A Química da Cortiça: ponto da situação

LUÍS MANUEL C. C. GIL*

É abordada a química da cortiça, nomeadamente a sua constituição, a partir da estrutura do tecido celular, fazendo-se uma descrição abreviada do estado dos conhecimentos respeitante a cada um dos grupos de constituintes e referindo-se a incidência industrial da cortiça como matéria-prima na obtenção de produtos químicos.

São também apresentadas as lacunas de conhecimento e as vias de estudo sobre este tema, acerca do qual os estudiosos não se têm debruçado tanto quanto seria de desejar, nomeadamente em Portugal, em que a cortiça possui uma importância determinante.

INTRODUÇÃO

O estudo da constituição química da cortiça foi iniciado no século XVIII, aparecendo referências bibliográficas cadenciadas ao longo do tempo, até ao início da 2ª Guerra Mundial, altura em que, dada a escassez de algumas matérias-primas, houve necessidade de implementar o estudo de produtos alternativos, entre os quais a cortiça.

Surgiu então um maior fluxo de informação relacionada com este material, sobretudo da autoria de investigadores americanos, franceses e espanhóis,

aparecendo a partir da década de 50 também alguns trabalhos de investigadores portugueses, com maior frequência nos anos 80.

Dado o interesse estratégico da cortiça no contexto nacional — e também a nível internacional, sendo de salientar que a NASA inclui este material numa lista de matérias-primas com interesse para aplicação em aeronáutica espacial e militar [1] — e verificando-se que o estudo da sua composição e aplicação de produtos químicos derivados não têm ocupado muito os químicos do nosso país, havendo ainda muito por estudar neste domínio, será importante averiguar o que actualmente se sabe, avaliando-se os temas controversos e os que ainda estão por explorar.

CORTIÇA COMO MATERIAL

A cortiça é um material com aplicações conhecidas desde a Antiguidade, sobretudo como artefacto flutuante e como vedante, cujo mercado teve uma enorme expansão a partir do início deste século, face ao desenvolvimento dos diversos tipos de aglomerados.

Por definição [2], a cortiça é o parênquima suberoso originado pelo meristema súbero-felodérmico do

sobreiro (*Quercus suber*, L.), constituindo o revestimento do seu tronco e ramos.

Macroscopicamente, é um material leve, elástico e praticamente impermeável a líquidos e gases, imputrescível, devido à pobreza em elementos albuminóides e à presença de taninos [3].

Trata-se de um tecido vegetal, constituído por células mortas, em camadas sucessivas (com valores médios entre 40 e 100 milhões por cm³), cujas membranas sofrem suberificação — deposição em camadas de compostos que lhe conferem impermeabilização — e que contêm no seu interior uma mistura gasosa rica em azoto [4].

As células produzidas no Outono são em menor número, mais curtas e de paredes celulares mais espessas do que as chamadas células de Primavera, cuja diferenciação constitui as camadas anuais (anéis), que correspondem à cortiça produzida durante um ciclo vegetativo anual.

As células de cortiça típicas têm o formato de um prisma hexagonal, estando empilhadas lateralmente de modo que cada célula está em contacto com 14 células vizinhas, e com uma disposição segundo as diferentes direcções, de acordo com o que se pode observar na Figura 1.

Figura 1. Disposição das células de cortiça

Estas células apresentam uma dimensão média de 20-25 μm e a espessura das paredes celulares é de 1,5 μm .

As paredes celulares são constituídas por três camadas — uma lamela média e uma parede primária fina lenhificada, uma parede secundária formada por camadas alternadas de suberina e ceras, e uma parede terciária de lenhina e celulose [5], como se pode ver na Figura 2. São as paredes primária e terciária que conferem a estrutura de suporte às células.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CORTIÇA

A cortiça engloba na sua composição vários tipos de compostos, que tradicionalmente são divididos em cinco grupos, apresentando os seguintes valores típicos [6]: Suberina (45%); lenhina (27%); polissacáridos (12%); ceróides (6%); e taninos (6%).

