

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Priscila Auad

**COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE TANINOS VEGETAIS,
CURTIMENTO E PROPRIEDADES NOS COUROS**

Porto Alegre
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Priscila Auad

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE TANINOS VEGETAIS, CURTIMENTO E PROPRIEDADES NOS COUROS

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do título de mestre em engenharia.

Orientadora: Profa Dra. Mariliz Gutterres Soares;
Co-orientadora: Dra. Franciela Spier

Área de concentração: Pesquisa e de envolvimento de Processos.

Linha de Pesquisa: Materiais a Indústria Química: Couros.

Porto Alegre

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

B242q Auad, Priscila
Composição química de taninos vegetais, curtimento e propriedades nos couros. / Priscila Auad. – Porto Alegre, 2018.
79 f. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Escola de Engenharia, 2018.

Orientadora: Profa. Dra. Mariliz Gutterres Soares;

Co-orientadora: Dra. Franciela Spier

1. Acácia. 2. Curtume. 3. Tanino vegetal. 4. Quebracho. 5. Castanheiro. 6. Tara. 7. Mirabolano.

Priscila Auad

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE TANINOS VEGETAIS, CURTIMENTO E PROPRIEDADES NOS COUROS

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do título de mestre em engenharia.

Aprovada em 15.06.2018

Dra. Ana Rita De Araujo Nogueira - EMBRAPA

Dr. Anderson Stoffels Mallmann - TANAC S.A

Dra. Juliana Tolfo da Fontoura - COTRISUL

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a inúmeras pessoas que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e, mais do que isso, incentivaram toda a trajetória do mestrado...

... ao meu noivo Lucas Primo, pela compreensão e amor durante toda minha vida acadêmica.

... às minha orientadora Mariliz Gutterres e co-orientadora Franciela Spier, pela confiança que foi depositada em mim e por terem sempre auxiliado e incentivado a conclusão deste trabalho. Sou eternamente grata pela disposição em me ajudar nessa etapa de minha vida.

... aos meus pais Rosaura e Rogério por não terem medido esforços no incentivo à educação.

... à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pelo ensino de qualidade e pela trajetória que foi proporcionada na minha profissão.

RESUMO

O Brasil é o país que possui o maior rebanho bovino comercial do mundo, e o balanço de exportações de couro vem demonstrando ascensão no número de metros quadrados de couros exportados. No processo produtivo, a etapa de curtimento é de extrema importância para transformar a pele bovina em couros, tornando-a resistente ao ataque de microorganismos, além de conferir enchimento e garantir maior estabilidade hidrotérmica do material. O crescente apelo ambiental pela utilização de materiais renováveis na indústria levou aos taninos vegetais desempenharem papéis importantes como compostos curtentes na indústria coureira. Os taninos são estruturas fenólicas complexas, existindo uma quantidade considerável de parâmetros químicos que podem ser mensurados através de diversas técnicas analíticas. Por outro lado, para os couros, também existem ensaios empregados no produto final, cujo desempenho pode depender do material curtente utilizado. No presente estudo, foram empregados cinco tipos de taninos de maior uso na indústria coureira para avaliação de parâmetros químicos e posterior associação com propriedades nos couros: tanino de acácia, quebracho, castanheiro, mirabolano e tara. Inicialmente, foi realizada uma revisão bibliográfica, a fim de determinar propriedades químicas de maior relevância a serem mensuradas nos taninos no contexto de sua utilização como agentes curtentes. Nesse sentido, elencaram-se os ensaios de determinação de tanantes totais, não-tanantes, sólidos insolúveis, sólidos solúveis, sólidos totais, fenóis totais e massa molecular média para os taninos. Os parâmetros de percentual de sólidos insolúveis, sólidos solúveis não-tanantes e tanantes totais distinguiram bem os grupos de taninos que atravessaram dos que não atravessaram o couro. Assim, pela análise de insolúveis ser a mais simples e direta delas, recomendar-se-ia o seu uso para definir uma faixa de corte para distinguir o desempenho dos taninos no curtimento. A análise de FTIR-UATR foi útil na caracterização e distinção dos taninos nas famílias dos hidrolisáveis e condensados. Os ensaios de temperatura de retração e distensão da flor nos couros também mostraram associação com o atravessamento dos taninos nas peles durante o curtimento. Por fim, a diferença total de cor após exposição à luz UV também foi avaliada para os couros curtidos com os taninos vegetais, sendo

que os taninos hidrolisáveis apresentaram uma menor diferença de cor em relação aos condensados.

Palavras-chave: Acácia, curtimento, taninos, quebracho, castanheiro, tara, mirabolano.

ABSTRACT

Brazil is the country with the largest commercial cattle herd in the world, and the balance of exports of leather has shown a rise in the number of square meters of exported leather. In the production process, the tanning step is extremely important to transform the skin into leather, making it resistant to the attack by microorganisms, as well as providing filling and assuring greater hydrothermal stability of the material. The increasing environmental approach for the use of renewable materials in the industry has led to vegetable tannins an important role as tanning compounds in the leather industry. Tannins are complex phenolic structures and there are a considerable amount of chemical parameters that can be measured through various analytical techniques to characterize them. On the other hand, for hides, there are also tests used in the final product, whose performance may depend on the tanning material used. In the present study, five types of tannins highly used in the tanning industry were used for the evaluation of their chemical parameters and later correlation with properties in hides: Black Wattle (*Acacia mearnsii*), Quebracho (*Schinopsis lorentzii*), Chestnut (*Castanea sativa*), Tara (*Caesalpinia spinosa*) and myrabolan (*Terminalia chebula*). Initially, a bibliographical review was carried out to determine the most relevant chemical properties to be measured in the tannins in the context of their use as tanning agents. In this context, the assays for the determination of total tannin polyphenols, non-tannin polyphenols, insoluble solids, soluble solids, total solids, total phenols and average molecular weight for tannins were performed. FTIR-UATR analysis was useful in characterizing and distinguishing tannins in their families of hydrolysates and condensates. The Mann-Whitney-U test showed that the insoluble solids, non-tannin polyphenols, soluble solids and total tannin polyphenols percentage distinguished well the groups of tannins that crossed the hide from those that didn't. Hence, once the analysis of insoluble solids is the simplest and the most direct of them, it would be recommended to use this parameter to define a cutting range to distinguish the performance of tannins in leather tanning. The shrinkage temperature and distension tests in the leather also showed association with the leather cross-sectional results during tanning baths. Finally, the total color difference after exposure to UV light was also evaluated for the tanned hides with the vegetable tannins, and the hydrolysable tannins

presented a smaller color difference or greater light fastness in comparison to the condensates.

Keywords: Tanneries, vegetable tannin, acacia, tanning, tannins, quebracho, chestnut, tara, myrobalan.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de taninos hidrolisáveis	29
Figura 2 - Estruturas genéricas dos taninos condensados	30
Figura 3 - Zonas da pele	40
Figura 4 - Camadas estruturais da pele bovina	41
Figura 5 - Fluxograma com principais estágios do processamento do couro	42
Figura 6 - Curvas padrão de calibração relacionando concentração e absorvância para Mirabolano (A), Quebracho (B), Tara (C), Acácia (D), Castanheiro (E)	59
Figura 7 - Teor de tanantes, não tanantes e de sólidos dos taninos vegetais	64
Figura 8 - Espectro de FTIR-UATR para os taninos condensados de acácia e quebracho	67
Figura 9 - Espectro de FTIR-UATR para os taninos hidrolisáveis de castanheiro, tara e mirabolano	68
Figura 10 - Relação entre concentração da solução salina e percentual de inchamento da pele	70
Figura 11 - Concentração dos banhos de curtimento para os Taninos de Acácia, Castanheiro e Quebracho	71
Figura 12 - Concentração dos banhos de curtimento para os Taninos de Mirabolano e Tara	72
Figura 13 - Seção transversal do atravessamento na pele para Acácia após 1 h (A), 2 h (B), 12 h (C), 24 h (D)	73
Figura 14 - Seção transversal do atravessamento na pele para Castanheiro após 1 h (A), 2 h (B), 12 h (C), 24 h (D)	74
Figura 15 - Seção transversal do atravessamento na pele para Quebracho após 1 h (A), 2 h (B), 12 h (C), 24 h (D)	74
Figura 16 - Seção transversal do atravessamento na pele para Tara após 1 h (A), 2 h (B), 12 h (C), 72 h (D)	75
Figura 17 - Seção transversal do atravessamento na pele para Mirabolano após 1 h (A), 2 h (B), 12 h (C), 72 h (D)	75
Figura 18 - Relação entre o conteúdo de sólidos totais, insolúveis, solúveis e não-tanantes e atravessamento no couro de taninos vegetais	77

Figura 19 - Relação entre tanantes totais, fenóis totais, tanantes/fenóis, concentração final do banho e atravessamento no couro de taninos vegetais	78
Figura 20 - Relação entre o atravessamento e a distensão da flor	80
Figura 21 - Amostras antes e após o ensaio de distensão da flor para couros curtidos com tara (A), castanheiro (B), quebracho (C), mirabolano (D) e acácia (E)	80
Figura 22 - Relação do Atravessamento com a temperatura de retração.....	82
Figura 23 - Determinação da temperatura de retração (Ts) por DSC para acácia (A), Quebracho (B), Castanheiro (C), Mirabolano (D) e Tara (E)	84
Figura 24 - Solidez à luz dos taninos.....	85
Figura 25 - Solidez à cor das peles curtidas com taninos vegetis	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características dos taninos vegetais	31
Tabela 2 - Etapas de Curtimento	58
Tabela 3 - Fenóis totais e relação tanantes totais / fenóis totais dos taninos vegetais	65
Tabela 4 - Massas molares médias e polidispersão dos taninos vegetais	66
Tabela 5 - Distensão da Flor no Couro	79
Tabela 6 - Temperatura de retração dos couros	81
Tabela 7 - Resultados dos parâmetros de cor antes e após exposição do couro à luz UV	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA - Análise de Variância, do inglês “Analysis of Variance”

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial, do inglês “Differential Scanning Calorimetry”

FTIR-UATR - Infravermelho por Transformada de Fourier, do inglês “Fourier Transform Infra-red Spectroscopy based on Universal Attenuated Total Reflectance sensor”

GPC - Cromatografia de permeação em gel, do inglês “*Gel Permeation Chromatography*”

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NIR - Espectroscopia no infravermelho próximo, do inglês “Near infra-red spectroscopy”

SPSS - Do inglês, “Statistical Package for the Social Sciences”.

UV - Ultra-violeta

LISTA DE SIMBOLOS

Simbologia	Definição
cm	Comprimento em centímetros
Da	Massa em Daltons
h	Tempo em horas
pH	Logaritmo natural do inverso da atividade de íons hidrogênio numa solução
°C	Temperatura em graus Celsius
°Bé	Densidade em graus Baumé
g	Massa em gramas
kt	Massa em quilo-toneladas
l	Volume em litros
mg	Massa em miligramas
mm	Comprimento em milímetros
min	Tempo em minutos
mL	Volume em mililitros
M _n	Massa molecular numérica média
M _w	Massa molecular ponderal média
nm	Comprimento em nanômetros
T _s	Temperatura de retração em graus Celsius
ΔL	Diferença entre o claro e o escuro
ΔE	Diferença total de cor
Δa	Diferença entre vermelho e verde
Δb	Diferença entre amarelo e azul
μm	Micrômetro
s	Tempo em segundos
W	Potência em Watts

SUMÁRIO

1. Introdução	17
1.1 Objetivos	19
1.2 Histórico da Linha de Pesquisa	20
1.3 Estrutura do Trabalho.....	20
2. Revisão Bibliográfica	22
2.1 Taninos Vegetais: Origem e Importância	22
2.2 Aplicações dos Taninos Vegetais	23
2.2.1 Curtentes, Recurtentes e Pré-Curtentes.....	23
2.2.2 Outras Fontes de Aplicações dos Taninos	25
2.3 Propriedades Químicas e Classificação dos Taninos Vegetais	27
2.4 Processo de Obtenção dos Taninos	32
2.5 Análises Químicas de Taninos Vegetais	33
2.5.1 Técnicas Cromatográficas	33
2.5.2 FTIR (Infra-vermelho por Transformada de Fourier).....	35
2.5.3 Análises Colorimétricas.....	36
2.5.4 Análises Gravimétricas	38
2.6 Processamento do Couro.....	39
2.6.1 Estudo da Pele	39
2.6.2 Etapas de Processamento do Couro	41
2.6.3 Curtimento	43
2.6.4 Curtimento Vegetal	45
2.7 Análises Químicas de Couros.....	46
2.7.1 Análises Visuais da Superfície da Pele	46
2.7.2 Cor da Pele	48
2.7.3 Termoanálises	49
2.7.4 Ensaios Físico-Mecânicos.....	50
3. Metodologia	53
3.1 Materiais Utilizados	53
3.2 Análise dos Taninos Vegetais	54
3.2.1 Tanantes e Não-Tanantes.....	54

3.2.2 Fenóis Totais – Método de Folin-Ciocalteau.....	55
3.2.3 Cromatografia de Permeação em GEL (GPC)	56
3.2.4 Infra-Vermelho por Transformada de Fourier (FTIR-UA TR)	56
3.3 Ensaios de Curtimento	57
3.3.1 Análise dos Banhos de Curtimento.....	58
3.3.2 Controle de Atravessamento	59
3.4 Ensaios aplicados ao Couro.....	59
3.4.1 Distensão da Flor	60
3.4.2 Estabilidade Hidrotérmica.....	60
3.4.2.1. Teste de Tensão Isométrica	60
3.4.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	61
3.4.3 Cor e Solidez à Luz	61
3.4.4 Análise Estatística	62
4. Resultados e Discussão	63
4.1 Análises dos Taninos Vegetais	63
4.1.1 Análises gravimétricas	63
4.1.2 Fenóis Totais	65
4.1.3 Cromatografia de Permeação em Gel.....	66
4.1.4 Infra-Vermelho por Transformada de Fourier (FTIR-UA TR)	67
4.2 Ensaios de Curtimento	69
4.2.1 Ajuste da Concentração Salina	69
4.2.2 Análise dos Banhos de Curtimento.....	70
4.2.3 Monitoramento do Atravessamento	72
4.3 Associações entre as variáveis analisadas.....	76
4.4 Ensaios do Couro	77
4.4.1 Distensão da Flor	77
4.4.2 Estabilidade Hidrotérmica.....	80
4.4.2.1 Teste de Tensão Isométrica.....	81
4.4.2.2 Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC).....	82
4.4.3 Cor e Solidez à Luz	85
5. Conclusão	88
REFERENCIAS.....	89

1. Introdução

O uso dos taninos como matéria-prima para inúmeras finalidades na indústria é conhecido há mais de um século. Com o passar dos anos, o crescente apelo ambiental pela utilização de materiais renováveis levou aos taninos vegetais desempenharem papéis importantes como componentes em diversos ramos de aplicação, podendo atuar como materiais curtentes, anticorrosivos, flocculantes, adesivos, entre outras aplicações. Estas substâncias de origem natural consistem em polifenóis encontrados nas raízes, no lenho, na casca, nas folhas, nos frutos, nas sementes e na seiva de plantas, e o seu conteúdo de taninos pode variar de acordo com as condições climáticas e geográficas, apresentando composições químicas variadas, muitas vezes, pouco conhecidas (BATTESTIN, 2004). O uso de análises químicas exploratórias para investigação dos componentes e substâncias presentes nos taninos é fundamental para relacionar suas propriedades com formas de aplicação. Nesse contexto, diversos pesquisadores têm explorado técnicas analíticas de caracterização destes compostos para melhorar a compreensão de suas estruturas químicas e ampliar a gama de possibilidades de usos (GRASEL et al., 2016; RICCI et al., 2015).

O uso de taninos vegetais no curtimento para transformar a pele em couros consiste, sem dúvida, na aplicação economicamente mais relevante dessas substâncias. A indústria do couro possui significativa importância na economia brasileira devido ao fato de que o país possui o maior rebanho comercial bovino do mundo (MORAES et al., 2017), sendo o Brasil um dos principais produtores e exportadores de couro a nível global (ABQTIC, 2014). Segundo o Centro das Indústrias de Curtumes no Brasil (CICB, 2017) e informações da Secretaria do Comércio Exterior, o balanço das exportações brasileiras de couro em 2016 mostrou uma superação em relação aos outros anos. Mesmo com fatores adversos na economia nacional e no mercado externo, cresceu a quantidade comercializada em área, totalizando 193,9 milhões de metros quadrados de couros exportados, o que significa 3,8% a mais do que em 2015. A escala de produção dessa cadeia do agronegócio vem sendo potencializada pelos avanços

tecnológicos registrados nas etapas que compõem o processamento do couro, dentre elas o curtimento, que é o principal foco de estudo do presente trabalho.

Alguns estudos relacionados ao uso de taninos vegetais para curtimento de couros evidenciam que eles têm sido considerados uma solução atrativa ao consumidor final, devido à tendência do emprego de materiais de origem renovável, já que a origem vegetal dos taninos confere ao couro uma maior facilidade de biodeterioração e reciclagem. Nesse sentido, apesar das inúmeras espécies de taninos já existentes, alguns autores têm explorado novas espécies vegetais que possuam conteúdo tânico similar ou superior aos já comercializados atualmente para aplicação em couros (MAIER et al., 2017; ÖZKAN et al., 2015).

Cerca de 80% do curtimento vegetal é realizado com taninos de acácia negra, quebracho e castanheiro (SINDICOUROS, 2017), provenientes da casca, cerne e madeira dos vegetais, respectivamente. De colorações quentes e com boas propriedades de enchimento, eles são amplamente utilizados não só na fabricação de couros mais pesados ou solas, como também em estofamento de carros, em calçados, bolsas e outros acessórios. Embora a grande maioria dos taninos utilizados para fins de curtimento provenham de partes da planta mais ricas em lignocelulose vegetal, outros tipos, como a tara e o mirabolano, são extraídos da vagem e do fruto da planta, respectivamente, conferindo ao couro uma cor mais clara. Devido a esta característica, é possível desenvolver blendas destes materiais com outros taninos de tonalidade intermediária, criando produtos de tonalidade intermediária.

Uma vez que os processos industriais de curtimento são majoritariamente realizados com o uso de sais de cromo, os estudos científicos também têm sido mais focados no uso destas substâncias do que no uso propriamente dos taninos. Por outro lado, o mercado oferece inúmeras opções de taninos para curtimento, porém muitas vezes há uma carência de informações quanto às propriedades que qualificam o couro como produto final. Assim, análises químicas exploratórias aplicadas aos taninos vegetais podem ser de grande importância para o entendimento de suas propriedades no curtimento.

As análises de taninos podem ser feitas por meio de técnicas que variam desde as simples e tradicionais técnicas gravimétricas, como a determinação de tanantes e não-tanantes, até as que fornecem uma caracterização mais complexa, por meio de separação de componentes, como os diversos tipos de cromatografia. A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e a espectrometria UV/Vis também são técnicas simples e úteis empregadas em trabalhos de investigação da composição de amostras, com as quais pode-se inferir famílias e grupos funcionais de moléculas. Nesse sentido, devido à vasta complexidade química das substâncias fenólicas, os métodos analíticos vêm sendo empregados não só para explorar a composição química, como também para fornecer novos subsídios de entendimento do fenômeno de curtimento em si. Os ensaios desempenhados em couros, como de solidez à luz, estabilidade hidrotérmica e ensaios mecânicos qualificam o couro curtido, servindo de auxílio também para compreender algumas diferenças de aplicação dentre as espécies de taninos vegetais empregados.

1.1 Objetivos

Este trabalho teve como objetivo avaliar as características químicas de taninos vegetais de origens diversas, bem como sua relação com o processo de curtimento de peles e com propriedades conferidas aos couros. Para alcançar este objetivo geral, alguns objetivos específicos foram definidos:

- Comparar taninos de classes distintas (hidrolisáveis e condensados), verificando suas propriedades químicas e dos couros obtidos após curtimento com taninos vegetais;

- Verificar as diferenças da composição química das seguintes espécies de taninos utilizadas no curtimento: tanino de acácia (*Acacia mearnsii*), quebracho (*Schinopsis lorentzii*), castanheiro (*Castanea sativa*), tara (*Caesalpinia spinosa*) e mirabolano (*Terminalia chebula*), por meio da caracterização de sua massa molecular, composição estrutural (FTIR), teor de tanantes e não-tanantes, sólidos totais, insolúveis e fenóis totais;

- Avaliar o processo de curtimento e sua eficiência através de aproveitamento dos taninos dos banhos e atravessamento dos taninos na pele;
- Caracterizar as propriedades dos couros curtidos quanto à estabilidade hidrotérmica, distensão da camada flor, temperatura de retração, cor e solidez à luz;
- Associar a composição química do tanino e sua origem com o processo de curtimento e propriedades dos couros obtidos.

1.2 Histórico da Linha de Pesquisa

O laboratório de estudos em couro e meio ambiente (LACOURO) é vinculado ao Departamento de Engenharia Química e tem como missão o estudo, desenvolvimento, otimização e inovação tecnológica na produção de couros, aliada à proteção ambiental e alta qualificação de recursos humanos. Entre os trabalhos desenvolvidos no LACOURO sobre taninos vegetais, Spier et al. (2015), investigaram a habilidade do colágeno absorver e fixar os taninos vegetais da acácia negra em diversos valores de pH, avaliados através da espectroscopia UV-Vis e potencial zeta para melhor compreensão do processo de curtimento. Gutierrez (2007) mostrou que, através da técnica de infravermelho (NIR), foi possível quantificar a quantidade de tanino fixada no couro. Benvenuti et al. (2017) estudaram as diferenças no pré-curtimento utilizando pré-curtentes de glutaraldeído e tanino sintético fenólico visando o curtimento com tanino de acácia. Por fim, Fontoura et al. (2016) analisaram o desempenho de fungicidas em couros curtidos com taninos vegetais, sendo que o microbiocida OIT+BMC/água foi o mais apropriado para preservação dos couros contra o ataque dos fungos *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Penicillium chrysogenum*, e *Penicillium herquei*.

1.3 Estrutura do Trabalho

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos.

Este capítulo consiste em uma breve introdução sobre a importância da indústria do couro e sobre o tema do trabalho, estabelecendo-os objetivos propostos, e apresentando histórico da linha de pesquisa e a estrutura da dissertação.

No Capítulo 2 é realizada uma revisão teórica sobre a importância da indústria dos taninos, com ênfase à indústria do couro e as etapas envolvidas no processamento de couros, destacando o curtimento vegetal. Os desafios e limitações do curtimento vegetal e a constituição e origem dos taninos empregados no presente trabalho são discutidos. Também é apresentada uma revisão sobre as análises químicas e de caracterização aplicadas aos compostos fenólicos vegetais e aos couros.

No Capítulo 3 encontra-se a descrição da metodologia experimental empregada. São apresentados materiais e formulação utilizados nos ensaios de curtimento, as análises de caracterização de taninos, bem como as análises empregadas para avaliar o desempenho dos taninos vegetais em couros.

No Capítulo 4 são discutidos os resultados obtidos.

No Capítulo 5 encontram-se as principais conclusões do trabalho experimental e sugestões para trabalhos futuros.

2. Revisão Bibliográfica

O objetivo deste capítulo é fornecer fundamentação teórica dos temas abordados no trabalho de pesquisa. Inicialmente é detalhada a origem e importância dos taninos, bem como suas diversas aplicações e propriedades químicas, destacando seu uso na indústria coureira. Os processos de obtenção dos taninos e de processamento dos couros são abordados, e as principais análises químicas empregadas para os taninos e para os couros são exploradas.

2.1. Taninos Vegetais: Origem e Importância

Taninos vegetais são moléculas extraíveis de diversas partes de plantas, incluindo cascas, sementes, tecidos, raízes e folhas e representam o segundo maior grupo de compostos fenólicos presentes nos vegetais, perdendo apenas para a lignina (PIZZI et al., 1986). São polifenóis naturais, com massa molar variando de 300 a 20000 Daltons, sintetizados em plantas como metabólitos secundários para fins de auto-proteção, uma vez que deixam o material amargo ou adstringente ao paladar dos animais (GRASEL, 2016). Também são responsáveis pela adstringência de frutas, sucos e vinhos, característica proveniente do caráter ácido da hidroxila fenólica (BATTESTIN et al., 2004). Muitas das espécies mais utilizadas comercialmente, como acácia, quebracho e mirabolano são originadas em climas subtropicais ou tropicais, embora outros tipos ocorram também em climas temperados, como o carvalho. A manufatura de taninos vegetais é baseada na extração de compostos fenólicos do material de origem, utilizando, para isso, solventes apropriados (BATTESTIN et al., 2004).

A produção global de taninos foi estimada, em 2015, em 1.076,3 kt, sendo sua demanda crescente pela fabricação do couro a área chave para explicar este montante da produção. O maior segmento de uso de taninos vegetais em 2016 foi o de couros, que representou 62,3% da receita total da produção. No Brasil, destaca-se a produção de acácia negra (*Acacia mearnsii*), sendo que a

primeira plantação foi realizada em 1918, no estado do Rio Grande do Sul (CALDEIRA et al., 2011). Atualmente o Brasil é o maior produtor desta espécie no mundo, sendo que ela constitui-se em uma das principais essências florestais plantadas no Rio Grande do Sul junto ao pinus e ao eucalipto (AGEFLOR, 2016).

É esperado que com o crescimento do mercado global de taninos, atinja-se 3,39 Bilhões de dólares de produtos comercializados até 2025, segundo a pesquisa de mercado da Grand View Research (2017), e que a indústria de couros continue sendo a área de maior demanda que justifique este crescimento.

2.2. Aplicações dos Taninos Vegetais

2.2.1. Curtentes, Recurtes e Pré-Curtentes

O curtimento vegetal com taninos vegetais é o tipo mais antigo existente e, de modo geral, é usado para obtenção de couros pesados, com maior grau de enchimento. Este processo era inicialmente realizado diretamente com o uso de plantas (até metade do século XIX), enquanto que os extratos de taninos foram introduzidos somente entre 1860 a 1870 (SIVAKUMAR et al., 2007).

A ação curtente dos taninos está relacionada com as ligações de hidrogênio que se estabelecem entre os taninos e os grupos funcionais das proteínas, que estabilizam a pele convertendo-a em couro (PINTO et al., 2013; SCHROEPFER e MEYER, 2015). A literatura reporta que a interação com as fibras do colágeno ocorre a partir da estrutura triflavonóide, ou seja, existe um tamanho mínimo para que a interação ocorra (SWAIN et al., 1979) e, quanto melhor essa interação, maior é a estabilidade hidrotérmica do material couro.

