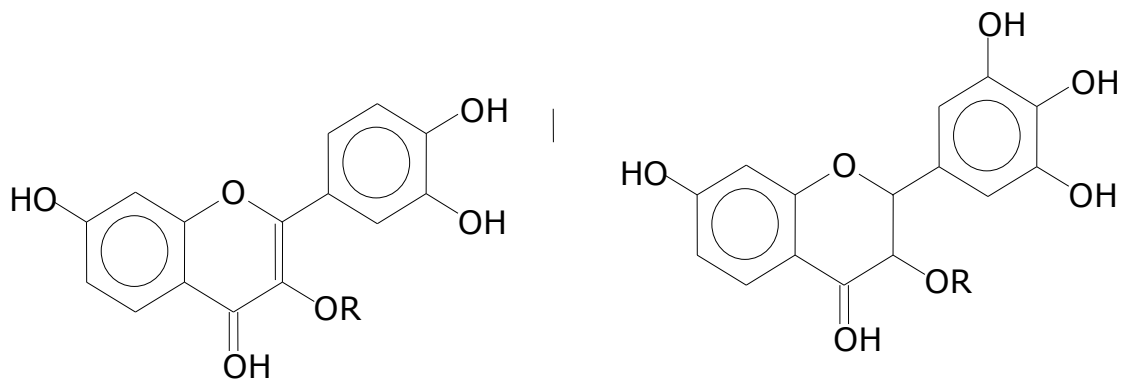


(f)

(+) . galocatequina

Figura 22 Monoflavonóides presentes nos taninos condensados (adaptado de Pizzi, 1983)

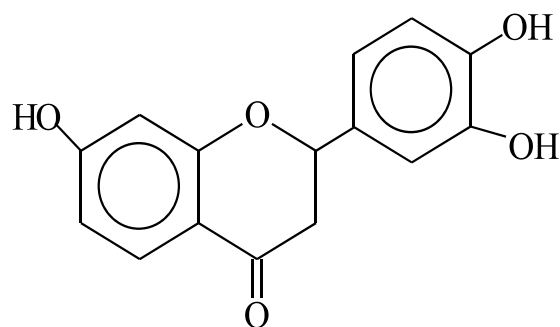




(e) quercetrina (R=rhamnose)

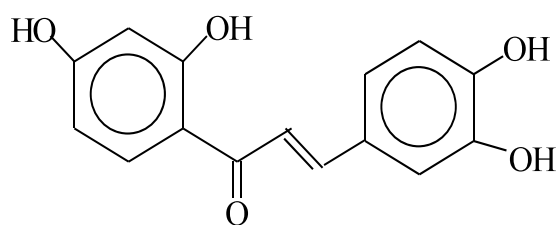
(f) myricetrina (R=rhamnose)

Flavanones

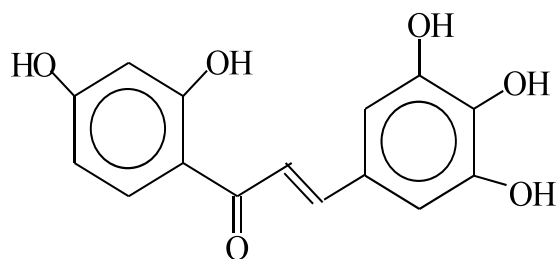


(+). butina

Chalconas

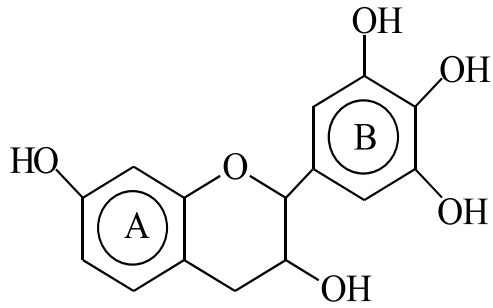


Buteína

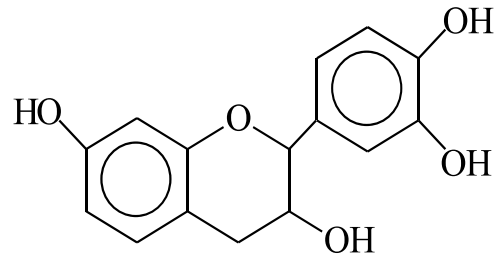


robteína

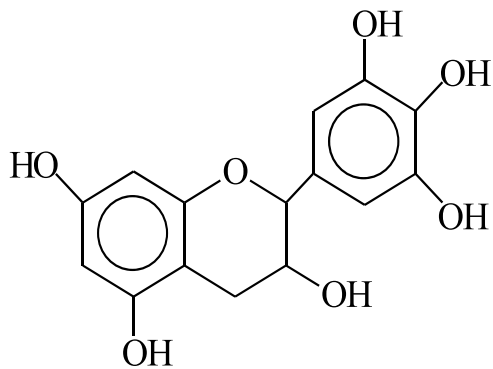
Figura 23 Monoflavonóides presentes nos taninos condensados (adaptado de PIZZI, 1983)



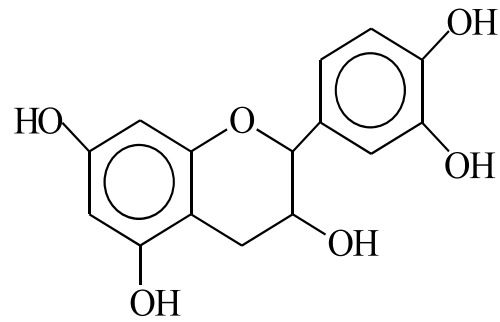
Anel A resorcinólico  
e Anel B pirogálico



Anel A resorcinólico  
e Anel B catecólico



Anel A floroglucinólico  
e Anel B pirogálico



Anel A floroglucinólico  
e Anel B catecólico

Figura 24 Padrões de monoflavonóides que entram na composição dos taninos de acácia negra (*Acacia mearnsii*) (adaptado de PIZZI, 1983)

# IMPORTÂNCIA DOS TANINOS VEGETAIS NA FISIOLOGIA DAS PLANTAS

Em geral pode-se dizer que o papel que os taninos desempenham nos vegetais apesar de todos os esforços até então despendidos, é ainda pouco conhecido. No início do século XX os primeiros encorajamentos com relação ao conhecimento e a natureza dos taninos vegetais foram disponibilizados por Emil Fisher, todavia, as pesquisas subseqüentes desenvolvidas até meados do mesmo século, abordaram principalmente a sua natureza complexa. Embora essas tenham permitido classificá-los em dois grandes grupos; os taninos condensados e os taninos hidrolisáveis, as informações posteriores ainda seriam vagas e pouco elucidativas (HASLAM, 2007). Todavia, nos anos 1950, BATE-SMITH e SWAIN deram um novo direcionamento para o estudo dessas substâncias complexas. Esse foi então o início de um marcante progresso para o conhecimento da química e da bioquímica dos taninos permitindo assim um avanço considerável em relação aos mesmos conforme se observou nesses últimos cinquenta anos (HASLAM, 2007). De acordo com HEMINGWAY (1989), o seu significado para as plantas se refere aos produtos fenólicos baseados no ácido gálico (taninos hidrolisáveis) ou sobre os poliflavonóides (taninos condensados ou proantocianidinas).

Por sua vez PORTER (1989) relata que os taninos vegetais são um grupo de metabólitos fenólicos de massas moleculares relativamente elevadas que tem a habilidade para se complexar fortemente com carboidratos e proteínas. A partir dessa última característica dos taninos condensados, que foi possível utilizá-los industrialmente, no processo de curtimento da pele dos animais para torná-las resistentes à água e aos fungos. Esse procedimento já era conhecido há cerca de quatro milênios pela humanidade. Nos vegetais superiores, os taninos vegetais consistem em dois grupos principais de metabólitos: os taninos hidrolisáveis e os taninos condensados. Esta é ainda a mais conveniente subdivisão. Mais recentemente uma terceira classe de taninos foi proposta e é denominada de florotaninos, isolados de muitos gêneros de algas pardas (*Eisenia*, *Fucus*, *Cystophora*,

*Chorda, Cystoseria, Laminaria, Bifurcaria*) que consistem quase que exclusivamente de unidades floroglucinólicas.

A presença dessas substâncias, as quais estariam estreitamente relacionadas aos taninos, lhes confere então, a capacidade de se defenderem contra seus inimigos naturais. Assim, os taninos condensados estariam ligados aos mecanismos de defesa das plantas contra os microorganismos patogênicos, enquanto os taninos hidrolisáveis as protegeriam contra os animais herbívoros (ZUCKER, 1983). Essa capacidade de defesa natural das plantas relacionada aos taninos foi também relatada por GIL *et al.*, (1969), em decorrência principalmente da presença de reações de oxidação, de substâncias antioxidantes e de substâncias inibidoras de fermentações a interior do vegetal, todas essas, associadas à presença de taninos. Novos estudos têm sido desenvolvidos e demonstram que os taninos apresentam outras funções nos processos fisiológicos das plantas, tais como: participação ativa no processo biológico de nutrição das plantas e dos animais herbívoros; a sua ação repulsiva ou tóxica aos insetos os fazem agentes naturais de controle de populações; e, a sua participação nas reações químicas em nível celular podem interferir na disponibilidade de nutrientes para as plantas (HEMINGWAY, 1989).

Segundo COSTA *et al.*, (2008), o papel biológico dos taninos nas plantas tem sido investigado e acredita-se que esteja envolvido igualmente na defesa química das plantas contra o ataque de herbívoros vertebrados ou invertebrados e contra microorganismos patogênicos. Foi observado um processo de inibição na alimentação de herbívoros, quando em sua dieta são incorporadas plantas com altos teores de taninos. Nesse caso, o modo de ação dos taninos nesse processo seria a diminuição da palatabilidade pelo sabor adstringente dos taninos, dificuldades na digestão pela complexação dos taninos com enzimas digestivas e/ou com proteínas da planta e, por último, produtos tóxicos formados no trato digestivo a partir da hidrólise dos taninos.

De acordo com PINTO *et al.*, (2000), os taninos que são compostos fenólicos de massas moleculares elevadas, quando presentes nos alimentos podem causar mudanças no metabolismo, hemorragias, gastroenterites, necrose hepática e nefrites aos animais expostos. Eles apresentam a propriedade de se combinar com enzimas digestivas, proteínas e outros polímeros (carboidratos e pectinas) para formar complexos estáveis, impedindo a absorção dos nutrientes.

