

50 Anos a Informar o Campo

vida rural

Vida Rural Vinho

- Lagares tradicionais

Entrevista

- Alexandre da Cunha
Gonçalves, Suberévoira

Tema técnico

- Floresta

Cortiça

Produção e preço continuam a subir



Bayer CropScience



Correio Agrícola

para profissionais, só por assinatura



5 603199 016422

01689

Cascas de Árvores e seus Extractos Taninosos: Propriedades e Aplicações*

FERNANDO CALDEIRA JORGE ⁽¹⁾; PAULO BRITO ⁽²⁾

Resumo

De forma a dar uma contribuição para o desenvolvimento de processos tendentes ao aproveitamento da casca de pinheiro bravo, recurso abundante em Portugal, é apresentada, de uma forma resumida, a importância que os extractos da casca ou do cerne ricos em taninos de algumas espécies florestais têm hoje em dia, assim como as próprias cascas. Inclui-se uma definição do termo *taninos* e aborda-se a sua química. Discutem-se as suas principais aplicações actuais, sejam as já implantadas a nível industrial, sejam os últimos resultados de investigação, no que diz respeito ao curtimento de peles, aos adesivos para madeira, a produtos farmacêuticos e biocidas, a resinas de troca iónica, a painéis de casca e a combustíveis.

O que são taninos?

O termo *taninos* é muito antigo, tendo sido inicialmente introduzido por *Seguin* em 1796 de forma a descrever os constituintes químicos de tecidos vegetais responsáveis pela transformação de pele animal fresca em couro (curtimento; *tanning* em inglês).

Demonstrou-se, por outro lado, que os agentes tanínicos usados na indústria de curtimento de peles possuíam propriedades fenólicas, ou seja, eram oxidados por permanganato a frio e produziam cor através da interação com sais de ferro. No entanto, a prin-

cipal característica dos taninos, que se constitui como a sua propriedade essencial, consiste na sua capacidade de complexarem e precipitarem proteínas. Desta forma, uma definição possível para os taninos pode ser a sugerida por Horvath em 1981:

Taninos: qualquer composto fenólico, de peso molecular suficientemente elevado, contendo um número suficiente de grupos hidroxilo ou outros grupos adequados (ex. carboxilos), de forma a possibilitar a formação de complexos estáveis com proteínas e outras macromoléculas, nas condições particulares de ambiente em estudo.

Resumidamente, as substâncias designadas como taninos caracterizam-se por: (1) serem compostos oligoméricos constituídos por unidades de estruturas múltiplas com grupos fenólicos livres; (2) apresentarem pesos moleculares que podem ir desde 500 até valores superiores a 20.000; (3) serem solúveis em água, à excepção de algumas estruturas de peso molecular elevado; (4) possuírem a propriedade de se ligarem a proteínas e formarem complexos tanino/proteína que podem ser solúveis ou insolúveis.

Os taninos são usualmente divididos em dois grupos: taninos hidrolizáveis e taninos condensados. Cada grupo corresponde a um tipo estrutural bem diferenciado.

Taninos hidrolizáveis

As moléculas dos taninos hidrolizáveis apresentam uma estrutura caracterizada por um poliol como núcleo central (geralmente D-glucose), cujos grupos hidroxilo se encontram parcial ou totalmente esterificados por grupos fenólicos.

Taninos condensados

Ao contrário dos taninos hidrolizáveis que geralmente estão presentes em pequenas quantidades nos tecidos vegetais, os taninos condensados, também designados por proantocianidinas, são bastante mais comuns, estando amplamente distribuídos na natureza. Deste modo, são do ponto de vista comercial consideravelmente mais importantes.

As moléculas de taninos condensados são constituídas por oligómeros ou polímeros baseados em unidades monoméricas do tipo flavonóide. Os flavonóides são um grupo de compostos significativamente espalhado pelo reino vegetal, sendo as suas moléculas constituídas por unidades tricíclicas e hidroxiladas de 15 carbonos.

Dos vários tipos de monoflavonóides que ocorrem na natureza, apenas os flavan-3-óis e os flavan-3,4-dióis participam na formação dos taninos, já que são os únicos com capacidade de sofrerem reacções de polimerização, constituindo-se assim como os precursores dos taninos condensados.

