

ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS  
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

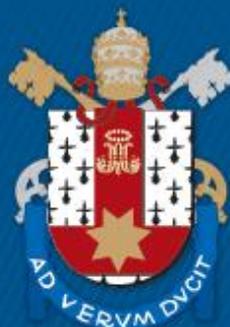
GRAZIELLE DIAS MACHADO

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE TANINOS DE *Acacia mearnsii* PARA OBTENÇÃO DE  
FLOCULANTE LIVRE DE FORMALDEÍDO**

Porto Alegre

2019

PÓS-GRADUAÇÃO - STRICTO SENSU



Pontifícia Universidade Católica  
do Rio Grande do Sul



**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE TANINOS DE *Acacia mearnsii* PARA  
OBTENÇÃO DE FLOCULANTE LIVRE DE FORMALDEÍDO**

**GRAZIELLE DIAS MACHADO**

ENGENHEIRA DE BIOPROCESSOS E BIOTECNOLOGIA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**

**Janeiro, 2019**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

## **MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE TANINOS DE *Acacia mearnsii* PARA OBTENÇÃO DE FLOCULANTE LIVRE DE FORMALDEÍDO**

**GRAZIELLE DIAS MACHADO**

ENGENHEIRA DE BIOPROCESSOS E BIOTECNOLOGIA

ORIENTADOR: PROF. DR. ROGERIO VESCIA LOUREGA

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. FERNANDO ALMEIDA SANTOS

Dissertação de mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre  
Janeiro, 2019**

## Ficha Catalográfica

M149m Machado, Grazielle Dias

Modificação química de taninos de *Acacia mearnsii* para obtenção de floculante livre de formaldeído / Grazielle Dias Machado . – 2019.

95 f.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Rogerio Vescia Lourega.

Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Almeida Santos.

1. Floculante. 2. Taninos. 3. Tratamento de efluentes. I. Lourega, Rogerio Vescia. II. Santos, Fernando Almeida. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Salete Maria Sartori CRB-10/1363



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
 ESCOLA POLITÉCNICA  
 PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

## Modificação química de taninos de *Acacia Mearnsii* para obtenção de flocculantes livre de formadeído

**CANDIDATA: GRAZIELLE DIAS MACHADO**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

*Rogério Lourega*

DR. ROGÉRIO VESCIA LOUREGA - ORIENTADOR

*Fernando Almeida Santos*

DR. FERNANDO ALMEIDA SANTOS - CO-ORIENTADOR

### BANCA EXAMINADORA

*Mariliz Soares*

DRA. MARILIZ GUTTERRES SOARES - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA - UFRGS

*Marçal Pires*

DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES - DO PGETEMA - PUCRS

**PUCRS**

Campus Central  
 Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 505 - CEP: 90619-900  
 Telephone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625  
 E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br  
 www.pucrs.br/politecnica

*“Aqueles que se sentem satisfeitos sentam-se e nada fazem. Os insatisfeitos são os únicos benfeitores do mundo.”  
(Walter S. Landor)*

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha avó Judith (*in memoriam*) que contribuiu fortemente na minha criação e foi uma grande incentivadora na minha busca de conhecimento e qualificação profissional.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço à minha família e amigos por todo o apoio nos momentos de dificuldades e incentivos durante toda minha trajetória. Em especial aos meus pais Nilzo e Marli que não mediram esforços para me ajudar em todos os momentos e minha irmã Camille que sempre está ao meu lado.

A meu namorado Diego por todo o apoio, carinho, atenção, compreensão e amor.

A meu orientador, Rogerio Lourega, e meu co-orientador, Fernando Santos, por todo o apoio, orientações, sugestões, contribuições e confiança depositada para o desenvolvimento desse trabalho.

À Tanac pelo suporte financeiro e disponibilização de seus produtos e reagentes fundamentais para a realização desse estudo.

Ao IPR (Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais) e à Escola de Ciências da PUCRS pelo espaço cedido para realização dos experimentos.

Aos colegas do IPR que contribuíram no desenvolvimento desse trabalho. Em especial à Cláudia Santos por todos os ensinamentos e confiança em mim depositada para dar continuidade ao trabalho por ela começado, e aos colegas Júlia Gomes, Douglas Faria e Rodrigo Lang, que ajudaram na realização dos experimentos.

À Capes pela bolsa de mestrado.

Por fim agradeço a todos colegas, professores e funcionários da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul que de alguma forma colaboraram em minha trajetória acadêmica.

Muito obrigada a todos!

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>7</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>8</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>11</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>13</b>
<b>LISTA DE QUADROS.....</b>	<b>14</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS, UNIDADES E ABREVIATURAS .....</b>	<b>15</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>17</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>18</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>19</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>21</b>
<b>2.1. Objetivos Específicos .....</b>	<b>21</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>22</b>
<b>3.1. Taninos.....</b>	<b>22</b>
3.1.1. Classificação .....	23
3.1.1.1. Taninos hidrolisáveis.....	23
3.1.1.2. Taninos condensados .....	24
3.1.1.3. Florotaninos .....	26
3.1.2. Extração.....	27
3.1.3. Aplicações.....	28
<b>3.2. Coagulantes/Floculantes .....</b>	<b>29</b>
3.2.1. Tipos de Coagulantes/Floculantes .....	29
3.2.2. Processos de Coagulação/Floculação e Floculação Direta .....	32
3.2.2.1. Coagulação/Floculação .....	32
3.2.2.2. Floculação direta.....	33
3.2.3. Mecanismos de Floculação.....	33
3.2.3.1. Neutralização de cargas .....	34
3.2.3.2. Formação de pontes poliméricas .....	34
3.2.3.3. Efeito eletrostático .....	35
<b>3.3. Floculantes Obtidos a Partir de Taninos .....</b>	<b>36</b>

3.3.1. Acompanhamento do nitrogênio amoniacal .....	39
3.3.2. Análise elementar .....	40
3.3.3. Potencial zeta.....	41
3.3.4. Análise de infravermelho.....	42
3.3.5. Ensaio de <i>jar test</i> .....	43
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>44</b>
<b>4.1 Síntese de Floculantes a Partir de Taninos sem a Utilização de Formaldeído</b>	<b>44</b>
4.1.1. <i>Screening</i> da influência do tempo e proporção de reagentes na síntese do floculante .....	46
4.1.2. Otimização da síntese através do DCCR.....	47
4.1.3. Acompanhamento do nitrogênio amoniacal durante a reação .....	48
<b>4.2 Avaliação do Desempenho dos Floculantes.....</b>	<b>49</b>
4.2.1. Determinação dos sólidos totais .....	50
4.2.2. Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	50
4.2.3. Análise elementar .....	50
4.2.4. Potencial zeta.....	51
4.2.5. Ensaio de <i>jar test</i> .....	51
<b>4.3 Análise Estatística.....</b>	<b>53</b>
<b>5. RESULTADOS .....</b>	<b>55</b>
5.1 Artigo.....	56
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>75</b>
<b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>77</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>78</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>84</b>
Análise de Sólidos Totais.....	84
<b>APÊNDICE B .....</b>	<b>85</b>
<b>APÊNDICE C .....</b>	<b>92</b>
Análise Elementar .....	92

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Estruturas que compõem os galotaninos [Adaptado de Arbenz e Avérous (2015)].	24
Figura 3.2. Estruturas que compõem os elagitaninos [Adaptado de Jourdes et al. (2013); Arbenz e Avérous (2015)].	24
Figura 3.3. Estrutura de um monoflavonoide [Adaptado de Arbenz e Avérous (2015)].	25
Figura 3.4. Estrutura dos blocos estruturais monoflavonoides [Adaptado de Arbenz e Avérous (2015)].	25
Figura 3.5. Modelo de estrutura de tanino condensado [Adaptado de Schofield; Mbugua; Pell (2001)].	26
Figura 3.6. Mecanismo de neutralização de cargas [Adaptado de Lee; Robinson; Chong (2014)].	34
Figura 3.7. Mecanismo de formação de pontes poliméricas [Adaptado de Yang et al. (2016)].	35
Figura 3.8. Mecanismo de efeito eletrostático (a) Partículas negativamente carregadas (b) Floculantes catiônicos (c) Floculação de neutralização de cargas por efeito eletrostático [Adaptado de Lee; Robinson; Chong (2014)].	36
Figura 3.9. Esquema da reação de Mannich [1] Formação da imina; [2] Formação da base de Mannich [Adaptado de Sánchez-Martín; Béltran-Heredia; Coco-Rivero (2014)].	37
Figura 3.10. Algumas estruturas obtidas na reação de catequina com amônia [Adaptado de Braghiroli et al. (2013)].	39
Figura 3.11. Diagrama representativo de uma partícula carregada em suspensão num meio de dispersão [Adaptado de Malvern Instruments Ltd. (2004)].	41
Figura 4.1. Aparato da reação de síntese de floculantes	46
Figura 4.2. Destilador Kjeldahl	48
Figura 4.3. Analisador elementar TruSpec CHN	51
Figura 4.4. Simulação de efluente - água com ácido húmico	52

Figura A.1. Teor de sólidos totais amostras <i>screening</i> .....	84
Figura A.2. Teor de sólidos totais amostras DCCR.....	84
Figura B.1. Fotos dos ensaios de <i>jar test</i> da etapa de <i>screening</i> da síntese de flocculantes (a) A1, (b) A2, (c) A3, (d) A4, (e) A5, (f) A6, (g) A7, (h) A8 e (i) Tanfood® .....	87
Figura B.2. Fotos dos ensaios de <i>jar test</i> da etapa de otimização da síntese de flocculantes (a) D1, (b) D2, (c) D3, (d) D4, (e) D5, (f) D6, (g) D7, (h) D8, (i) D9, (j) D10, (k) D11, (l) D12 e (m) D13.....	91
Figura C.1. Análise Elementar - Quantidade de nitrogênio (a) Amostras <i>Screening</i> (b) Amostras otimização da síntese.....	92

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Amostras sintetizadas durante <i>screening</i> da síntese de floculantes .....	46
Tabela 4.2. Faixa de valores estudados no planejamento DCCR. ....	47
Tabela 4.3. Matriz DCCR com as diferentes condições da síntese do floculante. ....	47
Tabela B.1. Resultados de <i>jar test</i> para as amostras de <i>screening</i> da síntese de floculantes .....	85
Tabela B.2. Resultados dos ensaios de <i>jar test</i> das amostras do DCCR.....	88

## LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Exemplos de floculantes poliméricos utilizados no tratamento de água e efluentes [Adaptado de Renault et al. (2009)]. .....	31
Quadro 4.1. Materiais utilizados na síntese e avaliação do desempenho dos floculantes .....	44

## LISTA DE SÍMBOLOS, UNIDADES E ABREVIATURAS

$\alpha$	Intervalo de confiança	
$\text{AlCl}_3$	Cloreto de alumínio	
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius	
CHN	Carbono, hidrogênio, nitrogênio	
Co	Cobalto	
$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono	
$C_{\text{realH}_2\text{SO}_4}$	Concentração real da solução de ácido sulfúrico	mol/L
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio	
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional	
$\Delta$	Calor	
$\text{FeCl}_3$	Cloreto férrico	
g	Gramas	
$\text{H}_2\text{O}$	Água	
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Ácido sulfúrico	
$\text{H}_3\text{BO}_3$	Ácido bórico	
L	Litros	
$m_{\text{amostra}}$	Massa de amostra	mg
mg	Miligramas	
mL	Mililitros	
mV	Milivolts	
N	Nitrogênio	
n	Número de variáveis	
$\text{Na}_2\text{SO}_3$	Sulfito de sódio	
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Sulfato de sódio	
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Carbonato de sódio	
NaOH	Hidróxido de sódio	
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	Dissulfito de sódio	
$\text{NaHSO}_3$	Bissulfito de sódio	
$\text{NH}_3$	Amônia	
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Sulfato de amônio	
$\text{NH}_4\text{OH}$	Hidróxido de amônio	

NTU	Unidade nefelométrica de turbidez	
p	Probabilidade de observação de valor	
pH	Potencial hidrogeniônico	
Pt	Platina	
uC	Unidade de cor	
$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	Volume de ácido sulfúrico	mL

## RESUMO

MACHADO, Grazielle Dias. **Modificação Química de Taninos de *Acacia mearnsii* para Obtenção de Floculante Livre de Formaldeído**. Porto Alegre. 2019. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O desenvolvimento de coagulantes/floculantes não poluentes visando substituir os convencionais, normalmente tóxicos, vem sendo bastante estudado. Uma das possibilidades é a obtenção de floculantes a partir de taninos, compostos presentes em muitas plantas. Contudo, para utilização de taninos como floculantes, é necessária sua cationização, sendo esta normalmente realizada pela reação de Mannich que requer a adição de formaldeído, um composto tóxico. Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi sintetizar um floculante a partir de taninos sem a utilização de formaldeído e otimizar essa síntese através do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Os parâmetros otimizados na síntese foram proporção de hidróxido de amônio:extrato de taninos, entre os limites de 1:1 e 5:1, e tempo de reação, entre os limites de 1 a 4h. A avaliação do potencial floculante das amostras sintetizadas foi realizada através de ensaios de *jar test*, sendo analisados dados de redução de cor e turbidez do efluente sintético a base de ácido húmico 0,01%, e os resultados obtidos foram comparados aos de um floculante comercial produzido a partir de taninos, o Tanfloc®. Os floculantes sintetizados foram submetidos a determinação de sólidos totais, análises elementar, de infravermelho e de potencial zeta. Os resultados da otimização mostraram que o efeito linear da proporção de reagentes não tem influência na síntese dos floculantes, enquanto o efeito linear do tempo e o efeito quadrático da proporção dos reagentes têm uma influência significativa na produção dos floculantes. A metodologia de síntese de floculantes proposta no presente estudo, alternativa à reação de Mannich, mostrou excelentes resultados de remoção de cor e turbidez, uma vez que 100% da turbidez e 89,9% da cor foram removidas do efluente nas condições ótimas de reação. Essa nova metodologia de síntese de floculantes a partir de taninos é uma tecnologia promissora para substituir floculantes/coagulantes convencionais pois é ambientalmente amigável.

Palavras-Chaves: Floculante, Taninos, Tratamento de efluentes.

## ABSTRACT

MACHADO, Grazielle Dias. **Chemical Modification of *Acacia mearnsii* Tannins to Obtain a Formaldehyde Free Flocculant**. Porto Alegre. 2019. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The development of non-pollutant coagulants/flocculants aiming to replace conventional ones, usually toxic, has been extensively studied. A possibility is the obtainment of flocculants from tannins, compounds present in many plants. However, in order to use tannins as flocculants, their cationization is necessary, which is normally accomplished by Mannich reaction that requires formaldehyde addition, a toxic compound. Thus, the objective of this work was to synthesize a flocculant from tannins without using formaldehyde and optimize this synthesis through a Central Composite Rotational Design (CCRD). The optimized synthesis parameters were ammonium hydroxide to tannin extract ratio, in the range of 1:1 to 5:1, and reaction time, in the range of 1 to 4h. Evaluation of synthesized samples flocculant potential was accomplished by jar tests experiments, in which color and turbidity removal from a synthetic effluent based on humic acid 0,01% were evaluated, and the obtained results were compared to results obtained by a commercial flocculant derived from tannins, Tanfloc®. Synthesized flocculants were submitted to total solids determination, elemental, FT-IR and zeta potential analysis. Optimization results showed that reagents ratio has no linear influence on flocculant synthesis, while time linear effect and reagents proportion quadratic effect have significant influence on flocculant production. The flocculant synthesis methodology proposed on this study, alternative to Mannich reaction, showed excellent results regarding turbidity and color removal, since 100% of turbidity removal and 89.9% of color removal were achieved in optimized reaction conditions. This novel tannin based flocculant synthesis methodology is a promising technology to replace conventional coagulants/flocculants, once it is environmentally friendly.

Key-words: Flocculant, Tannins, Effluent treatment.

## 1. INTRODUÇÃO

A preocupação com a utilização consciente dos recursos hídricos, disponibilidade de água e sua reutilização vem se tornando mais constante nos últimos anos. As Nações Unidas e a Organização Mundial da Saúde vêm alertando sobre a possibilidade de escassez de água e sobre a disposição de efluentes no meio ambiente sem tratamentos adequados. Nesse cenário, o uso da água deve ser otimizado para garantir sua disponibilidade para toda a população mundial. A utilização de tecnologias visando um melhor uso da água e tratamento de efluentes adequado é importante para garantir o uso sustentável dos recursos hídricos (Béltran-Heredia; Sánchez-Martín; Gómez-Muñoz, 2010).

Dentre as tecnologias amplamente utilizadas no tratamento de água e efluentes estão os processos de coagulação e floculação. O processo de coagulação consiste na desestabilização das partículas contaminantes na água ou efluente, enquanto o processo de floculação consiste na agregação entre as partículas desestabilizadas formando flocos maiores que, posteriormente, são facilmente removidos do meio por técnicas simples, tais como: sedimentação e filtração. Contudo, os coagulantes mais utilizados atualmente são os coagulantes químicos, como sulfato de alumínio, cloreto férrico e o policloreto de alumínio, que geram problemas ambientais por produzir um grande volume de lodo não-degradável, têm custo relativamente alto, bem como acarretam em riscos à saúde humana (Ramiah; Jeetah, 2015; Hameed et al., 2016).

Sendo assim, muitas pesquisas vêm focando no desenvolvimento de coagulantes e floculantes de origem natural e ambientalmente amigáveis para substituir os clássicos (Yin, 2010; Vijayaraghavan et al., 2011; Choy et al., 2014). Normalmente, os coagulantes de origem natural são seguros, não são tóxicos e não apenas geram uma menor quantidade de lodo, como o lodo gerado tem maior valor

nutricional para os micro-organismos, facilitando sua biodegradação. Essas características reduzem os custos de manuseio e tratamento do lodo. Outras vantagens que reduzem o custo do tratamento de água e efluentes, são o fato de não ser necessário realizar ajuste de pH quando se utilizam coagulantes de origem natural e, como esses coagulantes não são corrosivos, o custo com manutenção da tubulação é minimizado. Alguns coagulantes de origem natural são resíduos de frutas, resíduos agrícolas, derivados do amido, gomas, alginatos e taninos (Renault et al., 2009; Choy et al., 2014).

Dentre os possíveis substitutos aos coagulantes químicos, destacam-se os taninos que são extratos vegetais que consistem de compostos polifenólicos solúveis em água. No intuito dos taninos desempenharem o papel de coagulantes/floculantes é necessário que seja realizado um processo de cationização. Essa modificação estrutural possibilita que os taninos realizem a neutralização das cargas das partículas presentes na água e efluentes. A reação de Mannich é o processo de cationização normalmente empregado em taninos que envolve a reação com um composto nitrogenado juntamente com formaldeído resultando em um polímero de maior peso molecular e de caráter anfótero (Sánchez-Martín; Béltran-Heredia; Coco-Rivero, 2014; Hameed et al., 2016).

Apesar dos taninos serem de origem natural, o fato de ser utilizado formaldeído na produção desses coagulantes/floculantes não os torna ambientalmente amigáveis. Uma vez que parte do formaldeído pode não reagir completamente e estar presente no produto final, pode acarretar em possíveis problemas ambientais e riscos à saúde humana (Lee; Robinson; Chong, 2014). Sendo assim, o desenvolvimento de um coagulante/floculante obtido a partir de taninos que não utilize formaldeído na produção, torna-se bastante relevante de ser estudado.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral desse estudo é desenvolver uma rota química alternativa à reação de Mannich e suas variações, com o intuito de obter um floculante preparado a partir de extrato vegetal de taninos de *Acacia mearnsii* sem a utilização de formaldeído.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Promover o aumento de cargas superficiais nos taninos através da inserção de nitrogênio na sua estrutura.

- Otimizar os parâmetros reacionais de tempo e proporções dos reagentes na reação de obtenção de um floculante a partir de taninos sem a utilização de formaldeído através de um Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR), utilizando o Software Design-Expert 7.0.

- Determinar o potencial zeta do floculante para avaliar sua carga superficial e correlacionar essa propriedade com o potencial floculante.

- Determinar as quantidades de floculantes a serem utilizadas que reflitam nas maiores reduções de cor e turbidez do efluente sintético a base de ácido húmico (0,01%).

- Comparar o desempenho do floculante produzido sem a utilização de formaldeído com um floculante comercial, o Tanfloc<sup>®</sup>, obtido através da reação de Mannich.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Taninos

Os taninos são os compostos mais abundantes presentes na biomassa vegetal após a celulose, hemiceluloses e lignina. São um grupo heterogêneo de compostos polifenólicos solúveis em água com um anel aromático polidroxilado na sua estrutura. Tratam-se de metabólitos secundários das plantas que apresentam a característica de interagir e precipitar macromoléculas, como as proteínas presentes no tecido de pele de animais, realizando seu curtimento. O nome taninos é derivado do inglês "*tanning*" que significa curtimento (Grasel; Marcelo; Ferrão, 2016; Santos et al., 2017).

Os taninos são encontrados em várias plantas em diferentes partes como raízes, cascas, caules, flores, folhas, frutas e sementes, além disto são metabólitos secundários essenciais para diversas funções das plantas. As principais fontes de taninos são *Acacia* spp. e casca de *Schinopsis* spp. Outras árvores que também são ricas em taninos são *Quercus ilex*, *Quercus suber*, *Quercus robur*, *Castanea* spp. e *Pinus* spp. (Sánchez-Martín; Beltrán-Heredia; Solera-Hernández, 2010).

Esse grupo de compostos fenólicos é responsável pela maioria das propriedades organolépticas e nutricionais de alimentos derivados de plantas. As principais propriedades apresentadas pelos taninos são a habilidade de formar complexos com íons metálicos e macromoléculas como proteínas e polissacarídeos, bem como suas propriedades antioxidativas. Os mecanismos envolvidos na atividade antioxidante dos taninos envolvem a eliminação de radicais livres, a capacidade de quelar metais de transição e a inibição de enzimas pró-oxidativas e peroxidantes lipídicos (Bruyne et al., 1999; Bone; Mills, 2013).

Os taninos também se caracterizam por apresentar propriedades antibacterianas e antivirais, sendo a proteção das plantas contra agentes biológicos uma de suas principais funções. Um dos mecanismos pelos quais os taninos desempenham a sua atividade antibacteriana é através da inibição da aderência dos patógenos às plantas. Devido às suas características adstringentes podem induzir a complexação com enzimas e outros substratos antimicrobianos, sendo a toxicidade de taninos para micro-organismos bastante estudada e documentada (Santos et al., 2017). Galotaninos e procianidinas desempenham ação anti-glicosiltransferase contribuindo na inibição da aderência de bactérias. Já, o mecanismo de ação antiviral ocorre devido à ligação de moléculas de taninos à capa proteica dos vírus ou à membrana da célula hospedeira (Bruyne et al., 1999).

### **3.1.1. Classificação**

Existem três classes nas quais são divididos os taninos: florotaninos, que são compostos derivados do floroglucinol (1,3,5-tri-hidroxibenzeno), presentes principalmente em plantas não-vasculares como algas vermelhas e pardas; taninos hidrolisáveis; e taninos condensados, compostos principalmente de catecol, benzoquinona e flavonoide catequina (Santos et al., 2017).