DE OLIVEIRA, (2008) relatou que o papel biológico dos taninos nas plantas está relacionado com sua defesa contra fungos patogênicos, bactérias, vírus, insetos e herbívoros. A quantidade e o tipo de taninos sintetizados pela planta variam consideravelmente de acordo

com a espécie, cultivo, tecido, estágio de desenvolvimento e condições ambientais. Geralmente a concentração é maior em espécies que prosperam em solos agrícolas pobres ou de baixa calagem, tal como ocorre nas regiões tropicais e subtropicais, e nas partes dos vegetais expostas ao sol. Os taninos parecem ter um papel importante contra estresses ambientais, como baixa fertilidade do solo e seca. A habilidade de formar complexos com diferentes moléculas, como proteínas, carboidratos, íons metálicos, células das membranas bacterianas e enzimas, torna-os capazes de exercer atividades biológicas e farmacológicas de grande interesse medicinal. Entretanto, as diferenças estruturais existentes entre taninos hidrolisáveis e condensados afetam a atividade desses compostos. Os principais efeitos estão relacionados com a capacidade de interação com proteínas. Os taninos condensados apresentam alta afinidade por essas macromoléculas, ocorrendo conseqüentemente, baixa degradação e absorção desses metabólitos pela corrente sanguínea, ao contrário do que acontece com os taninos hidrolisáveis, que são incapazes de reagir com as proteínas, sendo rapidamente degradados em grupos fenólicos menores. Quando os taninos hidrolisáveis são consumidos por ruminantes, esses compostos são rapidamente transformados em ácido gálico e absorvidos pelo trato digestivo, sendo considerados tóxicos a esses animais. Entretanto, a formação do complexo tanino condensado-proteína depende de vários fatores como pH, peso molecular e estrutura dos taninos condensados e das proteínas (DE OLIVEIRA, 2008).

De acordo com COSTA *et al.*, (2008), a região nordeste é caracterizada pelas condições de clima seco. A vegetação predominante é a caatinga, sendo esta, muitas vezes, a única fonte de alimento para a criação de pequenos ruminantes. É de conhecimento geral a importância da criação de pequenos ruminantes para o pequeno produtor rural, já que estes se constituem uma das principais fontes de alimento e renda. Muitas das plantas pertencentes à caatinga são leguminosas que possuem alto teor de proteína bruta, porém de baixa digestibilidade. Essa baixa digestibilidade pode ser devida à presença de taninos, característica essa um dos fatores a ser considerado na avaliação do potencial de plantas forrageiras para os animais herbívoros. Nesse caso, a respectiva característica é considerada como sendo um dos fatores antinutricionais nessa avaliação (COSTA *et al.*, (2008).

Os taninos apesar de conferirem esse efeito negativo no processo da digestibilidade para os animais podem, por outro lado, apresentar efeitos benéficos, tais como, por exemplo, melhorar a absorção de aminoácidos e ação anti-helmíntica. Os taninos condensados estão amplamente presentes em gimnospermas e angiospermas, principalmente em plantas lenhosas e em outras classes de vegetais muito utilizados para alimentação humana e animal. Eles perfazem, aproximadamente, a metade da matéria seca da casca de muitas árvores, além de

constituírem a segunda fonte de polifenóis do reino vegetal, perdendo apenas para a lignina. Uma das mais importantes propriedades químicas dessa classe de taninos é a habilidade de formar complexos com macromoléculas tais como proteína e carboidratos, sendo inclusive, o aspecto mais determinante dos efeitos nutricionais e toxicológicos em pequenos ruminantes (COSTA *et al.*, 2008).

Segundo MAGINA, (2008), durante milhões de anos, a natureza desenvolveu uma enorme diversidade biológica, e estimava-se que em 1998, existissem ao menos 250.000 espécies vegetais, 30 milhões de espécies de insetos e 1,5 milhões de espécies de fungos. Estas espécies coexistem em ecossistemas e interagem umas com as outras por meio de mecanismos químicos, por exemplo, de defesa ou simbiose. Estes organismos, de uma maneira geral, possuem um metabolismo em comum, essencial à sua sobrevivência, chamado de metabolismo primário, mas em adição, produzem uma grande variedade de compostos chamados metabólitos secundários, que, apesar de não serem essenciais à sobrevivência das espécies, estão envolvidos nestas interações. Considerando o número de espécies citado, existe um número infinito de interações possíveis, e conseqüentemente uma grande variedade destes compostos presentes nestes organismos. Uma grande diversidade de metabólitos secundários complexos, bio-sintetizados pelas plantas evoluiu como forma de mecanismo de defesa às condições ambientais ricas em microorganismos, insetos e animais. Os vegetais, enraizados no solo, não podem responder ao meio ambiente pelas vias possíveis aos animais, necessitando produzir metabólitos como condição de adaptação e regulação. Os metabólitos secundários, por serem então fatores de interação entre organismos, na maioria das vezes apresentam atividades biológicas interessantes. Muitos destes compostos são de importância na área farmacêutica, pois representam uma fonte promissora para a descoberta de novas moléculas úteis ao homem (MAGINA, 2008).

HASLAM, (2007) relatou que acúmulos substanciais de taninos vegetais podem ocorrer quase que em qualquer parte das plantas – sementes, folhas, frutos, madeira, raízes e casca. O aumento da produção de taninos na planta é freqüentemente associado com uma particular condição patológica; a mais familiar e conhecida é aquela provocada pela formação de galhas em determinadas partes da planta, provocada por um ataque de insetos. Folhas de *Rhus typhina*, conhecidas popularmente por sumagre, por exemplo, apresentam em decorrência deste ataque de insetos, em torno de 12% de taninos em relação à sua massa absolutamente seca, baseado no ácido gálico, porém, mais comumente referido como sendo o ácido tânico e, de grande interesse e valor comercial. Outro exemplo seria a carapaça excessivamente dura das galhas chinesas, presentes nas folhas de *Rhus semialata*. Elas em

uma condição patológica contém acima de 70% do mesmo tanino. Todavia, o nível de taninos encontrados normalmente nessas respectivas plantas seja em frutos e folhas, se situa entre 2-5% da massa verde.

## OCORRÊNCIA NA PLANTA E FONTES TRADICIONAIS DE TANINOS VEGETAIS

Considerando que os taninos são substâncias elaboradas no interior dos vegetais, torna-se importante conhecer os aspectos fisiológicos associados aos mesmos assim como também, a sua localização nas plantas e o papel que desempenham na vida do vegetal além das diversas modificações, às quais estão sujeitos. A ocorrência dos taninos nas plantas pode ser convenientemente estudada com relação aos diferentes órgãos ou compartimentos do vegetal: frutos, galhos, galhos finos, casca e madeira. Ao mesmo tempo, o conteúdo em taninos varia igualmente de acordo com a região de ocorrência, fatores edafoclimáticas, tratamentos silviculturais e a estação do ano entre outros. Porém, pequenas variações no conteúdo em taninos entre indivíduos de uma mesma espécie não tem sido objeto de interesse imediato, principalmente para a utilização desses taninos para uso comercial (EDWARDS, *et al.*, 1952). De acordo com BROWN, (1927), quase todas as plantas do reino vegetal contém um princípio adstringente conhecido como tanino. Esse agente tem a propriedade de agir sobre a pele animal em ordem para torná-la mais forte, flexível, impermeável à água, imputrescível e resistente ao ataque de fungos e às intempéries. Praticamente, entre os taninos comerciais conhecidos, praticamente todos são derivados de apenas um pequeno número de espécies de plantas e dessas, somente uma pequena porção das mesmas são utilizadas. Assim, esses taninos vegetais são derivados de uma variedade de cascas, madeira, frutos, sementes, galhos, raízes, etc., as quais contêm diferentes teores das respectivas substâncias. Os taninos estão localizados no vegetal principalmente na forma de solução no alburno, nos raios medulares, como também a interior de estruturas denominadas de vesículas e nas células corticais da casca. De acordo com KAN (1956), nas plantas, os taninos são encontrados em geral a interior de vacúolos e de células parenquimatosas.

Assim considerando que as substâncias tanantes (ex. taninos vegetais) podem se apresentar em distintas partes do vegetal, é clássico o agrupamento dessas substâncias em uma das seguintes categorias: (1) madeira; (2) casca; (3) folhas; (4) frutos; raízes ou cepas e



(5) formações patológicas (ex. galhas) (GIL *et al.*, 1969). Considerando que apenas os taninos presentes na madeira e na casca, apresentam maior interesse do ponto de vista industrial, principalmente pelo teor significativamente mais elevado em relação aos demais órgãos do vegetal, nessa rubrica, serão considerados apenas esses.

#### 6.1. Taninos presentes na madeira

Várias são as espécies lenhosas cujos taninos no contexto técnico e economicamente viável, se encontram apenas na madeira. Assim, a sua extração implica inevitavelmente na conversão total da madeira em cavacos para que os mesmos possam ser extraídos. Se considerarmos que a madeira é por excelência um material estrutural e a sua utilização como tal agrega muito mais valor, a extração de taninos a partir do lenho de uma determinada espécie somente seria viável pela excepcionalidade desses taninos ou, que não houvesse espécies alternativas onde se pudesse extraí-los, por exemplo, da casca. Entre as espécies produtoras de taninos os quais se localizam na madeira podemos citar as seguintes espécies:

##### Quercus Suber, L. (carvalho)

Esta madeira também conhecida na Espanha como “alcornoque” é característica dos países ocidentais da bacia mediterrânea. Cobre grandes extensões em Portugal, Espanha (Extremadura, Andaluzia, Catalunha, Castela etc.), sul da França, Córsega, Itália, Marrocos, Argélia e Túnis. Como o teor de taninos na sua madeira é da ordem de apenas 3,7% com pureza de 43%, ela não apresenta mais importância comercial, principalmente depois que iniciaram a extração de seus taninos a partir da casca (GIL *et al.*, 1969).