No curtimento de couros deve haver uma associação ótima entre o tamanho e a polaridade dos compostos fenólicos, de forma a conseguirem ao mesmo tempo atravessar a pele, e, por outro lado, combinarem-se com as fibras do colágeno. Segundo Covington (2009), baixas massas moleculares nos

componentes causam uma baixa adstringência, enquanto que altas massas moleculares impedem a penetração na pele. Teng et al. (2013) estudaram o atravessamento do tanino de acácia no couro quando extraído pelos solventes de dietil éter, etil acetato e água. Os resultados mostraram que a fração extraída pelo éter obteve o menor número de massa molecular (415 Da), com a menor estabilidade hidrotérmica no couro e maior taxa de atravessamento na pele. Por outro lado, para a fração de extrato aquosa, a massa molecular média foi de 2808 Da, com a maior estabilidade hidrotérmica e a menor taxa de atravessamento na pele.

O curtimento vegetal é, em geral, um processo mais longo que os demais tipos de curtimento. A fim de diminuir o tempo e melhorar o atravessamento dos taninos na pele, produtos químicos auxiliares podem ser utilizados numa etapa denominada pré-curtimento. Os pré-curtentes podem auxiliar o curtimento aumentando a solubilidade do curtente para que este atue de forma mais rápida, diminuindo a adstringência da pele, favorecendo a difusão e prevenindo a oxidação da pele (LOPES, 2016). Há diversos tipos de pré-curtentes, como os taninos sintéticos fenólicos e aldeídicos. Os taninos sintéticos ou sintanos são de origem fenólica e normalmente baseados no ácido fenol sulfônico condensado com aldeídos ou dihidroxi-difenil-sulfona (COVINGTON, 2009). Por outro lado, diferentemente dos curtentes vegetais e sintanos, que fazem suas ligações cruzadas com ligações de hidrogênio, a base das ligações dos aldeídos são as ligações covalentes. Além disso, essas substâncias são menos reativas com o colágeno (LOPES, 2016).

Na etapa de recurtimento, agentes recurtentes são utilizados para equalizar diferenças de espessura da pele, fornecer ganho em espessura após a secagem do produto final, diminuir a soltura da flor e incrementar o preço de venda do produto final (GUTTERRES, 2007). Assim, as características desejadas de aparência e toque do couro tornam-se mais uniformes, de forma a prover uma base para as operações de tingimento e engraxe. As formulações de recurtimento são baseadas na combinação de taninos sintéticos, taninos vegetais, aldeídos e polímeros.

2.2.2. *Outras Fontes de Aplicações dos Taninos*

Os taninos vegetais também encontram as aplicações descritas a seguir.

a) Agente Biomedicinais

A ação biológica mais conhecida presente nos compostos polifenólicos é a sua capacidade em agir como antioxidantes. A ação antioxidante pode estar relacionada com a atividade citotóxica e por isso explicar as propriedades anticâncer e de morte celular que algumas moléculas acarretam (MANACH et al., 2005). O efeito anticancerígeno culmina em inibição da proliferação, e na indução de apoptose de células cancerosas. Em vários tipos de células tumorais incluindo carcinoma hepatocelular, câncer de mama, leucemia e câncer de pulmão os taninos apresentaram comportamento citotóxico (CAI et al., 2017). Devido aos complexos componentes que compõem os taninos, um entendimento completo sobre sua ação quimiopreventiva ainda não foi alcançado, mas estudos recentes revelaram que quanto maior o grau de galionação ou presença de monômeros de ácido gálico nas moléculas de tanino, maior é a eficácia anticancerígena (FARHAN et al., 2015; GONZALEZ et al., 2012).

b) Adesivos

Na indústria de painéis de madeira, são empregados principalmente os adesivos sintéticos Uréia-formaldeído (UF) e Fenol-formaldeído (FF) (VIEIRA et al., 2014), onde a reação de síntese para produção de adesivos consiste basicamente na policondensação com o formaldeído. A utilização de resinas à base de extratos de casca de espécies florestais tem sido alvo de inúmeras investigações (HOONG et al., 2011; MELO et al., 2010; VALENZUELA et al., 2012). As pesquisas recentes objetivam maximizar a conversão do formaldeído com o uso de taninos de origem renovável, a fim de eliminar a fração residual deste componente, devido à sua toxicidade, e ao mesmo tempo otimizar as propriedades de aplicação final do adesivo, tais como viscosidade, tempo de

secagem do filme e resistência à umidade e à degradação (LI et al., 2016; CHEN et al., 2017).

c) Aditivos em Bebidas

Ácido tânico normalmente é utilizado no processo de estabilização da do vinho e da cerveja, a fim de precipitar proteínas e prevenir a oxidação de seus componentes, auxiliando no sabor amargo, devido à adstringência, e aumentando a turbidez do produto final (ARON e SHELLHAMMER, 2010). A quantidade de ácido tânico a ser dosada depende de vários parâmetros, como matérias-primas empregadas, conteúdo de proteínas ácidas, número de células de levedura, tempo de maturação, temperatura e teor de oxigênio. Os taninos também estão naturalmente presentes em chás e sucos de frutas, e há evidências correlacionando-os com propriedades preventivas e terapêuticas em doenças cardiovasculares, metabólicas e carcinogênicas (S. LI et al., 2013). Nesse sentido, inúmeros produtos vêm sendo desenvolvidos, como bebidas funcionais e suplementos dietéticos, evidenciando a importância dessas substâncias na dieta humana.

d) Agentes Flocculantes

A propriedade flocculante de taninos foi comprovada na remoção de colóides suspensos em tratamento de água (ÖZACAR e ŞENGİL, 2003) e remoção de pigmentos e tintas em efluentes (ROUSSY et al., 2005). Segundo Özacar e Şengil (2003), a combinação do tanino como flocculante e sulfato de alumínio como coagulante diminui significativamente a concentração requerida de coagulante. Além disso, ao contrário de sais de origem metálica que são comumente usados para esta aplicação, os flocculantes de origem vegetal são biodegradáveis, e não adicionam metais ao resíduo final (GRASEL et al., 2016). A fim de eliminar a necessidade de coagulantes de origem mineral no tratamento de efluentes, taninos modificados vêm sendo estudados para remoção de metais pesados (HEREDIA e MARTÍN, 2009). A modificação química é realizada através da reação de Mannich, em que uma protocianidina e um grupo amínico em meio

ácido reagem, formando um floculante catiônico. Nos últimos anos, a potencial aplicação de taninos para recuperação de microalgas também foi testada com êxito (FONTOURA, 2017).

e) Primers Anticorrosivos

As propriedades anticorrosivas dos taninos usualmente são atribuídas à formação de tanato férrico insolúvel, que é adsorvido na superfície do aço, dificultando a difusão de espécies redutoras, como o oxigênio, inibido a corrosão. Autores mostraram que os taninos condensados são bons inibidores catódicos e que o desempenho do efeito anticorrosivo depende da concentração de tanino empregado (MARTINEZ e ŠTERN, 2002), bem como do pH da solução (MARTINEZ e ŠTERN, 2001), sendo que a eficiência da inibição da corrosão possui uma correlação inversa com o pH. O efeito anti-corrosivo dos taninos tende a aumentar com a adição de ácido fosfórico (PARDINI et al., 2001; MATAMALA et al., 1994). Além disso, a solução composta por esses dois componentes promove efeito anti-corrosivo não só no aço, mas também em diversos metais, como zinco, alumínio, magnésio e ferro.

f) Outras aplicações

Os taninos também são utilizados como aditivo para ração animal e para outros fins na agricultura, onde o pH do solo tem influência nas suas características. Neto et al. (2011) avaliaram o consumo de nutrientes, o desempenho e as características de carcaça de bovinos em confinamento submetidos a dietas com alto teor de concentrado, adicionados de diferentes níveis de um produto comercial de tanino. A inclusão de concentrado comercial de tanino até a dosagem de 0,4% da matéria seca da dieta não alterou os índices de desempenho zootécnico e características de carcaça de bovinos.

2.3. Propriedades Químicas e Classificação dos Taninos Vegetais

O termo “tanino” foi introduzido por Seguin (1796) para denotar substâncias responsáveis pelo curtimento de couros. A literatura, no entanto, contempla muitos tipos de taninos identificados por análises químicas que são indicativos de fenóis, porém não necessariamente possuem a capacidade de se ligar às fibras do colágeno (O’FLAHERTY, 1956). Dessa forma, outros termos mais específicos como “tanantes” surgiram visando segregar os polifenóis que possuem essa habilidade dos que não possuem. Além das substâncias tanantes, os taninos também são compostos por moléculas não-tanantes, as quais não são reativas com a pele, mas auxiliam no processo de solubilização dos taninos (COVINGTON, 2009). Sabe-se que as moléculas mais simples contendo poucos grupos fenólicos não curtem, e um peso molecular mínimo é essencial para conferir esta característica.

O tamanho mínimo e a reatividade necessária para possuir uma capacidade tanante pode ser alcançada de várias formas, sendo que a mais comum na natureza parece ser pela ligação de ésteres ou de ácidos gálicos à parte central de um carboidrato. Essas moléculas são facilmente hidrolisadas com ácidos, bases ou enzimas e por isso são chamadas de **taninos hidrolisáveis** (GRASEL et al., 2016). Apesar da sua origem não-polimérica, esta família de taninos pode formar estruturas complexas (BELGACEM e GANDINI, 2008). Os taninos hidrolisáveis, como ácido gálico e elágicos da Figura 1 são divididos quimicamente em taninos elágicos e galotaninos. Os galotaninos são formados por glicose e poliésteres de ácido gálico comumente encontrado na natureza, liberando ácido gálico quando hidrolisados, enquanto que os taninos elágicos são caracterizados pelo centro de glicose, esterificado com pelo menos uma unidade de ácido hexahidroxidifenílico (elágico), que é formado pelo acoplamento oxidativo de duas unidades de ácido gálico (BELGACEM e GANDINI, 2008).

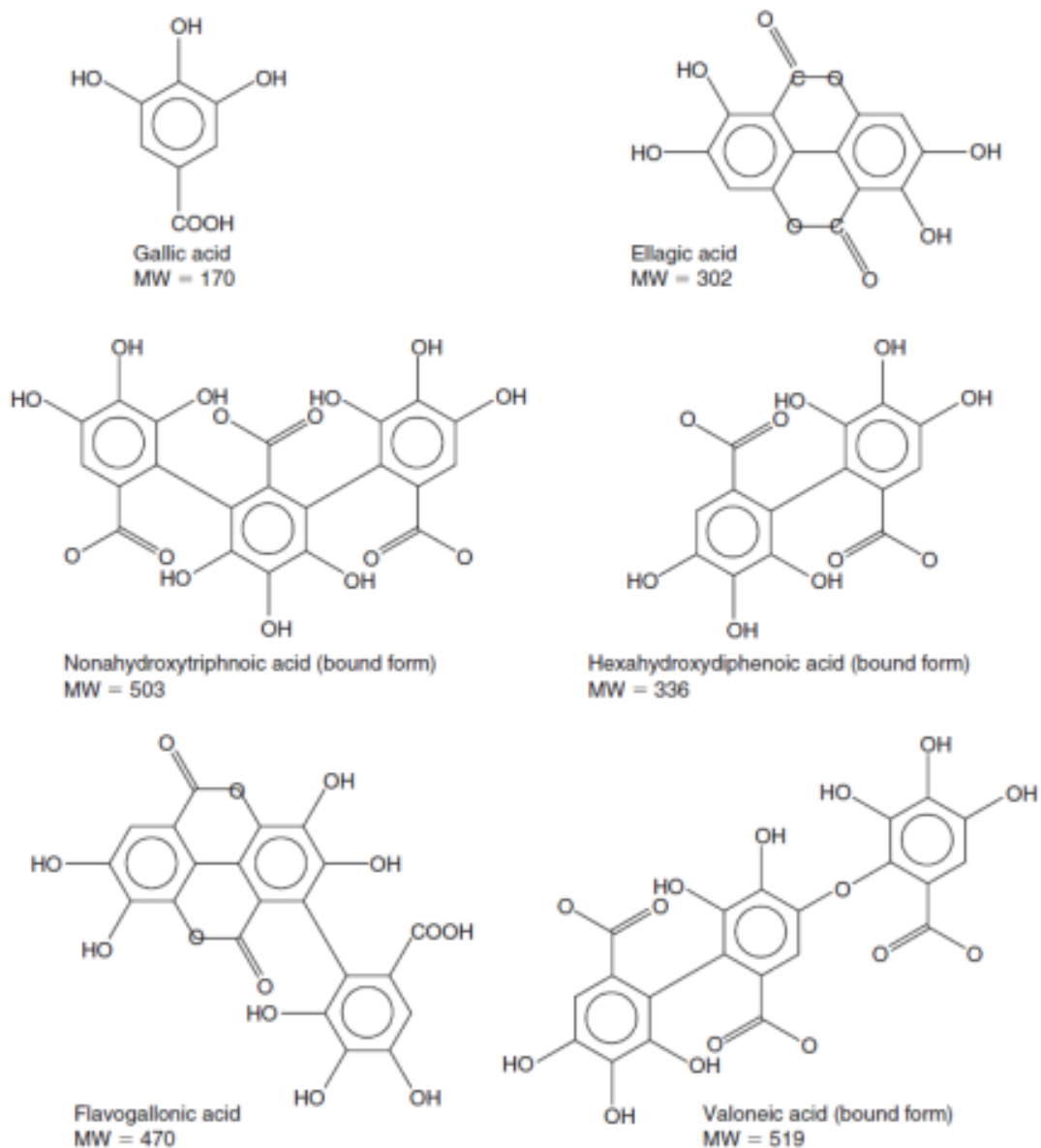


Figura 1 - Estruturas de taninos.

Fonte: Belgacem e Gandini (2008).

Por outro lado, outras misturas polifenólicas presentes em plantas podem conter poucas quantidades de carboidratos e ácido gálico e não sofrer hidrólise, sendo chamadas de **taninos condensados** (Fig. 2) ou proantocianidinas. Eles são oligômeros ou polímeros da estrutura básica do flavan-3-ol (KOLECKAR et al., 2008). Na família dos taninos condensados, a catequina possui papel importante em alguns extratos, leucocianidinas em outros.

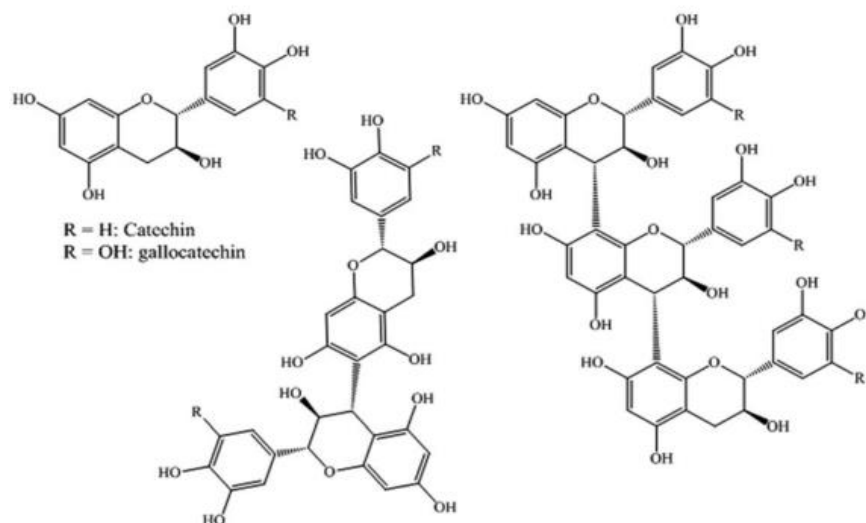


Figura 2 - Estruturas genéricas dos taninos condensados.

Fonte: Grasel et al. (2016).

Do ponto de vista prático, os taninos condensados geralmente contêm poucos ácidos ou açúcares e conferem aos precipitados de flobafenos uma coloração avermelhada. Por outro lado, os taninos hidrolisáveis são bem ácidos, contêm mais quantidades de açúcares e são menos sensíveis a variações de pH. A descrição das principais características e origem dos taninos comercializados mundialmente é realizada a seguir na Tabela 1, baseada em informações do texto de O'Flaherty (1956).

Tabela 1 - Características dos taninos vegetais

Tanino	Nome Científico	País de Origem	Classificação	Parte da Planta	Nome popular
Acácia	<i>Acacia mearnsii</i>	Austrália	Condensado	Casca	Acácia negra
Castanheiro	<i>Castanea sativa</i>	Europa	Hidrolisável	Madeira	Castanheiro
Quebracho	<i>Schinopsis balansae</i> e <i>Schinopsis lorentzii</i>	Argentina e Paraguai	Condensado	Cerne	Quebracho
Tara	<i>Caesalpinia spinosa</i>	Peru	Hidrolisável	Vagem	Tara
Mirabolano	<i>Terminalia chebula</i>	Índia	Hidrolisável	Fruto	Mirabolano
Eucalipto	<i>Eucalyptos globulus</i>	Tasmânia	Condensado	Casca	Eucalipto
Gambier	<i>Uncaria gambir</i>	Índia	Condensado	Folhas	Gambier
Valonea	<i>Quercus aegilops</i>	Grécia, Turquia e Palestina	Hidrolisável	Fruto	Valonea
Sumaque	<i>Pistacia lentiscus</i>	Turquia, Albânia e Irã	Hidrolisável	Folhas	Aroeira

2.4. Processo de Obtenção dos Taninos

O processo produtivo dos taninos depende da espécie envolvida. A produção convencional normalmente consiste no corte da madeira em cavacos, extração do tanino e posterior secagem, obtendo-se assim um pó fino. No corte, objetiva-se diminuir o tamanho das partículas, de modo a aumentar o posterior rendimento extrativo. A etapa de extração sólido-líquido, sem dúvida, é a mais complexa, sendo afetada pelo tipo de solvente, relação solvente/soluto, tempo de contato e temperatura (MENESES et al., 2013; CHIRINOS et al., 2007). Para alguns taninos, no entanto, como tara e mirabolano, apenas a moagem é realizada, dispensando-se o processo extrativo.

Na literatura, existem diversas abordagens diferentes para o processo de extração dos taninos, envolvendo frequentemente reagentes químicos, como metanol e acetona (ELGAILANI e ISHAK, 2016). No entanto, alguns trabalhos reportam que os tratamentos com água quente apresentam melhores rendimentos extrativos do que a extração com outros reagentes (KARDEL et al., 2013; YANG et al., 2002; MARKOM et al., 2007). A solubilidade do soluto no solvente pode ser aproximadamente estimada pelos grupos funcionais presentes na estrutura química do componente do tanino. Além disso, o número e a proporção dos grupos funcionais em relação aos grupos mais polares possui um papel importante no aumento ou diminuição da solubilidade no solvente. Por exemplo, componentes contendo grupos de ácido carboxílico e hidroxilas são preferencialmente extraídos em água. Nesse sentido, como muitos componentes químicos apresentam essa característica fortemente polar, a água quente normalmente é utilizada em escala industrial como um solvente barato e ambientalmente inofensivo (MARKOM et al., 2007). Kardel et al. (2013) conseguiram isolar uma quantidade maior de oligômeros superiores e polímeros com água em comparação com o tratamento com metanol ou acetona, para os taninos de acácia, quebracho e gambier.

Em função da importância prática da sulfitação dos taninos no seu processo produtivo, tais como do quebracho, cabe uma breve descrição dos fundamentos teóricos envolvidos neste processo. Sabe-se que o extrato desses compostos contém certa proporção de flobafenos, que consistem em substâncias

fenólicas insolúveis em água (FOO e KARCHESKY, 1989). Assim, a fim de torná-las solúveis, grupos de ácido sulfônico são introduzidos através de sais como sulfito de sódio ou bissulfito. Os grupos sulfônicos tornam-se de fato parte do extrato, uma vez que não são removidos por acidificação, e o processo de solubilização dispersa as partículas coloidais, convertendo parte dos tanantes em não-tanantes, embora o teor de tanantes totais aumente devido à dissolução dos flobafenos. Por outro lado, se a quantidade de sulfito se torna excessiva no banho de sulfitação, o rendimento de tanino utilizado no couro diminui, bem como a fixação, e a quantidade de não-tanantes tende a aumentar (O'FLAHERTY, 1956).

Outra forma de modificar a reatividade dos taninos consiste no processo de dulcificação, sendo muito empregado em taninos de castanheiro. Ela consiste em elevar o pH do tanino, de modo a torná-lo menos adstringente (COVINGTON, 2009).

2.5. Análises Químicas de Taninos Vegetais

As principais técnicas de análises de taninos, tanto nos couros, como em extratos puros são aqui descritas, e essa revisão serviu como base para a escolha dos métodos de análise dos couros e dos taninos empregados no presente trabalho.

As técnicas analíticas instrumentais têm-se destacado no ramo de caracterização e quantificação de taninos. As mais empregadas consistem nas técnicas espectroscópicas ou colorimétricas, onde tem-se a resposta analítica vinda da interação do analito com a radiação eletromagnética em diferentes comprimentos de onda, as análises de infra-vermelho, pela sua simplicidade e robustez, bem como nas diversas técnicas de cromatografia que possibilitam a separação de componentes fenólicos e sua detecção. Os métodos gravimétricos de análise também se destacam pela sua praticidade e baixo custo.

2.5.1 Técnicas Cromatográficas

As técnicas de cromatografia consistem em métodos de separação que auxiliam na caracterização de misturas complexas. A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) tem sido a técnica analítica mais desenvolvida, difundida e utilizada nos laboratórios de análises químicas e farmacêuticas, sendo possível com ela realizar separações e análises quantitativas em escala de tempo de poucos minutos, com alta resolução e sensibilidade (MALDANER e JARDIM, 2009). Dentro da cromatografia líquida existe também a cromatografia de permeação em gel (GPC), cuja função é determinar as diferentes massas molares e distribuição de peso molecular de polímeros, sendo por isso também muito importante na caracterização de polifenóis. Eventualmente essas substâncias podem formar estruturas supramoleculares que podem interferir na interpretação dos resultados.

Comandini et al. (2014) desenvolveram o método de HPLC acoplado a um espectrômetro de massas para analisar componentes fenólicos de diferentes extratos comerciais de castanheiro. Um total de sete compostos (vescalina, castalina, ácido gálico, vescalagina, 1-orto-galoil-castalagina, castalagina e ácido elágico) foram separados e quantificados, sendo que o composto 1-orto-galoil-castalagina foi encontrado pela primeira vez no extrato de castanheiro. Nesse sentido, o método contribuiu para investigação da composição das amostras que são empregadas como suplementos alimentícios. Aires et al. (2016), por outro lado, estudaram o potencial dos resíduos do processamento da casca do castanheiro para o uso em adesivos, cosméticos e indústria farmacêutica. Os principais componentes identificados por eles nos resíduos via HPLC foram ácido gálico, vescalagina, castalagina, ácido elágico, epigallocatequina, catequina e epicatequina.

Teng et al. (2013) estudaram o efeito de mudança da massa molecular da casca da *Acacia mangium* via GPC em função da extração por diversos solventes: dietil-éter, acetato de etila e água. A fração extraída com o dietil-éter consistiu na de menor peso molecular médio (415 Da), possuindo a menor habilidade tanante mensurada via DSC, porém resultou em maior taxa de atravessamento no couro. A fração extraída pelo acetato de etila demonstrou peso molecular médio de 1788 Da, e a aquosa 2808 Da.

Carneiro e Vital (2010) avaliaram o efeito da sulfitação e da hidrólise ácida sobre as massas molares e a polidispersidade dos taninos, extraídos a partir da casca de *Eucalyptus grandis* e *Anadenanthera peregrina*. As massas molares e a polidispersidade dos taninos hidrolisados e, ou, sulfitados, foram determinadas apenas para aqueles que produziram adesivos tânicos com viscosidade inferior a 1500 cP. Observou-se que a massa molar dos taninos extraídos das cascas de *Anadenanthera peregrina* foi maior que aqueles extraídos das cascas de *Eucalyptus grandis*. Concluiu-se que as massas molares dos taninos das duas espécies foram reduzidas com a hidrólise e sulfitação.

Venter et al. (2012) analisaram a composição química da acácia negra utilizando a técnica de HPLC. As poliantocianidinas baseadas no 3-flavonol consistem numa unidade inicial de catequina ou galocatequina. A predominância de trímeros é essencial para as propriedades tanantes no curtimento de couros, uma vez que altas massas ponderais médias não são capazes de atravessar a seção transversal da pele e baixas massas não reticulam a proteína do colágeno.

2.5.2. FTIR (Infra-vermelho por Transformada de Fourier)

A técnica de FTIR consiste num método analítico robusto e eficiente para caracterização química estrutural e exige o mínimo possível de tratamentos na amostra (FAIX e BÖTTCHER, 1992). Ela está baseada na determinação de bandas de estiramento de moléculas que são induzidas por radiação infra-vermelha, requerendo pouca quantidade de amostra e sendo aplicada tanto em análises qualitativas como quantitativas pela sua habilidade de fornecer informação de grupos funcionais e outras características estruturais das moléculas (TRAORÉ et al., 2016). Os trabalhos presentes na literatura possuem diversos contextos de abordagem para justificar o uso da técnica de FTIR. Assim, nos próximos parágrafos são sumarizados os estudos mais recentes englobando taninos.

Chupin et al. (2013) estudaram a otimização do processo de extração da espécie mediterrânea *Pinus pinaster*, utilizando diversos solventes. O espectro de FTIR salientou a presença de compostos de lignina na amostra, e não evidenciou

diferenças químicas estruturais nos extratos comparando os métodos de extração com 5 e 1% de hidróxido de sódio. Este fenômeno também foi observado quando o autor realizou extração em duas temperaturas diferentes de 80 e 70 °C.

Grasel et al. (2016) desenvolveram um método utilizando espectroscopia de infravermelho (FTIR) associada com análise multivariável de componentes para identificar taninos comerciais. Através tanto da análise de componentes principais (PCA) e análise de agrupamentos hierárquicos (HCA), foi possível identificar uma região de separação bem definida entre taninos condensados e hidrolisáveis. Entre os taninos em estudo, castanheiro e valonea apresentaram a maior semelhança, indicando que estes extratos possuem composição química parecida. Malacarne et al. (2017) recentemente também utilizaram as mesmas técnicas para discriminar espécies de taninos de diferentes origens botânicas. Falcão e Araújo (2013) identificaram os tipos de taninos em couros históricos através da técnica de FTIR. Ou seja, os espectros dos couros históricos foram investigados e comparados com os de taninos de diversas plantas. Os autores obtiveram sucesso na distinção dos diferentes taninos utilizados nas peles curtidas, ao realizarem a comparação do perfil do espectro de infra-vermelho das amostras de couro com o espectro dos taninos puros. A técnica se mostrou efetiva na identificação dos extratos nas amostras mais bem conservadas dos couros, enquanto que para as peças mais antigas, houve necessidade de análises químicas adicionais.