* Este artigo é uma versão resumida de "JORGE, F.C., P. Brito, L. Pepino, A. Portugal, H. Gil, R. Pereira da Costa (2001). Aplicações para as Cascas de Árvores e para os Extractos Taninosos: Uma Revisão. *Silva Lusitana*, 9(2): 225-236.". Para obter mais pormenores sobre as fontes bibliográficas utilizadas para escrever este artigo os leitores podem consultar o artigo da *Silva Lusitana*; para obter mais informação sobre o assunto, os leitores são convidados a contactar os autores.

As unidades monoméricas C15 apresentam um heteroanel central de éter, ligado a dois anéis fenólicos que podem ser de: anel A – derivados de resorcinol ou floroglucinol; anel B – derivados de pirogalol ou de catecol (e em alguns casos, de fenol) (Figura 1).

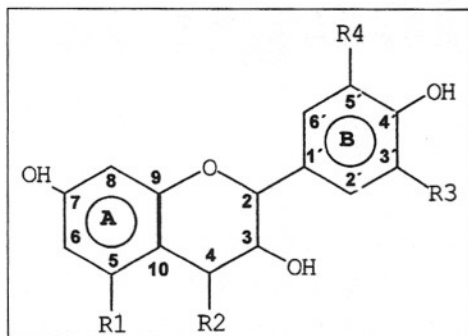


Figura 1 – Estrutura base das unidades flavonóides precursoras dos taninos condensados (ou proantocianidinas).

No caso de extractos floroglucínolicos (ex: extractos de casca de pinheiro), o padrão de condensação normalmente aceite consiste numa estrutura linear caracterizada por ligações C4-C8 (Figura 2).

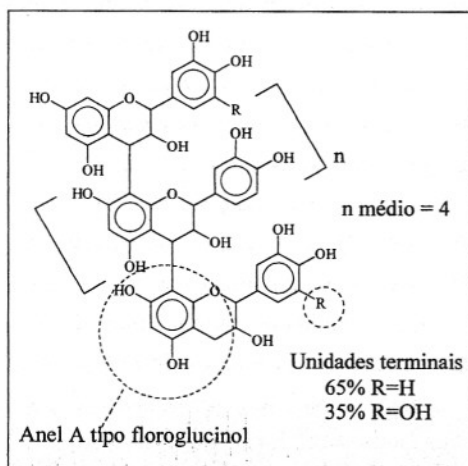


Figura 2 – Estrutura para os taninos da camada média da casca do *Pinus radiata*, constituída por um padrão de condensação linear caracterizado por ligações C4-C8 de unidades de proclanidina (desenhado a partir de Czochanska et al., 1980).

Os polímeros de proantocianidinas podem conter desde 2 até mais de 50 unidades flavonóides, apresentando assim estruturas complexas de características muito variadas, já que os monómeros flavonóides constituintes podem diferir em alguns substituintes, assim como as ligações interflavonóides podem ocorrer em diferentes posições. Dependendo

da sua estrutura química e do seu grau de polimerização, as proantocianidinas podem ou não ser solúveis em solventes orgânicos ou aquosos. No entanto, é necessário salientar que os taninos constituem-se como uma classe de substâncias extremamente complexa e variada que partilham as propriedades químicas semelhantes. As classes e subclasses referidas anteriormente, não representam a totalidade dos taninos existentes na natureza, não esgotando de forma alguma a variedade de estruturas detectadas.

Aplicações

Curtimento de peles de animais

A aplicação mais antiga dos taninos vegetais consiste no curtimento de peles de animais (*tanning*), aproveitando a sua capacidade de complexação e polimerização com proteínas, nomeadamente o colagénio das peles, para conferir resistência e impermeabilização a estas, de forma a obter couro. Os extractos de taninos naturais são aplicados desde a antiguidade nesta actividade. A preferência inicial em relação aos taninos do tipo hidrolizável foi provavelmente ditada pela sua disponibilidade local e a sua adstringência relativamente baixa em comparação com os taninos condensados. No entanto, com o advento da industrialização, e devido às necessidades cada vez maiores de matérias-primas de modo a fazer face a produções crescentes, foi dado um maior ênfase à aplicação de taninos condensados. Este facto deve-se essencialmente à grande abundância de fontes ricas em taninos condensados, tanto a partir de florestas naturais, como de políticas de florestação industrial, e do desenvolvimento de processos de curtimento que permitiram que os problemas relacionados com a adstringência elevada fossem ultrapassados.