##### Castanheira (*Castanea sativa* L.)

A madeira dessa espécie constituiu uma das matérias-primas mais importantes para a extração dos taninos. A sua utilização como tal, foi iniciada na França, e adquiriu grande impulso com o emprego do bissulfito de sódio em solução aquosa a partir de 1876, para melhorar a qualidade de seus extratos principalmente, quanto ao padrão de cor dos mesmos, excessivamente avermelhados, característica essa que era transferida para a pele tratada, durante o processo de tanagem, tornando-a de qualidade inferior. Essa espécie é utilizada com grande intensidade na Europa e nos Estados Unidos da América, sendo que os principais produtores de seus taninos são os próprios Estados Unidos da América, a França, a Itália, Espanha, Suécia, Suíça, etc. Como o conteúdo em taninos aumenta com a idade da árvore, somente são utilizados indivíduos com idade compreendida entre 60-80 anos, obtendo-se um teor de taninos da madeira da ordem de 6,8%, com pureza de 55%. Uma característica dos taninos da castanheira é a possibilidade de misturá-los aos taninos de acácia negra (*Acacia*

*mearnsii*) e de quebracho (*Schinopsis* spp). Ao longo do tempo, a exploração dos taninos da madeira de castanheira tem-se reduzido pela escassez crescente de matéria-prima, motivada pelo súbito aparecimento de uma enfermidade conhecida pela “doença da tinta” provocada pelos fungos *Phytophthora cambivora* e *Phytophthora cinnamomi* (GIL *et al.*, 1969).

#### Castanheira (*Castanea dentata* Borkh.)

De acordo com Wilson, (1941), a madeira da castanheira é a fonte doméstica (nativa) de tanino mais importante nos Estados Unidos. Nas diversas indústrias de couro a sua importância somente é menor do que a do quebracho. Essa espécie é encontrada com relativa abundância na Virgínia, Carolina do Norte, Tennessee e em algumas regiões do norte da Geórgia e do Alabama. Infelizmente essa espécie tem sido atacada por um fungo oriental, denominado *Chestnut blight* provocando perdas consideráveis. A exemplo de outras espécies cujos taninos são obtidos da madeira e nesse caso, implica na morte da árvore, a tendência do estoque dessas espécies é entrar em declínio, agravado igualmente pela incidência do fungo acima mencionado. O teor de taninos na madeira da *Castanea dentata* é da ordem de 4 a 10%. A obtenção do tanino da madeira da castanheira é similar à do quebracho. Os taninos são comercializados para as indústrias (curtumes) em geral na forma de solução, com teor de sólidos de 25%, ainda que alguns fornecedores os disponibilizam a teores de 65%.

#### Cutch (*Acacia catechu*)

O tanino utilizado com este nome procede da madeira de várias acácias originadas da Índia, da Birmânia e da Malásia. Em geral ele é comercializado na forma de extrato com um conteúdo em taninos da ordem de 35% (GIL *et al.*, 1969). Myrtan (*Eucalyptus wandoo*)

É uma espécie originada do sul e do oeste da Austrália e ainda que possa apresenta um teor de taninos na madeira da ordem de 10% com pureza entre 60-72%, a sua casca apresenta um maior teor de taninos podendo atingir 20%. A pele tratada com os taninos dessa espécie apresenta algumas características peculiares como resistência e dureza elevadas, resistência acentuada à umidade, de coloração escura e pouco vistosa (pouco brilho) (GIL *et al.*, 1969). Outra espécie de eucalipto da qual se pode extrair taninos de sua madeira é o *Eucalyptus rostrata*, cujo teor é da ordem de 2-14% (WILSON, 1941).

#### Quebracho (*Schinopsis balansae*; *Schinopsis Lorentzii*; *Schinopsis heterophylla*)

São árvores típicas da América do Sul (Argentina, Paraguai e Bolívia), se apresentam correntemente disseminados ou agrupados em pequenos bosques e raramente formando extensões contínuas significativas. Chegam a alcançar até 20 metros de altura. Requerem para vegetar, disponibilidade de água no solo e temperatura média de 21 a 23°C. A sua madeira é muito dura e pesada, com massa específica de 1,3 g/cm<sup>3</sup>. Esta espécie pela qualidade de seus

taninos tem sido explorada mais para esses fins do que pela qualidade sua madeira. Os taninos da madeira de quebracho são atualmente os mais consumidos representando em torno de 33% de todo o tanino consumido no mundo. Tendo em vista a sua exploração intensiva para atender demandas em escala mundial a sua disponibilidade tem sido gradualmente reduzida além da oferta de novas fontes alternativas de menor custo. O conteúdo em taninos da madeira quebracho pode atingir valores da ordem de 18 a 19% e grau de pureza podendo ultrapassar 70%. No início, a utilização industrial dos taninos do quebracho encontrou um obstáculo, decorrente da presença em seu extrato a frio de um grupo de substâncias insolúveis conhecidas por phlobafenos, os quais constituíam um entrave no setor de curtumes por interferir seriamente com a coloração final do couro tratado pelos mesmos. Todavia, com o advento da sulfitação e a bissulfitação alcalina, esses inconvenientes foram contornados. Na América do Norte, dois tipos de taninos de quebracho podem ser encontrados comercialmente. Um denominado de extrato comum ou ordinário, solúvel em água quente e pH da ordem de 4,6. Outro, denominado de “coroa” solúvel em água fria, sulfitado e com pH da ordem de 5-6. Ainda que a casca do quebracho apresenta taninos, esses não são explorados comercialmente. Os taninos do quebracho são da classe dos taninos condensados e, em geral quando disponíveis são utilizados isoladamente (puros) ainda que possam ser empregados em combinação com taninos derivados de outras fontes. Dado à sua excelente qualidade ele pode ser utilizado para a produção de todas as classes de couros (GIL *et al.*, 1969).

Segundo WILSON, (1941), embora o quebracho (*Schinopsis* spp), tenha sido utilizado pela primeira vez como substância tanante a partir da segunda metade do século 19, ainda hoje fornece mais taninos para a indústria de couros do que qualquer outra fonte de matéria-prima vegetal. A madeira do quebracho é muito rica em taninos do tipo condensados de alta pureza, e o cerne apresenta cerca de 20 a 24% em relação à massa absolutamente seca de madeira. O nome quebracho tem a sua origem no português e significa “quebra-eixo”, o que em linhas gerais, pela sua dureza era a única madeira capaz de se prestar, por exemplo, para a fabricação de eixos de carros-de-bois ou equivalentes, sem se quebrar. Na verdade, eram as madeiras associadas ao mesmo que se rompiam em função dos esforços aos quais estavam juntas submetidas. No mundo, o tanino oriundo do quebracho é fornecido principalmente pela Argentina e o Paraguai. As formações de quebracho raramente formam um denso povoamento, mas são usualmente encontrados dispersos por meio de florestas mistas abertas de folhosas. A sua frequência nessas áreas é em torno de 4 a 5 indivíduos/hectare. Os indivíduos adultos apresentam alturas da ordem de 35 a 40 pés, mas podendo chegar a 50-75 pés e diâmetro da ordem de 2 a 4 pés. Sendo uma das madeiras mais duras e pesadas que se

conhece, o quebracho é ainda utilizado para inúmeros propósitos do que apenas para a exploração de seus taninos. O consumo anual da madeira de quebracho é da ordem de 1 milhão de toneladas e estima-se que os estoques de quebracho em suas regiões de origem podem atender uma demanda para todos os usos por um período de aproximadamente 150 anos. Por sua vez Brown, (1927) relata que muitas são as espécies conhecidas por “Quebracho”, todavia somente aquela conhecida por *Schinopsis lorentzii* é considerada a mais importante fonte de taninos no mundo (WILSON, 1941).

Em 1914, importado pelos Estados Unidos da América, 87% desses taninos eram de quebracho. O quebracho vegeta ao longo dos cursos d’água e nas planícies centrais da América do Sul, parte do Sul do Brasil, sudeste da Bolívia, Paraguai, Uruguai e norte da Argentina. Isto equivale á aproximadamente uma área de 300 mil milhas quadradas. Atualmente, a exploração comercial do quebracho está limitada apenas ao norte da Argentina e na Província de Chaco no Paraguai, onde essa atividade está a cargo de uma empresa norte americana e por outras de origem Alemã-Argentina (capital misto). A indústria do quebracho para fins de extração de taninos data de 1888 na Argentina e a introdução de sua madeira para fins de extração de taninos nos EUA se deu em 1897. A sua massa específica varia de 1,30 a 1,40 g/cm<sup>3</sup>. Assim, 1,0 pé cúbico da madeira quebracho equivale à aproximadamente 75 a 78 libras. Na Argentina ele é usado também intensivamente para a produção de dormente para ferrovias considerando para isso, a sua alta durabilidade quando em contato com o solo, que pode ultrapassar 50 anos. A árvore é geralmente pequena e com uma forma de baixa qualidade (WILSON, 1941).

Os indivíduos apresentam diâmetros (DAP) em torno de 15 a 30 polegadas enquanto que a altura total se encontra entre 20 a 40 pés ainda que possam existir indivíduos de maior porte. Atualmente o seu centro de produção está situado em zonas remotas ao longo do Rio Paraná, onde as florestas são muito dispersas e abertas. Quando armazenada a madeira é convertida em toras para facilitar o transporte por causa de sua grande massa específica. Os taninos da madeira de quebracho podem ser encontrados tanto na madeira (cerne e alburno) quanto na casca. Entretanto somente aquele encontrado no cerne é explorado por apresentar um teor mais elevado e da ordem de 20,24 a 28,20% enquanto no alburno o seu teor é de 3,4% e na casca 6,84%. É usual ainda na área de corte, durante a exploração do quebracho, remover tanto a casca quanto o alburno, para facilitar as operações de transporte e conversão da madeira em cavacos nos pátios industriais (WILSON, 1941).

## 6.2. Taninos presentes na casca de espécies lenhosas

Com relação aos taninos obtidos a partir da casca de espécies lenhosas, entre aquelas de maior relevância industrial são conhecidas as seguintes espécies:

### Babul (*Acacia arábica*)

É uma espécie que ocorre no norte da Índia e sua casca apresenta um teor de taninos de 14%. Para a extração de seus taninos somente a casca de indivíduos jovens, ou seja, com idade de 5 a 10 anos são utilizadas. Pela característica escura do couro produzido com os taninos da *Acacia arábica*, não se recomenda utilizá-lo isoladamente e sim misturado à taninos oriundos de outras fontes. A título ilustrativo, algumas acácias australianas que também são exploradas para a extração de taninos de sua casca são a *Acacia dealbata*, *Acacia decurrens*, *Acacia melanoxylon* e *Acacia pycnantha*. Os teores de taninos na casca dessas espécies são respectivamente, 20, 37, 7 e 41% (GIL *et al.*, 1969).