Outro vasto campo onde se é utilizada a técnica de FTIR consiste no de produção de adesivos de origem vegetal. Li et al. (2017) estudaram as propriedades de policondensação do tanino de valonea com resina modificada de fenol-formaldeído. Liu et al. (2017), por outro lado, estudaram adesivos a base de proteína de soja e taninos condensados, evidenciando através do espectro de infra-vermelho que ambas as substâncias de fato reagem, não ocorrendo uma simples mistura física entre elas.

2.5.3. Análises Colorimétricas

Há alguns métodos na literatura que objetivam quantificar o conteúdo de fenóis totais em materiais de origem vegetal, utilizando-se da técnica de espectrometria UV/VIS, sendo, portanto, chamados de métodos colorimétricos. Eles se utilizam de uma substância de referência, normalmente ácido gálico ou tânico, para mensurar a concentração total de grupos fenólicos nos extratos vegetais, através da reação dos polifenóis com reagentes específicos e da elaboração de curvas-padrão para sua quantificação. A reação do reagente de Folin-Ciocalteu com os polifenóis é um exemplo dessas reações e acarreta a formação de um complexo azul constituído por complexos de fosfotungstênio e fosfomolibidênio. Este reagente, ao contrário de outros como o de Folin-Denis, contempla a adição de sais de lítio em sua composição, a fim de prevenir turbidez, e a reação geralmente fornece dados precisos para muitos grupos de compostos fenólicos (BLAINSKI, 2013). Em função das inúmeras aplicações nas quais os polifenóis estão inseridos, existem muitos trabalhos na literatura que se utilizam destas técnicas para quantificá-los.

Alguns autores vêm explorando o conteúdo fenólico de diversos resíduos provenientes de vegetais, através do método de Folin-Ciocalteu, a fim de justificar o seu uso como substratos ricos em substâncias bioativas para a indústria de alimentos. Babbar et al. (2011) estudaram os resíduos de quatro importantes frutos da Índia: casca e sementes de laranja, semente de uva, casca de banana e semente e pericarpo de lichia. Exceto pela casca de banana e semente de laranja, os resíduos demonstraram concentração de fenóis e potencial antioxidante considerável, sendo possível usá-los como complementos alimentares. No mesmo contexto, Vijayalaxmi et al. (2014) exploraram os resíduos de bagaço da cana-de-açúcar, casca de milho, amendoim, café, farelo de arroz e aveia, identificando neles considerável conteúdo de polifenóis que podem estar associados com desenvolvimento de alimentos funcionais e com terapias para prevenção de muitas doenças.

No contexto do uso dos taninos na indústria de couros, Haroun et al. (2013) caracterizaram taninos vegetais de diversas plantas pantanosas do Sudão via espectrometria de UV/Vis, quantificando o conteúdo de fenóis totais através do método colorimétrico de Folin-Denis e tanantes totais nas diferentes espécies. Das treze espécies de plantas analisadas, exceto pelas frutas da *Terminalia*

brownie, todas contiveram mais de 10% de conteúdo de tanantes e de polifenóis, valor mínimo necessário para exploração comercial na indústria de couros. A espécie mais rica nestes componentes foi a casca da *Acacia mearnsii*.

Spier et al. (2015) estudaram a habilidade do colágeno em absorver e fixar taninos da *Acacia mearnsii*. O conteúdo de tanino do banho, antes e após o curtimento foi quantificado através da espectrometria UV/Vis no comprimento de onda de 278 nm obtido por varredura. O método em si mostrou-se robusto e sensível para quantificar a absorção do tanino no couro e mostrou concordância com os resultados de sólidos totais do banho, ou seja, ambos os resultados diminuiram ao longo do curtimento em função da absorção de taninos pela pele.

Augustini et al. (2018) estudaram a produção anaeróbica de biogás a partir de resíduos com taninos de curtume. A concentração de tanino de acácia foi medida após o processo de biodegradação utilizando-se o espectrômetro UV/Vis em 278 nm, e os resultados de fenóis totais foram expressos através do método de Folin-Ciocalteu como percentuais equivalentes de ácido tânico. A produção de biogás não apresentou influência significativa em relação à presença de taninos nas peles. A concentração inicial de tanino vegetal foi, em média, 0,59 g/L e aumentou para 0,86 g/L ao longo da biodegradação, em função da redução de volume.

2.5.4 Análises Gravimétricas

A dificuldade de muitas análises químicas de taninos pode existir em função de sua medição não ocorrer em termos absolutos, mas em relação a padrões. Nesse sentido, os métodos gravimétricos podem atuar como uma alternativa para se tentar resolver eventuais problemas do uso de padrões (MAKKAR et al., 1992). Um método gravimétrico conhecido e empregado em muitos estudos que visam mensurar a interação tanino e colágeno consiste no método do pó de pele. Nele, o conteúdo de tanantes é mensurado como a porção de sólidos solúveis que é adsorvida pelo pó de pele (PINTO et al., 2013).

Pinto et al. (2013) utilizaram um processo contínuo de extração com recirculação para extrair taninos da casca de eucalipto. Com o auxílio do método de pó de pele, foi possível observar um aumento considerável no conteúdo de tanantes com maiores concentrações de extrato. A aplicação do extrato de eucalipto no processo de recurtimento resultou em couros com bom enchimento e com propriedades mecânicas muito similares ao extrato comercial de castanheiro. Dentro deste contexto, Haroun et al. (2013) comparou diversas técnicas analíticas para avaliação de taninos vegetais do Sudão, utilizando, dentre elas, a análise de tanantes e não tanantes. Doze espécies das treze plantas avaliadas evidenciaram conteúdo significativo para exploração comercial.

Onem et al. (2014) trabalharam na otimização da extração de taninos da noz da Valonea, vegetal cuja origem é a Turquia. Os fatores de resposta avaliados em função do tempo e da razão solvente/soluto consistiram nas determinações gravimétricas do rendimento extrativo, teor de insolúveis, solúveis, tanantes e não-tanantes. Os resultados indicaram que seis horas foram suficientes para maximizar a extração, e o máximo conteúdo de tanantes foi obtido na relação soluto/solvente de 100, enquanto que o melhor rendimento mássico foi obtido na relação de 62/38. Recentemente, Seabra et al. (2017) estudaram o processo de extração da casca do pinheiro, utilizando solvente aquoso com pequenos percentuais de adição de hidróxido de sódio, ácido fórmico e etanol, com e sem sulfito de sódio. A adição do sulfito favoreceu o rendimento em tanantes totais, e o uso do etanol também demonstrou resultados superiores em relação aos outros solventes.

2.6. Processamento do Couro

O processo de produção de couro constitui basicamente na transformação de uma pele animal, um recurso de origem natural e renovável, em material nobre para a confecção de diversos artefatos duráveis e de lenta degradação, com características que variam desde peças simples até outras mais sofisticadas. Entre esses produtos, encontram-se peças de calçados, vestuário, estofamento de veículos, revestimento de móveis, entre outros acessórios.

2.6.1. Estudo da Pele

A espessura e outras características da pele variam com as zonas que a constitui, sendo que a escolha da zona (Fig. 3) é também determinante para o tipo de aplicação final do couro. Enquanto que o grupão é a parte mais homogênea e mais resistente, rica em substância dérmica e nobre (AQUIM et al., 2004), os flancos possuem menor espessura e são menos firmes.

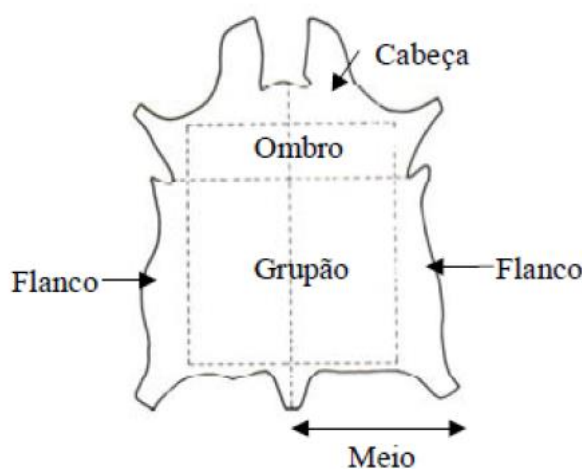


Figura 3 - Zonas da pele.

Estruturalmente o sistema dérmico dos mamíferos possui uma complexa estrutura morfológica, formada basicamente por três camadas: a epiderme (camada externa), a derme (camada intermediária) e a hipoderme (camada subcutânea inferior). A epiderme constitui a camada mais fina e externa da pele, apresenta-se como um conjunto de células em camadas sobrepostas, representando 1% da espessura total e possui como função principal a proteção do organismo contra agentes externos nocivos. A derme é constituída por um tecido resistente, flexível, elástico e é dela que a parte constituinte da pele formará o couro, representando cerca de 85% da espessura total. A derme superior, denominada camada papilar ou camada flor, é constituída de fibras de colágeno entrelaçadas e fibras de elastina bem orientadas, além de conter vários elementos, como fibroblastos, glândulas sebáceas e sudoríparas, raiz do pelo e vasos sanguíneos. A camada reticular é formada por grossas fibras de colágeno

orientadas em todos os sentidos e direções (ADZET, 2010). A hipoderme é a camada mais interna, é um meio de união da pele com os tecidos e órgãos que recobre e ocupa cerca de 14% da espessura total. É o tecido subcutâneo, junto ao qual se encontram tecido adiposo, conectivo, vasos sanguíneos, nervos e músculos (ADZET, 2010). O colágeno é a principal substância constituinte da pele, possuindo um nível elevado de organização estrutural, com um arranjo de feixe de fibras. As proteínas fibrosas geralmente são adaptadas às suas funções biológicas e possuem propriedades que conferem flexibilidade e/ou resistência, tendo como principais características a grande resistência ao rasgamento e alta capacidade de absorção de água (GUTTERRES, 2004).

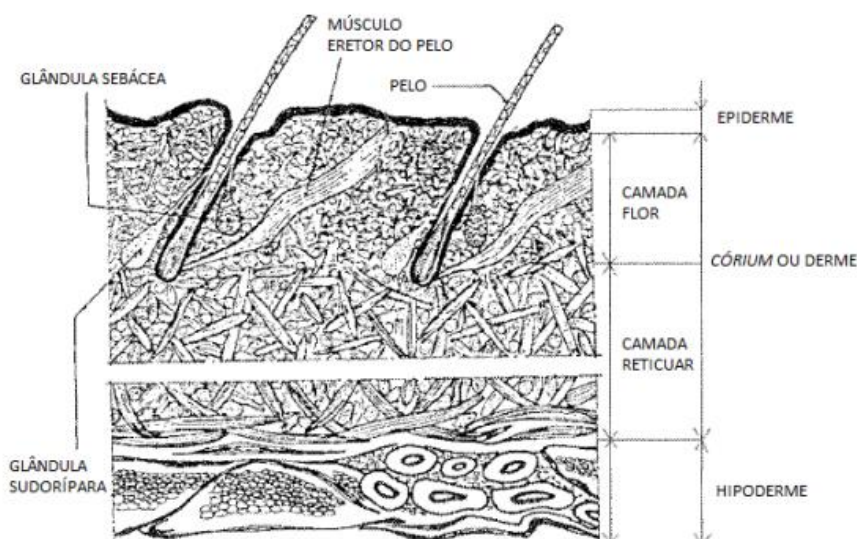


Figura 4 - Camadas estruturais da Pele Bovina

Fonte: Adzet (2010).

2.6.2. *Etapas de Processamento do Couro*

Para obtenção das propriedades requeridas em cada aplicação, a pele é transformada em couro através de uma série de etapas que visam à limpeza, à estabilização e às características de acabamento do produto. O processamento de couros divide-se em três estágios principais de processo descritos a seguir e ilustrados na Figura 5.

A ribeira é composta por operações em meio aquoso, nas quais as peles são lavadas, limpas e preparadas para o curtimento. Na lavagem, remove-se grande parte das impurezas, dos produtos químicos e, em geral, do material não colagenoso. Na preparação da pele, são feitas operações mecânicas para que a matriz de fibras colagênicas reaja adequadamente com os produtos químicos das etapas seguintes (curtimento e acabamento). As principais operações desta etapa são: remolho, depilação e caleiro, descarte, divisão, desencalagem, purga e píquel (COVINGTON, 2009; DETTMER, 2012). O remolho objetiva a reposição de água e a eliminação de sujidades aderidas aos pelos do animal, através do emprego de agentes como sais, álcalis e enzimas. As etapas de depilação e caleiro removem os pelos e a epiderme do animal, normalmente com o uso de cal e sulfeto de sódio, a fim de abrir a estrutura fibrosa para as etapas posteriores. O descarte remove os resíduos do material subcutâneo, e a divisão segrega a pele na camada superficial (flor) e crosta (raspa). A desencalagem remove as substâncias alcalinas da etapa de caleiro, e, por fim, o píquel acidifica a pele com solução salina para facilitar a penetração do agente curtente na pele (GUTTERRES e MELLA, 2015).

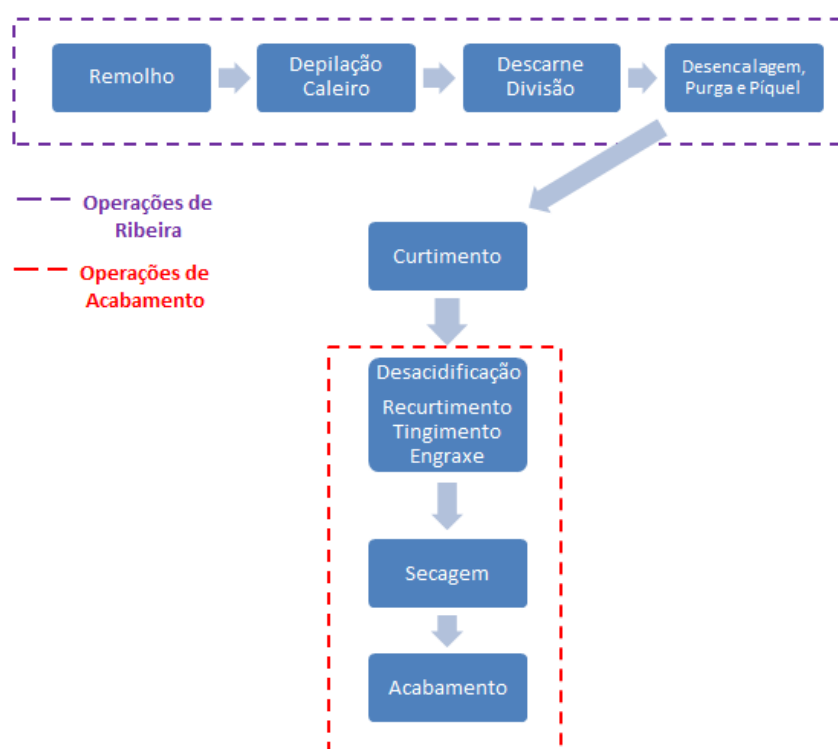


Figura 5 - Fluxograma com principais estágios do processamento do couro.

Após a ribeira, é realizado o curtimento. Nesta etapa, as peles são tratadas com agente curtente que reage com as fibras de colágeno, deslocando a água intercelular, estabilizando o material proteico, produzindo um material resistente à degradação microbiana e ao calor. Os sais de cromo são os curtentes mais empregados (curtimento mineral), embora os taninos vegetais (curtimento orgânico) também sejam utilizados (NAZER et al., 2006).

Por último, são realizadas as etapas de acabamento que visam melhorar ou conferir as características definitivas do couro, como cor, impermeabilização, maciez e toque, atendendo às especificações do produto final. Essas etapas consistem em operações de acabamento molhado (desacidulação, recurtimento, tingimento e engraxe), secagem, pré-acabamento (amaciamento mecânico, entre outros tratamentos) e acabamento (aplicação de produtos poliméricos formadores de filme sobre o couro) (COVINGTON, 2009; DETTMER, 2012). A desacidulação superficial é necessária após a etapa de fixação de sais metálicos para convertê-los em sais neutros e inibir irritações à pele humana. Na etapa de recurtimento, se ainda há defeitos na pele, parte deles pode ser atenuada através de banhos de recurtimento com curtentes naturais ou sintéticos, agregando ao couro lixabilidade, equalização de espessura e maior valor de mercado. O processo de tingimento é opcional e agrega cor às peças de couro com o uso de corantes. Por fim, após a etapa de engraxe, que visa agregar maciez às fibras de colágeno com o uso de tensoativos, vêm as etapas de secagem, em que há redução de espessura do material, o pré-acabamento e acabamento final (GUTTERRES e MELLA, 2014).

2.6.3. *Curtimento*

A conversão de peles de animais em couros é uma das mais antigas tecnologias empregadas pelo homem. Sabe-se que peles não tratadas quimicamente tornam-se susceptíveis ao ataque microbiano e sofrem facilmente o processo de putrefação. O processo de estabilização da pele envolve a reação das substâncias curtentes com o colágeno, reticulando suas cadeias e

modificando as propriedades químicas da pele. Dessa forma, o curtimento visa promover a estabilização irreversível da pele com os seguintes objetivos (FUCK, 2008):

- Estabilizá-la contra a degradação e aumentar a resistência química;
- Aumentar a resistência à água quente;
- Reduzir ou eliminar a habilidade ao inchamento;
- Promover propriedades de resistência;
- Baixar sua densidade pelo isolamento das fibras;
- Reduzir sua deformação;
- Reduzir sua retração em volume, área e espessura;
- Promover a porosidade da sua textura fibrosa;
- Modificar a estrutura microscópica.

No curtimento, as moléculas curtentes são absorvidas através da pele por difusão entre fibras, espaços interfibrilares e agregados de moléculas de colágeno, ou seja, o processo de curtimento ocorre em dois estágios: inicialmente as moléculas difundem por entre a pele e em um segundo momento elas são fixadas. O mecanismo de reação do colágeno com os curtentes varia com suas características químicas. Os grupamentos carboxílicos, por exemplo, reagem normalmente com curtentes minerais (cromo). Por outro lado, os grupos peptídicos contemplam a carbonila em que há interação por ligação forte de hidrogênio com taninos (GUTTERRES e SILVA, 2010). Os fatores que influenciam a difusão são o tamanho da molécula responsável pelo curtimento, viscosidade da solução, temperatura, pH, concentração do curtimento, ações mecânicas, etc. (FABER K., 1990). O pH, por exemplo, causa mudanças na estereoestrutura do colágeno que influencia a ligação de certos curtentes (SCHROEPFER e MEYER, 2015).

Apesar da existência de sistemas de curtimento alternativos, o processo de curtimento mineral com sais de cromo continua sendo utilizado em larga escala pela grande maioria dos curtumes em todo o mundo. O curtimento ao cromo é baseado na formação de um complexo binuclear de cromo ligado aos grupos carboxílicos dos ácidos aspártico e glutâmico da estrutura de colágeno (FONTOURA, 2014). Por outro lado, a preocupação cada vez mais crescente com

o meio ambiente e com a saúde associada ao uso e disposição de couro curtido ao cromo encorajou o uso de couro com curtimento livre de cromo. O couro livre de cromo tem adquirido, de forma gradual, importância comercial, particularmente para aplicações em estofamentos em automóveis (FUCK, 2008). Segundo Madhan et al. (2006), sais de outros metais, inclusive alumínio, têm sido usados sozinhos ou em combinação com taninos vegetais ou com outras substâncias orgânicas como agentes de curtimento. Musa e Gasmelseed (2012) estudaram o processo de curtimento combinado do tanino de *Acacia nilotica* com o tetra-hidróxi-metil-fosfônio-sulfato (THPS) para produção de couros. A combinação de 20% do pó de acácia e 1,5% de THPS resultou em couros com temperatura de retração de 100 °C, propriedades organolépticas satisfatórias, além de menor teor de sólidos dissolvidos no efluente final. Recentemente, Lu et al. (2017) estudaram o curtimento através de um novo pré-curtente livre de cromo, sintetizado a partir de cloreto cianúrico e ácido p-aminobenzóico. Esse novo componente aumentou o grau de absorção do couro, e reduziu a demanda química de oxigênio (DQO).

2.6.4. *Curtimento Vegetal*

Apesar do longo tempo requerido para o curtimento vegetal, o couro resultante é caracterizado por apresentar alta resistência à tração, propriedade mecânica importante em diversas aplicações, tais como solas, cintos e celas. Além disso, a natureza dos taninos confere cores específicas que agregam às peças de couro características únicas, com tons pastéis que remetem a tonalidades mais suaves, proporcionando um acabamento mais natural (OMUR e MUTLU, 2016). A fibra do couro vegetal possui considerável dureza e rigidez, sendo possível cortá-la com esmeril. Além disso, o couro pode ser lixado facilmente e prensado para impressão e gravação permanente. Por outro lado, pode ser facilmente polido, escovado e prensado ao calor, o que confere efeito de abrillantamento da superfície da flor.

Em estudos de curtimento de pó-de-pele (TÓTH, 1982) verificou-se que aumentando a concentração de taninos vegetal, a absorção de material tanante somente aumentou se a razão entre material tanante/substância dérmica também aumentou. Para pele dividida, a absorção de tanino é influenciada pela duração

do curtimento, concentração e razão material tanante/substância dérmica. A velocidade de penetração diminui significativamente com o aumento da espessura do couro.

Alguns autores atribuem o maior tempo de curtimento dos taninos vegetais não somente à eventual indisponibilidade de substâncias tanantes, como também à natureza reativa do tanino (alta adstringência) e a ao elevado peso molecular médio das moléculas, o que dificultaria a difusão. Contudo, outros aspectos também devem ser considerados: o tamanho da molécula tanante e sua conformação espacial, o número de grupos OH- do tanino, e a acessibilidade do grupo peptídico para se ligar, uma vez que este pode estar impedido, devido ao seu posicionamento dentro da hélice tríplice da cadeia.

2.7. Análises Químicas de Couros

A caracterização química das modificações da estrutura da pele no processamento do couro é ampla, já que existem muitos aspectos que podem ser avaliados no material por diversas metodologias existentes. Nesse sentido, a estrutura do couro curtido ou da pele natural pode ser investigada, sendo que alguns métodos fornecem informações similares, possibilitando sua comparação para confirmar hipóteses e resultados. Dentre as metodologias empregadas para caracterização visual da superfície e da cor do couro, destacam-se, respectivamente, os diversos tipos de microscopia e a colorimetria. Por outro lado, para mensuração da estabilidade hidrotérmica empregam-se as técnicas de termoanálise. Por fim, os ensaios físico-mecânicos visam medir basicamente propriedades mecânicas, visco-elásticas e de maciez. A seguir, é realizada uma revisão a respeito dessas técnicas, ressaltando e descrevendo alguns estudos atuais e metodologias aplicadas.

2.7.1. Análises Visuais da Superfície da Pele

O processamento de couros agrega diferentes etapas que culminam na modificação estrutural das peles, sendo possível empregar diversas técnicas de microscopia que auxiliam na caracterização dos fenômenos envolvidos. A técnica de microscopia mais utilizada para observações de superfícies é a microscopia eletrônica de varredura (MEV) que permite obter uma grande profundidade de foco, de ordem 300 vezes maior que o microscópio ótico convencional, resultando em imagens de aparência tridimensional (GUTTERRES, 2008). Por outro lado, o microscópio convencional ótico é uma técnica simples e útil em situações onde se deseja uma boa resolução e imagens coloridas. Existem inúmeros trabalhos recentes com diferentes abordagens que se utilizam de ambas as técnicas de microscopia para avaliação do couro.

Dentro do contexto do processamento de couros, Gutterres (2003) utilizou MEV para verificar o efeito do curtimento sobre a microestrutura dérmica. As imagens confirmaram o efeito do curtimento que impede a adesão das fibras da pele. Isso está de acordo com a observação de Pauligk e Hagen (1973), a qual afirma que devido ao curtimento, quando o couro é submetido à secagem, a interação entre grupos polares vizinhos de cadeias polipeptídicas é inibida, o que resulta em aumento da espessura do couro. Fathima et al. (2010) também demonstraram diferenças estruturais da pele durante as etapas de ribeira e curtimento via MEV, no curtimento, ao contrário das outras etapas envolvidas, nenhuma deposição de reagentes foi observada. Recentemente, Fontoura et al. (2016) avaliaram o desempenho de microbiocidas contra fungos em peles curtidas. As imagens de MEV evidenciaram para as peles deterioradas uma característica mais áspera e com fibras expostas, comprometendo suas características físico-químicas. Nesse sentido, visualizando o aspecto da pele, a técnica foi útil na escolha dos melhores microbiocidas.

Dentro dos trabalhos em que se faz uso da microscopia ótica convencional, destaca-se o de Dettmer et al. (2013) que estudou o uso de enzimas como uma alternativa ambientalmente amigável para o processo de depilação de peles. Com o uso da técnica, foi possível identificar um tempo mínimo de seis horas para completa remoção de pelos do animal e visualizar que não houve danos à pele com a adição das enzimas. Também com o uso do microscópio ótico, Lopes (2016) comparou o atravessamento do tanino de acácia em peles condicionadas

com dois diferentes pré-curtentes. Através das imagens, ficou evidente que com o uso do tanino sintético fenólico no pré-curtimento, o tanino difundiu mais rapidamente que com o glutaraldeído.

2.7.2. *Cor da Pele*

A solidez da cor dos taninos é uma característica importante a ser avaliada, quando se trata de couros que serão expostos a condições severas de incidência de luz. Nesse contexto, é comum utilizar-se colorímetros para mensurar a mudança da cor quando exposto à luz UV em relação à cor natural, sendo este ensaio denominado de ensaio de solidez à luz. Esta técnica está baseada no espaço de cor $L^*a^*b^*$, também conhecido como espaço de cor CIELAB, sendo atualmente o mais popular dos espaços de cores. Esse espaço de cor é amplamente utilizado, pois correlaciona consistentemente os valores de cor com a percepção visual.

