

EXTRATOS DE MIMOSA MODIFICADOS QUIMICAMENTE PARA OBTER-SE MAIOR ESTABILIDADE À LUZ

Autores: Luiz Henrique Lamb, Luiza Inês Nunes Sarmento, Mirian Elsa de Azevedo Hass, Laísa Goethel,
Mariele Lunkes, Marcelo Resmin, João Carlos Graeff
Tanac S.A – Rua Torbjorn Weibull, 199 – CEP 95780 – Montenegro – RS

RESUMO

A produção de artigos para estofamento mobiliário e automotivo vem apresentando um consumo mundial crescente, e, portanto a disponibilidade de insumos que confiram a estes artigos as características desejadas pelo mercado, além de serem obtidos de fontes ambientalmente corretas, podem contribuir com o desenvolvimento deste mercado.

Os extratos vegetais curtentes e recurtentes derivados da acácia, utilizados normalmente no mercado, apresentam a característica comum de não possuírem estabilidade à luz que atenda a maioria das necessidades dos fabricantes de couros para estofamentos, principalmente os automotivos. Através de modificações químicas realizadas no extrato de mimosa, é possível aumentar a resistência à luz, fazendo com que não seja observada alterações significativas na coloração dos couros após a manufatura dos estofamentos. Estas modificações são obtidas através da adição de radicais específicos a molécula original, de forma que confiram ao extrato a capacidade de reduzir a oxidação quando exposto ao sol ou a outra fonte de luz e se verifique uma menor alteração da cor do artigo. A obtenção do extrato de mimosa com esta característica proporciona a possibilidade de fabricação de couros curtidos para estofamento, mantendo-se as características originais dos extratos de mimosa, como rápida penetração, ótima lisura e abertura da flor, bom enchimento e excelente maciez, com ótima estabilidade a luz.

A proposta do presente trabalho consiste na descrição do processo de modificação química implementado no extrato de mimosa, assim como a apresentação dos resultados obtidos durante o processo de recurtimento e avaliação das características dos couros obtidos, principalmente no aspecto resistência a luz.

INTRODUÇÃO

O constante aprimoramento no desenvolvimento de produtos derivados da casca da acácia negra, o tanino de mimosa, tem gerado resultados inovadores para o setor coureiro.

O tanino de mimosa é obtido da extração da casca da acácia negra, que foi introduzida no Sul do Brasil no início do século passado, através de espécies originárias da Austrália e se adaptou rapidamente ao solo e clima da região. Em pouco tempo uma grande área foi ocupada com florestas de acácia e hoje milhares de famílias a cultivam para suprir com casca a indústria de tanino.

O extrato de mimosa convencional é versátil, com características próprias, como uma coloração naturalmente clara, baixo conteúdo de ácidos e sais, baixa viscosidade e pH natural entre 4,0 e 5,0. Confere ao couro características de estabilidade a hidrólise e a eletrólitos, boa resistência a sais de ferro, rápida penetração e são estáveis a ação de microorganismos. Modificações químicas são realizadas, aproveitando-se as características do extrato de mimosa, somando-se os efeitos desejados em diferentes artigos e aplicações.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

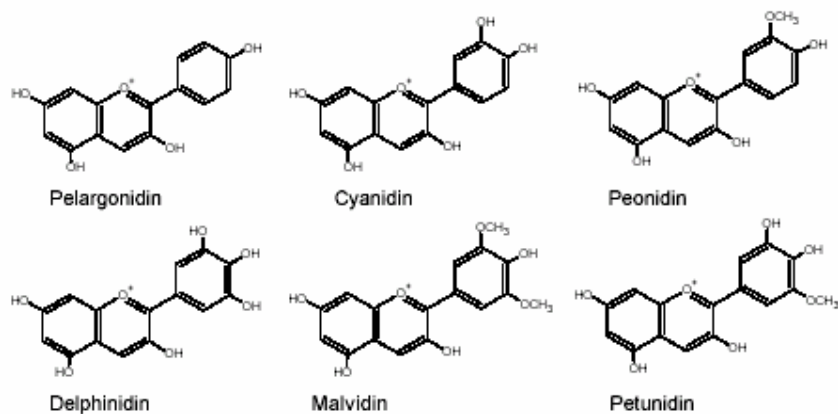
Antocianidinas são pigmentos naturais largamente encontrados na natureza, são uma subclasse de flavonóides. As antocianidinas são as moléculas responsáveis pela coloração vermelha, azul ou púrpura de várias espécies de flores, frutos ou plantas, normalmente são encontradas nas cascas dos frutos, como no caso da uva, porém em alguns casos estão presentes também na polpa e em outras partes do vegetal, como tronco, cascas e folhas.