#### **3.1.1.1. Taninos hidrolisáveis**

Os taninos hidrolisáveis são ésteres de ácido gálico (galotaninos) ou ácido elágico (elagitaninos), onde os grupos hidroxila dos açúcares são esterificados com ácidos fenólicos. Os taninos elágicos são mais comuns que taninos gálicos e provavelmente o sistema bifenil do ácido hexaidroxidifenil é resultado do acoplamento oxidativo de dois ácidos gálicos (Grasel; Marcelo; Ferrão, 2016).

Galotaninos (Figura 3.1) são taninos hidrolisáveis simples resultantes de resíduos polifenólicos e poliólicos normalmente ligados a sacarídeos. Os grupos funcionais hidroxila do resíduo poliólico podem estar parcialmente ou completamente substituídos por unidades galoil. Se a substituição é parcial, os grupamentos

hidroxila restantes podem ser substituídos por outros grupos (Arbenz; Avérous, 2015).

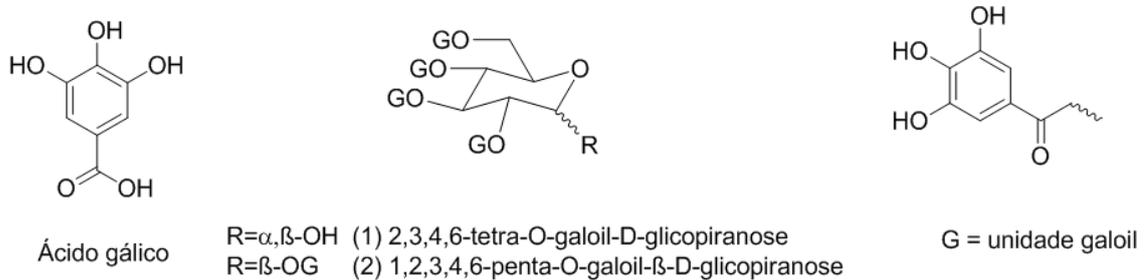


Figura 3.1. Estruturas que compõem os galotânicos [Adaptado de Arbenz e Avérous (2015)].

Elagitaninos (Figura 3.2) são formados pelo monômero hexaidroxidifenol e apresentam quiralidade causada pela presença de substituintes nas posições orto do eixo biarílico e pelo isomerismo causado pela rotação restrita em torno do eixo (Arbenz; Avérous, 2015).

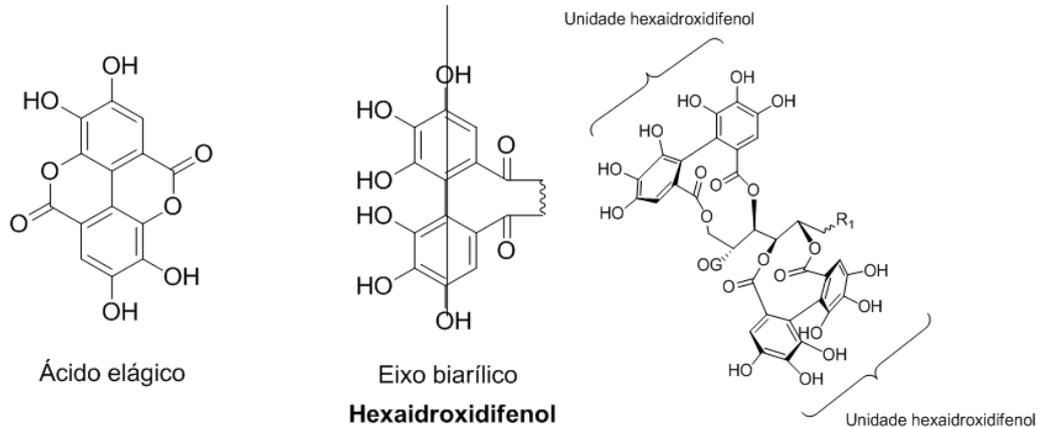


Figura 3.2. Estruturas que compõem os elagitaninos [Adaptado de Jourdes et al. (2013); Arbenz e Avérous (2015)].

### 3.1.1.2. Taninos condensados

Os taninos condensados, também conhecidos por proantocianidinas, são oligômeros de flavan-3-ol e flavan-3,4-diol condensados em direção a C4-C6 e C4-C8 da estrutura, bem como estão presentes traços de amino e iminoácidos. Além

disso, podem ser encontrados complexados com proteínas. Esse grupo representa mais de 90% da produção comercial de taninos, sendo que de 3 a 8 unidades de repetição de flavonoides são necessárias para que um tanino seja considerado condensado (Arbenz; Avérous, 2015; Grasel; Marcelo; Ferrão, 2016).

Os flavonoides são compostos de dois anéis fenólicos com reatividades diferentes, com duas possíveis configurações para cada anel, com ou sem grupos hidroxilas (OH) nas posições 5 e 5', como mostrado na Figura 3.3. Sendo assim, existem quatro possibilidades de blocos estruturais para formar os taninos condensados como mostrado na Figura 3.4.

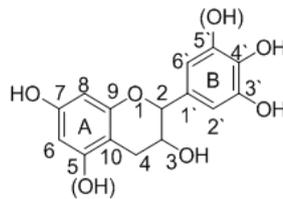


Figura 3.3. Estrutura de um monoflavonoide [Adaptado de Arbenz e Avérous (2015)].

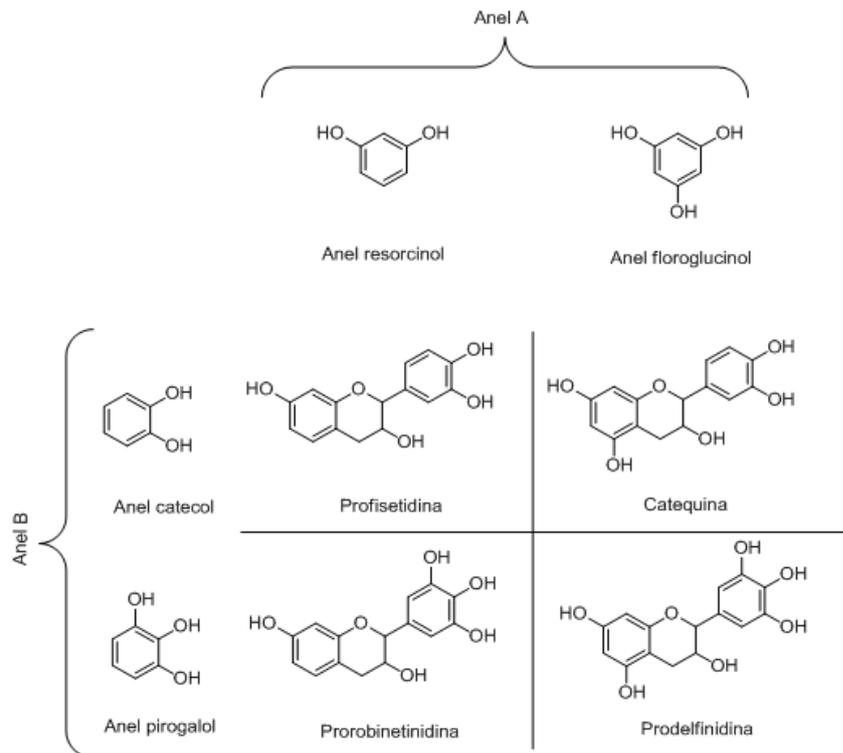


Figura 3.4. Estrutura dos blocos estruturais monoflavonoides [Adaptado de Arbenz e Avérous (2015)].

Com relação aos tipos de ligações formadas entre as unidades de monoflavonoides, ligações C4-C6 são mais encontradas em profisetidinas e prorobinetidinas, enquanto ligações C4-C8 são mais comuns em procianidinas (catequina) e prodelfinidinas. Na Figura 3.5 está representado um modelo de estrutura de um tanino condensado. Já com relação as reatividades dos anéis, o centro nucleofílico no anel A é normalmente mais reativo que o anel B. Isso ocorre devido à posição da hidroxila presente nos anéis, onde no anel A está envolvida uma ativação localizada nas posições C6 e C8, devido à estrutura de ressonância, levando à formação de um centro nucleofílico altamente reativo (Arbenz; Avérous, 2015).

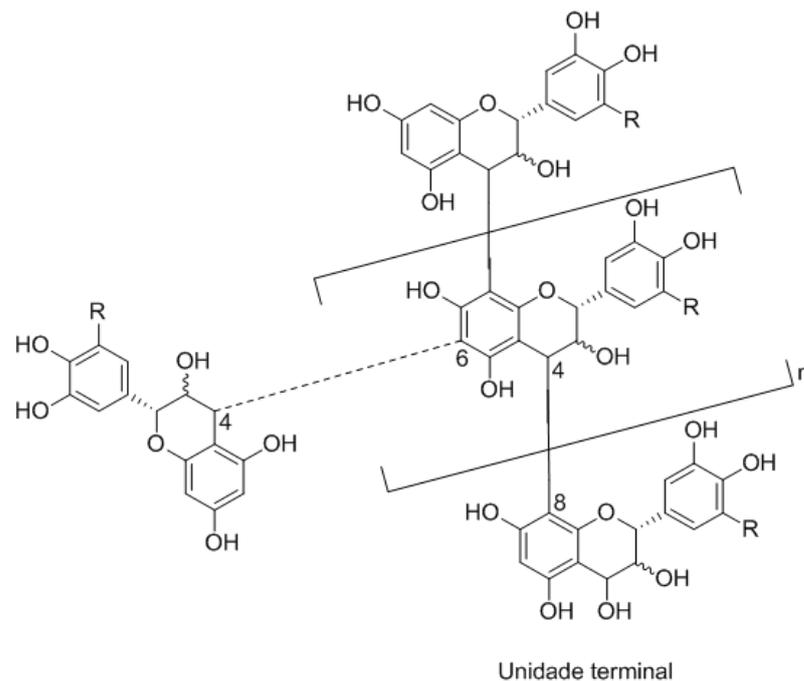


Figura 3.5. Modelo de estrutura de tanino condensado [Adaptado de Schofield; Mbugua; Pell (2001)].

### 3.1.1.3. Florotaninos

Os florotaninos são a classe de taninos presentes em plantas não-vasculares, como as algas, e são formados pela polimerização do floroglucinol (1,3,5-trihidroxibenzeno). Os florotaninos podem ser relacionados aos taninos condensados, desempenhando papéis similares e apresentando reatividades químicas

semelhantes as destes últimos. Esses compostos são derivados da condensação do acetato e malonato via reação enzimática (Arbenz; Avérous, 2015).

### 3.1.2. Extração

As fontes das quais os taninos podem ser extraídos são variadas, uma vez que várias árvores e outros tipos de plantas contêm tanto taninos hidrolisáveis como taninos condensados. Algumas espécies são fontes de taninos conhecidas devido a sua importância econômica e industrial, como a acácia negra (*Acacia mearnsii*), quebracho (*Schinopsis balansae orlorentzii*), casca de carvalho (*Quercus* spp.), castanheira (*Castanea sativa*), mangueira (*Mangifera indica*), casca de diversos tipos de coníferas, entre outras fontes das quais é possível extrair taninos (Pizzi, 2008).

As áreas com grande produção industrial de taninos são: Brasil, África do Sul, Índia, Zimbábue e Tanzânia, com extração a partir de acácia negra; Argentina, a partir de quebracho; Indonésia, a partir de mangueira; Itália e Eslovênia com extração a partir de castanheira. Ainda, existem locais com produções menores, como Chile e Turquia que possuem produção de taninos a partir de pinheiros e Polônia que possui fábricas de extração a partir de carvalho (Pizzi, 2008).

Em geral, na indústria a extração de taninos é normalmente realizada com água quente juntamente com pequenas quantidades de sais inorgânicos, este último tendo por função tornar o processo mais eficiente em termos de quantidade e qualidade dos taninos extraídos. Os sais mais utilizados na extração comercial de taninos são sais de sódio, como sulfito ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), carbonato ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), hidróxido ( $\text{NaOH}$ ), dissulfito ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) e bissulfito ( $\text{NaHSO}_3$ ) (Mori et al., 2001).

Os taninos também podem ser extraídos das plantas com metanol, etanol, acetona, ou misturas desses solventes com água através de infusões a quente. Compostos lipofílicos podem ser extraídos com éter de petróleo ou diclorometano, enquanto compostos de baixo peso molecular, como as proantocianidinas com baixo grau de polimerização, podem ser separados com acetato de etila. Separações mais específicas normalmente são feitas por cromatografia líquida. Um cuidado que deve ser tomado durante a extração é a proteção quanto à luz, já que todas as

proantocianidinas são sensíveis à luz. Além disso, os taninos hidrolisáveis podem sofrer hidrólise durante a extração (Serrano et al., 2009). Outro método tradicional de extração é a maceração à temperatura ambiente, em que são empregados diferentes tipos de solventes juntamente com agitação mecânica, sem aumento de temperatura, como alternativa para extração de taninos. Dentre as novas tecnologias sendo estudadas na obtenção de taninos pode-se destacar a extração assistida por micro-ondas e utilizando fluidos supercríticos (Paula et al., 2013; Naima et al., 2015).

No Brasil, a maior parte da extração comercial de taninos é feita a partir da casca da acácia negra. O extrato da acácia negra é composto principalmente por taninos condensados e seus meros são formados por unidades de flavanoides. As unidades flavanoides do extrato da acácia negra tendem a um padrão com 70% em moléculas de profisetidina, 25% em prorobinetidina e menos de 5% em catequina e prodelfinidina, respectivamente. Além dos flavonoides, é importante salientar que pelo menos 30% do extrato de tanino da acácia negra são gomas e açúcares, sendo que até o momento não há uma tecnologia viável que possibilite sua separação (Dick, 1981; Bianchi et al., 2015).

### **3.1.3. Aplicações**

Existem diversas aplicações industriais nas quais os taninos são largamente empregados. Dentre estas, estão a sua utilização no curtimento do couro, produção de adesivos, adsorventes biopoliméricos para tratamento de água e efluentes, aditivos químicos e alimentícios, floculantes, anticorrosivos, plastificantes de cimento, fármacos e agentes antimicrobianos (Pizzi, 2008; Grasel; Ferrão; Wolf, 2016; Santos et al., 2017).

Dentre essas aplicações, pode-se destacar a utilização de taninos na produção de floculantes ambientalmente amigáveis. Os taninos tratam-se de polímeros aniônicos biodegradáveis, que devido às suas propriedades floculantes podem ser usados na remoção de materiais suspensos e coloidais em tratamento de água bem como na remoção de surfactantes, pigmentos e corantes de efluentes. Contudo, é necessária a adição de um coagulante como o sulfato de alumínio para desestabilizar as partículas coloidais negativamente carregadas, enquanto o tanino

de caráter aniônico age como floculante para unir os agregados desestabilizados e formar flocos de tamanho apropriados à sedimentação. Uma alternativa para eliminar a adição de coagulante é realizar modificações físico-químicas nos taninos, de modo a conferir um caráter catiônico, possibilitando a utilização desse novo produto no processo de floculação direta. Um exemplo de floculante obtido a partir de taninos é o Tanfloc<sup>®</sup> produzido pela TANAC S. A. a partir da casca da acácia negra (Béltran-Heredia; Sánchez-Martín; Gómez-Muñoz, 2010).

### **3.2. Coagulantes/Floculantes**

Os efluentes resultantes das atividades de diversos tipos de indústrias normalmente contêm sólidos finos suspensos, sólidos dissolvidos, partículas orgânicas e inorgânicas, metais, entre outros tipos de impurezas. Devido ao pequeno tamanho e carga superficial presente nessas partículas, a remoção dessas partículas coloidais dos efluentes é um desafio encarado pelas indústrias (Lee; Robinson; Chong, 2014). Várias tecnologias clássicas e avançadas vêm sendo utilizadas na descontaminação de águas e efluentes, como coagulação, precipitação, extração, evaporação, adsorção em carvão ativado, troca iônica, oxidação, incineração, eletroflotação, tratamento eletroquímico, biodegradação e filtração por membranas (Renault et al., 2009).

Dentre estas, o processo de coagulação/floculação é uma das tecnologias mais empregadas em tratamento de água e efluentes para realizar separações sólido-líquido devido ao seu custo-benefício e facilidade de operação. Nos processos de coagulação/floculação, os pequenos coloides suspensos são desestabilizados pela adição de coagulantes. Após a etapa de coagulação, segue a etapa de floculação, na qual as partículas desestabilizadas se agregam formando flocos maiores que podem ser removidos por sedimentação (Lee; Robinson; Chong, 2014; Yang et al., 2016).

#### **3.2.1. Tipos de Coagulantes/Floculantes**

Existem duas principais classes de materiais que são utilizadas em processos de coagulação e floculação. A primeira classe composta por coagulantes orgânicos e

inorgânicos incluindo aditivos minerais, como sais de cálcio; sais metálicos hidrolisáveis, como sulfato de alumínio e cloreto férrico; metais pré-hidrolisados, como policloreto de alumínio; e polieletrólitos, estes últimos que atuam como auxiliares de coagulação. A segunda classe compreende floculantes orgânicos incluindo polieletrólitos catiônicos e aniônicos; polímeros não-iônicos, anfóteros e modificados hidrofobicamente; e floculantes naturais como derivados do amido, alginatos e taninos (Renault et al., 2009).

O processo de coagulação é normalmente realizado empregando sais metálicos inorgânicos, especialmente utilizando sulfatos, cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) e cloreto de alumínio ( $\text{AlCl}_3$ ). Os cátions metálicos desestabilizam os colóides presentes no efluente, interagindo especificamente e os neutralizando (Renault et al., 2009). Embora esses coagulantes químicos apresentem um bom desempenho no tratamento da turbidez de água e efluentes, a sua utilização acarreta em problemas ambientais, bem como efeitos prejudiciais à saúde humana. Com relação aos problemas ambientais, uma das maiores desvantagens de empregar coagulantes de metais hidrolisáveis é a geração de grandes volumes de lodo não-degradável devido à natureza do coagulante. Quando o cloreto de alumínio é empregado, o lodo gerado contendo alumínio apresenta outro problema que é a fitotoxicidade do alumínio, uma vez que o alumínio pode se ligar ao fósforo inorgânico, e ser absorvido junto com este último pelas plantas (Choy et al., 2014).

Com relação aos floculantes orgânicos, existem dois principais grupos de compostos disponíveis comercialmente: 1) materiais sintéticos feitos a partir de diferentes monômeros como acrilamida, ácido acrílico e cloreto de dialildimetilamônio; e 2) materiais orgânicos de origem natural, tais como: amido, celulose, alginato, taninos e gomas naturais. Uma das vantagens da utilização de floculantes poliméricos é a habilidade de produzirem flocos grandes, densos, compactos, mais fortes e com boa sedimentação quando comparados aos flocos obtidos através do processo de coagulação. Outra vantagem é a redução do volume de lodo gerado, visto que os polímeros empregados como floculantes, desestabilizam os contaminantes presente na água através de diferentes mecanismos que serão discutidos em maior detalhe posteriormente. No Quadro 3.1

são exemplificados alguns dos floculantes poliméricos utilizados no tratamento de água e efluentes (Renault et al., 2009).

Quadro 3.1. Exemplos de floculantes poliméricos utilizados no tratamento de água e efluentes [Adaptado de Renault et al. (2009)].

<b>Polieletrólitos catiônicos</b>	<b>Polieletrólitos aniônicos</b>	<b>Polímeros não-iônicos</b>
Poli(cloreto de dialildimetilamônio)	Poliacrilamidas aniônicas	Poliacrilamida
Polímeros de epicloroidrina/dimetilamina	Polímeros de ácidos carboxílicos	Derivados de amido
Poliacrilamidas catiônicas	Polímeros de ácido fosfórico	Derivados de celulose
Poli(alquilaminas)	Polímeros de ácido sulfônico	Taninos
Derivados de poli(estireno)	Polissacarídeos sulfatados	
Ionenos	Lignosulfonatos modificados	
Polímeros sulfonados		

A utilização de coagulantes/floculantes de origem natural apresenta várias vantagens do ponto de vista ambiental quando comparados a coagulantes químicos. Normalmente, coagulantes/floculantes de origem natural, também chamados biofloculantes, não são tóxicos, e não apenas geram uma quantidade menor de lodo, mas também o lodo gerado tem um valor nutricional maior, ou seja, pode ser biodegradado. Devido a tais características, bem como ao fato de não haver necessidade de realizar ajuste de pH como é necessário quando se utiliza alumínio, os custos de tratamento e disposição do lodo são reduzidos, tornando sua utilização sustentável (Choy et al., 2014).

Apesar das vantagens da utilização de coagulantes/floculantes de origem natural, os coagulantes químicos ainda são os mais empregados nos processos de tratamento de efluentes. Alguns dos fatores que dificultam a comercialização utilização dos coagulantes/floculantes de origem natural são: a competição de mercado, uma vez que o mercado de coagulantes químico está bem estabelecido; relutância da indústria de adotar uma nova tecnologia; aprovações regulatórias, um controle rígido é realizado para determinar quais materiais podem ser empregados no tratamento de água potável; e aspectos financeiros, pois o custo dos materiais de origem natural pode ser mais elevado que o de coagulantes químicos (Choy et al., 2014).

Com relação ao mecanismo de ação dos floculantes de origem natural, estudos mostraram que os biofloculantes conseguem desestabilizar as partículas coloidais através do aumento da força iônica e de uma pequena redução no potencial zeta. Outro mecanismo proposto é que os biofloculantes adsorvem especificamente contraíons neutralizando as cargas das partículas, uma vez que possuem diferentes grupos funcionais que podem interagir com os contaminantes. Os diferentes métodos envolvendo o processo de floculação no tratamento de água e efluentes e os diferentes mecanismos envolvidos estão mais detalhados a seguir (Lee; Robinson; Chong, 2014).

### **3.2.2. Processos de Coagulação/Floculação e Floculação Direta**

Existem dois métodos de tratamento de água e efluentes envolvendo a floculação, sendo eles a coagulação/floculação e a floculação direta. Esses dois tipos de processos estão explicados em maior detalhe a seguir (Lee; Robinson; Chong, 2014).

#### **3.2.2.1. Coagulação/Floculação**

O processo de coagulação/floculação é o método de tratamento convencional no qual sais inorgânicos catiônicos de metais, como sulfato de alumínio por exemplo, são empregados como coagulantes, e polímeros não-iônicos ou iônicos de cadeia longa são empregados como floculantes. A adição das espécies catiônicas tem por função desestabilizar os coloides presentes no efluente, visto que neutralizam os coloides que são negativamente carregados. No que se refere aos polímeros aniônicos/não-aniônicos, sua função como floculante é aglomerar os pequenos flocos formados na coagulação, resultando em flocos maiores e mais densos, facilitando sua remoção nas etapas subsequentes de sedimentação, flotação e filtração. A utilização de floculantes além de aumentar a densidade dos flocos, também reduz o consumo de coagulantes (Renault et al., 2009; Lee; Robinson; Chong, 2014).

