



**BRUNA RAFAELLA FERREIRA DA SILVA**

**APLICAÇÃO DOS TANINOS DE *Stryphnodendron adstringens* e  
*Mimosa tenuiflora* COMO COAGULANTES NO  
TRATAMENTO DE ÁGUA**

**LAVRAS -MG**

**2021**

**BRUNA RAFAELLA FERREIRA DA SILVA**

**APLICAÇÃO DOS TANINOS DE *Stryphnodendron adstringens* e *Mimosa tenuiflora*  
COMO COAGULANTES NO TRATAMENTO DE ÁGUA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Fábio Akira Mori  
Orientador

Prof. Dr. Luiz Fernando Coutinho de Oliveira  
Coorientador

**LAVRAS -MG**

**2021**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Silva, Bruna Rafaella Ferreira da.

Aplicação dos taninos de *Stryphodendron adstringens* e  
*Mimosa tenuiflora* como coagulantes no tratamento de água /  
Bruna Rafaella Ferreira da Silva. - 2021.

70 p.

Orientador(a): Fabio Akira Mori.

Coorientador(a): Luiz Fernando Coutinho de Oliveira.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de  
Lavras, 2021.

Bibliografia.

1. Cationização. 2. Coagulantes naturais. 3. Hexamina. I. Mori,  
Fabio Akira. II. Oliveira, Luiz Fernando Coutinho de. III. Título.

**BRUNA RAFAELLA FERREIRA DA SILVA**

**APLICAÇÃO DOS TANINOS DE *Stryphnodendron adstringens* e *Mimosa tenuiflora*  
COMO COAGULANTES NO TRATAMENTO DE ÁGUA**

**APPLICATION OF TANNINS OF *Stryphnodendron adstringens* and *Mimosa tenuiflora*  
AS COAGULANTS IN WATER TREATMENT**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 04 de março de 2021.

Dr. Fábio Akira Mori UFLA

Dra. Renata Martins Braga UFRN

Dra. Thais Brito Sousa UFPI



Prof. Dr. Fábio Akira Mori  
Orientador

**LAVRAS -MG**

**2021**

*Aos meus pais, Walter e Janeide, que nunca mediram esforços para tornar meus desejos uma realidade. Gratidão pelo amor incondicional!  
Aos meus irmãos, Walter Jr. e Emily, por terem me inspirado a seguir seus caminhos e estiveram ao meu lado em cada conquista.*

***Dedico***

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por nunca ter me abandonado nos momentos mais difíceis e por ter sido ouvido em tantos momentos. Obrigada por mais uma conquista!

Ao meu pai, Walter Ferreira da Silva, por todo o investimento em mim, pelo incentivo e por todo o apoio, especialmente com a distância física.

À minha mãe, Janeide Batista da Silva, por ter sido forte durante minha ausência física, por ser sempre tão dedicada e preocupada comigo e por todos os conselhos.

Aos meus irmãos, Walter Jr. e Emily, por terem sido ouvido em muitos momentos.

A toda a minha família, por terem comemorado comigo todas as conquistas, por todo apoio e toda a paciência, perante minha ausência.

A todos os amigos que fiz em Lavras, por terem sido minha família durante o período de mestrado. Obrigada pelo dia-a-dia, risadas, almoços e dicas compartilhadas. Sentirei saudades de todos!

A João Ucella, por ter encarado essa jornada toda junto comigo, por toda a paciência e companheirismo. Não teria valido tão a pena se não fosse junto com você.

A Gustavo Oliveira, por ter me ajudado em momentos difíceis, pelo apoio, paciência e por ter sempre tentado me acalmar. Você foi fundamental, especialmente nos momentos finais!

A Yanka Lourenço, por ter sido ouvido em absolutamente todos os momentos, por ter me ajudado tanto e ter torcido tanto por mim.

Aos membros do NEAPQUIM (Núcleo de Estudos em Anatomia e Produtos Químicos da Madeira), por terem me auxiliado em todos os momentos necessários no laboratório e amizade criada.

Ao meu orientador, Fábio Akira, por todos os ensinamentos, confiança e compreensão durante esse período.

À professora Vanessa Becker, por ter disponibilizado o laboratório de Microbiologia Ambiental para a realização dos testes. Agradeço também a técnica Radmila, pela disponibilidade.

À Universidade Federal de Lavras e o Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, por toda a estrutura e oportunidade de realização desse trabalho.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudo e aos órgãos de fomento CNPq e FAPEMIG.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta durante mais esta etapa da minha vida.

*“Agradeço todas as dificuldades que enfrentei; não fosse por elas, eu não teria saído do lugar. A facilidade nos impede de caminhar.”*

Chico Xavier

## RESUMO GERAL

Para que a água potável chegue ao consumo humano é necessário que ela passe por um processo de tratamento, contudo os coagulantes inorgânicos que são utilizados causam problemas à saúde e ambientais. Assim, tem-se buscado produzir coagulantes alternativos aos comumente utilizados, sendo renováveis, biodegradáveis e de baixo custo. Dessa forma, objetiva-se desenvolver coagulantes naturais renováveis a base de taninos das espécies nativas barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) e jurema-preta (*Mimosa tenuiflora*) e testá-los no tratamento de água para abastecimento. Os taninos utilizados no tratamento de água foram extraídos das cascas das duas espécies, as quais foram secas ao ar, moídas, classificadas, extraídas e, posteriormente, o extrato foi peneirado, filtrado e concentrado, para a determinação do índice de Stiasny, teor de taninos condensados e o teor de sólidos totais. Os taninos obtidos passaram por modificações químicas em sua estrutura, como sem o uso do formaldeído, para posteriormente passarem pelo processo de tratamento de água, utilizando o equipamento jar-test. Foram utilizados diferentes variáveis de concentração e velocidades de agitação, para encontrar a melhor combinação de variáveis. O pH e turbidez iniciais e finais foram medidos. Foi possível observar que a jurema-preta apresentou uma melhor atividade coagulante, quando comparada ao barbatimão, utilizando uma concentração de 50 mg e tempo de agitação rápida de 3 min e lenta de 30 min, otimizando a quantidade de produto utilizado no processo de limpeza da água. Além disso, se observou que a cationização dos taninos sem o uso do formaldeído, não apresentou uma efetiva remoção da turbidez da água, sendo necessário realizar modificações na metodologia aplicada.

**Palavras-chave:** Cationização. Coagulantes naturais. Hexamina. Barbatimão. Jurema-preta.



## GENERAL ABSTRACT

For drinking water to reach human consumption it is necessary to go through a treatment process, however the inorganic coagulants that are used cause health and environmental problems. Thus, it has been sought to produce coagulants alternative to those commonly used, being renewable, biodegradable and of low cost. Thus, the objective is to develop natural renewable coagulants based on tannins of the native species barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) and jurema-preta (*Mimosa tenuiflora*) and to test them in the treatment of water for supply. The tannins used in the water treatment were extracted from the husks of the two species, which were air-dried, ground, classified, extracted and, subsequently, the extract was sieved, filtered and concentrated, to determine the Stiasny index, content of condensed tannins and total solids content. The obtained tannins went through chemical modifications in their structure, with and without the use of formaldehyde, to later go through the water treatment process, using the jar-test equipment. Different concentration variables and agitation speeds were used to find the best combination of variables. The initial and final pH and turbidity were measured. It was possible to observe that the jurema-preta showed a better coagulant activity, when compared to the barbatimão, using a concentration of 50 mg and a rapid stirring time of 3 min and a slow stirring of 30 min, optimizing the amount of product used in the cleaning process of the water. In addition, it was observed that the cationization of the tannins without the use of formaldehyde, did not present an effective removal of the turbidity of the water, being necessary to make modifications in the applied methodology.