### Casca de Eucaliptos

O gênero *Eucalyptus* tem despertado um grande interesse na silvicultura mundial pela possibilidade de se encontrar, entre as numerosas espécies existentes algumas de possível introdução em diferentes países e até o momento não existe muitas informações com relação ao potencial em taninos dessas espécies. Todavia, de todos aqueles estudados na Austrália, os que apresentam amplas possibilidades comerciais com relação aos seus taninos, apenas dois em particular tem sido relatados. Um deles é o *Eucalyptus astringens*, de cuja casca se extrai o tanino com nome comercial de “maleto” e o *Eucalyptus wandoo* do qual se extrai também de sua casca o tanino denominado de myrtan. Com possibilidades futuras em termos de exploração de taninos de suas cascas, citam-se as seguintes espécies com os seus respectivos teores de taninos: *Eucalyptus Alba* (30%); *Eucalyptus diversicolor* (10-20%); *Eucalyptus occidentalis* (24%); *Eucalyptus brockwayi* (40%), *Eucalyptus dundasi* (28%) e *Eucalyptus siderophloia* (7-16%). Wilson (1941) apresentou uma relação de espécies de eucaliptos com os seus respectivos teores de taninos na casca, as quais se encontram no Quadro 1.

Denominação botânica	Nome comum	Ocorrência natural	Percentual de taninos na casca (%)
<i>Eucalyptus corymbosa</i>	Bloodwood	New South Wales	6,0
<i>Eucalyptus diversicolor</i>	Karri	Austrália	21,0-28,0
<i>Eucalyptus falcata</i>	Silver mallet	Austrália	30,0
<i>Eucalyptus gardneri</i>	Blue-leaved mallet	Austrália	23,0 -31,0
<i>Eucalyptus longifolia</i>	Wolly-but	Austrália	2,0-16,0
<i>Eucalyptus maculata</i>	Spotted gum	New South Wales	3,0-10,0
<i>Eucalyptus occidentalis (astringens)</i>	Red mallet	Austrália	34,0-57,0
<i>Eucalyptus redunca</i>	Wandoo	Austrália	16,0-20,0
<i>Eucalyptus paniculata</i>	Grey ironbark	Austrália	8,0-30,0
<i>Eucalyptus resinifera</i>	Stringybark	Austrália	1,0-6,0
<i>Eucalyptus rostrata</i>	Red gum	Austrália	16,0
<i>Eucalyptus salubris</i>	Gimlet	Austrália	16,0-19,0
<i>Eucalyptus viminalis</i>	Manna gum	New south Wales	4,0-8,0

Quadro 1 Espécies de eucaliptos produtoras de taninos

FONTE:(adaptado de Wilson, 1941)

*Eastern hemlock (Tsuga canadensis Carr.)*

É uma espécie conífera norte-americana, da qual a casca tem sido utilizada para a extração de taninos particularmente no Michigan, Minnesota e Virgínia. O seu tanino é da classe de taninos condensados e produz couros com uma coloração vermelha forte. A sua utilização vem perdendo rapidamente o seu potencial e muito breve a sua importância terá apenas valor histórico (THORSTENSEN, 1969). De acordo com BROWN, (1927), a casca de hemlock tem sido há muito tempo utilizada na produção de couros nos Estados Unidos da América. Em efeito, a sua utilização para esses fins coincide com o início da indústria de couros nos EUA. O seu maior competidor foi o carvalho (*Quercus* spp.), todavia o consumo da casca dessas espécies correspondia à aproximadamente a metade daquela de hemlock. A casca de carvalho, no entanto, era a preferida de muitas indústrias (curtumes) nos Estados Unidos visto que possibilitava a obtenção de couros com a qualidade superior. Em 1900, a produção de casca de hemlock correspondeu a 72% de toda casca produzida nos EUA para a extração de taninos e, em 1905 este valor sofreu uma pequena redução passando para 65%. Com a oferta dos taninos de quebracho no mercado internacional, o tanino de hemlock passou a ser utilizado em mistura com este o que proporcionou a produção de couros de melhor qualidade inclusive a aparência (cor, brilho etc.). O teor de taninos na casca de hemlock é de

8,0-10,0% enquanto que o de seus concorrentes mais diretos (*Quercus*) é da ordem de 4,0 - 14,0 %.

#### Casca de carvalho (ex. *Quercus prinus*)

Os carvalhos têm ocupado sempre uma posição proeminente como fontes de matéria-prima para a indústria de couros dado aos efeitos de excelente qualidade que esses conferem aos diversos tipos de couros produzidos. Eles são especialmente indicados para a produção de couros para uso exclusivo em solados de calçados. A casca de carvalho não é somente utilizada diretamente nos curtumes, mas igualmente para a produção de extrato para a comercialização. As duas espécies mais utilizadas para a produção de taninos são o *Quercus prinus* (chestnut oak) e o *Quercus densiflora* (tanbark oak). O primeiro é encontrado no Leste dos EUA e no Sul das montanhas apalaches, enquanto que o último é encontrado no Sul do Oregon e Califórnia (BROWN, 1927). Segundo WILSON, (1941) o *Quercus prinus* apresenta um teor de taninos na casca da ordem de 9,0 -12,0% enquanto o *Quercus densiflora* de 10,0-29,0%.

#### Casca de mimosa (*Acacia mollissima* De Willd.)

A casca de mimosa é oriunda da Austrália, mas pelo seu aproveitamento tânico, tem sido introduzida amplamente em outros continentes mediante a implantação de povoamentos comerciais de grandes extensões. Atualmente existem importantes exploração de mimosa, em plena produção na África do Sul, Kênia e Brasil e em desenvolvimento na Rodésia, no Marrocos, Madagascar etc. O que foi uma região espanhola no Marrocos, nas proximidades de Larache, foi implantado recentemente com essa espécie cerca de 5000 hectares. Ela se adapta muito bem em terrenos aluviais, arenosos, profundos, com subsolo sílico-argilo-ferruginoso. É condição fundamental que as temperaturas mínimas sejam superiores a 4°C, sendo esse fator limitante tanto em altitude, como ambiental, suportando em troca no entanto, temperaturas máximas muito altas de até 50°C (GIL *et al.*, 1969).

As exigências de precipitações anuais variam entre limites muito amplos, pois oscilam entre 500 mm e 1500 mm anuais. Dado ao seu crescimento muito rápido, o aproveitamento da madeira se faz antes dos 10 anos e em consequência desse crescimento rápido e curta rotação, é necessário uma correção do solo após a exploração para repor as perdas de nutrientes e assim prepará-lo para rotações futuras. A mimosa é hoje sem dúvida a matéria-prima tânica mais importante e de maior futuro em termos mundiais, pois além do seu teor consideravelmente elevado em taninos, este é de excelente qualidade. Estima-se que o rendimento médio de um povoamento oscila entre 130 e 180 quilos de tanino puro/hectare/ano. Análises químicas efetuadas em distintas amostras de casca de mimosa



forneceram resultados em rendimento médio de tanino de 35%, embora tenham registrado valores compreendidos entre 20,5 e 46,5% (GIL *et al.*, 1969).

O tanino da casca de mimosa é da classe de taninos condensados e o pH do seu extrato em solução é de 4,9%. Suas soluções são muito adstringentes. Os extratos acidificados de mimosa podem ser utilizados para substituir o tanino da castanheira (*Castanea sativa* e *Castanea dentata*). Todavia, ele pode ser utilizado em mistura com o tanino da própria castanheira e do quebracho na produção de qualquer classe de couro, produzindo-os de excelente qualidade e muito flexíveis. Nos países do sul da Ásia e arquipélagos da Oceania, os taninos da mimosa são utilizados para a proteção de equipamentos de pesca (ex. redes, linhas, cordames etc.) (GIL *et al.*, 1969). Ressalta-se que hoje a mimosa ou *Acacia mollissima* Willd. recebe a denominação de *Acacia mearnsii* De Willd. (FECHTAL, 1993). O Quadro 2 ilustra algumas espécies de acácias, também de importância comercial pelo conteúdo de taninos em suas respectivas cascas (WILSON, 1941).

Quadro 2 Espécies de acácias produtoras de taninos

Denominação botânica	Nome comum	Ocorrência natural	Taninos na casca (%)
<i>Acacia binervata</i>	Black wattle	Austrália	27,0-30,0
<i>Acacia decurrens</i>	Green wattle	Austrália	18,0 -51,0
<i>Acacia elata</i>	Mountain hickory	New South Wales	20,0-31,0
<i>Acacia falcata</i>	Stunted wattle	Queensland	13,0-37,0
<i>Acacia flavescens</i>	Red wattle	Queensland	19,0-22,0
<i>Acacia granulosa</i>	-	Nova Caledônia	12,0
<i>Acacia horrida</i>	Doorbosch	Cape Good Hope	8,0-18,0
<i>Acacia leptocarpa</i>	-	Queensland	10,0
<i>Acacia longifolia</i>	Wild willow	Cyprus and Austrália	7,0-19,0
<i>Acacia melanoxylon</i>	Black wood	New South Wales	11,0-13,0
<i>Acacia microbotyra</i>	Manna wattle	Austrália	18,0 -27,0
<i>Acacia mollissima</i>	Green wattle	Austrália	12,0-47,0
<i>Acacia oswaldi</i>	Miljie	Austrália	
<i>Acacia penninervis</i>	Hickori wattle	Europa e Austrália	14,0-38,0
<i>Acacia pycnantha</i>	Golden wattle	Austrália	26,0-50,0
<i>Acacia salicina</i>	Willow wattle	Austrália	26,0-50%
<i>Acacia saligna</i>	Weeping willow	New South Wales	28,0
<i>Acacia sentis</i>	Thorny wattle	New South Wales	6,0-18,0
<i>Acacia seyal</i>	Talh	Sudão	18,0

FONTE:(adaptado de WILSON, 1941)