Estes grupos são assim considerados face ao conjunto de compostos que incluem e ao seu modo de obtenção/separação. Os valores médios indicados podem ter variâncias elevadas, dado a cortiça ser um material natural, cuja constituição é influenciada por diversos factores — tipo de solo, clima, condições vegetativas, idade da árvore, tipo de exploração florestal — e ainda

Figura 2. Estrutura da parede celular da cortiça

por poderem ser relativos a diferentes tipos de cortiça e métodos de análise.

A *suberina* é o componente maioritário da cortiça e tem sido um dos mais estudados. Existe nas paredes celulares, em camadas alternadas com substâncias ceróides.

É um polímero misto de monóme-

ros aromáticos e alifáticos (poliéster), com uma estrutura complexa, e constituído por ácidos gordos de cadeia longa (18 a 30 átomos de carbono), cujas funções carboxílicas se encontram esterificadas por compostos fenólicos (ligações éster entrecruzadas) [7].

Um modelo proposto [8] é o apre-

Figura 3. Proposta de modelo para a estrutura da suberina [5]

sentado na Figura 3.

Por despolimerização da suberina, obtêm-se hidroxiácidos alifáticos, ácidos gordos (mono e dicarboxílicos), alguns alcanóis e resíduos fenólicos. Verificou-se que os monômeros da suberina são maioritariamente constituídos pelos hidroxiácidos com 16 a 26 átomos, seguindo-se os ácidos dicarboxílicos e todos os outros (alcóis alifáticos e ácidos monocarboxílicos) [9], sendo os mais importantes, quantitativamente, os ácidos 22-hidroxidocosanóico, 9,10-dihidroioctadecanodióico, 9,10,18-trihidroioctadecanóico e docosanodióico. Quanto aos resíduos fenólicos, é escassa a informação.

Estes compostos, por serem multifuncionais, apresentam interesse em reacções de polimerização inter e intramoleculares, quer para o conjunto de componentes [10], quer para alguns componentes em particular [11].

Verificou-se ainda que há diferenças no teor de suberina em diferentes qualidades de cortiça, com uma diminuição deste teor para a cortiça de inferior qualidade [5].

A lenhina é também um polímero de estrutura entrecruzada, parcialmente aromática, constituído por alcoóis derivados do 1-fenilpropano [12]. Na cortiça, a lenhina é habitualmente obtida como resíduo, após extracção dos ceróides e taninos com solventes, despolimerização da suberina e hidrólise dos polissacáridos.

A macromolécula da lenhina, tem elevado peso molecular, sendo o componente que confere rigidez à parede celular. O modelo da matriz polimérica da lenhina da cortiça é o mesmo da madeira.

Dado que se trata de um polímero com uma estrutura amorfa, irregular e reticulada, ao contrário dos polissacáridos, existem valiosas aplicações possíveis para os seus fragmentos menores [13].

Os polissacáridos da cortiça, são constituídos por dois tipos de polímeros; a celulose (homopolímero) e as hemiceluloses (heteropolímeros).

Estes compostos são também polímeros de elevado peso molecular, sendo a celulose constituída por monómeros de β -D-glucopirranose, interligados por ligações glicosídicas [12].

As hemiceluloses (hexoses e pentoses), estão associadas à celulose e à lenhina na parede das células [12], sendo facilmente hidrolisadas por ácidos, originando-se os seus constituintes monoméricos. São também solúveis em água e

Figura 4. Fórmulas de estrutura dos principais triterpenóides da cortiça

em soluções fracamente alcalinas.

Os polissacáridos, em associação com a lenhina, são os responsáveis pela estrutura de suporte das paredes das células de cortiça.

A *fracção ceróide* da cortiça é constituída por alcanos (de 16 a 34 átomos de carbono), alcanóis (29 a 36 átomos de carbono) e triterpenóides (maioritários) [5,7].