A produção de taninos para curtimento de peles atingiu o seu máximo logo após a Segunda Guerra Mundial, diminuindo sempre a partir dessa altura. No entanto, verifica-se que, apesar do declínio do seu mercado tradicional, esta é de longe a aplicação mais im-

portante para os taninos vegetais. De facto, os taninos condensados mais comuns, do tipo resorcinólico, derivados de extractos de acácia ou quebracho ainda são principalmente aplicados no curtimento de peles (70-80% da produção total), estando assim, a oferta de taninos para quaisquer outras aplicações limitada pela procura que eles tenham para o curtimento.

O extractos economicamente mais importantes para aplicação no curtimento são os de casca de acácia, de cerne de quebracho e de casca de castanheiro. O extracto de casca de pinheiro, que apresenta uma estrutura essencialmente floroglucínolica, confere uma cor avermelhada ao couro, podendo proporcionar propriedades diferentes das dadas pelos outros extractos.

Adesivos

Outra aplicação para os taninos consiste no seu aproveitamento como fontes fenólicas naturais, na formulação de adesivos. Apesar dos taninos hidrolizáveis também apresentarem propriedades de adesão, que permitem a sua utilização como substitutos parciais do fenol no fabrico de resinas do tipo fenol-formaldeído (com graus de substituição relativamente baixos de forma a não comprometer as propriedades de adesão da resina comercial), os taninos condensados são, no entanto, muito mais interessantes neste tipo de aplicações porque: (1) a sua maior reactividade, resultante do carácter fortemente nucleofílico do anel A, confere-lhes capacidades de policondensação com aldeídos, nomeadamente formaldeído, ou mesmo de autocondensação sem a presença de qualquer agente reticulador externo; (2) a sua maior abundância na natureza faz com que exista uma elevada disponibilidade para aplicações deste tipo. Estas características tornam os taninos condensados muito mais interessantes para a preparação industrial de resinas ou adesivos, tanto do ponto de vista comercial, como químico. Deste modo, o carácter fenólico destes materiais e a sua reactividade com formaldeído, reconhecida desde os anos 40, possibilitaram

um incremento substancial na pesquisa deste tipo de aplicações. O assunto não é novo, tendo os primeiros estudos sido realizados no princípio dos anos 50.

Nos anos 50, os estudos acerca de formulações de adesivos baseados em extractos de casca de *hemlock* ou *Pinus radiata*, apesar de respeitarem as especificações comerciais em relação às qualidades de adesão e de velocidade de cura, não obtiveram qualquer sucesso comercial dado que o preço dos extractos era mais elevado do que o do fenol. Todavia, no início dos anos 70, devido aos choques petrolíferos, ocorreu uma diminuição da disponibilidade de materiais fenólicos sintéticos, com o consequente aumento do preço do fenol, que conjuntamente com o declínio do mercado tradicional dos taninos (ou seja, a indústria de curtumes, que se converteu progressivamente ao curtimento ao crómio), fez aumentar o interesse no desenvolvimento de adesivos tanínicos para aplicações a quente. Estes factores estimularam a investigação neste campo, fazendo com que os taninos se constituíssem como uma fonte viável, barata e natural (e portanto renovável) de compostos fenólicos condensados que poderiam ser aplicados como substitutos do fenol ou outros compostos sintéticos (ex: resorcinol) na formulação de resinas baseadas em formaldeído.

De facto, a utilização em formulações de adesivos é já a segunda aplicação industrial mais importante para os taninos vegetais. Em 1982, de uma produção comercial de taninos condensados de aproximadamente 300 000 toneladas em todo o mundo, 15 000 toneladas foram aplicadas no fabrico de adesivos. Especificamente para o caso do extracto de mimosa (acácia), verifica-se que, em 1980 na África do Sul, 70% das resinas fenólicas produzidas eram baseadas nesse extracto.

O extracto tanínico comercial mais importante é o da casca de mimosa (*Acacia mearnsii*), tendo o trabalho de investigação inicial e consequente aplicação industrial sido realizado pelo grupo de Pizzi, na África do Sul, a partir do fim dos anos 60. O maior consumi-

dor dos adesivos baseados em taninos de mimosa é a indústria de fabrico de aglomerados de partículas. No entanto, existe uma grande variedade de outras aplicações de que se podem destacar: fabrico de contraplacado exterior, através de fortificação com 10-25% de adesivos convencionais PRE, PF e UF, ou sem qualquer fortificação; aplicações a frio em laminados (*glulam*) e como componentes de sistemas de *fingerjointing*, em diversas variações de resinas de processos *honeymoon*; fabrico de *cardboard* e espumas fenólicas catalisadas em meio ácido ou alcalino.

