

## **TÍTULO DO TRABALHO:** BIOPOLÍMERO VEGETAL COM CARACTERÍSTICAS TÂNICAS

**AUTORES:** Marcos Fernando Lelling e Julio César Weber

**EMPRESA:** Mogiana Ind. de Prod. Químicos Ltda

**INSTITUIÇÃO:**

### **I. RESUMO:**

O tipo de molécula orgânica tânica que se presta para reagir com o colágeno nos processos conhecidos como pré-curtimento, curtimento e recurtimento parece ter uma ou mais das seguintes capacidades:

1. De ligar-se a cadeias colagênicas diferentes, estabelecendo ligações cruzadas;
2. De acoplar-se a sítios moleculares que seriam reconhecidos por enzimas líticas bacterianas, protegendo-os desta reação lítica;
3. De alterar a estrutura quaternária e terciária conduzindo a desnaturações localizadas e, assim, diminuindo a acessibilidade a enzimas líticas bacterianas e fúngicas.

Estas moléculas também se caracterizam por massa molecular elevada além de vários agrupamentos funcionais capazes de estabelecer pontes de hidrogênio, principalmente grupos hidroxila.

Estas premissas foram usadas no melhoramento de características tânicas de moléculas poliméricas, orgânicas de origem vegetal, denominadas de agora em diante de **BIOPOLÍMERO** obtido a partir da madeira de diversas árvores, mas em especial do pinho.

A melhoria das capacidades tânicas deste biopolímero pode ser obtida:

1. Por complexação com cátions curtentes
2. Através de reação de condensação com moléculas fenólicas simples e compostos carbonílicos simples, como o metanal.

O acompanhamento da efetividade das transformações conseguidas, pode ser monitorada pela temperatura de retração e pelo teste de retração em água fervente.

As características observadas nos espécimes colagênicos (corpos de prova obtidos a partir de pele *vacum*) tratados com o biopolímero transformado, permitem concluir que este tipo de molécula tânica se presta para o uso como pré-curtente e recurtente. O uso como curtente único ainda não está completamente desenvolvido podendo o biopolímero modificado ser associado com outros curtentes de uso comum da indústria química de curtume.

### **II. INTRODUÇÃO**

O curtimento é uma denominação genérica para reações químicas na estrutura colagênica de uma forma geral, que levam à estabilização desta estrutura.

Ganha importância para a indústria química de curtume, aonde a matéria-prima pele passa por um processo de purificação e, na altura do processo de piqué é predominantemente colágeno desaminado.

No processo de curtimento, esse colágeno será estabilizado através da aplicação de reagentes químicos que, em sua maioria, estabelecem ligações químicas cruzadas com diversas moléculas colagênicas.

Embora possa haver reações químicas que levam a efeitos semelhantes de curtimento àqueles obtidos com reações cruzadas, mas sem estabelecer ligações cruzadas, são de pouca importância para a indústria química de curtume.

O processo de curtimento, de longa data, é realizado com compostos orgânicos, ou inorgânicos ou através das duas classes.

Nesse trabalho, estaremos enfatizando o curtimento com reagentes orgânicos e o modelo para estudo, e do qual se partirá para a realização dos objetivos propostos, é o assim chamado tanino.

Tanino não é uma substância química definida. É uma denominação guarda-chuva para uma mescla complexa de substâncias polifenólicas, extraídas de vegetais, solúveis em água, que quelam metais precipitam alcalóides, colágeno e outras proteínas. Esta é mais uma listagem de características do que a definição particular de uma substância.