**Keywords:** Cationization. Natural coagulants. Hexamine. Barbatimão. Jurema-preta.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura esquemática do tanino hidrolisável.	Pág. 17
Figura 2 - Estrutura esquemática do tanino condensado.	Pág. 18
Figura 3 - A) Indivíduo de <i>Stryphnodendron adstringens</i> ; B) Casca após coleta; C) Folhas da espécie.	Pág. 19
Figura 4 - A) Indivíduo de <i>Mimosa tenuiflora</i> em período seco; B) Casca recém coletada da espécie.	Pág. 20
Figura 5 - Processo de coagulação e floculação na água.	Pág. 23
Figura 6 - Reação da obtenção do polímero orgânico catiônico via reação de Mannich.	Pág. 25
Figura 7 – Estrutura do formaldeído ou metanal.	Pág. 26
Figura 8 – Formação de metanal (formaldeído) a partir do metanol.	Pág. 26

## SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE .....	13
1 INTRODUÇÃO GERAL .....	14
2 OBJETIVOS .....	15
2.1 Geral .....	15
2.2 Específicos .....	16
3. REFERENCIAL TEÓRICO .....	16
3.1 Taninos vegetais .....	16
3.1.1 Taninos hidrolisáveis .....	17
3.1.2 Taninos condensados .....	17
3.2 Espécies produtoras de taninos .....	18
3.2.1 <i>Stryphnodendron adstringens</i> (Barbatimão) .....	18
3.2.2 <i>Mimosa tenuiflora</i> (Jurema-preta) .....	20
3.3 Utilização dos taninos vegetais .....	21
3.4 Processo do tratamento de água .....	22
3.5 Uso de taninos vegetais no tratamento de água .....	23
3.6 Cationização .....	24
3.7 Uso do formaldeído .....	25
3.8 Hexametilenotetramina (hexamina) .....	27
REFERÊNCIAS .....	28
SEGUNDA PARTE - ARTIGOS .....	35
ARTIGO 1 - Utilização de coagulantes a base de taninos de espécies florestais nativas brasileiras no tratamento de água para abastecimento .....	36
1. Introdução .....	36
2. Materiais e métodos .....	38
3. Resultados e discussão .....	41
4. Conclusões .....	49
Referências .....	50
ARTIGO 2 - Taninos vegetais de <i>Stryphnodendron adstringens</i> e <i>Mimosa tenuiflora</i> : alternativa sustentável para o tratamento de água de abastecimento ..	54
1. Introdução .....	54
2. Metodologia .....	56

<b>3.Resultados e discussão.....</b>	<b>58</b>
<b>4.Conclusões .....</b>	<b>68</b>
<b>Referências .....</b>	<b>68</b>
<b>4 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>72</b>

## **PRIMEIRA PARTE**

## 1 INTRODUÇÃO GERAL

A água é um elemento essencial para sobrevivência, estando diretamente relacionada à saúde e à qualidade de vida da população. Para que esta água chegue ao consumo humano é necessário que as substâncias, elementos químicos e microrganismos sejam reduzidos em concentração ou eliminados, e para não serem nocivos à saúde, devem estar dentro dos padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde de 2011 (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011). Porém, devido à escassez das águas subterrâneas e superficiais e sua crescente degradação, o custo para tornar a água potável é cada vez maior (VANÂCOR, 2005).

Globalmente, é considerado pelas indústrias de tratamento de água, que a coagulação/floculação é um dos principais métodos de tratamento utilizados para obter melhor eficiência e custo benefício da água de abastecimento e de efluentes a serem tratadas. De acordo com Jiang (2015) a coagulação é um processo que une pequenas partículas em agregados maiores, os flocos, e também funcionam para adsorver a matéria orgânica dissolvida em agregados particulados, de modo que as impurezas podem ser removidas pelo processo de separação sólido/líquido.

Nesta etapa, são convencionalmente utilizados coagulantes inorgânicos, como sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) e cloreto de ferro ( $\text{FeCl}_3$ ), devido ao seu grau de eficiência na remoção de impurezas. Porém, esses coagulantes apresentam alguns inconvenientes, como alterar o pH da água tratada e gerar grandes quantidades de lodo não biodegradáveis, comprometendo de modo significativo o meio ambiente e a saúde humana (VAZ et al., 2010). De acordo com Fiorentini (2005), dependendo da dosagem de alumínio acumulada no organismo, ele pode ser tóxico, causando doenças de coordenação motora e demência, como a Alzheimer e mal de Parkinson.

Baseado nisso, estudos buscam novos coagulantes amigáveis ao meio ambiente, como os extratos vegetais, que segundo Teixeira et al. (2017) apresentam como vantagens a grande disponibilidade de matéria prima, podendo ser renovável; baixa corrosividade sobre o sistema de distribuição; baixa produção de lodo e é biodegradável; redução de custos e perigos, como os para a saúde humana e animal. Dentre a composição diversificada dos extratos, têm-se os taninos vegetais, compostos químicos de natureza fenólica, que são aproveitados como constituintes de coagulantes e floculantes poliméricos catiônicos utilizados na clarificação de águas para abastecimento, devido sua capacidade de neutralizar cargas superficiais de partículas coloidais em suspensão, promovendo sua aglomeração e sedimentação (CORAL et al., 2009).

Atualmente os taninos da espécie *Acacia mearnsii* (acácia-negra) são um dos mais utilizados comercialmente na indústria de tratamento de água, devido sua efetividade em ampla faixa de pH, não acrescenta metais ao processo e não é necessário o uso de alcalinizantes (como soda ou cal) (CRUZ, 2005). Baseado nisso, é interessante buscar novas espécies produtoras de taninos que também possam ser utilizadas para tratar a água.

Dentre as espécies encontradas tem-se a *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville (barbatimão), de grande importância ao bioma Cerrado, devido ao seu bom potencial para produzir taninos, visto que possui em sua casca cerca de 40% de rendimento médio em taninos (MORI et al., 2006). Tem-se também a *Mimosa tenuiflora* (Willd.) Poir. (jurema-preta), espécie pertencente ao semi-árido nordestino, que apresentou, em sua casca, um dos melhores rendimentos em taninos da região, podendo chegar até 22% (AZEVEDO et al., 2017), todavia, ainda é necessário testar os taninos dessas espécies em água.

Os taninos naturalmente não apresentam características catiônicas que os habilitem para serem usados como coagulantes para água de abastecimento, sendo necessário passar pelo processo de cationização. O produto dessa reação é um polímero catiônico, que se ioniza quando se dissolve em água, adquirindo carga positiva e atuando como um cátion, desestabilizando o sistema coloidal quando neutraliza as cargas (KLUMB e FARIA, 2012; MANGRICH et al., 2014).