Estes produtos são usualmente obtidos directamente da cortiça, por extracção com solventes orgânicos e posteriores operações de separação e purificação, o que demonstra que se encontram numa forma não combinada nas paredes das células [6,14], parecendo contribuir, conjuntamente com a suberina, para uma certa impermeabilização das mesmas.

Entre os triterpenóides, dado o seu quantitativo, são de destacar a friedelan-3-ona que corresponde a cerca de 2% em peso da cortiça e a 2-hidroxifriedelan-3-ona [6,7], cuja estrutura é apresentada na Figura 4.

Foram também isolados outros

derivados de esqueleto triterpénico [7,15]; estes compostos apresentam pesos moleculares entre 400 e 600 g/mole, com pontos de fusão entre 250°C e 320°C [16,17].

Verificou-se haver um maior teor de ceróides na cortiça virgem, quando comparada com a cortiça de reprodução. Há conhecimento de tentativas de aplicação dos ceróides em bruto, como ceras de utilização comum [10] e de alguns dos seus componentes em utilização de alto valor acrescentado [18].

Na chamada *fracção taninosa*, os taninos, obtidos da cortiça por extracção com água, são os componentes existentes em maior percentagem [19].

Estes, são compostos fenólicos que aparecem numa forma polimerizada, com pesos moleculares habitualmente compreendidos entre 500 e 3000 g/mole, sendo usualmente divididos em dois grupos [7,20]: taninos hidrolisáveis e taninos condensados.

Os primeiros, também designados pirogállicos, são constituídos por ésteres do ácido 3,4,5-trihidroxibenzóico e

da glucose e por outros compostos similares que, por hidrólise com água, dão origem a estes produtos.

Os taninos condensados (ou caté- quicos), são formados por policondesa- ção de monómeros do tipo flavonóide, constituindo polímeros de catequinas (flavanóis) e leucoantocianidinas (flava- nodióis).

Nesta fracção de componentes químicos há que referir ainda as subs- tâncias fenólicas simples, como por exemplo o *o*-dihidroxibenzeno [20].

Os taninos possuem numerosas aplicações do ponto de vista industrial [21,22] e mesmo em medicina [23].

Foram também isolados da cortiça alguns *esteróides*, obtidos dos resíduos de material suberoso, após extracção com solventes e saponificação [24], tendo sido referenciado, por exemplo, o 24R-estigmaest-5-en-3 β -ol.

A *composição mineral* da cortiça, é reflectida globalmente no seu teor de cinzas, com valor entre 1% e 3% em peso [25].

Através da análise de elementos existentes, verificou-se ser o cálcio o elemento mais abundante, existindo ainda uma quantidade proporcionalmente importante, constituída por potássio, fósforo e magnésio [5,26].

Os teores de elementos minerais da cortiça, sobretudo o cálcio e o mag- nésio, são baixos quando comparados com outros referentes à casca de árvo- res da mesma família, o que poderá estar relacionado com a baixa fertilidade dos solos onde o sobreiro floresce [27].

Um trabalho de revisão mais com- plete sobre a composição química da cortiça, reflectindo uma pesquisa biblio- gráfica exaustiva sobre este tema foi já efectuado [28], havendo conhecimento de três trabalhos posteriores [29-31].

PROCESSOS DE OBTENÇÃO E APLICAÇÕES DOS COMPONENTES QUÍMICOS DA CORTIÇA

Em 1949, iniciou-se a produção industrial em França, de produtos quími- cos a partir da cortiça, baseada nas patentes de dois professores franceses, para obtenção de uma mistura de ácidos gordos, por saponificação directa de gr- anulado de cortiça, com uma solução alcalina [32]. Tem-se conhecimento de terem sido montadas a fábrica FRANSU- BER e posteriormente a QUICOR, res- pectivamente em França e Portugal, ten- do no caso português a fábrica sido

encerrada ao fim de poucos anos (extraía ceras e ácidos gordos da cortiça para fins diversos).

