UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Estabilidade e tratamento de taninos condensados

Autor: Gabriela Braun de Macedo

Orientador(a): Profª Drª Mariliz Gutterres Soares

Porto Alegre, dezembro de 15.

Sumário

Agradecimentos iv

Resumo v

Lista de Figuras vi

Lista de Tabelas vii

Lista de Abreviaturas e Siglas viii

1 Introdução 1

1.1 Objetivo 2

1.2 Estrutura do trabalho 2

2 Revisão Bibliográfica 4

2.1 Taninos vegetais 4

2.1.1 Taninos condensados 4

2.1.2 Taninos hidrolisáveis 5

2.2 Curtimento 6

2.2.1 Curtimento utilizando taninos vegetais 7

2.3 Degradação microbiológica de taninos 8

2.3.1 Degradação fúngica de taninos hidrolisáveis 8

2.3.2 Degradação fúngica de taninos condensados 9

2.4 Efluentes e resíduos gerados pela indústria coureira 10

2.5 Oxidação de polifenóis e formação de flobafenos 12

3 Formulação do Problema 14

3.1 Estabilidade de taninos frente a radiações ultravioletas e calor 14

3.2 Setor industrial 15

4 Materiais e Métodos 17

4.1 Degradação de taninos expostos ao calor e à radiação ultravioleta 17

4.1.1 Exposição a calor 17

4.1.2 Exposição à radiação ultravioleta 18

4.2 Visitas a empresas 18

5 Resultados 19

5.1 Estabilidade de taninos frente a calor e radiação ultravioleta 19

5.1.1 Exposição a calor 20

5.1.2 Exposição à radiação ultravioleta 21

5.2 Resultado das visitas às empresas 22

5.2.1 Visita ao primeiro curtume 22

5.2.2 Visita ao segundo curtume 24

5.2.3 Visita às empresas extratoras de taninos 26

6 Conclusões e Trabalhos Futuros 29

7 Referências 30

Agradecimentos

Agradecimento especial a minha família, que me deu suporte e incentivo para chegar até aqui. Em especial aos meus pais, que sempre me ofereceram condições para alcançar meus objetivos e ao meu irmão pela cumplicidade.

À minha orientadora Mariliz Gutterres Soares, por ter me guiado na elaboração desse trabalho, pelo conhecimento compartilhado e por sempre mostrar-se disponível para esclarecer as minhas dúvidas.

Às empresas que me atenderam por atenderem as minhas dúvidas, em especial Eng. M Sc. Wagner Fernando Fuck.

Aos meus amigos, que sempre estiveram presentes, me incentivando e tornando essa jornada ser mais prazerosa.

Resumo

O presente trabalho teve por objetivo discutir alguns aspectos relevantes no que tangem às indústrias coureiras e de extração de taninos. Discutiu-se a realização de curtimento com agentes à base de taninos vegetais, discorrendo sobre os benefícios e fragilidades deste procedimento.

O trabalho foi dividido em duas partes: avaliação da estabilidade de taninos frente à luz e calor, além de visitas a empresas que realizam curtimento vegetal e extração de taninos de acácia.

Analisaram-se as fragilidades da exposição de soluções de taninos frente à radiação ultravioleta e calor, pois comumente os artefatos produzidos a partir de curtimento vegetal sofrem desgaste ao longo do tempo. Taninos vegetais sofrem oxidação quando expostos a radiações ultravioletas e oxigênio, de forma que a elevação da temperatura no experimento foi utilizada apenas como forma de catalisar a reação de oxidação.

Por fim, foi realizado um trabalho de campo, no qual foram visitadas empresas que realizam curtimento vegetal e extração de taninos para verificar as condições nas quais são tratados os efluentes e resíduos provenientes destes setores. Foi possível observar que apesar de não se ter muito conhecimento sobre as enzimas que degradam taninos, os efluentes, via de regra, são reaproveitados como fertilizantes, em função de suas altas cargas orgânicas.

Lista de Figuras

Figura 1: Exemplo de molécula de tanino condensado 5
Figura 2: Exemplo de molécula de tanino hidrolisável 5
Figura 3: Exemplo de estrutura de Flobafeno 13
Figura 4: Solução de tanino de acácia antes da degradação 19
Figura 5: Espectro ultravioleta de solução de tanino de acácia antes da degradação .. 20
Figura 6: Espectro ultravioleta de solução de tanino de acácia exposto a calor 20
Figura 7: Solução de tanino de acácia depois de exposta a calor 21
Figura 8: Espectro ultravioleta de solução de tanino de acácia exposta à radiação ultravioleta 22
Figura 9: Solução de tanino de acácia depois de exposta à radiação 22
Figura 10: Tanque homogeneizador do curtume 23
Figura 11: Tanque homogeneizador do curtume 25
Figura 12: Representação de sistema de lodo ativado 25
Figura 13: Representação de sistema de extração de taninos 26
Figura 14: Solução de taninos altamente concentrados 27
Figura 15: Pó de acácia após secagem 27

Lista de Tabelas

Tabela 1: Poluentes provenientes do processamento do couro 10
Tabela 2: Poluentes presentes no efluente de banho de curtimento. 16

Lista de Abreviaturas e Siglas

BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento

SINDICOUROS - Sindicato das Indústrias de Couro e Curtimento do Ceará

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

1 Introdução

O setor coureiro tem participação relevante na economia brasileira, representando 1% do PIB do país, além de empregar cerca de 50 mil pessoas. Brasil é o país líder mundial na exportação de couro e terceiro maior produtor mundial, ficando atrás apenas da China e da Índia. São processados anualmente 42 milhões de couros em solo brasileiro, sendo que a maior parte das empresas do setor encontra-se no estado do Rio Grande do Sul, na região do Vale dos Sinos (GODECKE, M.; RODRIGUES, M.; NAIME, R. 2012).

A importância econômica da indústria coureira, aliada à crescente discussão em torno da preservação do meio ambiente, tem intensificado a realização de pesquisas para um maior conhecimento do processo de obtenção de couro e a consequente racionalização dos recursos envolvidos no processo produtivo. O cromo, produto mais largamente utilizado no processo de curtimento do couro, tem sido em parte substituído por taninos vegetais (SINDICOUROS, 2015).

Neste contexto, o presente trabalho abordou alguns aspectos relevantes referentes ao emprego de taninos vegetais como agentes curtentes, especialmente o tanino proveniente de acácia, o único produzido no Brasil (BNDES, 2014).

Observa-se que apesar de apresentarem vantagens em aspectos ambientais quando comparados ao cromo, taninos empregados como agentes curtentes possuem algumas limitações. Um dos problemas do emprego de taninos ocorre em função de que, quando expostos ao meio ambiente, artefatos de couro atanados com taninos vegetais sofrem algumas modificações indesejáveis como alteração de coloração, restringindo a aplicação deste tipo de agentes curtentes.

Ademais, o curtume, mesmo que de curtimento vegetal, emprega altas quantidades de sal, cal, sulfetos e polifenóis, dentre outros materiais danosos ao meio ambiente. Deste modo, a disposição adequada de resíduos de processamento de couro é de fundamental importância para a obtenção de uma produção mais limpa (GANEM, S., 2007).

Os taninos são polifenóis que, se não forem removidos dos efluentes, podem alterar algumas propriedades dos sistemas aquáticos, com contaminações como produtos aromáticos, com quantidades de carbono, cor e reatividade, além de

produzirem efeitos fitotóxicos e antibacterianos. Nota-se ainda, que em casos extremos, a presença de polifenóis nas águas para consumo humano pode levar à formação de clorofenóis, resultante da desinfecção com cloro, que são compostos cancerígenos, muito mais tóxicos e resistentes à biodegradação do que os compostos fenólicos não clorados (MACHADO, M.M.D., 2005).

Desta forma, existe uma necessidade de ampliar os conhecimentos sobre a biodegradação de taninos provenientes de acácia, pois isto pode facilitar a aplicação de enzimas que degradam estes compostos para melhorar as estratégias industriais de descarte.

Observa-se ainda que alguns resíduos da extração de taninos e de curtume possuem quantidades apreciáveis de matéria orgânica, possibilitando o reaproveitamento de taninos como fertilizantes de valor comercial (JORDAN G. *et. al* 2014).