Na reação de cationização dos taninos é utilizado um aldeído, geralmente o formaldeído, composto que pode afetar negativamente o conforto e saúde humana. Com isso, é interessante buscar compostos alternativos que possam substituir o formaldeído nessa reação, e de acordo com Pichelin et al. (1999) a hexametilenotetramina (hexamina) foi capaz de reagir com os taninos sem se decompor em formaldeído, sendo uma alternativa de substituição amigável com a saúde humana. Devido o interesse em encontrar uma forma de tratar a água para abastecimento de maneira amigável à saúde e ao meio ambiente, surge a alternativa de testar a hexamina substituindo o formaldeído na cationização dos taninos.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Desenvolver coagulantes naturais renováveis a base de taninos das espécies nativas barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) e jurema-preta (*Mimosa tenuiflora*) e testá-los no tratamento de água para abastecimento.

## 2.2 Específicos

- Quantificar os taninos condensados, índice de Stiasny, teor de sólidos e teor de não taninos de *S. adstringens* e *M. tenuiflora*;
- Formular agentes coagulantes com base nos taninos dessas espécies para testar no tratamento de água para abastecimento;
- Cationizar os taninos das espécies, com e sem o uso de formaldeído, utilizando hexamina como substituinte;
- Testar os taninos no tratamento de água, utilizando diferentes variáveis de concentração e períodos de agitação (etapa de coagulação e etapa de floculação);
- Encontrar qual combinação ideal das variáveis apresentou melhor desempenho na remoção de turbidez, para cada espécie;
- Testar se os taninos cationizados sem formaldeído (com o uso de hexamina) são efetivos na remoção de turbidez da água;
- Encontrar qual espécie foi mais efetiva na limpeza da água.

## 3. REFERENCIAL TEÓRICO

### 3.1 Taninos vegetais

Os taninos são polifenóis do metabolismo secundário amplamente distribuído entre as plantas, solúveis em água, ocorrendo frequentemente combinados com açúcares, como glicosídeos, e estão geralmente localizados no vacúolo celular (TEODORO, 2008). O fato de serem metabólicos secundários significa que não estão envolvidas em processos essenciais das plantas, como a fotossíntese, respiração e transpiração (ALVES, 2012). Tal substância está presente na maioria dos vegetais, onde a concentração pode variar em função da idade, estrutura da planta, local de coleta (SARTORI et al., 2014), fenofases (AZEVEDO et al., 2017) e parte da planta coletada (SILVA et al., 2017).

Nos vegetais, os taninos têm a função de defesa e proteção, devido à sua adstringência, eles impedem o ataque de animais e microrganismos patógenos a determinados locais da planta, como frutos, sementes e casca (AZEVEDO et al., 2015). Os taninos deixam na planta um sabor amargo ou adstringente ao paladar dos herbívoros e, então, as plantas são menos predadas, o que pode ser explicado pelo fato de os taninos se associarem às glucoproteínas salivares (SILVA, 2001). Acredita-se que o tanino atue na proteção do vegetal contra o ataque de microrganismos devido a sua comprovada atividade antimicrobiana (COLLI et al., 2007).



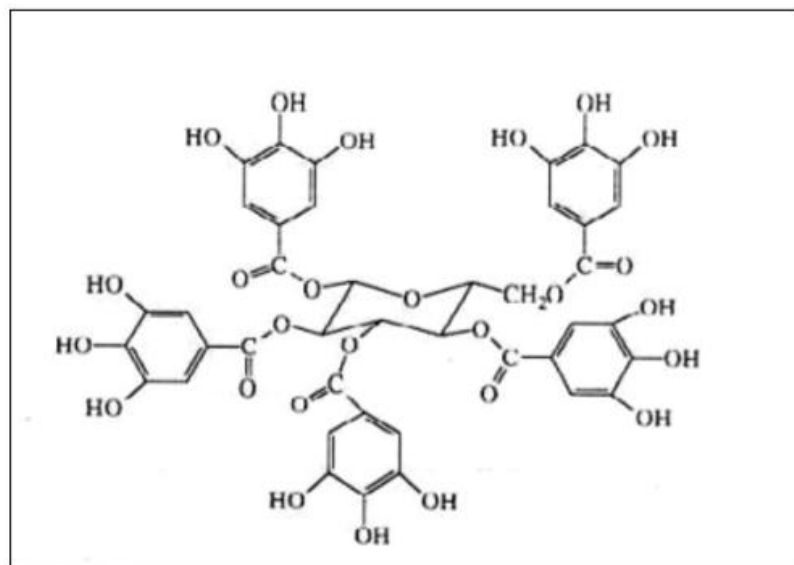
Os taninos podem ser classificados em dois grupos: os taninos condensados (polímeros de flavonóides) e os taninos hidrolisáveis, que são ésteres complexos com um poliálcool de estrutura central, com dois ou mais grupos de hidroxilas esterificados com ácidos gálicos e/ou ácidos elágicos (McSWEENEY et al., 2001).

### 3.1.1 Taninos hidrolisáveis

Os taninos hidrolisáveis são encontrados apenas em plantas dicotiledôneas (SILANIKOVE et al., 2001), e estão presentes nas folhas, galhos, cascas, frutos e madeiras de várias árvores como, por exemplo às do gênero: *Terminalia*, *Phyllanthus* e *Caesalpinia*, entre outros (BATTESTIN et al., 2004). Algumas árvores, como o castanheiro e o carvalho são utilizadas como fontes industriais de tanino hidrolisável (CASTEJON, 2011).

Os taninos hidrolisáveis (Figura 1) consistem de ésteres de ácidos gálicos e ácidos elágicos glicosilados, formados a partir do chiquimato, onde os grupos hidroxila do açúcar são esterificados com os ácidos fenólicos (VICKERY; VICKERY, 1981), em que a unidade básica estrutural desse tipo de tanino é um polioliol, usualmente D-glucose (BATTESTIN et al., 2004). Os galotaninos liberam ácido gálico e seus derivados por hidrólise ácida, e os elagitaninos liberam por hidrólise o ácido elágico e ácido valônico, (METCHE, 1980).

Figura 1 – Estrutura esquemática do tanino hidrolisável.



Fonte: NOZELLA, 2001.

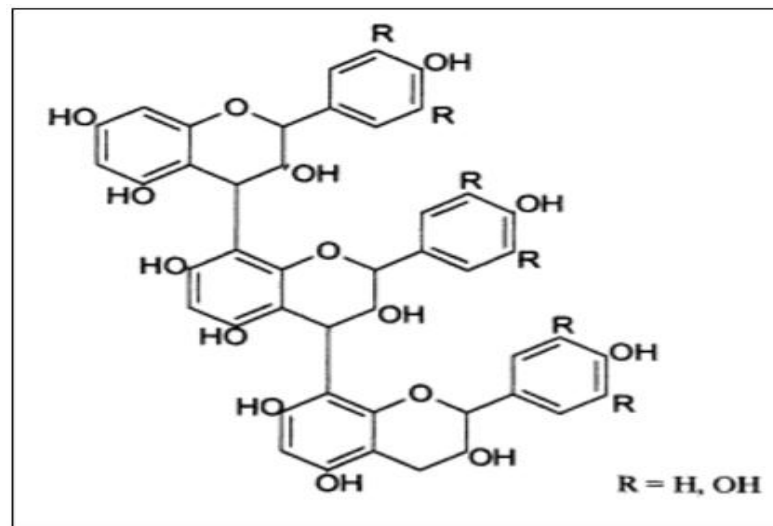
### 3.1.2 Taninos condensados

Os taninos condensados são mais amplamente distribuídos na natureza, sendo encontrados tanto em gimnospermas quanto em angiospermas, principalmente em plantas

lenhosas, e apresentam uma expressiva concentração desse tanino tanto na madeira, como na casca de diversas espécies (SILANIKOVE et al., 2001; PIZZI, 2003).

