

**FACULDADES INTEGRADAS DE ARACRUZ - FAACZ  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**INGRID PRISCILA ALVES  
MARILENE RUFINO ELOI  
YASMIN BASTOS DE ARAUJO**

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DO COAGULANTE CATIONICO SINTETIZADO A  
PARTIR DE TANINOS EXTRAÍDOS DA CASCA DE *Eucalyptus urograndis*  
NO TRATAMENTO DE ÁGUA**

**ARACRUZ  
2017**

**INGRID PRISCILA ALVES  
MARILENE RUFINO ELOI  
YASMIN BASTOS DE ARAUJO**

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DO COAGULANTE CATIONICO SINTETIZADO A  
PARTIR DE TANINOS EXTRAÍDOS DA CASCA DE *Eucalyptus urograndis*  
NO TRATAMENTO DE ÁGUA**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Departamento de  
Engenharia Química da Faculdade de  
Aracruz, como requisito parcial para  
obtenção do grau de Bacharel em  
Engenharia Química.

Orientador(a): Prof: Mário Sérgio da Rocha  
Gomes

**ARACRUZ**

**2017**

INGRID PRISCILA ALVES  
MARILENE RUFINO ELOI  
YASMIN BASTOS DE ARAUJO

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DO COAGULANTE CATIONICO SINTETIZADO A  
PARTIR DE TANINOS EXTRAÍDOS DA CASCA DE *Eucalyptus urograndis*  
NO TRATAMENTO DE ÁGUA**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Departamento de  
Engenharia Química da Faculdade de  
Aracruz, como requisito parcial para  
obtenção do grau de Bacharel em  
Engenharia Química.

Orientador(a): Prof. Mário Sérgio da Rocha  
Gomes

Local, 07 de Dezembro de 2017.

BANCA EXAMINADORA



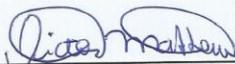
---

Mario Sérgio Da Rocha Gomes  
Orientador



---

Moyses Ost Damm Martins  
Banca interna



---

Victor Matheus Bonifácio Alves  
Banca externa

*Dedicamos este trabalho a Deus, que nos deu força e coragem em toda a nossa caminhada, ao nosso orientador e a todas as pessoas envolvidas que nos ajudaram na realização deste trabalho.*

## **AGRADECIMENTOS**

Palavras são incapazes de expressar à Deus a gratidão que existem em nossos corações. À Ele agradecemos por nos ter dado força, coragem e sabedoria para superar todos os obstáculos encontrados durante a nossa caminhada. A nossa instituição FAACZ, aos nossos professores, e seus colaboradores que direto ou indiretamente ajudaram na nossa formação, ao que somos hoje.

Ao nosso orientador, Mario Sérgio da Rocha Gomes, pelo suporte no pouco tempo que lhe coube, pelas suas correções e incentivos. Ao Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Aracruz e seus colaboradores que nos auxiliaram nas análises das amostras tornando possível a finalização deste presente estudo.

Aos nossos pais, pelo amor, incentivo e apoio incondicional, o nosso muito obrigado.

## RESUMO

Os coagulantes químicos são considerados uma fonte de poluição dentro do tratamento, já que esses acabam gerando lodo altamente agressivo ao ambiente e aos seres humanos. Uma forma de solucionar este problema é a utilização de taninos para esta finalidade, pois é uma substância natural que não agride a natureza. O objetivo deste trabalho consistiu em sintetizar um coagulante natural a base de taninos, bem como comparar a sua eficiência com os coagulantes utilizados no tratamento de água.

A metodologia envolveu a extração de taninos a partir da casca do *Eucalyptus urugrandis*, a síntese do coagulante através da reação de Mannich e um ensaio de coagulação/floculação em jar test para determinar a sua eficiência. A extração de taninos foi realizada com a casca previamente seca em estufa utilizando a água como solvente. Após a extração, ocorreu a síntese do coagulante catiônico a partir dos taninos extraídos. Afim de validar o coagulante formado foram realizadas análises de pH, de densidade, do teor de sólidos totais, do teor de sólidos totais fixos e do teor de sólidos voláteis, os dados obtidos foram comparados com a literatura.

Para avaliar a eficiência do coagulante sintetizado, utilizou-se um ensaio de coagulação/floculação em jar teste. Em seguida, foi realizado outros ensaios utilizando o Tanfloc, Sulfato de Alumínio e tanino *in natura*. Para comparar os coagulantes foram feitas análises de pH, turbidez e cor aparente na água tratada.

Ao final do experimento, observou-se que o coagulante catiônico sintetizado apresentou eficiência na redução da cor aparente, turbidez. Além, de não alterar significativamente o pH da água bruta.

**PALAVRAS-CHAVE:** Extração de taninos, coagulante, Tanfloc, Sulfato de Alumínio.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Teor de taninos totais em algumas espécies vegetais.....	15
<b>Tabela 2</b> - Valores médio do teor de taninos obtidos pelo método de extração com água.....	20
<b>Tabela 3</b> - Parâmetros legislados pela Portaria e pelo manual de tratamento de água. ....	23
<b>Tabela 4</b> - Cálculo do teor de taninos contidos na casca em 12,5 e 25g de casca de <i>Eucalyptus urograndis</i> .....	36
<b>Tabela 5</b> - Comparação entre os valores dos parâmetros obtidos entre os valores esperados. ....	37
<b>Tabela 6</b> - Comparação entre os valores dos parâmetros obtidos entre os valores esperados. ....	40

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> - Estruturas moleculares dos ácidos gálico (A) e digálico (B).....	16
<b>Figura 2</b> - Estrutura molecular do ácido hexadihidroxifênico .....	16
<b>Figura 3</b> - Estrutura molecular do ácido elágico. ....	17
<b>Figura 4</b> - Estruturas moleculares da catequina (A) e leucoantocianidina (B). 17	
<b>Figura 5</b> - Reação genérica de obtenção do polímero orgânico catiônico via reação de Mannich.....	24
<b>Figura 6</b> - Moinho de facas. ....	27
<b>Figura 7</b> - Peneira.....	27
<b>Figura 8</b> - Processo de infusão.....	28
<b>Figura 9</b> - Aquecimento (a) e filtragem (b) da mistura. ....	30
<b>Figura 10</b> - Tanino in natura. ....	31
<b>Figura 11</b> - Coagulante catiônico sintetizado.....	32
<b>Figura 12</b> - Ensaio de coagulação em Jar Test. ....	35
<b>Fluxograma 1</b> - Extração de taninos; método usando água quente.....	26
<b>Fluxograma 2</b> - Determinação do teor de taninos. ....	29
<b>Fluxograma 3</b> – Síntese do coagulante .....	31
<b>Fluxograma 4</b> - Ensaio Jar Test.....	34
<b>Gráfico 1</b> - Valores médios de pH .....	38
<b>Gráfico 2</b> - Valores médios de turbidez. ....	39
<b>Gráfico 3</b> - Valores médios de cor aparente.....	39

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>13</b>
<b>2.1 OBJETIVO GERAL</b> .....	<b>13</b>
<b>2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	<b>13</b>
<b>3 REFÊRENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>14</b>
<b>3.1 DISTRIBUIÇÃO DOS TANINOS NO REINO VEGETAL</b> .....	<b>14</b>
3.1.1 Classificação dos taninos .....	15
3.1.1.1 Taninos hidrolisáveis .....	16
3.1.1.2 Taninos condensados .....	17
3.1.1.3 Função dos taninos nas plantas .....	17
<b>3.2 FATORES QUE INFLUENCIAM A CONCENTRAÇÃO DE TANINOS NAS DIVERSAS PARTES DOS VEGETAIS</b> .....	<b>18</b>
3.2.1 Idade do vegetal .....	18
3.2.2 Local de crescimento .....	18
3.2.3 Variações sazonais .....	19
<b>3.3 EXTRAÇÃO DE TANINOS A PARTIR DA CASCA DO EUCALIPTO</b> .....	<b>19</b>
<b>3.4 APLICAÇÃO DE TANINOS NA INDÚSTRIA</b> .....	<b>20</b>
3.4.1 Curtimento de Couro .....	20
3.4.2 Produção de adesivos .....	21
3.4.3 Resinas de troca iônica .....	21
<b>3.5 TRATAMENTO DE ÁGUA</b> .....	<b>22</b>
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>26</b>
<b>4.1 EXTRAÇÃO DE TANINOS A PARTIR DA CASCA DE <i>Eucalyptus urograndis</i></b> .....	<b>26</b>
4.1.1 Coleta da casca .....	26
4.1.2 Preparação da casca do eucalipto .....	26
4.1.3 Extração de taninos .....	27
4.1.4 Determinação do teor de taninos contidos na casca do <i>Eucalyptus urograndis</i> .....	28
A metodologia para a Determinação do teor de taninos contidos na casca do <i>Eucalyptus urograndis</i> está apresentada no fluxograma 2. ....	28
4.2.1 Eliminação de produtos indesejáveis presentes no coagulante .....	32
4.2.2 Análise do coagulante formado .....	32
4.2.2.1 Análise do pH .....	32

4.2.2.2 Análise da densidade .....	32
A densidade foi calculada através da relação entre a massa e o volume do coagulante. Para a determinação desse parâmetro foi utilizado um picnômetro. ....	32
4.2.2.3 Análise do Teor de Sólidos totais.....	33
4.2.2.5 Análise do Teor de Sólidos Totais Fixos .....	33
4.2.2.6 Análise do Teor de sólidos voláteis.....	34
<b>4.3 ENSAIO DE COAGULAÇÃO EM JAR TEST PARA SIMULAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUA.....</b>	<b>34</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>36</b>
<b>5.1 COMPARAÇÃO DO TEOR DE TANINOS CONTIDOS NA CASCA DO <i>Eucalyptus urograndis</i> OBTIDOS PELA EXTRAÇÃO COM OS VALORES ENCONTRADOS NA LITERATURA .....</b>	<b>36</b>
<b>5.2 ANÁLISES DO COAGULANTE CATIONICO A PARTIR DOS TANINOS EXTRAÍDOS .....</b>	<b>37</b>
<b>5.3 ANÁLISE DOS COAGULANTES UTILIZADOS NO ENSAIO EM JAR TEST .....</b>	<b>38</b>
<b>5.4 COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS COAGULANTES .....</b>	<b>40</b>
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>42</b>
<b>7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>43</b>
<b>8 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>44</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os taninos são polímeros naturais de longa cadeia carbônica amplamente encontrados no reino vegetal, e apresentam peso molecular entre 500 e 3.000. Na forma não oxidada, os taninos reagem com proteínas através de pontes de hidrogênio ou ligações hidrofóbicas. Quando não oxidados, os taninos se transformam em quinonas, as quais formam ligações covalentes com alguns grupos funcionais das proteínas, principalmente os grupos sulfídricos da cisteína e  $\omega$ -amino da lisina (BATTESTIN et.al, 2004; POSER, 2005). Os taninos pertencem ao grupo de substâncias fenólicas proveniente do metabolismo secundário das plantas, podem ser encontrados nas raízes, nas cascas, nas folhas, nos frutos, nas sementes e na seiva de diversos vegetais (MORI et.al, 2003).

