Historical Essays
The article describes the characteristics structural interns of the parchment

CARACTERÍST INTERN

por
Leopold Rodés

O conjunto de ensaios históricos sobre o pergaminho foi iniciado com um primeiro ensaio dedicado aos precursores do pergaminho; um segundo focalizando seu apogeu e seu perigeu; um terceiro relativo às técnicas para seu preparo, deixando para o presente ensaio uma descrição das características estruturais internas que, com suas leis químicas e físicas decorrentes das suas passadas funções biológicas, se constituíram em desafios limitantes quando ignoradas ao longo da evolução do seu beneficiamento, ou como elementos orientadores de grande valia, quando translucidamente intuídas pelos pergaminheiros dos velhos tempos.

Composição química

As peles de animais superiores de pequeno porte são o ponto de partida para a obtenção do pergaminho, cuja composição química é a que resulta dos sucessivos tratamentos aos quais é submetida uma pele para seu beneficiamento. Assim sendo, na composição química dos pergaminhos teremos representados os principais componentes orgânicos das peles, isto é: proteínas, gorduras e carboidratos, entre outras muitas substâncias orgânicas naturais.

As proteínas, componentes principais

Os polímeros orgânicos elaborados pelos seres vivos pertencem a um dos seguintes grandes grupos de macromoléculas: os ácidos nucléicos, destinados a conservar informação útil para a duplicação dos organismos; as proteínas, com múltiplas funções: como unidades para construir estruturas especializadas, robustas e elásticas; como catalisadores específicos de reações bioquímicas ligadas à reprodução e ao crescimento dos seres vivos; os polissacarídeos, como materiais estruturais, nos quais pode ser armazenada uma reserva energética; e os lipídeos, cujas estruturas também permitem armazenar energia, porém com uma eficácia superior à dos polissacarídeos, visto que a oxidacão destes últimos gera menos calorias que a queima das gorduras.

Por serem as proteínas a estrutura molecular mais abundante na pele, o seu estudo facilita a compreensão de como e por que os pergaminhos oferecem características que os tornam um excelente suporte para a escrita.

As proteínas são formadas por α-aminoácidos, moléculas que apresentam, simultaneamente, uma função amina e uma função ácida. Das ligações entre um grupo amino e um grupo ácido, resultam compostos denominados peptídios, os quais, por se apresentarem concatenados linearmente entre si, são também conhecidos como polipeptídios. A espinha dorsal de um polipeptídio consiste na repetição da unidade molecular -N-C-CO- (figura 1), onde ao carbono saturado de cada unidade molecular repetida fica ligada uma cadeia lateral diferente (figura 2). O conjunto de cadeias laterais identificadas nas proteínas totaliza uma vintena, e sendo que os aminoácidos presentes numa proteína somam várias centenas, é praticamente infinito o número de combinações possíveis para a seqüência de localizações das cadeias laterais "penduradas" ao longo da molécula polipeptídica. Portanto, é correto inferir que, entre as combinações alternativas se encontra a da proteína cujo bom desempenho na sua função bioquímica é definido por aquela alternativa que apresenta o conjunto mais conveniente de propriedades físico químicas. Os α-aminoácidos naturais mais relacionados com as proteínas que integram os pergaminhos são listados na tabela 1.

Ao gerar um polipeptídio, a biosíntese incorpora, na sua molécula, uma tendência espontânea para adotar a estrutura mais conveniente à função biológica que caracteriza aquela proteína Por ser a sua configuração determinada e mantida pelos enlaces entre os átomos que

ICAS ESTRUTURAIS
AS DOS PERGAMINHOS

formam a molécula, o estudo da participação desses enlaces na configuração das estruturas permite entender melhor suas funções biológicas e suas transformações posteriores.

A estrutura denominada "nativa" é aquela que permite identificar uma proteína entre outras, pela sua função específica e pela sua estrutura tridimensional, parâmetros pelos quais ela pode ser reconhecida como uma substância quimicamente definida e biologicamente diferenciada. No seu estado "nativo", as proteínas se apresentam estruturadas em configurações que podem ser determinadas mediante análises instrumentais confiáveis, o que permite estabelecer correlações válidas entre os "perfis" de uma configuração espacial e as respectivas atividades bioquímicas.