De acordo com Pizzi et al. (2004), a variação da cor do couro curtido com diversos taninos em função do envelhecimento via exposição à luz UV é composta por dois efeitos principais: o primeiro é a reação de escurecimento do couro, devido à formação de quinonas na estrutura fenólica dos taninos. O segundo consiste na reação de desbotamento devido à foto-degradação do sistema. Para Covington et al. (2009), a habilidade dos polifenóis descolorir depende da formação de radicais fenólicos pela perda de um hidrogênio em uma atmosfera rica em oxigênio. Isto é, a formação de radicais livres causa reações de polimerização com ligação de grupos cromóforos alterando a cor.

Ozgunay (2008) estudaram as mudanças de cor nos couros curtidos com diversas espécies de taninos, expostos à radiação. Os resultados evidenciaram diferenças significativas para os resultados de solidez entre os taninos hidrolisáveis e condensados, sendo que o efeito da radiação para os taninos hidrolisáveis foi pequeno, se comparado aos condensados. No final das 24 horas de exposição, o escurecimento atingiu um máximo e a cor se manteve constante pra todos os taninos avaliados.

Gutterres e Silva (2010) estudaram o processo de modificação de proteínas para utilização na etapa de recurtimento e couros. Foram avaliadas inúmeras propriedades para os couros recurtidos, dentre elas a cor, mensurada em espectrofotômetro e convertida no espaço $L^*a^*b^*$ em software apropriado. Os resultados indicaram que o recurtimento com a proteína hidrolisada e glutaraldeído, seguido pela adição de tanino resultou em couro com textura mais firme e com coloração mais clara, porém com propriedades mecânicas inferiores em relação ao couro recurtido somente com glutaraldeído.

Omur e Mutlu (2016) estudaram as propriedades de solidez à luz dos couros curtidos com taninos de acácia e quebracho puros e que sofreram modificações químicas. Eles concluíram que a sulfometilação foi o melhor método para aumentar a solidez se comparado ao método de sulfitação, à síntese de Novalac e aos resultados dos extratos puros.

2.7.3. *Termoanálises*

As termoanálises objetivam a mensuração da temperatura na qual o fenômeno de retração do colágeno ocorre. Para melhor entendimento dos métodos empregados, portanto, cabe a elucidação inicialmente deste fenômeno. O colágeno apresenta um comportamento típico quando aquecido em água, acarretando em seu encolhimento sob certa temperatura, de acordo com a sua estabilidade hidrotérmica (GUTTERRES, 2008). Isso ocorre devido à transição da tripla hélice do colágeno para uma estrutura aleatória, sendo este fenômeno também conhecido como desnaturação. A temperatura de retração depende, principalmente, do número e distribuição de aminoácidos e de sua sequência na cadeia de colágeno. Por outro lado, esta temperatura, também conhecida como temperatura de desnaturação é influenciada pela característica do material curtente (MORERA et al., 2011), pela umidade (BADEA et al., 2012) e pelas características da pele (KRONICK et al., 2009).

Um método amplamente utilizado para a determinação do grau de estabilização hidrotérmica de colágeno é a calorimetria diferencial por varredura (DSC). Este método consiste em medir a diferença do fluxo de calor entre a

amostra analisada e a de referência, em função da temperatura ou do tempo, estudando a variação de entalpia associada à desnaturação do colágeno, da qual a retração é uma manifestação macroscópica, bem como determinando a temperatura em que o fenômeno ocorre. Outro método existente que mensura a temperatura de retração é o teste de tensão isométrica, onde a amostra é contida e a tensão interna resultante é medida sob aquecimento em água.

A termoanálise vem sendo empregada por diversos autores para estudar alterações que a pele sofre sob a influência do calor. Fathima et al. (2010) utilizaram a técnica de DSC para ter um melhor entendimento da porosidade da pele ao longo das etapas de processamento do couro, uma vez que o volume do poro é derivado da entalpia específica da pele. Suparno et al. (2005) estudaram a possibilidade de utilizar subprodutos fenólicos do processo Kraft como pigmentos e curtentes para o couro, obtendo resultados satisfatórios de temperatura de retração via DSC que chegam a 80 °C quando utilizados junto à oxazolidina.

Recentemente Schropfer e Meyer (2016) trouxeram conclusões novas para o mecanismo de reticulação do colágeno, estudando o processo de hidrólise enzimática do pó de pele curtido com diversos taninos vegetais. Os resultados de temperatura de retração que caracterizaram o processo de proteólise enzimática mostraram-se superiores para o grupo de iridóides, enquanto que para o grupo de taninos hidrolisáveis e condensados foram inferiores, em uma ampla faixa de pH, sugerindo ligações covalentes mais estáveis do grupo de iridóides com as proteínas.

2.7.4. Ensaios Físico-Mecânicos

Os ensaios físico-mecânicos que mais se destacam nas pesquisas em couros consistem na determinação da resistência à tração (onde se identifica o percentual de alongamento e tensão de ruptura) e a distensão da flor. O ensaio de tração consiste em aplicar uma força uniaxial no material, tendendo-o a alongá-lo até o momento de sua ruptura. O corpo de prova é então submetido a um esforço, aplicando uma carga gradativa e registrando cada valor de força correspondente a um diferente tipo de alongamento do material, sendo que o

ensaio termina quando o material se rompe. O ensaio de distensão da flor, por outro lado, mede a força máxima para que ocorra a ruptura da flor.

Monte et al. (2004) avaliaram características físico-mecânicas e químicas do couro de caprinos abatidos em idades diferenciadas. A idade do animal exerceu efeito positivo no ensaio de resistência à tração, com superioridade para os caprinos de 315 dias de vida. A região e a posição em todos animais estudados apresentaram efeito significativo no ensaio de resistência ao rasgamento progressivo, nas quatro idades, atingindo o valor de referência mínima de 80 kgf/cm. A resistência do couro à distensão da “flor” dos caprinos estudados demonstrou grande elasticidade dos couros, sem influência de idade ou região.

Godoy et al. (2010) realizaram testes físico-mecânicos em couro de tilápia vermelha curtida com cromo. Os couros apresentaram maior elasticidade no sentido longitudinal e maior resistência no sentido transversal, e os valores nos testes de resistência apresentados pelo couro indicaram que ele poderia ser utilizado para a confecção de vestuário e artefatos de couro em geral. Silva et al. (2017) estudaram o processamento de couros de peixe nas espécies Dourada e Piraíba, típicas da região amazônica. Os ensaios físico-mecânicos de rasgamento progressivo e de resistência à tração mostraram resultados similares aos obtidos para o couro bovino.

Gutterres e Mancopes (2013) compararam couros tratados com formulações de engraxe para estofamentos automotivos, a fim de verificar sua influência nas propriedades desse couro. Os valores de resistência à ruptura e distensão da flor para o couro não mostram diferenças significativas entre os dois tratamentos de engraxe, embora o conteúdo de óleos quantificado pela extração com diclorometano tenha sido maior para a formulação hidrofóbica.

Recentemente, Omur e Mutlu (2016) estudaram a sulfitação dos taninos de acácia e quebracho, comparando propriedades mecânicas dos couros obtidos com taninos não modificados. Nenhuma diferença de alongamento foi encontrada entre os couros curtidos com os taninos modificados. Por outro lado, a sulfitação causou um decréscimo na resistência ao rasgamento nos couros curtidos com

acácia e um acréscimo para o quebracho, embora os valores tenham se mantido acima dos sugeridos para estofamento.

3. Metodologia

A metodologia descrita a seguir está subdividida em ensaios aplicados à caracterização dos taninos e ensaios de curtimento com as análises do couro curtido com os taninos vegetais. Desta forma, buscou-se relacionar as propriedades dos couros com as encontradas para os taninos.

3.1. Materiais Utilizados

O grupão de uma pele bovina piquelada de espessura média de $2,58 \pm 0,22$ mm foi utilizado para os ensaios de curtimento. A zona do grupão foi utilizada, pois é a que apresenta menos lesões e suas fibras têm uma estrutura uniforme e densa, além de apresentar uma espessura regular e ser rica em colágeno (AQUIM et al., 2004).

Na etapa de pré-curtimento que antecede o curtimento, foi utilizado como pré-curtente o tanino sintético SYNTAC FL líquido fornecido pela empresa Tanac S.A.

Os seguintes taninos comerciais cedidos pela Tanac S.A e Silvateam S.A foram utilizados nos métodos analíticos e ensaios de curtimento:

- a) Tanino de acácia negra (Tanfood, TANAC, tanino condensado, extraído da casca).
- b) Tanino de quebracho (Quebracho ATO, Silvateam, tanino condensado, extraído do cerne).
- c) Tanino de castanheiro (Castanheiro N2, Silvateam, tanino hidrolisável, extraído da madeira).
- d) Tanino de tara (Tara, Silvateam, tanino hidrolisável, vagem moída).

e) Tanino de mirabolano (Mirabolano, Silvateam, tanino hidrolisável, fruto moído).

A fixação do tanino na pele foi realizada com o uso de uma solução de ácido fórmico ajustado a uma faixa específica de pH. Por fim, foi utilizado óleo sulfitado comercial para engraxe do couro logo após o curtimento.

3.2. Análise dos Taninos Vegetais

3.2.1. *Tanantes e Não-Tanantes*

Este método consiste em determinar a proporção de sólidos solúveis totais que são tanantes e que são não-tanantes numa solução de extrato vegetal (ROUX, 1951). Os não-tanantes são definidos como a proporção dos sólidos solúveis que não são absorvidos pelo pó-de-pele, enquanto que os tanantes consistem na porção dos sólidos solúveis que são absorvidos ou ligados pelo pó-de-pele. Inicialmente, realizou-se a obtenção do teor de sólidos solúveis (%SS) para, após, calcular-se o teor de tanantes totais (%TT). Para obter os sólidos solúveis na amostra, é válida a seguinte relação (Equação 1), de acordo com a ABNT NBR 14361 (2008).

$$\% SS = \% ST - \% SI \quad (1)$$

Onde %SS é a porcentagem de sólidos solúveis, obtida pela diferença entre sólidos totais (%ST) e sólidos insolúveis (% SI).

Inicialmente, para preparar a solução analítica, dissolveram-se 6 g de tanino em 1000 mL de água, a 90 °C. Em seguida, resfriou-se a solução à temperatura ambiente (ABNT NBR 11118, 2008).

Para a determinação dos sólidos totais (% ST), 50 mL da solução analítica foram isolados em cápsula de porcelana e evaporados em estufa até peso constante a 60 °C. Em seguida, os sólidos totais (% ST) foram calculados como a porcentagem (%) de resíduos na cápsula de porcelana.

Para a determinação dos sólidos insolúveis (% SI), segundo a ABNT NBR 11123 (2008) filtraram-se cerca de 50 mL da solução analítica num Kitassato, acoplado a um filtro de porcelana, no qual foi utilizado um meio filtrante quantitativo (1-2 μm) fornecido pela Unifil. 50 mL do filtrado foram vertidos numa cápsula de porcelana, e a amostra foi evaporada em estufa a 60 °C no filtro quantitativo até peso constante. Em seguida, os insolúveis foram calculados como a percentagem (%) de resíduos na cápsula de porcelana.

Para calcular a percentagem total de polifenóis tanantes, utiliza-se outra relação (Equação 2), conforme descrito na ABNT NBR 11131 (2008), onde % TT é o percentual de tanantes totais, % SS o percentual de sólidos solúveis e % NT o percentual de não tanantes.

$$\%TT = \%SS - \%NT \quad (2)$$

Para obtenção dos não tanantes (% NT), foram introduzidos 7 g de pó de pele pré-curtido com cromo (0,5 a 0,7% de Cromo) fornecido pelo Instituto FILK em funil de separação de 250 mL, compactando-o para evitar espaços vazios. Verteram-se 50 mL do filtrado numa cápsula de porcelana e evaporou-se a amostra em estufa com circulação de ar forçada a 60 °C até peso constante. Os não-tanantes (% NT) foram calculados como a percentagem de resíduos na cápsula. Os tanantes totais (% TT) foram calculados como mostrado na Equação 2. Cada um dos passos citados acima foi realizado em triplicata.

3.2.2. Fenóis Totais – Método de Folin-Ciocalteu

O preparo para as medições fotométricas dos fenóis totais (TPC) basearam-se nos métodos de Sartori (2012). Primeiramente, a curva de calibração foi construída com uma solução alcoólica de ácido tânico (100 mg/50 mL). 5 mL desta solução estoque foram recolhidos e completados a 50 mL com etanol. Alíquotas de 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 e 1,1 mL desta solução foram tomadas e cada volume foi completado para 2 mL. Em seguida, 0,5 mL recolhidos de cada solução foram completados para 3 mL com a solução de reagente de Folin-

Ciocalteau 10% (v/v). Finalmente, 2 mL de uma solução de carbonato de sódio a 4% (m/v) foram adicionados, e os tubos de ensaio foram deixados protegidos da luz para a reação ocorrer durante 30 minutos. As medições de absorvância foram realizadas em um espectrofotômetro UV visível (UV-VIS T80, PG Instruments, Leicester) a 760 nm. O reagente de Folin-Ciocalteau consiste em uma mistura de ácidos fosfomolibídico e fosfotungstístico. Nele o molibdênio e o tungstênio encontram-se no estado de oxidação 6+ porém, em presença de certos agentes redutores, como os compostos fenólicos, formam-se os chamados molibdênio azul e tungstênio azul.

Após a construção da curva de calibração, 0,5 mL das soluções a 5 g/l contendo os extratos de acácia, quebracho, castanheiro, tara e mirabolano reagiram com 2,5 mL da solução de Folin-Ciocalteau 10% (v/v), e com 2 mL de uma solução de carbonato de sódio a 4% (m/v) e os tubos foram protegidos da luz, possibilitando a reação acontecer durante 30 minutos. Este procedimento foi realizado em triplicata, a fim de quantificar o conteúdo de fenóis totais (mg de fenóis : mg de amostra de tanino).

3.2.3. *Cromatografia de Permeação em GEL (GPC)*

Um cromatógrafo de exclusão de tamanho Viscotek, constituído de um módulo de GPCmax VE-2001 (bomba, desgaseificador e auto-sampler) com detector de índice de refração foram utilizados. Utilizou-se a água como eluente a uma vazão de 1mL/min. As soluções com os taninos em estudo foram injetadas nas colunas a uma temperatura média de 45 °C. Para calibração utilizaram-se amostras padrão de NaNO₃ a 0,2 mol/L.

3.2.4. *Infra-Vermelho por Transformada de Fourier (FTIR-UATR)*

Utilizou-se um espectrômetro Perkin Elmer FT-IR Frontier equipado com reflector total atenuado universal (UATR) na gama espectral de 4500-600 cm⁻¹. A atenuação do feixe após a passagem das amostras de tanino foi registrada no domínio da frequência, proporcionando um padrão de absorção para tara, acácia,

castanheiro, quebracho e mirabolano. Os dados brutos foram registrados em modo de transmitância (T%), significando a porcentagem de intensidade inicial da fonte remanescente após a absorção da amostra. As espécies foram escolhidas na forma de pó e não houve necessidade de nenhum preparo de amostra.

3.3. Ensaio de Curtimento

Inicialmente foi necessário preparar solução com concentração salina adequada para imersão das peles previamente piqueladas para curtimento. A salinidade evita o inchamento da pele e facilita o curtimento. Foi necessário testar a sanidade adequada por imersão a pele piquelada em soluções salinas com concentrações que variaram de 1 a 7 °Bé por 1 hora. A medida das concentrações salinas na escala Baumé foi realizada através de um aerômetro (densímetro).

Foi analisado o percentual de inchamento da seção transversal da pele medindo sua espessura antes e após a imersão com o auxílio de um espessímetro. Foram realizadas cinco medidas de espessura em cada pele para cada solução, tanto antes quanto após imersão. Após, calculou-se a média do inchamento linear. A concentração salina foi escolhida de tal forma a não ocasionar a desidratação excessiva da pele, nem o seu inchamento excessivo, escolhendo-se a de 6 °Bé.

O pré-curtimento foi realizado em fulão de bancada da marca Mathis por duas horas, visando a auxiliar na dispersão dos taninos vegetais, além de propiciar uma melhor penetração do tanino na pele. Para esta etapa, foi utilizado um tanino sintético de base fenólica SYNTAC FL. A Tabela 2 apresenta a formulação do curtimento, em que as porcentagens adicionadas são sobre a massa das peles.

Para o curtimento foram realizadas três adições de tanino no banho, ou seja, primeiro foi realizada adição de 5% em peso sobre a pele; após uma hora, mais uma de 10%; e, finalizadas duas horas, 15%. O engraxe foi realizado com óleo sulfitado comercial durante 2 horas, e a fixação do tanino e dos óleos foi feita

por meio da adição de ácido fórmico diluído em água para a faixa de pH de 3,5 a 3,8.

Tabela 2 - Formulação de Curtimento com Tanino Vegetal

Processo	Quantidade	Produto	Tempo
Pré-Curtimento em 50% de solução 6 °Bé	5%	SYNTAC FL	2h
Curtimento em 200% de solução 6 °Bé*	5%	Tanino vegetal	1h
	10%	Tanino vegetal	2h
	15%	Tanino vegetal	**
Engraxe em 50% de água	5%	Óleo sulfitado	2h
Fixação em 50% água	-	Ácido Fórmico	1h

*O pH inicial da pele foi ajustado com bicarbonato de sódio para 4,0 - 4,8.

** Tempo de curtimento variou conforme atravessamento de cada tanino.

3.3.1. Análise dos Banhos de Curtimento

Foram retiradas alíquotas dos banhos de curtimento nos intervalos de tempo antes de cada adição de tanino. Os banhos foram diluídos em volume de água que resultasse na leitura de absorbância dentro da faixa recomendada (0,2 – 0,8 nm), utilizando o comprimento de máxima absorção obtido por varredura e característico para taninos, ou seja, 278 nm (SPIER et al., 2015). Converteu-se o valor de absorbância em concentração (g/L) através de uma curva de calibração (Fig. 6) construída para cada tanino. Os ensaios foram realizados em triplicata. O equipamento utilizado para as leituras foi um espectrômetro UV/Vis (PG Instruments Ltd).

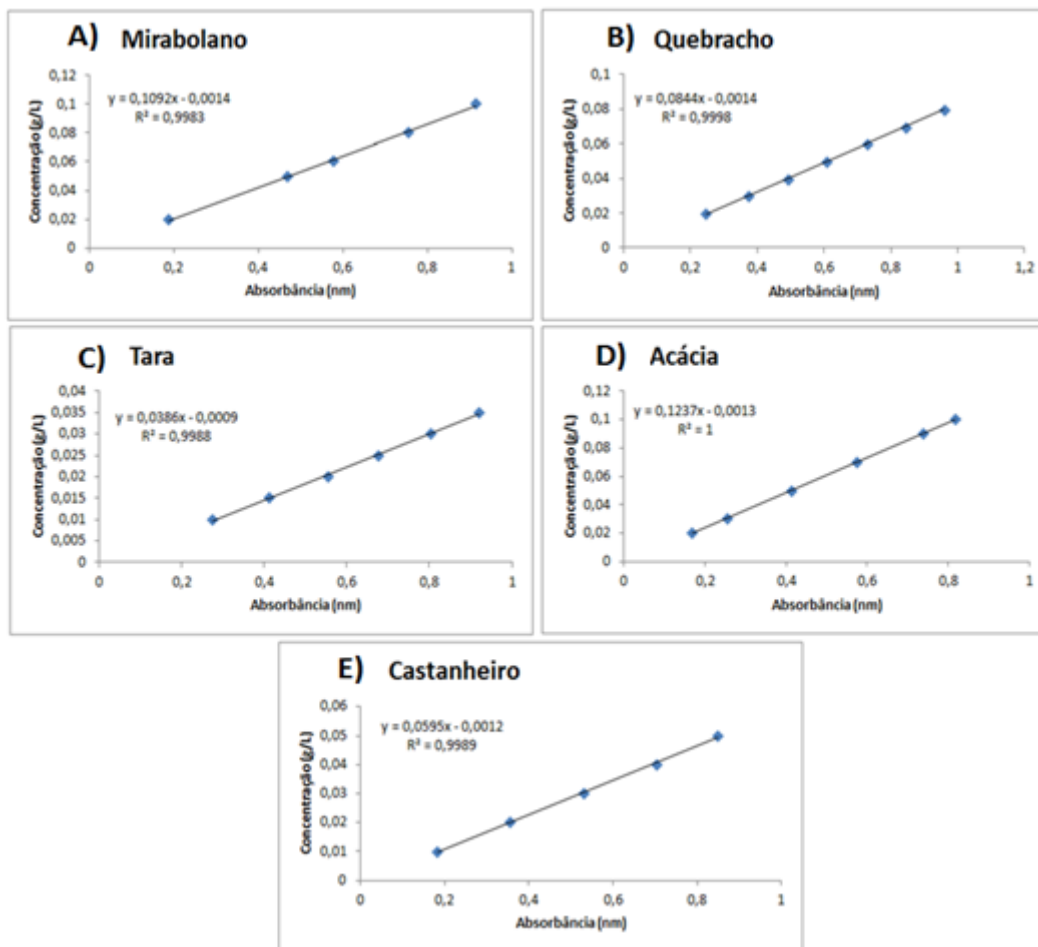


Figura 6 - Curvas analíticas de calibração relacionando concentração e absorbância para mirabolano (A), quebracho (B), tara (C), acácia (D), castanheiro (E).

3.3.2. Monitoramento do Atravessamento

O monitoramento do atravessamento foi monitorado de 12 em 12 horas de forma visual e através de um estereomicroscópio da marca Olympus, modelo SZX16, e também utilizando o software LCmicro. As imagens nos resultados, por outro lado, foram registradas nos tempos de 1, 2, 12 e 24 horas de curtimento.

3.4. Ensaio aplicados ao Couro

Os ensaios nos couros curtidos com taninos vegetais foram o de distensão da flor, solidez à luz com lâmpada de ultravioleta e determinação da temperatura de retração.

3.4.1. Distensão da Flor

A determinação da ruptura e da distensão da flor foi realizada através da técnica de lastômetro (NBR 11669, 2005). O dispositivo utilizado foi um lastômetro da marca Maqtest.

Os corpos de prova foram cortados em círculos de diâmetro de aproximadamente 3,4 cm, e a espessura inicial foi medida em três pontos em cada corpo de prova. Após a fixação do corpo de prova no equipamento com a parte do carnal da amostra voltado para a esfera (para baixo), o avanço ascendente da esfera do lastômetro foi acionado a uma velocidade constante de 0,2 mm/s. No momento que houve a ruptura da flor, anotou-se a força de ruptura bem como a distensão da pele. Os ensaios foram realizados em triplicata, e os resultados expressos em média \pm desvio padrão.

3.4.2. Estabilidade Hidrotérmica

Dois métodos foram utilizados para a determinação da temperatura de retração: o teste de tensão interna ou isométrica e a calorimetria diferencial de varredura (differential scanning calorimetry - DSC).

3.4.2.1. Teste de Tensão Isométrica

Inicialmente, os pedaços de pele foram submersos em água por 1h, a fim de garantir a máxima umidade inicial das peles. O aparato utilizado para a determinação da temperatura de retração submete pedaços de couro de mesma dimensão em um banho de água a uma tensão constante (WACHTEL, 1954). O aquecimento gradual faz a pele retrair na temperatura correspondente à de

retração, e isso é visivelmente comprovado pelo aumento de tensão que ocorre momentaneamente no aparato. Os ensaios foram realizados em triplicata.

3.4.2.2. *Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*

O equipamento de análise térmica SDT Q600, TA Instruments-Waters foi utilizado para determinação do fluxo de calor por grama de amostra ($W/(g \cdot ^\circ C)$). A atmosfera de análise de nitrogênio foi controlada a uma vazão de 100 mL/min, a taxa de aquecimento de 10 $^\circ C/min$, e a faixa de temperatura de 25 a 140 $^\circ C$. A temperatura de retração foi determinada como sendo aquela onde há maior variação no fluxo de calor por grama de amostra, como resultado do fenômeno de retração.

3.4.3. *Cor e Solidez à Luz*

Para as determinações de solidez à luz, metade da amostra foi envolta com papel de alumínio, enquanto a outra metade foi exposta a uma lâmpada UV com 300 W de potência. Após o período de 24 horas de exposição, foi verificada a variação de cor nas amostras através de leituras em um colorímetro da marca Delta Color que utiliza o padrão de cores $L^*a^*b^*$ como resposta. As medições foram realizadas em triplicata, e os resultados expressos como média e desvio padrão. Este ensaio foi realizado com os taninos puros, bem como com as peles já curtidas.

L^* significa a luminosidade da cor e é medida em uma escala de 0 a 100 (onde 100 é branco e 0 é preto), enquanto que a^* e b^* são coordenadas cromáticas que podem variar de -60 até +60. Para a^* com um valor de +60 tem-se o vermelho, enquanto que para um valor de -60, o verde. O mesmo vale para a variável b^* que faz referência ao amarelo e ao azul.

As diferenças de cores são dadas pelas suas diferenças numéricas diretas:

ΔL = diferença em mais claro e escuro (+ = mais claro, - = mais escuro)

Δa = diferença em vermelho e verde (+ = mais vermelho, - = mais verde)

Δb = diferença em amarelo e azul (+ = mais amarelo, - = mais azul)

ΔE = diferença total de cor

A diferença total de cor é definida pela Equação (1):

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (1)$$

3.4.4. *Análise Estatística*

Todos os parâmetros dos ensaios realizados em triplicata de gravimetria, colorimetria, temperatura de retração, distensão da flor, concentração do banho e cor do couro foram comparados para as diferentes classes de taninos vegetais através da análise de variância (ANOVA) e foi utilizado o teste de Tukey para a análise post-hoc. A ANOVA é um teste estatístico para comparação de médias entre três ou mais grupos, apresentando um valor p de significância que indica se há significância estatística entre os grupos. Entretanto, o teste ANOVA, isoladamente, não fornece informações sobre entre quais grupos existe a diferença estatística, fazendo-se necessário um teste post-hoc, sendo que, neste trabalho, optou-se pelo teste de Tukey, devido à robustez do mesmo.

Os parâmetros de gravimetria, colorimetria, temperatura de retração, distensão da flor, concentração do banho e cor do couro foram comparados entre grupos das peles curtidas. Para isso utilizou-se o teste de Mann-Whitney-U. O teste de Mann-Whitney-U é um teste de comparação de distribuições entre os grupos, sendo um teste equivalente não-paramétrico do teste t de Student, utilizado para comparação de médias.

Para todas as análises estatísticas foi utilizado o software SPSS® (Statistical Package for Social Science) versão 24. Todos os testes foram considerados estatisticamente significativos quando apresentavam um valor p-alfa menor que 0,05.