As substâncias fenólicas estão presentes em uma ampla variedade de vegetais e podem ocorrer em diversas partes dos mesmos. No entanto, a extração comercial do tanino, na maioria das vezes, é realizada através de cascas de madeiras locais (TRUGILHO et.al, 2003).

No Brasil, milhares de toneladas de casca de eucaliptos são geradas, tanto nas indústrias de celulose como nas serrarias e na produção de postes e moirões. Parte desta casca é utilizada como fonte de energia pelas empresas. No entanto, a outra parte é simplesmente depositada no solo, tornando assim atraente a extração de taninos a partir da casca do eucalipto para conferir uma finalidade a este resíduo (MUNIER et.al, 2015).

A qualidade dos taninos depende do tipo de extração empregada no processo de produção. Assim, as condições de extração podem ser otimizadas objetivando a produção de extratos com propriedades adequadas para o que se quer produzir. A extração industrial de taninos é feita normalmente com água quente em presença de baixas concentrações de sais capazes de melhorar a eficiência do processo em termos de quantidade e qualidade dos taninos extraídos (PING, 1983).

Os taninos possuem uma vasta aplicabilidade no meio industrial. No entanto, uma aplicação que vem ganhando destaque é a utilização dessas substâncias nas estações de tratamento de água na etapa de coagulação.

A coagulação é um processo físico químico de grande importância no tratamento de água. Essa etapa faz uso de coagulantes químicos, como sais de alumínio e de ferro para precipitação de compostos em soluções. O lodo gerado pela interação desses sais inorgânicos com partículas coloidais e em suspensão é altamente agressivo ao meio ambiente e aos seres humanos, o que tem levantado diversos estudos para a substituição de coagulantes químicos pelos coagulantes orgânicos, como os produzidos a base de taninos (KLUMB e FARIA, 2012).

O presente estudo tem como objetivo extrair taninos a partir da casca do *Eucalyptus urograndis* para produção de coagulantes, além de comparar a eficiência do coagulante catiônico produzido com o Tanfloc, coagulante produzido com taninos extraídos da casca da *Acacia mearnsii* pela empresa Tanac, com o sulfato de alumínio, coagulante mais utilizado no tratamento de água, e com o tanino *in natura*.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Comparar a eficiência da utilização do coagulante catiônico sintetizado a partir de taninos extraídos da casca de *Eucalyptus urograndis* no tratamento de água frente aos coagulantes Tanfloc, Sulfato de alumínio e taninos *in natura*.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair taninos a partir casca do *Eucalyptus urograndis* pelo método de extração com água quente;
- Comparar o teor de taninos obtidos pela extração da casca previamente seca com os dados obtidos na literatura;
- Sintetizar o coagulante catiônico a partir dos taninos extraídos da casca do *Eucalyptus urograndis*;
- Avaliar a eficiência do coagulante sintetizado, do Tanfloc, do Sulfato de alumínio e dos taninos *in natura* em diferentes dosagens;
- Comparar a eficiência do coagulante sintetizado com o tanino extraído *in natura*, com o Sulfato de alumínio e com o Tanfloc.

### 3 REFÊRENCIAL TEÓRICO

Os taninos são substâncias amorfas, geralmente de coloração marrom escura, proveniente do metabolismo secundário das plantas. O conteúdo de taninos nas plantas pode variar de acordo com as condições climáticas e geográficas, podem apresentar uma composição química variada, sendo muitas vezes, pouco conhecida (BATTESTIN et.al, 2004).

A extração de taninos é um tema que vem ganhando destaque no Brasil, devido a abundância de madeiras locais com alta concentração de taninos em suas cascas (TRUGILHO et.al, 2003). Essas substâncias podem ser extraídas por diferentes métodos e solventes. No entanto, a metodologia mais aplicada para esta prática consiste na utilização de água quente em autoclaves. A água é o solvente mais empregado na extração de taninos, por ser um solvente de baixo custo e de fácil obtenção (ALMEIDA, 2014).

Os taninos possuem inúmeras utilidades, podendo ser aplicados em diversos meios industriais, como na fabricação de resinas de troca iônica, na fabricação de adesivos para madeira, como oxidantes na fabricação de produtos farmacêuticos e também na transformação de pele animal em couro devido à sua atuação adstringente de retirar a água dos interstícios das fibras, contrair tecidos orgânicos moles e impedir a sua putrefação (ALMEIDA, 2014; JORGE e BRITO, 2003).

#### 3.1 DISTRIBUIÇÃO DOS TANINOS NO REINO VEGETAL

Vegetais do mundo todo apresentam taninos em sua estrutura. As plantas produzem essa substância com a finalidade de afastar os animais herbívoros, pois os taninos conferem sabor adstringente aos órgãos que os contêm tornando-os, conseqüentemente, com um sabor pouco agradável. (POSER, 2005). Os taninos são encontrados principalmente nos vacúolos das plantas. Nestes locais eles não interferem no metabolismo da mesma, somente após lesão e morte (BATTESTIN et.al, 2004).

A maioria dos vegetais são portadores de taninos. O teor e tipo de taninos variam, não só de um vegetal para outro como também de uma parte para outra do mesmo vegetal, conforme apresentado na Tabela 01.

**Tabela 1** - Teor de taninos totais em algumas espécies vegetais.

<b>Produto</b>	<b>Teor de tanino</b>	<b>Referência</b>
Abacaxi		
Folha	0,81%	Santos et al., 2001
Caule	0,61%	Santos et al., 2002
Sorgo	0,60 – 2,61 %	Rodrigues, 1991
Mandioca	0,62 – 1,11 %	Carvalho et al., 1993
Caju	0,35 – 0,72 %	Embrapa, 1992
Café ( casca)	1,31 – 2,97 %	Filho et al., 2000
Folha de couve flor	0,21 g/100mg	Santos et al., 2000
Folha de brocólí	0,325 g/100mg	Santos et al., 2001
Couve	0,290 g/100mg	Santos et al., 2002
Taioba		
Folha	1,0 g/100mg	Santos, 2000
Limbo	1,17 g/100mg	Santos, 2001
Caule	0,82 g/100mg	Santos, 2002

Fonte: (BATTESTIN et.al, 2004).

### **3.1.1 Classificação dos taninos**

Os taninos são classificados em dois grupos, taninos hidrolisáveis e taninos condensados. O grupo dos taninos hidrolisáveis podem ser divididos ainda em duas sub-classes de acordo com a sua estrutura: galotaninos e elagitaninos, já os taninos condensados são divididos em oligômeros ou polímeros de unidades flavonoides unidos por ligações carbono-carbono (VERZA, 2006).

Os taninos condensados não são suscetíveis à clivagem por hidrólise e não contém restos de carboidratos, como os taninos hidrolisáveis. O grau de polimerização desse grupo de taninos pode ser descrito pelo tamanho das moléculas, podendo atingir massas moleculares superiores a 20 kDa, contendo de 2 a 50 ou mais unidades flavonoides (VERZA, 2006).

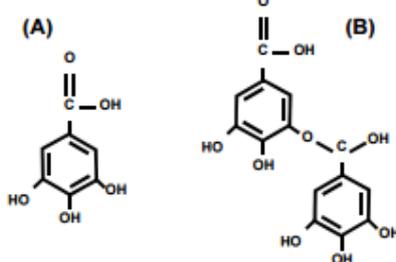
### 3.1.1.1 Taninos hidrolisáveis

Os taninos hidrolisáveis estão presentes nas famílias choripetales das dicotiledôneas, dicotiledôneas herbáceas e lenhosas, que possuem um grupo poliol central e hidroxilas esterificadas pelo ácido gálico (SARTORI, 2012).

Os taninos hidrolisáveis são facilmente hidrolisados por ácidos ou enzimas, liberando o açúcar e o ácido carboxílico fenólico correspondente, dependendo da natureza do ácido carboxílico fenólico, os taninos hidrolisáveis são divididos em galotaninos e elagitaninos (VERZA, 2006).

Nos galotaninos, os grupos fenólicos que esterificam o núcleo glicosídico são constituídos pelo ácido gálico, ou pelo ácido digálico como apresenta a Figura 1 (SARTORI, 2012).

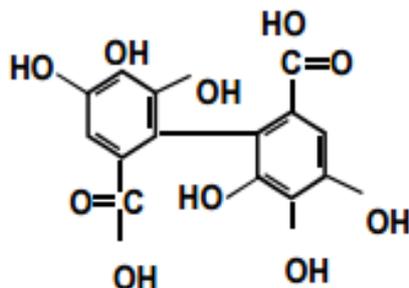
**Figura 1** - Estruturas moleculares dos ácidos gálico (A) e digálico (B).



Fonte: BATTESTIN et.al 2004.

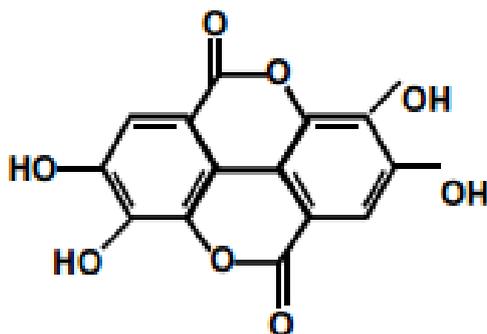
Nos elagitaninos os grupos fenólicos empregados são moléculas de ácido hexadihidroxifênico, como apresenta a Figura 2, que conseguem se desidratar espontaneamente para produzir sua dilactona estável, o ácido elágico conforme a Figura 3 (SARTORI, 2012).

**Figura 2** - Estrutura molecular do ácido hexadihidroxifênico.



Fonte: BATTESTIN et.al 2004.