Os taninos podem ser divididos, convenientemente em duas classes gerais quanto à sua resistência à hidrólise em hidrolisáveis e condensados:

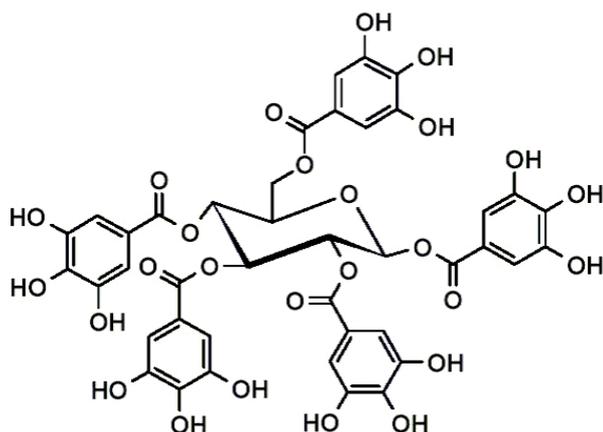


Fig. 1 - Molécula típica de um tanino hidrolisável.

massa molecular, como a água, a cada condensação. Este tipo de reação forma ligações químicas que conferem alta resistência à hidrólise dos taninos correspondentes. A fig.2 traz um exemplo de molécula tânica, do tipo condensada, sintetizada através de reações de condensação.

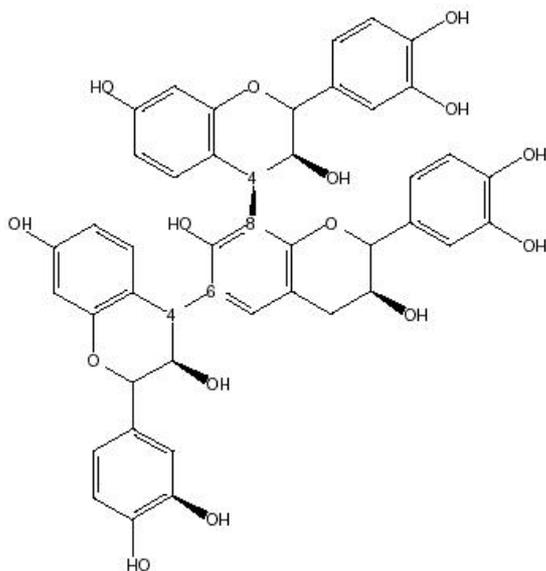


Fig.2 – Molécula típica de um Tanino Condensado

diferença entre o efeito do tanino e do BIOPOLÍMERO está no fato de que um número expressivo das hidroxilas do BIOPOLÍMERO estão esterificadas ou em forma de éter (-O-CH<sub>3</sub>) (ver fig. 3). Desta forma, as necessárias interações que ocorrem entre o colágeno com as hidroxilas fenólicas dos taninos, ocorre em uma extensão muito menor com o BIOPOLÍMERO .

### III. DESENVOLVIMENTO

Para que se possa utilizar o BIOPOLÍMERO , portanto, como uma molécula com ação tânica, deve-se aumentar a ação adstringente do mesmo.

Propõem-se a realizar esta melhora de duas formas:

1. Através de complexos de BIOPOLÍMERO com metais de ação curtente.

A fig.1 apresenta uma molécula orgânica, com propriedades curtentes, cuja síntese pode ser feita através da esterificação de uma molécula de glicose por cinco moléculas de ácido gálico.

Da natureza química da formação das moléculas que formam um extrato tânico hidrolisável, isto é, ésteres, deriva a facilidade de hidrólise e a denominação da classe.

Por outro lado, os taninos condensados são formados, em um enfoque teórico, a partir da condensação de moléculas mais simples, de 2-fenilbenzopiranos (ou flavan-3-ol (catequina). Os monômeros ligam-se através das posições 4-8 ou 4-6 com eliminação de uma molécula de baixa

A partir das figuras 1 e 2, pode-se estabelecer a hipótese de que moléculas polifenólicas quaisquer, com o necessário número de hidroxilas fenólicas, massa molecular e geometria molecular convenientes tem propriedades curtentes.

Um caso notável que deve merecer atenção de quem procura testar esta hipótese são os biopolímeros obtidos a partir das diversas plantas e que se encontram unindo fibras celulósicas e estabilizando as estruturas oriundas destas fibras.

O BIOPOLÍMERO é uma molécula complexa cuja fórmula permanece ainda hoje em dia alvo de discussões. Ao que parece, trata-se, in natura, da maior molécula natural.

O BIOPOLÍMERO, à moda dos taninos, também possui uma estrutura polifenólica (ver fig. 3). No entanto, sua ação curtente é muito branda.