Os taninos condensáveis ou proantocianidinas (Figura 2) são polímeros de 2 a 50, ou mais, unidades de flavanoides, unidas por ligações carbono-carbono, que são difíceis de serem quebradas por hidrólises (ASHOK; UPADHYAYA, 2012), produtos do metabolismo do fenilpropanol (HEIL et al., 2002). A denominação das proantocianidinas acontece devido apresentarem pigmentos avermelhados da classe das antocianidinas, como cianidina e delphinidina (CASTEJON, 2011). Há uma grande variação estrutural nas moléculas, que resultam de padrões de substituições entre unidades flavânicas, diversidade de posições das ligações e a estereoquímica (MELLO & SANTOS, 2001).

Figura 2 – Estrutura esquemática do tanino condensado.



Fonte: McSWEENEY et al., 2001.

São também mais comuns na dieta humana, quando comparado com os taninos hidrolisáveis (CASTEJON, 2011), estando presentes em boas concentrações em alguns frutos (uvas, maçãs, etc.) e suas bebidas derivadas, e no cacau e chocolate (SANTOS-BUELGA & SCALBERT, 2000).

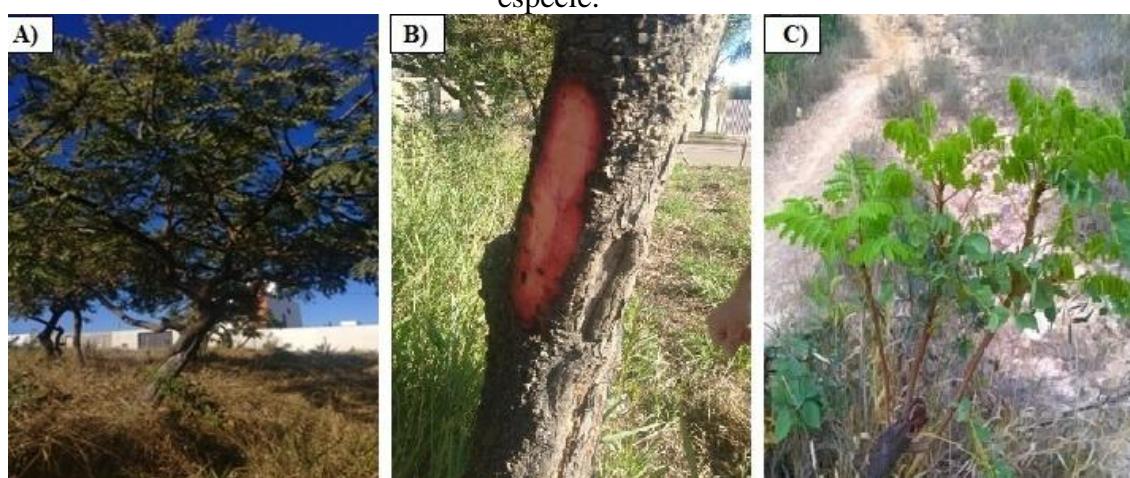
## 3.2 Espécies produtoras de taninos

### 3.2.1 *Stryphnodendron adstringens* (Barbatimão)

O gênero *Stryphnodendron* pertencente à família Fabaceae e subfamília Mimosoideae, é popularmente conhecida como barbatimão e apresenta distribuição geográfica ampla (FELFILI et al., 1999) (Figura 3). É praticamente exclusivo da América do Sul, tendo sido

identificadas 25 espécies, todas encontradas no Brasil (ALMEIDA et al., 1998). Quanto as suas características botânicas, apresenta-se como árvore de pequeno porte, cuja altura normalmente não ultrapassa 8 metros. Seu tronco apresenta de 20 a 30 cm de diâmetro sendo seu fuste retilíneo até determinada altura, com caule e ramos de forma um pouco tortuosa. A casca é grossa, rugosa e rígida que se solta facilmente, com parte interna de coloração avermelhada (característica comum em espécies produtoras de taninos devido aos pigmentos da classe das antocianidinas) (ALMEIDA et al., 1998; LORENZI, 1998).

Figura 3 – A) Indivíduo de *Stryphnodendron adstringens*; B) Casca após coleta; C) Folhas da espécie.



Fonte: Acervo pessoal

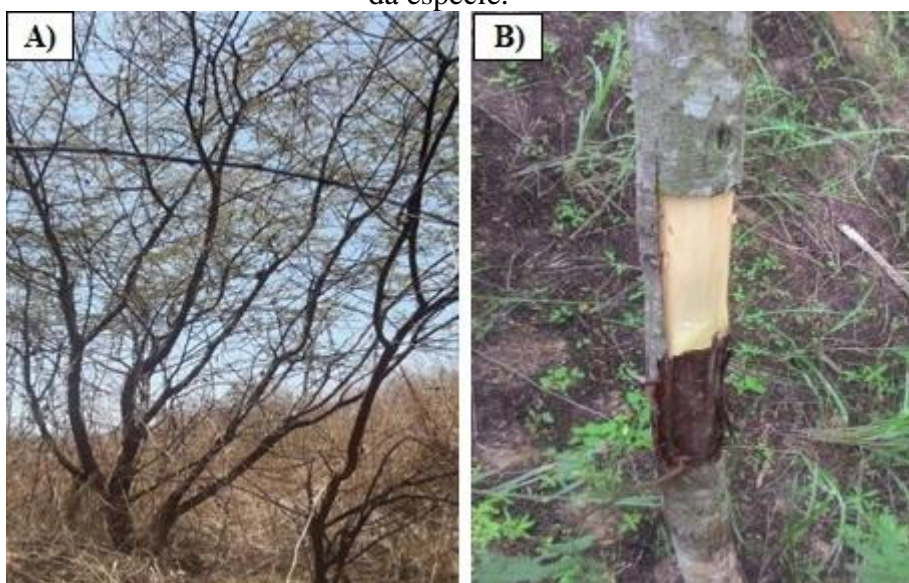
As espécies *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville e *S. rotundifolium* possuem grande importância econômica no Brasil devido as suas propriedades terapêuticas que estão relacionadas aos teores de taninos presentes nas cascas das espécies, sendo utilizada como cicatrizante, anti-hemorrágico, no combate à hemorragias e úlceras, dentre outras aplicações (DE MELO et al., 1996; LIMA et al., 1998; RODRIGUES e CARVALHO, 2001).

Moriet al. (2003) estudaram os taninos da casca de *S. adstringens* verificando a enorme potencialidade da espécie para extração destes compostos fenólicos, o rendimento em taninos condensados foi superior a 30%, valor maior que o das espécies exploradas comercialmente. Carvalho (2013) formulou um adesivo natural à base de taninos de *S. adstringens* e utilizou-os para produzir painéis de madeira reconstituída, a conclusão do trabalho foi que em painéis aglomerados o adesivo natural pode substituir em até 50% o adesivo convencional sem comprometer os requisitos estipulados pela norma de comercialização.