**Figura 3** - Estrutura molecular do ácido elágico.

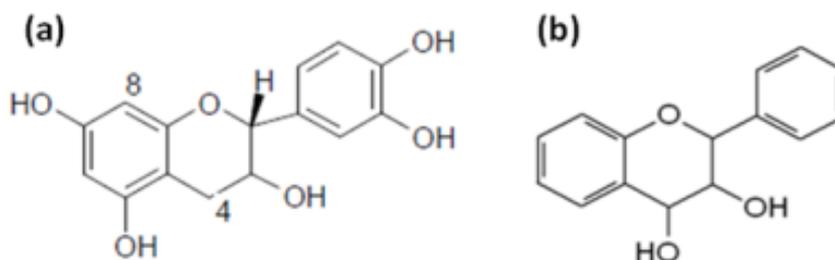


Fonte: BATTESTIN et.al 2004.

### 3.1.1.2 Taninos condensados

Os taninos condensados são polifenóis com peso molecular variado, composto de unidades flavonoides com vários graus de condensação, e estão associados aos seus precursores naturais (flavan-3-ol e flavan-3,4-diol), catequina e leucoantocianidina respectivamente, conforme a Figura 4. Os taninos condensados são resistentes à hidrólise, mas podem ser solúveis em solventes orgânicos aquosos, dependendo de suas estruturas químicas (VERZA, 2006).

**Figura 4** - Estruturas moleculares da catequina (A) e leucoantocianidina (B).



Fonte: SARTORI, 2012.

### 3.1.1.3 Função dos taninos nas plantas

Os taninos estão distribuídos uniformemente na natureza encontrando-se em plantas de praticamente todas as espécies. Nas plantas, os taninos tem função protetora contra herbívoros devido a sua adstringência, e contra praga diversas como fungos e bactérias devido a sua habilidade de reagir com proteínas e polissacarídeos. Em alguns casos os taninos também possuem proteção contra raios solares, prevenindo os danos que poderiam ser causados às plantas (CAMPOS e GUIMARAES, 2014).

Os taninos hidrolisáveis são os responsáveis pela defesa das plantas contra os herbívoros e os taninos condensados asseguram a defesa contra microrganismos patogênicos. Os mesmos possuem propriedades germicidas muito fortes e são responsáveis pela durabilidade natural de algumas madeiras (SARTORI, 2012).

### 3.2 FATORES QUE INFLUENCIAM A CONCENTRAÇÃO DE TANINOS NAS DIVERSAS PARTES DOS VEGETAIS

A concentração de taninos nos vegetais varia não só de um vegetal para outro, como também de uma parte para outra do mesmo vegetal. Além do mais, há diversos fatores que podem influenciar no teor de taninos encontrados nos vegetais, como local de crescimento, variações sazonais, idade do próprio vegetal (SARTORI, 2012).

#### 3.2.1 Idade do vegetal

As árvores velhas contêm mais extrativos no cerne do que árvores jovens da mesma espécie. Entretanto, na casca não apresenta aumento na mesma proporção do aumento de idade (SILVA, 2001).

Em situações de estresse o vegetal pode modificar sua rota Biosintética e produzir substâncias de defesa como respostas às mudanças de seu ambiente (SARTORI, 2012).

#### 3.2.2 Local de crescimento

O conteúdo de taninos de árvores da mesma espécie, cultivadas em locais diferentes, pode ser distinto. Numerosos fatores, como clima, solo e variações sazonais, podem ser responsáveis por tal variação. (SILVA, 2011).

Áreas fragmentadas com indivíduos localizados na borda e no interior de remanescentes florestais podem apresentar comportamento diferenciado em relação à produção de metabólitos secundários, como resposta às diferentes pressões ambientais. Essas mudanças, no entanto, não são permanentes e

evoluem com o tempo à medida que a borda se fecha devido ao crescimento da vegetação (PÉRRICO et.al, 2005).

### 3.2.3 Variações sazonais

As variações sazonais como foto período, intensidade luminosa e temperatura podem alterar significativamente os teores de vários grupos fenólicos, principalmente flavonoides, quando monitoradas em diferentes estações do ano. Substâncias tanantes possui forte relação com a sazonalidade e, essas espécies demonstram diferentes estratégias adaptativas frente a períodos de estiagem e chuva nesse ecossistema, encontrando maiores produtividades em períodos secos (SARTORI, 2012).

## 3.3 EXTRAÇÃO DE TANINOS A PARTIR DA CASCA DO EUCALIPTO

Existem diversos métodos para a extração de taninos, como por exemplo, a extração de taninos com a sequência tolueno e etanol e extração por água quente. Normalmente, no meio industrial o solvente mais utilizado para a extração é a água, devido a sua fácil obtenção, menor custo e não causar danos ao ambiente ao ser descartado. (ALMEIDA, 2006).

No Brasil, a prática da extração de taninos provenientes da casca de eucalipto, tem sido uma questão que vem chamando a atenção, devido a diversidade de espécies e a adaptabilidade do gênero *Eucalyptus* o colocarem em grande vantagem em relação às espécies tradicionalmente usadas para a extração (TRUGILHO et.al, 2003).

Atualmente no Brasil, grande parte dos plantios do gênero *Eucalyptus* são formados a partir de híbridos, ou seja, árvores obtidas através da combinação genética entre duas espécies distintas. O híbrido mais comum é constituído pela combinação entre *Eucalyptus grandis* e *urophyla*, denominado “*urograndis*”. Essas espécies são normalmente preferidas para a fabricação de celulose devida sua densidade média (400-600 kg/m<sup>3</sup>) e por sua cor clara (WORLDSEEDSBRASIL, 2017).

O uso de híbridos é uma pratica muito utilizada, pois é necessário agregar as melhores características de cada uma das espécies de acordo com o destino da

madeira e das condições locais. As espécies mais utilizadas para esta hibridação no Brasil são: *Eucalyptus grandis*, *urophylla*, *camaldulensis*, *cleoziana*, *tereticornis*, *brassiana*, *resinífera*, *robusta*, *pelita*, *corymbia* e *citriodora* (WORLDSEEDSBRASIL, 2017). Na tabela 2, é possível observar o teor de taninos extraídos de algumas espécies de eucalipto.

**Tabela 2** - Valores médio do teor de taninos obtidos pelo método de extração com água.

Espécie	Extração em água quente (%)		
	TCC	TE	TTC
<i>Eucalyptus grandis</i>	0,89	13,49	7,59
<i>Eucalyptus uruphylla</i>	4,16	14,72	29,8
<i>Eucalyptus tereticornis</i>	3,31	32,91	16,64
<i>Eucalyptus urograndis</i>	1,73	22,48	7,69
<i>Eucalyptus cloezina</i>	40,31	50,24	80,93
<i>Eucalyptus resinífera</i>	2,33	13,73	17
<i>Eucalyptus camadulensis</i>	6,24	14,18	44,82
<i>Eucalyptus robusta</i>	1,32	10,5	12,59
<i>Eucalyptus citriodora</i>	1,06	14,63	7,24

TCC = teor de taninos condensados na casca; TE = teor de extrativos totais; TTC = teor de taninos condensados na solução. Fonte: TRUGILHO et al, 2003.

### 3.4 APLICAÇÃO DE TANINOS NA INDÚSTRIA

Os taninos possuem uma vasta aplicabilidade na indústria, principalmente os taninos os condensados, pois fornecem várias propriedades que beneficiam o melhoramento dos produtos. Os taninos condensados são amplamente utilizados na indústria alimentícia, farmacêutica, química, de couro, curtumes e outros (JORGE e BRITO, 2003).

#### 3.4.1 Curtimento de Couro

O curtimento de couro é umas das aplicações mais antigas de taninos vegetais, aproveitando sua capacidade de complexação e polimerização com proteínas, chamado colágeno de pele. A palavra tanino está associada ao curtimento de pele animal desde a antiguidade: substância tanante é sinônimo de substância que tem o poder de transformar pele animal em couro devido à sua atuação adstringente de retirar a água dos interstícios das fibras, contrair tecidos orgânicos moles e impedir a sua putrefação (JORGE e BRITO, 2003).

### **3.4.2 Produção de adesivos**

A produção de adesivo é mais uma aplicação para o uso de taninos em sua formulação, aproveitando suas fontes fenólicas naturais. Os adesivos à base de taninos, apresentam, contudo, algumas limitações, como alta viscosidade e baixa resistência da linha de cola. Isso é devido ao fato dos extratos de taninos conterem, além de substâncias fenólicas ativas, outras substâncias, como traços de amino e, principalmente, açúcares e gomas de alto peso molecular. Outra limitação sua é o tamanho das moléculas tânicas que são relativamente grandes, as quais, por isso, têm certa imobilidade (VITAL et.al, 2004).

### **3.4.3 Resinas de troca iônica**

Devido a formação de quelatos entre os grupos hidroxibenzênicos presente nos taninos, faz com que suas propriedades de absorção sejam aplicadas na remoção de metais pesados de águas residuais industriais ou proveniente de minas, através da utilização de resinas de troca iônica. Sendo assim, foram desenvolvidos trocadores através do tratamento da casca total e resinas (JORGE e BRITO, 2003).

### **3.4.4 Produtos farmacêuticos e biocidas**

As altas concentrações em procianidinas das cascas de algumas espécies possibilitam aplicações como fonte de produtos farmacêuticos. Deste modo, reações de adição de nucleófilos a monômeros de taninos durante a despolimerização destes, podem introduzir grupos funcionais no esqueleto flavonóide que com algumas modificações, possibilitam a produção de flavonóides com propriedades farmacêuticas conhecidas, relacionadas principalmente com a atividade fungicida ou bactericida. As cascas com concentrações altas de taninos condensados poderão ser utilizadas na fabricação de biocidas, nomeadamente preservantes da madeira (JORGE e BRITO, 2003).

### 3.5 TRATAMENTO DE ÁGUA

O tratamento de água para abastecimento da sociedade é um conjunto de operações unitárias e processos que são realizados para remoção de partículas suspensas e coloidais na água para que a mesma possua condições adequadas para o consumo. (BERTOCINI, 2008).

O processo convencional para o tratamento de água emprega a sedimentação com uso de coagulantes, e, é compreendido pelos seguintes processos realizados nas estações de tratamento: coagulação, floculação, decantação, e filtração para a clarificação da água, seguida da correção do pH, desinfecção e fluoretação, onde cada um desses processos exige um controle de dosagem de produtos químicos e acompanhamento dos padrões de qualidade exigidos pelo ministério da saúde (BOTERO, 2008).