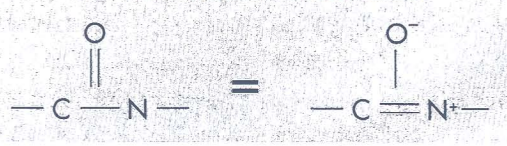
Estrutura tridimensional dos polipeptídios

A composição das proteínas mostra a presença de longas cadeias moleculares formadas por aminoácidos interligados por enlaces peptídicos, possibilitando diversos posicionamentos no espaço tridimensional.

As tridimensionalidades observadas permitem a seguinte classificação:

- estrutura primária, decorrente das ligações covalentes indicadas pelas fórmulas estruturais dos polipeptídios;
- estrutura secundária, proveniente de ligações entre grupos funcionais de aminoácidos próximos entre si nas cadeias polipeptídicas. Essas ligações demandam curvar especificamente o eixo linear da cadeia molecular, o que induz a configuração helicoidal da α-hélice;
- estrutura terciária é determinada pelas interações entre grupos funcionais distantes entre si na cadeia de polipeptídios. Essas ligações demandam uma aproximação dos grupos participantes distanciados, para tornar viável a nova ligação, o que é conseguido mediante curvaturas mais fechadas ao longo da configuração helicoidal, assim encurtando a distância e facilitando a ligação. Isto resulta em configurações moleculares mais retorcidas e irregularmente espiraladas, com encavalamentos estruturais que diminuem (ou anulam) a função bioespecífica "nativa";
- estrutura quaternária é a resultante de ligações entre os grupos funcionais situados em cadeias de polipeptídios diferentes, denominados β-laminar, ou γ-reticulada, segundo se trate de enlaces entre duas ou três cadeias de polipeptídios, respectivamente.

Figura 1: Estruturas em ressonância



A biosíntese gera estruturas com atividade biológica específica

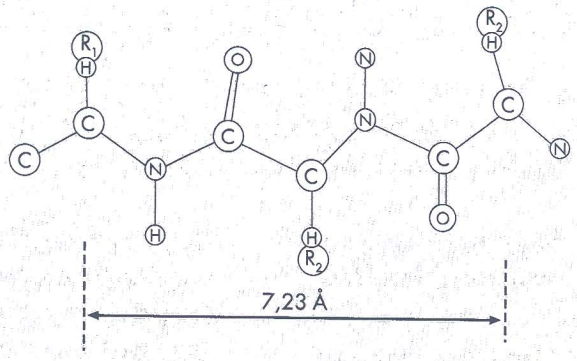
Os ribossomos são organelas celulares compostas de ácido ribonucléico e proteínas, onde ocorre a síntese da cadeia polipeptídica. O estudo dos mecanismos que determinam a seqüência e direcionamento das dobras espiraladas não é fácil. No entanto, na biogênese dos polipeptídios, as cadeias são formadas com a configuração tridimensional que otimiza o desempenho funcional da proteína correspondente, o que mostra que a especificidade biológica depende muito da configuração gerada na gênese das macromoléculas.

Existem diversos fatores indutores de mudanças na atividade celular pelas repetidas dobras na cadeia de polipeptídios, pelas quais é alterada a estrutura "nativa". Quando em solução, estas cadeias se apresentam com uma tendência a se dobrar sobre si mesmas e dependendo de diversos fatores (concentração, temperatura, pH, agitação, entre outros) podem formar um emaranhado de espirais enroscadas entre si, numa falta de ordenamento espacial que, sem prejudicar a sua estrutura primaria, pode originar uma perda substancial da sua atividade biológica, significando uma "degradação"

com relação a sua estrutura nativa. Quando o grau de alteração leva à perda total da sua atividade específica, a proteína é considerada desnaturada

A reversão à bioatividade nativa demanda a intervenção de algum fator favorecedor de uma configuração menos curvada do eixo da espiral polipeptídica, para nela induzir uma morfologia fibrosa isenta de dobras, num equilíbrio estável.