#### Casca de espécies lenhosas de manguezais

Essas espécies são conhecidas comumente por “mangroves” e vegetam tradicionalmente em regiões pantanosas (manguezais) dos rios e dos lagos tropicais,



principalmente, da África e Américas. A sua casca se apresenta com uma coloração parda arroxeada no interior e cinza na parte externa. Entre as espécies que vegetam nos mangues, a *Rizophora mangle* (mangrove tree) é uma das mais conhecidas e utilizadas para a extração de seus taninos. Análises da casca dessa espécie revelaram teores de taninos da ordem de 35%. O extrato tânico dessa espécie produz um couro de coloração parda arroxeada e para torná-lo mais claro é comum misturá-lo com os taninos de castanheira (*Castanea sativa*) ou o licor sulfito residual obtido dos processos de produção de celulose. Outras duas espécies do mangue de interesse comercial para curtumes são a *Rizophora mucronata*, cujo teor de taninos é da ordem de 29-40% e a *Rizophora candelaria* cujo conteúdo em taninos varia de 25 a 30% (GIL *et al.*, 1969). Segundo Brown, (1927), as espécies do mangue (mangrove) apresentam uma grande proeminência na indústria de couros nos Estados Unidos da América. Para se ter uma idéia dessa importância, somente em 1923, importou-se cerca de 3339,0 toneladas de taninos das respectivas espécies, valores esses somente sendo ultrapassado pelo quebracho. Anteriormente, os taninos de mangrove tinham a sua origem nas colônias portuguesas na África, assim como também de Madagascar e no leste da Índia. Mais recentemente, uma grande quantidade tem sido importada da Venezuela e da Colômbia. A maior parte dos taninos oriundos das espécies conhecidas como mangroves, tem a sua origem na espécie *Rizophora mangle*, Linn. Todavia, outras variedades de rizophoras conhecidas como black mangrove (*Avicennia nitida*), e a withe mangrove (*Avicenia tomentosa*) tem sido igualmente utilizadas para a produção de taninos. O rendimento em taninos dessas espécies varia consideravelmente com a região de ocorrência. Todavia admite-se que o teor médio se encontra entre 5,0 a 45,0 %. Todavia, as espécies disponíveis no mercado apresentam teores da ordem de 22,0 a 33,0%. No Brasil, a cidade de Santos no Estado de São Paulo foi durante muito tempo uma referência no comércio dos taninos de espécies dos manguezais, enquanto Cartagena desempenhou o mesmo papel na Colômbia (BROWN, 1927).

#### Casca de Pinus

As cascas de pinus procedem de distintas espécies existentes nas diferentes regiões do mundo. Seu uso, como matérias-primas tânicas se conhece desde os tempos remotos e dada a sua abundância tem despertado interesse comercial. A riqueza e qualidade de seus taninos variam amplamente segundo as diferentes espécies. Um estudo completo e detalhado sobre cada uma delas seria praticamente impossível, todavia, algumas espécies têm merecido uma atenção especial como, por exemplo:

*Pinus halepensis*, Mill.

É uma espécie que ocorre naturalmente em algumas regiões da Europa, África e Ásia. Na Espanha, predomina nas Províncias de Murcia, Alicante, parte baixa de Valência, Almería e Ilhas Baleares. É também abundante em Albacete e Cataluna, avançando até as Províncias de Cuenca, Guadalajara, Zaragoza, Huesca e Navarra. O *Pinus halepensis* é a espécie mais utilizada na Espanha para a extração de taninos para utilização em curtumes. Ainda que existam variações nos conteúdos em taninos decorrentes, da origem, método de extração, idade etc., o teor médio em taninos é da ordem de 14,7% em relação à massa da casca absolutamente seca. O *Pinus halepensis* é conhecido também na Espanha pelas seguintes denominações: pino carrasco, pino blanco e pino de Alepo (GIL *et al.*, 1969).

*Pinus pinaster* (Pinheiro bravo)

Espécie que ocorre na Europa de Norte a sul, desde a Lombardia até a Argélia e de Leste a Oeste, da Grécia a Portugal. Na Espanha, vegeta praticamente em todo o país quer seja naturalmente ou introduzido, formando grandes formações florestais nas Províncias de Burgos, Valladolid, León, Galícia, Segovia, Ávila, Soria, Cuenca, Guadalajara, Granada, Cataluna etc. Ele é conhecido também pelas seguintes denominações tais como pino rodeno (Cuenca, Guadalajara, Valência), pino negral (Jaén, Segovia, Ávila, Valladolid), pino bravo (Galícia), pino marítimo (estrangeiro), etc. O teor de taninos na sua casca é da ordem de 5,2% (GIL *et al.*, 1969).

No Quadro 3 estão apresentadas outras espécies de *Pinus* de interesse, com os seus respectivos teores de taninos em suas cascas, enquanto que o Quadro 4 apresenta algumas das principais famílias produtoras de taninos com algumas espécies representantes.

Quadro 3 Espécies de *Pinus* produtoras de taninos

Denominação botânica	Nome comum	Ocorrência natural	Percentual de taninos na casca (%)
<i>Pinus cembra</i>	Pine	Europa Alpina	3,0-5,0
<i>Pinus densiflora</i>	Red pine	Japão	6,0
<i>Pinus Khasya</i>	Pine	Burma	7,0-10,0
<i>Pinus longifolia</i>	Long-leaved pine	Índia	11,0-14,0
<i>Pinus muricata</i>	Swamp pine	Califórnia	13,0
<i>Pinus radiata</i>	Monterey pine	Califórnia	14,0
<i>Pinus sylvestris</i>	Scotch fir	Norte da Europa	4,0-5,0
<i>Pinus thumbergii</i>	Black pine	Japão	6,0
<i>Pinus pinea</i>	Pino albar	Espanha	13,1
<i>Pinus nigra</i>	-	-	13,0-25%
<i>Pinus ponderosa</i>	-	EUA	5,0 -11,0

FONTE: (adaptado de WILSON 1941; GIL *et al.*, 1969)

Quadro 4 Principais famílias botânicas produtoras de taninos

Famílias botânicas	Gêneros
Anacardiáceas	Rhus (Zumaque, tanino chino, etc.) e <i>Schinopsis</i> spp (quebracho)
Betuláceas	Betula (abedules)
Combretáceas	Laguncularia (mirabolano)
Coriáceas	Coriaria (roldó ou emborrachacabras)
Ericáceas	Erica (Brezos)
Fagáceas	Castanea (castaños), Quercus (robles, valonea, encina, alcornoque, etc.)
Leguminosas	Acacia (mimosa e outras), Cassia, Robinea (falsas acácias), Caesalpineia (tara, dividivi, algarrobilla)
Myrtáceas	Eucalyptus
Pináceas	(Pinus, Abies, Picea, Tsuga, Pseudotsuga, Larix, Sequoia, Callitris)
Rhizophoráceas	Ceriops, Rhizophora (mangrove)
Salicáceas	Salix (saules)

FONTE: (adaptado de GIL *et al.*, 1969)

## POTENCIAL DE UTILIZAÇÃO DOS TANINOS VEGETAIS OU POLIFENÓIS

Os taninos vegetais são por definição substâncias que apresentam a propriedade de se associar e de se combinar com as proteínas assim como também com certos polióis, e esse comportamento constitui a base das propriedades de curtimento que eles exercem sobre o colágeno da pele dos animais no processo de sua transformação em couro (COUTO 1996). No mais, a precipitação das proteínas salivares e das glicoproteínas bucais explicam a fisiologia da ação de adstringência dos tecidos vegetais antes da maturidade. Assim, essas propriedades únicas dos taninos vegetais permitem assim, transformar a “pele” extremamente putrescível em “couro” capaz de suportar tratamentos rigorosos (FECHTAL, 1984). Esse comportamento constitui então a base do segmento industrial do curtimento da pele dos animais em couro, no processo conhecido como curtimento vegetal. Segundo PACHECO (2005), o curtimento vegetal é geralmente utilizado para a produção de solas e de alguns tipos especiais de couros, bem como em combinação com outros tipos de curtimentos. Devido ao seu alto custo, os taninos vegetais são utilizados o máximo possível – na maioria das vezes, faz-se apenas a reposição de solução para o lote seguinte de peles, para compensar a absorção da solução pelas peles do lote anterior. Com aumento da disponibilidade e do uso de materiais sintéticos para o curtimento, a utilização dos taninos vegetais diminuiu de forma significativa. No processo de curtimento vegetal, a classe de taninos mais utilizada tem sido a dos taninos condensados ou condensáveis, os quais representam cerca de 90% da produção mundial de taninos comerciais. O Brasil atualmente conta com a maior unidade de produção de extratos vegetais tanantes do mundo, a Tanac, onde o tanino corresponde com 30% de seu faturamento anual, sendo que 30% (total de 30 mil toneladas/ano) de sua produção são destinados ao mercado interno e os outros 70% são exportados para mais de 70 países (SANTA BRÍGIDA e ROSA, 2003). Os taninos vegetais além de serem utilizados para o curtimento de peles encontram ainda inúmeras aplicações. Por exemplo, na indústria de bebidas (vinhos, cervejas, chás etc.).

BATTESTIN *et al.*, (2004) relataram que o ácido tânico, por exemplo, que é um tanino hidrolisável e muito susceptível ao ataque de enzimas é muito utilizado seja para a produção de enzimas quanto para estabilização de cervejas. Quanto á produção enzimática, os taninos (ex. ácido tânico), são utilizados em processos biotecnológicos para a produção de enzimas como a tanase, que hidrolisa ésteres e ligações laterais de taninos hidrolisáveis produzindo ácido gálico e glicose. A maior aplicação dessa enzima é para a produção de ácido gálico, que é utilizado para a produção de trimetropim e síntese de ésteres como o propil galato, utilizado como antioxidante na indústria de alimentos. A enzima é também aplicada no processamento da cerveja e clarificação de sucos, processamento de chás instantâneos e tratamentos de efluentes contaminados com compostos fenólicos (BATTESTIN *et al.*, 2004).

HASLAM, (2007) mencionou ainda que o fenômeno de adstringência – uma característica desejável de muitas bebidas como vinhos, cidras, chás, etc. acredita-se que esteja associada especificamente com a interação entre polifenóis com uma proteína. Sabe-se que a saliva é produzida pelas glândulas salivares as quais esvaziam suas secreções na cavidade oral. Essa secreção contém um grupo único de proteínas que são usualmente referidas como um tipo de proteínas especial denominada de “prolina” a qual representa em torno de 25-42% de todo os aminoácidos presentes na saliva. Em adição, também existe na saliva, altos conteúdos de glutamina (ácido glutâmico) e glicina e assim, essas três substâncias representam de 70-88% de todos os aminoácidos nas proteínas. A adstringência é geralmente reconhecida como a perda de lubrificação bucal, acarretando uma secura no palato e extremo desconforto bucal (ânsia de vômitos). Todavia, este fenômeno não se encontra confinado somente a uma região particular, mas é percebido como sendo um estímulo difuso que invariavelmente toma um determinado tempo para se desenvolver completamente. A reação primária nesse processo acredita-se que seja por via da precipitação de proteínas e mucopolissacarídeos na secreção mucosa causada pelo princípio da adstringência, ou seja, o fenômeno da complexação dos taninos com as proteínas salivares ricas no aminoácido prolina (HASLAM, 2007).