A coagulação consiste nas reações das impurezas presentes na água com compostos hidrolisados gerados pela junção de agentes coagulantes. Ela corresponde a uma etapa indispensável para a remoção adequada das partículas suspensas, coloidais, matéria orgânica, microrganismos e outras substâncias dissolvidas na água responsáveis pela turbidez, pH, cor aparente nas águas para abastecimento (BOTERO, 2008).

A turbidez da água se dá devida à matéria em suspensão, como argila e outras substâncias orgânicas que alteram a penetração da luz através da difusão e absorção, dando à água uma aparência turva, que esteticamente é indesejável e potencialmente perigosa. A medida de turbidez se baseia numa comparação entre a interferência à passagem de raios luminosos através da amostra e através de suspensões adotadas como padrões de medida. (KOWATA, 2000).

A cor da água é geralmente devido a ácidos húmicos, derivados da decomposição orgânica, e a presença de íons metálicos dissolvidos, plâncton, macrófitas e despejos industriais. A unidade de cor, também conhecida como unidade uH. A diferença entre a cor verdadeira e a cor aparente, é adicionada pela turbidez, é dada pelo tamanho das partículas, isto é, pode-se generalizar que partículas com diâmetro superior a 1,2 mm causam turbidez e inferior, já na categoria de colóides e substâncias dissolvidas causam cor. A cor pode ser

determinada por um colorímetro, e, é expressa pelo comprimento da onda dominante na transmissão da luz (PADILHA et.al, 2011)

O pH é usado para indicar a intensidade de uma condição ácida ou alcalina de uma solução. O pH representa a concentração do íon de hidrogênio. Soluções com pH abaixo de 7 são denominadas ácidas e águas com pH acima de 7 são denominadas alcalinas. Águas com pH baixo tendem ser corrosivas ou agressivas a certos materiais, paredes de concreto e superfícies de cimento amianto e, águas com pH alto, tendem a formar incrustações (KOWATA, 2000).

De acordo com a portaria 2914/11 do Ministério da Saúde a água produzida e distribuída, deve possuir condições adequadas para o consumo humano ela deve estar de acordo com os parâmetros legislados, conforme a Tabela 3.

**Tabela 3** - Parâmetros legislados pela Portaria e pelo manual de tratamento de água.

Parâmetro	Valor mínimo	Valor máximo
pH	6	9,5
Turbidez (NTU)	0	5
Cor aparente (uH)	0	15

Fonte: Portaria 2914/11 do ministério da saúde

A água precisa apresentar condições de ser consumida sem gerar danos, e para que isso aconteça existe um método chamado de Teste de Jarros, o Jar Test, procedimento este utilizado nas Estações de Tratamento de Água, com a finalidade de determinar dosagens ótimas dos coagulantes a serem empregados. Ou seja, realizam-se seis ensaios de simulação da mesma água bruta, variando a dosagem de alcalinidade e do coagulante. Obtendo assim a otimização dos parâmetros de potabilidade conforme a Portaria do ministério da saúde 2914/11 (CORDEIRO et.al, 2008; HASSEMER e SENS, 2002).

### 3.6 UTILIZAÇÃO DE TANINOS COMO COAGULANTE NO TRATAMENTO DE ÁGUA.

Os taninos possuem uma vasta aplicabilidade nas indústrias. No entanto, uma aplicação que vem se destacando em relação as demais é a utilização dessas

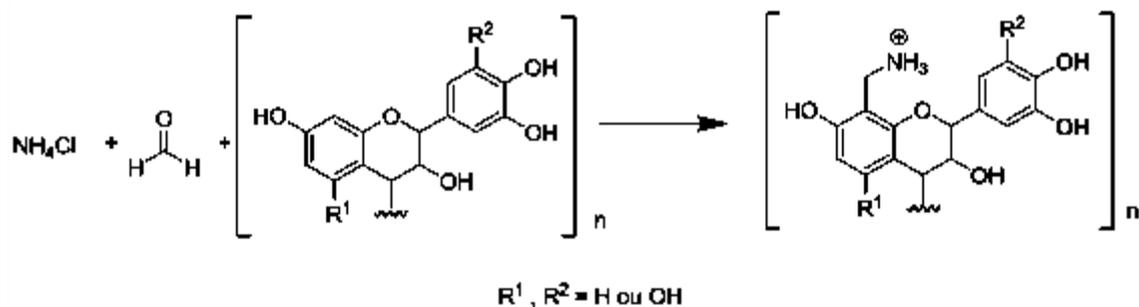
substâncias no tratamento de água como coagulante, substituindo assim os sais de alumínio e eventualmente os de ferro (SKORONSKI et.al, 2014).

Os coagulantes químicos são considerados uma fonte de poluição dentro do tratamento, visto que esses coagulantes acabam gerando lodo altamente agressivo ao ambiente e aos seres humanos. Uma forma de solucionar este problema é a utilização de taninos para esta finalidade, pois é uma substância natural que não agride a natureza (SOUSA, 2015).

Silva (1999) define os taninos como moléculas com propriedade coagulante, desestabilizando colóides com a eliminação da camada de solvatação, diminuindo o potencial zeta durante o processo de coagulação e assim permitindo a formação de flocos.

Os coagulantes catiônicos derivados de taninos são produzidos via reação de Mannich, envolvendo um aldeído, um componente amino ou cloreto de amônio e o extrato de tanino conforme a reação genérica ilustrada na Figura 5.

**Figura 5** - Reação genérica de obtenção do polímero orgânico catiônico via reação de Mannich



Fonte: (MANGRICH et al, 2013)

O produto dessa reação é um polímero catiônico, que se ioniza quando se dissolve em água, adquirindo carga positiva e atuando como um cátion. O coagulante catiônico é desenvolvido em duas etapas, na primeira etapa ocorre a mistura entre um aldeído e sal de amina, sendo a temperatura ótima de 50°C a 100°C, na segunda etapa ocorre a mistura do composto resultante da primeira etapa com os taninos, gerando o coagulante (KLUMB e FARIA, 2012).

Os taninos possuem várias características favoráveis ao tratamento de água, como o fato de não alterar significativamente o pH da água tratada, já que não consome alcalinidade do meio, além de ser efetivo a uma faixa de pH de 4,5 a 8. Devido

a essa efetividade em uma ampla faixa de pH, normalmente não há necessidade de adição de cal e soda, reduzindo então o volume de lodo a ser descartado (PELEGRINO, 2011).

Os taninos também possuem a capacidade de adsorver metais dissolvidos em água que, ao se aglutinarem, precipitam, possibilitando sua retirada. Outro fator importante sobre os taninos é a redução do odor desagradável nas estações de tratamento de água (PELEGRINO, 2011).

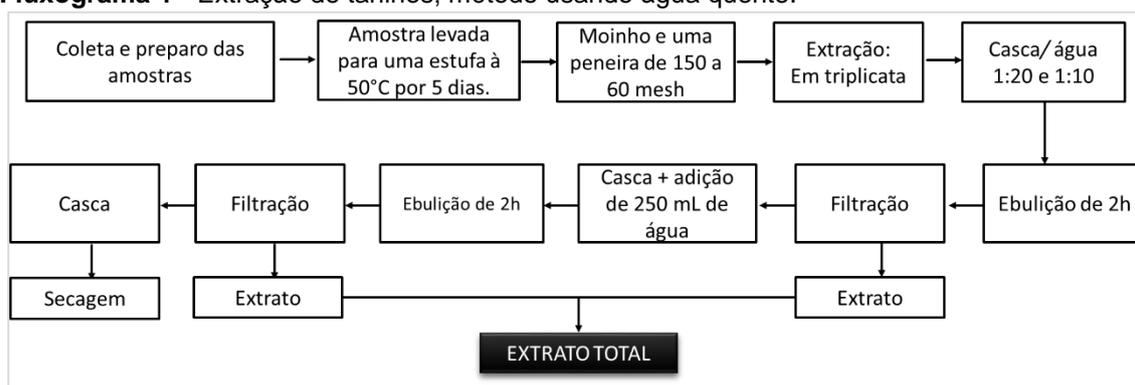
O uso de coagulantes vegetais a base de taninos tem sido um tema muito estudado, devido as inúmeras vantagens que essa substância natural pode trazer ao tratamento de água (SOUSA, 2015).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 EXTRAÇÃO DE TANINOS A PARTIR DA CASCA DE *Eucalyptus urograndis*

A extração de taninos a partir da casca de *Eucalyptus urograndis* está apresentada no fluxograma 1.

**Fluxograma 1** - Extração de taninos; método usando água quente.



Fonte: Autoria própria.

#### 4.1.1 Coleta da casca

A casca de *Eucalyptus urograndis* utilizada para extração foi coletada de uma empresa de celulose, localizada no estado do Espírito Santo.

#### 4.1.2 Preparação da casca do eucalipto

Após a coleta da casca do *Eucalyptus urograndis*, reduziu-se a mesma em pequenos pedaços. A amostra foi levada para uma estufa e submetida a uma temperatura de 50°C por 5 dias. Revolveu-se periodicamente este material para acelerar a secagem e evitar o desenvolvimento de fungos por causa da alta umidade da casca. Antes de extrair os taninos a amostra passou por um moinho de faca, presente na Figura 6 (SOUZA, 2010).

**Figura 6** - Moinho de facas.



Fonte: Autoria própria.

Após o material ser moído, o mesmo passou por peneiras de 150 a 60 mesh, conforme a Figura 7. Utilizou-se a amostra de menor granulometria. Quanto menor a granulometria da casca maior será a facilidade de penetração do solvente, pois a superfície de contato da amostra será maior (MARCHINI, 2015).

**Figura 7** - Peneira.



Fonte: Autoria própria.

#### **4.1.3 Extração de taninos**

A extração foi realizada em triplicata segundo a metodologia proposta por Souza (2010), aplicando o método de água quente. A Figura 8 ilustra o sistema de infusão utilizado para a realização da extração.