A provável explicação para esta

2. Aumentando o número de hidroxilas livres no BIOPOLÍMERO pela reação de condensação deste com moléculas fenólicas de pequena massa molecular e metanal.

De trabalhos prévios com taninos, sabe-se que o curtimento combinado com sais de alumínio eleva a temperatura de retração da pele curtida, no teste de aquecimento em água, e diminui o percentual de retração no teste de fervura em água por dois minutos. Em alguns casos, evolui-se da temperatura de retração de 65°C, em curtimento com sulfato de alumínio, para até 130°C no curtimento combinado com tanino.

O racional anterior se constitui na base para os testes que se realizaram.

Utilizou-se, para fins de comparação, o tanino de acácia como padrão. A TABELA 1 apresenta a formulação utilizada para testar as composições empregando o BIOPOLÍMERO, tendo o tanino de acácia como comparativo.

A avaliação das amostras produzidas foi feita utilizando-se variáveis subjetivas (coloração, brilho, maciez, toque, enchimento) e o percentual de retração no teste de fervura em água por dois minutos (à pressão ambiente).

#### EXPERIMENTO 1 – TESTES EMPREGANDO BIOPOLÍMERO EM CONJUNTO COM SAL DE ALUMÍNIO.

TABELA 1 – COMPOSIÇÕES COM BIOPOLÍMERO .		
BIOPOLÍMERO (Na)	SAL DE ALUMÍNIO	SAL TAMPONANTE
60 a 90% (melhor de 80 a 90%)	5 a 15% (melhor de 8 a 12%)	3 a 15% (melhor de 5 a 10%).

Para simplificar a exposição dos dados, os testes foram agrupados e se explicitou os percentuais cujo efeito no couro foi igual, ou melhor, ao tanino de acácia empregado.

Os testes foram vários, alterando-se a relação entre os componentes. Nos testes iniciais não foi utilizado o sal tamponante. Neste caso o couro se apresentou muito áspero, com pouca maciez e enchimento pobre.

Observou-se pouca diferença na temperatura de retração (variação de 65 a 68 °C) entre o tanino de acácia e , mas acentuada alteração nas características subjetivas. A maciez, o toque e o enchimento melhoraram de forma importante quando se passou a usar o sal tamponante. Parece que a acidez provocada pela hidrólise do sal de alumínio não favorece um couro agradável ao sentido do tato.

Nos percentuais indicados na tabela, o resultado em termos de temperatura de retração é similar àquele obtido com o tanino de acácia e o toque, igualização da cor, abertura homogênea de poros, enchimento e maciez é muito melhor para a composição contendo o BIOPOLÍMERO .

#### EXPERIMENTO 2 – CONDENAÇÃO DE MOLÉCULAS FENÓLICAS SIMPLES COM BIOPOLÍMERO (Na) E METANAL.

Preparou-se um pré-polímero entre hidróxi-benzeno e metanal (relaçomolar de metanal/hidróxi-benzeno = 0,6) em meio alcalino. Após, o pré-polímero foi adicionado a uma solução aquosa de BIOPOLÍMERO e metanal e a mistura foi aquecida pelo tempo e temperatura suficientes para que