### 3.2.2 *Mimosa tenuiflora* (Jurema-preta)

A jurema-preta é uma planta identificada pelo nome científico *Mimosa tenuiflora* (Willd) Poir, pertencente à família Fabaceae (Figura 3). Trata-se de uma espécie nativa, pioneira, de rápido crescimento, considerada como uma invasora de alta agressividade, visto que após seu corte, rebrota em qualquer época do ano (PEREIRA FILHO et al., 2005). É bastante comum na Caatinga, ocorrendo em praticamente toda região Nordeste do Brasil, nos estados do Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba, Pernambuco, Alagoas, Sergipe e Bahia (BEZERRA, 2008). A ocorrência da jurema-preta indica que o habitat passa por um processo de sucessão secundária, caracterizando a recomposição da cobertura vegetal de áreas antropizadas (SILVA, 2012), além de que ela apresenta potencial como planta regeneradora de solos erodidos e participa na recuperação do teor de nitrogênio, preparando o solo para outras plantas nativas mais exigentes (MAIA, 2004).

Figura 4 – A) Indivíduo de *Mimosa tenuiflora* em período seco; B) Casca recém coletada da espécie.



Fonte: Acervo pessoal

A espécie possui diversas utilidades, como por exemplo, o seu potencial forrageiro, e é possível obter anualmente mais de 1500 kg de matéria seca por hectare, proveniente de sua coleta das folhas e ramos finos (BAKKE et al., 2007); ainda de acordo com estudos realizados por Vale et al. (1985), os frutos da espécie apresentam uma fonte de alimentos com produção anual que varia de 3000 a 4000 kg/ha, apresentando 94,40% de matéria seca. Contudo, sua capacidade forrageira também apresenta limitações, como, a presença de acúleos, dificultando o pastejo, e também a presença de substâncias tânicas, que dificultam a digestibilidade da matéria seca (BARBOSA, 1997).

Ainda quanto às suas utilidades, sua madeira é bastante utilizada para confecção de cercados e lenha (CALEGARI et al. 2016), visto que ela apresenta um caule formado por uma elevada proporção de cerne em relação ao albúrnio, com densidades que variam de 0,91 a 1,12 g/cm<sup>3</sup>, permitindo-lhe produzir madeira de alta resistência mecânica e durabilidade (LORENZI, 1998). Quanto à medicina caseira, o pó da casca se mostrou eficiente no tratamento de queimaduras, acne, defeitos da pele, tem efeito antimicrobiano, analgésico, regenerador de células, febrífugo e adstringente peitoral (BENEDITO, 2012). Foi visualizado por Paes et al. (2006) que a espécie possui alto potencial de tanino em sua casca (17,74%), podendo ser utilizado no curtimento de couro em curtumes tradicionais da região nordeste (LIMA et al., 2014).

### **3.3 Utilização dos taninos vegetais**

Os taninos estão associados a diversas finalidades há décadas, dentre elas tem-se o processo de curtimento de pele animal, no qual as substâncias tanantes possuem o poder de transformar a pele do animal em couro, devido a sua ação adstringente de retirar a água dos interstícios das fibras, contraírem tecidos orgânicos moles e transformá-la em material não putrescível (LELIS, 2001). A atividade é bastante realizada no Nordeste brasileiro, onde a única espécie utilizada nesse processo é o Angico vermelho (*Anadenanthera colubrina* (Vell.) Brenan var. cebil (Gris..) Alts.), no qual exploram exclusivamente sua casca, colocando a espécie em risco de extinção (PAES et al., 2006). Porém, estão sendo realizados estudos que buscam novas espécies com bom potencial para produção de taninos. Em estudo realizado por Lima et al. (2014) foi possível observar que a Jurema Preta (*Mimosa tenuiflora*) mostrou bom comportamento durante o curtimento e recurtimento de peles, surgindo como uma espécie alternativa. Paes et al. (2010) visualizaram que os frutos do Angico Vermelho apresentaram ótimo teor de taninos, podendo surgir como interesse comercial, desde que apresentem características para o curtimento de peles.

Na indústria alimentícia, o tanino é bastante utilizado na fabricação de diversos alimentos, no qual Ashok e Upadhyaya (2012) abordam sobre o uso de plantas contendo taninos na produção de chá, cerveja e de vinho, em que os mesmos autores afirmam que os taninos encontrados no vinho podem vir de diferentes fontes, como das sementes, caule e pele das uvas ou mesmo dos barris utilizados no envelhecimento do vinho.

Os taninos, polifenóis naturais, surgiram como interesse para ser utilizado como adesivo de painéis de madeira aglomerada e compensada na década de 80, e desde então o interesse em utilizar esse tipo de adesivo vêm crescendo bastante (SOUSA, 2006), em função

da grande rapidez que polifenóis se ligam ao formaldeído, possibilitando assim, a sua utilização na indústria de painéis de madeira sob condições normais de colagem e prensagem (PRASETYA; ROFFAEL, 1991). Além de que se necessitava encontrar uma fonte de matéria prima mais barata e ecologicamente viável para produção de adesivos. No Brasil, a única espécie utilizada comercialmente para produção de adesivos é a Acácia-negra (*Acacia mearnsii*), para a colagem de compensados e aglomerados (PIZZI, 1994).

Outra finalidade para o tanino está sendo no tratamento de água e efluentes, que de acordo com Özacar e Sengil (2003), são coagulantes naturais efetivos numa ampla faixa de pH, que elimina o uso de alcalinizantes como cal ou soda, não acrescenta metal ao processo e ainda proporciona redução no volume do lodo a ser descartado. Esse tipo de coagulante proporciona redução nos impactos negativos, quando utilizados os coagulantes químicos, como o odor desagradável, geração do lodo orgânico, além de dispensar o uso de substâncias básicas para correção do pH (SOUSA, 2015). Atualmente, poucos estudos relacionados com o uso de taninos de diferentes espécies são encontrados na literatura para este tipo de tratamento, sendo necessário testar a efetividade de diferentes espécies para este fim e encontrar suas condições ideais de trabalho.

### **3.4 Processo do tratamento de água**

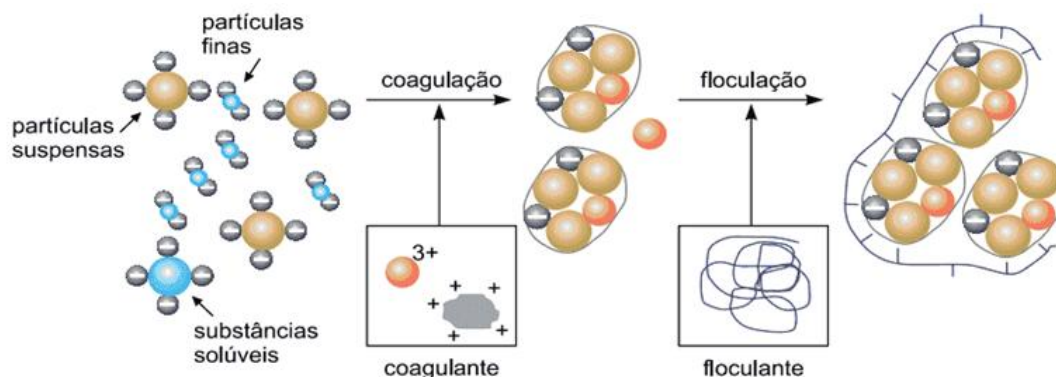
Os sólidos suspensos na água podem ser responsáveis por tornar a água turva e/ou gerar coloração na mesma, podendo acarretar a presença de sabores e cheiros, e promover o desenvolvimento de microrganismos, dessa forma é necessário que a água passe por algum tratamento antes de abastecer a população

Nas Estações de Tratamento de Água (ETA) convencionais, as operações realizadas consistem basicamente em: mistura rápida do agente coagulante, floculação, decantação, filtração rápida, desinfecção, uso do cloro para controle do pH e fluoretação (PHILIPPI JÚNIOR, 2005).