4. Resultados e Discussão

O presente capítulo está dividido da seguinte forma: inicialmente os resultados das análises dos taninos vegetais e do ensaio de curtimento são apresentados. Em seguida, explanaram-se os resultados do teste estatístico. Por fim, os ensaios realizados no couro são discutidos.

4.1. Análises dos Taninos Vegetais

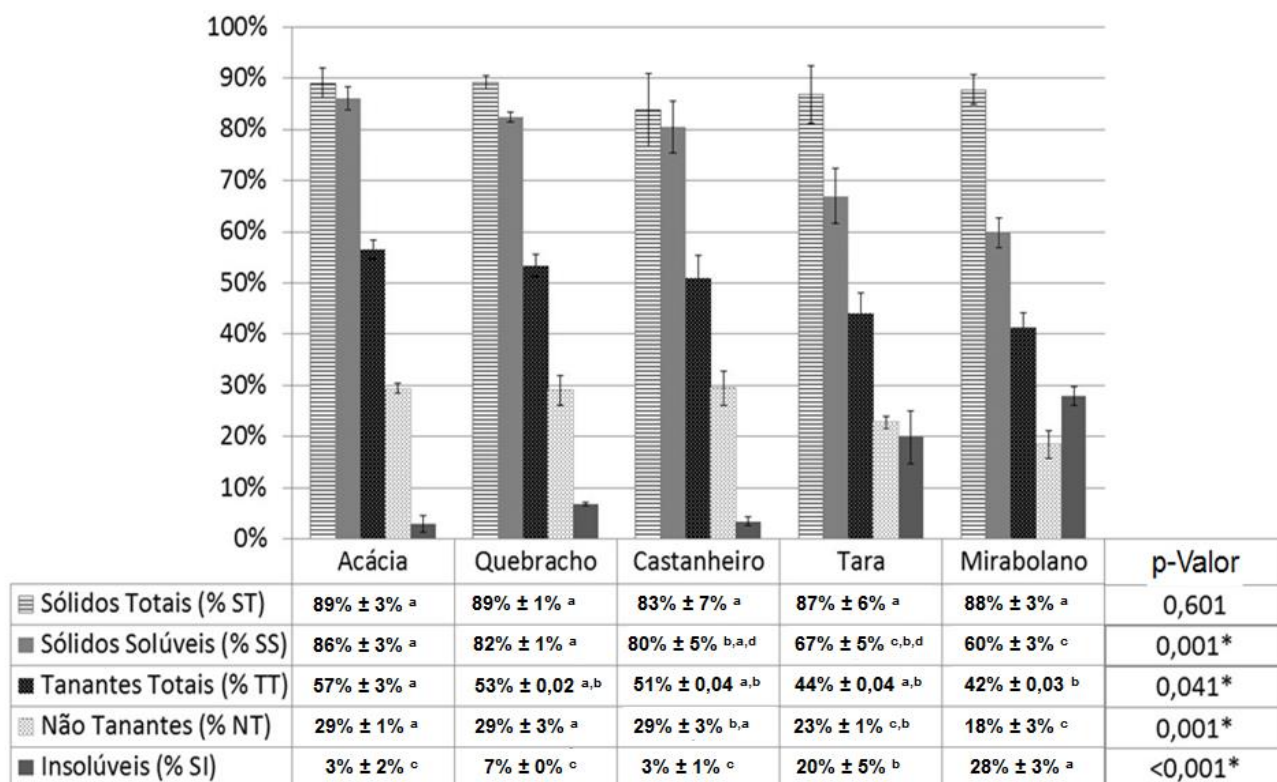
4.1.1. Análises gravimétricas

Os resultados das análises gravimétricas estão apresentados na Figura 7. Observa-se que a acácia apresentou o maior percentual de tanantes totais (57%), enquanto o mirabolano apresentou o menor (41%). Valores intermediários foram encontrados no quebracho (53%), castanheiro (51%) e tara (44%). Isso pode ser explicado pela natureza oligomérica de taninos condensados, de acácia e quebracho (com maiores percentuais de tanantes) que contrasta com a natureza não polimérica dos taninos hidrolisáveis (BELGACEM e GANDINI, 2008). Por conseguinte, os taninos hidrolisáveis podem ser menos reativos com o colágeno, apresentando menos tanantes totais. Foi relatado que a verdadeira afinidade de compostos flavanoides por proteínas só se torna evidente a partir do nível de triflavanóide (ROUX, 1951 ; YAZAKI et al., 1993). Isto indica que os polifenóis de menor peso molecular podem não reagir com a proteína, tornando tara e mirabolano menos reativos neste caso. Os grupos também se diferenciaram na quantidade de sólidos solúveis ($p = 0,001$). Acácia, quebracho e castanheiro apresentaram os maiores valores quando comparados com tara e mirabolano.

Os polifenóis não-tanantes são componentes químicos que não se ligam tão fortemente às proteínas, sendo moléculas menores (SYNGE, 1975) e podem ser subdivididos em carboidratos, gomas hidrocolóides, açúcares e pequenas frações amino e iminoácidos (BELGACEM e GANDINI, 2008). Mirabolano e Tara

mostraram a menor porcentagem de polifenóis não-tanantes (18% e 22,8% respectivamente) (Fig. 7) e isso pode ser explicado pelo fato de que esses taninos vêm de vagens (tara) e frutos (mirabolano), diferentes dos outros taninos que vêm de cascas (acácia) ou madeira de árvores (quebracho e castanheiro). Mirabolano apresentou os maiores teores de insolúveis (28%), seguido da tara (19,9%), e quebracho, castanheiro e acácia (6,8%, 3,4% e 3%, respectivamente) (Fig. 7).

Os insolúveis, por outro lado, são definidos como quantidade de material presente em qualquer extrato de curtimento vegetal que não é solúvel em água. Consiste na matéria celulósica que, devido ao tamanho das partículas, não penetra na pele, permanecendo na superfície como um lodo. O que difere os taninos de tara e mirabolano de outros taninos comerciais é o fato de que não são extratos, mas pós naturais finamente moídos da respectiva parte da planta. Portanto, eles possuem naturalmente um menor teor de tanantes, grandes quantidades de substâncias insolúveis e seu uso envolve a geração de efluentes com quantidades significativas de matéria orgânica (GAIDAU et al., 2014).



* p < 0,05

a,b,c,d,e Letras iguais na mesma linha indicam que não há diferenças estatisticamente significativas (p > 0,05).

Figura 7 - Teor de tanantes, não tanantes e de sólidos dos taninos vegetais.

4.1.2. Fenóis Totais

A metodologia de Folin-Ciocalteu, em comparação com a metodologia de quantificação de tanantes totais, deveria quantificar quantidades de fenóis totais iguais ou superiores em relação à de tanantes totais. Isso é confirmado pelos resultados obtidos na Tabela 3. Assim, com o auxílio da massa de amostra inicial, calculou-se o percentual de fenóis totais presente. Mirabolano apresentou o menor resultado de fenóis totais em relação aos outros taninos ($p = 0,001$). Todos os taninos evidenciaram resultados de fenóis totais superiores aos de tanantes totais. Isso se deve ao fato de que nem todos os polifenóis possuem a habilidade de curtir ou reticular a proteína do colágeno (W. BAMFORTH, 2009). Na prática isso significa que o desempenho de curtimento de cada tanino pode ser diferente quando em contato com a pele, ou seja, tara, mirabolano e castanheiro, por apresentarem a maior discrepância entre fenóis e tanantes totais, podem demorar a atravessar mais a pele do que os outros taninos em questão.

Tabela 3 - Fenóis totais e relação tanantes totais / fenóis totais dos taninos.

	Acácia	Quebracho	Castanheiro	Tara	Mirabolano	
Fenóis Totais	68%±4% ^a	69%±2% ^a	74%±2% ^a	71%±3% ^a	59%±2% ^b	0,001*
Tanantes/ Fenóis	84%±9% ^a	77%±4% ^a	69%±12% ^a	63%±14% ^a	70%±8% ^a	0,183

* $p < 0,05$

^{a,b} Letras iguais na mesma linha indicam que não há diferenças estatisticamente significativas ($p > 0,05$).

4.1.3. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Uma amostra de material polimérico possui uma curva de distribuição de massa molar. Os tipos de massas moleculares médias incluem a massa molar numérica média (M_n), que leva em conta o número de cadeias com a mesma massa molar; a massa molar ponderal média (M_w), que considera a massa da cadeia polimérica onde a massa molar de cada fração contribui de maneira ponderada para o cálculo da média; e a massa molar Z média (M_z), quando é interessante considerar com maior peso estatístico a massa molar da fração que o número de frações. Pode-se perceber (Tabela 4) que o tanino de acácia mostrou o menor resultado para M_n indicando que suas moléculas poderiam penetrar mais facilmente na pele. Além disso, tara e acácia mostraram distribuição de peso molecular mais estreita, devido ao seu menor resultado do M_w .

A polidispersão ou razão entre massa molar ponderal M_w e massa molar numérica (M_n) é um indicador da largura da distribuição de massa molar, ou seja, quanto maior o valor de polidispersão, mais larga a distribuição de massa e a diversidade de cadeias. Nesse sentido, define-se um polímero monodisperso ou uniforme como sendo composto de moléculas iguais, de mesma massa. Polímeros sintéticos, diferentemente dos taninos que são formados por misturas complexas, apresentam valores de polidispersão naturalmente menores (NIELEN e MALUCHA, 1997). Os comprimentos de cadeia dos extratos vegetais, por outro lado, variam numa vasta gama de massas moleculares, representando estruturas complexas de compostos como gomas, açúcares e lignina que, juntamente com os taninos, compõem as amostras.

Tabela 4 - Massas molares médias e polidispersão dos taninos vegetais.

	Pico RV (mL)	M_n (Da)	M_w (Da)	Polidispersão(M_w/M_n)
Castanheiro	33.992	663	44.417	67.033
Mirabolano	34.050	686	2.712	3.953
Tara	34.092	347	458	1.319
Quebracho	33.250	685	4.201	6.134
Acácia	34.142	334	492	1.470

4.1.4. Infra-Vermelho por Transformada de Fourier (FTIR-UATR)

A caracterização de extratos de plantas de acordo com seus componentes fitoquímicos é uma aplicação amplamente documentada de espectroscopia FTIR-UATR (ORTIZ et al., 2003; LÓPEZ-SÁNCHEZ, AYORA-CAÑADA, 2010; PING et al., 2012; FALCÃO e ARAÚJO, 2013; BHARUDIN et al., 2014). Vários pesquisadores têm explorado esta técnica para a caracterização de taninos interagindo com diferentes substratos (YURANOVA et al., 2006; COCCIARDI et al., 2005; ÇAKAR ET AL., 2016).

A análise dos espectros FTIR-UATR nos comprimentos de onda variando de 3500-3000 cm^{-1} (Fig. 8 e 9) mostra a soma do estiramento -OH derivado de diferentes espécies químicas, que é característico de extratos polifenólicos (GRASEL et al., 2016). A região de 1800-1680 cm^{-1} distingue bem a família dos taninos hidrolisáveis dos condensados, porque apresenta um pico específico de estiramento carbonílico presente somente nos taninos hidrolisáveis (RICCI et al., 2015). Os taninos de acácia, tara, castanheiro e mirabolano (Fig. 9) apresentaram evidência de picos nesta faixa, enquanto que nenhum ocorreu para os taninos condensados de acácia e quebracho (Fig. 8).

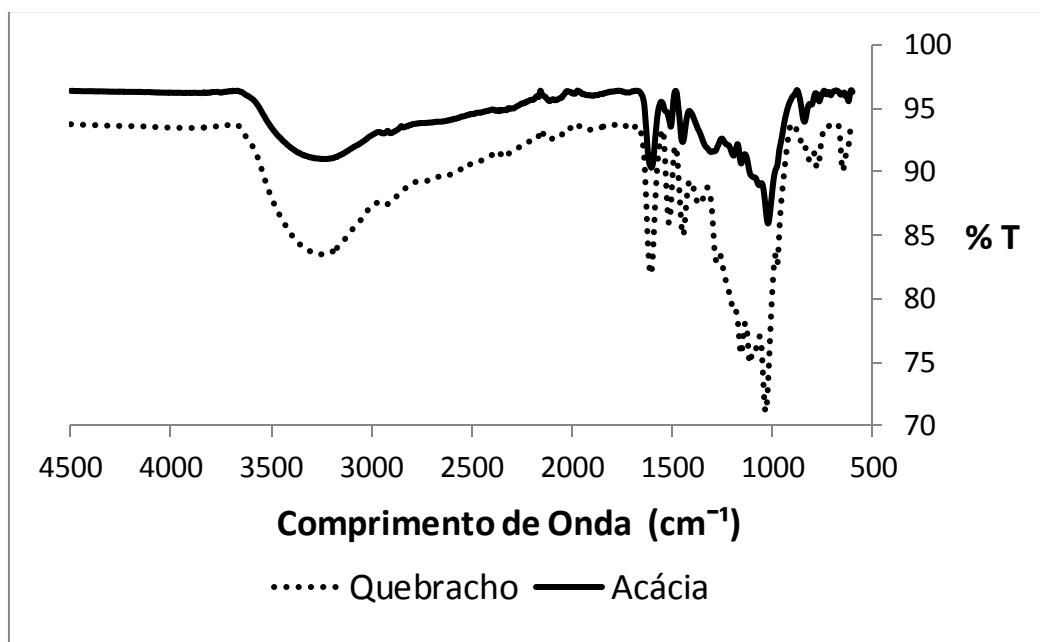


Figura 8 - Espectro de FTIR-UATR para os taninos condensados de acácia e quebracho.

A região de 1620 a 1400 cm^{-1} em ambas as figuras é principalmente ocupada por estiramentos de grupos C = C nos anéis aromáticos com diversos picos intensos. A região de 1450-900 cm^{-1} , com a sua estrutura complexa, pode ser considerada a mais significativa para a descrição dos substituintes do anel. Normalmente é caracterizada por um envelope de bandas fortes resultante da combinação de flexão C-H aromática, alongamento C-O e deformações C-OH.

Para os taninos hidrolisáveis tara, mirabolano e castanheiro (Fig. 9), a região de 1326 a 1322 cm^{-1} representa o estiramento simétrico e assimétrico para C-O no grupo aromático. A região entre 780-850 cm^{-1} detectou picos apenas para os taninos condensados. As regiões entre 1575 a 1625 cm^{-1} , 1500 a 1525 cm^{-1} , 1425 a 1475 cm^{-1} , 1000 a 1050 cm^{-1} e 1150 a 1200 cm^{-1} apresentaram picos tanto para taninos condensados como hidrolisáveis e não discriminam bem ambas categorias de taninos.

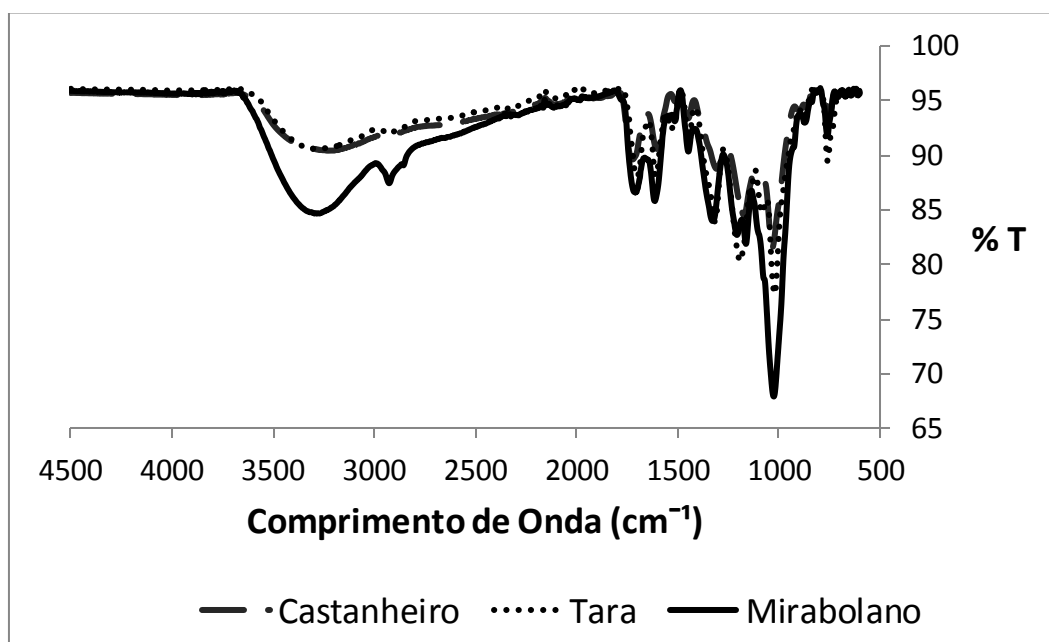


Figura 9 - Espectro de FTIR-UATR para os taninos hidrolisáveis de castanheiro, tara e mirabolano.

4.2. Ensaio de Curtimento

4.2.1. Ajuste da Concentração Salina

O ajuste da concentração salina para o ensaio de curtimento evidenciou duas faixas de concentração: uma na qual a espessura da pele diminui e outra na qual a pele incha, aumentando a espessura o que dificultaria o atravessamento do tanino no curtimento, pois neste caso a pele fica tensionada por efeito osmótico. A região na qual a pele inchou é a faixa positiva do eixo y na Figura 10, enquanto que a faixa negativa é a região na qual a pele encolheu.

A pele piquelada empregada possui acidez e tende a inchar quando imersa em água por efeito osmótico. Percebe-se que os desvios-padrão nas concentrações salina de 1° e 7° Bé mostraram-se maiores que nas outras regiões. Para a concentração de 1° Bé. Isso pode ser explicado pelo fato de que a pele estava inchada, levando a uma maior incerteza na assertividade da medição com o espessímetro. Na concentração de 7° Bé isso pode ter ocorrido devido a maiores diferenças de saturação em regiões distintas na pele. Com base nos resultados da Figura 10, decidiu-se realizar o curtimento na concentração que menos acarretou encolhimento ou inchamento da pele, ou seja, próximo dos 6° Bé.

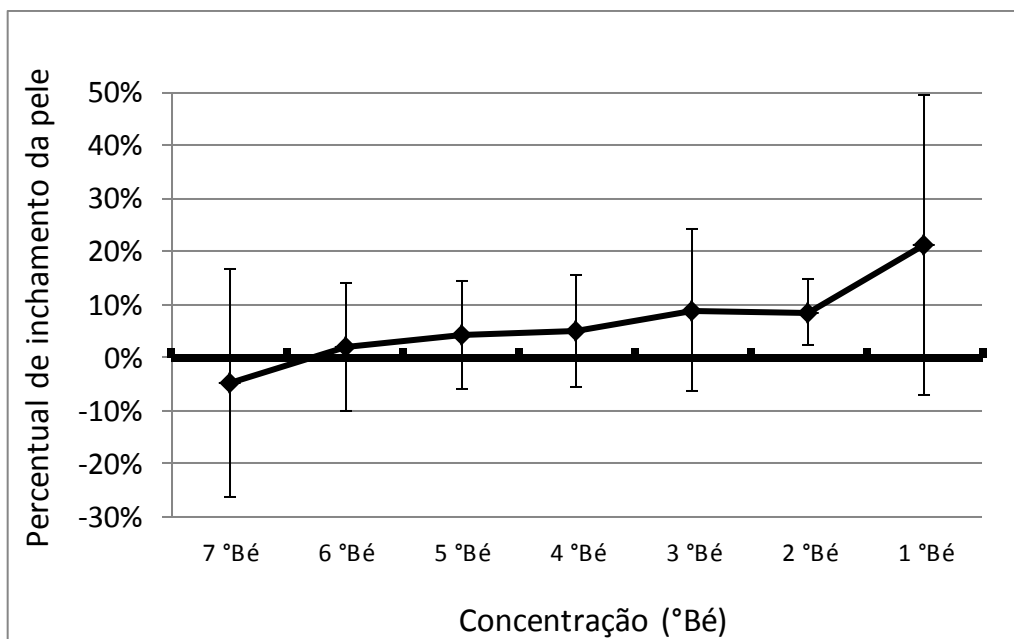


Figura 10 - Relação entre concentração da solução salina e percentual de inchamento da pele.

4.2.2. Análise dos Banhos de Curtimento

Para os taninos de acácia, castanheiro e quebracho, após apenas 24 h de curtimento, observou-se atravessamento completo do tanino na seção transversal da pele. O tanino de quebracho, no entanto, apresentou a maior concentração residual no banho (38,2 g/L) em comparação à acácia (17,9 g/L) e ao castanheiro (20,2 g/L). Isso pode estar relacionado à distribuição média de massa molar (M_n) que, para o quebracho, é maior em relação aos outros taninos (Fig. 11). Ou seja, pelo fato da distribuição de massa molar ser maior para o quebracho, isso pode acarretar uma maior dificuldade de difusão para dentro da pele, gerando um banho com elevada concentração do tanino ao final do curtimento.

Sabe-se também que o tanino de quebracho sofre reação de sulfitação em seu processamento, o que possibilita uma maior solubilização dos extratos da madeira no banho. Na literatura é reportado também que quanto maior o grau de sulfitação, a interação do tanino com as fibras do colágeno diminui devido ao aumento dos grupos solúveis em água (PAGE e CORNISH, 1993).

As proantocianidinas de acácia são combinações mais complexas de catequina, galocatequina, fisetinidol e robinetinidol. Isso contrasta com as proantocianidinas de quebracho que apenas contêm monômeros de catequina e fisetinidol (JORDAAN, 2013). Ou seja, o maior grau de hidroxilação da galocatequina e robinetinidol explica a maior solubilidade em água das protocianidinas de acácia negra e também a menor necessidade de sulfitação (JORDAAN, 2013).

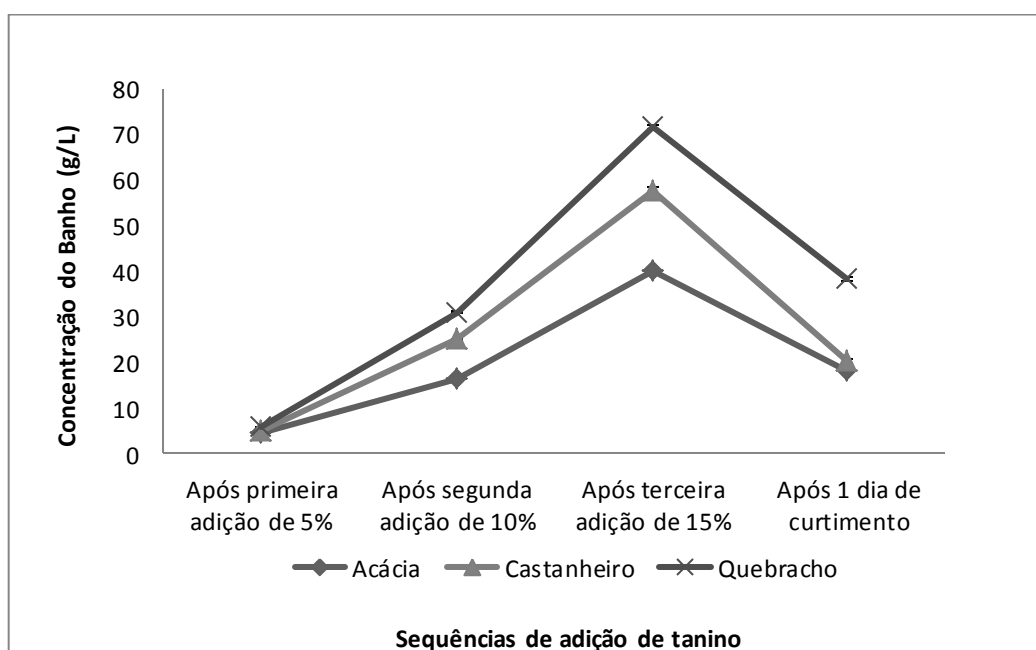


Figura 11 - Concentração dos banhos de curtimento para os taninos de acácia, castanheiro e quebracho.

As concentrações dos taninos de tara e mirabolano nos banhos de curtimento (Fig. 12) diminuiram significativamente em relação à última adição no banho de 15%, porém não houve atravessamento completo na pele, indicando possível saturação da superfície da mesma com impedimento de espaços vazios para penetração dos taninos (impedimento estérico). Esses fatos podem ser explicados também pelo alto conteúdo de insolúveis destes taninos, o que ocasiona um decréscimo no conteúdo de tanantes totais se comparado com os outros taninos em estudo.

Os valores de massa molar média (M_n) para o mirabolano e tara não explicam o não atravessamento na pele, uma vez que a tara, tendo uma massa

média muito menor (347 Da) que o mirabolano (686 Da), também não atravessou. Schropfer e Meyer (2016) demonstraram que o grau de curtimento para estes dois taninos é de fato menor, se comparado com taninos de acácia e quebracho em uma ampla faixa de pH

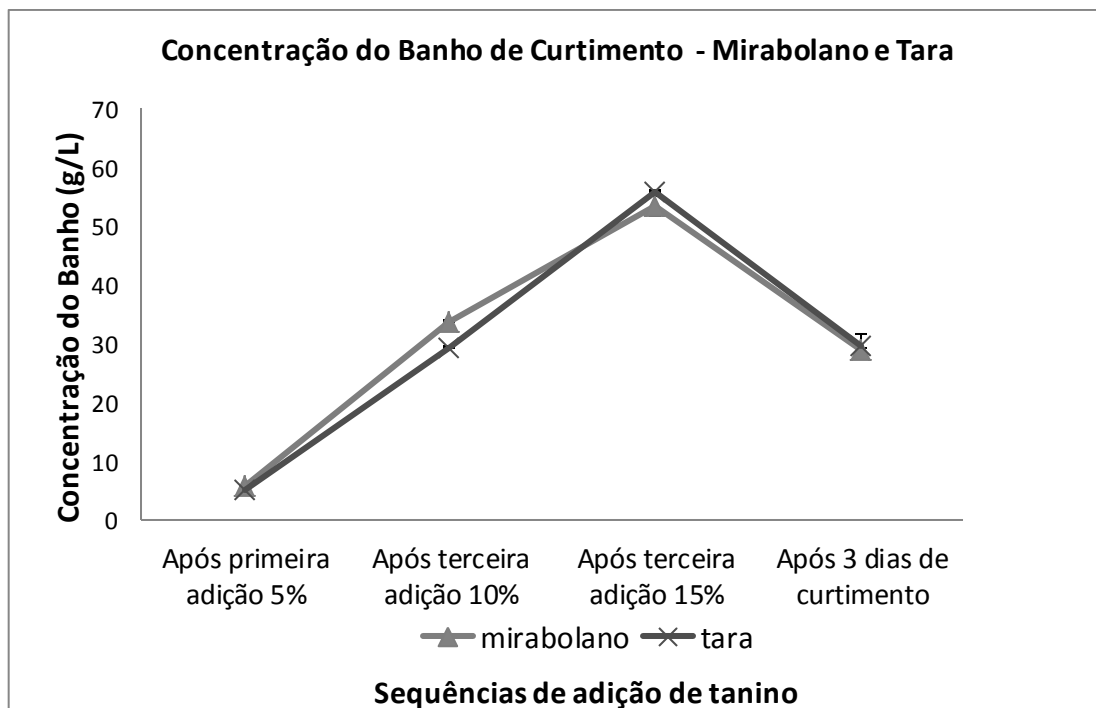


Figura 12 - Concentração dos banhos de curtimento para os taninos de mirabolano e tara.