**Figura 8** - Processo de infusão.



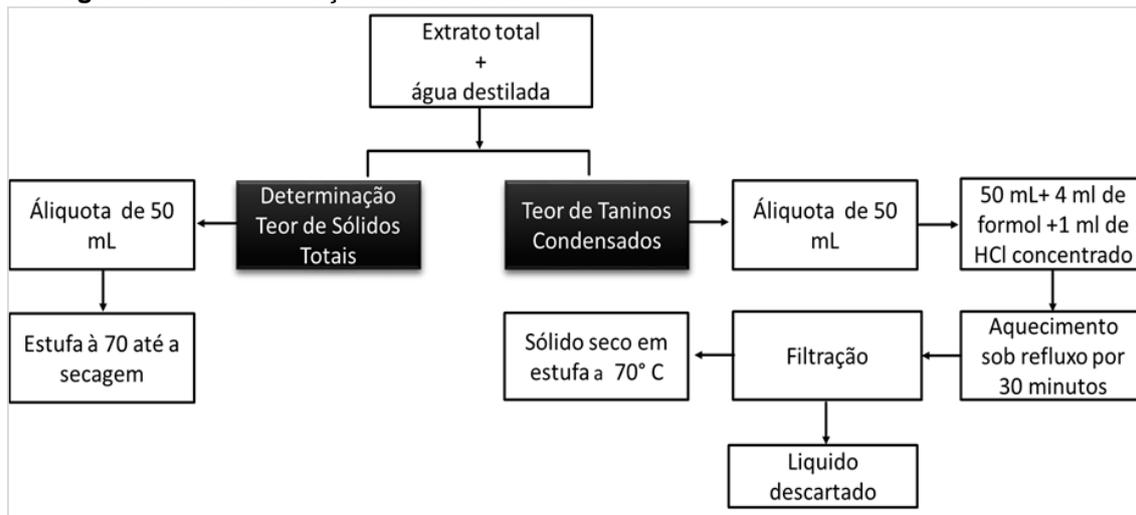
Fonte: Autoria própria.

Utilizou-se amostras de 12,5 e 25 g de casca seca para a realização da extração. Transferiu-se as amostras para um balão de destilação de 500 mL e posteriormente a adição 250 mL de água destilada, numa relação água/casca 20:1 e 10:1, respectivamente. Após 2 horas de infusão, filtrou-se a amostra e reservou-se o extrato, em seguida adicionou-se mais 250mL de água na casca já utilizada (tornando a relação água/casca de 40:1 e 20:1, respectivamente) para que a amostra passasse por um segundo tempo de infusão com o mesmo tempo de duração. Filtrou-se novamente a amostra e armazenou-se o extrato obtido junto com o primeiro, em um béquer de 500 mL coberto com papel alumínio para evitar contaminação.

A amostra passou por 2 tempos de infusão para retirar a máxima quantidade de tanino da casca do eucalipto.

#### **4.1.4 Determinação do teor de taninos contidos na casca do *Eucalyptus urograndis***

A metodologia para a Determinação do teor de taninos contidos na casca do *Eucalyptus urograndis* está apresentada no fluxograma 2.

**Fluxograma 2 - Determinação do teor de taninos.**

Fonte: Autoria própria

Para a determinar o teor de taninos contidos na casca (TCC) do *Eucalyptus urograndis*, foi necessário obter o teor de extrativos totais (TET) e o teor de taninos condensados (TTC), como apresenta a equação 1.

$$TCC (\%) = \frac{TET \times TTC}{100} \quad 1$$

Onde:

- TCC é o teor de taninos contidos na casca em porcentagem;
- TET é o teor de extrativos totais;
- TTC é o teor de taninos condensados.

O teor de extrativos totais (TET), é determinado através da equação 2.

$$TET (\%) = \left( \frac{PU - PS}{PS} \right) \times 100 \quad 2$$

Onde:

- PU é o peso inicial da amostra (12,5 ou 25 g);
- PS é o peso da amostra seca em estufa, após a extração, em grama.

Para definir o teor de taninos condensados (TTC), foi necessário utilizar o teor de extrativos totais (TET), já obtido na equação 2, e calcular o índice de Stiasny (I) como apresenta a equação 3.

$$TTC(\%) = \frac{TET \times I}{100} \quad 3$$

Onde:

- I é índice de Stiasny em porcentagem.

O índice de Stiasny (I) foi obtido através da equação 4, sendo necessário a determinação da massa de sólidos ( $M_1$ ) e da massa do precipitado de taninos ( $M_2$ ) em 50 mL.

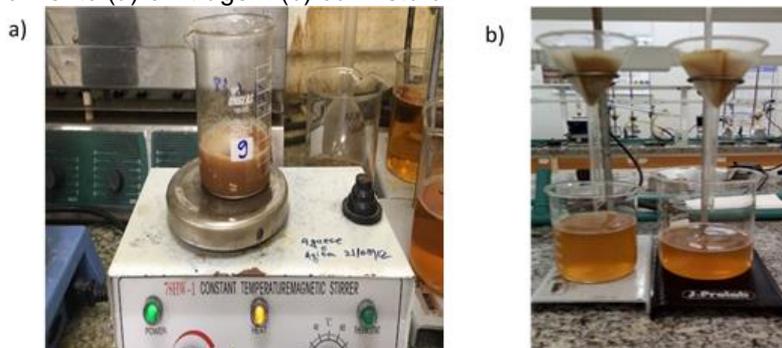
$$I(\%) = \frac{M_2}{M_1} \times 100 \quad 4$$

Onde:

- $M_1$  é a massa de sólidos em 50 mL de extrato;
- $M_2$  é a massa do precipitado taninos – formaldeído em gramas para 50 mL.

A massa de sólidos e do precipitado de taninos foi definida a partir da adição de água destilada ao béquer contendo o extrato total até atingir 500 mL. Para se obter  $M_1$  retirou-se uma alíquota de 50 mL do extrato total que foi encaminhada à estufa a uma temperatura de 70 ° C até a secagem, e para se obter  $M_2$  retirou-se do extrato total outra alíquota de 50 mL, a está alíquota foi adicionado 4 mL de formaldeído e 1 mL de ácido clorídrico concentrado. Aqueceu-se a mistura, sob agitação, por 30 minutos, conforme apresenta a Figura 9.

**Figura 9** - Aquecimento (a) e filtragem (b) da mistura.



Fonte: Autoria própria.

Em seguida, a mesma passou por uma filtragem, sendo o sólido levado à estufa até a secagem, numa temperatura de 70° C, resultando em cristais, ou seja, o tanino *in natura* representado na Figura 10.

**Figura 10** - Tanino *in natura*.

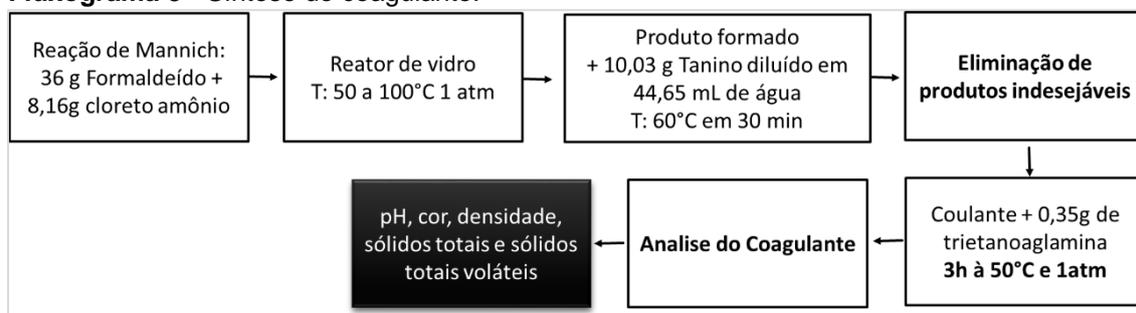


Fonte: A autoria própria.

## 4.2 SÍNTESE DO COAGULANTE

A metodologia para realizar a síntese do coagulante catiônico está apresentada no fluxograma 3.

**Fluxograma 3** - Síntese do coagulante.



Fonte: A autoria própria.

Para a sintetizar o coagulante utilizou-se reação de Mannich, que se dá pela junção de formaldeído com cloreto de amônio resultando em uma amina. Foram utilizadas soluções aquosas de 36,0 mL de formaldeído (37% em peso) e 8,16 g de cloreto de amônio. Essa reação ocorreu em um reator de vidro fechado sob agitação, a temperatura entre 50 a 100 °C, pressão atmosférica e um tempo reacional superior a 1 hora ou até obter uma substância de coloração amarelo claro a incolor.

Após a reação de Mannich adicionou-se ao produto formado 10,03 g de tanino diluído em 44,65 mL de água destilada. Essa reação aconteceu sob agitação a uma temperatura de 60 °C por 30 minutos.

#### 4.2.1 Eliminação de produtos indesejáveis presentes no coagulante

Para a eliminação de produtos indesejáveis foi necessário realizar uma terceira reação, que consistiu em adicionar 0,35 mL de trietanolamina ao coagulante e deixar reagir por 3h a uma temperatura de 50 °C e pressão atmosférica. Ao final da reação obteve-se o coagulante catiônico apresentado na Figura 11.

**Figura 11** - Coagulante catiônico sintetizado.



Fonte: Autoria própria.

#### 4.2.2 Análise do coagulante formado

Após a produção do coagulante foi necessário realizar a análise dos seguintes parâmetros; pH, cor, densidade, sólidos totais e sólidos totais voláteis, para a validação desse composto. Para a determinação do teor de sólidos totais e sólidos totais voláteis foi utilizado o método do resíduo de evaporação realizado por Gusmão, (2014).

##### 4.2.2.1 Análise do pH

Para se obter o valor do pH utilizou-se o pHgâmetro Orion Star, modelo A-211.

##### 4.2.2.2 Análise da densidade

A densidade foi calculada através da relação entre a massa e o volume do coagulante. Para a determinação desse parâmetro foi utilizado um picnômetro.

#### 4.2.2.3 Análise do Teor de Sólidos totais

O teor de sólidos totais do coagulante foi determinado através do método de resíduo de evaporação. Em um béquer de 50 mL, colocou-se 5 mL da amostra que foi encaminhada para a estufa com temperatura de aproximadamente 60 °C, para redução de volume. Após 1 hora a temperatura da estufa foi elevada para 105 °C para concluir a evaporação, onde o béquer permaneceu por mais 12 horas, logo após, a amostra foi acondicionado em um dessecador. Depois que a amostra atingiu temperatura ambiente, foi pesada em uma balança analítica. Calculou-se o teor de sólidos totais segundo a equação 5.

$$ST = \frac{M_2 - M_1}{V} \quad 5$$

Onde:

- $M_2$  é a massa do béquer após evaporação, expressa em gramas (g);
- $M_1$  é a massa do béquer vazio, expressa em gramas (g);
- $V$  é o volume de amostra, expressa em litros (L);
- $ST$  é o teor de sólidos totais, expresso em gramas por litros (g/L).