Na etapa de coagulação, em que acontece a mistura rápida, as partículas coloidais são neutralizadas e aglutinadas em partículas de maiores dimensões, com maiores volume e peso molecular, através do uso de coagulantes. A adição de coagulantes elimina as cargas eletrostáticas negativas da superfície do colóide, as quais são responsáveis pela formação da camada de solvatação, diminuindo a repulsão entre eles, e através da agitação rápida acontece o choque entre as partículas (PELEGRINO, 2011; VOLTAN, 2014) (Figura 5).



Figura 5 – Processo de coagulação e floculação na água.



Fonte: Imagem: [www.revistatae.com.br](http://www.revistatae.com.br). Adaptado

Já a etapa de floculação consiste na agitação lenta das partículas, para que elas se choquem e se aglomerem, formando partículas maiores, os flocos (DI BERNARDO e DANTAS, 2005), posteriormente acontece a retenção física dos flocos, no qual acontece o aumento da densidade do floco e com dimensões maiores em relação às partículas constituintes, no qual se acomodam ao passar pelo processo de sedimentação (GITIS e HANKINS, 2018) atingindo massa específica suficiente para serem removidos por nos decantadores ou flutuadores (VOLTAN, 2014).

Os coagulantes mais citados no processo de coagulação e floculação são os sais de Alumínio e Ferro (sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso clorado, sulfato férrico e hidróxi-cloreto de alumínio - HCA ou PAC) (DI BERNARDO, 2003), devido principalmente a sua grande eficiência na remoção de impurezas da água e efluentes e seu baixo custo, porém existem alguns problemas relacionados ao uso desses coagulantes, como a produção de lodos que podem disponibilizar íons solúveis que pode prejudicar a saúde humana e o meio ambiente (VAZ et al., 2010).

### 3.5 Uso de taninos vegetais no tratamento de água

Uma das alternativas que podem ser utilizadas no tratamento de água são os taninos vegetais, que são chamados de coagulantes naturais, capazes de minimizar os problemas que as Estações de Tratamento de Água (ETA) possuem utilizando coagulantes inorgânicos.

Em trabalho realizado por Sánchez-Mártin et al. (2010), foi realizado o teste para avaliar a remoção da turbidez da água, comparando os coagulantes Sulfato de alumínio ( $Al_2(SO_4)_3$ ), Silvafloc, *Moringa oleifera* e o Tanfloc, e foi possível observar que os coagulantes naturais obtiveram uma melhor eficiência na remoção que o sulfato de alumínio,

devido a capacidade que as longas moléculas dos coagulantes naturais possuem de desestabilizar o material coloidal da água bruta e reorganizar uma ação floculante.

Ainda de acordo com Sánchez-Mártin et al. (2010), os taninos de *Schinopsis balansae* (quebracho) são agentes eficazes no tratamento de clarificação da água, no qual a redução da turbidez pode atingir até 80% utilizando baixas concentrações do coagulante natural. Também foi constatado por Sánchez-Martín et al. (2014) que o extrato dos taninos do *Schinopsis balansae* (quebracho) é um bom precursor do agente coagulante, podendo ser sintetizado com dietanolamina e formaldeído, resultando em um agente de tratamento viável para remover corantes de efluentes aquosos.

De acordo com Beltrán-Heredia e Sánchez-Martín (2009), a eficácia do TANFLOC, tanino advindo da *Acacia mearnsii* (acácia negra), pode ser comparada com a do coagulante inorgânico sulfato de alumínio na remoção da turbidez, na demanda biológica de oxigênio (DBO) e na demanda química de oxigênio (DQO), além de produzir uma baixa quantidade de lodo. O coagulante derivado da *A. mearnsii* também é efetivo na remoção de metais pesados no tratamento de águas superficiais (MANGRICH et al., 2014).

Porém, os taninos possuem uma dificuldade para conseguirem atuar como coagulante no tratamento de água, visto que suas partículas possuem em sua superfície uma carga eletrostática negativa, assim como os colóides suspensos na água, sendo necessário que os taninos passem por uma modificação química, a cationização, que se dá pelo mecanismo proposto por Mannich (BELTRAN-HEREDIA et al., 2010), no qual após o processo, a aplicação dos taninos é possibilitada. Vale ressaltar que poucas espécies são estudadas com relação a sua capacidade de tratar águas residuais, sendo necessário que sejam pesquisadas novas técnicas e espécies para acrescentar no uso dos taninos nessa utilidade.

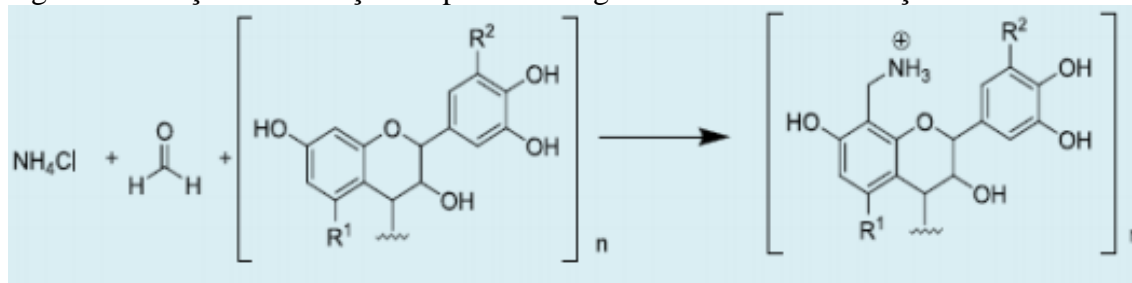
### **3.6 Cationização**

Os polímeros catiônicos de taninos são produzidos a partir da reação de Mannich, que de acordo com Grahan et al. (2008) envolve um aldeído, um componente amino ou cloreto de amônio e o extrato de tanino. Essa reação é de grande importância para transformar um tanino sem carga em tanino catiônico, que também pode ser chamado de tanato quaternário de amônio, favorecendo a neutralização das cargas no processo de coagulação (KLUMB E FARIA, 2012). O processo, de acordo com Konrath e Fava (2006), se inicia com a mistura de um aldeído, geralmente o formaldeído, e o sal de amônio, a uma temperatura entre 50-100 °C, até obter uma cor levemente amarelada, indicando que a reação aconteceu; posteriormente, mistura a reação obtida com uma solução aquosa de tanino (45-50%), resultando ainda em um



líquido; e por fim, mistura o líquido obtido com uma amina, a uma temperatura entre 30-70 °C. A Figura 6 demonstra como acontece a reação do processo.

Figura 6 - Reação da obtenção do polímero orgânico catiônico via reação de Mannich.