1.1 Objetivo

Este trabalho tem como objetivo elaborar um estudo sobre as vantagens e problemas encontrados no emprego de taninos como agentes curtentes. Para isto, foram estudadas as condições nas quais soluções de taninos sofrem degradação. O estudo foi feito expondo-se soluções de taninos a radiações ultravioletas e temperatura elevada, para compreender os mecanismos de oxidação das soluções tanantes.

Com o objetivo de ampliar os conhecimentos sobre a biodegradação de taninos provenientes de acácia e entender as estratégias industriais de descarte e reaproveitamento, fez-se um trabalho de campo, visitando empresas do setor coureiro e de extração de taninos.

1.2 Estrutura do trabalho

O trabalho encontra-se dividido em 6 capítulos. No capítulo 1 são apresentados o objetivo deste trabalho e sua contextualização. O capítulo 2 faz uma revisão bibliográfica abordando conceitos preliminares básicos para o entendimento do

trabalho, como a definição de tipos diferentes de taninos, a importância do processo de curtimento, a oxidação de taninos e a sua degradação no meio ambiente.

No capítulo 3 é apresentada a problemática do trabalho, versando sobre a importância da realização do presente estudo.

O capítulo 4, com base na análise realizada no capítulo 3, discorre sobre os materiais e métodos envolvidos no presente estudo.

No capítulo 5, constam os resultados dos experimentos realizados, explicados através de estudos bibliográficos. Por fim, o capítulo 6 apresenta as conclusões deste trabalho. Também, no final do trabalho, encontram-se as referências utilizadas para a elaboração deste estudo.

2 Revisão Bibliográfica

O presente capítulo abordará conceitos preliminares para o entendimento do trabalho, versando sobre algumas definições básicas e alguns estudos realizados no mesmo contexto do trabalho.

2.1 Taninos vegetais

Taninos vegetais são compostos polifenóicos de massa molar variável e solúveis em água. Taninos diferem de outros fenóis naturais em função de suas capacidades de precipitar proteínas de soluções, fato que explica suas altas aplicabilidades no setor industrial. Depois da lignina, os taninos pertencem ao segundo grupo de compostos mais abundantes dentre os fenóis vegetais. No âmbito industrial, taninos podem ser utilizados para curtimento no setor coureiro, como anticorrosivos na produção de plásticos, na produção de cola e também como floculantes no setor de tratamento de efluentes (BHAT, T. K., 1998).

Taninos são amplamente distribuídos no reino vegetal, podendo ser encontrados em vegetais pteridófitos, angiospermas e gimnospermas. Estão presentes em folhas, frutas, cascas, madeiras, e podem acumular em tecidos ou órgãos de plantas específicas, embora não sejam consideradas substâncias primárias (uma vez que não estão envolvidos na rota metabólica das plantas). Baseando-se em diferenças de estrutura e propriedades, é possível classificar os taninos em dois grupos principais: hidrolisáveis e condensados (HASLAM, E. , 1989).

2.1.1 Taninos condensados

Taninos condensados são constituídos por unidades flavonóides, com diferentes graus de condensação, conforme representado na Figura 1. As moléculas de taninos condensados são bastante resistentes à degradação microbiológica e estão relacionadas com os pigmentos flavonoides. Possuem uma estrutura polimérica, como a catequina ou a leucocianidina. Taninos condensados não sofrem hidrólise e são

tipicamente menos adstringentes quando comparados a taninos hidrolisáveis (SAXENA, R.K.; SHARMILA, P.; SINGH, V. P., 1985).

Taninos condensados têm de maior importância comercial atualmente em função de sua maior disponibilidade. Taninos condensados de interesse industrial são comumente extraídos de Acácia e Quebracho (JORDAAN, M. 2013).

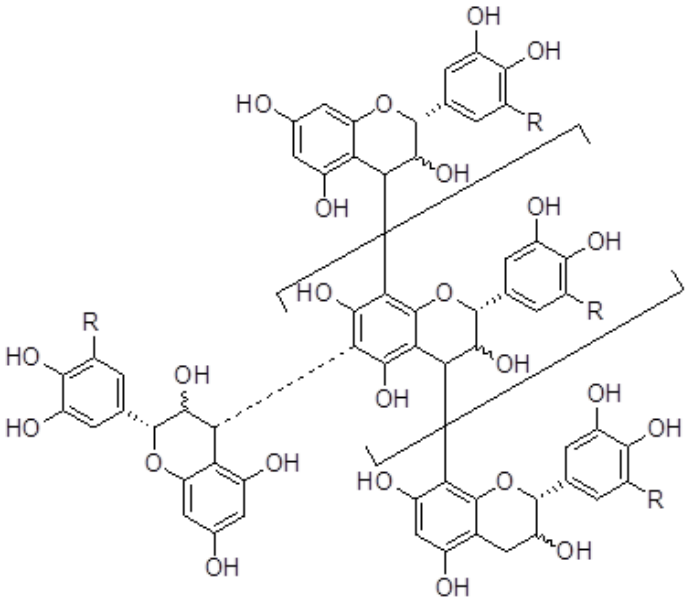

Figura 1: Exemplo de molécula de tanino condensado

2.1.2 Taninos hidrolisáveis

Taninos hidrolisáveis são compostos por grupos de ácido gálico ou elágico e possuem um núcleo de açúcar, normalmente glicose, conforme ilustrado na Figura 2.

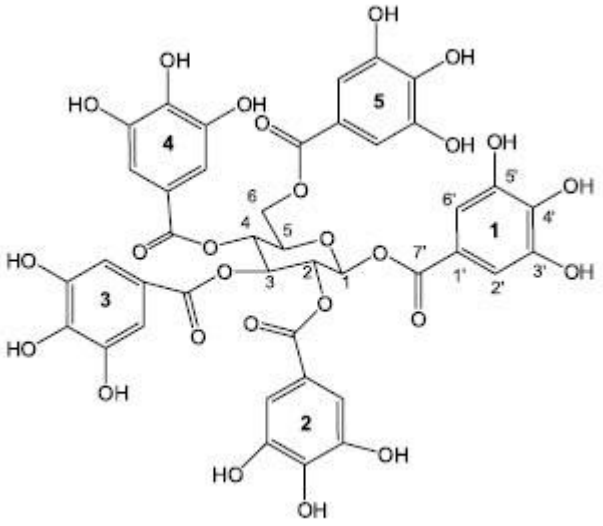

Figura 2: Exemplo de molécula de tanino hidrolisável

O fato de os taninos possuírem um grupo de ácidos gálicos ou elágicos altera algumas de suas propriedades, como adstringência, facilidade de ocorrer hidrólise das ligações com ésteres e reatividade de grupos hidroxi-fenólicos. Entretanto, de forma geral, taninos hidrolisáveis costumam sofrer hidrólise a temperaturas elevadas, (especialmente acima de 60 °C) e hidrolisam a temperaturas mais baixas por ataques microbianos ou de enzimas (SAXENA, R.K.; SHARMILA, P.; SINGH, V. P., 1985).

Esta espécie de taninos é majoritariamente extraída de tara e castanheiro. Contudo, deve-se observar que o uso industrial destes compostos está limitado pelas pequenas quantidades comercialmente disponíveis (JORDAAN, M., 2013).

A maioria dos taninos hidrolisáveis de interesse comercial para couro é utilizada para a produção de estofados automobilísticos. Isto decorre do fato de que, se comparados a taninos condensados, taninos hidrolisáveis são mais resistentes à exposição à luz solar, porque dificilmente sofrem alterações de cor. Os taninos provenientes de Tara, por exemplo, produzem um couro de cor pálida, bastante resistente a modificações (JORDAAN, M., 2013).

2.2 Curtimento

O curtimento é um procedimento empregado para estabilizar a pele, de modo que ela fique resistente e não suscetível à putrefação. Para isto, o curtume faz uso de operações mecânicas e tratamentos químicos. O agente curtente mineral conhecido mais antigo é o alúmen de potássio $KAl(SO_4)_2.12H_2O$, utilizado desde a idade média. Outro tipo de curtimento também conhecido na época era o curtimento vegetal (GUTTERRES, M., 2015).