### 3.2.2.2. Floculação direta

Na floculação direta, polímeros catiônicos de alto peso molecular com densidade média de carga são utilizados. Esse tratamento tem duas funções, a primeira é neutralizar as cargas negativas das partículas coloidais, e a segunda é aproximar as partículas desestabilizadas agregadas para formar flocos. Uma das vantagens da floculação direta é que não há necessidade do ajuste de pH, que é necessária no processo de coagulação/floculação no qual os precipitados dos hidróxidos metálicos apenas são obtidos após adição do coagulante e alteração de pH. Outras vantagens são: 1) menor volume de lodo gerado, uma vez que os flocos são mais densos e melhor empacotados; 2) o lodo gerado muitas vezes não precisa de tratamento adicional devido ao fato de muitos dos polímeros utilizados serem encontrados na natureza. A principal desvantagem da floculação direta é que sua aplicação é limitada a efluentes contendo principalmente carga orgânica, enquanto o processo convencional de floculação/coagulação pode ser utilizado em efluentes contendo tanto matéria orgânica como inorgânica. Os polímeros catiônicos conseguem interagir apenas com sólidos suspensos e partículas coloidais, e por essa razão, a floculação direta é eficiente apenas para remoção de matéria orgânica. Quando o efluente contém partículas sólidas dissolvidas, como metais, a maioria dos polímeros catiônicos não consegue interagir com essas partículas, sendo necessária a utilização de coagulantes químicos num processo de coagulação/floculação (Lee; Robinson; Chong, 2014).

### 3.2.3. Mecanismos de Floculação

A formação dos flocos envolve uma série de etapas, incluindo: a dispersão do floculante; difusão do floculante até a interface sólido-líquido; adsorção do floculante nas partículas; colisão das partículas carregando o floculante adsorvido com outras partículas; adsorção do floculante em outras partículas formando microflocos; e crescimento dos microflocos até a formação de flocos maiores e mais fortes através de sucessivas etapas de colisão e adsorção (Lee; Robinson; Chong, 2014).

Vários mecanismos de floculação explicando como ocorre o processo de desestabilização de coloides e suspensões por polímeros foram propostos. Alguns

desses mecanismos são: neutralização de cargas, formação de pontes poliméricas e efeito eletrostático (Renault et al., 2009).

### 3.2.3.1. Neutralização de cargas

O mecanismo de neutralização de cargas é baseado no modelo da dupla camada elétrica difusa e na teoria DVLO (Derjugin-Landau-Verwey-Overbeek). Nos efluentes, a maioria das partículas coloidais dispersas são carregadas, e o sistema apresenta um equilíbrio dinâmico relativo devido aos efeitos de repulsões eletrostáticas entre essas partículas carregadas. Quando flocculantes com cargas opostas às partículas presentes no efluente são adicionados ao meio, tanto a força iônica como a concentração de contraíons nas duplas camadas difusas aumentam. Com isto, muitos contraíons conseguem difundir entre as compactas duplas camadas elétricas dos contaminantes dispersados. Desse modo, ocorre a redução das cargas das partículas e diminuição do potencial zeta (carga superficial), possibilitando uma maior frequência e eficiência de colisão entre os coloides suspensos, e assim aumentando a instabilidade do sistema. A redução da carga superficial das partículas permite a formação de forças de atração de Van der Waals levando à agregação inicial dos materiais finos e coloidais suspensos formando microflocos, como está representado na Figura 3.6 (Lee; Robinson; Chong, 2014; Yang et al., 2016).

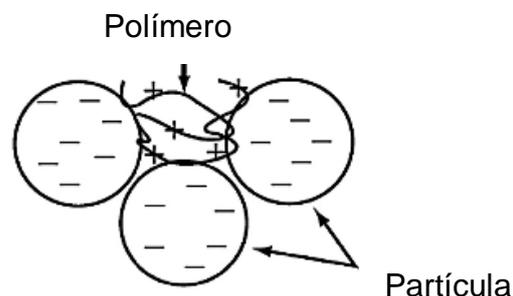


Figura 3.6. Mecanismo de neutralização de cargas [Adaptado de Lee; Robinson; Chong (2014)].

### 3.2.3.2. Formação de pontes poliméricas

O mecanismo de formação de pontes poliméricas ocorre em duas etapas. Primeiramente, os flocculantes poliméricos com cadeia longa se adsorvem na

superfície de uma partícula e, na sequência, se ligam a diversas outras partículas formando pontes poliméricas entre os contaminantes do meio. Esse tipo de efeito é observado em floculantes com estruturas longas, uma vez que com uma conformação mais estendida da cadeia polimérica, maior é o efeito de formação das pontes, bem como o aumento da massa molecular do polímero contribui para uma maior formação de pontes poliméricas. Uma representação esquemática desse mecanismo é mostrada na Figura 3.7 (Yang et al., 2016).

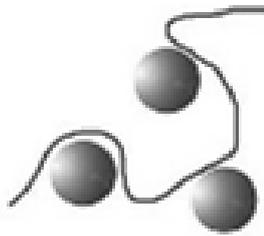


Figura 3.7. Mecanismo de formação de pontes poliméricas [Adaptado de Yang et al. (2016)].

#### 3.2.3.3. Efeito eletrostático

O mecanismo de floculação por efeito eletrostático ocorre quando são utilizados polieletrólitos de baixa massa molecular altamente carregados. Quando o polímero catiônico altamente carregado adsorve em uma superfície coloidal carregada negativamente, mas com poucas cargas superficiais, não é fisicamente possível que cada parte da superfície carregada seja neutralizada por um segmento do polímero catiônico, levando a formação de "ilhas" entre regiões não cobertas, das superfícies negativamente carregadas. Uma consequência desse tipo de mecanismo, é a atração eletrostática entre as áreas positivas e negativas, que levam à agregação de partículas e formação dos flocos. Esses tipos de flocos formados não são tão fortes quanto os flocos formados pelo mecanismo de pontes poliméricas, mas são mais fortes que aqueles formados pelo mecanismo de neutralização de cargas. Na Figura 3.8 está representado um esquema do mecanismo de formação de flocos por efeito eletrostático (Lee; Robinson; Chong, 2014).

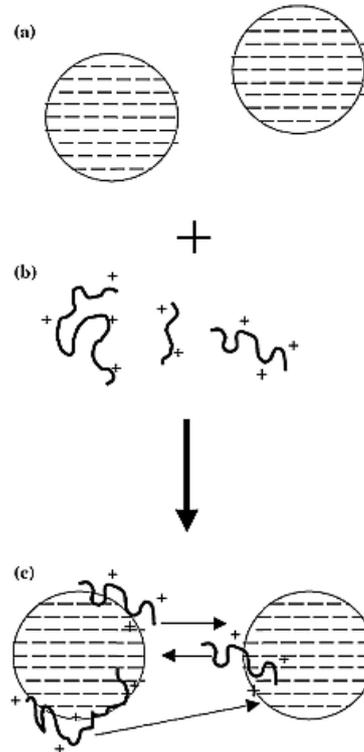


Figura 3.8. Mecanismo de efeito eletrostático (a) Partículas negativamente carregadas (b) Floculantes catiônicos (c) Floculação de neutralização de cargas por efeito eletrostático [Adaptado de Lee; Robinson; Chong (2014)].

### 3.3. Floculantes Obtidos a Partir de Taninos

Os taninos vêm sendo utilizados como matéria-prima para a produção de novos floculantes devido a algumas vantagens de sua utilização quando comparados aos floculantes e coagulantes tradicionais. Dentre essas vantagens pode-se destacar que a utilização de taninos modificados no tratamento de efluentes é tecnologicamente mais fácil, uma vez que requer doses menores, não há necessidade de ajuste de pH, e uma única espécie desempenha o papel de floculante e coagulante (Béltran-Heredia; Sánchez-Martín, 2009a). Além disso, os taninos são de origem natural, de fácil extração e manipulação e podem ser obtidos de vários tipos de plantas (Sánchez-Martín; Béltran-Heredia; Coco-Rivero, 2014).

Em relação à utilização de taninos como coagulantes/floculantes é necessário realizar um processo de modificação na sua estrutura. Esse processo é a cationização, que tem por finalidade estabelecer um caráter catiônico nas moléculas de tanino favorecendo a neutralização de cargas no processo de coagulação. A

cationização não altera algumas propriedades pré-existentes nos taninos, como solubilidade, estabilidade em diferentes faixas de pH, e atividade quelante de metais, ao mesmo tempo em que fornece um caráter catiônico, permitindo a desestabilização de coloides aniônicos. A desestabilização das cargas, seguida da sedimentação possibilita a remoção de uma variedade de substâncias aniônicas de efluentes, incluindo tintas, surfactantes e matéria orgânica (Béltran-Heredia; Sánchez-Martín; Gómez-Muñoz, 2010; Hameed et al., 2016).

A cationização dos taninos normalmente é realizada através da reação de Mannich ou de suas variações, muitas das quais patenteadas. Através da reação de Mannich, os taninos sofrem uma aminometilação pela reação de um aldeído e uma amina. Normalmente, emprega-se um composto nitrogenado como cloreto de amônio, mono- ou dietilamina, juntamente com o aldeído, sendo o formaldeído o mais utilizado. A reação de Mannich ocorre em duas etapas, na primeira ocorre a formação inicial da imina e na segunda etapa a formação da base de Mannich (Figura 3.9). O polímero de tanino resultante da reação apresenta um maior peso molecular, devido às ligações cruzadas formadas na reação na presença de formaldeído e da base da Mannich. Outra característica do produto da reação é o caráter anfótero devido à presença de aminas catiônicas e grupamentos fenólicos aniônicos (Sánchez-Martín; González-Velasco; Béltran-Heredia, 2010; Sánchez-Martín; Béltran-Heredia; Coco-Rivero, 2014).

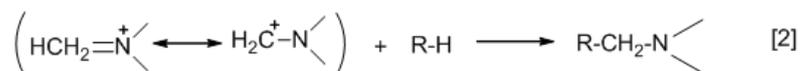
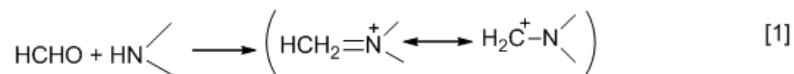


Figura 3.9. Esquema da reação de Mannich [1] Formação da imina; [2] Formação da base de Mannich [Adaptado de Sánchez-Martín; Béltran-Heredia; Coco-Rivero (2014)].

Um floculante/coagulante comercial desenvolvido a partir de taninos é o Tanfloc<sup>®</sup>, produzido pela empresa Tanac S. A. O Tanfloc<sup>®</sup> é obtido do extrato de taninos da casca de *Acacia mearnsii*, constituído principalmente de flavonoides, e modificado pela adição de grupos de gomas hidrocoloidais e outros sais solúveis

incluídos na estrutura do tanino com uma modificação química que inclui um nitrogênio quaternário, responsável por conferir caráter catiônico ao produto. Esse caráter catiônico permite seu uso na floculação direta sem a adição de um coagulante e sem a necessidade de ajustar o pH (Lee; Robinson; Chong, 2014).

Um dos problemas da reação de Mannich para cationização de taninos é a necessidade da utilização de formaldeído, pois esse composto é prejudicial para a saúde humana e meio ambiente, e parte dele pode permanecer no produto final por não haver reagido completamente. Quando o formaldeído é liberado na água, o mesmo é degradado, e apesar de não se acumular no ambiente, sua contínua liberação e formação leva a exposições prolongadas na região de liberação. O formaldeído é um composto solúvel em água, altamente reativo com macromoléculas biológicas e rapidamente metabolizável, o que o torna tóxico para humanos. A exposição ao formaldeído causa efeitos adversos primeiramente nos tecidos e órgãos com os quais o composto entra em contato mais rapidamente, como os tratos respiratório e aerodigestivo, bem como mucosas oral e gastrointestinal. Dentre os efeitos causados à saúde humana pelo formaldeído estão irritação nos olhos, trato respiratório e pele. Existem também dados sobre ecotoxicidade causada por formaldeído para vários organismos terrestres e aquáticos. O limite tolerável de concentração de formaldeído na água potável estabelecido pelo IPCS (International Programme on Chemical Safety) é de 2,6mg/L (Liteplo et al., 2002; Lee; Robinson; Chong, 2014).

Nesse contexto, o estudo de novas metodologias de produção de flocculantes a partir de taninos sem a utilização de formaldeído é extremamente relevante. Em um estudo, Braghiroli et al. (2013) investigaram a reação de taninos condensados com amônia, utilizando a catequina como composto modelo de flavonoide. Nesse estudo envolvendo a aminação da catequina foram testados diferentes parâmetros, como diferentes proporções de catequina para solução aquosa de amônia, e diferentes condições de pH da mistura reacional. Além disso, foi observado que a aminação não é sempre regioseletiva, sendo evidenciado através das técnicas de caracterização empregadas a multiaminação de vários grupos hidroxilas fenólicas, abertura do heterociclo presente na catequina, bem como oligomerização e ligações cruzadas através da formação de pontes  $-N=$  entre unidades de flavonoides. Na

Figura 3.10, são mostradas algumas das estruturas formadas nas reações testadas nesse estudo. Apesar do estudo não ter por objetivo a obtenção de floculantes a partir de taninos, as estruturas obtidas pelas reações de aminação propostas nele podem apresentar caráter catiônico na água quando em pHs ácidos, o que possibilita uma adaptação dessa metodologia para obtenção de floculantes de taninos sem a adição de formaldeído.

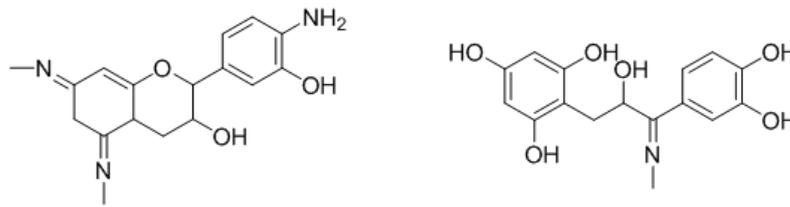


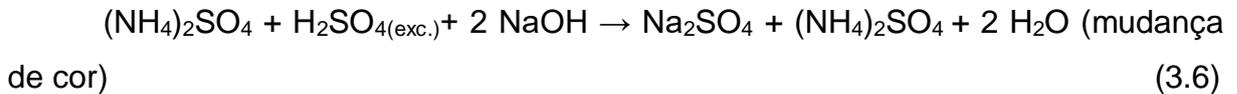
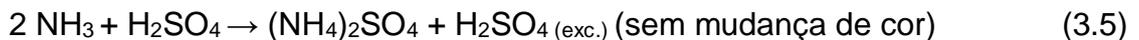
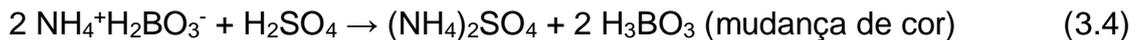
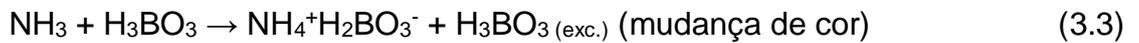
Figura 3.10. Algumas estruturas obtidas na reação de catequina com amônia [Adaptado de Braghiroli et al. (2013)].

A fim de avaliar o potencial de utilização de taninos modificados com hidróxido de amônio em processos de floculação, algumas técnicas de caracterização do floculante e testes do seu desempenho na remoção de turbidez e cor de água e efluentes podem ser realizados. As técnicas de caracterização do floculante e testes de seu desempenho empregadas no presente trabalho são abordadas a seguir.

### 3.3.1. Acompanhamento do nitrogênio amoniacal

Durante as reações de síntese de floculantes baseadas na modificação do extrato de taninos com hidróxido de amônio, é possível realizar o acompanhamento do nitrogênio amoniacal da mistura reacional. Esse acompanhamento pode ser realizado através da determinação do nitrogênio amoniacal ao longo da reação através do método Kjeldahl. Esse método de determinação de nitrogênio foi proposto por Johan Kjeldahl em 1883 e possibilita a quantificação do nitrogênio orgânico, inorgânico e total presente em diferentes substâncias. Esse método se divide em três etapas: (1) digestão: decomposição do nitrogênio de amostras orgânicas utilizando uma solução de ácido sulfúrico concentrado (Eq. 3.1); (2) destilação: adição de um excesso de uma base à mistura digerida com ácido para

converter  $\text{NH}_4^+$  em  $\text{NH}_3$ , seguida da evaporação e condensação do gás  $\text{NH}_3$  em uma solução de recebimento (Eq. 3.2); e (3) titulação: quantificação da amônia na solução de recebimento. A solução de recebimento pode ser o ácido bórico (Eq. 3.3), permitindo a titulação direta com ácido sulfúrico (Eq. 3.4) ou a solução de recebimento pode ser o ácido sulfúrico (Eq. 3.5), sendo realizada uma retrotitulação com hidróxido de sódio (Eq. 3.6) (Labconco Corporation, 1998).



### 3.3.2. Análise elementar

A análise elementar é um método rápido para determinação de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre em diversos tipos de materiais. Sendo assim, é uma caracterização que pode ser realizada para avaliar a incorporação de nitrogênio na estrutura do floculante sintetizado a partir de taninos. Essa análise é baseada no método clássico de Pregl-Dumas, consistindo da combustão das amostras em altas temperaturas em um ambiente rico em oxigênio (Thompson, 2008).

No processo de combustão a aproximadamente  $1000^\circ\text{C}$ , o carbono é convertido a dióxido de carbono, hidrogênio à água, nitrogênio a gás nitrogênio e óxidos de nitrogênio, e o enxofre é convertido a dióxido de enxofre. Os produtos da combustão são removidos da câmara por um gás inerte, como o hélio, e passam por cobre aquecido de alta pureza, cuja função é remover oxigênio não consumido e

converter óxidos de nitrogênio em gás nitrogênio. Os gases passam por “armadilhas” de absorção de modo a permitir a passagem apenas de dióxido de carbono, água, gás nitrogênio e dióxido de enxofre. Após ocorre a etapa de detecção, que pode ocorrer de diferentes formas dependendo do tipo de equipamento, incluindo: (a) separação por cromatografia gasosa seguida de quantificação usando detecção de condutividade térmica; (b) separação parcial por cromatografia gasosa seguida de detecção de condutividade térmica (apenas para CHN); (c) série de células separadas de infravermelho e de condutividade térmica para detecção individual dos compostos (Thompson, 2008).

### 3.3.3. Potencial zeta

Grande parte das soluções líquidas, como as soluções flocculantes por exemplo, contém íons - partículas carregadas - que podem ser atraídas por cargas opostas das superfícies de outras partículas presentes no meio. A presença de uma carga líquida na superfície das partículas presentes na solução flocculante perturba a distribuição de íons na interface, aumentando a concentração de contraíons nessa região. Esse efeito leva a formação de uma dupla camada elétrica ao redor das partículas carregadas no meio, como pode ser observado na Figura 3.11 (Malvern Instruments Ltd., 2004).

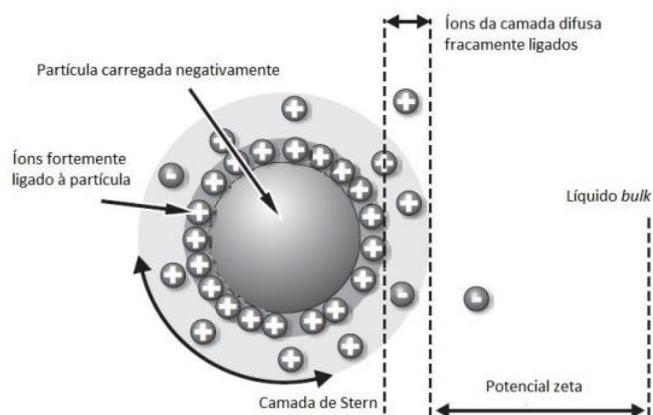


Figura 3.11. Diagrama representativo de uma partícula carregada em suspensão num meio de dispersão [Adaptado de Malvern Instruments Ltd. (2004)].

Ao redor das partículas carregadas formam-se duas regiões, uma mais interna, denominada camada de Stern, onde os íons encontram-se mais fortemente

ligados, e uma região mais externa, denominada camada difusa, onde os íons estão menos ligados. Na camada difusa, existe um limite teórico onde os íons e partículas tornam-se estáveis. Quando uma partícula se movimenta na solução, alguns íons dentro desse limite se movem, mas, além deste limite, existem íons que não se movimentam juntamente com a partícula. Esta fronteira é chamada de superfície de cisalhamento hidrodinâmico, e o potencial que existe neste limite é conhecido como potencial zeta (PZ). O potencial zeta é utilizado para avaliar a estabilidade de um sistema coloidal, de modo que valores altos de potencial zeta, tanto negativos quanto positivos, mostram uma tendência de repulsão das partículas, tornando a solução mais estável e não favorecendo a floculação. No entanto, menores valores de potencial zeta indicam não haver impedimento para a aglomeração das partículas (Malvern Instruments Ltd., 2004).

A medição do potencial zeta é realizada pela técnica de espalhamento de luz eletroforético (ELS), na qual se mede a velocidade de uma partícula movimentando-se em um determinado líquido, quando um campo elétrico é aplicado. A velocidade da partícula é convertida para o valor de seu potencial zeta, sendo que essa medida indica a mobilidade eletroforética que está relacionada à estabilidade do sistema sendo analisado. A mobilidade eletroforética é obtida por ensaio de eletroforese sobre a amostra e medição da velocidade das partículas usando a velocimetria de laser doppler (LDV) (Malvern Instruments Ltd., 2004).

#### **3.3.4. Análise de infravermelho**

A espectroscopia de absorção no infravermelho é baseada no fato de as ligações químicas apresentarem frequências específicas às quais vibram, em níveis de energia bem definidos. Essas frequências de vibração estão relacionadas à forma da molécula, seus níveis de energia e massa dos átomos que a constituem. Sendo assim, cada frequência de vibração pode ser associada a um tipo específico de ligação química. Desse modo, as bandas que aparecem nas diferentes regiões do espectro de infravermelho podem ser associadas a grupamentos específicos presentes nas moléculas. A espectroscopia de infravermelho é uma técnica que permite identificar quais grupamentos uma determinada molécula possui através dos

picos de absorção observados em um espectro de infravermelho (Silverstein; Webster; Kiemle, 2005).

### **3.3.5. Ensaio de *jar test***

O *jar test* ou teste de jarros é o ensaio mais amplamente utilizado na avaliação dos processos de coagulação e floculação. Nestes ensaios, as condições dos processos de coagulação/floculação são reproduzidas, principalmente com relação ao tempo de mistura e velocidade de agitação. O equipamento de *jar test* permite a realização de seis ensaios simultâneos, possibilitando a avaliação da melhor dosagem de coagulante/floculante utilizada, bem como a qualidade do efluente clarificado em relação a cor e turbidez (Botari, A.; Botari, J. C.; Greatti, 2016).

Nos ensaios de *jar test* é possível realizar testes em águas superficiais, efluentes ou águas e efluentes preparados em laboratório que simulem os compostos presentes nos sistemas reais. Dentre os compostos que podem ser empregados na preparação de efluentes simulados, tem-se o ácido húmico, um composto modelo de matéria orgânica natural utilizado frequentemente para simular efluentes com excesso de matéria orgânica. Substâncias húmicas são componentes naturais dos ambientes aquáticos, sendo que até 82% do carbono orgânico total nas águas superficiais e subterrâneas é composto por substâncias húmicas. Além de substâncias húmicas serem encontradas nas águas naturais, o ácido húmico também está presente em efluentes industriais, como na indústria de tecidos e de papel e celulose, justificando sua utilização como composto modelo de matéria orgânica natural em ensaios de *jar test* (Libecky; Dziejowski, 2007).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa seção está descrita a metodologia utilizada na rota química proposta para a obtenção de floculantes a partir de taninos se a utilização de formaldeído, bem como as caracterização e testes de aplicação empregados.