As antocianidinas são as responsáveis pela ação antioxidante de algumas frutas, relacionando-se esta característica aos efeitos de prevenção da formação de radicais livres no organismo humano, agindo com propriedades anti carcinogênicos, anti inflamatórios e anti envelhecimento (Clifford, 2000; Kong et al., 2003; Rossi et al., 2003). Em alguns casos, antocianidinas são relacionadas com o aumento dos valores nutricionais dos alimentos, pois previnem a oxidação de lipídios e proteínas (Kähkönen et al., 2001; Kähkönen et al., 2003; Viljanen et al., 2004). As antocianidinas são, entretanto, altamente instáveis e suscetíveis a degradação.

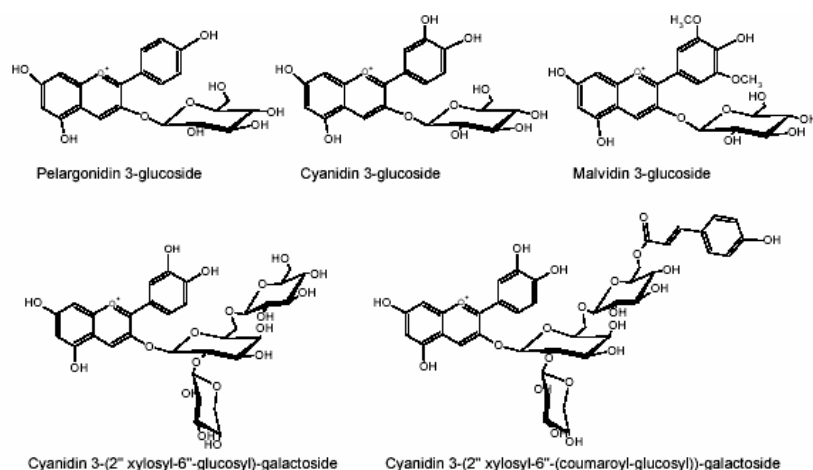
A estabilidade das antocianidinas é afetada por diferentes fatores, principalmente pelo pH, temperatura, luz, presença de enzimas, oxigênio, sua estrutura e concentração, ou ainda pela presença de outros compostos, como flavonóides, proteínas e minerais. A ação destes agentes faz com que ocorram modificações estruturais, através de adições de oxidrilas principalmente, e conseqüente alteração na coloração final dos extratos. Desta forma, extratos originalmente com coloração clara, tem sua cor alterada com o passar do tempo.

A estabilidade da cor das antocianidinas pode ser aumentada pelo processo de copigmentação, onde uma molécula de antocianidina reage com outros componentes naturais, diretamente ou através de interações, dando como resultado cores mais brilhantes e estáveis (Darias-Martin et al., 2002; Talcott et al., 2003). Copigmentação é o processo conhecido como o responsável pelas diferentes cores de algumas flores e de vinhos (Asen et al., 1972; Asen et al., 1975; Brouillard, 1983; Liao et al., 1992; Brouillard and Dangles, 1994; Yabuya et al., 1997; Bloor and Falshaw, 2000), onde este fenômeno foi primeiramente estudado.

As antocianidinas pertencem ao grupo de flavonóides, com uma estrutura típica de C₆C₃C₆. Os constituintes principais das antocianidinas são polihidróxidos e polimetóxi glicosilados, derivados do cátion 2-fenilbenzopirilo ou cátion flavilium (Brouilliar, 1982). A fração principal é composta por agliconas que possuem ligas duplas conjugadas que absorvem a luz em uma faixa próxima à 500 nm, fazendo com que os pigmentos apareçam na cor vermelha ao olho humano. Atualmente estão descritas 22 diferentes estruturas de antocianidinas as principais estão na figura abaixo, e diferem principalmente pelo número de hidroxilas e metoxilas do anel B.

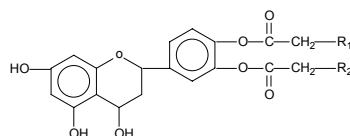


Além de estruturas polifenólicas, encontram-se também um grande número de diferentes açúcares, combinados com as antocianidinas ou simplesmente misturados no extrato. Estes açúcares facilitam os processos oxidativos e conseqüente alteração de cor dos taninos. Porém os maiores responsáveis pelas alterações visuais dos extratos são as antocianidinas. A figura abaixo mostra algumas combinações freqüentes de antocianidinas e diferentes açúcares.



O produto proposto, consiste em um extrato de acácia negra, mimosa, modificado quimicamente de forma a diminuir a possibilidade de ocorrência de formação de antocianidinas e conseqüente alteração na coloração final do tanino. A maior dificuldade para a obtenção de produtos com esta característica, derivados de taninos do tipo condensado, é a baixa reatividade do anel “b” da estrutura polifenólica original, uma vez que por apresentarem estruturas hidroxiladas em posições consecutivas no anel fenólico, ocorre um impedimento espacial que não permite a adição de radicais.