O curtimento visa estabilizar a pele frente a degradações enzimáticas e aumentar a resistência química, além de reduzir seu inchamento, aumentar as propriedades de resistência, reduzir a deformação, reduzir a retração de volume e aumentar a porosidade da pele. Esses resultados são obtidos pelos enlaces transversais (*crosslinkage*) das cadeias de colágeno com os agentes curtentes empregados. Dentre os agentes de curtimento mais empregados, destacam-se o cromo e os taninos vegetais (GUTTERRES, M., 2015).

O curtimento a base de cromo apresenta vantagens econômicas em relação aos realizados com tanantes vegetais, além de originar produtos macios, resistentes à água e a temperaturas elevadas. Contudo, muitos países vêm apresentando restrições ao curtimento com cromo por questões ambientais. Deste modo, o setor industrial tem se voltado para o desenvolvimento de tecnologias *chromefree*, empregando curtentes vegetais.

2.2.1 Curtimento utilizando taninos vegetais

Antigamente, o curtimento poderia demorar meses ou anos para se concluir, pois a pele era colocada diretamente em contato com a parte da planta que continha o tanino. Atualmente, já está consolidada a técnica de utilização taninos na forma de extratos vegetais. Dentre eles, destacam-se os extratos obtidos de ácacia, quebracho, castanheiro, valônea, tara, mirtan e mangrove (GUTTERRES, M., 2015).

Os extratos tanantes são levemente ácidos, com valores de pH oscilando entre 3 e 6, em função da presença de moléculas de ácido carboxílico. A reação entre a pele e a solução tanante depende da acidez da mesma, pois a principal atração entre a proteína e os taninos ocorre baseada em ligações de hidrogênio e interações dipolo-dipolo. A velocidade da reação depende diretamente dos valores de pH e diminui significativamente quando os valores deste são superiores a 6 (HEIDEMANN, E., 1993).

Devido às propriedades adstringentes dos taninos, as proteínas na superfície da pele reagem rapidamente com os extratos tanantes através de ligações de hidrogênio, o que ocasiona uma constrição na superfície da pele. Esta reação superficial é conhecida como o primeiro estágio de curtimento e dificulta a difusão dos taninos para o interior da pele nas etapas seguintes (HEIDEMANN, E., 1993). No entanto, a natureza diluente da solução limita a reatividade dos taninos, permitindo que os mesmos penetrem através das seções transversais da pele. Esta etapa da reação é lenta, em parte devido à natureza estática do processo (COVINGTON, A.D. 2011).

O couro resultante deste tipo de curtimento também é conhecido como couro atanado. Este processo despende mais do tempo de processamento e dá origem a um produto mais rígido, se comparado ao couro proveniente do curtimento com cromo. Em função disto, o produto pode ser mais facilmente polido, gravado e escovado.

2.3 Degradação microbiológica de taninos

Alguns resíduos de curtumes são tóxicos para plantas, animais e micro-organismos. Isto decorre da presença de taninos vegetais, além de matéria orgânica solúvel, sólidos suspensos, compostos clorados e sulfurados. É importante observar que, considerando taninos, as espécies condensadas são mais resistentes à degradação se comparadas às hidrolisáveis, além de serem tóxicas a uma variedade de micro-organismos (SAXENA, R.K.; SHARMILA, P.; SINGH, V. P., 1995).

Por questões evolutivas, para proteger as plantas de ataques de patógenos microbiológicos, taninos inibem o crescimento de uma variedade de micro-organismos e resistem a ataques microbiológicos (BHAT, T. K., 1998). No entanto, apesar das propriedades anti-microbiológicas dos taninos, muitos fungos, bactérias e leveduras são resistentes a taninos e podem se desenvolver sobre eles.

Os mecanismos de degradação de taninos são variados e incluem modificação da estrutura do tanino, degradação e dissociação dos complexos dos substratos de taninos, inativação de taninos, modificação de membrana e sequestro de íon metálico (BHOITE, R. N.; MURTHY, P. S**.,** 2015).

Os fungos mais largamente utilizados para degradação de efluentes de curtume com taninos pertencem às famílias *Aspergillus* e *Penicillium* (BHAT, T.K. 1998). Isto decorre da estabilidade destes tipos específicos de fungos frente a variações de temperatura e de pH. Contudo, outros fungos como os das famílias *Chaetomium, Fusarium, Rhizoctonia, Cylindrocarpon,* e *Trichoderma* são capazes de degradar taninos (BHAT, T. K., 1998).

2.3.1 Degradação fúngica de taninos hidrolisáveis

O mecanismo de degradação de taninos hidrolisáveis inclui hidrólise do ácido tânico a glicose e a ácido gálico através de atividade enzimática ou hidrólise ácida em meio anaeróbio e aeróbio. A degradação aeróbia de taninos hidrolisáveis por fungos e seus mecanismos de degradação têm despertado crescente interesse industrial (MACHADO, M.M.D., 2005).

A *Tannase* é uma enzima que pode ser utilizada na degradação dos taninos hidrolisáveis e está presente em diversos micro-organismos. É definida na literatura como um composto de alta massa molecular capaz de realizar a hidrólise de ésteres

presentes em taninos hidrolisáveis e ácidos gálicos. Ademais, pode ser empregada em diversos setores industriais, como produção de chás e vinhos, mas dentre suas aplicações destaca-se a degradação de taninos vegetais (PARANTHAMAN, R., 2009).

É importante notar, porém, que apesar de diversos micro-organismos serem capazes de produzir a *Tannase*, esta não atua igualmente em todos os taninos hidrolisáveis. As *Tannases* provenientes de leveduras, por exemplo, são efetivas somente na decomposição de ácido tânico, enquanto as *Tannases* bacterianas e fúngicas são eficientes na degradação de ácido tânico e de taninos hidrolisáveis (BATTESTIN, V.; MATSUDA, L.; MACEDO, G., 2004).

Knudson foi o primeiro a estudar a decomposição fúngica de ácido tânico através da *Tannase* presente no *Aspergillus niger*. Desde então, fungos filamentosos têm sido utilizados para a degradação de taninos. Fontes extras de carbono e nitrogênio, além de controle de temperatura e pH adequados, favorecem a produção de *Tannase* (BHAT, T.K., 1998).

2.3.2 Degradação fúngica de taninos condensados

A biodegradação de couro e peles pela ação de micro-organismos produz dois tipos de enzimas: as peptidases e as proteinases. As enzimas produzidas são capazes de realizar hidrólise de proteínas, gorduras e carboidratos, tornando estas estruturas menores. Desta forma, a degradação pode ser concluída pelo metabolismo de fungos e bactérias (FONTOURA, J. T.; ODY, D.; GUTTERRES, M., 2015).

Entende-se que a degradação fúngica de taninos condensados ocorre em situações específicas e que estes compostos são mais resistentes a degradação microbiológica se comparados a taninos hidrolisáveis. No entanto, devem-se observar os efeitos indesejáveis da degradação dos taninos condensados em artefatos de couro produzidos com este agente de curtimento.

Em condições tropicais, com temperatura de 30° C e umidade relativa do ar de 100%, as espécies de fungo *Aspergillus niger, Aspergillus flavus, Penicillium chrysogenum* e *Penicillium herguei* crescem de forma significativa sobre amostras de couro, degradando as mesmas (FONTOURA, J. T.; ODY, D.; GUTTERRES, M., 2015).

Logo, torna-se de notável relevância a necessidade de utilização de microbicidas no processo de curtimento para evitar defeitos nos produtos finais, como alterações indesejadas de cor, perdas de resistência física e mecânica e mudanças na rigidez.

Estudos realizados indicam que a dispersão aquosa de 2-noctyl-4-isothiazolin-3-one + methyl-N-benzimidazol-2-ylcarbamate (OIT+BMC/água) apresenta resultados satisfatórios para a proteção dos produtos de couro contra ataques fúngicos (FONTOURA, J. T.; ODY, D.; GUTTERRES, M., 2015).

A degradação aeróbia de taninos condensados em meio fúngico ocorre por dois mecanismos distintos, mas em ambos se obtém o composto ß- cetoadipato como produto. Esse composto pode ser utilizado para a obtenção de acetil coenzima-A.

Da mesma forma que para os taninos hidrolisáveis, a transformação dos monômeros fenólicos (catequeina e queracetina) presentes nos taninos condensados tem sido estudada em meio fúngico, na presença de *Penicillium* e *Aspergillus*. Um dos mecanismos de degradação ocorre por clivagem do anel heterocíclico da catequina, que se transforma em ácido floroglucinol carboxílico e a ácido protocatéquico. O outro mecanismo envolve o rompimento da quercetina, originando floroglucinol e a 3,4-di-hidroxifenilacetato (BHAT, T.K., 1998).