4.2.3. Monitoramento do Atravessamento

As Figuras 13, 14, 15, 16 e 17 apresentam cortes das secções transversais das peles com indicativo das medidas do atravessamento do tanino vegetal na pele durante o curtimento. Ao centro desse corte transversal a pele encontra-se mais esbranquiçada, com camadas de fibras mais soltas, ou seja, esta região é a que ainda não possui substância curtente para fazer as ligações cruzadas e estabilizar o colágeno.

Para as peles curtidas com tanino de acácia (Figura 13), castanheiro (Figura 14) e quebracho (Figura 15) em 12h de curtimento as secções transversais das peles apresentaram um atravessamento maior que 50%. Somente 24 horas de curtimento foram necessárias para o completo

atravessamento. Para a tara (Figura 16) e o mirabolano (Figura 17), entretanto, mesmo após 72 horas dias de curtimento a pele permaneceu com o centro esbranquiçado, indicando que o tanino não atingiu o centro.

O pH dos taninos foi medido, a fim de buscar um maior entendimento da adstringência e reatividade das espécies em questão em uma solução preparada a 5 g/L. O pH para os taninos de acácia e quebracho mostrou-se superior aos demais, com valores de 5,10 e 4,90 respectivamente. Para os taninos de tara, mirabolano e castanheiro os valores foram de 3,50,3,80 e 3,93. Sabe-se que quanto maior o pH, menos adstringente é o tanino (LAWLESS et al., 1996). Além disso, a literatura reporta que taninos muito adstringentes possuem uma menor habilidade curtente (BHARGAVI et al., 2015), em função da maior reatividade pela estrutura de colágeno, o que dificulta a difusão para o interior da pele (PROCTER, 1903).

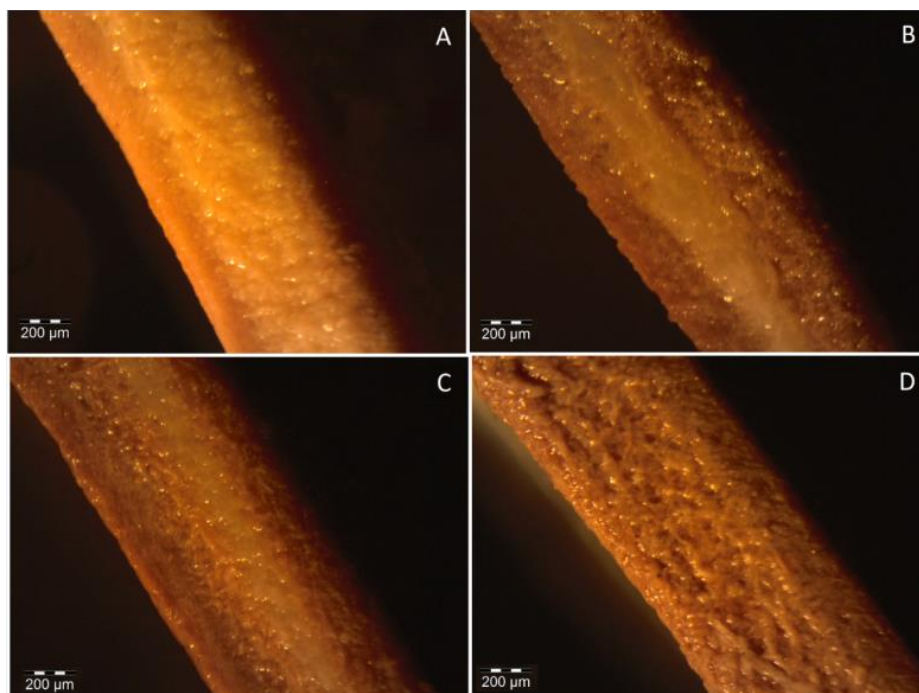


Figura 13 - Seção transversal do atravessamento na pele para acácia após 1h (A), 2h (B), 12h (C), 24h (D).

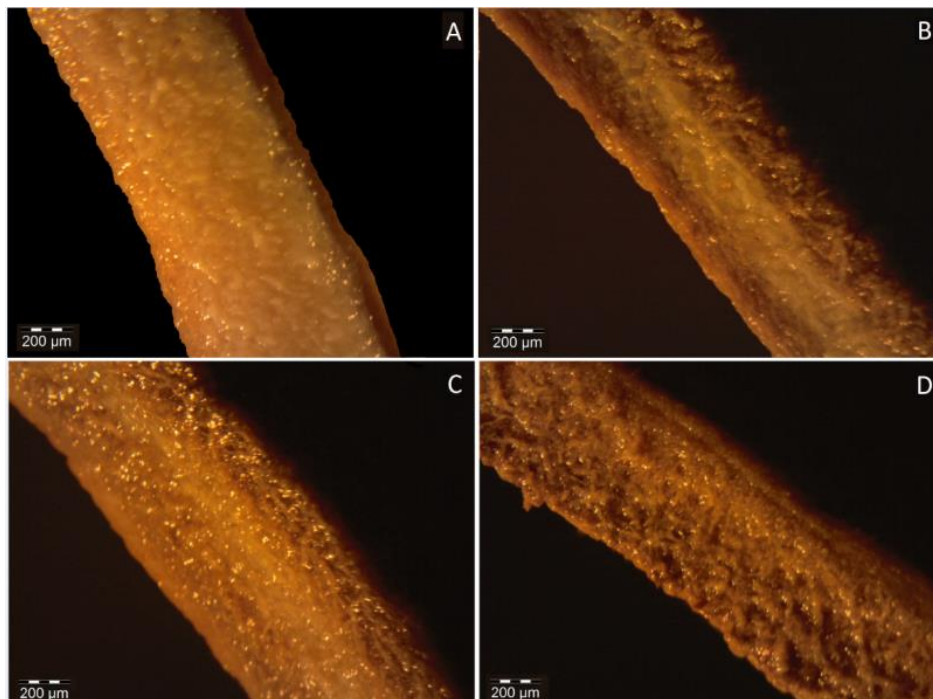


Figura 14 - Seção transversal do atravessamento na pele para castanheiro após 1h (A), 2h (B), 12h (C), 24h (D).

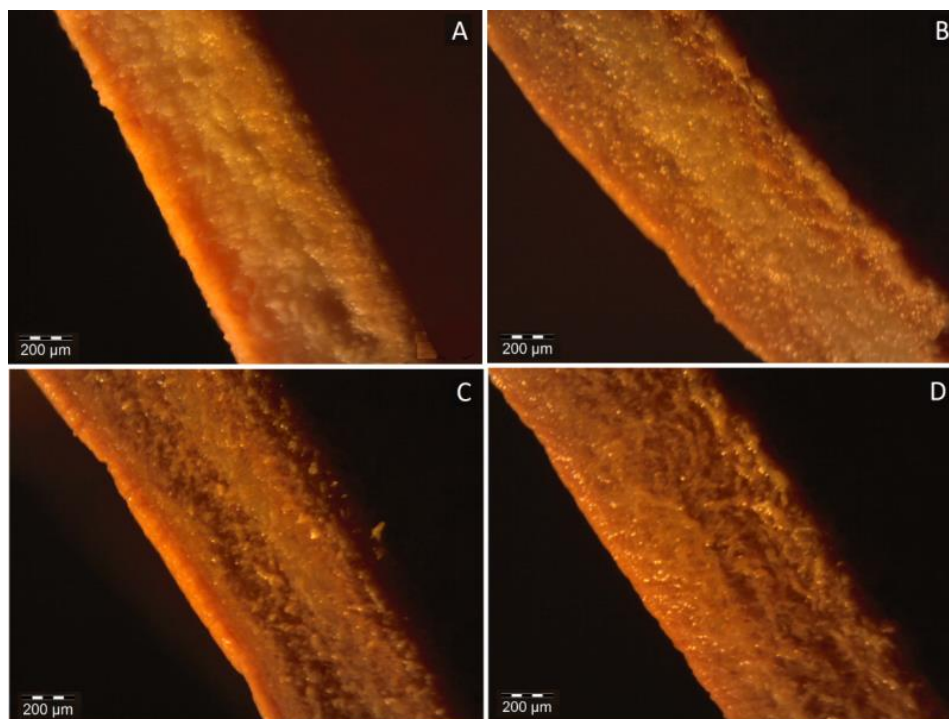


Figura 15 - Seção transversal do atravessamento na pele para quebracho após 1h (A), 2h (B), 12h (C), 24h (D).

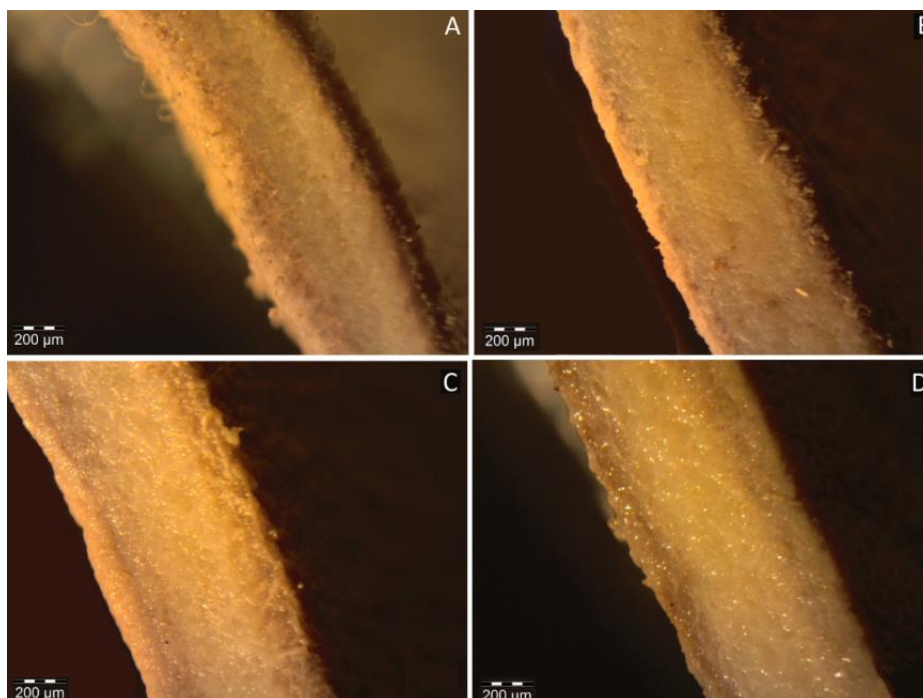


Figura 16 - Seção transversal do atravessamento na pele para tara após 1h (A), 2h (B), 12h (C), 72h (D).

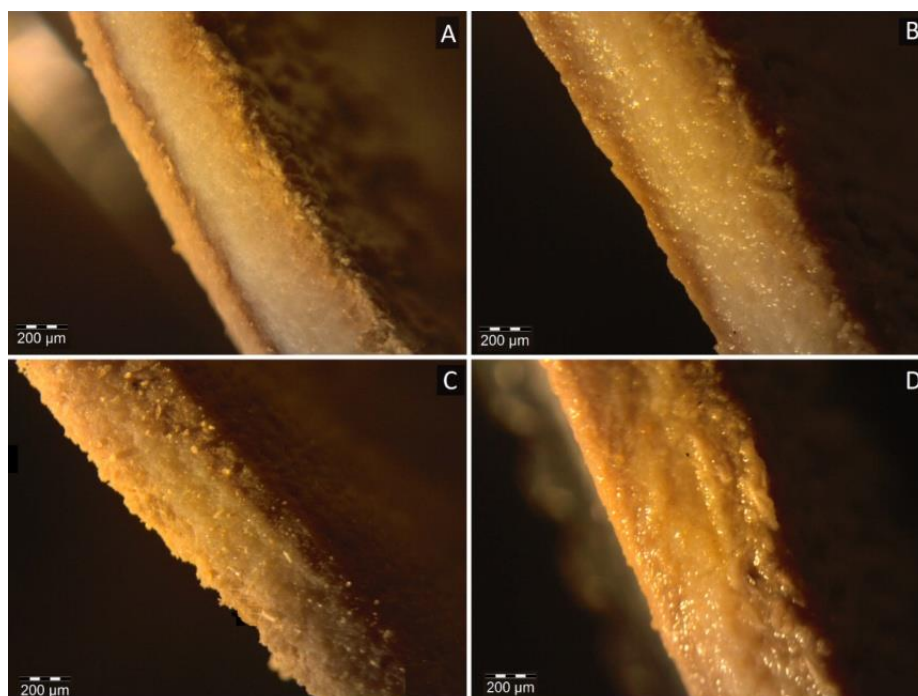


Figura 17 - Seção transversal do atravessamento na pele para mirabolano após 1h (A), 2h (B), 12h (C), 72h (D).

4.3. Associações entre as variáveis analisadas

Os parâmetros das análises químicas envolvendo os taninos e a concentração final do banho foram comparados com os resultados de atravessamento dos taninos nas peles e estão apresentados nas Figuras 18 e 19. Os parâmetros que mostraram diferença significativa entre os grupos de taninos que atravessaram e os que não atravessaram foram o percentual de sólidos insolúveis ($p < 0,001$), sólidos solúveis ($p = 0,001$), não-tanantes ($p < 0,001$) e tanantes totais ($p = 0,008$). Os parâmetros sólidos totais, fenóis totais, concentração final do banho e a relação tanantes totais/fenóis totais, por outro lado, não apresentaram significância estatística na comparação entre os grupos de pele ($p > 0,05$).

O fato da relação tanantes totais/ fenóis totais, bem como fenóis totais não apresentarem associação significativa com o atravessamento no curtimento pode ser explicado pelo fato da composição quantitativa dos produtos fenólicos não ser totalmente conhecida. Ou seja, o uso de um único padrão fenólico como premissa para quantificar o conteúdo total de fenóis não foi suficiente para distinguir os grupos de taninos que curtiram o couro dos que não curtiram. Por isso, os testes colorimétricos são utilizados para fins de comparações semi-quantitativas ao invés de 100% quantitativa (MUELLER-HARVEY, 2001). Os sólidos totais também não apresentaram associação significativa, uma vez que contemplam uma composição muito diversificada, não discriminando as substâncias que possuem afinidade química pela pele.

A concentração final do banho também não foi diferente para os grupos de pele com ou sem completo atravessamento. Isso pode estar associado ao fato de que algumas espécies são mais reativas ou adstringentes, podendo ter saturado muito a pele externamente, diminuindo a concentração do banho, porém não atravessando a pele.

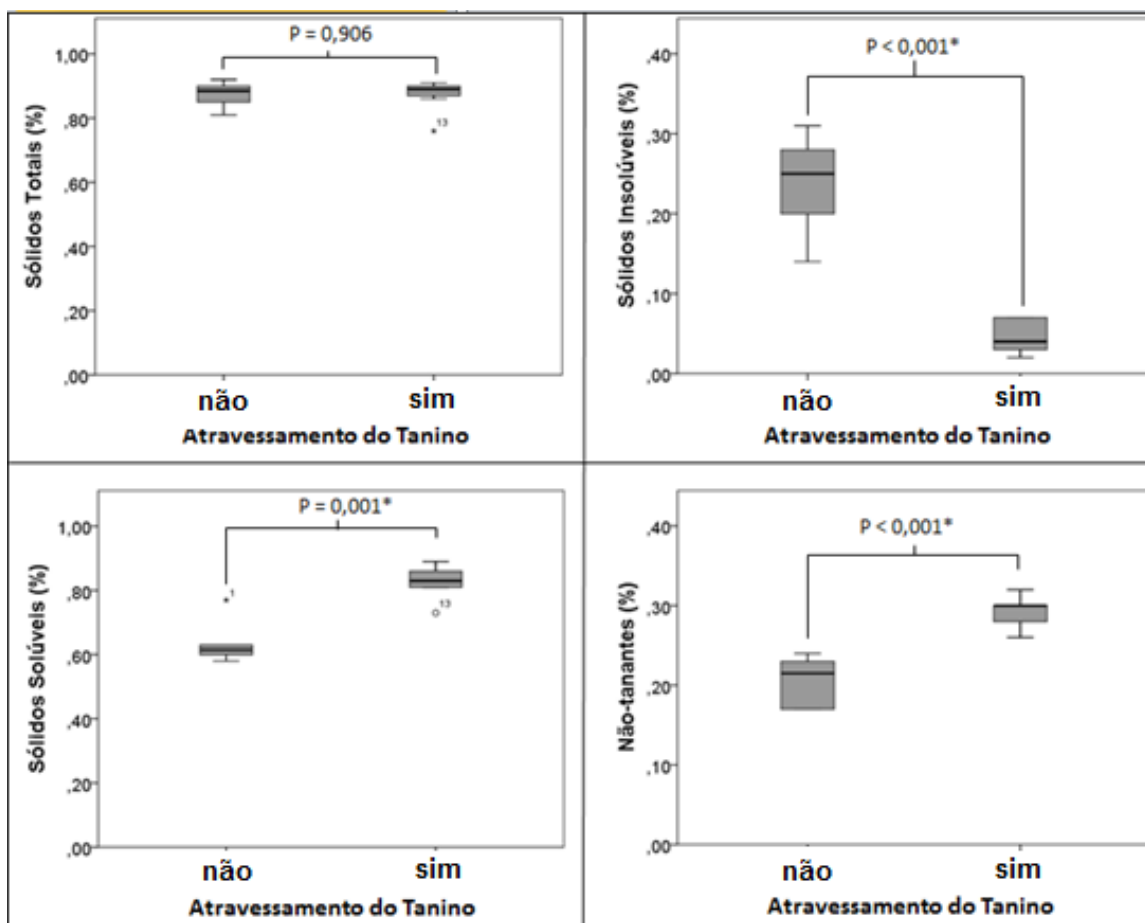


Figura 18 - Relação entre o conteúdo de sólidos totais, insolúveis, solúveis e não-tanantes e atravessamento no couro de taninos vegetais.

Os parâmetros de percentual de sólidos insolúveis, sólidos solúveis não-tanantes e tanantes totais se distinguiram os grupos de taninos que atravessaram dos que não atravessaram o couro. Nesse sentido, pela análise de solúveis ser a mais simples e direta delas, recomendar-se-ia o seu uso para definir uma faixa de corte para distinguir o desempenho dos taninos no curtimento. A média dos sólidos insolúveis para os taninos que atravessaram foi de 4,4%, enquanto que para os que não atravessaram foi de 23,8%.

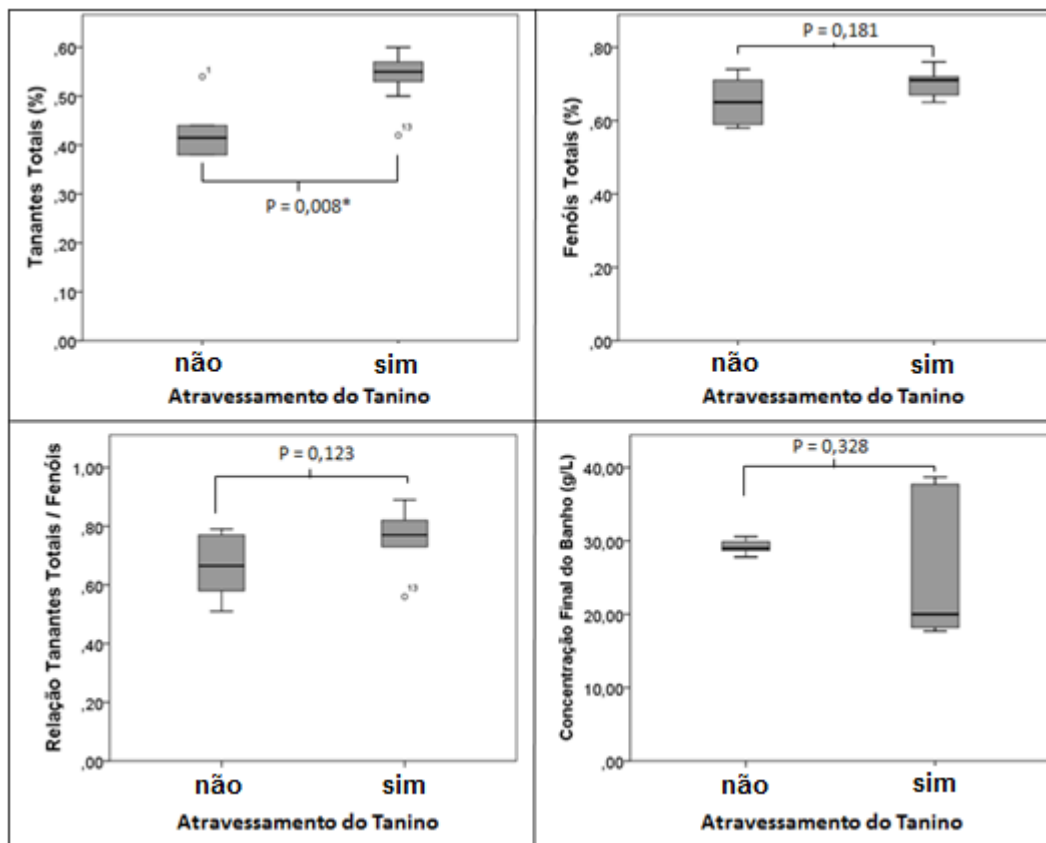


Figura 19 - Relação entre tanantes totais, fenóis totais, tanantes/fenóis, concentração final do banho e atravessamento no couro de taninos vegetais.

4.4. Ensaio no Couro

4.4.1. Distensão da Flor

A ordem de grandeza dos resultados desempenhados neste ensaio é muito similar a de outros obtidos na literatura (DAL MONTE et al., 2004; OLIVEIRA, 2006). A espessura inicial das amostras antes do ensaio era de $2,58 \pm 0,2$ mm. Na Tabela 5, foi evidenciada associação positiva entre as variáveis de distensão e força máxima, o que é esperado, pois quanto maior a elasticidade a força de distensão tende a aumentar. Houve diferença significativa para a variável distensão para comparação entre os taninos analisados ($p < 0,001$). É possível observar (Fig. 20) que para os taninos que não apresentaram 100% de atravessamento na pele (mirabolano e tara) a distensão foi maior.

Tabela 5 - Distensão da Flor no Couro

Tanino	Resultados do Ensaio de Distensão da Flor	
	Distensão (mm)	Força máxima (N)
Acácia	13,59 ± 0,66 ^{c,d}	96,12 ± 1,12 ^a
Quebracho	12,81 ± 0,09 ^d	95,16 ± 0,99 ^a
Castanheiro	13,29 ± 0,37 ^{c,d}	95,93 ± 0,24 ^a
Tara	14,16 ± 0,12 ^b	96,26 ± 0,42 ^a
Mirabolano	15,33 ± 0,08 ^a	96,37 ± 1,10 ^a
p-Valor	<0,001*	0,39

* p < 0,05

^{a,b,c,d} Letras iguais na mesma linha indicam que não há diferenças estatisticamente significativas (p > 0,05).

Isso está associado ao fato de que a pele não curtida é naturalmente mais elástica, e o curtimento vegetal a reticula, deixando-a mais rígida. Ou seja, as peles nas quais houve o atravessamento completo do tanino tendem a ter uma distensão menor. No entanto, apesar da diferença significativa entre os taninos, todos os resultados de distensão apresentam valores acima dos mínimos orientativos para qualidade do couro, que são de 7,5 mm e 7,0 mm, segundo o PFI – Instituto de Ensaio e Pesquisas para Fabricação de Calçados, Pirmasens, Alemanha (BASF, 1984).

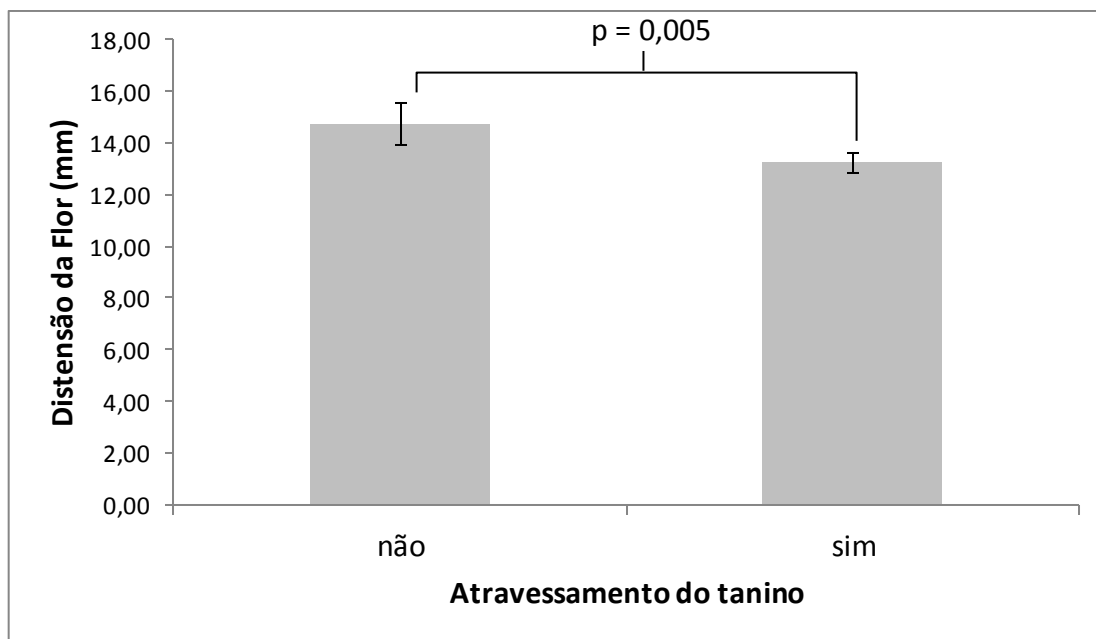


Figura 20 - Relação entre o atravessamento e a distensão da flor

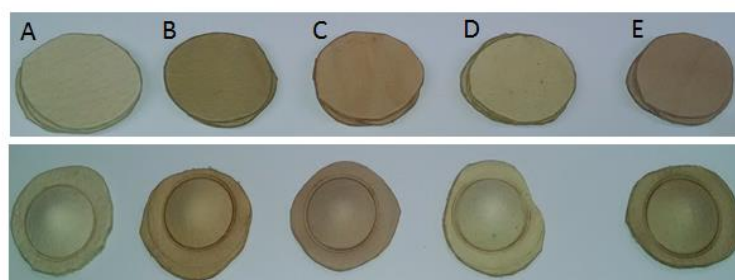


Figura 21 - Amostras antes e após o ensaio de distensão da flor para couros curtidos com tara (A), castanheiro (B), quebracho (C), mirabolano (D) e acácia (E).