A utilização dos taninos na indústria de preservação da madeira é relatada por LAREDO, (1996). Segundo esse autor, ainda que muitas pesquisas serão realizadas para viabilizar a utilização dessas substâncias nesse segmento industrial, já é conhecimento que os mesmos proporcionarão impactos econômicos e ambientais positivos, na medida em que poderão substituir produtos e/ou grupos de produtos químicos que atualmente são potencialmente nocivos ao homem e ao meio ambiente. A utilização dos taninos de *Pinus* sp e alguns de seus complexos com íons metálicos já é utilizado no processo de preservação da

madeira desde o final da década de 90 do século passado (LAKS e McKAIG, 1988). Neste contexto, COUTO (1996) demonstrou o potencial antifúngico dos taninos da casca de barbatimão combinados aos íons de  $Fe^{+++}$  e  $Al^{+++}$ , para a proteção da madeira. PAES *et al.*, (2006) relataram que além da importância dos taninos vegetais no curtimento de peles, eles são utilizados pela indústria de petróleo, como agente dispersante para controlar a viscosidade de argilas na perfuração dos poços de petróleo.

YOSHIDA *et al.*, (2010), relataram que um grande grupo de taninos hidrolisáveis isolados nas famílias botânicas de Mirtáceas, Onagráceas e Melastomataceas apresentou significativas atividades biológicas com ênfase principalmente em efeitos antitumor e antibactericida. Os taninos também podem ser empregados como agentes desincrustantes das caldeiras a vapor e como clarificadores do vinho ainda que para esse último uso tem se preferido os taninos originários das galhas da China ou zumaque, purificados em forma de ácido tânico (GIL *et al.*, 1969). Finalmente, além dessas utilizações para os taninos acima mencionadas, a sua presença é igualmente relatada na indústria de plásticos, moldes de argila, tecidos, produtos farmacêuticos, filmes fotográficos, purificação da gasolina, produtos antioxidantes e adesivos para a madeira e derivados entre outros (ZAMAN e KHAN, (1961); DOAT, (1978); MARTINEZ *et al.*, (1983); PIZZI (1983); FECHTAL, (1984); FECHTAL (1992).

# **POTENCIAL DE UTILIZAÇÃO DA CASCA DE ESPÉCIES LENHOSAS PARA A EXTRAÇÃO DE TANINOS**

Até recentemente, a casca da árvore foi considerada simplesmente como um resíduo da indústria de transformação da madeira. A maioria das pesquisas efetuadas sobre a casca focalizou entre outros, usos de menor importância como, por exemplo, leito para animais domésticos, corretivos para o solo (melhoria das propriedades físicas), substrato para culturas de cogumelos comestíveis, produtos absorventes para o petróleo e seus derivados e como combustível (LEVITIN, 1977). Todavia, a utilização plena e integral da casca e de seus componentes secundários requer em contrapartida o conhecimento de sua natureza química.

Comparada à madeira, a casca tem recebido menos atenção, principalmente no que concerne à sua constituição química (HARUN e LOBOSKY, 1985). Ela apresenta uma composição química muito complexa e encerra uma grande variedade de substâncias denominadas de extrativos muitos dos quais apresentam interesse comercial. Entretanto, problemas de extração, separação e purificação desses constituintes, são as principais barreiras para sua utilização industrial. A idade da árvore, espécie, a posição no tronco, condições edafoclimáticas e teor de umidade da casca são entre outros, fatores estreitamente ligados à composição química da casca (LAVER, 1991).

A variabilidade dos constituintes da casca é atribuída igualmente à fatores genéticos, o que sugere a possibilidade de uma seleção de árvores considerando, por exemplo, o rendimento em produtos químicos potencialmente exploráveis (LABOSKY, 1979) como uma forma de melhorar seu rendimento econômico. Ácidos graxos e álcoois superiores, ácidos resinosos, ceras, graxas, hidrocarbonetos, terpenos, esteróides, alcaloides, proteínas, pigmentos taninos, phlobafenos, glicosídeos, e glucídios, entre outros, representam a grande diversidade de produtos secundários contidos a interior da casca. Essas substâncias podem representar entre 20 e 40% da massa da casca. Entretanto, certas substâncias estão presentes em quantidades tão pequenas que a sua extração sob uma base técnica e econômica não é viável (BROWNING, 1963).

CHORNET E OVEREND (1988) definiram cinco famílias de componentes químicos da casca de coníferas e folhosas e sua importância relativa conforme mostra o Quadro 5.

Quadro 5 Composição química da casca de coníferas e de folhosas

Família química	Porcentagem <sup>1</sup>	Espécie
Glúcídeos	25-50	Coníferas e folhosas
Lignina	10-20	Coníferas e folhosas
Ceras, ácidos graxos e alcoóis graxos	1-5	Coníferas e folhosas
Suberina	2-8	Pinho de Douglas. <i>Populus</i> , Sapin e Quercus Algumas Bétulas
Ésteres de hidroxiácidos alifáticos com ácidos fenólicos	Até 40%	
Derivados fenólicos	Até 40%	Certas coníferas

<sup>1</sup> Em relação à massa absolutamente seca da casca

FONTE: (adaptado de CHORNET E OVEREND (1988))

Concernente aos glicídios ou glucídios em particular os da casca de espécies lenhosas, em relação àqueles do lenho, sempre apresentaram uma dificuldade adicional para proceder o seu isolamento. É por essa razão que a sua estrutura química não foi ainda devidamente elucidada. A maior dificuldade vem do fato de que a casca contém uma gama considerável de compostos químicos de origem bem diferente dos glucídios, tais como a suberina, a própria lignina e os próprios taninos os quais acabam por interferir nos resultados obtidos em suas análises. No caso particular da *Picea* sp, por exemplo, no fracionamento dos glucídios da casca da respectiva espécie, constatou-se a presença de amido, pectinas (pectato de cálcio e magnésio e ácidos galactourônicos), polissacarídeos ricos em arabinoses (ex. arabinana), a celulose e polioses (hemiceluloses) complexas (ex. glucomanana e xylana). Ressalta-se igualmente que a estrutura da lignina da casca é igualmente menos conhecida do que aquela da madeira, o que significa igualmente outro fator complicador (CHORNET e OVEREND, 1988).

Todavia, isto pode ser explicado, em parte, pelo fato ainda da incipiente utilização do pleno potencial de utilização da casca como fonte de matéria-prima para a extração de inúmeros produtos químicos de interesse industrial. Por essa razão, o desenvolvimento de tecnologias mais apropriadas para a extração e caracterização de compostos químicos da casca deixa ainda a desejar.



Quanto à lignina da casca, os pesquisadores tem sido unânimes em afirmar a dificuldade de se isolar um material homogêneo para o estudo da química estrutural do respectivo polímero aromático. Entre as explicações mais plausíveis, menciona-se aquela baseada na similaridade dos grupamentos fenólicos da lignina e dos taninos que a propósito estão presentes na casca da maioria das espécies lenhosas em teores significativamente elevados. Desta forma, a separação de um ou outro grupo de substâncias é consideravelmente difícil (LAVÉ, 1991). Entretanto, admite-se que a lignina presente no líber da casca não difere daquela presente no xilema, mas a lignina presente no ritidoma (casca externa) parece ser derivada da lignina sintetizada pelo câmbio, por ser mais condensada, menos rica em grupos metoxílicos e ainda, por ser muito insolúvel nos reagentes de uso corrente na indústria de polpa e papel, onde o teor de lignina residual na polpa celulósica é rigorosamente controlado (CHORNET e OVEREND, 1988).

Em relação às ceras, a casca de inúmeras espécies tem sido objeto de estudo ao longo de décadas. Porém nenhuma outra espécie teve a sua casca tão estudada quanto o Douglas taxifolié (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb. Franco). Isto pelo fato de que o teor de cera presente obtido mediante a extração de sua casca com n-hexano e em seguida com benzeno, é relativamente elevado e da ordem de 5,47%. Por essa razão, a mesma se tornou objeto de exploração comercial visando à obtenção da respectiva cera para a fabricação de papel carbono e produtos para tratamento de superfícies (acabamentos superficiais, polimentos, etc.). As ceras apresentam uma composição química complexa e muito variável segundo a espécie considerada. No caso do *Douglas taxifolié*, por exemplo, elas são constituídas principalmente por ésteres de ácidos graxos e por álcoois graxos, ambos de cadeias longas. A presença do sitosterol e campesterol na fração solúvel do n-hexano foi também detectada, assim como também a de alguns terpenos e outros compostos químicos semelhantes aos esteróides (LAVÉ, 1991).

Quanto à suberina, ela é identificada como sendo um éster de hidroxiácidos alifáticos e de ácidos fenólicos, os quais se fazem presentes após a extração das ceras. A natureza desses polímeros fenólicos não está ainda totalmente elucidada. Mas sabe-se que ela pode ser obtida, por exemplo, a partir da casca da *Betula* spp. A casca da respectiva espécie é inicialmente finamente moída e em seguida e em seguida tratada com uma solução de NaOH 14-16%. Em seguida a solução é diluída com isopropanol e a fração insolúvel é eliminada por filtração e o filtrado rico em isopropanol é submetido à destilação. A destilação provoca por sua vez a precipitação do betulin. Finalmente, a acidificação do meio conduzindo o pH entre 4 e 5 provoca a precipitação da suberina (CHORNET e OVEREND, 1988).

Sugere-se que uma redução significativa da interferência desses compostos em estudos envolvendo a análise da casca pode ser atenuada mediante a extração seqüencial da casca por solventes específicos, ainda que no resíduo dessa extração seqüencial possa haver ainda uma quantidade considerável de outros compostos químicos. Entre esses, a suberina que foi originalmente isolada na casca de *Quercus suber* L. (LAVÉ, 1991) pode estar presente na casca de outras espécies. Além da suberina, encontra outros compostos denominados de resíduos podem se fazer presentes nessa extração seqüencial tais como alguns complexos insolúveis, com grupos metoxílicos em graus variáveis e estreitamente ligados aos taninos e aos phlobafenos denominados de taninos vermelhos. Os glucídeos predominantes na casca são a celulose e a glucose. Em menor quantidade, as polioses como, por exemplo, a galactose, a manose, a xylose, a arabinose e a rhamnose (LAVÉ, 1991). A celulose representa entre 20 a 40% da massa da casca. Entre 1/6 a 1/4 do conjunto de polissacarídeos é solúvel em água quente (CHORNET e OVEREND, 1988).