#### 4.2.2.5 Análise do Teor de Sólidos Totais Fixos

Para a determinação do teor de sólidos totais fixos, utilizou-se o béquer com a amostra obtida ao termino da análise de sólidos totais. A amostra foi calcinada em forno mufla a temperatura 600 °C durante 2 horas. Após a calcinação a amostra foi acondicionado em dessecadores até atingir a temperatura ambiente para ser pesada em uma balança analítica. O teor de sólidos totais fixos foi calculado pela equação 6.

$$STF = \frac{M_1 - M_3}{V} \quad 6$$

Onde:

- $M_1$  é a massa do béquer com resíduo da evaporação, expressa em g;
- $M_3$  é a massa do béquer após calcinação, expressa em g;
- $V$  é o volume de amostra, expressa em L;

- STF é o teor de sólidos totais fixos, expresso em g/L.

#### 4.2.2.6 Análise do Teor de sólidos voláteis

O teor de sólidos voláteis foi determinado através da diferença entre o teor de sólidos totais e o teor de sólidos totais fixos segundo a equação 7.

$$STV = ST - STF$$

7

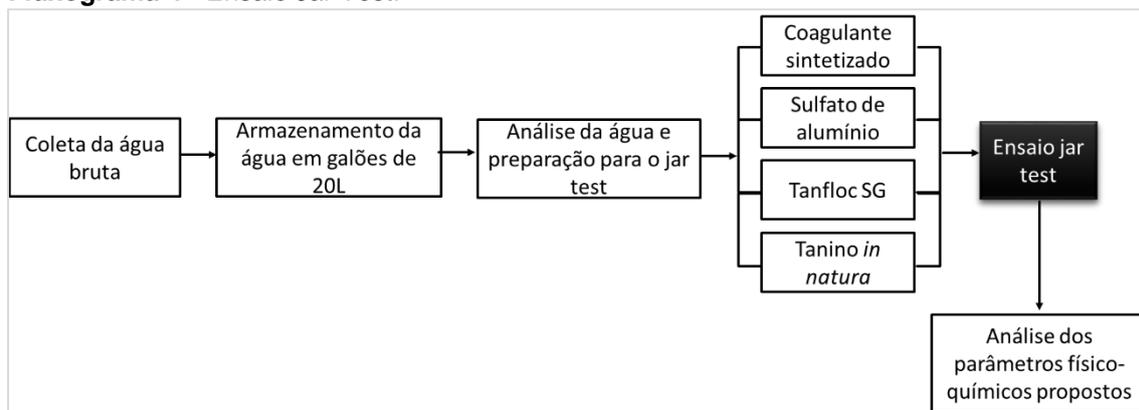
Onde:

- STV é o teor de sólidos totais voláteis

### 4.3 ENSAIO DE COAGULAÇÃO EM JAR TEST PARA SIMULAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUA

A metodologia para a realização do ensaio em jar test está apresentada no fluxograma 4.

**Fluxograma 4** - Ensaio Jar Test.



Fonte: Autoria própria.

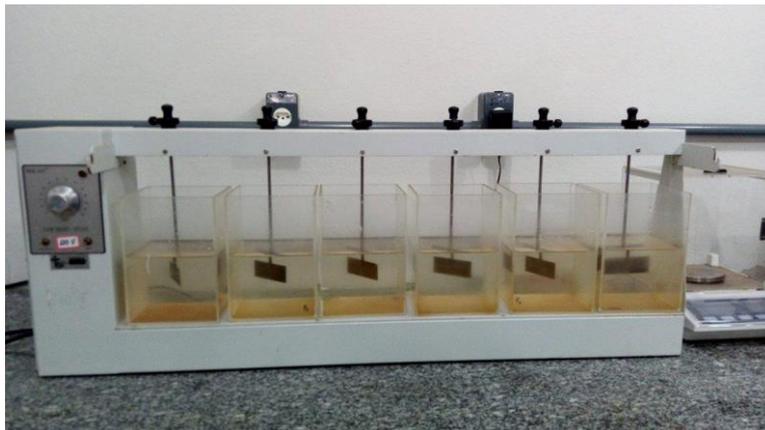
A água bruta para a realização do ensaio coagulação/floculação foi coletada no SAAE- Serviço autônomo de água e esgoto de Aracruz e armazenadas em galões de 20L. Antes do ensaio, realizou-se análises de pH, turbidez e cor aparente da água.

Para o ensaio, utilizou-se o coagulante sintetizado, o sulfato de alumínio e o Tanfloc SG. Para a dosagem destes, foi necessário realizar o preparo de soluções de 1g do coagulante para 1L de água destilada. Para o sulfato de alumínio foram preparadas duas soluções com concentrações diferentes, sendo uma com a concentração já mencionada, 1g/L, e outra com concentração de

10%, a mesma concentração utilizada pelo SAAE de Aracruz (TREVISAN, 2014).

Utilizou-se para os ensaios 5 e 10 mL de cada solução e também 0,5 e 1 g de tanino *in natura*. O ensaio de coagulação/floculação foi realizado em jar test durante 5 min em uma velocidade de 180 rpm, para uma quantidade de 1250 mL em cada cuba, como apresenta a Figura 12.

**Figura 12** - Ensaio de coagulação em Jar Test.



Fonte: Autoria própria.

Após o ensaio de coagulação/floculação, foram realizadas novamente as análises de turbidez, cor aparente e pH da água. Os valores dos parâmetros obtidos utilizando o coagulante sintetizado foram comparados com os valores dos parâmetros obtidos utilizando o sulfato de alumínio, Tanfloc SG e o tanino *in natura*.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 COMPARAÇÃO DO TEOR DE TANINOS CONTIDOS NA CASCA DO *Eucalyptus urograndis* OBTIDOS PELA EXTRAÇÃO COM OS VALORES ENCONTRADOS NA LITERATURA

Após realizar a extração por infusão, com 12,5 e 25g de casca, foi possível calcular o teor de taninos contido na casca (TCC), através das equações 1, 2, 3 e 4. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.

A extração ocorreu em triplicata segundo a metodologia proposta por Souza (2010), aplicando o método de água quente. Ele avalia em seu trabalho, o potencial tanífero de três espécies de eucalipto, *grandis*, *urophylla* e *urograndis*, sendo que o eucalipto *urophylla* apresentou maior teor de taninos condensados 2,095 %, em comparação as outras espécies estudadas (*grandis* 0,890 % e *urograndis* 1,727%).

**Tabela 4** - Cálculo do teor de taninos contidos na casca em 12,5 e 25g de casca de *Eucalyptus urograndis*.

CASCA SECA	I (%)	TE (%)	TTC (%)	TCC (%)
12,5g	132,159	12,405	16,394	2,036
25g	91,470	9,709	8,881	0,862

TCC = teor de taninos condensados na casca; TE = teor de extrativos totais; TTC = teor de taninos condensados na solução; I = Índice Stiasny In; Fonte: Autoria própria.

Ao analisar os resultados obtidos pode-se observar que o rendimento do teor de taninos contidos na casca (TCC) do *Eucalyptus urograndis* foi maior utilizando a amostra de 12,5 g de casca seca, pois a extração da amostra contendo 25 g de casca resultava em uma quantidade menor de extrato, uma vez que a água evaporava rapidamente. Com isso, observou-se que não é necessário aumentar a quantidade de casca para uma boa extração, e sim aumentar proporcionalmente a quantidade de água e casca.

Ao comparar o valor obtido do teor de taninos contidos na casca (TCC) com os resultados apresentados no trabalho de Sousa (2010), pode-se observar que a extração foi satisfatória, visto que o teor obtido pela extração foi de 2,036% e o valor do teor apresentado por Sousa foi de 1,727%.

## 5.2 ANÁLISES DO COAGULANTE CATIÔNICO A PARTIR DOS- TANINOS EXTRAÍDOS

Para a sintetizar o coagulante catiônico foi utilizado a metodologia proposta por Klumb e Faria (2012). Eles realizaram a sínteses do coagulante através da reação de Mannich, utilizando os taninos extraídos da casca do *Eucalyptus tereticornis*. Na reação de Mannich eles utilizaram um catalisador 5-arilprolina com cinco diferentes faixas de temperatura, para determinar o menor tempo de reação.

No presente estudo utilizou se a reação de Mannich, que se dá pela junção de formaldeído com cloreto de amônio resultando em uma amina, sem o catalizador e as faixas de temperaturas proposto por Klumb e Faria (2012). Foram utilizadas soluções aquosas de 36,0 mL de formaldeído (37% em peso) e 8,16 g de cloreto de amônio. Essa reação ocorreu em um reator de vidro fechado sob agitação, a temperatura entre 50 a 100 °C, pressão atmosférica e um tempo reacional superior a 1 hora ou até obter uma substância de coloração amarelo claro a incolor.

Após sintetizar o coagulante a partir dos taninos extraídos realizou-se as análises de alguns parâmetros para comparar com a literatura, e assim verificar se a síntese do coagulante procedeu-se de maneira correta. Os valores obtidos das análises e os valores teóricos retirados do estudo realizado por Klumb e Faria (2012) estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5** - Comparação entre os valores dos parâmetros obtidos entre os valores esperados.

<b>Parâmetros</b>	<b>Unidade</b>	<b>Valor obtido</b>	<b>Valor teórico</b>
<b>pH</b>	-	0,12	1,64
<b>Densidade</b>	g/mL	1,29	1,16
<b>Sólidos totais</b>	g/mL	6,91	5,97
<b>Sólidos totais fixos</b>	g/mL	5,20	4,86
<b>Sólidos totais voláteis</b>	g/mL	1,71	1,11

Fonte: Autoria própria.

Os valores obtidos das análises se aproximaram dos valores teóricos com exceção do pH, que apresentou um valor inferior em relação a literatura. Isso indica que provavelmente a reação de Mannich não foi completa deixando o meio ácido.

Além das análises realizadas com o coagulante sintetizado, foi feito ensaio de coagulação/floculação em Jar Test para comprovar a sua eficiência.