4.4.2. Estabilidade Hidrotérmica

Como já salientado, uma consequência da reticulação do colágeno com o tanino é um aumento na temperatura na qual o couro tende a retrair. A seguir são apresentados os resultados de temperatura de retração dos couros curtidos com os diferentes taninos empregados, comparando-se a metodologia do teste de tensão isométrica com o de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

4.4.2.1. Teste de Tensão Isométrica

Os taninos avaliados (Tabela 6) apresentaram diferentes temperaturas de retração ($p < 0,001$). A Figura 22 evidencia uma clara distinção dos valores de temperatura de retração entre os couros que apresentaram atravessamento completo (acácia, castanheiro e quebracho) e os que não apresentaram (tara e mirabolano) ($p = 0,009$). Esta observação vai de encontro com a citação de Sivakumar et al. (2007), bem como de muitos autores, que caracteriza a temperatura de retração como sendo o retrato direto do grau de curtimento do couro.

Tabela 6 - Temperatura de retração dos couros

Tanino	Temperatura de Retração (°C)
Acácia	78,5±0,00 ^b
Quebracho	81,5±0,71 ^a
Castanheiro	65,5±0,71 ^c
Mirabolano	62,5±0,71 ^d
Tara	62,5±0,71 ^d
P-Valor	<0,001*

* $p < 0,05$

a,b,c,d Letras iguais correspondem a medidas iguais a um nível de significância de $p < 0,05$.

Segundo Covington (1997), o aumento na temperatura de retração pode estar relacionado com o tamanho da ramificação ou crosslinking formado, que, por conseguinte, poderia estar associado com o tamanho da unidade envolvida no processo de retração; ou seja, o próprio tanino. Comparando os resultados de GPC com os resultados de retração (Tabela 6), não foi possível identificar associação dos tamanhos médios molares (M_n e M_w) dos taninos com os resultados de temperatura de retração, indicando que podem haver outros efeitos

que estão envolvidos no fenômeno em questão, como, por exemplo, o mecanismo de reação da proteína com os taninos por sítios específicos (COVINGTON, 1997).

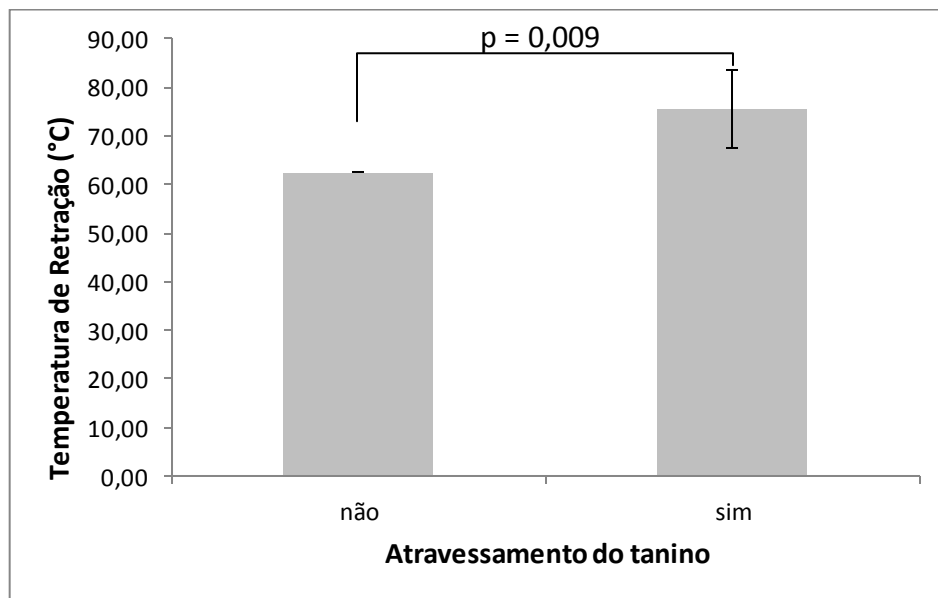


Figura 22 - Relação do atravessamento com temperatura de retração

Além do tamanho da molécula de tanante envolvida e mecanismos de reação, a literatura reporta que a origem do tanino também influencia no mecanismo de retração da pele. Sabe-se que os taninos condensados (quebracho e acácia) possuem um mecanismo adicional para a reação de retração, pois uma vez reticulados ao colágeno, eles são naturalmente mais resistentes à quebra das ligações de hidrogênio do que os hidrolisáveis. Essa interação adicional dos taninos condensados possui origem covalente e quinoidal (KITE e THOMSON, 2006). A própria quinona pura possui habilidade tanante e consegue elevar a temperatura de retração de 90 a 95 °C (COVINGTON, 1997).

4.4.2.2. Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC)

A estabilidade termodinâmica do colágeno consiste de contribuições de uma parte entálpica e outra parte entrópica (SCHROEPFER e MEYER, 2016). A entropia conformacional das moléculas de colágeno tende a se reduzir com o aumento da temperatura, ocasionando o fenômeno de retração, assim este fenômeno acarreta o colapso entre as cadeias de colágeno devido a forças

capilares durante a remoção da água, culminando na aglutinação de moléculas. Na análise de DSC, em regiões iniciais de aquecimento, a entalpia conformacional do colágeno é determinada por ligações de hidrogênio, formadas basicamente por associações de água, que se dispõem ao redor das moléculas de colágeno (MILES, 1993). Nas regiões de maior aquecimento, em cerca de 60 a 100 °C, a entalpia reflete o resto de moléculas de água ao redor da tripla hélice (MILES e GHELASHVILE, 1999). Na última região de aquecimento, acima de 100 °C, a entalpia reflete contribuições da ligação de hidrogênio dentro da tripla hélice sem quaisquer contribuições das moléculas de água (BURJANADZE e VEIS, 1997).

Os resultados de temperatura de retração (T_s) apresentados na Figura 23 mostram tendência semelhante aos da Tabela 6 para os taninos avaliados, porém são ligeiramente inferiores em valores absolutos. Isso pode estar associado com o fato de que a análise de DSC é mais sensível à temperatura do que o método por tensão isométrica, uma vez que o mesmo determina a temperatura por observação visual, ou seja, a retração a nível microscópico ocorre antes da visual. Diante disso, é possível afirmar que o método de tensão isométrica é um método simples, eficiente e de baixo custo, podendo ser empregados em análises de rotina na determinação da temperatura de retração. Entretanto quando se requer uma maior precisão, a análise por DSC demonstrou ser a mais indicada.

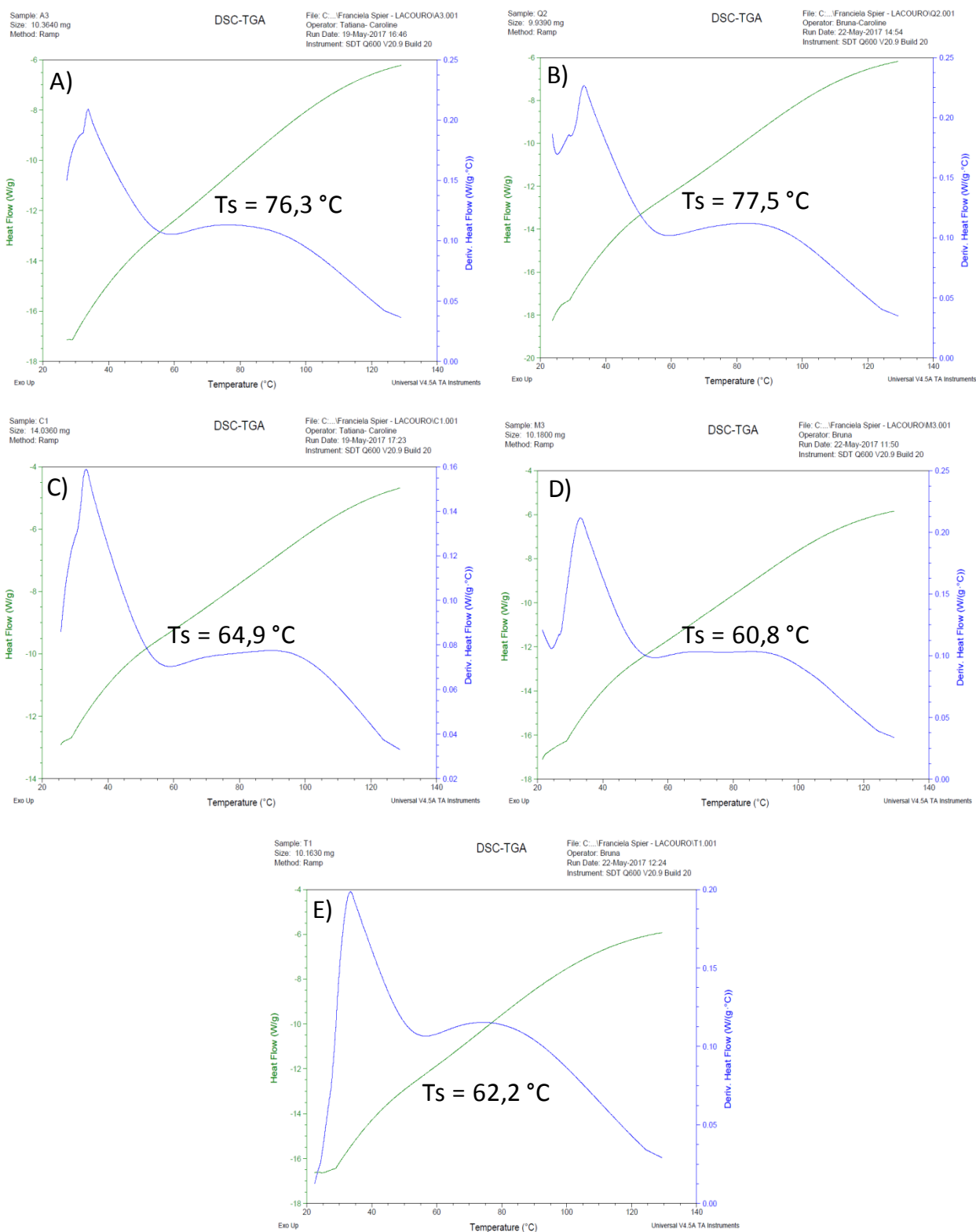
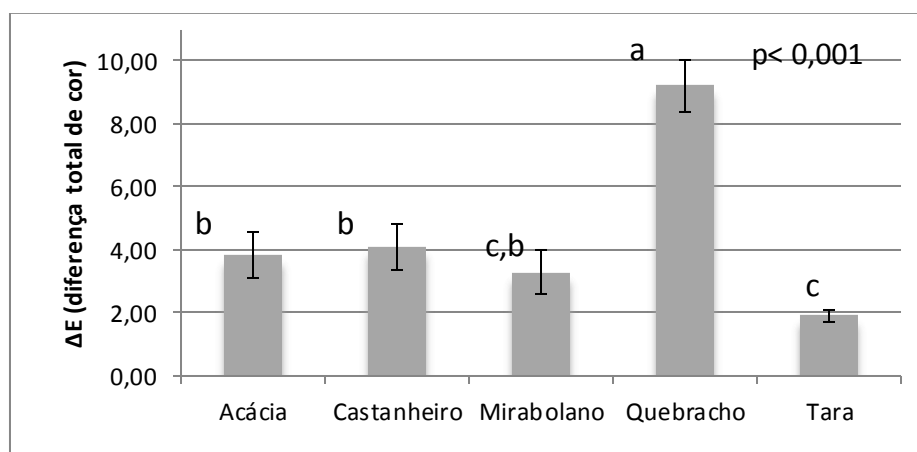


Figura 23 - Determinação da temperatura de retração (T_s) por DSC para acácia (A), quebracho (B), castanheiro (C), mirabolano (D) e tara (E).

4.4.3. Cor e Solidez à Luz

A durabilidade da cor é outro parâmetro importante de qualidade avaliado por consumidores e pode ser medido através do ensaio de solidez à cor. Uma fraca solidez à luz, que corresponde a baixa durabilidade da cor, leva a reclamações de produtos acabados (FINKLER, 2008).

Os resultados de solidez à luz dos taninos apresentados na Figura 24 evidenciam que o quebracho mostrou ter uma diferença de cor maior que todos os outros taninos. Todos os taninos se tornaram mais escuros após a exposição à luz ($\Delta L > 0$). Além disso, após a exposição à luz UV, os taninos tenderam mais ao amarelo ($\Delta b > 0$) e ao vermelho ($\Delta a > 0$). A tendência de descoloração dos polifenóis depende da formação de radicais fenólicos pela perda de hidrogênio para o oxigênio atmosférico. A formação de radicais livres acarreta a polimerização dos componentes, possibilitando a formação de grupos cromóforos que alteram a cor (COVINGTON, 2009).

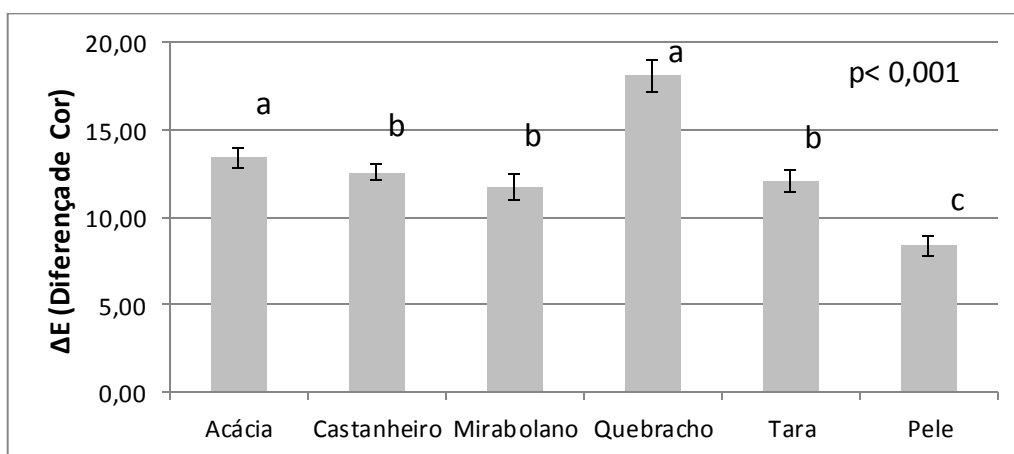


^{a,b,c} Letras iguais indicam que não há diferenças estatisticamente significativas ($p > 0,05$).

Figura 24: Solidez à Luz dos taninos

A diferença total de cor após exposição à luz UV também foi avaliada para os couros curtidos com os taninos vegetais (Fig. 25). Nota-se que os taninos hidrolisáveis (tara, mirabolano e castanheiro) apresentaram couros com menor diferença de cor em relação aos condensados (quebracho e acácia) ($p < 0,001$).

No caso dos taninos hidrolisáveis, os grupos cromóforos, ou seja, os anéis benzênicos das unidades compostas por ésteres, não são vinculáveis, pois eles estão distantes nas moléculas. Nesse sentido, eles são mais resistentes ao avermelhamento. No caso dos taninos condensados, a proximidade do núcleo aromático na estrutura flavonóide significa que os rearranjos podem acontecer mais facilmente. Dessa forma, esses taninos tendem a avermelhar e apresentar um diferencial de cor mais facilmente (COVINGTON et al., 2009). Segundo Covington (2009), a tara é frequentemente cotada como o tanino mais resistente à mudança de cor por exposição à luz. Essa afirmação vai de encontro com o menor resultado de diferencial de cor (ΔE) obtido (Fig. 25) para o couro. Quando se compara o efeito da exposição UV entre a pele não curtida e as outras, pode-se notar (Fig. 25) que é o tanino a substância responsável pelo efeito de mudança de coloração.



^{a,b,c} Letras iguais indicam que não há diferenças estatisticamente significativas ($p > 0,05$).

Figura 25 - Solidez à cor das Peles curtidas com Taninos Vegetais

A Tabela 7 evidencia os parâmetros que compõem a diferença total de cor. A tara apresentou a menor diferença entre claro e escuro (ΔL) entre os couros curtidos com os taninos em estudo, ou seja, a pele escureceu menos. Uma vez que o tanino de tara é mais claro, existe uma maior influência da pele para o desbotamento. Além disso, tal como os taninos puros, os couros tenderam mais ao vermelho e ao amarelo após a exposição à luz.

Os taninos de tara e mirabolano, além de possuírem baixo potencial de penetração na pele, não contemplam quantidades altas de tanantes-totais. Por esses motivos, essas substâncias são usualmente combinadas com outros taninos nos processos de curtimento ou recurtimento, como os de acácia ou quebracho, propiciando às peças de couro um tom mais aveludado e brilho, além de reduzir a tendência de avermelhamento quando expostas à luz (HOWES, 1953).

Tabela 7 - Resultados dos parâmetros de cor antes e após exposição do couro à luz UV.

	Parâmetros - Antes da Exposição à Luz			Parâmetros - Após Exposição à Luz			ΔE
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
Acácia	64,67	10,76	15,17	60,49	13,54	16,07	5,12
Castanheiro	65,78	7,75	18,34	61,54	8,61	18,26	4,35
Mirabolano	70,51	5,58	16,63	67,83	6,63	19,11	3,96
Quebracho	65,84	11,75	19,90	57,86	16,93	22,29	9,96
Tara	71,87	5,00	13,07	70,44	8,04	16,87	5,20

5. Conclusão e Sugestão para Trabalhos Futuros

As propriedades de sólidos insolúveis, solúveis, tanantes e não tanantes se mostraram representativas para diferenciar o atravessamento dos taninos de acácia (*Acacia mearnsii*), quebracho (*Schinopsis lorentzii*), castanheiro (*Castanea sativa*), tara (*Caesalpinia spinosa*) e mirabolano (*Terminalia chebula*) ($p < 0,05$), sendo a análise de sólidos insolúveis a mais simples e direta delas.

A propriedade de sólidos totais não se mostrou representativa para diferenciar os taninos empregados. Além disso, não foi suficiente para discriminar o desempenho dos taninos no curtimento, uma vez que abrange uma quantificação de todas as substâncias não-voláteis que se encontram no tanino, sendo muito abrangente para diferenciar as curtentes das não curtentes. Além disso, os resultados de fenóis totais obtidos a partir do método de Folin-Ciocalteu, sua relação com tanantes totais, e a concentração final dos banhos também não se mostraram suficientes para segregar os taninos que atravessaram a seção transversal do couro. O uso de um único padrão de referência fenólico (ácido gálico) para fazer a distinção no curtimento não parece ser assertiva, uma vez que os taninos são substâncias complexas.

Os resultados de massa molecular média (M_n e M_w) não apresentaram associação de modo a discriminar os taninos que atravessaram o couro e os que não atravessaram, indicando que podem haver efeitos mais complexos da combinação da proteína com os taninos que estejam associados com estas variáveis e que expliquem inclusive o mecanismo de difusão para dentro da pele.

A técnica de FTIR foi útil para segregar os taninos empregados nas famílias de condensados e hidrolisáveis. A região de $1800-1680\text{ cm}^{-1}$ distinguiu ambas as famílias, pois apresentou um pico específico de estiramento carbonílico presente somente nos taninos hidrolisáveis. O desempenho do curtimento, no entanto, não parece possuir uma relação forte puramente com a família do tanino em si, mas sim com as modificações químicas que são empregadas na síntese de taninos (sulfitação, dulcificação, etc) para aumentar as substâncias solúveis e tanantes, bem como diminuir a adstringência dos materiais vegetais empregados.

Tanto a tara como o mirabolano, mesmo com tempos maiores de curtimento, não atravessaram o couro. Por outro lado, as outras espécies empregadas, embora de famílias de taninos diferentes (acácia, quebracho e castanheiro), atravessaram a pele, estando isso associado ao maior teor de tanantes e ao menor teor de insolúveis presentes no material. Assim, estes materiais se mostraram curtentes mais rápidos em relação aos demais, sendo aplicados na fabricação de couros pesados.

Os ensaios de estabilidade hidrotérmica, bem como o de distensão da flor mostraram associação com o atravessamento do tanino na pele, ou seja, poderiam ter aplicação similar ou até mesmo quantitativa de monitoramento da microscopia óptica durante o curtimento.

O ensaio de solidez da cor para os couros mostrou menores diferenças de cor para aqueles curtidos com tara, mirabolano e castanheiro do que para quebracho e acácia. No caso dos taninos hidrolisáveis, os grupos cromóforos, ou seja, os anéis benzênicos das unidades compostas por ésteres, não são vinculáveis, pois eles estão distantes nas moléculas. Nesse sentido, eles são mais resistentes ao avermelhamento e mudanças de cor. Sendo assim, alguns deles podem ser empregados para composição de blendas junto com taninos condensados.

Os resultados atingidos neste trabalho abrem perspectivas para muitas possibilidades de pesquisa, entre as quais se destacam as mencionadas a seguir:

- Análise de outras espécies de taninos vegetais para curtimento de couros.
- Análise de couros curtidos com diversas composições de blendas de taninos.
- Emprego de outras técnicas cromatográficas de caracterização das substâncias fenólicas para melhor entendimento do processo de estabilização das fibras do colágeno, como HPLC-MS.
- Avaliação de passivos ambientais relacionados ao uso das diferentes espécies de taninos existentes.

REFERÊNCIAS

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 11669: Couro - Determinação da ruptura e da distensão da flor - Lastômetro, 2005.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 11118: Insumos - Tanantes - Preparação de soluções analíticas, 2008.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 11123: Tanantes - Determinação do teor de sólidos insolúveis, 2008.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 11131: Determinação dos Constituintes Tanantes e Não Tanantes, 2008.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 14361: Insumos - Tanantes - Determinação do teor de sólidos solúveis e insolúveis (método a vácuo), 2008.

ABQITC. The Brazilian Leather Guide. Chemists, Association of Leather Technicians and Chemist, v. 21, p. 259–279, 2014.

ADZET, J. M. Collagen Materials. Journal of the American Leather Chemists Association, v. 105, p. 254–259, 2010.

AGEFLOR. AGEFLOR apresenta dados da indústria de base florestal do Rio Grande do Sul. Disponível em: <<http://www.ageflor.com.br/noticias/biblioteca/ageflor-apresenta-dados-da-industria-de-base-florestal-do-rio-grande-do-sul>>. Acesso em: 25 de fevereiro de 2018.

AIRES, A; CARVALHO, R; JOSÉ, M. Valorization of solid wastes from chestnut industry processing : Extraction and optimization of polyphenols , tannins and ellagitannins and its potential for adhesives , cosmetic and pharmaceutical industry. Waste Management, v. 48, p. 457–464, 2016.

AQUIM, P. M.; GUTTERRES, M.; TESSARO, I. Indústria do couro – Análises químicas da pele e do banho nos processos de ribeira e curtimento. II Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada - CBTERMO, 2004.

ARON, P; SHELLHAMMER, T. A discussion of polyphenols in beer physical and flavour stability. *Journal of the Institute of Brewing*, v. 116, n. 4, p. 369–380, 2010.

AUGUSTINI, C; SPIER, F; GUTTERRES, M; COSTA, M. Biogas production for anaerobic co-digestion of tannery solid wastes under presence and absence of the tanning agent. *Resources, Conservation & Recycling*, v. 130, p. 51–59, 2018.

BABBAR, N.; OBEROI, H. S.; UPPAL, D. S.; PATIL, R. T. Total phenolic content and antioxidant capacity of extracts obtained from six important fruit residues. *Food Research International*, v. 44, n. 1, p. 391–396, 2011.

BADEA, E; DELLA, G; USACHEVA, T. Effects of temperature and relative humidity on fibrillar collagen in parchment: A micro differential scanning calorimetry (micro DSC) study. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, n. 3, p. 346–353, 2012.

BASF. *Vademécum para el técnico en curtición.*, 1984.

BATTESTIN, V; MATSUDA, L; MACEDO, G. Fontes e aplicações de Taninos e Tanases em alimentos. *Alimentação Nutricional*, v. 15, n. 1, p. 63–72, 2004.

BELGACEM, M; GANDINI, A. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, 185-188, 2008.

BENVENUTI, J.; LOPES, G. S. M.; GUTTERES, M. Influência do pré-curtimento da pele para curtimento vegetal. *Revista do Couro*, v. Maio/Junho, p. 56–59, 2017.

BHARGAVI, N.; JAYAKUMAR, G. C.; SREERAM, K. J.; RAO, J. R.; NAIR, B. U. Towards Sustainable Leather Production: Vegetable Tanning in Non-aqueous Medium. *Journal of American Leather Chemists Association*, v. 110, p. 97–102, 2015.

BHARUDIN, M; ZAKARIA, S; CHIA, C. Condensed Tannins from Acacia Mangium Bark : Characterization by Spot Tests and FTIR, v. 153, n. 2013, 2014.

BLAINSKI, A; LOPES, G; MELLO, J. Application and Analysis of the Folin Ciocalteu Method for the Determination of the Total Phenolic Content from *Limonium Brasiliense* L. *Molecules*, v. 18, p. 6852–6864, 2013.

BURJANADZE, T.; VEIS, A. A Thermodynamic Analysis of the Contribution of Hydroxyproline to the Structural Stability of the Collagen Triple Helix. *Connective Tissue Research*, v. 36, n. 4, p. 347–365, 1997.

CAI, Y.; ZHANG, J.; CHEN, N. G.; SHI, Z.; QIU, J; HE, C.; CHEN, M. Recent Advances in Anticancer Activities and Drug Delivery Systems of Tannins. *Medical Research Reviews*, v. 37, n. 4, p. 665–701, 2017.

ÇAKAR, S, GÜY, N, ÖZACAR, M. , FINDIK, F. Eco-friendly dyeings of textiles with extract from pomegranate arils with seeds spectroscopic, colorimetric and statistical assessment. *Electrochimica Acta*, v. 209, p. 407–422, 2016.