O aproveitamento das capacidades de adesão dos extractos pode ser utilizado para promover a ligação entre outros materiais para além dos derivados de madeira. Desse modo, foram igualmente desenvolvidos adesivos de poliuretano/tanino para a ligação de alumínio baseados em taninos de acácia. Outro caso a destacar é o estudo da aplicação de taninos condensados de extractos de miolo de noz pecã, casca de pinheiros do sul e pele de amendoim, como substitutos do resorcinol em agentes de ligação entre *nylon* e poliéster, e borracha. As cordas de *nylon* e poliéster são utilizadas para o reforço da resistência de pneus.

Produtos farmacêuticos e biocidas

As altas concentrações em procianidinas das cascas de algumas espécies (especialmente coníferas) possibilitam aplicações destas como fonte de farmacêuticos. Deste modo, reacções de adição de nucleófilos a monómeros de taninos durante a despolimerização destes, podem introduzir grupos funcionais no esqueleto flavonóide que (com posteriores modificações estruturais, se necessário), possibilitam a produção de flavonóides com propriedades farmacêuticas conhecidas, relacionadas principalmente com actividade fungicida ou bactericida.

As cascas com concentrações altas de taninos condensados poderão ser utilizadas no fabrico de biocidas, nomeadamente preservantes da madeira. Os taninos condensados e compostos derivados, são há muito reconhecidos

como a primeira linha de defesa das árvores (particularmente, as coníferas) contra agentes fitófagos ou patogénicos. Os taninos condensados actuam como inibidores de fungos celulíticos, produtores de enzimas extracelulares que degradam as moléculas de celulose, bloqueando ou atrasando a sua acção através da complexação com essas enzimas. Podem ser igualmente eficazes na protecção a ataques de insectos.

Por outro lado, é bem conhecida a sua capacidade para complexar com iões metálicos dando origem a estruturas quelatadas que utilizam os anéis catecol dos monómeros fenólicos. Esta capacidade é utilizada para a formação de quelatos tanínicos metálicos aplicados como transportadores de micronutrientes minerais. O metal mais utilizado é o cobre, que conjuntamente com os seus iões, é só por si, tóxico para a maioria dos organismos que destroem o material lenhocelulósico. Todavia, para usar o metal como um preservante de madeira prático, este é normalmente complexado com ligandos orgânicos que também possuem alguma toxicidade.

Resinas de troca iónica

O aproveitamento da capacidade de formação de quelatos entre grupos hidroxibenzénicos vizinhos, presentes nos taninos, possibilita que as suas propriedades de adsorção sejam aplicadas na remoção de metais pesados de águas residuais industriais ou provenientes de minas, através da utilização de taninos na manufactura de resinas de permuta iónica. Desse modo, foram desenvolvidos permutadores de aniões através do tratamento da casca total, ou outros materiais lenhocelulósicos, com polietilenoimina e resinas ligeiramente acídicas de troca de catiões pela reacção das resinas obtidas por condensação de taninos de abeto, acácia ou *Pinus radiata* com formaldeído e ácido monoclóricoacético. A obtenção de resinas fortemente acídicas pode ser realizada a partir da sulfitação destas.

Podem-se salientar igualmente aplicações de resinas de troca de catiões baseadas em copo-

límeros de polifenóis naturais, fenol e formaldeído para a recuperação de metais como zinco e prata de águas residuais e resinas de troca iónica para catiões como Cr^{6+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} , sintetizadas a partir de condensados de taninos de acácia com formaldeído. A pré-reação com formaldeído em solução ácida promove a polimerização dos constituintes fenólicos, estimulando assim as capacidades quelantes dos taninos.

Fabrico de painéis compósitos

As cascas de árvores, nomeadamente a do pinheiro, são passíveis, por si só, de ser incorporadas como matéria-prima no fabrico de painéis compósitos de aglomerados de madeira. Algumas cascas têm uma estrutura fibrosa que permite a desfibrização de uma forma semelhante à da madeira, formando produtos do tipo aglomerado de fibra. Noutros casos (como o da casca de pinheiro), o conteúdo fenólico pode ser utilizado como adesivo interno tanto com, ou sem, a adição de uma fonte de formaldeído exterior. Já foi demonstrado que pode ser produzido um aglomerado em que a camada interna é constituída por partículas de casca (*barkboard*), sem qualquer adesivo exterior, e as camadas de superfície são formadas por partículas de madeira às quais foi adicionado extracto de casca e paraformaldeído. Apenas casca de coníferas particulada e prensada a elevadas temperaturas (ex: 260°C) forma um painel com propriedades que respeitam as normas comerciais. Por outro lado, a casca de abeto (ou spruce) finamente dividida e depois de sujeita a tratamento com NaOH aquoso (processo designado por dispersão de casca), pode ser usada para incorporação em resinas PF, sem ter sido necessário realizar a separação da solução de extracto a partir do sólido residual. Foram igualmente fabricados e testados *barkboards* impregnados com polímeros sintéticos, nomeadamente resinas epoxi.