Desta forma o mecanismo proposto e utilizado, consiste em combinar-se compostos que impeçam a formação de antocianidinas e ao mesmo tempo atuam como um agente oxidante de sacrifício. A figura abaixo nos mostra a estrutura resultante, onde compostos orgânicos derivados de ácidos carboxílicos, formam complexos estáveis no anel “b” da estrutura flavonóide. A obtenção deste composto final se dá através de uma reação entre o tanino e um composto carboxílico em meio alcalino.



A tabela abaixo apresenta o característico físico químicas do tanino obtido, comparativas a um extrato de mimosa típico.

	Mimosa	Mimosa Modificada
Tanante %	72,0	65,0
Não tanante %	21,0	29,0
Insolúveis %	1,0	0,0
Umidade %	6,0	6,0
Adstringência (T/NT)	3,60	2,24
pH	4.5 – 5.0	5,4

ENSAIOS DE APLICAÇÃO:

Recurtimento:

O tanino modificado foi utilizado em processos de recurtimento de couros wet blue em processo convencional, na preparação de estofamento, comparando-se com Tara moída e mimosa sem modificação. A formulação geral abaixo foi utilizada:

Wet blue: 1,3 – 1,5 mm de espessura

Lavagem.

Neutralização:

- 2 % Formiato de sódio
- 1,2 % Bicarbonato de sódio
- 1% de óleo sulfitado/sintético
- Tempo total: 120 minutos

Lavagem

Recurtimento:

- 3 % de Resina acrílica
- 2,5 % Tanino sintético fenólico
- 1 % de Óleo sulfitado/sintético
- 4 % **Recurtente vegetal**
- Tempo total: 50 minutos

Engraxe:

- 8 % Mistura de óleos Naturais e Sintéticos
- 2 % Óleos Vegetais Modificados
- 0,2 % fungicida
- ✓ Tempo total: 90 minutos

Fixação:

- 1,0 % ácido fórmico
- Tempo total: 30 minutos

Lavagem

Para evitar desvios nos resultados encontrados, partiu-se de peças obtidas do mesmo lote, em ensaios cruzados (1 - tanino de mimosa modificado x tara, 2 - tanino de mimosa modificado x tanino de mimosa convencional), e 10 repetições. Nas tabelas abaixo está um resumo dos resultados encontrados:

Resistência ao rasgamento - Método Baumann:

Recurtente	Espessura (mm)	Carga Máxima (N) Direção A	Carga Máxima (N) Direção B
	Média	Média	Média
Tanino de Mimosa convencional	1,23	75	76
Tara	1,21	76	95
Tanino de mimosa modificado	1,25	85	98

Valor de referência: Rasgamento contínuo Mínimo 50 N

Determinação da Solidez a luz com lâmpada ultravioleta (ABNT NBR14730/2001)

Amostra	Grau de Solidez da Cor à Luz Ultravioleta
Tanino de Mimosa convencional	Grau 2
Tara	Grau 4 - 3
Tanino de mimosa modificado	Grau 4 - 3

Valor de referência: Sem alteração no aspecto visual

Escala de azuis: Maior que 4

Corpos de prova resultante dos ensaios de recurtimento de peles utilizando-se taninos convencionais, tara e taninos modificados, utilizados nos testes de solidez à luz.



Nos resultados acima, pode-se evidenciar a melhora no aspecto resistência a luz, as demais características como toque, tamanho de poro e gravação permanecem iguais aos taninos sem modificação.

Curtimento:

O extrato de mimosa modificado foi utilizado como agente de curtimento na preparação de couros estofamentos do tipo metal free, comparativamente aos extratos convencionais de mimosa. Foi utilizada a formulação genérica abaixo em 10 ensaios de aplicação, sobre couros piquelados. Para diminuir as variações causadas pela matéria prima foram utilizados couros inteiros, em ensaios cruzados (tanino de mimosa modificado x tanino de mimosa convencional):

Peles piqueladas pH 4,12

% sobre peso calerado

Pré-curtimento:

- 6 % Tanino sintético fenólico
- 1 % Óleo sulfitado
- Tempo total: 120 minutos

Curtimento:

- 30 % **Curte vegetal**
- 6 % Tanino sintético fenólico
- 4 % Óleo sulfitado
- 0,05% fungicida
- Tempo total: 8 horas

Fixação:

- 1 % ácido fórmico
- Tempo total: 60 minutos

Lavagem

Descanso / enxugamento / descanso / rebaixamento.

Lavagem de 30 minutos.

Recurtimento:

- 2 % Resina acrílica
- 5 % Tanino resinoso (aminoplástico)
- 7 % Tanino sintético fenólico
- Tempo total: 80 minutos.

Lavagem

Engraxe:

- 12 % Mistura de Óleos Naturais e Sintéticos
- Tempo total: 60 minutos.