Fonte: Mangrich et al. (2014)

Após os taninos serem cationizados, ainda são preservadas as características naturais do extrato vegetal, como a solubilidade em água, e adquirem algumas outras, como centros catiônicos que podem provocar a neutralização das cargas negativas antes presentes na água (JUSTINA, 2017) e um maior peso molecular, devido às ligações cruzadas formadas na reação na presença de formaldeído e da base da Mannich. Ainda apresentam comportamento anfótero, devido à presença dos nitrogênios quaternários e dos agrupamentos fenólicos (TALIB et al., 2016), podendo atuar em larga faixa de pH. De acordo com Fiorentini (2005), o coagulante à base de tanino cationizado se mostrou bastante eficaz na floculação e decantação, resultando numa redução de 95% de turbidez da água de reservatório de um frigorífico.

Todavia, um dos problemas da reação de Mannich para a cationização dos taninos é a utilização do formaldeído, visto que o mesmo é tóxico à saúde humana e ao meio ambiente, e caso não tenha reagido completamente, pode permanecer no produto final (MACHADO, 2019). Ainda de acordo com a mesma autora, quando o formaldeído é liberado na água acontece sua degradação, e havendo a liberação contínua deste composto no ambiente, acarreta em exposições prolongadas na região de liberação, e por ser altamente metabolizável, é tóxico para humanos e organismos aquáticos. Devido a tais problemas, é viável buscar diferentes formas de cationizar os taninos, sem que haja o uso de formaldeído.

### 3.7 Uso do formaldeído

O formaldeído é o aldeído mais simples e abundante na natureza, de fórmula molecular  $\text{H}_2\text{CO}$  (Figura 7) e é obtido através da oxidação de um álcool primário, o metanol (Figura 8). A principal fonte de formaldeído atmosférico reside na reação dos radicais hidroxila ( $\text{HO}$ ) com o gás metano, sendo também um dos compostos voláteis que se formam

nas primeiras etapas da decomposição de resíduos de plantas no solo (ODABASI e SEYFIOGLU, 2005). É utilizado em solução aquosa de 37% em massa, contendo metanol a uma proporção variando entre 6 a 15%, que funciona como um preservativo contra a polimerização, podendo ser conhecido também como formalina (COSMÉTICOS e PERFUMES, 2007).

Figura 7. Estrutura do formaldeído ou metanal

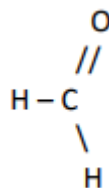
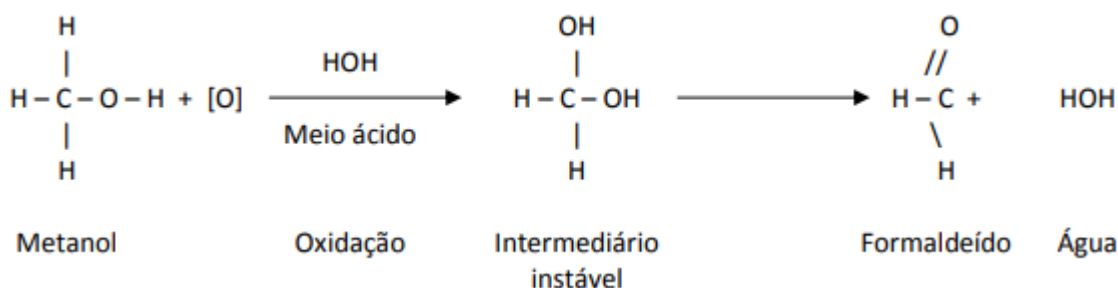


Figura 8. Formação de metanal (formaldeído) a partir do metanol



Em condições ambientais normais, o formaldeído encontra-se sob a forma gasosa, é incolor, possuindo odor pungente e característico, produz um hidrato e apresenta alta reatividade química, podendo ser inflamável e formar com o ar misturas explosivas, quando na forma gasosa (GOYER et al., 2007). Tal substância é um produto solúvel em água, álcool, éter, acetona e benzeno, e é incompatível com aminas, devido a ocorrência da formação de vapores que favorecem a flamabilidade (VERONEZ et al., 2010).

O produto é altamente comercializado e produzido, em diferentes áreas, como desinfetante, antisséptico, conservante (embalsamar cadáveres), coagulante, cosmético (alisante capilar), na produção de resinas fenólicas, na fabricação de móveis, produzido por cigarros, entre outros (LORENZINI, 2012; MENDES, 2003; TANG et al., 2009). Em ambientes internos, o nível de formaldeído é uma grande preocupação, visto que é encontrado dentro de residências, hospitais, clínicas, escritórios, emitidos através de fontes primárias,

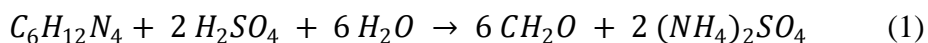
como materiais de construção, móveis, desinfetantes e outros (SALTHAMMER, 1994), em altas concentrações, podendo ocasionar problemas na saúde humana.

Tais problemas podem ser de três tipos: irritação aguda nas mucosas e no trato respiratório superior, sensibilidade imunológica na pele e a mutagênese e carcinogênese (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1981). Devido aos efeitos negativos causados na saúde da população exposta ao formaldeído, há um limite mínimo de exposição permitido nos países, em que na União Européia é de até 0,2% como formaldeído livre, e em produtos orais é de 0,1%; no Japão o uso do formaldeído é proibido; e no Brasil, o produto é permitido em até 0,1% em produtos orais, até 0,2% em todos os outros usos e até 5% em produtos endurecedores de unhas, sendo proibido o uso em aerossóis (COSMÉTICOS e PERFUMES, 2007).

Diversos estudos sobre os efeitos adversos causados devido à exposição ao formaldeído vêm sendo desenvolvidos por pesquisadores. Foi encontrado em estudo realizado por Lu et al. (2008) que a inalação do formaldeído afetou negativamente a memória e aprendizagem dos ratos; enquanto Veronez et al. (2010) constataram que a exposição de docentes, pesquisadores e técnicos dos laboratórios de anatomia possuem risco à saúde, especificamente no sistema respiratório, olhos, pele e sistema imunológico; e foi encontrado por Soffritti et al. (2002) que ingerir água contendo formaldeído revelou efeitos carcinogênicos, com aumento na incidência de tumores malignos e lesões oncológicas. Com isso, é recomendável que sejam encontrados possíveis substituintes para o formaldeído, a ser utilizado no tratamento de água.

### 3.8 Hexametilenotetramina (hexamina)

A hexametilenotetramina (HMT, 1,3,5,7-tetrazociclotetradecano, metenamina, urotropina, aminofórmio), também conhecida como hexamina, é um composto produzido pela reação da amônia e formaldeído na fase líquida e a hidrólise ácida da hexamina também libera quantitativamente produtos de amônio e formaldeído (Equação 1) (FAGNANI et al., 2009; DREYFORS et al., 1989). A hexamina é um sólido incolor, que sublima a uma temperatura entre 260-295 °C, possui sabor doce e metálico, odor assemelhado às aminas e é bastante solúvel em água, clorofórmio, metanol e álcool (DREYFORS et al., 1989).



Tal composto é utilizado, no mercado brasileiro, na composição de explosivos (SHARMA e LAHIRI, 2008), como agente fungicida (KASZYCKI e KOLOCZEK, 2002),

possui importância na área farmacêutica, e funciona como agente de cura na produção de resinas fenólicas, visto que não possui oxigênio em sua molécula, não liberando água quando utilizada como agente de metilação (COPENOR, 2011).

De maneira geral, os taninos são utilizados na composição de resinas fenólicas devido apresentarem alta reatividade ao formaldeído, contudo, devido às maiores restrições dos regulamentos japoneses, europeus e americanos, com relação à emissão do formaldeído, houve um maior interesse em encontrar na hexamina um substituinte desse composto e que atendesse os requisitos mais rígidos.