Todos os materiais utilizados na síntese e na avaliação do desempenho dos floculantes obtidos a partir de taninos sem a utilização de formaldeído estão listados no Quadro 4.1.

Quadro 4.1. Materiais utilizados na síntese e avaliação do desempenho dos floculantes

<b>Materiais</b>	<b>Fornecedor</b>	<b>Pureza (%)</b>	<b>Aplicação</b>
Tanfood®	Tanac SA.	93,5	Síntese dos floculantes
Hidróxido de amônio	Merck	25	Síntese dos floculantes
Ácido clorídrico	Merck	37	Síntese dos floculantes
Tanfloc SG®	Tanac SA.	30-34*	Controle <i>jar test</i>
Ácido húmico sal sódico	Sigma-Aldrich	**	Preparo do efluente sintético
Óxido de magnésio	Merck	97	Nitrogênio amoniacal
Ácido bórico	Nuclear	99	Nitrogênio amoniacal
Vermelho de metila	Nuclear	**	Nitrogênio amoniacal
Azul de metileno	Merck	≥ 82	Nitrogênio amoniacal
Etanol	Dinâmica	96	Nitrogênio amoniacal
Ácido sulfúrico	Anidrol	95-98	Nitrogênio amoniacal

\* Teor de sólidos totais

\*\* Não informada

### 4.1 Síntese de Floculantes a Partir de Taninos sem a Utilização de Formaldeído

A metodologia da síntese de floculantes foi adaptada de Braghiroli et al. (2013). Os parâmetros variados visando a otimização da síntese foram a proporção de hidróxido de amônio em relação ao extrato de taninos e o tempo da reação. As

proporções de hidróxido de amônio em relação ao extrato de taninos foram calculadas em base molar. Devido ao fato de não haver uma composição molar exata do extrato de taninos, bem como haver a presença de gomas e açúcares no extrato, para fins de cálculo, assumiu-se para a massa molar do extrato o valor de 290,26 g/mol, equivalente à média aritmética das massas molares dos quatro flavonoides presentes no extrato (profisetidinas, prorobinetidinas, catequina e prodelfinidina)(Dick, 1981; Bianchi et al., 2015).

Um esquema do aparato utilizado nas sínteses está representado na Figura 4.1. Para cada síntese, uma solução aquosa de Tanfood® (extrato em pó de taninos da casca de acácia negra) foi preparada, sendo que para cada uma delas, 20g de Tanfood® e 100mL de água destilada foram empregados. Nas sínteses, a solução aquosa de Tanfood® foi adicionada por gotejamento no hidróxido de amônio sob agitação. As quantidades de hidróxido de amônio utilizadas variaram de acordo com suas proporções molares em relação ao extrato de taninos, sendo os volumes empregados em cada síntese apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.3 nas seções a seguir. O tempo de reação começou a ser contado ao fim da adição da solução aquosa de extrato de taninos ao hidróxido de amônio, e as reações foram conduzidas sob agitação constante à temperatura ambiente (20-25°C). Diferentes tempos reacionais foram testados como pode ser observado nas Tabelas 4.1 e 4.3. As medições do pH da mistura reacional foram realizadas com um pHmetro modelo DME-CV1 da Digimed no início e no fim do tempo pelo qual a reação foi conduzida. Ao final da reação, a mistura reacional foi acidificada com ácido clorídrico até pH entre 2,0 e 1,0, a fim de evitar a perda de nitrogênio da amostra devido à evaporação na forma de amônia e protonar os grupamentos nitrogenados inseridos na estrutura do tanino durante a reação.

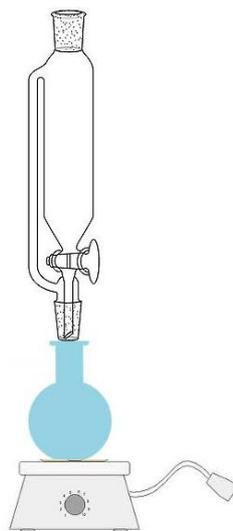


Figura 4.1. Aparato da reação de síntese de flocculantes

#### 4.1.1. *Screening* da influência do tempo e proporção de reagentes na síntese do flocculante

Uma avaliação inicial do desempenho dos produtos das sínteses como flocculante foi realizada. Nessa avaliação, proporções de 3:1 e 5:1 (hidróxido de amônio:solução aquosa de Tanfood®) foram utilizadas e tempos de duração da reação entre 1 e 4h foram avaliados. Na Tabela 4.1 estão apresentadas as amostras sintetizadas nessa etapa.

Tabela 4.1. Amostras sintetizadas durante *screening* da síntese de flocculantes

Nome da amostra	Proporção molar (NH <sub>4</sub> OH:tanino)	Volume NH <sub>4</sub> OH (mL)	Tempo de reação (h)
A1	3:1	30	1
A2	3:1	30	2
A3	3:1	30	3
A4	3:1	30	4
A5	5:1	50	1
A6	5:1	50	2
A7	5:1	50	3
A8	5:1	50	4

#### 4.1.2. Otimização da síntese através do DCCR

A partir dos resultados obtidos no teste preliminar decidiu-se realizar a otimização da síntese utilizando os seguintes parâmetros: proporção mínima 1:1 e proporção máxima 5:1, e tempos mínimo de reação 1h e tempo máximo de reação 4h através do DCCR exposto na próxima seção. A otimização da síntese do floculante foi realizada visando a maior redução na turbidez e cor após o processo de floculação no efluente. Para isso, foi realizado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com cinco repetições no ponto central e a interação de duas variáveis independentes: tempo de reação (h) e proporção de hidróxido de amônio:solução aquosa de tanino. A matriz DCCR obtida pelo software Design-Expert 7.0 para as duas variáveis gerou treze ensaios. O efeito dessas variáveis foi estudado em 5 níveis experimentais:  $-\alpha$ , -1, 0, 1,  $+\alpha$ , onde  $\alpha=2^{n/4}$ , n é igual ao número de variáveis e 0 corresponde ao ponto central. Na Tabela 4.2 estão os níveis das variáveis estudadas e na Tabela 4.3 está a matriz DCCR com os treze ensaios gerados.

Tabela 4.2. Faixa de valores estudados no planejamento DCCR.

Variáveis	Níveis				
	$-\alpha$	-1	0	1	$\alpha$
Proporção	0,17:1	1:1	3:1	5:1	5,83:1
Tempo (h)	0,38	1	2,5	4	4,62

Tabela 4.3. Matriz DCCR com as diferentes condições da síntese do floculante.

Ensaio	Nome da amostra	Proporção molar (NH <sub>4</sub> OH:tanino)	Volume NH <sub>4</sub> OH (mL)	Tempo (h)
1	D1	1:1	10	1
2	D2	5:1	50	1
3	D3	1:1	10	4
4	D4	5:1	50	4
5	D5	0,17:1	2	2,5
6	D6	5,83:1	58	2,5
7	D7	3:1	30	0,38

8	D8	3:1	30	4,62
9	D9	3:1	30	2,5
10	D10	3:1	30	2,5
11	D11	3:1	30	2,5
12	D12	3:1	30	2,5
13	D13	3:1	30	2,5

#### 4.1.3. Acompanhamento do nitrogênio amoniacal durante a reação

O acompanhamento das reações de síntese foi realizado através da determinação do nitrogênio amoniacal ao longo da reação através do método Kjeldahl. A metodologia de determinação do nitrogênio amoniacal foi retirada do manual do próprio destilador Kjeldahl, modelo 130A da VELP Scientifica (Figura 4.2) (VELP Scientifica, 1996). A determinação do nitrogênio amoniacal não requer a etapa de digestão da matéria orgânica, uma vez que o nitrogênio amoniacal corresponde ao nitrogênio inorgânico, sendo então realizada a destilação direta. As coletas de amostras da mistura reacional foram realizadas de 15 em 15 minutos, a partir do tempo zero de reação, ou seja, a partir do final da adição da solução aquosa de taninos ao hidróxido de amônio, até após a acidificação da mistura reacional.



Figura 4.2. Destilador Kjeldahl

No painel do destilador, programou-se 9 minutos de duração da vaporização da amostra. Nas análises de cada amostra coletada, no tubo foi adicionado 1g de amostra, 1,2g de óxido de magnésio (a fim de tornar o pH favorável para a evaporação da amônia), e 50mL de água destilada. No erlenmeyer foram adicionados 25mL de solução de ácido bórico 4% e 10 gotas de indicador de Tashiro (vermelho de metila 0,1% e azul de metileno 0,1% em relação de 2:1 em etanol). Ao final da etapa de destilação, o conteúdo do erlenmeyer foi titulado com solução 0,1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> até o ponto de viragem, indicado pela mudança de cor do indicador. O volume de ácido sulfúrico gasto e a massa de amostra de cada coleta foram utilizados nos cálculos de quantificação do nitrogênio amoniacal (Eq. 4.1).

$$\% \text{Nitrogênio amoniacal} = \frac{V_{H_2SO_4} (mL) * C_{real H_2SO_4} \left( \frac{mol}{L} \right) * \frac{2,8014mg}{mL}}{0,1 \left( \frac{mol}{L} \right) * m_{amostra} (mg)} * 100\% \quad (4.1)$$

## 4.2 Avaliação do Desempenho dos Floculantes

A avaliação do desempenho dos floculantes desenvolvidos nesse estudo foi realizada em comparação ao desempenho do Tanfloc<sup>®</sup>, um floculante comercial obtido de taninos através da reação de Mannich, envolvendo a utilização de formaldeído na sua síntese (Beltrán-Heredia; Sánchez-Martín, 2009b). O desempenho dos floculantes foi avaliado através de *jar tests*, comparando os resultados obtidos quanto à redução de turbidez e cor dos efluentes. Maiores detalhes das metodologias utilizadas nessa avaliação são mostrados a seguir. Além dos ensaios de *jar test* foram realizadas análises de determinação de sólidos totais, análise elementar, de infravermelho e de potencial zeta.

Para que os produtos obtidos através das reações de síntese fossem submetidos aos ensaios de *jar test* e análise de potencial zeta, uma etapa de preparo de soluções floculantes foi necessária. As soluções foram preparadas na concentração de 1% em relação ao teor de sólidos totais do produto das reações e agitadas moderadamente por aproximadamente 10 minutos, baseado na metodologia realizada por Wang et al. (2013).

#### 4.2.1. Determinação dos sólidos totais

A metodologia de determinação de sólidos totais foi adaptada do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1999), sendo que os experimentos foram realizados em triplicata. Foram pesados 2g dos produtos de cada reação de síntese de flocculantes em pequenos frascos de vidro que foram levados à estufa na temperatura de 103-105°C até atingir peso constante. O teor de sólidos totais é dado pelo aumento de peso observado em relação ao frasco de vidro vazio (Eq. 4.2).

$$\text{Sólidos totais (\%)} = \frac{M_1 - M_2}{M_3} * 100 \quad (4.2)$$

Onde:  $M_1$ = massa final do frasco de vidro + amostra seca;  $M_2$ = peso do frasco de vidro vazio;  $M_3$ = massa de amostra inicial.

#### 4.2.2. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

As análises de infravermelho foram realizadas em equipamento Perkin Elmer Instruments Spectrum One FT-IR Spectrometer e os espectros foram registrados em modo de transmissão entre 4000-650  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras dos flocculantes sintetizados foram lidas em Cristal ZnSe.

#### 4.2.3. Análise elementar

Os sólidos obtidos na análise de determinação dos sólidos totais foram coletados para serem submetidos à análise elementar a fim de quantificar o nitrogênio incorporado aos produtos das reações de síntese de flocculantes. As amostras foram maceradas no gral com pistilo de porcelana e peneiradas até obtenção da granulometria de 60 mesh. A análise elementar é realizada através do método de Pregl-Dumas, um método calorimétrico automatizado, para determinação de carbono, nitrogênio e hidrogênio nas amostras e seguindo o manual do equipamento de análise elementar (Thompson, 2008). As amostras foram queimadas em um analisador elementar TruSpecCHN não dispersivo, marca Leco®,

com detector de infravermelho. As análises foram realizadas em triplicata, sendo utilizadas aproximadamente 100mg de amostra para cada análise. Neste equipamento, as amostras são queimadas em atmosfera de oxigênio com pureza 6.0 (99,9999%), com fluxo de 10L/min na temperatura de 950°C (ASTM D-5373/2008). A Figura 4.3 mostra a foto do equipamento utilizado.



Figura 4.3. Analisador elementar TruSpec CHN

#### 4.2.4. Potencial zeta

As análises de potencial zeta das soluções flocculantes foram realizadas em triplicata num equipamento de Zetasizer, modelo ZEN3600 da Malvern. Antes da análise, as amostras das soluções flocculantes foram diluídas 10x em água deionizada (Mili-Q) e agitadas em vortéx.

#### 4.2.5. Ensaio de *jar test*

Nos ensaios de *jar test* realizados, o ácido húmico sal sódico foi empregado como composto modelo de matéria orgânica natural, para simular um efluente com excesso de matéria orgânica (Figura 4.4). No preparo dos efluentes simulados para o *jar test*, foram dissolvidos 0,1g de ácido húmico em 1L de água da torneira em cada jarro. Em seguida, foram medidos o pH, a turbidez e a cor do efluente inicial para comparação com o resultado final após a floculação e decantação. O pHmetro utilizado para tais medições foi o modelo DME-CV1 da Digimed. O turbidímetro utilizado nos experimentos de *jar test* foi o modelo TD-300 da marca Instrutherm,

sendo seu intervalo de leitura entre 0 e 100NTU (unidade nefelométrica de turbidez), enquanto o colorímetro utilizado foi o AquaColor Cor da marca PoliControl, sendo seu intervalo de leituras em 0 e 500uC (unidade de cor). É importante ressaltar que 1uC corresponde a 1 mg PtCo/L. A turbidez e a cor foram os parâmetros escolhidos para avaliar a qualidade do efluente após o processo de floculação por serem parâmetros de fácil medição e por estarem relacionados com a quantidade de carga orgânica presente no efluente.

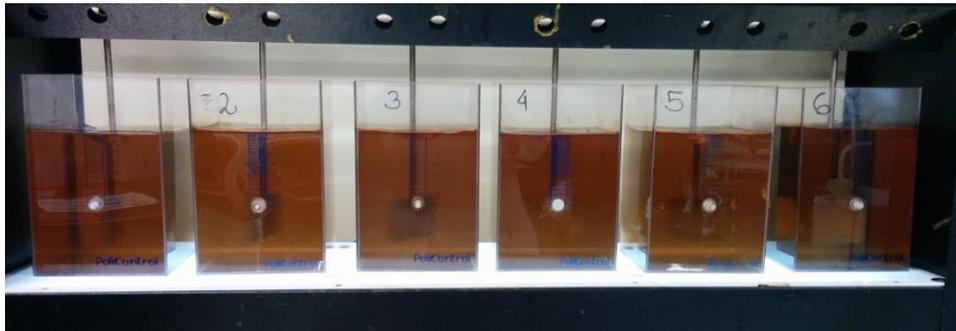


Figura 4.4. Simulação de efluente - água com ácido húmico

O equipamento empregado nos ensaios de *jar test* foi o FlocControl da marca PoliControl. Um ensaio de *jar test* foi realizado para cada solução floculante preparada a partir dos produtos das reações de síntese dos floculantes. Em todos os ensaios, foram utilizados cinco jarros com diferentes dosagens da solução floculante sendo avaliada, e um jarro contendo o Tanfloc<sup>®</sup>, para fins de comparação do desempenho. Nos ensaios realizados, foram testadas as quantidades de 80, 100 e 120 mg/L de Tanfloc<sup>®</sup>, com os melhores resultados de redução de turbidez e cor observados com 100 mg/L. Sendo assim, uma vez verificada a melhor quantidade sendo 100 mg/L, os ensaios de *jar test* seguintes foram realizados com essa quantidade de Tanfloc<sup>®</sup>.

Com relação às quantidades adicionadas de solução floculante preparada a partir dos produtos das reações, a sua adição foi feita em diferentes quantidades, sendo as concentrações determinadas através da observação da formação de flocos, durante a etapa de agitação do ensaio. Durante os ensaios de *jar test*, as adições aos jarros contendo efluente, das amostras de soluções floculantes sintetizadas no presente estudo, começaram em 100mg/L, e se não fosse observada

formação flocos, adições incrementais de 100 mg/L eram realizadas até que se observasse a formação de flocos. Uma vez observada a formação de flocos para certa concentração de solução floculante adicionada, aos demais jarros eram adicionadas concentrações incrementais de 100 mg/L, e em um dos jarros a última concentração que não formou flocos era adicionada, a fim de determinar em qual concentração o produto sintetizado começava a agir como floculante. Por exemplo, se na concentração de 400 mg/L fosse primeiramente observada a formação de flocos, nos demais jarros eram testadas as concentrações de 300, 500, 600 e 700 mg/L. A concentração máxima de solução floculante testada nos ensaios de *jar test* foi de 1500 mg/L. Para as amostras que não mostraram potencial floculante durante os ensaios de *jar test*, concentrações iniciando em 300 mg/L, com adições incrementais de 300 mg/L até atingir 1500 mg/L foram testadas para avaliar se ocorreria a formação de flocos numa faixa mais ampla de concentrações de solução floculante.

As velocidades e tempos de agitação utilizadas nos ensaios foram adaptadas de Hameed et al. (2016). Duas etapas de agitação foram realizadas após a adição das soluções floculantes, uma primeira etapa de agitação rápida por 1min e uma segunda etapa de agitação lenta por 20 minutos. Após a agitação, os jarros foram deixados decantando por 24 h. Após a decantação, foram coletadas amostras de cada jarro para medição do pH, turbidez e cor do efluente tratado, sendo as medições realizadas em triplicata.

### **4.3 Análise Estatística**

Através do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), os resultados foram analisados estatisticamente por meio de análises de variância e de regressão. Por meio da análise da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), foram determinados os melhores parâmetros reacionais visando melhor desempenho do floculante. Os resultados foram analisados utilizando o software Design-Expert 7.0 ao nível de significância de 95% ( $p < 0,05$ ) para o DCCR.

Dados de redução de cor e turbidez foram utilizados para construir gráficos de superfície de resposta, a fim de determinar qual condição reacional atingiu o produto

com maior potencial de utilização como floculante. Para construir os gráficos de superfície de resposta, a concentração de solução floculante foi fixada em 400 mg/L, de modo que apenas as variáveis de proporção de reagentes e tempo de reação tivessem sua influência avaliada no potencial floculante dos produtos sintetizados.

O teste de Tukey, com nível de significância de 5%, foi utilizado para avaliar diferenças significativas nos resultados de caracterização dos floculantes sintetizados. Nos gráficos apresentados na seção de resultados e discussão, barras apresentando a mesma letra não diferem estatisticamente uma da outra, enquanto letras diferentes se referem a resultados com diferença estatística relevante.

## 5. RESULTADOS

Os resultados obtidos no presente estudo estão apresentados na forma de artigo intitulado *Obtainment of Flocculants from Tannins Without Using Formaldehyde*.

## 5.1 Artigo

### **Chemical Modification of *Acacia mearnsii* Tannins to Obtain a Formaldehyde Free Flocculant**

Grazielle Machado<sup>a</sup>, Cláudia A. B. dos Santos<sup>a</sup>, Júlia Gomes<sup>b</sup>, Douglas Faria<sup>a</sup>, Fernando Santos<sup>c</sup>, Rogério Lourega<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Institute of Petroleum and Natural Resources, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul, 6681 Ipiranga Avenue, Building 96J, 90619-900, Porto Alegre, Brazil.

<sup>b</sup>Federal University of Health Sciences of Porto Alegre, 245 Sarmento Leite Street, 90050-170, Porto Alegre, Brazil.

<sup>c</sup>State University of Rio Grande do Sul, 1156 Sete de Setembro Street, 90010-191, Porto Alegre, Brazil.

\*rogerio.lourega@pucrs.br

#### **Highlights**

- Novel methodology to obtain tannin based flocculants without formaldehyde.
- Optimization of reaction time and reagents ratio on flocculant synthesis.
- Flocculants showed excellent turbidity and color removal results.

#### **Abstract**

The development of non-pollutant coagulants/flocculants aiming to replace conventional ones, usually toxic, has been extensively studied. A possibility is the obtainment of flocculants from tannins, compounds present in many plants. However, in order to use tannins as flocculants, their cationization is necessary, which is normally accomplished by Mannich reaction that requires formaldehyde addition, a toxic compound. Thus, the objective of this work was to synthesize a flocculant from tannins without using formaldehyde and optimize this synthesis through a Central Composite Rotational Design (CCRD). The optimized synthesis parameters were ammonium hydroxide to tannin extract ratio, in the range of 1:1 to 5:1, and reaction time, in the range of 1 to 4h. Evaluation of synthesized samples flocculant potential was accomplished by jar tests experiments, in which color and turbidity removal were evaluated, and the obtained results were compared to results obtained by a commercial flocculant derived from tannins, Tanfloc<sup>®</sup>. Synthesized flocculants were submitted to FTIR and zeta potential analysis. Optimization results showed that reagents ratio has no linear

influence on flocculant synthesis, while time linear effect and reagents proportion quadratic effect have significant influence on flocculant production. The flocculant synthesis methodology proposed on this study, alternative to Mannich reaction, showed excellent results regarding turbidity and color removal, since 100% of turbidity removal and 89.9% of color removal were achieved in optimized reaction conditions. This novel tannin based flocculant synthesis methodology is a promising technology to replace conventional coagulants/flocculants, once it is environmentally friendly.

Key-words: Flocculant, Tannins, Effluent treatment.

## 1. Introduction

The development of environmentally friendly coagulants and flocculants from natural resources has been the focus of many studies. Normally, coagulants and flocculants produced from natural resources are safe, not toxic and generated sludge is biodegradable, as opposed to conventional coagulants which can cause environmental problems and generate huge amounts of non-degradable sludge. Natural coagulants characteristics` reduce costs concerning sludge handling, treatment and disposal. Other advantages which reduce costs involved in water and wastewater treatment are the fact that pH adjustment is not necessary when employing natural coagulants/flocculants, as well as, since these products are not corrosive, maintenance costs are diminished. Some examples of natural based coagulants/flocculants are fruit and agricultural residues, starch derivatives, gums, alginate and tannins [1–6].

Tannins, which are compounds extracted from plants, are among the possible replacements to chemical coagulants/flocculants [7,8]. In order to use tannins in direct flocculation processes, a cationization reaction to modify their structure is required, whose objective is to supply a cationic character to the molecules, favoring negative colloids charge neutralization during flocculation processes. Mannich reaction is a cationization process normally applied in tannins, which involves addition of nitrogen compound along with formaldehyde leading to a high molecular weight tannin polymer formation, presenting an amphoteric character [3,4,9].

Although tannins are natural resources, since formaldehyde is used in the production of these coagulants/flocculants through Mannich reaction, these products are not environmentally friendly. Formaldehyde is normally present in final product, because part of it can remain unreacted and can cause environmental damage and risks to human health [10].

In this context, the development of coagulants/flocculants from tannins that do not use formaldehyde in their production becomes relevant to be studied.