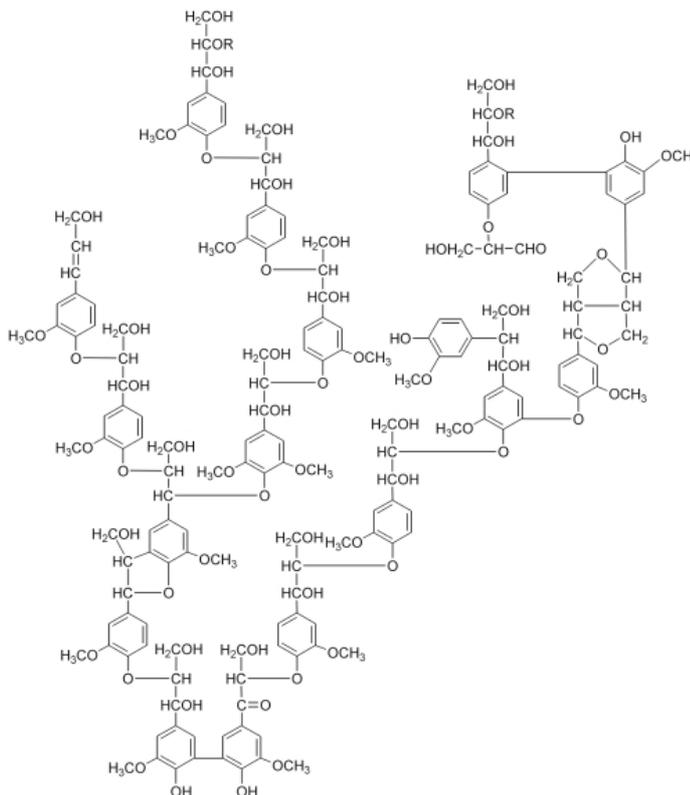


Fig. 3 – Exemplo de uma “molécula” de BIOPOLÍMERO .

houvesse a reação de condensação. As relações molares entre hidróxi-benzeno para BIOPOLÍMERO testadas foram de 1:1 até 10:1.

Os testes de aplicação revelaram aumento na temperatura de retração de acordo com o que previamente se supôs. Porém não se pode atribuir a alterações que tenham ocorrido na molécula do BIOPOLÍMERO a uma possível inclusão de hidroxilas fenólicas na estrutura do BIOPOLÍMERO, conforme se discutirá abaixo.

#### IV. CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos pode-se concluir que:

1. A associação entre sal de alumínio e BIOPOLÍMERO (Na) tem efeito similar ao do tanino de acácia sobre a temperatura de retração de couros produzidos conforme a fórmula da tabela 2, mas a avaliação de variáveis subjetivas como enchimento, maciez, toque são inferiores em relação ao tanino de acácia.
2. A associação entre sal de alumínio, BIOPOLÍMERO (Na) e um sal de efeito tamponante, tem efeito similar ao do tanino de acácia sobre a temperatura de retração de couros produzidos conforme a fórmula da tabela 2, mas a avaliação de variáveis subjetivas como enchimento, maciez, toque, igualização do tingimento, são superiores em relação ao tanino de acácia.
3. Obteve-se aumento na temperatura de retração nos testes empregando BIOPOLÍMERO condensado com hidróxi-benzeno e metanal, mas os resultados não podem ser diretamente atribuídos um possível aumento na relação número de hidroxilas/núcleos benzênicos, porque não se pode afirmar, pelas condições disponíveis, se houve e qual o grau de modificação médio conseguido sobre o BIOPOLÍMERO .

Pretende-se seguir os testes com reações de condensação entre BIOPOLÍMERO, moléculas simples de fenóis e metanal, submetendo-se o composto obtido a purificação, identificação dos componentes obtidos pela purificação e determinação do efeito dos mesmos sobre a temperatura de retração no couro obtido conforme a formulação da tabela 2.

TABELA 2							
FORMULAÇÃO PARA TESTE DE BIOPOLÍMERO x TANINO DE ACÁCIA							
Matéria Prima	:	COURO EM ESTADO WET-BLUE					
Espessura	:	14 – 16 LINHAS					
Característica	:	REBAIXADO					
Processo	%	Kg /l	Produtos	°C	Rodar	pH	Observações
Lavagem	200		Água	35			
	0,3		Tensoativo				
	0,5		Ácido oxálico		15min		Escorrer
Recromagem			À seco				
	4,0		Cromosal B		30min		
Neutralização	2,0		Bicarbonato de sódio				
	2,0		Formiato de sódio		40min	4,5 – 4,8	
Recurtimento	5,0		Poliacrilato 30% sólidos (poliácido acrílico)				

	10,0		Composição de BIOPOLÍMERO		60min		
			Comparativo = tanino de acácia				
Engraxe	3,0		Engraxante sulfatado com 70% matéria ativa				
	2,0		Engraxante sulfitado com 70% de matéria ativa				
	1,0		Composição de triglicerídeos não modificados		40min		
	1,0		ÁCIDO FÓRMICO 85%		20min		Se banho esgotado, escorrer.
Lavar	200		Água	45		15	Escorrer
Lavar	200		Água	35		15	Escorrer. Descarregar
			Cavaletear por 12h				
			Estirar				
			Amaciar				
			Toggling				