Figura 2: Elementos repetitivos na cadeia polipeptídica



Proteínas fibrosas e proteínas globulares

As proteínas podem ser divididas em dois grupos: as fibrosas e as globulares (ou solúveis). As primeiras incluem várias proteínas que servem como elementos estruturais nos tecidos animais, de forma semelhante à função das fibras celulósicas vegetais.

Nas proteínas fibrosas, os aminoácidos se apresentam com estruturações espaciais que podem configurar uma α-hélice, umas folhas β-laminadas ou uma tripla hélice que, por sua vez, vai se retorcendo para configurar uma nova α-hélice mais complexa, como a da queratina. A tripla hélice do colagênio da pele constitui uma fibra muito resistente por causa de suas cadeias polipeptídicas estarem as três unidas e torcidas umas sobre as outras, como os fios numa corda.

Entre as proteínas fibrosas, encontram-se as de *colagênio,* de *queratina* e as de *elastina* e de *fibroina*

Nas proteínas globulares (ou solúveis), as cargas positivas e negativas dos grupos funcionais nos aminoácidos interagem ao longo da cadeia protéica da qual fazem parte induzindo sua orientação da seguinte maneira: os grupos hidrofílicos tendem a combinar com água e os grupos hidrófobos mostram uma preferência para se combinar mais entre eles do que com a água. Assim, quando numa proteína existem muitos grupos hidrófobos, a cadeia por eles formada tenderá a enroscar formando uma bolota, com os grupos hidrófobos voltados para o centro e voltados para o exterior da esfera, formando uma camada "ouriçada": os hidrofílicos A configuração globular resultante, com os grupos hidrofílicos externos na superfície globular, torna estas proteínas facilmente solúveis ou dispersáveis em meio aquoso. Exemplos de proteínas solúveis são as *albuminas* e as *globulinas.*

Membranas biológicas e sua estrutura interna

As membranas naturais consistem numa montagem de diversas moléculas formando uma peneira, cuja malha permite, no seio de líquidos, criar e manter segregadas substâncias químicas em espaços diferenciados pelos gradientes de concentração das suas soluções neles mantidas. A estrutura interna das membranas naturais (o pergaminho é um exemplo) consiste num reticulado de proteínas fibrosas no qual ficam inseridas estruturas moleculares de componentes naturais, como lipídios, carboidratos, compostos heterocíclicos e outros compostos orgânicos de complexidade elevada e que contribuem na orientação do reticulado protéico.

A textura é uma expressão da configuração e constituição internas

Das três camadas que formam a pele, a derme se apresenta com um teor elevado de proteínas fibrosas, cujo colagênio é muito indicado para o substrato destinado a acolher a escrita. As respectivas composições das duas camadas vizinhas apresentam substâncias propensas a uma putrefação, e sua presença no pergaminho deve ser evitada. Do lado da epiderme, um excesso de queratina; do lado da hipoderme, abundantes proteínas solúveis, gorduras e carboidratos junto com resíduos difíceis de eliminar por estarem fortemente aderidos. Estes materiais residuais podem ser eliminados mediante um tratamento por enzimas proteolíticas extraídas dos pâncreas dos animais esfolados, pelas quais os resíduos protéicos são decompostos em moléculas menores, facilmente lixiviadas. Essa prática foi consagrada desde tempos antigos, pelos resultados satisfatórios conseguidos.

Pelo acima exposto, é lícito visualizar a manufatura do pergaminho como uma seqüência de procedimentos cujo objetivo final é a eliminação física das camadas epidérmica e hipodérmica, para deixar predominantemente a derme. Isto é conseguido eliminando das superfícies da derme "central" resíduos não desejados provenientes das camadas vizinhas. Após essa limpeza, as duas faces da folha de

pergaminho devem ser ainda convenientemente padronizadas no que diz respeito a sua absorvência para poder acolher de modo previsível e confiável as tintas da escrita e os preparados coloridos das iluminuras.