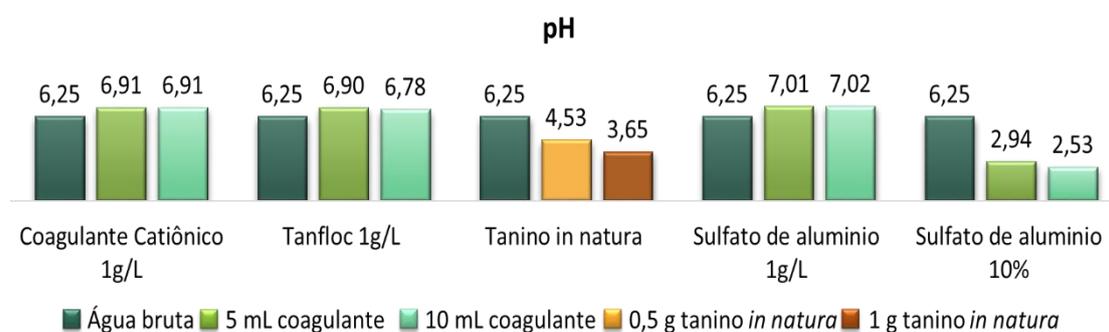
### 5.3 ANÁLISE DOS COAGULANTES UTILIZADOS NO ENSAIO EM JAR TEST

A água “*in natura*” utilizada no ensaio de coagulação/floculação, tinha um pH 6,25. Não foi necessário realizar uma correção desse valor, pois o ideal é que o valor não ultrapasse um pH 10, já que em regiões alcalinas ocorrem uma coagulação parcial branda que influencia na real efetividade do uso de taninos (COSTA, 2013). No ensaio de coagulação foi realizado testes utilizando 5 e 10mL do Sulfato de alumínio 1g/L , do Sulfato de alumínio 10 %, do Tanfloc 1g/L e do coagulante sintetizado 1g/L. Também foi realizado ensaios com 0,5 e 1g de *tanino in natura*

Após o ensaio, foram retirados 100 ml de água de cada cuba e armazenados em frascos. As amostras foram encaminhadas ao SAAE para a realização das análises de pH, turbidez e cor aparente.

Os gráficos 1, 2 e 3 representam as médias dos valores de pH, turbidez e cor aparente respectivamente.

**Gráfico 1** - Valores médios de pH.

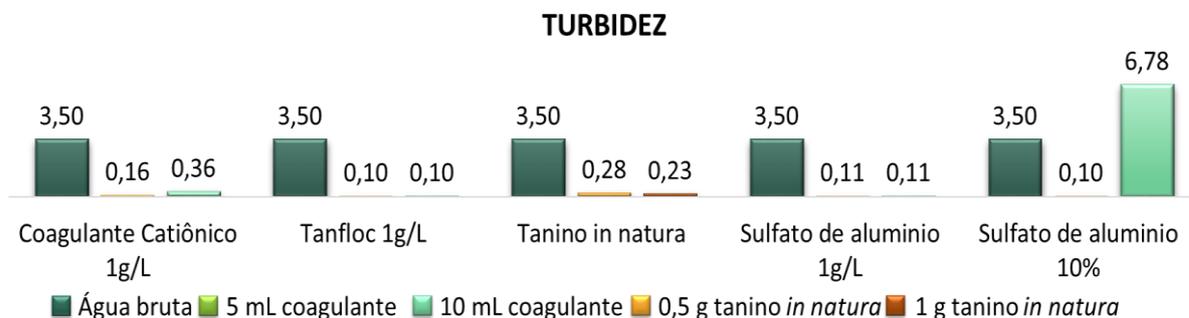


Fonte: Autoria própria.

Analisando o Gráfico 1, nota-se que somente o tanino *in natura* e o Sulfato de alumínio 10%, apresentaram uma redução no pH em relação ao branco. Também pode-se observar que a redução ocorreu proporcionalmente com o aumento da dosagem.

No caso do Sulfato de alumínio a redução do pH ocorre devido ao mesmo ser um coagulante ácido que em concentrações elevadas pode abaixar drasticamente o pH da solução.

**Gráfico 2** - Valores médios de turbidez.

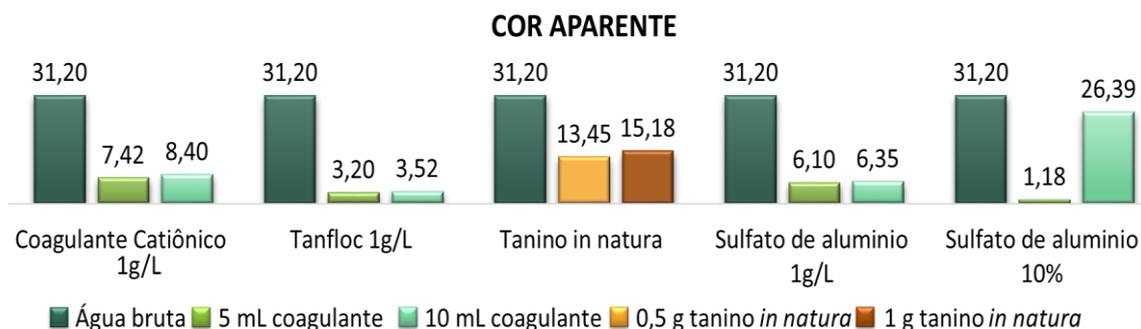


Fonte: Autoria própria.

Observando o Gráfico 2, nota-se que os coagulantes utilizados reduziram satisfatoriamente a turbidez, com exceção do Sulfato de alumínio 10% na dosagem de 10 mL, que ao invés de reduzir aumentou o valor do parâmetro em relação ao branco. A partir dos dados dessas análises constatou-se que não há necessidade de utilizar uma dosagem superior a 5 mL para Sulfato de alumínio 10%, devido a oxidação do mesmo.

Os coagulantes Tanfloc, Sulfato de alumínio 1 g/L e o Sulfato de alumínio 10% com dosagem de 5 mL reduziram a turbidez de forma semelhante.

**Gráfico 3** - Valores médios de cor aparente.



Fonte: Autoria própria.

Analisando o Gráfico 3, observou-se que todos os coagulantes utilizados reduziram a cor aparente, com exceção do Sulfato de alumínio 10%, na dosagem de 10 mL, e o tanino *in natura*, na adição de 1g, que apesar de reduzirem a cor

aparente em relação ao branco não reduziu o suficiente para que o parâmetro esteja de acordo com a Portaria 2914/11 no ministério da saúde. Nota-se que o Tanfloc foi o coagulante que reduziu o parâmetro com maior eficiência.

#### 5.4 COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS COAGULANTES

Para facilitar a comparação da eficiência entre os coagulantes, foi realizado os cálculos dos percentuais de redução e aumento em relação a água bruta de cada parâmetro, como apresenta a Tabela 7.

**Tabela 6** - Comparação entre os valores dos parâmetros obtidos entre os valores esperados.

Parâmetro	Dosagem	Coagulante	Tanfloc	Tanino <i>in natura</i>	Sulfato A.	Sulfato A.10%
pH	5mL/0,5 g	↑10,53%	↑10,32%	↓27,60%	↑12,21%	↓53,04%
	10mL/1g	↑10,48%	↑8,450%	↓41,60%	↑12,29%	↓59,52%
Turbidez	5mL/0,5 g	↓95,43%	↓97,14%	↓91,90%	↓96,95%	↓97,14%
	10mL/1g	↓89,67%	↓97,10%	↓93,57%	↓96,95%	↑93,76%
Cor aparente	5mL/0,5 g	↓76,23%	↓89,74%	↓56,89%	↓80,45%	↓96,21%
	10mL/1g	↓73,08%	↓88,73%	↓51,34%	↓79,65%	↓15,43%

Obs: ↑ - Aumento em relação a água bruta ↓ - Redução em relação a água bruta; Fonte: Autoria própria.

Com base na Tabela 7, observou-se que os coagulantes que apresentaram uma redução de aproximadamente 97% em sua turbidez foram o Tanfloc SG, Sulfato de alumínio 1g/L e o Sulfato de Alumínio 10 %, somente a dosagem de 5 mL. No entanto, apesar da eficiência da redução da turbidez, o Sulfato de alumínio 10 %, na dosagem de 5 mL, reduziu o pH da água de 6,25 para aproximadamente 2,94. Fazendo com que este parâmetro não esteja de acordo com as regras presente na Portaria 2914 do Ministério da saúde, ou seja, este valor teria que ser corrigido posteriormente com adição de cal.

Diferente do Sulfato de Alumínio 10 %, o Sulfato de Alumínio na concentração de 1g/L não reduziu o pH, e sim o aumento. Isso provavelmente ocorreu devido a alguma contaminação no frasco utilizado para reserva a amostra. O Sulfato de Alumínio é um coagulante químico que consome a alcalinidade do meio, mesmo em concentrações baixas este coagulante não tem a capacidade de aumentar o pH da água bruta.

O coagulante sintetizado não reduziu a turbidez e a cor aparente de maneira tão eficiente quanto o Tanfloc SG e o Sulfato de alumínio. As dosagens de 5 e 10

mL apresentaram uma redução na turbidez de 95,43% e 89,67%, e uma redução na cor aparente de 76,23% e 73,08%, respectivamente. Estes resultados sugerem que concentrações mais elevadas do coagulante catiônico sintetizado não trazem nenhum benefício em termos de redução efetiva de turbidez e cor aparente. Vale ressaltar que o coagulante sintetizado não alterou significativamente o valor pH, assim como o Tanfloc, pois ambos são coagulantes naturais que não consomem a alcalinidade do meio.

Comparando o coagulante sintetizado com o Tanino *in natura* pode-se observar que ambos reduziram satisfatoriamente a turbidez, sendo que o coagulante sintetizado, na dosagem de 5 mL, foi o mais eficiente. Com relação a cor aparente notou-se que o coagulante sintetizado obteve um melhor resultado, e analisando o pH pode-se observar que o tanino *in natura*, apesar de possuir origem vegetal, reduziu drasticamente o parâmetro. A partir dessas informações, pode-se constatar que em termos de maior eficiência é mais vantajoso sintetizar um coagulante, ao invés de utilizar os taninos em sua forma natural.

## 6 CONCLUSÃO

O coagulante sintetizado obteve parâmetros próximos aos presentes no trabalho realizado por Klumb e Faria, (2012), com exceção do pH, que teve um valor muito inferior ao esperado. Isso indica que provavelmente a reação de Mannich não foi completa deixando o meio ácido.

Após realizar o ensaio de coagulação/floculação em jar test com o coagulante sintetizado, pode-se notar que o mesmo apresentou valores satisfatórios na redução da turbidez e da cor aparente. No entanto, este coagulante não é tão eficiente quanto o Sulfato de alumínio e o Tanfloc SG, que apesar de também ser a base de taninos possui outros aditivos em sua composição que auxiliam no tratamento de água.