2.4 Efluentes e resíduos gerados pela indústria coureira

As características dos resíduos gerados pela indústria coureira variam conforme o processo de produção empregado e o tipo de produto desejado. Na Tabela 1 constam poluentes e impactos ambientais de cada etapa do processamento do couro.

Tabela 1: Poluentes provenientes do processamento do couro
Fonte: Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados

ETAPA	POLUENTE	IMPACTO AMBIENTAL POTENCIAL
Conservação e armazeamento de peles	NH_3, COV*	Odor desagradável
	Líquidos eliminados pelas peles, restos animais e sal	Contaminação das águas superficiais
	Restos animais e sal	Contaminação do solo e das águas subterrâneas
Ribeira	H_2S, NH_3, COV*	Odor desagradável
	Cal, sulfeto de sódio, cloreto de sódio, aminoácidos e albumina	Contaminação das águas superficiais
	Restos animais (colágeno, tecido muscular, gordura e sangue)	Contaminação do solo e das águas subterrâneas

Curtimento	Ácidos minerais e orgânicos e taninos	Contaminação das águas superficiais
	Banhos residuais contendo taninos, sais, corantes, óleos, etc.	Contaminação das águas superficiais
Acabamento	Restos de couro (pó, farelo, recortes semi-acabados e acabados); pó de lixa; resíduos de tintas, resinas, etc.	Contaminação do solo e das águas subterrâneas

*COV: Compostos orgânicos voláteis

Uma grande parte dos efluentes líquidos gerados na indústria coureira é proveniente das etapas de lavagem, purga e desencalagem. Esses resíduos são fortemente alcalinos, de coloração verde e contém pedaços de pelo, além de sais de cálcio em suspensão. Por outro lado, os efluentes da etapa de curtimento propriamente dito possuem pH ácido (em função da etapa de piquelagem), coloração castanha e alta concentração de substâncias orgânicas e coloidais dissolvidas. A disposição inadequada destes efluentes pode implicar desoxigenação dos corpos receptores e inibir a vida aquática. Os sólidos em suspensão contribuem para o esgotamento do oxigênio, além de alterar a coloração da água [REUNING, H.T., 1948].

Nota-se, no entanto, que os resíduos orgânicos do processamento do couro podem ser tratados através de compostagem, de forma a obter um composto fertilizante ao final do processo (ANDRIOLI, E.; GUTTERRES, 2013). Isso é possível, pois alguns resíduos de curtimento vegetal possuem altos teores de matéria orgânica, de modo que são capazes de reduzir a acidez dos solos, possibilitando seu emprego como fertilizantes. Diversos estudos têm sido feitos objetivando avaliar os impactos da aplicação dos resíduos de curtume em solos cultivados (GIANELLO C., 2011).

Nas últimas décadas, os taninos vegetais têm sido estudados como uma forma de melhorar as propriedades do solo. Existem evidências de que a presença de taninos em meio ao processo de compostagem contribui para a imobilização em longo prazo de nitrogênio no solo através da formação de complexos proteicos que inibem a atividade enzimática e levam à estabilização da matéria orgânica (JORDAN, G.; PREDOTOVA, M.; MARIKO, I; ET. AL 2015).

2.5 Oxidação de polifenóis e formação de flobafenos

Os polifenóis são reconhecidos por sua presença em frutas, sementes, vegetais e bebidas cujas propriedades são notavelmente benéficas para a saúde humana. Isto decorre da capacidade destes compostos de eliminar radicais livres comumente relacionados a doenças.

Taninos vegetais, tanto hidrolisáveis quanto condensados, também possuem propriedades antioxidantes, uma vez que são polifenóis. Deste modo, sua presença nos vegetais é fundamental para protegê-los contra radiação ultravioleta provenientes de luz solar. Plantas com baixas quantidades de taninos condensados possuem maior presença de taninos hidrolisáveis e vice-versa (JORDAAN, M 2013). Por conseguinte, fenóis e ânions fenolatos são suscetíveis à oxidação. A energia de dissociação relativamente fraca do grupo OH possibilita a formação de radicais fenóxi por abstração de hidrogênio. Ademais, ânions fenolatos podem ser oxidados para formar radicais que frequentemente são intermediários na transformação de moléculas polifenóicas simples oriundas de plantas em moléculas mais complexas (QUIDEAU, S. *et al.* 2011).

Flobafenos são moléculas complexas comumente relacionadas a taninos condensados, pois flobafenos naturais se formam a partir da polimerização e da oxidação de taninos. Ademais, flobafenos também podem se formar a partir de taninos condensados tratados com ácidos minerais (HEMINGWAY, R; KARCHESY, J. 1989).

Flobafenos também são conhecidos como floabotaninos e são substâncias fenólicas, insolúveis em água. Estas substâncias apresentam coloração avermelhada e estão naturalmente presentes em plantas. A constituição molecular dos flobafenos varia conforme sua origem, e diversos grupos funcionais podem ser encontrados nestes compostos, que já foram definidos, por exemplo, como poliésteres polifenóicos contendo ânions orgânicos e cátions orgânicos. A insolubilidade dos flobafenos em água pode ser atribuída à presença de grupos metoxi em sua estrutura. Um exemplo de estrutura de flobafeno pode ser encontrado na Figura 3 (FOO, L. Y.; KARCHESY, J.J., 1989.

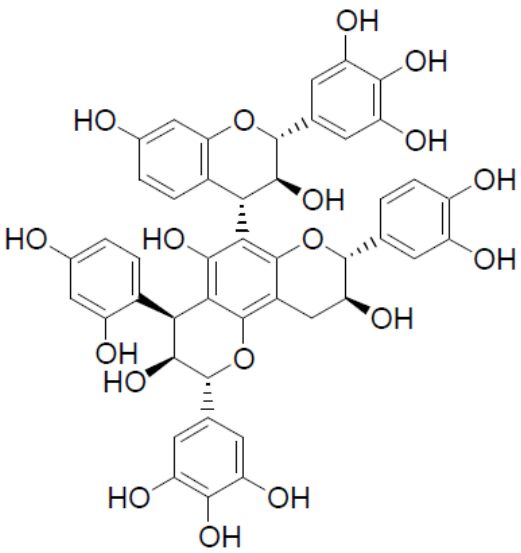

Figura 3: Exemplo de estrutura de Flobafeno

Portanto, a capacidade de foto-oxidação de taninos vegetais utilizados para curtimento origina uma mudança de coloração nos artefatos produzidos através deste processo quando expostos à luz no meio ambiente. Isto limita a possibilidade de fabricação de produtos por meio desta tecnologia (PIZZI, A. *et al.* 2003).

3 Formulação do Problema

Neste capítulo será discutida a problemática da estabilidade de taninos frente a radiações ultravioletas e exposição a calor. Além disso, o capítulo versará sobre a importância do entendimento do que tem sido feito no setor industrial para descartar de maneira ambientalmente adequada os resíduos dos banhos de curtimento.

3.1 Estabilidade de taninos frente a radiações ultravioletas e calor

A busca constante por tecnologias limpas de processo justifica o crescente interesse em curtimentos empregando taninos vegetais, que atualmente conta com uma demanda mundial de 160.00 toneladas por ano (BNDES, 2009).

Apesar das notórias vantagens em aspectos de saúde e meio ambiente do uso de taninos em comparação ao cromo, artefatos de couro produzidos por meio de curtimento vegetal empregando taninos condensados demonstram algumas fragilidades. Ao longo do tempo, observa-se uma a mudança na aparência destes produtos, pois taninos são sensíveis à presença de oxigênio e radiação ultravioleta. O emprego destes agentes no curtimento, portanto, fica restrito a aplicações onde essas modificações não têm consequências (COVINGTON, A.D. 2011).

A alteração de cor em artefatos atanados com taninos condensados pode ser explicada pela oxidação, que gera radicais livres. Isto provoca uma mudança na estrutura das ligações e acoplamentos oxidativos, que implica polimerização dos taninos. Caso isto resulte na formação ou ligação de grupos cromofóros, desenvolve-se cor. Para o caso específico de taninos condensados, a proximidade do núcleo aromático na estrutura flavonoide significa que a ligação do radical livre pode ser rearranjada facilmente, de modo a alterar a coloração do couro (COVINGTON, A.D. 2011).