In the present work, a statistically significant study on the production of flocculants from tannins without using formaldehyde was developed. Parameters evaluated in the optimization production process were reaction time and ratio of ammonium hydroxide to tannin extract. A Central Composite Rotational Design (CCRD) of experiments was carried out to evaluate the most interesting combination of parameters for effluent turbidity and color removal.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Flocculant Synthesis – Screening

The reagents used in the flocculant synthesis were Tanfood<sup>®</sup>, tannin extract from *Acacia mearnsii* de Wild, supplied by TANAC Inc. (Brazil), and ammonium hydroxide.

The cationization reactions were adapted from the literature [11] and each reaction was conducted as follows:

- 20 g of tannin extract were diluted in 100 mL of distilled water at room temperature (20 - 25°C). The samples were agitated using a magnetic stirrer until obtaining homogeneous solution.

- Two different addition of reagents procedures were tested: (a) tannin extract solution addition drop by drop to ammonium hydroxide (25%) under agitation; (b) ammonium hydroxide (25%) addition drop by drop to tannin extract. The amounts of ammonium hydroxide used were varied according to its ratio to tannin extract. Reagents ratio were calculated on a molar basis. Since there is no exact composition of tannin extract, it was assumed that tannin extract molar mass was 290,26 g/mol, which is equivalent to the arithmetic mean of molar mass of flavonoids compounds found in the extract. Reagents molar ratio evaluated were 1:1, 3:1, 5:1, 10:1 and 15:1 (NH<sub>4</sub>OH:tannin).

- Three different reactions temperatures were evaluated: 10°C, 25°C and 70°C. Different reaction times were evaluated, as shown on Table 1. Besides these reaction times, longer reaction times normally applied in Mannich reaction were also evaluated, 24 and 48 h. The beginning of reaction time was considered to be the moment that tannin extract addition to ammonium hydroxide finished. At the end of each reaction, the product obtained was acidified using hydrochloric acid to pH between 1 and 2, in order to protonate different amine

groups inserted in tannin structure and avoid nitrogen loss through ammonia evaporation due to a reverse reaction. Flocculant potential was evaluated in samples before and after final acidification procedure, to check acidification influence in flocculant performance.

- During reactions, ammoniacal nitrogen monitoring was accomplished by Kjeldahl method. A Kjeldahl distiller, model 130A from VELP Scientific was used and the methodology followed to quantify ammoniacal nitrogen was adapted from the equipment manual. Samples were collected from reaction mixture to be analyzed every fifteen minutes, from the beginning of the reaction until its end [12].

**Table 1**

Samples synthesized during preliminary trials of flocculant production from tannins

Samples	Molar Ratio (NH <sub>4</sub> OH:tannin)	Reaction time (h)
A1	3:1	1
A2	3:1	2
A3	3:1	3
A4	3:1	4
A5	5:1	1
A6	5:1	2
A7	5:1	3
A8	5:1	4

## 2.2. Optimization of Flocculant Synthesis

An optimization of flocculant synthesis was accomplished aiming a higher reduction in the effluent turbidity and color after a flocculation process. A Central Composite Rotational Design was applied with five repetitions on center point and with two independent variables interactions: reaction time (h) and ammonium hydroxide:tannin aqueous solution ratio. The CCRD matrix was obtained using the Design Expert 7.0 software. Variables interactions were studied in five experimental levels:  $\alpha$ , -1, 0, 1, +  $\alpha$ , in which  $\alpha = 2^{n/4}$ , in which  $n$  is the number of variables and 0 is the center point. Table 2 presents the experimental range and levels of the independent variables, while Table 3 presents CCRD matrix with experiments generated by the software.

**Table 2**

Experimental range and levels of the independent variables

Variables	Levels				
	<b>-<math>\alpha</math></b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>A</b>
Ratio	0.17:1	1:1	3:1	5:1	5.83:1
Time (h)	0.38	1	2.5	4	4.62

**Table 3**

CCRD matrix presenting different conditions for flocculant synthesis

Experiment	Sample	Molar Ratio (NH <sub>4</sub> OH:tannin)	Time (h)
1	D1	1:1	1
2	D2	5:1	1
3	D3	1:1	4
4	D4	5:1	4
5	D5	0.17:1	2.5
6	D6	5.83:1	2.5
7	D7	3:1	0.38
8	D8	3:1	4.62
9	D9	3:1	2.5
10	D10	3:1	2.5
11	D11	3:1	2.5
12	D12	3:1	2.5
13	D13	3:1	2.5

### 2.3. Flocculant performance evaluation

Performance evaluation of flocculants developed in this study was carried out through jar tests, in which results regarding turbidity and color removal were considered to evaluate flocculating potential. Besides jar tests experiments, total solids determination [13], FTIR and zeta potential evaluation [14] were accomplished. For jar test experiments and zeta potential evaluation, flocculant solutions were prepared at 1% of total solids concentration, using a methodology adapted from [15].

Zeta potential behavior as a function of pH was evaluated for the sample which presented the highest zeta potential value. In order to evaluate zeta potential in a range of pHs values, 0.1 mol/L HCl or 0.1 mol/L NaOH solutions were used to adjust pH, and zeta

potential was measured at initial pH of flocculant solution and at pHs 2, 4, 6, 8, 10 and 12, to obtain zeta potential behavior as a function of pH.

### *2.3.1. Jar test experiments*

In jar test experiments, humic acid sodium salt was employed as a natural organic matter model compound to simulate an effluent containing an excess of organic matter. Simulated effluent was prepared by dissolving 0.1 g of humic acid in 1L of water in each jar. Initial measures of effluents pH, turbidity and color were performed to compare to results obtained after flocculation tests.

For each synthesized tannin based flocculant sample, a 1% flocculant solution (based on total solids content) was prepared. One jar test experiment was performed for each flocculant solution. In all the experiments, five different concentrations of the flocculant solution being evaluated were tested. During jar test experiments, flocculant solution addition was based on visual evaluation of flocks formation. Additions started in 100 mg/L of flocculant solution, and if no flocks formation was observed, increasing additions of 100 mg/L doses were accomplished. When flocks formation was observed for a certain concentration, in the other jars, concentrations of increasing 100 mg/L were added, and in one of the jars the last concentration which did not form flocks was added, so that it could be determined in which concentration the tannin based product started acting as flocculant, forming flocks. The maximum concentration of flocculant solution tested was 1500 mg/L. For samples which did not form flocks during jar test experiments, concentrations starting in 300 mg/L, with increasing additions of 300 mg/L up to 1500 mg/L were tested to check if no flocks were formed in a wide range of flocculant concentrations. In all jar test experiments, in one of the jars, Tanfloc<sup>®</sup> was added in order to compare the performance of the synthesized flocculants with a commercial flocculant.

Agitation velocities and times applied during jar experiments were adapted from [3]. Two agitation steps were performed after flocculant solutions addition, a first step with an agitation velocity of 300 rpm for one minute and a second step with an agitation velocity of 45 rpm for 20 minutes. After agitation procedure, jars were left to decant for 24 hours. After decantation, samples were collected from each jar to measure treated effluents pH, turbidity and color. Data about color and turbidity reduction were used to build response surface graphs in order to determine which reaction product reached the best result. In order to build response surface graphs, concentration of flocculant solution was fixed at 400 mg/L, so that

only time and reagent ratio were the variables changed allowing to evaluate their influence in flocculant potential.

#### *2.4. Statistical analysis*

Results of the Central Composite Rotational Design were statistically analyzed through variance analysis and regression. Response Surface Methodology was applied to determine the best reaction parameters aiming the best flocculant performance. Results were analyzed using Design-Expert 7.0 software at 95% significance level ( $p < 0.05$ ).

Tukey's test was used to evaluate significant differences on characterization results of synthesized flocculants at 95% significance level ( $p < 0.05$ ). In the graphs, bars showing the same letter do not differ statistically among each other, while different letters mean the opposite.

### **3. Results and Discussion**

Screening was accomplished in order to evaluate some different combinations of reagents molar ratio and reaction times, and check the influence of these variables in the flocculant performance to remove effluent color and turbidity. Based on these results, parameters levels evaluated in the DCCR were defined in order to enable flocculant synthesis optimization. In the next sections, results obtained in both screening and DCCR experiments are shown.

One of the parameters evaluated was the order of reagents addition, that is, addition of ammonium hydroxide to tannin or addition of tannin to ammonium hydroxide, which did not have an influence in the reaction product, since similar turbidity and color removal results were obtained for both procedures. After this observation, all the syntheses were performed following the same procedure, addition of tannin drop by drop to ammonium hydroxide.

Besides samples A1 to A8 and D1 to D13, whose results are presented in the following sections, other reaction conditions which did not result in products showing flocculant potential have been tested until a methodology resulting in products showing high flocculant potential were achieved. Among these conditions, it is possible to list:

a) Longer reaction time: reaction times of 24 h and 48 h were tested to evaluate the effect of longer reaction time on the product flocculant potential. These longer reaction times are applied in the production of tannin based flocculants produced through Mannich reaction,

which have a high flocculant potential. However, in the current study, since the methodology is different from Mannich reaction, longer reaction times led to a viscous product, which when submitted to jar tests did not form flocks [4,9].

b) Higher ammonium hydroxide to tannin extract ratio: reagents ratio of 10:1 and 15:1 have been tested to check the influence of higher ammonium hydroxide amounts in the flocculant synthesis. In these conditions, the excess of ammonium hydroxide was so high that products did not show any flocculant potential, since the concentration of tannin in the final product was very low.

c) Flocculant synthesis without acidification at reaction end: the synthesis methodology adapted from the literature did not include an acidification step at the end of the reaction. By following this methodology without acidifying the reaction at the end, the obtained product did not show flocculant potential. This observation was expected because in the modified tannin structures obtained in the literature research, nitrogen groups inserted in tannin structure were not charged. An acidification step was required to protonate nitrogen groups in order to allow product action as flocculant. Tannin modified with positively charged nitrogen products can be applied as a flocculant, since a positive surface charge allow its interaction with negatively charged colloids present in effluents, resulting in flocks formation [10,11].

d) Different temperatures: reaction temperatures of 10°C and 50°C were evaluated to check reaction temperature influence in flocculant potential. At 50°C, a possible degradation of tannin extract may have happened, since reaction solution became darker, and the obtained product did not show flocculant potential. At 10°C, reaction solution became viscous and the obtained product did not show flocculant potential.

### *3.1. Jar Test Experiments*

The results obtained in jar tests experiments, regarding pH behavior, turbidity and color removal at different concentrations of flocculant solutions prepared in this study are presented in Fig. 1 and Fig. 2.

First, jar tests were performed in non-modified tannin extract to compare results to synthesized samples, as well as, Tanfloc<sup>®</sup>, a commercial tannin derived flocculant was also evaluated in jar tests. Tanfloc<sup>®</sup> reduced effluent turbidity and color appreciably when applying 80 mg/L - 120 mg/L of flocculant solution (Fig. 2 (b) and (d)), a lower dosage, when compared to samples synthesized in this study. On the other hand, non-modified tannin extract (Fig. 2 (b) and (d)) did not show any flocculant potential, since tannin surface groups

are mostly OHs, which when in solution are normally negatively charged, not allowing destabilization of negative colloids.

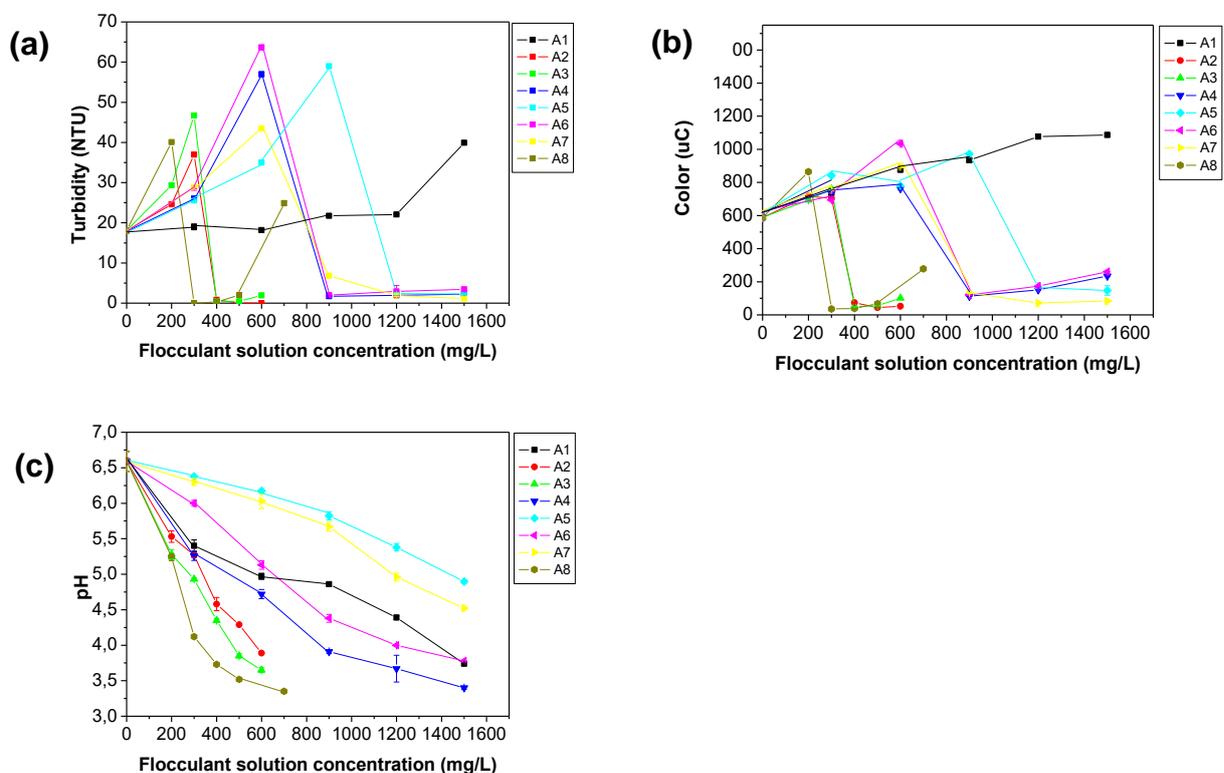
Regarding jar tests results of screening experiments, by evaluating turbidity and color removal results (Fig. 1 (a) and (b)), all samples, except sample A1 (3:1; 1h), showed flocculant potential, reducing significantly effluent turbidity and color after jar test procedure. Sample A8 (5:1; 4h) was the one that showed the highest flocculant potential, reducing effluent turbidity do 0 NTU and color to less than a 100 uC by applying 300 mg/L of flocculant solution. For all synthesized samples, it is possible to observe that at lower flocculant solution additions, effluent turbidity and color increase, since tannins are organic matter, when they are not applied in a concentration enough to allow flocculation, they increase effluent turbidity and color. As flocculant solution addition increase, effluent turbidity and color increase, until it is reached a concentration in which modified tannin starts to act as flocculant, and effluent turbidity and color are highly reduced.

By comparing results obtained in optimization experiments regarding turbidity and color removal (Fig. 2 (a), (b), (c) and (d)), samples D3 (1:1; 4h), D4 (5:1; 4h) and D8 (5.83; 2.5h) were the ones that presented the highest flocculant potential, since by applying 300 mg/L, a significant reduction in turbidity and color were observed. In the other hand, samples D5 (0.17:1; 2.5h) and D7 (3:1; 0.38h) did not show any flocculant potential in the range of flocculant dosages tested. The other DCCR samples presented intermediate flocculant potential, only reducing effluent color and turbidity at high flocculant solution dosages.

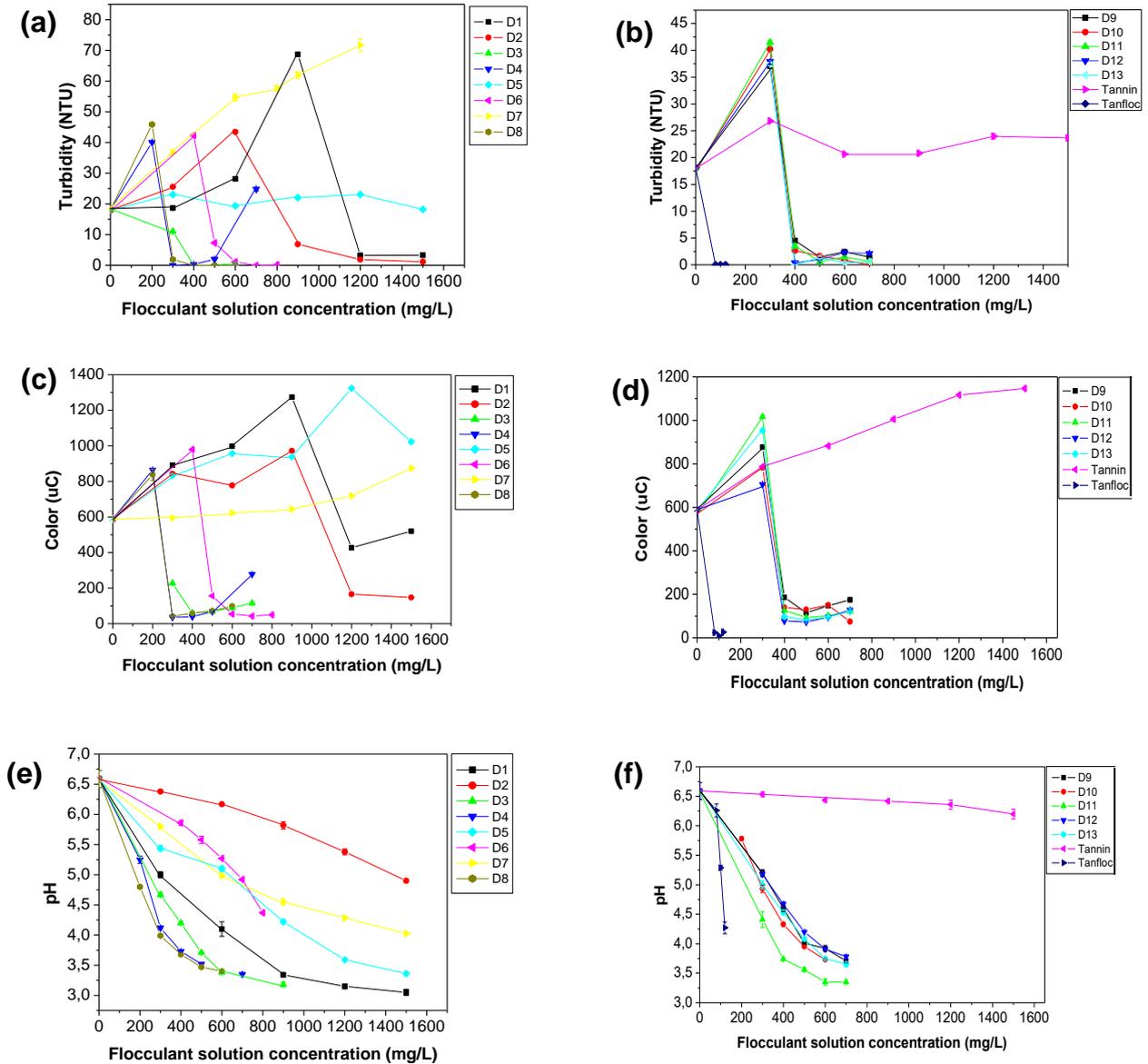
When analyzing pH behavior against flocculant solution dosages (Fig. 1 (c), Fig. 2 (e) and (f)), it is possible to observe that samples which decreased effluent pH the most (A8, D3, D4 and D8) were the ones which showed the best flocculant potential. This observation may be explained by the fact that in more acidic pHs, nitrogen groups inserted in tannin structure during flocculant synthesis are protonated, allowing their interaction with colloids present in effluents to destabilize them.

Other researchers also studied flocculant synthesis from tannins, but no study involving an alternative methodology to Mannich reaction, without employing formaldehyde was found in the literature. One of the studies involved the optimization of a coagulant synthesis from tannin extract through Mannich reaction applying ammonium chloride and formaldehyde. The obtained product was tested in a municipal wastewater treatment. By applying a 150 mg/L coagulant dosage, turbidity was basically removed from wastewater [16]. Another study involving the development of a coagulant and flocculant from tannins evaluated the optimization of the synthesis of tannin-based coagulants/flocculants through Mannich reaction

employing different tannin extracts and different nitrogen compounds. The products were tested on surface river water, dye or surfactant-polluted wastewater. Coagulant synthesized in optimum conditions reduced surfactant and dye concentration significantly in wastewater when applying 150 mg/L of coagulant [4]. These studies had better results, since lower flocculant doses reached high pollutant removal results. These results were expected since formaldehyde allow tannin polymerization along with a nitrogen compound, forming a large polymeric structure with positively charged nitrogen groups. This large polymeric structure allows a better interaction with colloids present in the effluent, forming bigger flocks. Tannin based flocculant produced in the current study are not large polymeric structures, since formaldehyde is not applied to allow polymerization. The smaller structure requires higher doses application to allow flocculant interaction with effluents pollutants. However, formaldehyde is an extremely toxic compound, which cause health problems and environmental impacts, so that its presence in flocculant limit their applications. Besides that, considering that no records in the literature of tannin based flocculants produced without using formaldehyde in the synthesis have been found, results obtained in the present study are extremely satisfactory. This novel methodology reached excellent turbidity and color removal results, similar to results found in the literature, when a higher flocculant dose was applied.



**Fig. 1.** Jar test results - Screening experiments (a) Turbidity; (b) Color; (c) pH.



**Fig. 2.** Jar test results - DCCR Experiments (a) Turbidity [D1-D8]; (b) Turbidity [D9-D13]; (c) Color [D1-D8]; (d) Color [D9-D13]; (e) pH [D1-D8]; (f) pH [D9-D13].

### 3.1.1. CCRD Results

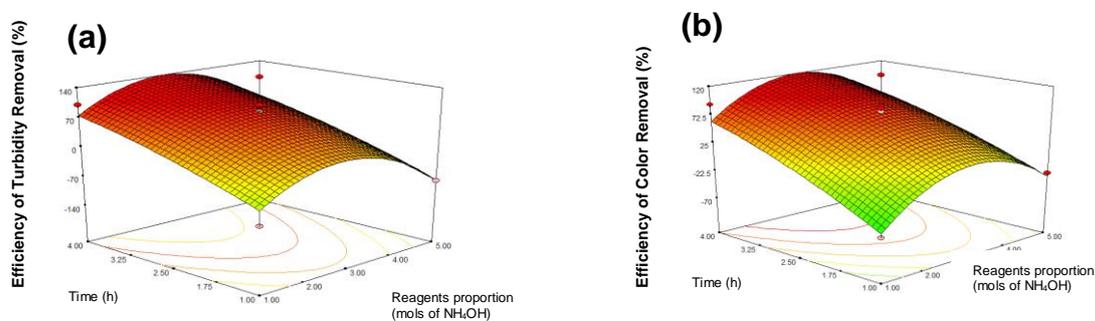
Fig. 2. shows results of response surface plot for both efficiency of turbidity removal (Fig. 2 (a)) and efficiency of color removal (Fig. 2 (b)). ANOVA results for turbidity and color removal at 95% significant level showed that parameters which are significant to determine flocculant potential are time linear effect and reagents ratio quadratic effect ( $p < 0.05$ ). Another result which is important to highlight is that reagents ratio linear effect is not significant, that is, increasing ammonium hydroxide amount in relation to tannin extract

amount, does not reflect in a higher flocculant potential proportionally. The quadratic effect of reagents ratio combined with time is also not significant. Regarding significant parameters, it is possible to clearly observe the significance of time linear effect in Fig. 2, since both removal efficiency of turbidity and color increased with higher reaction times. The model is significant for turbidity and color removal data, and the predicted model can explain 87.59% of efficiency of turbidity removal results and 90.17% of efficiency of color removal results, as indicated by  $R^2$  obtained for these models. Efficiency of turbidity removal can be estimated by Eq. 1., while efficiency of color removal can be estimated by Eq. 2., as established by the predicted model.

$$ETR = 87.82 - 17.55*A + 59.43*B + 0.0025*A*B - 80.48*A^2 - 9.13*B^2 \quad (\text{Eq. 1})$$

$$ECR = 78.72 + 2.87*A + 50.01*B - 7.25*A*B - 61.81*A^2 - 9.22*B^2 \quad (\text{Eq. 2})$$

In which: ETR is efficiency of turbidity removal; ECR is efficiency of color removal; A is the coded factor for reagents molar ration and B is the coded factor for reaction time.