CALDEIRA, M. V. W., SAIDELLES, F. L. F., SCHUMACHER, M. V., DE OLIVEIRA G., T. Biomass in *Acacia mearnsii* De Wild stand. *Scientia Forestalis*, v. 39, n. 90, p. 133–141, 2011.

CARNEIRO, A. et al. Determinação da massa molar de taninos vegetais através da técnica da cromatografia de permeação em gel. *Scientia Forestalis*, v. 38, n. 87, p. 419–429, 2010.

CHEN, L.; WANG, Y.; FEI, P.; JIN, W.; XIONG, H.; WANG, Z. Enhancing the performance of starch-based wood adhesive by silane coupling agent (KH570). *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 104, p. 137–144, 2017.

CHIRINOS, R.; ROGEZ, H.; CAMPOS, D.; PEDRESCHI, R.; LARONDELLE, Y. Optimization of extraction conditions of antioxidant phenolic compounds from mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruíz & Pavón) tubers. *Separation and Purification Technology*, v. 55, p. 217–225, 2007.

CHUPIN, L.; MOTILLON, C.; BOUHTOURY, F. C., PIZZI, A.; CHARRIER, B. Characterisation of maritime pine (*Pinus pinaster*) bark tannins extracted under different conditions by spectroscopic methods, FTIR and HPLC. *Industrial Crops & Products*, v. 49, p. 897–903, 2013.

CICB. Veja o balanço das importações de couro do Brasil em 2017. Disponível em: <<http://www.cicb.org.br/cicb/noticias/veja-o-balanco-das-importacoes-de-couro-do-brasil-em-2017>>. Acesso em: 25 de setembro de 2017

COCCIARDI, R. A.; ISMAIL, A. A.; SEDMAN, J. Investigation of the Potential Utility of Single-Bounce Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy in the Analysis of Distilled Liquors and Wines. *J. Agric. Food Chem.*, v. 53, n. 8, p. 2803–2809, 2005.

COMANDINI, P.; LERMA-GARCÍA, M. J.; SIMÓ-ALFONSO, E. F.; TOSCHI, T. G.. Tannin analysis of chestnut bark samples (*Castanea sativa* Mill.) by HPLC-DAD-MS. *Food Chemistry*, v. 157, p. 290–295, 2014.

COVINGTON, A. D.; FREDIANI, P.; TAMBI, L.; FREDIANI, M. Hide Tanning with Modified Natural Tannins. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 108, p. 1797–1809, 2009.

COVINGTON, A. D. Modern tanning chemistry. *Chemical Society Reviews*, v. 28, p. 111–126, 1997.

COVINGTON, A. D. Tanning chemistry: the science of leather. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, p. 284-328, 2009.

DETTMER, A. Seleção, isolamento e otimização dos meios de cultivo de microorganismos produtores de enzimas para aplicação ao processamento de peles na etapa de depilação/caleiro. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

DETTMER, A.; MARY, R.; SCHACKER, P. Environmentally friendly hide unhairing : enzymatic hide processing for the replacement of sodium sulfide and delimid. *Journal of Cleaner Production*, v. 47, p. 11–18, 2013.

ELGAILANI, I. E. H.; ISHAK, C. Y. Methods for Extraction and Characterization of Tannins from Some Acacia Species of Sudan. *Pak. J. Anal. Environ. Chem.*, v. 17, n. 1, p. 43–49, 2016.

FABER, K. *Bibliotek des Leders Band 3: Gerbmittel*. Frankfurt: Gerbund und Nachgerbund. v. 29, p. 95, 1990.

FAIX, O.; BÖTTCHER, J. H. The influence of particle size and concentration in transmission and diffuse reflectance spectroscopy of wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, v. 50, n. 6, p. 221–226, 1992.

FALCÃO, L.; ARAÚJO, M. E. M. Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR , UV-Vis and chemical tests. *Journal of Cultural Heritage*, v. 14, n. 6, p. 499–508, 2013.

FARHAN, M.; ZAFAR, A.; CHIBBER, S.; KHAN, H. Y.; ARIF, H.; HADI, S. M. Mobilization of copper ions in human peripheral lymphocytes by catechins leading to oxidative DNA breakage : A structure activity study. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, v. 580, p. 31–40, 2015.

FATHIMA, N. N.; KUMAR, M. P.; RAO, J. R.; NAIR, B. U. Thermochemical DSC investigation on the changes in pore structure of skin during leather processing. *Thermochemical Acta*, v. 501, n. 1–2, p. 98–102, 2010.

FINKLER, C. M. Método rastreável para determinação da solidez da cor em couros. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2008.

FONTOURA, J. T.; ODY, D; GUTTERRES, M. Performance of Microbicides for the Preservation of Vegetable Tanned Leather. *American Leather Chemists*, v. 111, p. 259–266, 2016.

FONTOURA, J. Desempenho de microbicidas para preservação de peles e couros. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

FONTOURA, J. Crescimento de microalgas em efluente de curtume: remoção de nutrientes, viabilidade de produção de biocombustíveis e utilização da biomassa residual. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.

FOO, L.. Y.; KARCHESY, J. J. Chemical Nature of Phlobaphenes. *Chemistry and Significance of Condensed Tannins*. p. 109–118, 1989.

FUCK, W. F. Influência do teor de cromo e do tipo de óleo na formação de cromo hexavalente no couro. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

GAIDAU, C.; SIMION, D.; NICULESCU, M. D.; PAUN, G.; POPESCU, M.; BACARDIT, A.; CASAS, C. Tara Tannin Extract Improvement. *Revista de Chimie*,

v. 65, n. 8, p. 929–933, 2014.

GODOY, L. C.; GASPARINO, E.; FRANCO, N. P.; FRANCO, M. L. R. S.; DOURADO, D. M.; COLOMBO, A. Testes físico-mecânicos e físico-químicos do couro da tilápia vermelha. *Arq. Bras. Med. Vet. Zootec.*, v. 62, n. 2, p. 475–480, 2010.

GONZÁLEZ-SARRÍAS, A.; YUAN, T.; SEERAM, N. P. Cytotoxicity and structure activity relationship studies of maplexins A-I, gallotannins from red maple (*Acer rubrum*). *Food and chemical toxicology*, v. 50, n. 5, p. 1369– 1376, 2012.

GRASEL, S.; FUCK, W. F.; GRAEFF, J. C; VANTUIR, P. Development of products from *Acacia mearnsii* : a case of sustainability in the leather industry. In: *JOURNAL OF AQEIC*, p. 12-22, 2015.

GRASEL, S.; FLÔRES, M.; RODOLFO, C. Development of methodology for identification the nature of the polyphenolic extracts by FTIR associated with multivariate analysis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 153, p. 94–101, 2016.

GUTTERRES, M. Estrutura de colagênio da pele. *Revista do couro*, v. 170, p. 5, 2004.

GUTTERRES, M. Ciência rumo à tecnologia do couro. *Tríplice Assessoria e Soluções Ambientais*. 2008.

GUTTERRES, M. Efeito do Curtimento sobre a Microestrutura Dérmica. *Revista do Couro*, v. 26, n. 16, p. 56–59, 2003.

GUTTERRES, M. Analysis of vegetable tannin absorption during the tannage of hide/hide powder. *Journal of American Leather Chemists Association*, v. 102, n. 7, p. 216–221, 2007.

GUTTERRES, M. Material de Aula. *Tecnologia do Couro II A*, 2007.

GUTTERRES, M.; MANCOPES, F. Analysis of Structure and Properties of Hydrophobic and Non-Hydrophobic Fatliquored Leather. *Society of Leather Technologists and Chemists*, v. 97, p. 68–73, 2013.

GUTTERRES, M.; MELLA, B. Chromium in Tannery Wastewater, *Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety*, p. 317–342, 2014.

GUTTERRES, M.; SILVA, Igor Vigannico Da. Leather Retanning with Hydrolyzed Protein. *JALCA*, v. 105, p. 195–202, 2010.

HAROUN, M.; KHIRSTOVA, P.; COVINGTON, A. Evaluation of Vegetable Tannin Contents and Polyphenols of some Indigenous and Exotic Woody Plant Species in Sudan. v. 2, n. 4, p. 48–54, 2013.

HEREDIA, J.; MARTÍN, J. Removing heavy metals from polluted surface water with a tannin-based flocculant agent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 165, n. 1–3, p. 1215–1218, 2009.

HOONG, Y. B.; PARIDAH, M. T.; LOH, Y. F.; JALALUDDIN, H.; CHUAH, L. A. A new source of natural adhesive: *Acacia mangium* bark extracts co-polymerized with phenol-formaldehyde (PF) for bonding *Mempisang* (*Annonaceae* spp.) veneers. *Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 31, n. 3, p. 164–167, 2011.

HOWES, F. N. *Vegetable Tanning Materials*, 162-174, Butterworths Scientific Publications, 1953.

JORDAAN, M. The analysis of natural and sulfited commercial Quebracho (*Schinopsis lorentzii*) and *Acacia* (*Acacia mearnsii*) proanthocyanidin extracts with electrospray ionisation mass spectrometry. *Natural and Agricultural Sciences*, p. 184, 2013.

KARDEL, M.; TAUBE, F.; SCHULZ, H.; SCHU, W.; GIERUS, M. Different approaches to evaluate tannin content and structure of selected plant extracts – review and new aspects. *Journal of Applied Botany and Food Quality*, v. 86, p. 154–166, 2013.

KITE, M.; THOMSON, R. *Conservation of Leather and Related Materials*, p. 26, 2006.

KOLECKAR, V.; KUBIKOVA, K.; REHAKOVA, Z.; KUCA, K.; JUN, D.; JAHODAR, L.; OPLETAL, L.. Condensed and hydrolysable tannins as antioxidants influencing the health. *Mini reviews in medicinal chemistry*, v. 8, n. 5, p. 436–47, 2008.

LAWLESS, H. T.; HORNE, J.; GIASI, P. Astringency of Organic Acids is Related to pH. *Chemical Senses*, v. 21, n. 4, p. 397–403, 1996.

LI, C.; ZHANG, J.; YI, Z.; YANG, H.; ZHAO, B.; ZHANG, W.; LI, J. Preparation and characterization of a novel environmentally friendly phenol – formaldehyde adhesive modified with tannin and urea. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 66, p. 26–32, 2016.

LI, C.; WANG, W.; MU, Y.; ZHANG, J.; ZHANG, S. Structural Properties and Copolycondensation Mechanism of Valonea Tannin-Modified Phenol-formaldehyde Resin. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 26, n. 3, p. 1–13, 2017.

LI, S.; LO, C.; PAN, M.; LAI, C.; HO, C. Black tea: chemical analysis and stability. *Food & function*, v. 4, n. 1, p. 10–8, 2013.

LIU, C.; ZHANG, YI; LI, XIAONA; LUO, JING; GAO, Q.; LI, J. “Green” bio-thermoset resins derived from soy protein isolate and condensed tannins. *Industrial Crops & Products*, v. 108, n. July, p. 363–370, 2017.

LOPES, G. S. M.. Influência do Pré - curtimento da Pele para Curtimento Vegetal. Trabalho de Diplomação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

LU, C.; QIANG, X.; LI, Y.; XU, W.; LI, C. A cleaner method for low-chrome tanning with no-salt pickling. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, v. 101, n. 5, p. 219–226, 2017.

MADHAN, B.; RATHINAM, A.; SIVA, MS.; NAIR, B. U. Interaction of aluminum and hydrolysable tannin polyphenols: An approach to understand the mechanism of aluminum vegetable combination tannage. *Journal of American Leather Chemists Association*, v. 101, n. 9, p. 317–323, 2006.

MAIER, M.; OELBERMANN, A. L.; RENNER, M.; WEIDNER, E. Screening of European medicinal herbs on their tannin content—New potential tanning agents for the leather industry. *Industrial Crops and Products*, v. 99, p. 19–26, 2017.

MAKKAR, H. P. S.; BLUMMEL, M.; BOROWY, N. K; BECKER, K. Gravimetric

determination of tannins and their correlations with chemical and protein precipitation methods. *Journal Of The Science Of Food And Agriculture*, v. 61, p. 161–165, 1992.

MALACARNE, M.; ANTONIOLLI, G.; BERTOLDI, D.; NARDIN, T.; LARCHER, R. Botanical origin characterisation of tannins using infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, 2017.

MALDANER, L.; JARDIM, I. O estado da arte da cromatografia líquida de ultra eficiência. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 214–222, 2009.

MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; RÉMÉSYAN, C.; JIMÉNEZ, L. Polyphenols: food sources and bioavailability. *American Society for Clinical Nutrition*, v. 79, n. 727–747, 2005.

MARKOM, M.; HASAN, M.; RAMLI, W.; DAUD, W.; SINGH, H.; JAHIN, J. Extraction of hydrolysable tannins from *Phyllanthus niruri* Linn .: Effects of solvents and extraction methods. *Separation and Purification Technology*, v. 52, p. 487–496, 2007.

MARTINEZ, S.; ŠTERN, I. Inhibitory mechanism of low-carbon steel corrosion by mimosa tannin in sulphuric acid solutions. *J. Appl. Electrochem.*, v. 31, n. 9, p. 973–978, 2001.

MARTINEZ, S.; ŠTERN, I. Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the steel/mimosa tannin/sulfuric acid. *Appl. Surf. Sci.*, v. 199, n. 1–4, p. 83–89, 2002.

MATAMALA, G.; SMELTZER, W.; DROGUETT, G. Use of tannin anticorrosive reaction primer to improve traditional coating systems. *Corrosion*, v. 50, p. 270–275, 1994.

MELO, R. R.; SANTINI, E. J.; HASELEIN, C. R.; STANGERLIN, D. M.; MULLER, M. T.; DEL MENEZZI, C. H. S. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de painéis aglomerados de *Eucalyptus grandis* colados com ureia- formaldeído e tanino-formaldeído. *Floresta*, v. 40, n. 3, p. 497–506, 2010.

MENESES, N. G. T; MARTINS, S.; TEIXEIRA, J. A.; MUSSATTO, S. I. Influence

of extraction solvents on the recovery of anti-oxidant phenolic compounds from brewer's spent grains. *Separation and Purification Technology*, v. 108, p. 152–158, 2013.

MILES, C. Kinetics of Collagen Denaturation in Mammalian Lens Capsules Studied by Differential Scanning Calorimetry. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 15, n. 5, p. 265–271, 1993.

MILES, C.; GHELASHVILE, M. Polymer-in-a-box Mechanism for the Thermal Stabilization of Collagen Molecules in Fibers. *Biophysical Journal*, v. 76, n. 6, p. 3243–3252, 1999.

MONTE, M.; COSTA, R. G.; JACINTO, M. A. C.; MEDEIROS, A. N.; FIGUEIREDO, F. C. Características Físico-Mecânicas e Químicas do Couro de Caprinos Abatidos em Idades Francisco das Chagas Figueiredo. *R. Bras. Zootec.*, v. 33, n. 5, p. 1285–1291, 2004.

MORAES, G.; BRISOLA, M. V.; GONÇALVES, V. S. P. OS CIRCUITOS PECUÁRIOS E A FEBRE AFTOSA NO BRASIL: UMA ANÁLISE HISTÓRICO-INSTITUCIONAL. *Savannah Journal of Research and Development*, v. 1, n. 1, p. 1–2, 2017.

MORERA, J. M.; BARTOLÍ, E.; CHICO, R.; SOLÉ, C.; CABEZA, L. F. Minimization of the environmental impact of chrome tanning: a new process reusing the tanning fl oats. *Journal of Cleaner Production*, v. 19, n. 17–18, p. 2128–2132, 2011.

MUELLER-HARVEY, I. Analysis of hydrolysable tannins. *Animal Feed Science and Technology*, v. 91, n. 1–2, p. 3–20, 2001.

MUSA, A. E.; GASMELSEED, G. A. Combination tanning system for manufacture of shoe upper leathers: Cleaner tanning process. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, v. 96, n. 6, p. 239–245, 2012.

NAZER, D. W.; AL-SA, R. M.; SIEBEL, M. A. Reducing the environmental impact of the unhairing e liming process in the leather tanning industry. *Journal of Cleaner Production*, v. 14, p. 65–74, 2006.

NIELEN, M. W. F.; MALUCHA, S. Characterization of Polydisperse Synthetic

Polymers by Size-exclusion Chromatography / Matrix-assisted Laser Desorption / Ionization Time-of-flight Mass Spectrometry. *Rapid communications in mass spectrometry*, v. 11, p. 1194–1204, 1997.

NETO, A. S.; RIBEIRO, E. L. A.; MIZUBUTI, I. Y.; PEREIRA, E. S.; CUNHA, G. E.; SILVA, L. D. F.; BARBOSA, M. A. A. F.; JUNIOR, V. H. B. Desempenho e características de carcaça de bovinos Nelore confinados recebendo dietas de alto teor de concentrado com diferentes níveis de tanino. *Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal*, v. 32, p. 1179.

O'FLAHERTY, F. *Chemistry and Technology of Leather*, 163-169, 1956.

OLIVEIRA, R. J. F. Características histológicas e físico-mecânicas da pele de caprinos e ovinos de diferentes genótipos. Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraíba, 2006.

OMUR, S.; MUTLU, M. M. Modification of mimosa and quebracho tannins and the lightfastness properties of the processed leathers. *Tekstil ve Konfeksiyon*, v. 26, n. 2, p. 230–235, 2016.

ONEM, E.; GULUMSER, G.; AKAY, S.; YESIL-CELIK TAS, O. Optimization of tannin isolation from acorn and application in leather processing. *Industrial Crops & Products*, v. 53, p. 16–22, 2014.

GRASEL, F. S. Analytical Methods A rapid and non-invasive method for the classification of natural tannin extracts by near- infrared spectroscopy and PLS-DA, *Royal Society of Chemistry*, v. 8, p. 644–649, 2016.

ORTIZ, C. M. F.; CASTRO, I. P.; PORTILA, L. B. H.; ARANDA, P. D. D.; ARIZMENDI, M. Carbohydrate analysis of floral nectar using medium infrared. *Phytochemical Analysis*, v. 14, n. 5, p. 319–324, 2003.

ÖZACAR, M.; ŞENGİL, İ. Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 229, n. 1–3, p. 85–96, 2003.

OZGUNAY, H. Light Fastness Properties of Leathers Tanned with Various Vegetable Tannins. *Journal of the American Leather Chemists Associations*, v.

103, p. 345–351, 2008.

ÖZKAN, Ç. K.; ZENGİN, A. C. A.; DANDAR, U.; ZENGİN, G.; KILIÇ, E. A new vegetable tanning material for leather industry: *Acacia nilotica*. XXXIII IULTCS CONGRESS, 2015.

PAGE, W. J.; CORNISH, A. Growth of *Azotobacter vinelandii* UWD in fish peptone medium and simplified extraction of poly-hydroxybutyrate. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 59, n. 12, p. 4236–4244, 1993.

PARDINI, O. R.; AMALVY, J. I.; SARLI, A. R.; ROMAGNOLI, R.; VETERE, V. F. Formulation and testing of a waterborne primer containing chestnut tannin. *Journal of Coatings Technology*, v. 73, n. 913, p. 99–106, 2001.

KRONICK, P., MALEEFF, B.; CARROLL, R.. The Locations of Collagens with Different Thermal Stabilities in Fibrils of Bovine Reticular Dermis. *Connective Tissue Research*, v. 18, p. 123–134, 2009.

PAULIGK, K.; HAGEN, R. R. *Lederherstellung*. 1 Ed VEB Fachbuchverlag Leipzig, p. 120, 1973.

PING, L.; PIZZI, A.; DING, Z.; BROSSE, N. Condensed tannins from grape pomace: Characterization by FTIR and MALDI TOF and production of environment friendly wood adhesive. *Industrial Crops & Products*, v. 40, p. 13–20, 2012.

PINTO, P. C. R.; SOUZA, G.; CRISPIM, F.; SILVESTRE C. P. Eucalyptus globulus Bark as Source of Tannin Extracts for Application in Leather industry. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, p. 2–7, 2013.

PIZZI, A.; SIMON, C.; GEORGE, B.; TRIBOULOT, M. C. Leather Light Stability/Tannins Antioxidant Characteristics for Leather Made with Vegetable Tannins/MUF Resins. *Journal of the American Leather Chemists Associations*, v. 99, p. 1–11, 2004.

PIZZI, A.; CONRADIE, W.; JANSEN, A. Polyflavonoid tannins: a main cause of soft-rot failure in CCA: treated timber. *Wood Science and Technology*, v. 20, n. 1, p. 71–81, 1986.

PROCTER, H. R. *The Principles of the Leather Manufacture*, 1903.

GRAND VIEW RESEARCH. *Tannin Market*. 2017.

RICCI, A.; LAGEL, M.; PARPINELLO, G. P.; PIZZI, A.; KILMARTIN, P. A.; VERSARI, A. Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in the Characterization of Tannins Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in the Characterization of Tannins. v. 4928, n. June 2016, 2015.

ROUSSY, J; CHASTELLAN, P.; VOOREN, M. V.; GUIBAL, E. Treatment of ink-containing wastewater by coagulation/flocculation using biopolymers. *Water SA Manuscript*, v. 31, p. 369–376, 2005.

ROUX, D. G. Photometric methods of tannin analysis for black wattle tannin. *J. Soc. Leather Trades Chem.*, v. 35, p. 322–337, 1951.

SARTORI, C. J. Avaliação dos teores de Compostos Fenólicos nas cascas de *Anadenanthera*. Dissertação de Mestrado, LAVRAS - MG. 2012.

SCHROEPFER, M.; MEYER, M. Contribuições Entálpicas e Entrópicas para a Estabilidade do Colágeno Fibroso em Couro Curtido e Não Curtido com Umidade Variável. *Revista do Couro*, v. 248, n. Tecnologia/Processos, 2016.

SCHROPFER, M.; MEYER, M. Investigations Towards the Binding Mechanisms of Vegetable Tanning Agents to Collagen. *Research Journal of Phytochemistry*, v. 10, n. 2, p. 58–66, 2016.

SEABRA, I. J.; CHIM, R. B.; SALGUEIRO, P.; BRAGA, M. E. M.; SOUSA, H. C. Influence of Solvent Additives on the Aqueous Extraction of Tannins from Pine Bark: Potential Extracts for Leather Tanning. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2017.

SEGUIN, A. *Ann. de Chemie*. v. 20, p. 15, 1796.

SILVA, J. A. P.; BERTOLDI, C. F.; PENA, A. C. C.; SILVA, M. R.; GUTTERRES, M. Processing of Amazon Catfish Skins - Dourada (*Brachyplatystoma* sp.) and Piraíba (*Brachyplatystoma* sp.). *Society of Leather Technologists and Chemists*, v. 101, n. 4, p. 190–194, 2017.

SINDICOUROS. A redescoberta do curtimento vegetal. Disponível em: <http://www.sindicouros.org.br/home.php?st=noticias&conteudo_id=24952>.

Acesso em: 20 de junho de 2017

SIVAKUMAR, V.; VERMA, V. R.; RAO, P. G. Studies on the use of power ultrasound in solid e liquid myrobalan extraction process. *Journal of Cleaner Production*, v. 15, p. 1813–1818, 2007.

SPIER, F.; FUCK, W. F.; ANTONIO, M.; JACINTO, C.; GUTTERRES, M. Absorption and fixation of vegetable tannins by collagen. XXXIII IULTCS Congress, 2015.

SUPARNO, O.; COVINGTON, A. D.; EVANS, C. S. Kraft lignin degradation products for tanning and dyeing of leather. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 80, n. 1, p. 44–49, 2005.

SWAIN, T.; HARBORNE, J. B.; SUMERE, C. F. V. *Biochemistry of Plant Phenolics*. v. 12, 1979.

SYNGE, R. L. M. Interactions of Polyphenols with Proteins in Plants and Plant Products. *Qualitas Plantarum Plant Foods for Human Nutrition*, v. 24, n. 3–4, p. 337–350, 1975.

TENG, B.; ZHANG, T.; GONG, Y.; CHEN, W. Molecular weights and tanning properties of tannin fractions from the *Acacia mangium* bark. *African Journal of Agricultural Research*, v. 8, n. 47, p. 5996–6001, 2013.

TÓTH, G. Penetration velocity of mimosa tannin in limed hide. Contribution to the dry vegetable tanning. *Das Leder*, v. 33, p. 17–28, 1982.

TRAORÉ, M.; KAAL, J.; MARTÍNEZ, A.. Application of FTIR spectroscopy to the characterization of archeological wood. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 153, p. 63–70, 2016.

VALENZUELA, J.; LEYSER, E.; PIZZI, A.; WESTERMEYER, C.; GORRINI, B. Industrial production of pine tannin-bonded particleboard and MDF. *European Journal of Wood and Wood Products*, v. 70, n. 5, p. 735–740, 2012.

VENTER, P.B., SENEKAL, N.D., KEMP, G., AMRA-JORDAAN, M., KHAN, P.,

BONNET, S.L., WESTHUIZEN, J.H. VAN. Phytochemistry Analysis of commercial proanthocyanidins . Part 3 : The chemical composition of wattle (*Acacia mearnsii*) bark extract. *Phytochemistry* 83, 153–167, 2012.

VIEIRA, M. C.; LELIS, R. Ca. C.; RODRIGUES, N. D. Propriedades Químicas De Extratos Tânicos Da Casca de *Pinus oocarpa* e Avaliação de seu Emprego como Adesivo. *Cerne*, v. 20, p. 47–54, 2014.

VIJAYALAXMI, S.; JAYALAKSHMI, S. K.; SREERAMULU, K. Polyphenols from different agricultural residues: extraction, identification and their antioxidant properties. *Journal of Food Science and Technology*, v. 52, n. May, p. 1–9, 2014.

W. BAMFORTH, Charles. *Beer: A Quality Perspective*, p. 134, 2009.

WACHTEL, K. Apparatus for recording the shrinkage temperature of leather, hides, skins, and the like., US2689474 A, 1954.

YANG, C.; XU, Y.; YAO, W. Extraction of pharmaceutical components from *Ginkgo biloba* leaves using supercritical carbon dioxide. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 50, p. 846, 2002.

YAZAKI, B. Y.; GU, R.; LIN, Y.; CHEN, W.; NGUYEN, N. K. Analyses of Black Wattle (*Acacia mearnsii*) Tannins — Relationships Among the Hide-Powder , the Stiasny and the Ultra-Violet (UV) Methods. *Holzforschung*, v. 47, p. 57–61, 1993.

YURANOVA, T.; MOSTEO, R.; BANDARA, J.; LAUB, D.; KIWI, J. Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO₂ / TiO₂ coating. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 244, p. 160–167, 2006.