Estes processos [32,33] permitiam a obtenção da mistura de ácidos gordos da cortiça, mas como havia interesse na obtenção de diversos monómeros isola- dos, foram desenvolvidos processos baseados na diferente solubilidade dos sais compostos. Um destes processos foi também objecto de patente no nosso país [34] e há conhecimento de um outro patenteado nos Estados Unidos [35].

As primeiras referências sobre as aplicações dos monómeros da suberina, individualmente ou em grupo, relacio- nam-se com a obtenção de materiais poliméricos e com a utilização de um dos monómeros na síntese de produtos para perfumaria [10,11]. Esta síntese, dá origem a uma cetona cíclica, com aroma a almíscar [14]. São descritas aplicações de misturas de ácidos gordos em emul- são na estabilização da borracha [3,10] e para conferir propriedades de aderência a vernizes [32,36].

A utilização da polimerização dos monómeros da suberina, após pré-des- polimerização, como auxiliar de aglome- ração de partículas de cortiça, foi um processo também já patenteado [29,37] em Portugal.

No caso da lenhina, pode-se, por exemplo, obter a vanilina (fragância e sabor) a partir dos seus fragmentos [13]. São também conhecidos métodos para a produção de polímeros de diferentes tipos, a partir da lenhina e dos seus pro- dutos de degradação de baixo peso molecular [38]. Há também outras uti- lizações possíveis: como fonte de energia e no fabrico de colas do tipo fenol-for- maldeído [38].

Nos finais da década de 40 surgi- ram também as aplicações industriais para os ceróides da cortiça, uma vez que, dado o seu elevado ponto de fusão, estas ceras permitem substituir com vantagem as ceras de utilização comum, com fins variados, como sejam o revesti- mento de frutas, aplicações em tintas e vernizes, ceras e graxas industriais e outras [39], sobretudo para aplicações alta temperatura.

Do ponto de vista industrial, refira- se, no entanto, a obtenção mais fácil e vantajosa dos ceróides da cortiça, a par- tir de um resíduo da indústria corticeira, os condensados do vapor de cozimento do aglomerado negro, que constituem só por si um extracto em bruto da corti- ça. É assim possível obter, por exemplo,

a friedelan-3-ona, através de operações fáceis de extracção, separação e purifi- cação, cuja aplicação em formulações para cura de certos tipos de cancro, inflamações, úlceras e desinterias foi já estudada [18]; conhecem-se também as suas propriedades anti-fágicas para cer- tos insectos [18,30].

Entre as utilizações industriais dos taninos referem-se a curtição de peles, a protecção de redes de pesca, aplicação em tintas e inibidores de fungos [21,22]. São referidas ainda aplicações em medi- camentos para doenças do coração [23]. Além deste tipo de utilizações, os taninos condensados, podem ser usados como matéria-prima na síntese de resinas do tipo fenol-formaldeído [40].

CONCLUSÕES

Como se pode depreender dos tra- balhos publicados sobre a química da cortiça, a evolução dos conhecimentos foi acompanhando os avanços da quími- ca laboratorial. As novas técnicas analíti- cas que foram surgindo permitiram novas aproximações e o esclarecimento de algumas questões ainda pendentes.

Apesar de tudo isto, pode-se afir- mar que há ainda muito por estudar nes- te campo, quer no que diz respeito à identificação de novos compostos, prin- cipalmente dos grupos de componentes menos estudados, nomeadamente os taninos e a lenhina, quer partindo poste- riormente para estudos de aplicação des- tes, nos mais variados domínios.

Mais especificamente, no caso de suberina parece evidente que foram esquecidos os compostos aromáticos, cuja quantificação e identificação poderi- am contribuir para o esclarecimento da controvérsia ainda existente, relativa- mente à sua estrutura. Para além de estudos com interesse sobre novos tipos de polímeros, baseados nos monómeros da suberina, seria ainda importante apro- fundar os estudos da sua ciclização e aplicações.