Mesmo após a sua uniformização, as duas faces da uma folha de pergaminho apresentarão sempre diferenças entre a correspondente à epiderme e que provêm da parte interna da pele original. A maior ou menor uniformidade vai depender da habilidade e experiência do pergaminheiro

Espaços intermoleculares

É importante a uniformização da capacidade de absorver ou "fixar" solutos ou partículas sólidas dispersas em líquidos, no interior da massa aparentemente compacta que oferece o pergaminho. A absorvência depende dos caminhos abertos e disponíveis para, penetrando no interior do material que constitui o pergaminho, estabelecer contato com as superfícies dos ductos capilares, fendas, bolhas ou cavidades interiores acessíveis, todas elas incluídas no conceito de porosidade.

É nessas superfícies internas disponíveis e acessíveis, onde ocorrem os fenômenos de adsorção, isto é, aqueles que "fixam", num ponto do interior de um sólido poroso, aquele soluto carregado por um solvente líquido ou uma partícula sólida nele mantida em suspensão. A disponibilidade de um ponto da superfície interior para fixar uma substância não significa, porém, que esteja desocupado; ele estará provavelmente mantendo outra substância aderida naquele lugar com uma força cuja intensidade vai depender da sua estrutura físico-química. A partícula introduzida somente terá condições de se "fixar" num ponto da superfície interior do sólido quando sua propensão para aderir sobre o reticulado de fibras protéicas, que configura aquela superfície, for maior que a afinidade do ocupante a ser deslocado.

Este mecanismo de substituição preferencial obedece a uma escala de intensidade para os valores que expressam a maior ou menor força de atração (ou de adesão) de diversas estruturas moleculares com relação à superfície adsorvente, permitindo visualizar um comum denominador conceptual para a seguinte família de fenômenos: pontes de hidrogênio, hidratação, plastificação e lubrificação interna.

Tabela 1: a-aminoácidos relacionados com as proteínas dos pergaminhos

Nome	Fórmula química da unidade protéica	Abrev.
Arginina	$HN{=}C(NH_2)NH(CH_2)_3CH(NH_2)COOH$	Arg
Lisina	$H_2N(CH_2)_4CH(NH_2)COOH$	Lys
Tirosina	$p\text{-}HOC_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$	Tyr
Cisteina	$HSCH_2CH(NH_2)COOH$	Cys
Histidina	$[N(CH)_2NH]CCH_2(NH_2)COOH$	His
Ac.glutâmico	$HO\text{-}COCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$	Glu

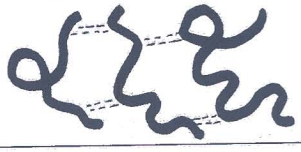
As pontes de hidrogênio constituem o mecanismo responsável pela grande fixação de água molecular sobre as estruturas protéicas da pele e, portanto, do pergaminho. É oportuno recordar que, durante a imersão em salmoura numa etapa inicial do beneficiamento, foi induzida uma desidratação em decorrência da maior afinidade da água contida nas peles processadas, para com a solução salina saturada da salmoura. Esta desidratação "limpou" o interior do sistema capilar ao extrair, dissolvidos ou arrastados pela água expulsada, diversos compostos orgânicos. Numa etapa subseqüente, era providenciada uma reidratação mediante mergulho em água limpa ou em água contendo, em solução, algum composto regulador da sua absorção e da subseqüente adsorção específica.

A hidratação (adsorção de água) pelo pergaminho decorre da sua higroscopicidade, propriedade pela qual uma substância adsorve umidade presente no ambiente local, quando a pressão de vapor da água "retida" superficialmente na substância é menor do que a da água presente na atmosfera circundante. Caso a pressão de vapor da água na atmosfera for menor que a da água adsorvida numa substância higroscópica, esta última entra num processo de secagem pelo qual cede água para a atmosfera. Os componentes protéicos do pergaminho são os principais responsáveis pela adsorção de água nas suas superfícies internas, onde essa "fixação" puxa a sua entrada e deslocamento capilar pela absorção através da porosidade do material. Quando exposto a níveis elevados de umidade, a membrana de pergaminho tende a intumescer, aumentando seu volume específico; quando exposto a condições de extrema sequidade, o pergaminho tende a ceder água adsorvida nas superfícies interiores, provocando encolhimentos que resultam em ondulações e endurecimentos localizados que o tornam rígido e pouco flexível. Embora seja possível devolver-lhe as suas características originais, este aspecto representa um grave risco para alguns dos elementos da escrita sustentados pelo suporte, como são as tintas de escrever e os pigmentos utilizados na pintura de iluminuras, quando, apresentando coeficientes de dilatação e contração diferentes do suporte, correm o risco de se soltar e desprender da superfície do pergaminho.