Enquanto os couros atanados com taninos condensados apresentam, em curto espaço de tempo, sensibilidade à exposição à luz solar no meio ambiente, couros curtidos com taninos hidrolisáveis mostram-se mais estáveis. Isto decorre do fato de que os grupos cromóforos, os anéis benzênicos dos grupos ésteres, não são realizam ligações com os radicais livres, uma vez que esses se encontram distantes das moléculas (COVINGTON, A.D. 2011).

Por esta razão, taninos hidrolisáveis são utilizados para produzir estofados para o segmento automobilístico, já que neste segmento é importante que os produtos finais não sofram alterações de cor. Contudo, é importante notar que o emprego de taninos hidrolisáveis é bastante restrito, uma vez que a disponibilidade dos mesmos é pequena se comparada à de taninos condensados.

Neste contexto, torna-se de grande importância a compreensão dos processos de transformação de taninos condensados quando expostos a agentes oxidativos, pois o processo de oxidação pode levar à desvalorização do produto final produzido a partir de curtimento vegetal. Além da radiação ultravioleta, a exposição de taninos condensados a oxigênio também promove a oxidação. Observa-se, assim, que a reação de oxidação pode ser catalisada pela elevação da temperatura, que acelera a perda de algumas propriedades importantes nos produtos atanados.

3.2 Setor industrial

A indústria coureiro-calçadista tem grande importância no Brasil, especialmente no estado do Rio Grande do Sul, que concentra cerca de 40% da produção nacional de calçados e 80% das exportações totais. Este setor é responsável não só por grandes gerações de renda, como também por geração de empregos e altos volumes de resíduos (BNDES, 2002).

Embora o curtimento a base de cromo seja mais danoso ao meio ambiente quando comparado ao curtimento vegetal, não se pode negligenciar a toxicidade dos efluentes contendo taninos vegetais.

Os resíduos de curtimento vegetal possuem elevada concentração de polifenóis que por sua vez apresentam elevada toxicidade, mesmo que em baixas concentrações. A presença de taninos origina valores elevados de sólidos suspensos, além de diminuir a solubilidade do oxigênio no efluente e conferir cor e cheiro intensos. Abaixo a Tabela 2 é apresentada com os parâmetros comumente encontrados nos resíduos de curtimento vegetal:

Tabela 2: Poluentes presentes no efluente de banho de curtimento.

Parâmetro	Valor Médio [(a)]	Valor máximo admissível [(b)]
Sólidos totais	7.000 ppm	*
Sólidos voláteis	3.500 ppm	Não especificado
Sólidos suspensos	2.500 ppm	Ausente
Sólidos sedimentáveis	8%	*
pH	11	5-9

(*)Análise de materiais sedimentáveis em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes.
(a) Fonte: Disposal Of Vegetable Tanning Wastes, Howard T. Reuning, 1948.
(b) Fonte: Ministério do Meio Ambiente

Com o advento do conceito de desenvolvimento sustentável, passou-se a exigir uma postura de responsabilidade ambiental por parte da indústria perante a necessidade de racionalizar a utilização dos recursos e realizar o descarte correto de resíduos. Deste modo, as empresas que empregam curtimento vegetal em seus processos, bem como as companhias que realizam extração de taninos devem buscar alternativas economicamente viáveis e ambientalmente corretas para a disposição de seus resíduos.

Estes efluentes podem ser tratados por oxidação química, degradação biológica, adsorção em carvão ativado, troca iônica ou separação por membranas. Dentre os processos utilizados, os tratamentos biológicos aeróbios têm sido reconhecidos como os mais promissores, apesar de apresentarem algumas limitações, em função da toxicidade dos taninos para alguns agentes microbiológicos (MACHADO, M.M.D. 2005).

Alguns resíduos da extração de taninos e de curtume possuem quantidades apreciáveis de matéria orgânica, além de possuírem poder de neutralização da acidez dos solos (GIANELLO, C. 2011). Portanto, é possível que empresas que realizam curtimento vegetal e companhias que realizam extração de taninos possam aproveitar seus efluentes para produzir fertilizantes de valor comercial.

4 Materiais e Métodos

No presente capítulo são apresentadas as metodologias empregadas para avaliar a estabilidade de taninos condensados, bem como para verificar o que tem sido feito para lidar com os efluentes do banho de curtimento vegetal e resíduos no âmbito industrial. O trabalho foi divido em dois experimentos distintos:

- Avaliação da estabilidade de solução de taninos condensados expostos a calor e radiação ultravioleta;
- Trabalho de campo, visitando empresas da área de produção de taninos e empresas que empregam curtimento vegetal.

4.1 Degradação de taninos expostos ao calor e à radiação ultravioleta

De modo a avaliar o envelhecimento prematuro de couros curtidos com agentes curtentes vegetais por meio de oxidação, expuseram-se soluções de taninos provenientes de acácia a condições calos e incidência de raios ultravioleta. Os taninos foram fornecidos pela empresa Seta Taninos no dia 27/10/15.

Os ensaios foram realizadas com taninos diluídos em água destilada a uma concentração de 3,67 g/L (0,733 g de pó de acácia em 200 mL de água), colocados em Erlenmeyers. A concentração foi estabelecida a partir de análises de absorbância em ultravioleta, de modo que a relação obtida entre λmax/ λmin não ultrapassasse o valor de 2,5, conforme observado em literatura (LAGHI, L. *et al*. 2010). Os experimentos foram feitos em duplicada, objetivando a redução de erros de avaliação.

As análises deste experimento foram realizadas em cubetas de quartzo, em aparelho UV-Varian.

4.1.1 Exposição ao calor

Para avaliar a oxidação natural de taninos condensados em meio a oxigênio catalisada por temperaturas elevadas, os frascos contendo as soluções diluídas de taninos de acácia permaneceram por 24 horas em câmara calorífica com banho de água à temperatura constante de 70° C. Antes e após a exposição, as amostras foram analisadas por espectro ultravioleta para comparação.

4.1.2 Exposição à radiação ultravioleta

A estabilidade das soluções de taninos frente à radiação ultravioleta foi testada sabendo-se da norma ABNT 14392:2013 - Calçados e componentes: Determinação da solidez (estabilidade) da cor à luz natural, ao calor, ao calor após exposição à luz natural e com lâmpada ultravioletada.

As soluções foram acondicionadas em câmara fechada por 24 horas com incidência constante de radiação proveniente de lâmpada ultravioleta marca OSRAM 300 W Ultra-Vitalux a uma distância de 20 cm da fonte luminosa. Assim como as amostras expostas ao calor, após 24 horas as amostras expostas à radiação foram analisadas por espectro ultravioleta.

4.2 Visitas a empresas

Para o desenvolvimento do trabalho, foram visitadas empresas do setor coureiro e produtoras de taninos para melhor compreensão do processo e das estratégias de descarte de resíduos. As empresas visitadas foram escolhidas baseadas em uma listagem realizada pelo Guia do Couro Brasileiro 2015 e em contatos anteriores do grupo de pesquisa do LACOURO. Foram visitados dois curtumes que realizam curtimento vegetal, além de duas empresas que realizam o extrativismo de taninos.

5 Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões dos experimentos realizados.

5.1 Estabilidade de taninos frente a calor e radiação ultravioleta

Para avaliar a estabilidade de taninos frente à exposição a calor e radiação ultravioleta, foi realizada uma análise qualitativa de coloração, conforme Figura 4, além de análise de espectro ultravioleta da solução de taninos de acácia antes de a mesma ser exposta às fontes de degradação, conforme ilustrado na Figura 5.

Os dois pontos de máxima absorbância estão localizados em 293 nm (λmax) e 243 nm (λmin). A relação obtida entre λmax/ λmin foi de 1,205. Conforme dados obtidos na literatura, estes picos comprovam a presença de anéis aromáticos e ligações carbônicas no composto, além de confirmar a existência de moléculas OH e do estiramento correspondente à ligação C-O (LAGHI, L. *et al*. 2010).