O Sulfato de alumínio e o Tanfloc SG demonstraram que são eficientes no tratamento da água utilizada no presente estudo. Os dois coagulantes apresentaram valores semelhantes com relação a redução da cor aparente e turbidez. No entanto, o sulfato de alumínio reduziu drasticamente o pH, diferente do Tanfloc que o manteve praticamente constante. Embora o Tanfloc SG possua um valor comercial alto em relação ao Sulfato de alumínio, este produto vem conquistando o mercado, pois apresenta vantagens a serem consideradas, como a inexistência de metais remanescentes na água tratada e no lodo gerado ao fim do processo de tratamento, facilitando a disposição final do mesmo ou a sua utilização para fins mais específico, como a agricultura, por exemplo.

## **7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Em função do tempo para a conclusão desta dissertação, recomenda-se para trabalhos futuros a incorporação de um delineamento computacional estatístico para determinar as melhores dosagens a serem utilizadas dos coagulantes. Além, de realizar o ensaio de coagulação/floculação em jar test com uma amostra de água bruta coleta em regime chuvoso, ou seja, com o valor de turbidez superior ao legislado Portaria 2914/11 do ministério da saúde.

## 8 REFERÊNCIAS

**ALMEIDA V. C.** Extração dos taninos da casca de *Pinus caribaea* var. *caribaea* através da utilização de diferentes solventes. Curso de Engenharia Florestal (Universidade Federal Rural do Rio De Janeiro, Instituto de Florestal), Rio de Janeiro, 2006.

**ALMEIDA, D. H. D., Caraschi, J. C., Kondo, M. Y., Ferreira, B. S., & VASCONCELOS, J. D. S.** Teor de taninos de cascas de três espécies de folhosas. FAIT. Itapeva, 2014.

**BATTESTIN, Vania; Matsuda, Luis Katsumi; Macedo, Gabriela Alves.** Fontes e aplicações de taninos e tanases em alimentos. Alimentos e Nutrição Araraquara, v. 15, n. 1, p. 63-72, 2008.

**BERTONCINI, Edna Ivani.** Tratamento de efluentes e reuso da água no meio agrícola. Revista Tecnologia & Inovação Agropecuária, v. 1, n. 1, p. 152-169, 2008.

**BOTERO, Wander Gustavo.** Caracterização de lodo gerado em estações de tratamento de água: perspectivas de aplicação agrícola. 2008.

**CAMPOS, G. Iris; GUIMARAES, M. Sheila.** Obtenção de agente Floculantes natural a base de tanino extraído da casca de eucalipto. Disponível em: <<http://biblioteca.univap.br/dados/000015/00001544.pdf>> acesso em 18 de junho 2017.

**CASTEJON. V. Fernanda.** Taninos e saponinas. 2011. Disponível em: <[https://portais.ufg.br/up/67/o/semi2011\\_Fernanda\\_Castejon\\_1c.pdf](https://portais.ufg.br/up/67/o/semi2011_Fernanda_Castejon_1c.pdf)> Acesso em 18 de junho de 2017

**CORDEIRO CARDOSO, Karina et al.** Otimização dos tempos de mistura e decantação no processo de coagulação/floculação da água bruta por meio da *Moringa oleifera* Lam. Acta Scientiarum. Technology, v. 30, n. 2, 2008.

**COSTA, Talita Ferreira de Rezende et al.** Investigação de diagramas de coagulação utilizando coagulantes e auxiliares de coagulação de fontes renováveis. 2013.

**GUSMÃO, André Luís da Silva.** Uso de taninos no tratamento de água para abastecimento. 2014

**HASSEMER, Maria eliza nagel; SENS, Maurício luiz.** Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. Engenharia sanitária e ambiental, v. 7, n. 1, p. 30-36, 2002.

**JORGE, Fernando Caldeira; BRITO, Paulo.** Cascas de árvores e seus extractos taninosos: propriedades e aplicações. Vida Rural, p. 19-22, 2003

**KLUMB, Alberto Kuhn; Faria, Osvaldo Luís Vieira.** Produção de coagulante vegetal catiônico a partir de cascas de eucalipto (*Eucalyptus tereticornis*). 2012.

**KOWATA, Emília Akemi; Ribeiro, José Tarcísio; TELLES, D. D.** Estudo da influência da turbidez e cor declinantes sobre a coagulação de água de abastecimento no mecanismo de adsorção neutralização de cargas. 2º Simpósio de Iniciação Científica e Tecnologia e IX Expo-Edif, São Paulo, 2000.

**MANGRICH, Antonio S. et al.** Química verde no tratamento de águas: uso de coagulante derivado de tanino de *Acacia mearnsii*. Revista Virtual de Química, v. 6, n. 1, p. 2-15, 2013.

**MARCHINI, Helder Ricardo.** Extração dos taninos da espécie *Pinus taeda* no município de Curitiba-SC e sua avaliação para aplicação industrial como adesivo modificado. 2015. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

**MEUNIER, Isabelle Maria Jacqueline; Ferreira, Rinaldo Luiz Caraciolo.** Uso de espécies produtoras de taninos para curtimento de peles no Nordeste do Brasil. Biodiversidade, v. 14, n. 1, 2015.

**MONTEIRO, Julio Marcelino et al.** Taninos: uma abordagem da química à ecologia. *Química Nova*, v. 28, n. 5, p. 892, 2005.

**Mori, F. A., Mori, C. L. S. O., Mendes, L. M., Silva, J. R. M., & Melo, V. M.** Influência do sulfito e hidróxido de sódio na quantificação em taninos da casca de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*). *Floresta e Ambiente*. Seropédica, v. 10, n. 1, p. 86-92, 2003.

**NAKAMURA, Yumiko; Tsuji, Sumiko; Tonogai, Yasuhide.** Method for analysis of tannic acid and its metabolites in biological samples: application to tannic acid metabolism in the rat. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 51, n. 1, p. 331-339, 2003.

**PADILHA, J., Ceruti, F. C., de Sousa Vidal, C. M., & Martins, C. H.** Análise da utilização de três diferentes coagulantes na remoção da turbidez de água de manancial de abastecimento. **Encontro Internacional de Produção Científica**, v. 7, 2011.

**PELEGRINO.** Empregos de coagulantes à base de taninos em sistema de pós tratamento de efluentes de reator UASB por flotação. 2011. Dissertação de mestrado. Universidade São Carlos. São Paulo.

**PÉRICO, E., Cemin, G., Lima, D. D., & Rempel, C.** Efeitos da fragmentação de habitats sobre comunidades animais: utilização de sistemas de informação geográfica e de métricas de paisagem para seleção de áreas adequadas a testes. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 12. 2005, Goiânia. Anais... Goiânia: INPE, 2005. p. 2339-2346.

**Ping, L., Pizzi, A., Guo, Z. D., & Brosse, N.** Condensed tannins extraction from grape pomace: Characterization and utilization as wood adhesives for wood particleboard. *Industrial Crops and Products*. v. 34, n. 1, p. 907-914, 2011.

**POSER, G.** In: *Aplicaciones Industriales de los Taninos Vegetales: Productos y Procesos*, Taninos: Atividades biológicas, Porto Alegre, p. 1-11. 2005.

**REVISTA VIRTUAL DE QUÍMICA ISSN 1984-6835** - Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos - por Illana Muniz Canto Brum da Silva – volume 4 -2012.

**SARTORI, C. J.** Avaliação dos teores de compostos fenólicos nas cascas de *Anadenanthera peregrina* (angico-vermelho). 2012. 94p. 2012. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira)-Universidade Federal de Lavras, Lavras.

**SILVA, Rosana Vicente da.** Uso de taninos da casca de três espécies de eucalipto na produção de adesivos para madeira. 2001.

**SILVA, S. S. T.** Estudo de adaptabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento de esgoto.1999.87 p. Dissertação (Mestrado em saúde pública). Escola nacional de saúde pública- Fundação Oswaldo Cruz, São Paulo. 1999.

**SKORONSKI, E., Niero, B., Fernandes, M., Alves, M. V., & Trevisan, V.** Estudo da aplicação de tanino no tratamento de água para abastecimento captada no rio Tubarão, na cidade de Tubarão, SC/Study of the application of tannin in the treatment of drinking water from the Tubarão River at Tubarão, SC. **Revista Ambiente & Água**, v. 9, n. 4, p. 679, 2014.

**SKORONSKI, Everton et al.** Estudo da aplicação de tanino no tratamento de água para abastecimento captada no rio Tubarão, na cidade de Tubarão, SC/Study of the application of tannin in the treatment of drinking water from the Tubarão River at Tubarão, SC. **Revista Ambiente & Água**, v. 9, n. 4, p. 679, 2014.

**SOUSA, Thaís Brito.** Uso de taninos de espécies florestais no tratamento de água para abastecimento. 2015.

**SOUZA, F.R.** Avaliação do potencial tanífero de três espécies do gênero *Eucalyptus* cultivadas no extremo sul do estado da Bahia e norte do estado do Espírito Santo. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Aracruz, 2010.

**TREVISAN, Thales Schwanka.** Coagulante Tanfloc SG como alternativa ao uso de coagulantes químicos no tratamento de água na ETA Cafezal. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

**TRUGILHO, P. F., MORI Akira, F., LIMA Tarcísio, J., & CARDOSO PEREIRA, D.** Determinação do teor de taninos na casca de *Eucalyptus* spp. *Cerne*, v. 9, n. 2, 2003.

**VERZA, Simone Gasparin.** Avaliação das variáveis analíticas dos métodos de determinação do teor de taninos totais baseados na formação de complexos com substâncias protéicas e derivados da polivinilpirrolidona. 2006.

**Vital Rocha, B., Carneiro de Cássia Oliveira, A., Pimenta Santos, A., & Lucia Della, R. M.** Adesivos à base de taninos das cascas de duas espécies de eucalipto para produção de chapas de flocos. *Revista Árvore*, v. 28, n. 4, 2004.

**WORLDSEEDSBRASIL,** Sementes caiçara. Disponível em: <[www.worldseedsbrasil.com.br/Administra/Noticias/Arq/informacoes%20importantes.pdf](http://www.worldseedsbrasil.com.br/Administra/Noticias/Arq/informacoes%20importantes.pdf)>, acessado dia 17 de maio de 2017.