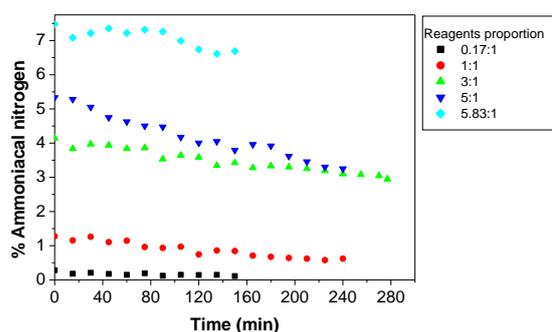
**Fig. 3.** Surface plot for time and reagents ratio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ :tannin): (a) Removal of turbidity; (b) Removal of color.

Based on CCRD results (Fig. 3), optimized flocculant synthesis conditions were reaction time in the range of 3.5 to 4 h and reagents ratio in the range of 1:1 to 5:1 for efficiency of turbidity removal, while for efficiency of color removal optimized flocculant synthesis conditions were reaction time of 4h and reagents ratio in the range of 1.5:1 to 4.5:1. These results show that the linear influence of reagents ratio was not significant in the range studied, that is, results obtained when applying higher reagents ratio were very close to results achieved with lower reagents ratio. Regarding time linear effect, reaction time had a significant impact on products flocculant potential, the higher reaction times led to the flocculants which achieved the highest turbidity and color removal efficiencies. In this

context, sample D3 (1:1; 4h), in which 100% of effluent turbidity was removed and 89.9% of effluent color was removed, can be considered the optimized reaction condition, since a smaller amount of ammonium hydroxide is applied during synthesis, reducing its cost, making it a more viable and environmentally friendly product.

### 3.2. Ammoniacal nitrogen monitoring

Ammoniacal nitrogen monitoring during flocculant synthesis was accomplished in order to evaluate ammonium hydroxide consumption during reactions. Reduction in ammoniacal nitrogen concentration during reaction may be attributed to nitrogen incorporation in tannin structure. Fig. 4 shows ammoniacal nitrogen concentration variation with time during flocculant synthesis in both screening and synthesis optimization experiments. Five different reagents ratio were evaluated, and as shown in Fig. 3, in most of the reactions, ammonium hydroxide concentration reduced throughout the time. The most pronounced ammonium hydroxide consumptions were observed at reagents ratio of ammonium hydroxide:tannin of 3:1 and 5:1, while at ratio of 0.17:1, ammonium hydroxide concentration remained basically constant. The results showed in section 3.1 about flocculant performance evaluation confirmed that in those reactions in which a reduction of ammonium hydroxide concentration with time was observed, some flocculant potential in the product obtained was noticed. On the contrary, at ratio of 0.17:1, in which concentration remained constant, no flocculant potential was observed.



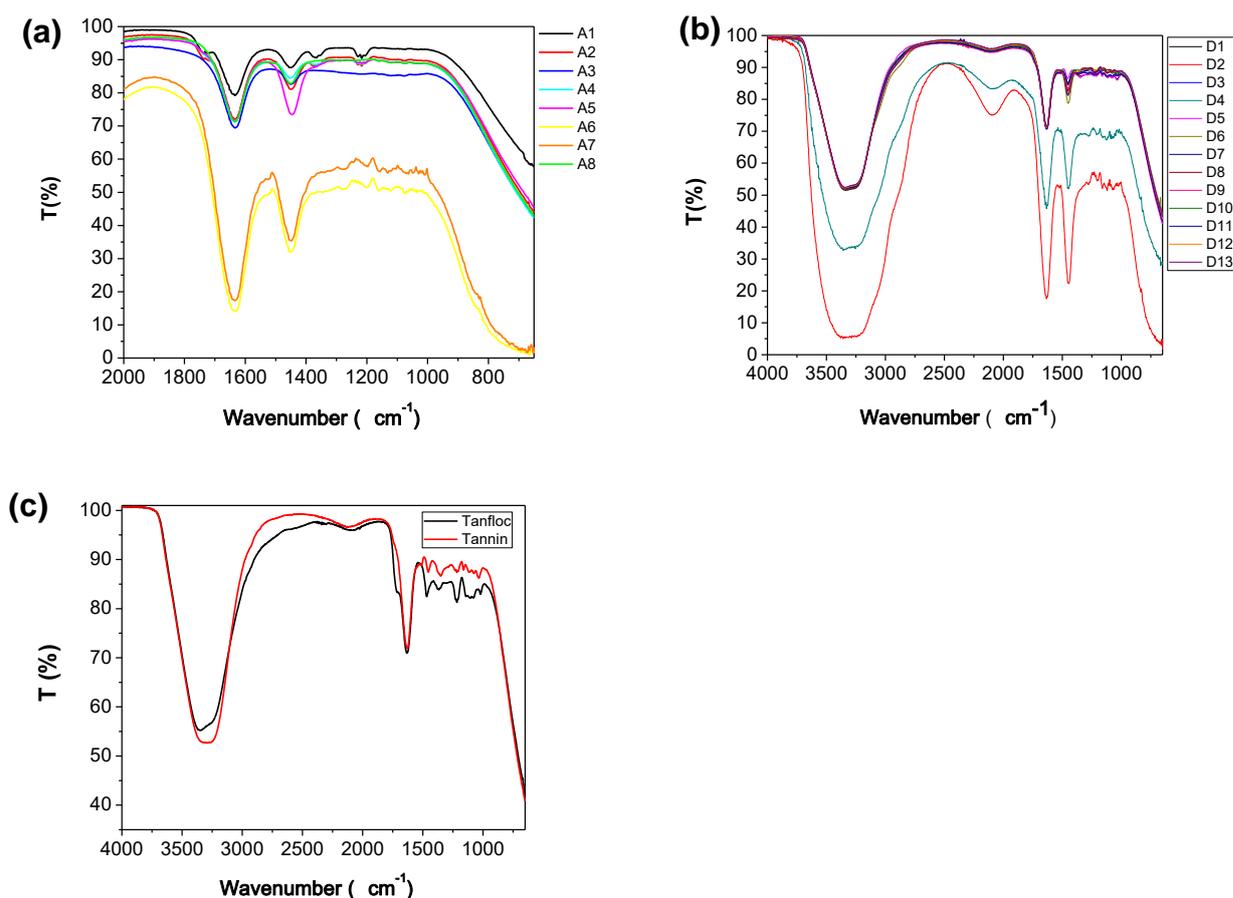
**Fig. 4.** Ammoniacal nitrogen concentration variation with time during flocculants synthesis.

### 3.2. FTIR

FTIR results are presented in Fig. 5. First, it is observed that no significant difference is observed among spectra of the synthesized samples, because probably FTIR is a technique not

enough sensitive to detect structural modification caused during flocculants synthesis. Peaks observed for all the samples synthesized in this study at  $3400\text{ cm}^{-1}$  are characteristic of phenolic hydroxyl groups stretch, which is a group normally found in tannin structure. Peaks observed at  $1680\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ , also present in all samples, can be related to aromatic core vibration, confirming that reactions to obtain flocculants did not alter core tannin structures. Also, a peak at  $1450\text{ cm}^{-1}$  was found in the spectra of synthesized flocculants, which can be associated to deformation of N-H groups[15].

In Fig. 5 (c), in Tanfloc<sup>®</sup> spectrum, a small peak at  $1700\text{ cm}^{-1}$  can be related to the presence of C=O group. This peak, which is only observed in Tanfloc<sup>®</sup> and does not appear in both synthesized flocculants and tannin extract spectra, can be related to formaldehyde presence, indicating that some formaldehyde may be present in Tanfloc<sup>®</sup> [3].



**Fig. 5.** FTIR (a) Screening Experiments; (b) DCCR Experiments; (c) Tannin extract and Tanfloc<sup>®</sup>

### 3.3. Zeta Potential and Conductivity

Zeta potential and conductivity results are presented in Fig. 6. A positive zeta potential is characterized by the presence of positive groups on the material surface, such as, the presence of different nitrogen groups inserted in tannin structure during reaction with ammonium hydroxide. Thus, the higher the material zeta potential, the higher the presence of positive groups on its surface, and the higher its flocculant potential, facilitating colloids aggregation formation, when these flocculants are employed in water and wastewater treatment [17].

When analyzing results exhibited in Fig. 6 (a), samples A2 (24.8 mV; pH 3.62), A4 (20.4 mV; 3.59) and A8 (21.5 mV; pH 3.24) were the ones that showed the highest positive zeta potentials, which implies in a higher flocculant potential. In fact, these samples presented flocculant potential when submitted to jar tests, by reducing effluent turbidity to near 0 NTU.

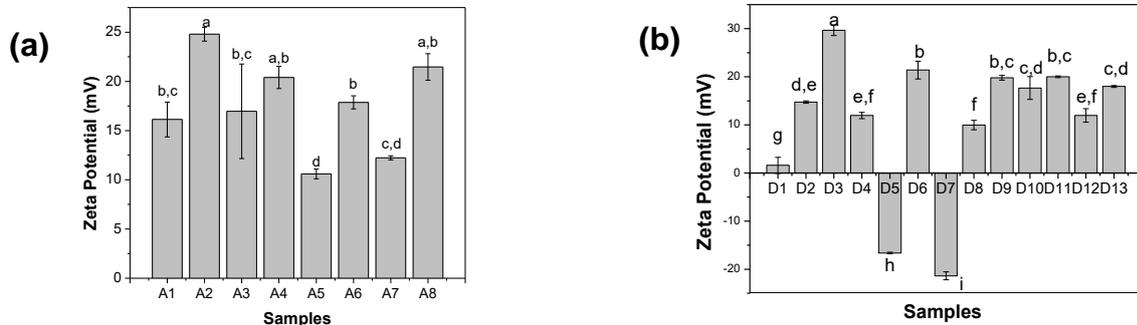
By evaluating results shown in Fig. 6 (b), samples D3 (29.7 mV; pH 3.30), D6 (21.4 mV; pH 3.37), D9 (19.8 mV; pH 2.98) and D11 (20.0 mV; pH 3.03) presented the highest positive zeta potential values, so that, these samples present more positive groups on their surface, resulting a higher flocculant potential. These results were confirmed by jar test results, since these samples presented positive results, reducing effluent turbidity and color with doses around 300-600 mg/L. Samples D4 (12.0 mV; pH 3.04), D8 (10.0 mV; pH 2.87), D10 (17.7 mV; pH 3.07), D12 (12.0 mV; pH 3.33) and D13 (18.0 mV; pH 3.39) which presented intermediate positive zeta potential values, when submitted to jar tests also showed positive results. Sample D2 (14.7 mV; pH 3.72) which also presented an intermediate positive zeta potential, only showed some flocculant potential, when applying higher flocculant doses in jar test experiments. This observation may be explained by the shorter reaction time (1h), which is probably not enough to allow successful incorporation of nitrogen into tannin structure, similarly to samples A5 and A7. Sample D1 (1.60 mV; pH 3.34), which showed the lowest positive zeta potential, and samples D5 (-16.6 mV; pH 3.51) and D7 (-21.4 mV; pH 3.56) which presented negative zeta potential were expected to show little or no flocculant potential in jar tests and these results were confirmed. Sample D1 showed some flocculant potential at high doses, which could be expected since its zeta potential was positive, while samples D5 and D7 did not show any flocculant potential, which could also be anticipated because flocculants need to present a positive character to interact with negative colloids and aggregate them [17,18].

Besides synthesized samples, a zeta potential measure was accomplished in Tanfloc<sup>®</sup> and Tanfood<sup>®</sup>. Tanfloc<sup>®</sup>, which is a commercial flocculant produced from tannin, presented a zeta potential value of 34.4 mV (pH 3.28), a higher value when compared to zeta potential of all the flocculants synthesized in this study. This result was confirmed in jar tests, since lower doses of Tanfloc<sup>®</sup> reduced efficiently effluent turbidity and color. Tanfloc<sup>®</sup> zeta potential analysis has been evaluated in another study and the value found was 47 mV, which is higher than the zeta potential found in the in the present study, however in that study Tanfloc<sup>®</sup> in powder form was diluted to be evaluated, so this difference may be explained by the difference in reagent type [3]. Regarding Tanfood<sup>®</sup>, which is a tannin extract applied as raw material for flocculant production in this study, showed a zeta potential value of -32.67 mV (pH 5.42). This result confirms that tannin extract without being submitted to a cationization reaction cannot be applied as a flocculant, since its superficial charges are mostly negative, so that, they will not interact with colloidal matter to destabilize it.

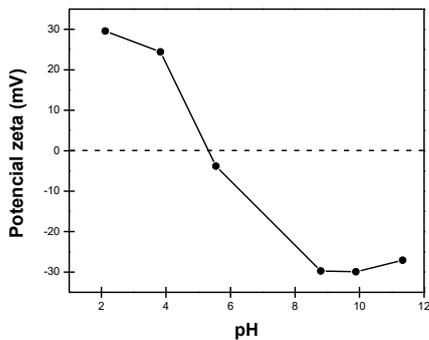
An analysis of zeta potential behavior at different pHs was performed at sample D3, the one which presented the highest zeta potential, and a high flocculant potential as confirmed by jar test experiments. Fig. 7 shows zeta potential as a function of pH for sample D3. By analyzing Fig. 7, it is possible to conclude that sample D3 presents flocculant potential in pHs below 5, in which this sample has a positive zeta potential, that is, its surface groups are mostly positively charged allowing flocculant to interact with colloids to destabilize them. For pHs higher than 5, this sample presents a negative zeta potential, probably due to the presence of multiple OH groups present in tannin structure, which become negatively charged in more basic pHs.

A similar analysis was accomplished in another study in the literature [15]. In that study, flocculants from tannins were produced by Mannich reaction followed by quaternization and these flocculants zeta potentials behavior were evaluated at different pHs (5-10). When comparing the results found in the literature with the results of the present study, sample D3 presented a lower zeta potential in the range of pHs 5-10, since sample D3 at pH 5.55, showed a negative zeta potential of -3.8 mV, while in that study, sample Q-TN presented zeta potential around 20 mV and sample A-TN presented zeta potential around 10 mV at pH 5. Since in that study, zeta potential was not evaluated in acidic pHs it is not possible to compare the difference in flocculant potential for pHs lower than 5. It is important to highlight that even though samples synthesized in this literature research can be applied as flocculant in a wider range of pHs than samples synthesized in the present study, those

flocculants were synthesized by Mannich reaction, in which formaldehyde is used as reagent, which is not environmentally friendly [15].



**Fig. 6.** Zeta Sizer Analysis: (a) Zeta Potential - Screening experiments samples; (b) Zeta Potential – DCCR samples;



**Fig. 7.** Zeta Sizer Analysis: Sample D3 - Zeta potential behavior with pH

#### 4. Conclusions

The synthesis of a new environmentally friendly tannin based flocculant, produced through an alternative pathway to Mannich reaction without addition of formaldehyde has been successfully accomplished. Two main reaction parameters influence have been evaluated through a CCRD optimization, reagents ratio (ammonium hydroxide:tannin) and reaction time. Reagents ratio did not show a significant linear effect, only showing a significant quadratic effect, while reaction time showed a significant linear effect in tannin based flocculant synthesis. Optimum reaction conditions were reaction time in the range of 3.5 to 4h and reagents ratio in the range of 1:1 to 5:1 for efficiency of turbidity removal, while for efficiency of color removal, optimized flocculant synthesis conditions were reaction time of 4h and reagents ratio in the range of 1.5:1 to 4.5:1. Thus, reagents ratio does not have a significant influence in reaction conditions, while reaction time has a significant impact on flocculant potential. In this context, sample D3 (1:1; 4 h) can be considered the optimized

reaction condition, since a smaller amount of ammonium hydroxide is applied during synthesis, reducing its cost, making it a more viable and environmentally friendly product.

The optimized flocculant produced in this study had excellent turbidity and color removal efficiencies results. Even though, a higher concentration of flocculant solution needs to be added to achieve the same results as commercially available tannin based flocculants, no formaldehyde is applied in its synthesis, making it an environmentally friendly flocculant, which can be applied in several applications. The fact that formaldehyde is not applied in reaction synthesis can also contribute in reducing synthesis costs, since less reagents are applied to produce tannin based flocculants through the methodology proposed in the present study. Furthermore, from our knowledge it is the first time that an alternative methodology to Mannich reaction has been proposed to produce tannin based flocculants. Further studies can be conducted to improve this methodology and achieve even better results.

### **Acknowledgements**

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001 and by TANAC Inc. (Brazil).

### **References**

- [1] Choy SY, Prasad KMN, Wu TY, et al. Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification. *J. Environ. Sci. (China)*. 2014;26:2178–2189.
- [2] Renault F, Sancey B, Badot PM, et al. Chitosan for coagulation/flocculation processes - An eco-friendly approach. *Eur. Polym. J.* 2009;45:1337–1348.
- [3] Hameed YT, Idris A, Hussain SA, et al. A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater: Chemical composition, performance assessment compared to Polyaluminum chloride, and application in a pilot plant. *J. Environ. Manage.* 2016;184:494–503.
- [4] Beltrán-Heredia J, Sánchez-Martín J, Gómez-Muñoz MC. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies. *Chem. Eng. J.* 2010;162:1019–1025.
- [5] Beltrán-Heredia J, Sánchez-Martín J. Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent. *Desalination.* 2009;249:353–358.
- [6] Roselet F, Burkert J, Abreu PC. Flocculation of *Nannochloropsis oculata* using a tannin-based polymer: Bench scale optimization and pilot scale reproducibility. *Biomass and Bioenergy.* 2016;87:55–60.

- [7] Grasel FS, Marcelo MCA, Ferrão MF. A non-destructive, rapid and inexpensive methodology based on digital images for the classification of natural tannin extracts. *RSC Adv.* [Internet]. 2016;6:32358–32364. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA00900J>.
- [8] dos Santos C, Vargas A, Fronza N, et al. Structural, textural and morphological characteristics of tannins from *Acacia mearnsii* encapsulated using sol-gel methods: Applications as antimicrobial agents. *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 2017;151:26–33.
- [9] Sánchez-Martín J, Beltrán-Heredia J, Coco-Rivero B. New lab-made coagulant based on *Schinopsis balansae* tannin extract: synthesis optimization and preliminary tests on refractory water pollutants. *Appl. Water Sci.* [Internet]. 2014;4:261–271. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s13201-013-0141-y>.
- [10] Lee CS, Robinson J, Chong MF. A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Saf. Environ. Prot.* 2014. p. 489–508.
- [11] Braghiroli F, Fierro V, Pizzi A, et al. Reaction of condensed tannins with ammonia. *Ind. Crops Prod.* 2013;44:330–335.
- [12] Scientifica V. UDK 130A Automatic steam distilling unit – Operating manual. Usmate; 1996.
- [13] Apha, Water Environment Federation, American Water Works Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Part 4000. Stand. Methods Exam. Water Wastewater. 1999.
- [14] Malvern Instruments Ltd. Malvern Instruments Zetasizer Nano Series User Manual. Worcestershire; 2004.
- [15] Wang L, Liang W, Yu J, et al. Flocculation of *Microcystis aeruginosa* using modified larch tannin. *Environ. Sci. Technol.* 2013;47:5771–5777.
- [16] Beltrán-Heredia J, Sánchez-Martín J, Dávila-Acedo MA. Optimization of the synthesis of a new coagulant from a tannin extract. *J. Hazard. Mater.* 2011;
- [17] Ostolska I, Wiśniewska M. Application of the zeta potential measurements to explanation of colloidal Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stability mechanism in the presence of the ionic polyamino acids. *Colloid Polym. Sci.* 2014;
- [18] Yukselen-Aksoy Y, Kaya A. A study of factors affecting on the zeta potential of kaolinite and quartz powder. *Environ. Earth Sci.* 2011;

## 6. CONCLUSÕES

A síntese de um novo floculante ambientalmente amigável obtido a partir de taninos, produzido por uma metodologia alternativa à reação de Mannich, sem a utilização de formaldeído, foi realizada com sucesso nesse trabalho. A fim de obter um floculante com o melhor potencial floculante possível, dois parâmetros reacionais importantes foram otimizados através do DCCR, sendo estes, a proporção de reagentes (hidróxido de amônio:taninos) e tempo de reação. A proporção de reagentes não mostrou um efeito linear significativo na síntese de floculantes, enquanto o efeito linear do tempo reação e o efeito quadrático da proporção foram significativos na síntese de floculantes a partir de taninos. As condições ótimas de reação foram tempo de reação entre 3,5h e 4h, e proporção de reagentes entre 1:1 e 5:1 com relação à eficiência de remoção de turbidez, enquanto que para a eficiência da remoção de cor, as condições ótimas de reação foram tempo de reação de 4h, e proporção de reagentes entre 1,5:1 e 4,5:1. Consequentemente, a proporção de reagentes dentro da faixa estudada não apresenta um efeito significativo no potencial floculante do produto sintetizado, enquanto o tempo de reação tem um impacto significativo no produto obtido. Nesse contexto, a amostra D3 (1:1; 4h) pode ser considerada a condição otimizada de reação, uma vez que uma menor quantidade de hidróxido de amônio é aplicada durante a síntese do floculante, reduzindo seu custo, tornando-o um produto mais viável e mais ambientalmente amigável.

Dentre os objetivos deste trabalho, estavam o aumento de cargas do floculante através a inserção de nitrogênio na estrutura dos taninos. Para avaliar tal efeito, a análise de nitrogênio amoniacal para acompanhar o consumo de hidróxido de amônio ao longo das reações de síntese de floculantes e análise de potencial zeta foram realizadas nas amostras. Com relação ao acompanhamento do nitrogênio amoniacal, observou-se que nas amostras onde houve redução da concentração de hidróxido de amônio, aquelas com tempos mais longos de reação, foi observado

potencial floculante nas amostras sintetizadas. Através da análise de potencial zeta, foi possível observar que a reação de síntese proposta no estudo aumentou a presença de cargas positivas na estrutura dos taninos, uma vez que para maioria das amostras, incluindo todas que apresentaram algum potencial floculante, um potencial zeta positivo foi observado, enquanto que o extrato de taninos apresentou potencial zeta negativo, o que não permite sua utilização direta como floculante.