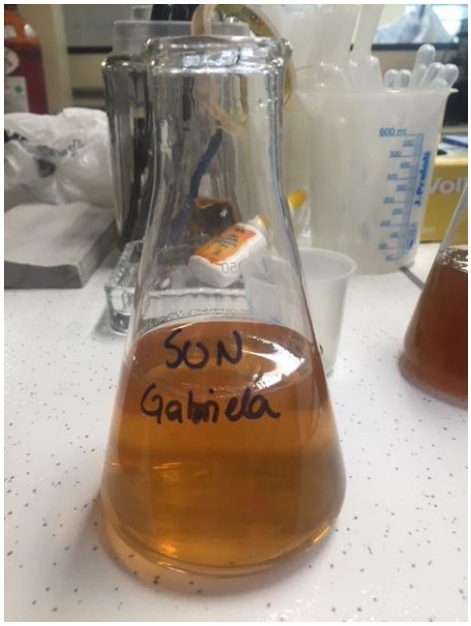

Figura 4: Solução de tanino de acácia antes da degradação

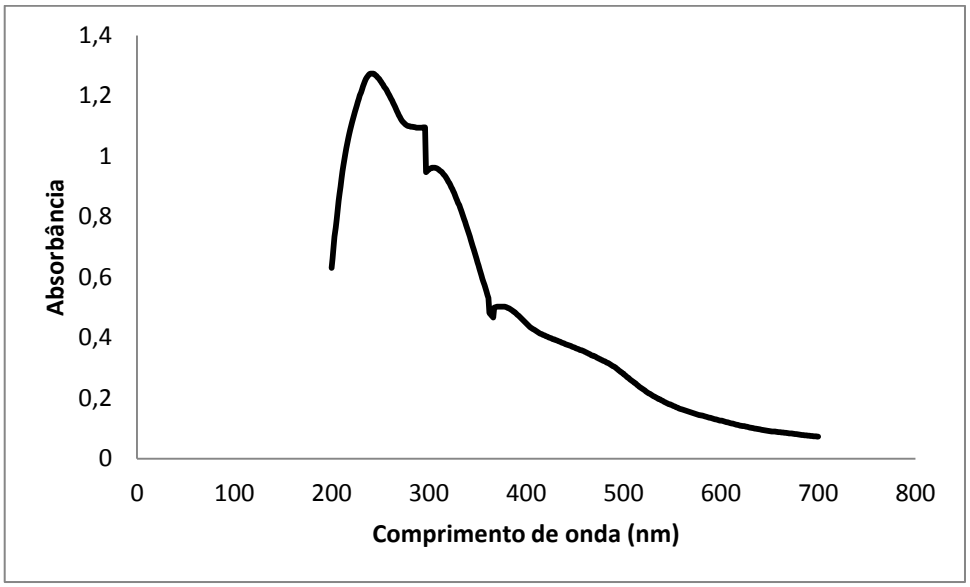

Figura 5: Espectro ultravioleta de solução de tanino de acácia antes da degradação

5.1.1 Exposição a calor

Após ser mantida em câmara isolada a temperatura constante de 70° C, a solução de taninos foi submetida à análise de espectro ultravioleta para comparação com a solução não degradada, e obteve-se o espectro conforme consta na Figura 6.

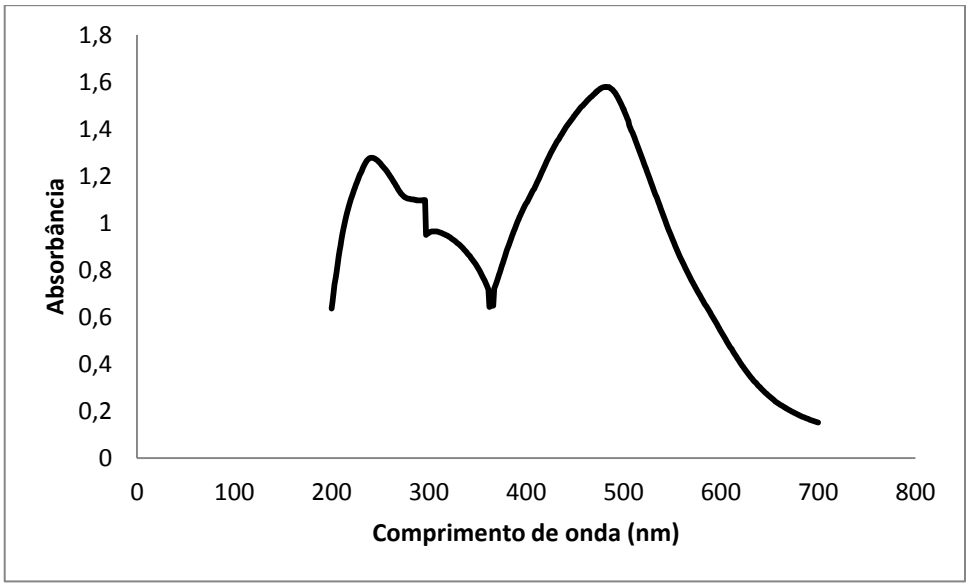

Figura 6: Espectro ultravioleta de solução de tanino de acácia exposto a calor

Embora a estrutura não tenha se modificado totalmente, é possível observar a presença de um novo pico no espectro, na região de 490 nm. O aparecimento de uma nova banda deslocada para o vermelho indica a possível formação de estruturas conjugadas.

É possível que este pico corresponda a formação de flobafenos, que são produtos de oxidação de taninos. Isto justificaria a mudança de coloração na solução, conforme ilustrado na Figura 7, pois a inserção de oxigênios no composto por meio da oxidação aumentaria a presença de grupos auxocromos, responsáveis pela intensificação da coloração na solução, dada por grupos cromóforos (COVINGTON, A.D. 2011].

Figura 7: Solução de tanino de acácia depois de exposta a calor

5.1.2 Exposição à radiação ultravioleta

Depois de mantidos por 24 horas em exposição à radiação ultravioleta, a solução de taninos condensados foi submetida à análise de espectro ultravioleta para comparação, conforme a Figura 8. Do mesmo modo que no espectro obtido para degradação de taninos em exposição a calor, nesta análise surge um pico na região de 490 nm, sugerindo novamente a possibilidade de formação de flobafenos, como é possível observar novamente na Figura 9, onde se observa alteração na coloração da solução.

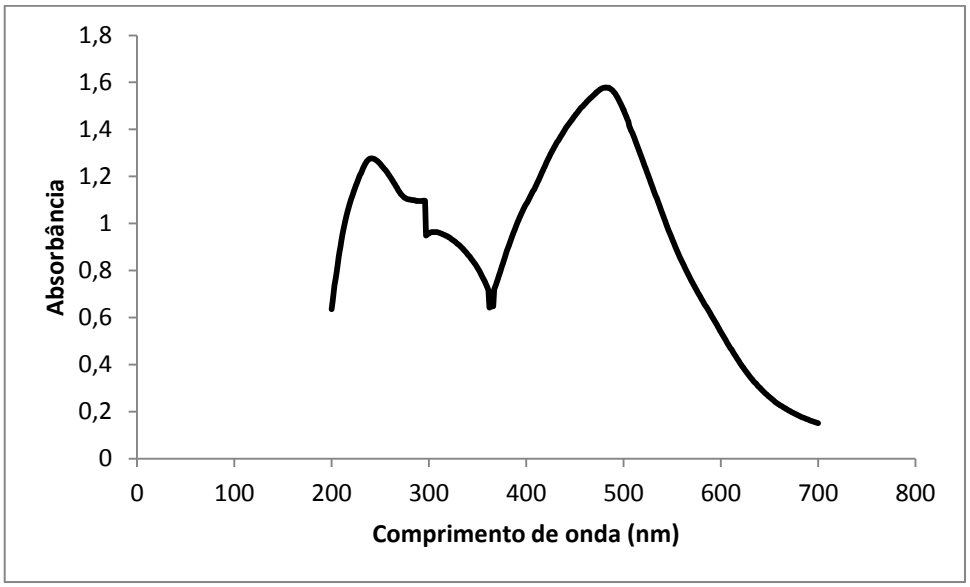

Figura 8: Espectro ultravioleta de solução de tanino de acácia exposta à radiação ultravioleta

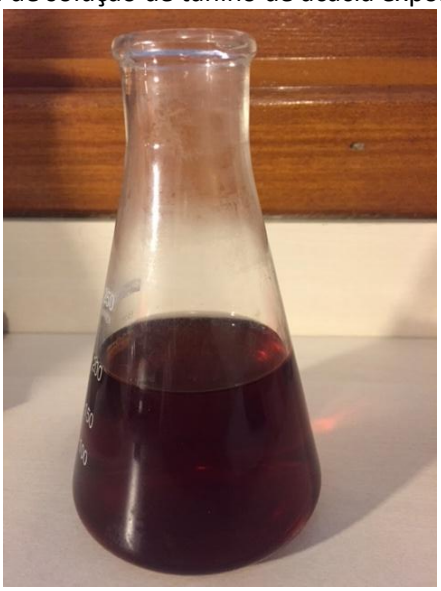

Figura 9: Solução de tanino de acácia depois de exposta à radiação

5.2 Resultado das visitas às empresas

5.2.1 Visita ao primeiro curtime

Esta empresa realiza apenas curtimento vegetal. O processamento do couro desenvolvido pela empresa é 100% vegetal, de modo que sua produção permite que a totalidade dos resíduos seja reaproveitada. Os taninos utilizados pela empresa são provenientes principalmente de Acácia, Quebracho, Castanheiro e Mirabolano.