Combustíveis

A casca e outros produtos residuais de indústrias relacionadas com a floresta evoluíram

nos últimos anos dum estatuto de meros resíduos para o de combustíveis essenciais. De facto, as cascas secas possuem valores energéticos comparáveis aos da madeira, sendo no geral, bons combustíveis. No entanto, normalmente, as cascas não estão disponíveis secas, possuindo um conteúdo de humidade elevado que origina problemas na sua combustão. Desse modo, é necessário proceder a uma secagem preliminar das cascas de modo a que o processo de combustão seja minimamente eficiente. Os procedimentos para diminuição da humidade da casca podem ser: mecânicos, através da utilização de variadas prensas (processos bastante comuns na Europa, que normalmente possibilitam uma redução da humidade para conteúdos a rondar os 50%), ou de aquecimento e evaporação, geralmente usados nos Estados Unidos da América.

Por outro lado, a casca pode ser utilizada como substrato na produção de combustíveis líquidos ou gasosos. Estes são gerados por liquefacção através de pirólise a baixas temperaturas, com aplicação de NaOH em etanol, ou por gaseificação pirolítica, respectivamente. Os óleos produzidos pelas reacções de liquefacção por pirólise são misturas bastante complexas. Por exemplo, no que diz respeito a uma alimentação de casca predominantemente de pinheiro, obtêm-se conteúdos de 13% de compostos fenólicos no óleo pirolítico, mas dos quais apenas 3% podem ser identificados como produtos voláteis simples. Estas misturas complexas indiciam a improbabilidade deste processo ser utilizado como uma fonte comercial de produtos químicos, devido às dificuldades de separação de tão grande variedade de compostos. Assim, a sua melhor aplicação será provavelmente na produção de combustíveis.

Outras aplicações

Como os compostos fenólicos, e em particular os taninos hidrolizáveis e condensados, têm propriedades fungicidas reconhecidas, estes podem ser utilizadas em horticultura na estabilização dos solos, protegendo

assim as raízes e as sementes de ataques exteriores. Outra aplicação comum consiste na utilização das cascas de árvores como *mulches*, misturas de matéria vegetal em decomposição, usadas como protectoras de sementes e plantas recentemente germinadas, pois impedem a sua desidratação e ao mesmo tempo fornecem-lhes alguns. Esta características da casca podem ser melhoradas através do seu tratamento com amónia ou compostos reactivos que contenham azoto, de forma a aumentar a sua capacidade de retenção de água. No entanto, o uso de cascas em *mulches* implica algumas desvantagens como o facto destas terem propriedades fitotóxicas.

Outra aplicação consiste na utilização de taninos poliflavonóides como agentes de plastificação/dispersão de cimento. Os extractos de diversos taninos naturais ou modificados revelaram comportamentos superplastificadores em misturas de cimento e concreto, melhorando a sua fluidez sem retardar a velocidade de endurecimento.

Outros usos potenciais sugeridos para os extractos de taninos, nomeadamente para o de mimosa (ou acácia) foram os seguintes: refinamento de minérios (como depressantes de calcite), tratamento de águas (como coagulantes e floculantes, depois de modificados quimicamente), inibidores de corrosão, captadores de cloro no tratamento de efluentes gasosos e antioxidantes. As características antioxidantes justificam o seu estudo na pesquisa do melhoramento das capacidades antioxidantes de superfícies acabadas, como forma de promover a protecção da madeira. ●

⁽¹⁾ WOODTECH - Consult. e Intermed.
Tecnol. Indúst. dos Prod. Florestais, Lda.
Rua da República, 198 - Alagoas
3810-159 AVEIRO
mail@woodtech.pt
www.woodtech.pt

⁽²⁾ Escola Superior de Tecnologia e de Gestão
Instituto Politécnico de Bragança
5301-857 BRAGANÇA