O floculante produzido nas condições ótimas determinadas no presente estudo apresentou excelentes resultados de remoção de cor e turbidez de efluentes. Embora uma maior concentração de solução floculante precise ser adicionada para atingir os mesmos resultados obtidos com o floculante comercial Tanfloc<sup>®</sup>, não é utilizado formaldeído na síntese proposta nesse trabalho, de modo que o floculante assim produzido é ambientalmente amigável, e pode ser utilizado em diversas aplicações nas quais o Tanfloc<sup>®</sup> não pode ser utilizado por restrições da quantidade de formaldeído presente nesse produto. O fato de formaldeído não ser utilizado na reação de síntese do floculante pode também contribuir na redução de custos com reagentes no processo de produção do floculante, uma vez que menos reagentes são utilizados na metodologia de síntese proposta no presente trabalho. Além disso, através das pesquisas na literatura realizadas até o presente momento, é a primeira vez que uma metodologia alternativa à reação de Mannich foi proposta para produzir floculantes a partir de taninos. Além disso, mais estudos podem ser conduzidos para aprimorar a metodologia proposta e atingir melhores resultados.

## 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Após o fim deste estudo observou-se a possibilidade de realização de outros trabalhos que poderiam ser realizados para dar sequência à essa linha de pesquisa. Dentre esses pode-se destacar:

a) Continuação da caracterização dos floculantes sintetizados, através das técnicas de cromatografia de permeação em gel, para avaliar a massa molecular média das moléculas dos floculantes e sua relação com seu potencial floculante; e realização de análise elementar nos sólidos obtidos ao final da reação sem passar pela etapa de acidificação, a fim de quantificar apenas o nitrogênio incorporado à estrutura dos taninos, sem quantificar nitrogênio presente na forma de cloreto de amônio devido à reação de acidificação.

b) Avaliar a performance dos floculantes com maior potencial sintetizados nesse estudo em diferentes tipos de efluentes, tanto proveniente de indústrias, como efluentes domésticos, para verificar a sua eficiência em efluentes reais.

c) Avaliar a possibilidade de utilizar os produtos sintetizados no presente estudo na remoção de metais de efluentes, uma vez que os taninos apresentam a propriedade de quelar metais.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, American Water Works Association, Water Environment Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Part 1000. Washington, 1999, 541p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion Methods: Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke, D 5373/2008. Pennsylvania, 2008. D-4239-08.

ARBENZ, A.; Avérous, L. Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures. **Green Chemistry**, v. 17, n. 5, p. 2626-2646, 2015.

BÉLTRAN-HEREDIA, J.; Sánchez-Martín, J.; Dávila-Acedo, M. A. Optimization of the synthesis of a new coagulant from a tannin extract. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 1704-1712, 2011.

BÉLTRAN-HEREDIA, J.; Sánchez-Martín, J.; Gómez-Muñoz, M. C. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 1019-1025, 2010.

BÉLTRAN-HEREDIA, J.; Sánchez-Martín, J. Removing heavy metals from polluted surface water with a tannin-based flocculant agent. **Journal of Hazardous Materials**, v.165, p. 1215-1218, 2009a.

\_\_\_\_\_. Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent.

**Desalination**, v. 249, p. 353-358, 2009b.

BIANCHI, S.; Kroslakova, I.; Janzon, R.; Mayer, I.; Saake, B.; Pichelin, F. Characterization of condensed tannins and carbohydrates in hot water bark extracts of European softwood species. **Phytochemistry**, v.120, p.53-61, 2015.

BONE, K.; Mills, S. **Principles and Practice of Phytotherapy: Modern Herbal Medicine**. 2<sup>a</sup> ed. New York: Elsevier, 2013. 1056p.

BOTARI, A.; Botari, J. C.; Greatti, G. Análise da eficiência da coagulação e da floculação em Estações de tratamento de água em ciclo completo no Brasil. In: **XIV International Conference on Engineering and Technology Education: 2016**, Salvador. Anais... Salvador: COPEC, 2016, p. 263-267.

BRAGHIROLI, F.; Fierro, V.; Pizzi, A.; Rode, K. Radke, W.; Delmotte, L.; Parmentier, J.; Celzard, A. Reaction of condensed tannins with ammonia. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 330-335, 2013.

BRUYNE, T. D.; Pieters, L.; Deelstra, H.; Vlietinck, A. Condensed vegetable tannins: Biodiversity in structure and biological activities. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 27, p. 445-459, 1999.

CHOY, S. Y.; Prasad, K. M. N.; Wu, T. Y.; Raghunandan, M. E.; Ramanan, R. N. Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, p. 2178-2189, 2014.

DICK, W. E. J. Structure-taste correlations for flavans and flavanones conformationally equivalent to phyllodulcin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 29, n. 2, p. 305-312, 1981.

GRAHAM, N.; Fang, G.; Fowler, G.; Watts, M.; Camm, R. Evaluation of a tannin-based cationic polymer as a coagulant for coloured humic water. **Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua**, v. 58, n. 2, p. 75-84, 2009.

GRASEL, F.; Ferrão, M. F.; Wolf, C. R. Ultraviolet spectroscopy and chemometrics for the identification of vegetable tannins. **Industrial Crops and Products**, v. 91, p. 279-285, 2016.

GRASEL, F. S.; Marcelo, M. C. A.; Ferrão, M. F. A non-destructive, rapid and inexpensive methodology based on digital images for the classification of natural tannin extracts. **RSC Advances**, v. 6, n. 38, p. 32358-32364, 2016.

HAMEED, Y. T.; Idris, A.; Hussain, S. A.; Abdullah, N. A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater: Chemical composition, performance assessment compared to polyaluminum chloride, and application in a pilot plant. **Journal of Environmental Management**, v. 184, p. 494-503, 2016.

JOURDES, M.; Pouységu, L.; Deffieux, D.; Teissedre, P.-L.; Quideau, S. Hydrolyzable Tannins: Gallotannins and Ellagitannins. In: Ramawat, K.; Mérillon, J. M. (eds) **Natural Products**. Springer, Berlin, 2013, p. 1975-2010.

LABCONCO CORPORATION. A guide to Kjeldahl nitrogen determination methods and apparatus. An Industry Service Publication. Houston, 1998. 10p.

LEE, C. S.; Robinson, J.; Chong, M. F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 92, n. 6, p. 489-508, 2014.

LIBECKI, B.; Dziejowski, J. Optimization of Humic Acids Coagulation with Aluminum and Iron(III) Salts. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 17, n. 3, p. 397-403, 2008.

LITEPLO, R. G.; Beauchamp, R.; Meek, M. E.; Chénier, R. Formaldehyde. Geneva: World Health Organization, 2002, 81p. (Concise International Chemical Assessment Document 40).

MALVERN INSTRUMENTS Ltd. **Malvern Instruments Zetasizer Nano Series User Manual**. Worcestershire, 2004.

MORI, C.; Pimenta, A. S.; Vital, B. R.; Mori, F. A. Uso de taninos da casca de três espécies de *Eucalyptus* na produção de adesivos para colagem de madeira. **Revista Árvore**, v. 25, n. 1, p. 19-28, 2001.

NAIMA, R.; Oumam, M.; Hannache, H.; Sesbou, A.; Charrier, B.; Pizzi, A.; Charrier – El Bouhtoury, F. Comparison of the impact of different extraction methods on polyphenols yields and tannins extracted from *Moroccan Acacia mollissima* barks. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 245-252, 2015.

PAULA, J. T.; Paviani, L. C.; Foglio, M. A.; Sousa, I. M. O.; Cabral, F. A. Extraction of anthocyanins from *Arrabidaea chica* in fixed bed using CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/ethanol/water mixtures as solvents. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 81, p. 33-41, 2013.

PIZZI, A. Tannins: Major Sources, Properties and Applications. In: **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Oxford, 2008, p. 179-199.

RAMIAH, Y.; Jeetah, P. Efficiency of *Moringa Oleifera* and polyaluminum chloride for sludge thickening. **University of Mauritius Research Journal**, v. 21, p. 1-23, 2015.

RENAULT, F.; Sancey, B.; Badot, P.-M.; Crini, G. Chitosan for coagulation/flocculation processes - An eco-friendly approach. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 1337-1348, 2009.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; Beltrán-Heredia, J.; Coco-Rivero, B. New lab-made coagulant based on *Schinopsis balansae* tannin extract: synthesis optimization and preliminary tests on refractory water pollutants. **Applied Water Science**, v. 4, p. 261-271, 2014.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; Beltrán-Heredia, J.; Solera-Hernández, C. Surface water and wastewater treatment using a new tannin-based coagulant: Pilot plant trials. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 10, p. 2051-2058, 2010.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; González-Velasco, M.; Beltrán-Heredia, J. Surface water treatment with tannin-based coagulants from Quebracho (*Schinopsis balansae*). **Chemical Engineering Journal**, v. 165, p. 851-858, 2010.

SANTOS, C.; Vargas, A.; Fronza, N.; Santos, J. H. Z. Structural, textural and morphological characteristics of tannins from *Acacia mearnsii* encapsulated using sol-gel methods: Applications as antimicrobial agents. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 151, p. 26-33, 2017.

SCHOFIELD, P.; Mbugua, D. M.; Pell, A. N. Analysis of condensed tannins: a review. **Animal Feed Science and Technology**, v. 91, p. 21-40, 2001.

SERRANO, J.; Puupponen-Pimiä, R.; Dauer, A.; Aura, A. M.; Saura-Calixto, F. Tannins: Current knowledge of food sources, intake, bioavailability and biological effects. **Molecular Nutrition & Food Research**, v. 53, p. S310 -S329, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7<sup>a</sup> ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2005. 550p.

THOMPSON, M. (Ed.) **CHNS Elemental Analysers**. AMC technical Briefs. The Royal Society of Chemistry, 2008.

VELP SCIENTIFICA. **UDK 130A Automatic steam distilling unit – Operating manual**. Usmate, 1996.

VIJAYARAGHAVAN, G; Sivakumar, T.; Vimal Kumar, A. Application of plant based coagulants for waste water treatment. **International Journal of Advanced Engineering Research and Studies**, v. 1, n. 1, p. 88-92, 2011.

WANG, L.; Liang, W.; Yu, J.; Liang, Z.; Ruan, L.; Zhang, Y. Flocculation of *Microcystis aeruginosa* using modified larch tannin. **Environmental Science & Technology**, v. 47, p. 5771-5777, 2013.

YANG, R.; Li, H.; Huang, M.; Yang, H.; Li, A. A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment. **Water Research**, v. 95, p. 59-89, 2016.

YIN, C. Y. Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 9, p. 1437–1444, 2010.

## APÊNDICE A

### Análise de Sólidos Totais

Os resultados da análise de sólidos totais estão apresentados abaixo. Na Figura A1 estão os resultados de sólidos totais para as amostras sintetizadas na etapa de *screening* e na Figura A2 estão os resultados de sólidos totais das amostras sintetizadas para o DCCR.

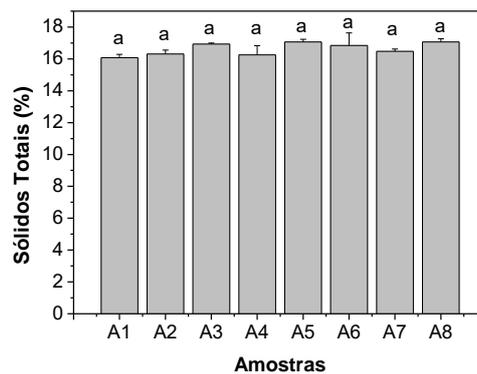


Figura A.1. Teor de sólidos totais amostras *screening*

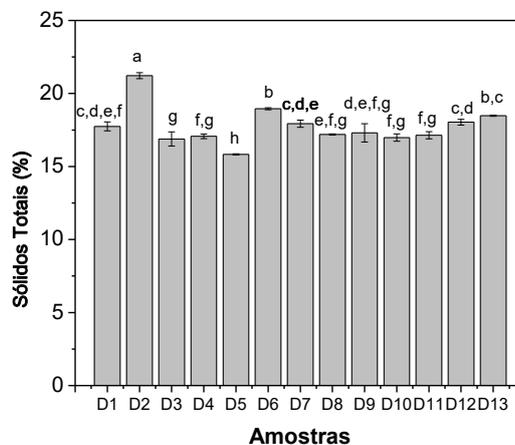


Figura A.2. Teor de sólidos totais amostras DCCR

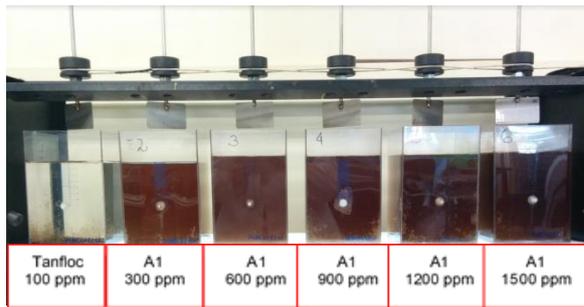
## APÊNDICE B

Os resultados dos ensaios de *jar test* estão apresentados nas Tabelas B1 e B2 e as Fotos dos ensaios de *jar test* estão apresentadas nas Figuras B1 e B2.

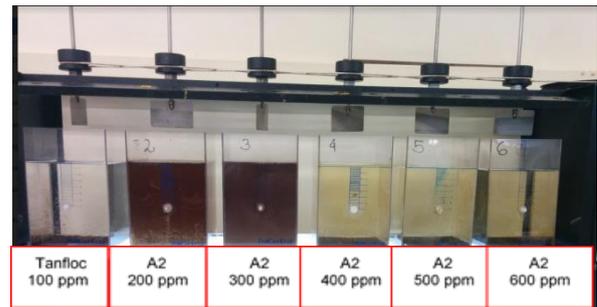
Tabela B.1. Resultados de *jar test* para as amostras de *screening* da síntese de floculantes

Ensaio	Amostra	Jarro	Quantidade (mg/L)	pH	Turbidez (NTU)	Cor (uC)
1	Tanfloc®	1	100	4,74 ± 0,14	0,00 ± 0,00	10,4 ± 0,15
	A1 (3:1, 1h)	2	300	5,40 ± 0,08	18,98 ± 0,71	735 ± 9,07
		3	600	4,97 ± 0,04	18,17 ± 0,09	876 ± 4,36
		4	900	4,86 ± 0,02	21,75 ± 0,19	934 ± 9,86
		5	1200	4,39 ± 0,03	22,08 ± 0,20	1077 ± 5,77
		6	1500	3,74 ± 0,01	39,93 ± 0,12	1087 ± 5,77
2	Tanfloc®	1	100	5,22 ± 0,02	0,00 ± 0,00	9,8 ± 1,2
	A2 (3:1, 2h)	2	200	5,53 ± 0,08	24,62 ± 0,09	716 ± 4,51
		3	300	5,27 ± 0,04	36,97 ± 0,09	704 ± 6,66
		4	400	4,58 ± 0,09	0,82 ± 0,03	73,3 ± 0,30
		5	500	4,29 ± 0,01	0,00 ± 0,00	44,0 ± 0,15
		6	600	3,89 ± 0,01	0,00 ± 0,00	52,0 ± 1,10
3	Tanfloc®	1	120	4,02 ± 0,04	1,32 ± 0,13	8,8 ± 1,0
	A3 (3:1, 3h)	2	200	5,28 ± 0,07	29,37 ± 0,35	694 ± 4,51
		3	300	4,93 ± 0,01	46,72 ± 0,41	761 ± 4,51
		4	400	4,35 ± 0,03	0,46 ± 0,27	49,7 ± 0,79
		5	500	3,85 ± 0,03	0,47 ± 0,17	55,3 ± 1,75
		6	600	3,65 ± 0,03	1,94 ± 0,24	101 ± 0,00
4	Tanfloc®	1	100	4,71 ± 0,13	0,00 ± 0,00	8,8 ± 0,20
	A4 (3:1, 4h) A4	2	300	5,26 ± 0,07	26,03 ± 0,24	735 ± 4,58
		3	600	4,72 ± 0,06	57 ± 0,58	763 ± 4,72
		4	900	3,91 ± 0,02	1,70 ± 0,08	113 ± 1,53
		5	1200	3,67 ± 0,19	1,92 ± 0,01	151 ± 1,00
		6	1500	3,40 ± 0,02	2,24 ± 0,11	235 ± 0,58

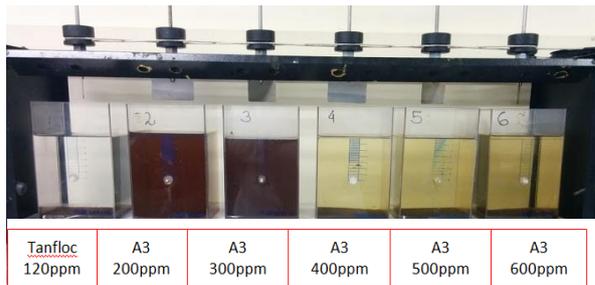
Ensaio	Amostra	Jarro	Quantidade (mg/L)	pH	Turbidez (NTU)	Cor (uC)
5	Tanfloc®	1	100	5,93 ± 0,16	0,00 ± 0,00	23,8 ± 0,4
	A5 (5:1, 1h)	2	300	6,38 ± 0,01	25,53 ± 0,12	843 ± 7,57
		3	600	6,17 ± 0,02	35,01 ± 0,51	778 ± 2,52
		4	900	5,82 ± 0,06	59 ± 0,0	972 ± 2,00
		5	1200	5,38 ± 0,05	2,37 ± 0,27	166 ± 0,00
		6	1500	4,90 ± 0,02	2,27 ± 0,09	147 ± 2,89
6	Tanfloc®	1	120	5,51± 0,12	0,59 ± 0,21	26± 0,45
	A6 (5:1, 2h)	2	300	6,00± 0,04	28,7± 0,26	694± 0,58
		3	600	5,13± 0,06	64 ± 0,58	1033± 5,77
		4	900	4,38 ± 0,06	1,99 ± 0,19	121 ± 0,58
		5	1200	4,00± 0,01	2,91± 0,44	173± 0,58
		6	1500	3,78± 0,01	3,45± 0,17	261 ± 0,58
7	Tanfloc®	1	80	6,26± 0,10	0,00 ± 0,00	24,57 ± 0,38
	A7 (5:1, 3h)	2	300	6,30 ± 0,05	28,84± 0,10	756 ± 3,05
		3	600	6,03± 0,11	43,46 ± 0,14	895 ± 1,57
		4	900	5,67± 0,06	6,85± 0,11	134 ± 1,00
		5	1200	4,96 ± 0,05	1,89± 0,16	71,5 ± 0,35
		6	1500	4,52 ± 0,01	1,15± 0,39	84,1± 0,28
8	Tanfloc®	1	100	6,16 ± 0,07	0,00 ± 0,00	17,5 ± 0,25
	A8 (5:1, 4h)	2	200	5,25 ± 0,06	40,06 ± 0,06	865 ± 2,00
		3	300	4,12 ± 0,02	0,00 ± 0,00	35,7 ± 0,57
		4	400	3,73 ± 0,01	0,30 ± 0,21	38,8 ± 0,15
		5	500	3,52 ± 0,00	2,01 ± 0,10	67,8 ± 0,17
		6	700	3,35 ± 0,01	24,87 ± 0,60	278 ± 1,00
9	Tanfloc®	1	100	5,89 ± 0,04	0,00 ± 0,00	9,0 ± 0,30
	Tanfood®	2	300	6,53 ± 0,04	26,82 ± 0,26	787 ± 5,29
		3	600	6,44 ± 0,02	20,66 ± 0,04	883 ± 3,51
		4	900	6,42 ± 0,01	20,79 ± 0,15	1005 ± 8,08
		5	1200	6,36 ± 0,08	23,97 ± 0,48	1117 ± 5,77
		6	1500	6,20 ± 0,08	23,68 ± 0,05	1147 ± 5,77



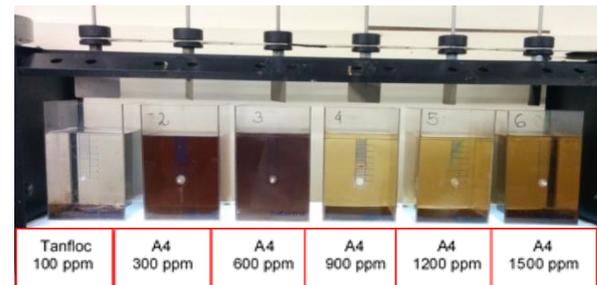
(a)



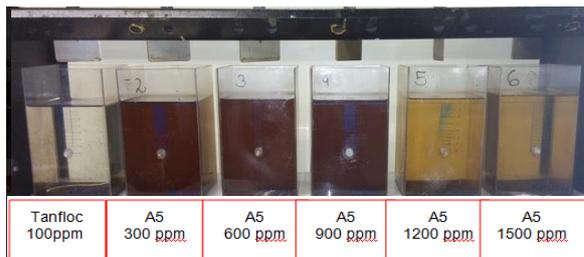
(b)



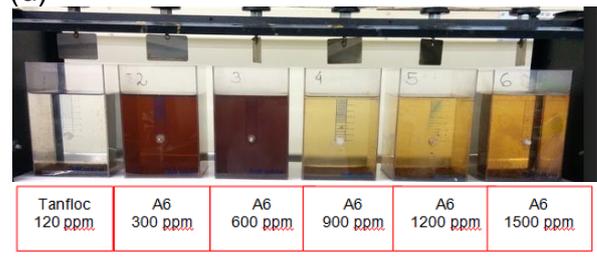
(c)



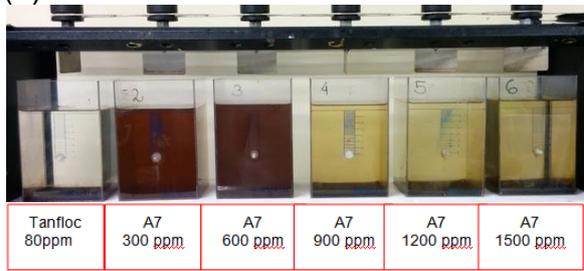
(d)



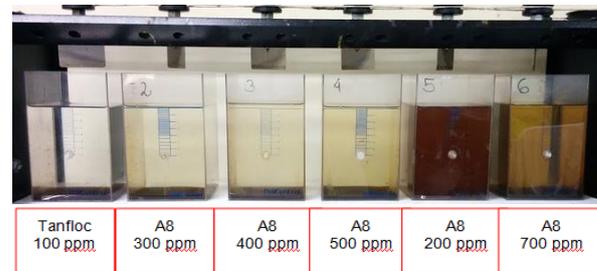
(e)



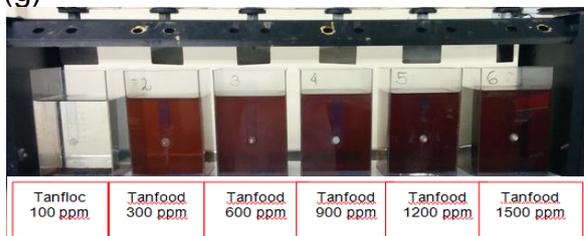
(f)



(g)



(h)



(i)