O banho residual do processo de curtimento encontra-se a 12º Baumé e é direcionado para um tanque decantador para que seja feita a separação entre os resíduos líquidos e sólidos. O resíduo líquido retorna para o fulão onde ocorre o

curtimento, para que seja adicionado mais extrato vegetal até que o sistema atinja a especificação de 16º Baumé. Este procedimento ocorre repetidamente, até que o índice de substâncias não tanantes presentes no efluente se torne insuficiente para a realização do curtimento. Neste caso, o efluente líquido é empregado para o processo de pré-curtimento de camurça, no qual o material absorve toda substância tanante dissolvida no líquido.

Os resíduos sólidos de curtimento correspondem a aproximadamente 10% dos rejeitos da empresa e são incorporados aos demais efluentes do processamento do couro em um tanque de homogeneização, com capacidade para 40.000 litros diários. O referido tanque está ilustrado na Figura 10 e conta com quatro agitadores e um sistema de gotejamento de óxido de cálcio dissolvido em água para possibilitar o ajuste de pH da mistura.

Figura 10: Tanque homogeneizador do curtume

Paralelamente ao processamento do couro, a empresa desenvolve criação bovina e dispõe de 240 hectares de terra para tal. Os efluentes do processamento de couro, após passarem por ajustes de pH e serem complementados com quantidades variáveis de Nitrogênio, Fósforo e Potássio são empregados diretamente no solo da fazenda como fertilizantes para a pastagem de gado.

Se o resíduo fosse submetido à compostagem, o fertilizante gerado seria mais eficiente em função da maior quantidade de carga orgânica que estaria presente. Entretanto, como a empresa possui o próprio sistema pecuário, o reaproveitamento dos resíduos do processamento do couro diretamente como fertilizante torna-se interessante do ponto de vista econômico, uma vez que não é necessário investir em tanques de compostagem e na manutenção dos mesmos. Nota-se, contudo, que o fertilizante obtido não é passível de ser comercializado.

5.2.2 Visita ao segundo curtume

Esta empresa, assim como a anterior, realiza apenas curtimento vegetal, principalmente para couros destinados à produção de bolsas, cintos e sapatos. As práticas ambientais da empresa garantiram à mesma a medalha de prata pela *Leather Working Group* (LWG) – organização internacional que avalia os procedimentos da empresa, tendo como parâmetros a política ambiental, a utilização e controle de substâncias restritas, a rastreabilidade dos lotes produzidos, a reutilização de água, a gestão de resíduos, o consumo de energia, as emissões atmosféricas, o tratamento de efluentes industriais.

Todo o resíduo do processo de curtimento da empresa passa primeiramente por um tanque homogeneizador, onde ocorre ajuste de pH, conforme ilustrado na Figura 11. Então, o efluente é encaminhado a uma estação de tratamento primário, onde é submetido ao gradeamento, para então ser encaminhado a um decantador. Neste decantador ocorre separação sólido-líquido por gravidade.

Figura 11: Tanque homogeneizador do curtume

O líquido sobrenadante é transferido para um tratamento em sistema de lodo ativado, composto por um tanque de aeração e um decantador secundário. No tanque de aeração ocorrem reações bioquímicas de remoção da matéria orgânica, enquanto no decantador secundário ocorre a sedimentação dos sólidos. Os sólidos decantados no decantador secundário são reencaminhados ao reator, conforme ilustrado na Figura 12.

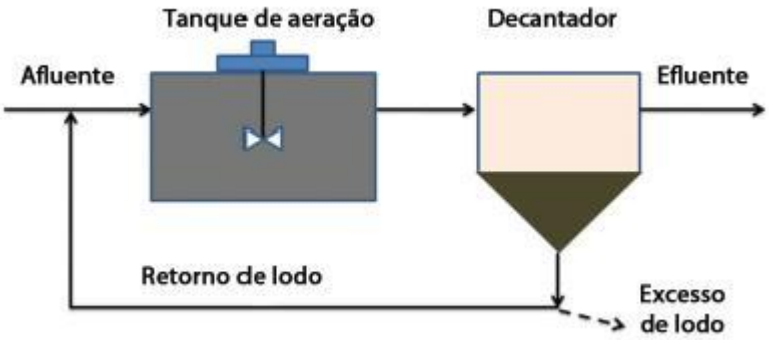

Figura 12: Representação de sistema de lodo ativado

O efluente tratado deste sistema não precisa passar por tratamento terciário e é diretamente encaminhado a um corpo receptor. O lodo excedente, por sua vez, é incorporado ao lodo proveniente do decantador primário, para que sejam

enriquecidos com nitrogênio, fósforo e potássio. Desta forma, obtém-se um fertilizante de valor comercial.

5.2.3 Visita às empresas extratoras de taninos

Ambas as empresas trabalham com extração de taninos provenientes de casca de acácia. Os grupos contam com fazendas próprias e plantas industriais. Nas fazendas são realizados os plantios de Acácia Negra em sistema de rotação de solos para extração de taninos. O descasque da árvore para obtenção da casca é realizado nas próprias fazendas, para que apenas o produto de interesse chegue às unidades industriais.

Ao chegar à fábrica, a casca é classificada conforme alguns parâmetros como cor e idade. A separação ocorre conforme a especificidade desejada do produto. A casca então é encaminhada ao picador, para depois entrar na autoclave em um sistema de contra corrente de água a uma temperatura de 110° C e pressão de 1,5 kgf/cm² para esgotamento, conforme ilustrado na Figura 13.

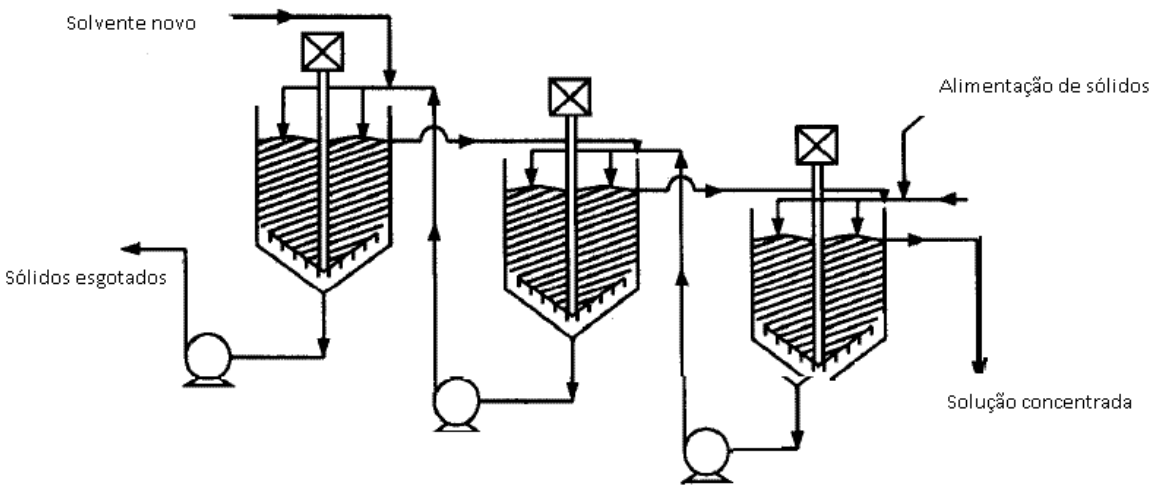

Figura 13: Representação de sistema de extração de taninos

A casca esgotada é encaminhada para uma centrífuga, de modo a diminuir sua umidade, para que possa ser reaproveitada em caldeira. A solução extraída em autoclave é conhecida como TBC – taninos de baixa concentração. O TBC é encaminhado a evaporadores, para obtenção de TAC – taninos de alta concentração. A

solução obtida possui cor castanha e aspecto viscoso, conforme consta na Figura 14. Esta solução pode ser comercializada em forma líquida, mas as empresas afirmam que este produto só desperta o interesse de curtumes dentro do estado do Rio Grande do Sul.