Com relação aos derivados fenólicos esses podem ser categorizados em dois subgrupos: os fenóis monoméricos e seus glicosídeos e os polifenóis poliméricos. Entre os polifenóis monoméricos, as famílias mais importantes são o salicin, os taninos, os estilbenos e as naftaquinonas. De acordo com GIL *et al.*, (1969) os taninos têm como protótipos a quercetina para as cascas de coníferas e a catequina para a casca de folhosas, conforme ilustra a Figura 25.

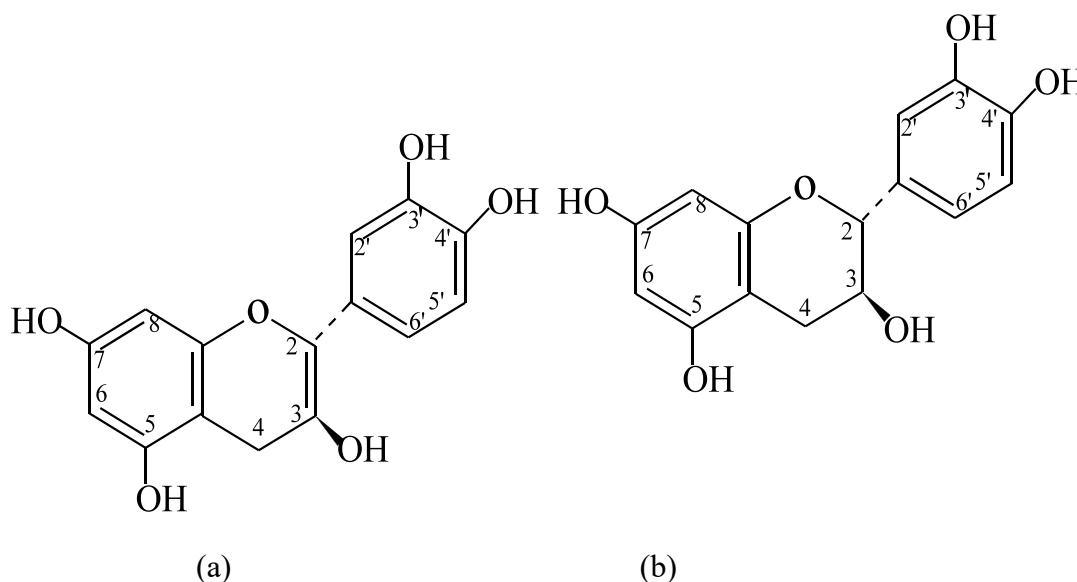


Figura 25 Protótipos dos taninos da casca de coníferas e de folhosas: (a) quercetina e (b) catequina (adaptado de Gil *et al.*, 1969)

Esses estão freqüentemente associados com os glucídios razão pela qual se pode encontrar, por exemplo, a catequina associada com a xylose e a quercetina com a rhamnose,

caracterizando assim os glicosídeos, ou seja, compostos químicos que por hidrólise fornecem uma unidade polifenólica e outra glicosídica. Os polifenóis, por sua vez, são dímeros e trímeros de seus flavonóides de base. Duas grandes categorias são conhecidas: as leucoantocianidinas (flavan-3,4 diols) e as proantocianidinas (flavan-3-ols oligoméricas). Os taninos condensados (solúveis em água e álcool), os phlobaphenos (solúveis em álcool) e os ácidos fenólicos (solúveis em soluções alcalinas), constituem os polímeros de base dos polifenóis. Suas massas moleculares são relativamente baixas e da ordem de 1250 (CHORNET e OVEREND, 1988).

Entre as famílias de compostos químicos presentes em geral nos extratos na casca de espécies de coníferas e folhosas, conforme apresentadas no Quadro 5, os taninos representam sem dúvida a categoria de compostos mais importante na casca. Inúmeras são as razões para priorizá-los dessa forma, todavia algumas características os têm feito objeto de estudos ao longo de décadas, entre essas podemos enumerar, por exemplo: (1) abundância relativamente elevada considerando que estão presentes em praticamente todas as famílias botânicas com exceção apenas nas Criptógamas celulares (fungos, algas, líquens e musgos), no entanto, são naturais que somente apresentam interesse industrial aquelas famílias cujo teor em taninos seja suficientemente elevado para justificar a sua exploração sob uma base economicamente viável (GIL *et al.*, 1969). No Quadro 6 estão apresentadas algumas das espécies lenhosas produtoras de taninos.

Quadro 6 Fontes tradicionais de taninos condensados

Espécie (Nome botânico)	Nome Comum	Ocorrência Natural	Taninos (%)	
			Madeira	Casca
<i>Acacia mollissima</i>	Green Wattle	Austrália	-	12-47
<i>Acacia pycnantha</i>	Golden wattle	Austrália	-	26-50
<i>Acacia angica</i>	Angica	Brasil	-	20-25
<i>Acacia melanoxylon</i>	Blackwood	New South Wales	-	11-13
<i>Acacia mearnsii</i>	Black wattle	Austrália	-	Até 50
<i>Betula lenta</i>	Black birch	América do Norte	-	3-18
<i>Bruguiera gymnorizha</i>	Black mangrove	África e Austrália	-	22-52
<i>Byrsonima cydonidefolia</i>	Murici	Bolívia	-	20
<i>Eucalyptus globulus</i>	Eucalyptus	Austrália	28	
<i>Eucalyptus maculata</i>	Spotted gum	New South Wales	-	3-10
<i>Eucalyptus viminalis</i>	Manna gum	New South Wales	-	4-8
<i>Eucalyptus wandoo</i>	Wandoo	Austrália	12-15	12-15
<i>Eucalyptus astringens</i>	Eucalyptus	Austrália	-	40-50
<i>Eugenia jambos</i>	Jambo	Brasil	-	12
<i>Guarea sp</i>	Guare	Paraguay	-	18
<i>Inga affinis</i>	Ingá gwazu	Paraguay	-	26

<i>Maclura pomifera</i>	Osage orange	Texas	11	-
<i>Pinus halepensis</i>	Pinus de Aleppo	Mediterrâneo	-	10-20
<i>Pinus radiata</i>	Pinus Monterrey	Califórnia	-	14
<i>Pinus sylvestris</i>	Scotch fir	Europa	-	4-5
<i>Piptadenia rígida</i>	Kurupaih-ra puihta	Paraguay	-	28
<i>Quebrachia lorentzii</i>	Quebracho	Argentina e Paraguay	20-30	6-8
<i>Quercus Alba</i>	White oak	América do Norte	-	7
<i>Quercus prinus</i>	Chestnut oak	EUA	-	9-12
<i>Quercus velutina</i>	Black oak	Califórnia	-	6-12
<i>Rhizophora mangle</i>	Mangrove	Costas tropicais	-	15-42
<i>Rhizophora mucronata</i>	Mangrove	Austrália, Ásia, África	-	21-48
<i>Robinia pseudoacacia</i>	Black locust	Europa	3-4	2-7
<i>Rhus coriaria</i>	Sumac	Sicilya	25-32	-
<i>Rhus glabra</i>	White sumac	EUA	15-25	-
<i>Schinopsis balansae</i>	Quebracho	Argentina	20-25	-
<i>Schinopsis lorentzii</i>	Quebracho	Argentina	16-17	-
<i>Stryphnodendron barbatimão</i>	Barbatimão	Brasil	-	18-27

FONTE: (adaptado de Wilson 1941; HASLAM, 1966).

- **Recomendações:**

Tradicionalmente o conhecimento mais generalizado dos taninos há décadas tem sido associado à sua utilização no processo de transformação da pele dos animais em couro, processo conhecido como curtimento vegetal e no processo industrial de fabricação do vinho e também como coadjuvante na indústria de cervejas. No primeiro se não fosse o processo conhecido como “curtimento” o couro jamais poderia ser utilizado industrialmente seja na indústria do vestuário e de calçados as quais atingiram níveis de qualidade altamente sofisticados que há décadas, vem ditando a moda em escala mundial, com designs altamente competitivos entre eles. Isso somente foi possível, pelo fato de que a reação química envolvendo os taninos vegetais e o colágeno permitiu a produção de uma matéria prima, flexível, altamente resistente à incidência de fungos e outros microorganismos, resistentes tanto à abrasão quanto à ação da umidade.

No segundo caso, a indústria de vinhos se desenvolveu e se consolidou em nível internacional a partir do conhecimento centenário de que os taninos vegetais, presentes em todas as variedades de uvas e por extensão, transferindo aos seus vinhos, características impares concernentes ao buquê e o aroma individual e inigualáveis que somente os enólogos foram capazes de captá-los e transferi-los para milhões de degustadores dessa incomparável bebida, em escala mundial cuja origem remonta da aurora da humanidade. Além desses

atributos dos taninos vegetais uma função secundária mas não menos importante concernente à produção de vinhos, reside em seu potencial no processo de sua clarificação etapa essa cujo tempo de duração varia segundo as características não só de cada vinho, mas também da espécie utilizada na fabricação dos tonéis.

A combinação de todas essas variáveis constitui a base no processo de personalização de cada um desses vinhos e esse legado, vem se perpetuando ao longo de uma história milenar. A clarificação de outras bebidas como por exemplo, as cervejas tem na adição dos taninos vegetais após a sua fabricação, um aliado considerável cujo ação é ainda potencializada pelos taninos vegetais presentes na madeira dos tonéis utilizados para o seu armazenamento. Assim, espécies lenhosas como os carvalhos norte-americanos, europeus, assim como também o carvalho brasileiro, a cerejeira e a castanheira já foram incorporadas e associadas há décadas senão séculos, na indústria de vinhos, cervejas e outras bebidas como a aguardente e o rum. É por essa razão que inúmeros pesquisadores como também produtores são unânimes em afirmar que se não fosse o conhecimento adquirido quanto ao conhecimento dos taninos e o seu efeito na fabricação dessas bebidas, essa indústria teria se enverado por caminhos inimagináveis. Entretanto, vale ressaltar aqui que os taninos pelas suas características foram e vem sendo utilizados em diferentes segmentos industriais entre os quais citam-se na indústria de produtos antioxidantes, como agentes estabilizadores de argilas no processo de exploração do petróleo seja na terra ou no mar, na fabricação de adesivos para a madeira em combinação com o formaldeído, na produção de produtos com potencial biocida nos processos industriais de impregnação da madeira, como coadjuvantes no processo de preparação da argila para fins de artesanatos onde a secagem dos objetos produzidos se faz em fornos.