Por outro lado, poderia ainda ser estudada a reactividade e actividade (nomeadamente biológica) dos compos- tos obtidos da cortiça ou dos seus deri- vados, no seguimento de alguns dos estudos já efectuados.

Estes estudos para novas aplica- ções, deveriam ter como objectivo priori- tário a obtenção de produtos de alto valor acrescentado, e de um modo integrado que permita a utilização de todas as frac- ções constituintes, valorizando o papel da

cortiça como matéria-prima de base.

Finalmente, e dado a cortiça ser um produto natural, cuja composição varia devido a inúmeros factores, seria muito interessante relacionar a sua composição química, através da quantificação individual ou relativa de grupos de componentes, com o comportamento e características macroscópicas da cortiça, permitindo quantificar a "qualidade" do material, o que até aqui tem sido realizado de modo muito subjectivo.

REFERÊNCIAS

1. J. Cobra, "As questões da qualidade face ao desenvolvimento de estratégias empresariais", Intervenção no *Seminário Internacional de Cortiça*, Porto, Novembro 1991.
2. Norma Portuguesa NP-273-Cortiça. Terminologia-CT-16, IPQ, Lisboa, 1970.
3. M.J. Gonçalves, "Química da cortiça - Contribuição para o seu conhecimento". *Boletim do IPF-Cortiça*, **191** (1954) 303; **193** (1954) 7.
4. J.V. Natividade, *Subericultura*, Porto, Ministério da Economia - Direcção Florestais e Agrícolas, 1950.
5. M.M. Caldas; J.M.L. Ferreira; M.A. Borges, "Abordagem sobre a caracterização química da cortiça nas várias etapas do processamento industrial", *Boletim do IPF - Cortiça*, **560** (1985), 549.
6. A. Guillemonat, "Progrés récent des l'étude de la constitution chimique du liège". *Bull. Fac. Sci. Marseille*, (1960), 45.
7. H. Pereira, "Constituição química da cortiça — Estado actual dos conhecimentos", *Boletim IPF - Cortiça*, **483**, (1979), 259.
8. P.E. Kollattukudy, "Lipid polymers and associated phenols", in F.A. Loewus, and V.C. Runeckles, *The Structure, Biosynthesis and Degradation of Wood*, Plenum, 1977, 7-227.
9. P.J. Holloway, "Composition of suberin from the corks of *Quercus suber* and *Betula pendula* roth". *Chem. Phys. Lipids*, **9** (2) (1972), 158.
10. J. D'A. Martinie, "Uma nova utilização da cortiça", *Boletim JNC*, **140** (1950) 241.
11. J.F. Yanes, S.G.B. Ozores, "Polímeros obtidos a partir de los ácidos del corcho". *Rev. Plásticos Modernos*, **159** (1969) 691.
12. J.F. Sian, *Transport Process in Wood*, Springer Verlag, Berlim (1984) 63-70.
13. J.S. Carvalho, J. S., "Algumas reflexões sobre a investigação química da cortiça", *Boletim JNC*, **287-288** (1962) 219-247.
14. I. Ribas-Marques, "Étude sur la constitution chimique du liège". *Chimie & Industrie*, **68** (1952) 333.
15. I. Ribas-Marques, J. Fernandez-Salgado, "Química del corcho-XXIII. Investigaciones sobre los triterpenoides". *Boletim IPF - Cortiça*, **436** (1975) 35.
16. N.L. Drake, R.P. Jacobsen, "Cerin and Friedelin. I. Their Molecular Weights and Empirical Formulas". *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935) 1570.
17. Y. Chrétien-Béssière, L. Duhamel, - Sur la présence de bétuline dans la liège". *Mem. Soc. Chimique, Franç.* (1962) 228.