Fixação:

- 1,3 % de ácido fórmico (1:10)
- Tempo total: 40 minutos

Lavagem

No processo de avaliação dos couros, após o curtimento, foram encontrados os seguintes resultados:

Resistência ao rasgamento (Método Baumann)

	Espessura (mm) Média	Carga Máxima (N) Direção A Média	Carga Máxima (N) Direção B Média
Mimosa convencional	1,23	66	63
	1,17	59	64
Mimosa modificado	1,02	67	64
	1,18	64	70

Determinação da Solidez da Cor com Lâmpada Ultravioleta (ABNT NBR14730/2001)

Amostra	Solidez Cor à Luz Ultravioleta
Tanino de Mimosa convencional	Grau 2 - 1
Tanino de mimosa modificado	Grau 2 - 1

Foto dos corpos de prova obtidos nos ensaios de curtimento utilizando-se extratos de mimosa convencionais e modificados, submetidos a testes de solidez à luz.



Observa-se no teste de solidez a luz, que o tanino modificado apesar de sofrer alterações na cor, faz com que a tonalidade original seja mantida, não ocorrendo a tradicional coloração avermelhada característica dos extratos de mimosa, pela formação das antocianidinas. Desta forma fica evidenciada a redução na formação destes compostos.

As demais características, como toque, tamanho de poro, maciez não se alteraram em relação aos taninos convencionais.

CONCLUSÕES:

A modificação química com o objetivo de melhorar o aspecto solidez a luz dos extratos de mimosa proporciona um produto final que mantém a maior parte das características dos taninos deste grupo, e permite sua utilização em processos de curtimento e recurtimento, com vantagens em relação aos extratos convencionais.

BIBLIOGRAFIA

- Asen S, Stewart RN, Norris KH. 1972. Copigmentation of anthocyanins in plant tissues and its effect on color. *Phytochemistry* 11: 1139-1144.
- Asen S, Stewart RN, Norris KH. 1975. Anthocyanin, flavonol copigments, and pH responsible for larkspur flower color. *Phytochemistry* 14: 2677-2682.
- Bloor SJ, Falshaw R. 2000. Covalently linked anthocyanin-flavonol pigments from blue *Agapanthus* flowers. *Phytochemistry* 53: 575-579.
- Brouillard R. 1982. Chemical structure of anthocyanins. In: *Anthocyanins as Food Colors*. Pericles Markakis (ed.), Academic Press Inc., New York, p.1-38.
- Brouillard R. 1983. The in vivo expression of anthocyanin color in plants. *Phytochemistry* 22: 1311-1323.
- Brouillard R. 1983. The in vivo expression of anthocyanin color in plants. *Phytochemistry* 22: 1311-1323.
- Brouillard R, Dangles O. 1994. Anthocyanin molecular interactions: the first step in the formation of new pigments during wine aging? *Food Chem* 51: 365-371.
- Clifford MN. 2000. Anthocyanins - nature, occurrence and dietary burden. *J Sci Food Agric* 80: 1063-1072.
- Darias-Martin J, Martin-Luis B, Carrillo-Lopez M, Lamuela-Raventos R, Diaz-Romero C, Boulton R. 2002. Effect of caffeic acid on the color of red wine. *J Agric Food Chem* 50: 2062-2067.
- Kähkönen MP, Heinämäki J, Ollilainen V, Heinonen M. 2003. Berry anthocyanins: Isolation, identification and antioxidant activities. *J Sci Food Agric* 83: 1403-1411.
- Kähkönen MP, Hopia AI, Heinonen M. 2001. Berry phenolics and their antioxidant activity. *J Agric Food Chem* 49: 4076-4082.
- Kong J, Chia L, Goh N, Chia T, Brouillard R. 2003. Analysis and biological activities of anthocyanins. *Phytochemistry* 64: 923-933.
- Rossi A, Serraino I, Dugo P, Di Paola R, Mondello L, Genovese T, Morabito D, Dugo G, Sautebin L, Caputi AP, Cuzzocrea S. 2003. Protective effects of anthocyanins from blackberry in a rat model of acute lung inflammation. *Free Radic Res* 37: 891-900.
- Talcott ST, Brenes CH, Pires DM, Del Pozo-Insfran D. 2003. Phytochemical stability and color retention of copigmented and processed muscadine grape juice. *J Agric Food Chem* 51: 957-963.
- Viljanen K, Kivikari R, Heinonen M. 2004. Protein-lipid interactions during liposome oxidation with added anthocyanin and other phenolic compounds. *J Agric Food Chem* 52: 1104-1111.
- Yabuya T, Nakamura M, Iwashina T, Yamaguchi M, Takehara T. 1997. Anthocyanin-flavone copigmentation in bluish purple flowers of Japanese garden iris (*Iris ensata Thunb.*). *Euphytica* 98: 163-167.