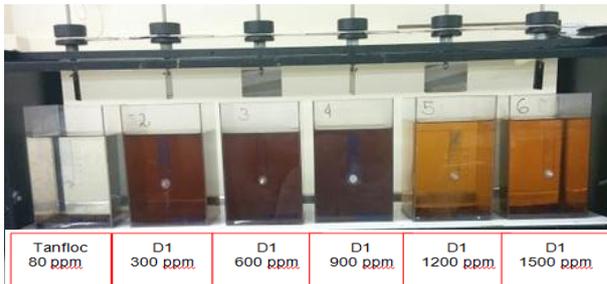
Figura B.1. Fotos dos ensaios de *jar test* da etapa de *screening* da síntese de floculantes (a) A1, (b) A2, (c) A3, (d) A4, (e) A5, (f) A6, (g) A7, (h) A8 e (i) Tanfood®

Tabela B.2. Resultados dos ensaios de *jar test* das amostras do DCCR

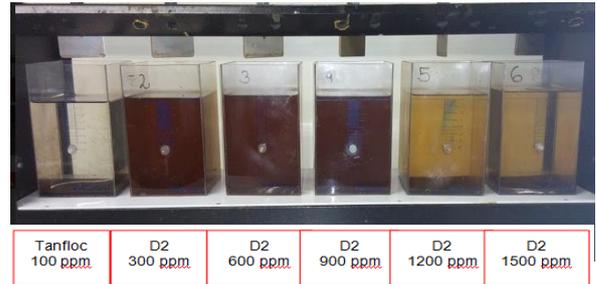
Ensaio	Amostra	Jarro	Quantidade (mg/L)	pH	Turbidez (NTU)	Cor (uC)
1	Tanfloc®	1	80	5,26 ± 0,21	1,02 ± 0,05	20,6 ± 0,66
	D1 (1:1, 1h)	2	300	5,00 ± 0,05	18,63 ± 0,18	892 ± 6,24
		3	600	4,10 ± 0,12	28,13 ± 0,05	998 ± 2,00
		4	900	3,34 ± 0,02	68,67 ± 0,58	127 ± 0,58
		5	1200	3,15 ± 0,04	3,25 ± 0,09	427 ± 0,58
		6	1500	3,05 ± 0,05	3,26 ± 0,19	520 ± 0,58
2	Tanfloc®	1	100	5,93 ± 0,16	0,00 ± 0,00	23,8 ± 0,40
	D2 (5:1, 1h)	2	300	6,38 ± 0,01	25,53 ± 0,12	843 ± 7,57
		3	600	6,17 ± 0,02	35,01 ± 0,51	778 ± 2,52
		4	900	5,82 ± 0,06	59 ± 0,0	972 ± 2,00
		5	1200	5,38 ± 0,05	2,37 ± 0,27	166 ± 0,00
		6	1500	4,90 ± 0,02	2,27 ± 0,09	147 ± 2,89
3	Tanfloc®	1	100	4,53 ± 0,18	0,00 ± 0,00	10,0 ± 0,20
	D3 (1:1; 4h)	2	300	4,67 ± 0,05	11,04 ± 0,02	227 ± 0,58
		3	600	3,38 ± 0,02	0,64 ± 0,25	89,7 ± 0,47
		4	900	3,18 ± 0,04	75 ± 0,00	1002 ± 1,20
		5	400	4,20 ± 0,02	0,00 ± 0,00	59,1 ± 0,4
		6	500	3,71 ± 0,01	0,00 ± 0,00	68,3 ± 0,52
4	Tanfloc®	1	100	6,16 ± 0,07	0,00 ± 0,00	17,5 ± 0,25
	D4 (5:1, 4h)	2	200	5,25 ± 0,06	40,06 ± 0,06	865 ± 2,00
		3	300	4,12 ± 0,02	0,00 ± 0,00	35,7 ± 0,57
		4	400	3,73 ± 0,01	0,30 ± 0,21	38,8 ± 0,15
		5	500	3,52 ± 0,00	2,01 ± 0,10	67,8 ± 0,17
		6	700	3,35 ± 0,01	24,87 ± 0,60	278 ± 1,00
5	Tanfloc®	1	100	5,63 ± 0,44	0,43 ± 0,25	11,6 ± 0,21
	D5	2	300	5,44 ± 0,05	23,08 ± 0,15	833 ± 3,00
		3	600	5,10 ± 0,05	19,38 ± 0,24	957 ± 2,08
		4	900	4,22 ± 0,04	22,09 ± 0,14	939 ± 0,58
		5	1200	3,59 ± 0,01	23,06 ± 0,31	1323 ± 5,77
		6	1500	3,36 ± 0,02	18,24 ± 0,28	1023 ± 11,54
6	Tanfloc®	1	100	5,78 ± 0,10	0,28 ± 0,16	20,7 ± 0,32
	D6	2	800	4,37 ± 0,02	0,15 ± 0,05	49,7 ± 0,40
		3	400	5,86 ± 0,04	42,32 ± 0,25	980 ± 3,51
		4	500	5,58 ± 0,06	7,30 ± 0,14	156 ± 0,00
		5	600	5,27 ± 0,01	1,10 ± 0,43	54,6 ± 0,60
		6	700	4,92 ± 0,02	0,00 ± 0,00	43,6 ± 0,06

Ensaio	Amostra	Jarro	Quantidade (mg/L)	pH	Turbidez (NTU)	Cor (uC)
7	Tanfloc®	1	100	5,60 ± 0,05	0,00 ± 0,00	12,5 ± 0,15
	D7 (3:1; 0,38h)	2	300	5,80 ± 0,02	36,75 ± 0,22	595 ± 1,53
		3	600	4,99 ± 0,03	55 ± 1,15	636 ± 6,00
		4	900	4,55 ± 0,05	58 ± 0,58	645 ± 5,57
		5	1200	4,28 ± 0,01	62 ± 1,00	719 ± 1,00
		6	1500	4,03 ± 0,01	72 ± 2,08	874 ± 8,14
8	Tanfloc®	1	100	5,93 ± 0,06	2,34 ± 0,12	17,2 ± 0,29
	D8 (3:1, 4,62h)	2	300	3,99 ± 0,02	1,91 ± 0,14	41,2 ± 0,35
		3	200	4,80 ± 0,03	45,90 ± 0,26	834 ± 31,9
		4	500	3,47 ± 0,01	0,00 ± 0,00	71,9 ± 0,58
		5	600	3,40 ± 0,01	0,00 ± 0,00	98,3 ± 1,01
		6	400	3,68 ± 0,01	0,00 ± 0,00	59,1 ± 0,46
9	Tanfloc®	1	80	5,84 ± 0,16	4,57 ± 0,30	153 ± 2,62
	D9 (3:1; 2,5h)	2	300	5,20 ± 0,06	37,04 ± 0,35	877 ± 2,89
		3	400	4,60 ± 0,05	4,50 ± 0,12	186 ± 6,48
		4	500	4,01 ± 0,01	1,48 ± 0,11	115 ± 0,94
		5	600	3,92 ± 0,05	2,40 ± 0,35	147 ± 0,47
		6	700	3,71 ± 0,03	1,44 ± 0,06	175 ± 1,70
10	Tanfloc®	1	100	5,62 ± 0,15	1,46 ± 0,14	32,7 ± 0,16
	D10 (3:1; 2,5h)	2	300	4,93 ± 0,06	40,23 ± 0,03	783 ± 1,15
		3	400	4,33 ± 0,04	2,65 ± 0,13	140 ± 3,30
		4	500	3,95 ± 0,01	1,63 ± 0,15	130 ± 1,70
		5	600	3,73 ± 0,01	0,87 ± 0,06	150 ± 2,16
		6	700	3,93 ± 0,01	0,00 ± 0,00	74,8 ± 0,25
11	Tanfloc®	1	100	5,60 ± 0,19	0,71 ± 0,31	12,5 ± 1,18
	D11 (3:1; 2,5h)	2	300	4,41 ± 0,13	41,47 ± 0,3745	1017 ± 5,77
		3	400	3,74 ± 0,02	3,51 ± 0,375	127 ± 1,70
		4	500	3,56 ± 0,03	0,60 ± 0,087	93,7 ± 2,67
		5	600	3,35 ± 0,05	1,43 ± 0,105	101 ± 6,15
		6	700	3,35 ± 0,01	0,67 ± 0,17	122 ± 0,82
12	Tanfloc®	1	100	5,32 ± 0,06	0,00 ± 0,00	26,3 ± 0,39
	D12 (3:1; 2,5h)	2	300	5,18 ± 0,04	37,89 ± 0,11	706 ± 3,00
		3	400	4,67 ± 0,04	0,36 ± 0,04	77,9 ± 0,40
		4	500	4,20 ± 0,01	0,98 ± 0,03	72,7 ± 0,62
		5	600	3,91 ± 0,02	2,28 ± 0,15	94,8 ± 0,17
		6	700	3,78 ± 0,03	2,13 ± 0,19	128 ± 1,70

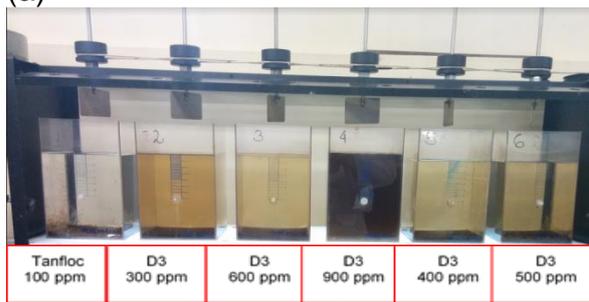
Ensaio	Amostra	Jarro	Quantidade (mg/L)	pH	Turbidez (NTU)	Cor (uC)
13	Tanfloc®	1	120	4,27 ± 0,09	0,06 ± 0,06	11,2 ± 0,25
	D13 (3:1; 2,5h)	2	300	5,00 ± 0,07	35,90 ± 0,20	953 ± 3,78
		3	400	4,53 ± 0,04	0,00 ± 0,00	96,6 ± 0,47
		4	500	4,08 ± 0,04	1,26 ± 0,37	82,2 ± 2,20
		5	600	3,75 ± 0,02	1,66 ± 0,08	95,1 ± 0,86
		6	700	3,65 ± 0,04	3,72 ± 0,03	123 ± 3,46



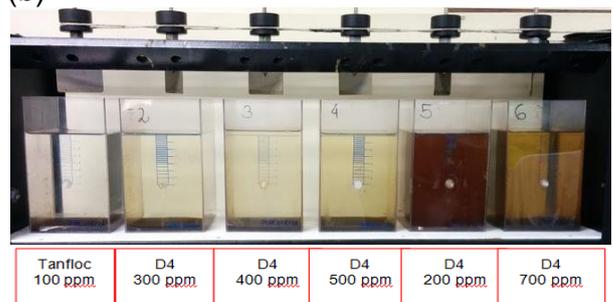
(a)



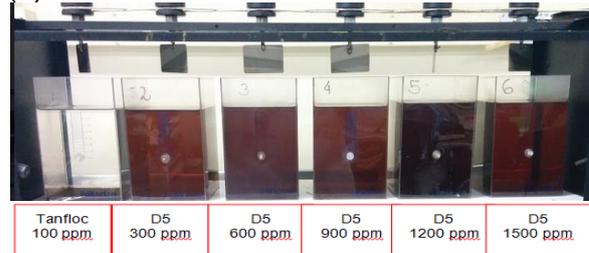
(b)



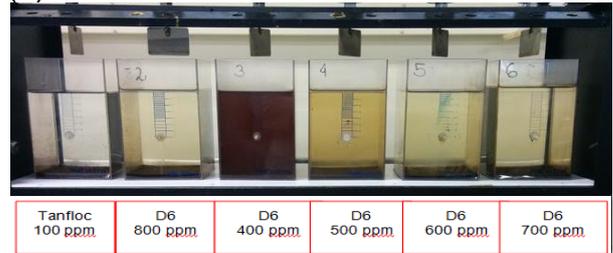
(c)



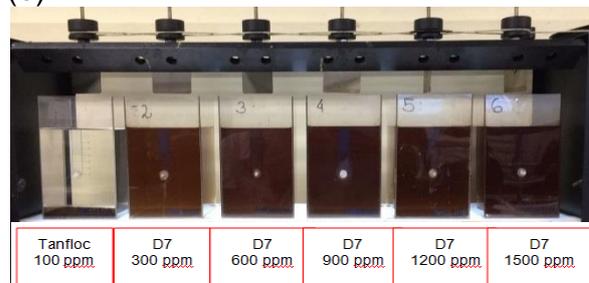
(d)



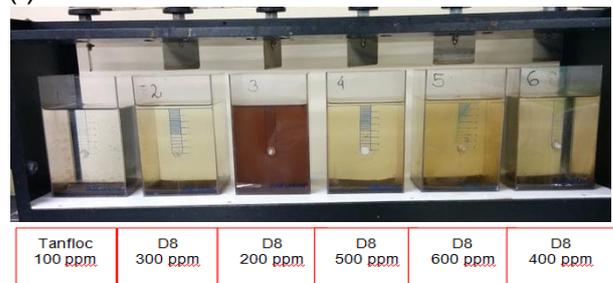
(e)



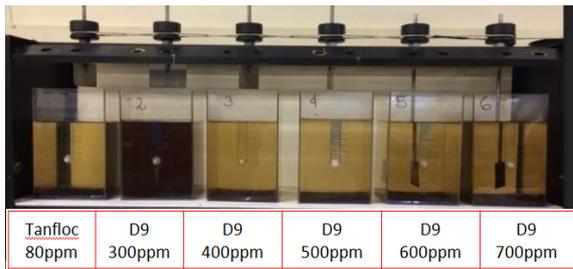
(f)



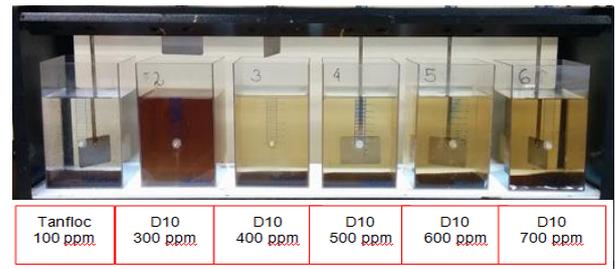
(g)



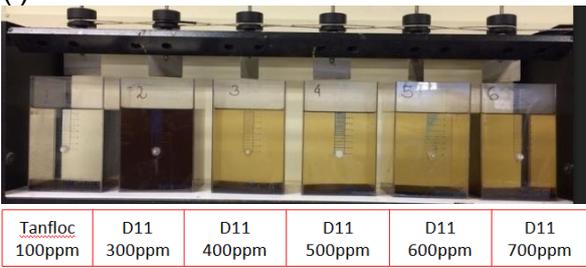
(h)



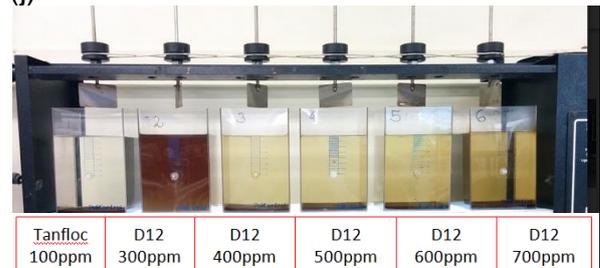
(i)



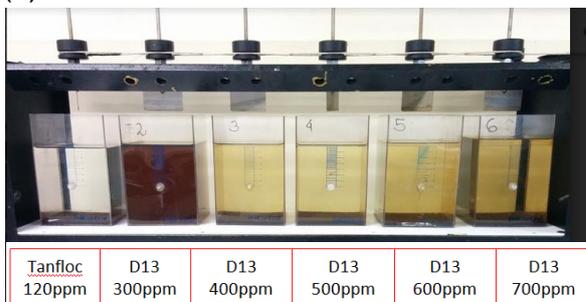
(j)



(k)



(l)



(m)

Figura B.2. Fotos dos ensaios de *jar test* da etapa de otimização da síntese de floculantes (a) D1, (b) D2, (c) D3, (d) D4, (e) D5, (f) D6, (g) D7, (h) D8, (i) D9, (j) D10, (k) D11, (l) D12 e (m) D13

## APÊNDICE C

### Análise Elementar

Os resultados da análise elementar estão apresentados na Figura C.1. A análise elementar foi realizada nos sólidos obtidos após a realização da análise de sólidos totais dos produtos das reações.

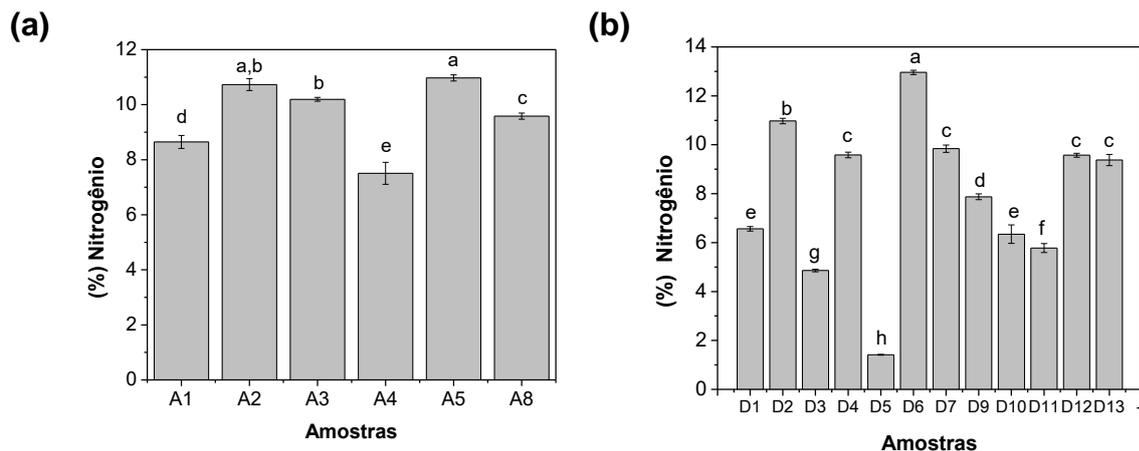


Figura C.1. Análise Elementar - Quantidade de nitrogênio (a) Amostras *Screening* (b) Amostras otimização da síntese

A análise elementar foi realizada com o intuito de quantificar o nitrogênio presente nas amostras. O esperado seria que as amostras que apresentaram maior potencial floculante nos ensaios de *jar test*, apresentassem maior quantidade de nitrogênio, devido a maior incorporação de nitrogênio na estrutura do tanino.

Primeiramente, analisando os resultados obtidos para as amostras sintetizadas na etapa de *screening*, as amostras que apresentaram o maior teor de nitrogênio foram as amostras A2 (3:1; 2h), A3 (3:1; 3h) e A5 (5:1; 1h). As amostras A2 e A3 apresentaram alto potencial floculante a partir dos resultados de *jar test*, de modo que o maior teor nitrogênio presente na amostra, provavelmente é decorrente da sua

eficiente incorporação na estrutura do tanino, tornando o floculante positivamente carregado, quando em pH ácido. Contudo, a amostra A5 que também apresentou alto teor de nitrogênio, apresentou baixo potencial floculante, reduzindo parcialmente a turbidez e cor do efluente apenas quando doses mais altas de solução floculante foram empregadas nos ensaios de *jar test*. Uma possível razão da amostra A5 ter apresentado alto teor de nitrogênio, mesmo não apresentando alto potencial floculante, pode ser devido ao processo de acidificação realizado ao final da reação de sínteses nos floculantes. Na síntese da amostra A5, de proporção de reagentes 5:1, uma maior quantidade de hidróxido de amônio foi empregada, e como a reação foi conduzida por apenas 1h, provavelmente a maior parte deste hidróxido de amônio permaneceu em solução, e não foi eficientemente incorporada à estrutura dos taninos. Durante a acidificação com ácido clorídrico, o hidróxido de amônio em solução é convertido à cloreto de amônio. Quando as amostras são submetidas à análise de sólidos totais, a água é removida delas, contudo além do tanino modificado, o sal cloreto de amônio proveniente da acidificação continua na amostra. Sendo assim, o nitrogênio presente na forma de cloreto de amônio também é quantificado na análise elementar, de modo que, não é possível fazer uma relação direta entre o teor de nitrogênio quantificado por análise elementar, e o potencial floculante devido à incorporação de nitrogênio na estrutura dos taninos.

Ao comparar os resultados obtidos na otimização da síntese dos floculantes, as amostras D6 (5,86:1; 2,5h) e D2 (5:1; 1h) foram as que apresentaram o maior teor de nitrogênio. A amostra D6 apresentou alto potencial floculante nos ensaios de *jar test*, de modo que o maior teor nitrogênio presente na amostra, provavelmente é decorrente da sua eficiente incorporação na estrutura do tanino, bem como devido ao fato de uma maior quantidade de hidróxido de amônio ter sido utilizada na síntese. Já amostra D2, correspondente as mesmas condições reacionais da amostra A5, como explanado anteriormente, deve ter maior teor de nitrogênio devido à presença de cloreto de amônio na amostra.

As amostras referentes ao ponto central (3:1; 2,5h) D9, D10, D11, D12 e D13 apresentaram diferenças estatisticamente significativas nos teores de nitrogênio. Essas diferenças também podem ser decorrentes do processo de acidificação ao final das reações de sínteses. Ao final das reações, o pH foi ajustado entre 1 e 2,

havendo diferenças no pH final entre as amostras, levando a diferentes quantidades de cloreto de amônio presente nas amostras. Nas amostras em que uma menor quantidade de ácido clorídrico foi adicionada, uma menor quantidade de cloreto de amônio é formada, e conseqüentemente, o nitrogênio presente na forma de hidróxido de amônio em solução é evaporado na forma de amônia durante a análise de determinação de sólidos totais.

A análise elementar também foi realizada no Tanfloc<sup>®</sup> para fins de comparação com as amostras sintetizadas no presente estudo. O teor de nitrogênio de encontrado para o Tanfloc<sup>®</sup> foi de 7,01%. Em outro estudo, Hameed et al. (2016) estudaram o desempenho do Tanfloc<sup>®</sup> no tratamento de efluentes, e dentre as análises realizadas, encontra-se a análise elementar. Nesse estudo de Hameed et al. (2016), o teor de nitrogênio encontrado para o Tanfloc<sup>®</sup> foi de 11,21%, maior que o teor de nitrogênio encontrado para o Tanfloc<sup>®</sup> no presente estudo. A diferença encontrada no teor de nitrogênio para o Tanfloc<sup>®</sup> nos dois estudos pode ser atribuída ao fato de no presente estudo ter sido utilizado o Tanfloc<sup>®</sup> na forma líquida e no estudo de Hameed et al. (2016), Tanfloc<sup>®</sup> na forma sólida ter sido empregado.

Em outro estudo, Graham et al. (2009) estudou a utilização de um polímero obtido de taninos como floculante no tratamento de água. A análise elementar foi um dos tópicos estudados, sendo que a quantidade de nitrogênio encontrada nesse polímero obtido de taninos foi de 7,16%, valor abaixo das quantidades de nitrogênio encontradas na maioria das amostras do presente estudo.

Para que seja possível fazer a relação do teor de nitrogênio obtido da análise elementar com o teor de nitrogênio incorporado à estrutura, uma alternativa é realizar a análise de sólidos totais no produto das reações de síntese antes de realizar a acidificação. Em estudos futuros, essa análise será realizada para permitir a comparação do teor de nitrogênio do produto da reação pré e pós acidificação.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
Pró-Reitoria de Graduação  
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar  
Porto Alegre - RS - Brasil  
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564  
E-mail: [prograd@pucrs.br](mailto:prograd@pucrs.br)  
Site: [www.pucrs.br](http://www.pucrs.br)