18. R.F. Chandler, S.N. Hooper, "Friedelin and associated triterpenoids". *Phytochemistry*, **18** (1979) 711.
19. H. Pereira, "Doseamento dos taninos da cortiça de *Quercus suber* L.", *Boletim IPF-Cortiça*, **550** (1984) 244.
20. J. Soares, Taninos na cortiça. Laboratório de Estudo e Ensaio da Cortiça, Separata, Instituto dos Produtos Florestais, Lisboa, 1974.
21. J. Doat, "Les tanins dans les bois tropicaux". *Bois et Forêts des Tropiques*, **182** (1978) 37.
22. F. O'Flaherty, *Chemistry and Technology of Leather*. Vol. 4, Reinhold, 1965, 98-160.
23. R. Ikan, *Natural Products-A Laboratory Guide*. Tel Aviv, Israel UP, 1969, 174-176.
24. J. Fernandez-Salgado, I. Ribas-Marques, "Química del corcho. XXI. Identificación de β -sitosterol y campesterol". *Acta Científica Compostelana*. **IX** (1972) 139.
25. V. Marques, F. Mata, H. Pereira, "Composição mineral dos desperdícios de cortiça proveniente da indústria de granulados". *Boletim IPF-Cortiça*, **574** (1986) 233.
26. F. Mata, V. Marques, H. Pereira, "Influência da granulometria na determinação de elementos minerais na cortiça". *Boletim IPF-Cortiça*, **569**, (1986), 68.
27. A.M. Rodrigues, "Química da cortiça-Contribuição para o seu estudo". *Boletim IPF-Cortiça*, **583** (1987) 23.
28. L. Gil, *Cortiça. Tecnologia de Processamento e Constituição Química*. DTIQ/LNETI, Nº 3, 1988.
29. L. Gil, *Fabrico de Aglomerados de Pó de Cortiça com Pré-Despolimerização da Suberina*. Dissertação de Mestrado em Química Orgânica Tecnológica, UNL/DTIQ, 1988.
30. C. Moiteiro, M.R. Tavares, M.J.M. Curto, *Produtos químicos obtidos a partir dos condensados do aglomerado negro de cortiça - Comunicação no 11º Encontro Anual da SPQ, LNEC, Lisboa, 1988.*
31. M.L. Mata, *Identificação dos Constituintes Químicos do Pó de Cortiça e Sua Valorização por Hemisíntese*. Dissertação de Mestrado em Química Orgânica Tecnológica, UNL/DTIQ, 1991.
32. A. Dugelay, "A química da cortiça. Primeiros resultados - Perspectivas futuras". *Boletim JNC*, **225** e **226** (1957) 257, 293.
33. Patente Portuguesa Nº 28599 (1951) - Processo para extrair ácidos orgânicos da cortiça sob a forma de ésteres, e produtos obtidos (A. Guillemonat).
34. Patente Portuguesa Nº 27590 (1959) - Processo de separação dos ácidos gordos da cortiça em várias fracções e preparação de produtos derivados, alguns no estado puro - (A. Guillemonat).
35. Patente Americana Nº 2872464 (1959) - Obtaining cork acids - Z.R. Brown; B. Rosen.
36. B. Mesquita, "Química da Cortiça". *Boletim JNC*, (1953) 310.
37. Patente Portuguesa Nº 88239 (1990) - Processo para a produção de aglomerados do pó da cortiça sem adição de colas, mediante pré-despolimerização da suberina e posterior polimerização por prensagem e aquecimento (L. Gil).
38. J.J. Lindberg; V.A. Era; T.P., Jahiainen, "Lignin as raw material for synthetic polymers". *Applied Polymer Symposium*, **28** (1975) 269.
39. A. Guillemonat, "Le liège, matière première d'une industrie chimique". *Revue du Bois et de ses Applications*, **4(1)** (1949) 4-6.
40. H. Pereira; V. Prata, "Utilização de extractos taninosos da cortiça como fonte fenólica no fabrico de resinas". *Boletim IPF-Cortiça*, **511** (1981) 119.

* UTIMC/INETI

Estrada das Palmeiras,
2745 Queluz de Baixo