O plastificante abre novas áreas superficiais ao se-

parar macromoléculas acompanhando planos de clivagem causados por imperfeições em áreas de cristalinidade elevada. Estes planos de clivagem supõem fendas "ocultas" cujas superfícies justapostas são assim mantidas pela força resultante de um equilíbrio entre as ligações que desaparecem e as novas que se formam entre as superfícies de uma fenda intermo-lecular. O plastificante, ao se "fixar" nos lugares liberados pelas ligações desaparecidas e ainda não ocupados pelas novas, vai debilitando as forças que mantêm unidas as superfícies clivadas, assim promovendo a separação física intermolecular, o que provoca mudanças nas características físicas do sólido. Entre elas, um aumento volumétrico acompanhado de uma rigidez menor e elasticidade e flexibilidade maiores que explicam a denominação de plastificante. Em polímeros sólidos, um plastificante "acidental" pode provocar rachaduras na massa moldada.

Tabela 2: Tipos de estruturas protéicas

TIPO	REPRESENTAÇÃO GRÁFICA
α - hélice	
Dobras e curvas desordenadas	
Heterogênea	α-hélice dobras ao acaso
β - laminada	
γ - reticulada	

Na lubrificação adequada da estrutura interna de fibras protéicas, os lipídios integrados nas peles de animais superiores usadas na preparação do pergaminho acumulavam duas funções: o controle da perda de água decorrente da transpiração pela pele e a conservação do conjunto das suas importantes características mecânicas (elasticidade, flexibilidade e maleabilidade). Estas duas funções eram conseguidas mediante uma lubrificação interna das fibras protéicas que formam a estruturação fibrosa das peles. No pergaminho, torna-se necessário estabelecer uma lubrificação semelhante, sendo ela conseguida pela incorporação de uma gordura rica em fosfolipídeos, colesteróis e/ou insaponificáveis, com seus grupos hidrofílicos e hidrófobos equilibrados adequadamente para controlar os fenômenos de adsorção e dessorção de água nas suas superfícies internas.

Quando uma folha de pergaminho é curvada, a parte côncava apresenta uma superfície sujeita a forças de compressão lateral; na superfície convexa oposta, as forças são de compressão. Durante a escrita e leitura, cada virada de página inverte a posição das forças aplicadas nas duas faces da folha, induzindo uma alternância entre tração e compressão que, pela sua repetição, debilita alguns enlaces internos e provoca pequenas fissuras estruturais, cuja propagação resulte numa crescente fragilidade da membrana de pergaminho, prejudicando assim a estabilidade do material escrito suportado.

Conclusões

Os conhecimentos que permitiram o desenvolvimento do pergaminho na cidade de Pérgamo se fundamentaram na experiência prática acumulada durante milênios sobre os diversos usos das peles de animais selvagens ou domesticados. O aparecimento de um novo e revolucionário suporte para a escrita, o papel, logo mais deixou evidente que o pergaminho era muito mais adequado para registrar documentos, visando uma preservação temporal prolongada.

Por muito tempo, o uso do pergaminho ficou limitado em quantidade e estacionário na sua qualidade, ao serem mantidos os métodos usados nas antigas manufaturas. No entanto, a introdução de melhorias técnicas decorrentes de novos conhecimentos provenientes das modernas pesquisas científicas sobre os aspectos químicos, físicos e biológicos das peles podem abrir novas oportunidades para as membranas de pergaminho.

Os conhecimentos sobre aspectos fisiológicos da pele estão à disposição dos interessados, esperando, no formato tradicional de memória impressa sobre papel, a consulta de eventuais interessados. Certamente, a biologia da pele, esta vestimenta natural dos seres vivos que, os protegendo in-vivo das intempéries ambientais, oferece ainda inúmeras utilidades no seu aproveitamento pós-mortem, pode fornecer "modelos" potencialmente úteis no desenvolvimento de estruturas de vida longa e duradoura para uma memória nelas armazenada. ▲