## V. BIBLIOGRAFIA

1. Angélica de Cássia Oliveira Carneiro; Benedito Rocha Vital; Alexandre Santos Pimenta; Ricardo Marius Della Lucia. **Propriedades de chapas de flocos fabricadas com adesivo de uréia-formaldeído e de taninos da casca de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden ou de *Eucalyptus pellita* F. Muell.** Rev. Árvore vol.28 no.5 Viçosa Sept./Oct. 2004.
2. Benedito Rocha Vital; Angélica de Cássia Oliveira Carneiro; Alexandre Santos Pimenta; Ricardo Marius Della Lucia. **Adesivos à base de taninos das cascas de duas espécies de eucalipto para produção de chapas de flocos.** Rev. Árvore vol.28 no.4 Viçosa July/Aug. 2004
3. July 2001, Volume 9, Number 1
4. **Lignin and its Properties.** Dialogue. July 2001, Volume 9, Number 1. Disponível em <http://www.lignin.info/01augdialogue.html> . Último acesso em 30/06/2005.
5. **Lignins--Products With Many Uses.** Disponível em <http://www.lignin.info/whatis.html> . Último acesso em 30/06/2005.
6. **Environmental Biotechnology and Enzymes.** Disponível em [http://www.ibwf.de/env&enz\\_index.htm](http://www.ibwf.de/env&enz_index.htm) . Último acesso em 30/06/2005.
7. **Monolignols.** Disponível em [http://honeybee.helsinki.fi/MMSBL/Gerberalab/lignin\\_monolignols.html](http://honeybee.helsinki.fi/MMSBL/Gerberalab/lignin_monolignols.html) . Último acesso em 30/06/2005.
8. Edwin Haslam. **Polyphenol complexation.** Leather, april 1993, pg 59-68.
9. Robert Sykes. **Alternatives to chromium.** Leather, april 1994, pg 59.

10. P. M. Pojer, Emily Lay Sheung Chin e R. N. Reddie. **Introduction of carboxyl groups into collagen for stabilization of aluminium tannage**. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 1993, vol. 77, p. 78-81.
11. A. Simoncini; G. Manzo e G. Fedele. **Concia di elevata stabilità idrotermica com Sali di alluminio**. Cuoio Pelli Materie Concianti, anno 65 – n.3 giugno, 1989, p. 185-200.
12. Anthony D. Covington. **Tannages Based on Aluminium (III)+ Titanium (IV) Complexes**. JALCA, vol 82, 1987, p. 1-14.
13. E. Gratacod; J. Boleda; M. Portavella; J. M. Adzet; G. Lluch. **Tecnologia Química Del Cuero**. 1962-Barcelona-España.
14. Thomas C. Thorstensen. **Practical Leather Technology**. 1976 second revised edition. Litton Educational Pub., Inc.
15. Eckhart Heidemann. **Fundamentals of Leather Manufacture**. 1993. Roetherdruck, Darmstadt.
16. BODINI, MARIO E, DEL VALLE, M. A., TAPIA, RICARDO *et al.* **STUDY OF THE IRON CATECHIN COMPLEXES IN DIMETHYL SULPHOXIDE. REDOX CHEMISTRY AND INTERACTION WITH SUPEROXIDE RADICAL ANION IN THIS MEDIUM**. *Bol. Soc. Chil. Quím.*. [online]. set. 2001, vol.46, no.3 [citado 01 Julio 2005], p.309-317. Disponible en la World Wide Web: <[http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0366-16442001000300011&lng=es&nrm=iso](http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-16442001000300011&lng=es&nrm=iso)>. ISSN 0366-1644.
17. U.S. PATENT 5,866,642.
18. U.S. PATENT 4,105,606.
19. U.S. PATENT 5,177,169.

PS.: As implicações tecnológicas dos resultados dos experimentos aqui expostos já podem ser apreciadas a partir da composição chamada TANINO NANURAL ®. Favor contatar nosso departamento técnico para informações extras.