Os taninos vegetais são empregados igualmente no tratamento das águas residuárias dado ao seu potencial químico de reação com metais pesados (quelatos), possibilitando assim a sua remoção segura e minimizando os impactos de poluição nociva ao homem e ao ambiente como um todo. Mais recentemente, os taninos tem sido utilizados para o tratamento de água, como por exemplo, em piscinas, substituindo assim na quase totalidade os produtos tradicionais cujo conhecimento dos impactos ao meio ambiente de esses últimos produtos, não está ainda totalmente conhecido.

Pelo exposto, pode-se afirmar que malgrado todo esse potencial de utilização industrial, com algumas exceções, a maioria delas está ainda incipiente. Será que isso se dá decorrente da falta de matéria-prima? A resposta é não. Praticamente existe taninos em qualquer vegetal e consequentemente ele se encontra em todas as regiões do mundo com

exceções das regiões árticas. Tomando-se como base as espécies lenhosas, salvo algumas exceções, como, por exemplo, no caso das diferentes espécies de quebracho, ele se concentra em maior proporção na casca, e como essa é destinada em geral para combustão e sabendo-se por exemplo, que o percentual de poder calorífico atingirá facilmente valores da 45%, seja em espécies de coníferas e/ou de folhosas, é possível imaginar o quanto desse produto está sendo consumido simplesmente descartado e o pior, consumido pelo fogo. Certamente, que a principal causa de todo esse desperdício é a ausência de programas de pesquisas que possam valorizar os taninos os quais ao contrário do que se pensa não é apenas um resíduo, mas sim uma importante matéria-prima cujo potencial de utilização foi descrito precedentemente.

Nesse contexto, caberá à todas esferas do poder público, implementar políticas de suporte financeiro para apoiar programas de pesquisas que não tenham como objetivo único a capacitação acadêmica, mas sim, além dessa, direcionar programas que possam por si só, estabelecer linhas de pesquisas dentro de uma base de sustentabilidade que ao mesmo tempo que gere novos conhecimentos, possa também gerar patentes que possam efetivamente interessar ao setor produtivo. Esse objetivo sendo alcançado, a geração de renda, inserção social e desenvolvimento justo e sustentável, condições essas indispensáveis para o desenvolvimento do País como um todo. Esse será mais facilmente alcançado e quanto mais rápida for a interação Escola- Empresa, em todos os seus níveis. Essa experiência já foi consolidada há muitas décadas em muitos países e ela deverá ser aqui assimilada.

## BIBLIOGRAFIA

BATE-SMITH, E. C. Adstringency in foods. *Food*, 23, 124.1954a,

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

BISANDA, E.T.N.; W.O.OGOLA & J.V.TESHA. Characterisation of tanin resin blends for particleboard applications. *Cement & Concrete Composites*. 25 : 593-598.2003.

CHORNET, E.; R.P. OVEREND. *Le fractionnement des matières ligno-cellulosiques*. Centre québécois de valorisation de la biomasse. Ste-Foy.1988.

COSTA, C.T.C ; C.M.L. BEVILAQUA.; S.M. MORAIS,; L.S. VIEIRA. **REVISÃO: taninos e sua utilização em pequenos ruminantes**. Rev. Bras. Pl. Med., Botucatu, v.10, n.4, p.108-116, 2008.

COUTO, L.C. *Potentiel fongicide des extraits d'écorce de barbatimao à l'état brut et combinés aux ions  $Fe^{+++}$  et  $Al^{+++}$* . Thèse (Philosophiae Doctor – Faculté de Forestière et de Géomatique, Université Laval, Québec. 262p. 1996.

DE CARVALHO, E. B. Estudos da interacção entre proteínas e taninos:Influência da presença de polissacarídeos.Tese (Doutorado). Faculdade de Ciências, Universidade do Porto. 193p.2007.

DE LIMA, S. R.; G. S. de OLIVEIRA., S. A. L. de MORAIS., E. N. do NASCIMENTO e R. CHANG. Estudo dos constituintes macromoleculares, extrativos voláteis e compostos fenólicos da madeira de candeia – *Moquinia polymorpha* (LESS.) DC. *Ciência Florestal*, v. 17, n.2, p.145-155, 2007.

DE OLIVEIRA, L. M. B. Atividade anti-helmíntica de *Cocos nucifera* L. sobre nematóides gastrintestinais de ovinos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará- UFCE. 59p. 2008.

DOAT, J. 1978. Les tanins dans les bois tropicaux. *Revue Bois et Forêts des Tropiques*. 182 :37-55.1978.

EDWARDS, M. V.; R. L. BADHWAR.; A. C. DEY. The vegetable tanning materials of India and Burma. *Chemistry and Minor Forest Products*. Indian Forest Records, I(2); p.1-26. 1952.

FECHTAL, M. E B. RIEDL. Use of eucalyptus and *Acacia molissima* bark extract-formaldehyde adhesives in particleboard manufacture. *Holzforschung* 47(3): 349-357.1993.

FECHTAL, M. Étude comparative de la teneur en tanin de l'écorce des eucalyptus : *E. Camaldulensis*, *E. Gomphocephala* et *E. Sideroxylon*. *An. Rech. For. Maroc*. 1404(24) :213-238. 1984.

FECHTAL, M. Utilisation des tanins des eucalyptus et d'*Acacia molissima* dans la synthèse des adhésifs pour bois. Thèse de doctorat. Département des Sciences du Bois. Université Laval.1992.

GIL, A. Y.; M. GAVINA.; J. TORNER. *Los taninos vegetales*. Instituto Florestal de Investigaciones y Experiencias. 290p.1969.

GUILLEMONAT, A. E G. DUPONT. *Les bois matière première de la chimie moderne*. 2<sup>e</sup> éd. Dunod, Paris. 1950.

HARUN, J. E P. LABOSKY JR. Chemical composition of five northeastern barks. *Wood Fiber Sci*. 17(2): 274-280.1885.

HASLAM, E. *Chemistry of Vegetable Tannin*. Academic Press. London.1966.

HASLAM, E. Review : Vegetables tannins-Lessons of a phytochemical lifetime. *Phytochemistry* 68: 2713-2721. 2007.

HEMINGWAY, R.W. Key reactions in developing uses for condensed tannins: an overview. (In): *Chemistry and significance of condensed tannins*. Hemingway. R.W et J.J. Karchesy, Éd. Plenum Press, New York, pp. 299-304. 1989.

ISAZA M, J.H. Taninos o polifenoles vegetales. **Scientia et Technica**, vol. XIII (33): 13-18, 2007.

KHAN, A.H. The tannin yielding species, their growth and climatic requeriments. Part I. Pakistan. *J. For.* 6(1) :14-29.1956.

LABOSKY, P. JR. Chemical constituents of four Southern pine barks. *Wood Sci*. 2(12): 80-85. 1979.

LAKS, P.E.; P.A. MCKAIG. Flavonoibiocides. wood preservatives based on condensed tannins. *Holzforschung* 42(5) :299-306

LAREDO, R. F. G. Preservación de madera com taninos. **Madera y Bosques** 2(2): 67-73, 1996.

LAVER, M.L. *Wood structure and composition*. Marcel Dekker Inc, New York. 1991.

LEVITIN, N. Chemical composition of the barks of white spruce, balsam fir ans jack pine.Eastern Forest Products Laboratory, report OPX194E.1977.



LEWIS, N.G. e E. YAMAMOTO. Tanins - their place in plant metabolism. (In): *Chemistry and significance of condensed tannins*. R.W. Hemingway. e J.J. KARCHESY. Éd. Plenum Press, New York, pp. 23-46.1989.

MAGINA, M. D. A. Estudo fitoquímico e biológico de espécies do gênero *Eugenia*. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. UFSC.199p.2008.

MARTINEZ, F., J.M. MENENDEZ, R. GONZALEZ ET C. HAREWOOD. Obtencion de taninos a partir de corteza de dos especies de pinos cubanos. *Revista Florestal Baracoa*. 1983.

METCHE, M. Tanins, nature et propriétés. *Groupe Polyphénols* 10: 11-32. 1980.

PACHECO, J. W. F. Curtumes. São Paulo: CETESB, 76p. 2005.

PINTO, L. G. Q., L. E. PEZZATO., E. C. DE MIRANDA., M. M. BARROS e W. M. FURUYA. Ação do tanino na digestibilidade de dietas pela tilápia-do-nilo (*Oreochromis niloticus*). *Acta Scientiarum* 22 (3): 677-681, 2000

PIZZI, A. Tannin-based Wood adhesives. (In) : *Wood Adhesives and Technology*. A. Pizzi, ed. Marcel Dekker, Inc., New York. 364p. 1983

PORTER, L. J. Tannins (in) : *Methodes in plant biochemistry*. P. M. DEY.; J. B. H. HARBORNE. Academic Press Limited. p.389-552.1989.

SANTA BRIGIDA, A.I.; M. DE F. ROSA. Determinação do teor de taninos na casca de coco verde (*Cocos nucifera*). *Proc. Interamer. Soc. Trop. Hort.* 47:25-27. 2003.

THORSTENSEN, T C. *Practical leather technology*. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 272p. 1969.

WEN, L., C.A. ROBERTS., J. E. WILLIAMS., R.L. KALLENBACH. P. R. BEUSELINCK e R. L. MCGRAW. Condensed tannin concentration of rhizomatous and nonrhizomatous birdsfoot trefoil in grazed mixtures and monocultures. *Crop. Sci.* 43 :302-406. 2003.

WILSON, J.A. *Modern practice in leather manufacture*. Reinhold Publishing Corporation, New York. 1941. 744p.

WINNACKER, K.; L. KUCHLER. *Traité de Chimie Appliquée*. Editions Eyrolles, Paris. 1969.

YOSHIDA, T., Y. AMAKURA., M. YOSHIMURA. Review: Structural features and biological properties of ellagitannins in some plant families of the Order Myrtales. *Int. J. Mol. Sci.* 11 : 79-96. 2010.

ZAMAN, M.B.; A.A. KHAN. Studies on the indigenous tannin-bearing plants of Pakistan. *Pakistan. J. For.* 11(2): 162-167.1961.

ZUCKER, W.V. Tannins: does structure determine function? an ecological perspective. *American Naturalist* 121(3): 335-365.1983.