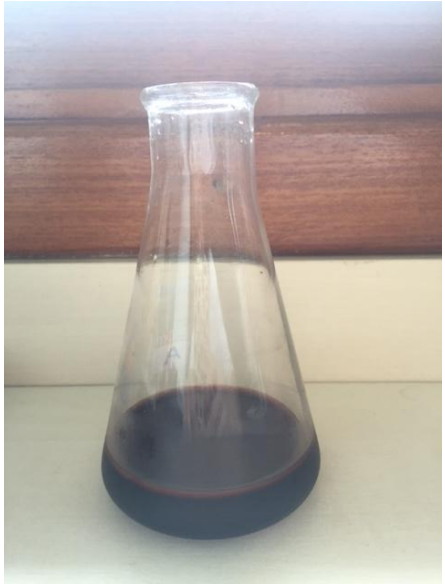

Figura 14: Solução de taninos altamente concentrados

Deste modo, comumente a solução é submetida a um processo de secagem em *spray-dryers* até que se atinja umidade de aproximadamente 7% e se obtenha o produto na forma sólida, como exibido na Figura 15.

Figura 15: Pó de acácia após secagem

Os efluentes provenientes da extração de taninos são basicamente compostos por água e extratos vegetais, de forma que pode ser disposto nos solos das fazendas. Não se percebe uma necessidade por parte das empresas em enriquecer os rejeitos do extrativismo com matéria orgânica, uma vez que ambas as empresas visitadas são proprietárias das próprias áreas de cultivo de acácia. Deste modo, torna-se mais vantajoso economicamente dispor os resíduos no solo e enriquecer o mesmo com adubos comerciais.

6 Conclusões e Trabalhos Futuros

Em face da importância econômica desempenhada pela indústria coureira no Brasil, especialmente no estado do Rio Grande do Sul, torna-se fundamental obter um conhecimento sobre as técnicas de curtimento. Deve-se notar também a crescente preocupação social em relação ao meio ambiente, que impulsiona diretamente a realização de curtimento vegetal e gera a necessidade de conhecimento sobre a disposição dos resíduos das indústrias que empregam e produzem estes insumos.

A partir do trabalho realizado foi possível obter maior conhecimento sobre os benefícios e fragilidades da realização de curtimento vegetal. O curtimento a base de cromo ainda apresenta algumas vantagens em relação ao curtimento vegetal, uma vez que taninos condensados sofrem oxidação em meio a radiações ultravioletas e catalisadas por aumento de temperatura, trazendo algumas características indesejadas aos artefatos produzidos a partir de curtimento vegetal. Deste modo, é possível que a realização de um estudo sobre a viabilidade econômica da extração de taninos hidrolisáveis seja uma alternativa para a indústria coureira, uma vez que taninos hidrolisáveis são menos sensíveis à oxidação quando expostos às mesmas condições que taninos hidrolisáveis. Ademais, também seria interessante o estudo da viabilidade do emprego de agentes antioxidantes eficientes para artefatos produzidos a partir de taninos condensados.

É necessário que sejam desenvolvidos mais estudos no sentido de compreender os mecanismos de degradação de taninos condensados para poder aumentar a relevância econômica do curtimento vegetal, uma vez que isto facilitaria o emprego de enzimas degradantes no setor industrial.

Entretanto, apesar de taninos vegetais serem tóxicos a diversos micro-organismos, os resíduos produzidos pelas empresas do setor extrativista e de curtimento vegetal apresentam altos teores de matéria orgânica. Deste modo, é possível que as empresas utilizem os rejeitos da produção para a obtenção de fertilizantes, muitas vezes comerciais, tornando o curtimento vegetal ambientalmente correto e economicamente interessante.

7 Referências

ANDRIOLI, E. **Processos Alternativos Ao Tratamento Dos Resíduos Sólidos Gerados Pela Indústria Coureiro-Calçadista**, 2013.

BATTESTIN, V.; MATSUDA, L.; MACEDO, G. - **FONTES E APLICAÇÕES DE TANINOS E TANASES EM ALIMENTOS**, 2004.

BHAT, T. K. **Microbial Degradation Of Tannins – A Current Perspective**, 1998.

BHOITE, R. N.; MURTHY, P. S**. Biodegradation of coffee pulp tannin by *Penicillium verrucosum* for production of tannase, statistical optimization and its application**, 2015.

COVINGTON, A.D. **Tanning Chemistry : The Science of Leather**, 2011.

FONTOURA, J. T.; ODY, D.; GUTTERRES, M. **PERFORMANCE OF MICROBICIDES FOR THE PRESERVATION OF VEGETABLE TANNED LEATHER**, 2015.

FOO, L. Y.; KARCHESY, J.J. **Chemical Nature of Phlobaphenes**, 1989.

GANEM, S. **Cortumes: aspectos ambientais**, 2007.

GIANELLO, C. **Viabilidade do uso de resíduos da agroindústria coureiro-calçadista no solo**, 2011.

GODECKE, M.; RODRIGUES, M.; NAIME, R. **Resíduos de curtumes: estudo das tendências de pesquisa**, 2012.

GUTTERREZ, M. **Tecnologia Do Couro Para Engenharia Química**, 2015.

HASLAM, E. **Plant Polyphenols: Vegetable tannins revisited**, 1989.

HEIDEMANN, E. **Fundamentals of leather manufacturing**, 1993.

HEMINGWAY, R; KARCHESY, J. - **CHEMESTRY AND SIGNIFICANCE OF CONDENSED TANNINS**, 1989.

http://cascavel.cpd.ufsm.br/revistas/ojs-.2.2/index.php/reget/article/viewFile/5779/3600, (Acessado em 28/10/2015).

http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/bsespcal.pdf, (Acessado em 28/10/2015).

http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/produtos/download/aep_fep/chamada_publica_FEPprospec0311_Quimicos_Relat4_Quimicos_para_couro.pdf, (Acessado em 28/10/2015).

http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/EFABF603/PropResolLancEfluentes8GT_ComEmendas_06e07jul09.pdf, (Acessado em 06/11/2015).

http://www.sfiec.org.br/portalv2/sites/sindicouros/home.php?st=noticias&conteudo_id=24952, (Acessado em 06/11/2015).

JORDAAN, M. **The Analysis Of Natural And Sulfited Commercial Quebracho (Schinopsis Lorentzii) And Acacia (Acacia Mearnsii) Proathocyanidin Extracts With Electrospray Ionisation Mass Spectrometry**, 2013.

JORDAN, G. et al. **Effects of activated charcoal and tannin added to compost and to soil on carbon dioxide, nitrous oxide and ammonia volatilization,** 2014.

LAGHI, L. *et al*. **Fingerprint of enological tannins by multiple techniques approach**, 2010.

MACHADO, M.M.D. **Isolamento e Caracterização de Bactérias Mesofílicas e Termofílicas de Água de Cozedura de Cortiça**, 2005.

PARANTHAMAN, R. **Optimization of Various Culture Media for Tannase Production in Submerged Fermentation by Aspergillus flavus**, 2009.

PIZZI, A. *et al.* **Tannin Antioxidant Characteristics in Leather Versus Leather Light Stability: Models**, 2003.

QUIDEAU, S. *et al.* **Plant Polyphenols: Chemical Properties, Biological Activities, and Synthesis,** 2011.

REUNING, H. T. **Disposal of Vegetable Tanning Wastes**. Sewage Works Journal, 1948.

SAXENA, R.K.; SHARMILA, P.; SINGH, V. P. **Microbial Degradation Of Tannins**, 1995.