A hexamina possui a capacidade de reagir com os taninos formando benzilamina bastante estável ou pontes de aminometileno derivadas da hexamina, produzindo um adesivo que pode ser utilizados em painéis de ambientes internos, apresentando baixa ou nenhuma emissão de formaldeído (PICHELIN et al., 1999; PIZZI, 1994), ou seja, ele não se comporta como um composto produtor de formaldeído sob essas condições. Baseado nisso, surge o interesse em testar a hexamina como substituto do formaldeído em outras aplicabilidades, como na cationização dos taninos vegetais.

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, L. M. DE; RIBEIRO-COSTA, C. S.; MARINONI, L. 1998. **Manual de coleta, conservação, montagem e identificação de insetos**. Ribeirão Preto, Ed. Holos, 78 p.
- ALVES, T. P. **Avaliação do uso de extrato tanífero de *Acaciamearnsii* como moduladora da fermentação ruminal em bovinos**. 2012. 54 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia)– Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria - RS, 2012.
- ASHOK, P. K.; UPADHYAYA, K. Tannins are Astringent. **Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry**, Ivano-Frankivsk, v. 1, n. 3, 2012.
- AZEVÊDO, T. K.B. et al. Teor de Taninos Condensados Presente na Casca de jurema-Preta (*Mimosa tenuiflora*) em Função das Fenofases. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 24, p.1-7, 13 jul. 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/2179-8087.026613>
- AZEVÊDO, T. K. B. et al. Qualidade dos taninos de jurema-preta (*Mimosa tenuiflora*) para a produção de adesivo tanino formaldeído. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 25, n. 2, p.507-514, jun. 2015.
- BAKKE, I. A. et al. Forage yield and quality of a dense thorny and thornless “jurema preta” stand. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.42, n. 3, p. 341-347. 2007.
- BARBOSA, H. P. Tabela de composição de alimentos do estado da Paraíba. **Setor agropecuário**, João Pessoa: FAPEP/UFPB/Gov. do Estado – PB, 165 p. 1997.
- BATTESTIN, V.; MATSUDA, L. K.; MACEDO, G. A. Fontes e aplicações de taninos e tanases em alimentos. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v. 15, n. 1, p.63-72, 2004.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J. Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent. **Desalination**, v. 249, n.1, p.353–358. 2009. doi:10.1016/j.desal.2009.01.039

BELTRAN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTIN, J.; GÓMEZ-MUÑOZ, M. C. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary Optimisation Studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n.3, p.1019-1025, 2010.

BENEDITO, C. P. **Biometria, germinação e sanidade de sementes de jurema-preta (*Mimosa tenuiflora* Willd.) e jurema-branca (*Piptadeniastipulacea* Benth.)**. 2012. 97 f. Tese (Doutorado) - Curso de Fitotecnia, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró - RN, 2012.

BEZERRA, D. A. C. **Estudo fitoquímico, bromatológico e microbiológico de *Mimosa tenuiflora* (Willd.) Poiret e *Piptadenia stipulacea* (Benth.) Ducke**, 2008. 62f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia). Universidade Federal de Campina Grande, 2008.

CALEGARI, L. et al. Quantificação de taninos nas cascas de jurema-preta e acácia-negra. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 36, n. 85, p.61-69, 31 mar. 2016. Embrapa Florestas. <http://dx.doi.org/10.4336/2016.pfb.36.85.986>.

CARVALHO, A. G. **Utilização de adesivos tânicos de *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville em painéis de madeira reconstituída**. 2013. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, 2013.

CASTEJON, F. V. **Taninos e Saponinas**. 2011. 29 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Ciência Animal da Escola de Medicina Veterinária e Zootecnia, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2011.

COLLI, A. et al. Propriedades físico-mecânicas e preservação, com boro e tanino do *Bambusa tuldooides* (Munro). **Floresta e Ambiente**. v.14, n.1, p. 56-64, 2007.

**Conservantes. Cosméticos e Perfumes**. São Paulo, (43). jan/fev/mar. 2007. Disponível em:<[http://insumos.com.br/cosmeticos\\_e\\_perfumes/artigos/conservantes\\_n%2044.pdf](http://insumos.com.br/cosmeticos_e_perfumes/artigos/conservantes_n%2044.pdf)>.

COPENOR, DP-103. **Descrição de Processo da Unidade de Hexamina**, Bahia, 2011.

CORAL L. A. et al. Estudo da Viabilidade de Utilização do Polímero Natural (TANFLOC) em Substituição ao Sulfato de Alumínio no Tratamento de Águas para Consumo Humano. In: INTERCIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, **Anais...**São Paulo, 2009.

COSTA, J. P. R. et al. Atividade antimicrobiana do óleo essencial de alecrim-pimenta e do extrato bruto seco do barbatimão diante de bactérias isoladas do leite. **Biotemas**, v. 24, n. 4, 8 dez. 2011. <http://dx.doi.org/10.5007/2175-7925.2011v24n4p1>

CRUZ, J. G. H. **Alternativas para a aplicação de coagulante vegetal à base de tanino no tratamento do efluente de uma lavanderia industrial**. Dissertação (Mestrado Profissionalizante em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

DE MELLO, J. C. P.; PETEREIT, F.; NAHRSTEDT, A. Flavan-3-ols and prodelphinidins from *Stryphnodendron adstringens*. **Phytochemistry**, v. 41, p. 807-813, 1996.

DI BERNARDO, L. **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta**. Rio de Janeiro: ABES/RiMA. 480 p. 2003.

DI BERNARDO L.; DANTAS, A.D. (2005) **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2 ed. São Carlos: RIMA. 1566 p.

DREYFORS, J. M.; JONES, S. B.; SAYED, Y. Hexamethylenetetramine: A Review, **American Industrial Hygiene Association Journal**, 50:11, 579-585, 1989. doi: 10.1080/15298668991375191

FAGNANI, E.; PEZZA, L.; PEZZA, H. L. Determinação espectrofotométrica de hexametilenotetramina (HMT) em medicamentos, utilizando ácido cromotrópico e forno de micro-ondas. **Quim. Nova**, v. 32, N. 9, p. 2458-2463, 2009.

FELFILI J. M. et al. Estudo fenológico de *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville no cerrado sensu stricto da Fazenda Água Limpa no Distrito Federal, Brasil. **Revista Brasileira Botânica**, São Paulo, v.22, n.1, p.83-90, 1999.

FIORENTINI, V. **Uso do tanino no processo de tratamento de água como melhoria no sistema de gestão ambiental**. 2005. 124 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

GOYER, N. et al. Formaldehyde in the workplace: prevention guide. **Montreal: Institut de Recherche Robert-Sauvé en Santé et Sécurité du Travail**. 2007.

GRAHAM, N. et al. Characterisation and coagulation performance of a tannin-basiccationic polymer: a preliminary assessment. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects**, v. 327, n.1-3, p. 9-16, 2008.

HEIL, M. et al. Extraction and quantification of condensed tannins as a measure of plant anti-herbivore defence? Revisiting an old problem. **Naturwissenschaften**. v.89. p. 519-524, 2002.

JIANG, J. Q. The role of coagulation in water treatment. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 8, p.36-44, 2015. doi:10.1016/j.coche.2015.01.008.

JUSTINA, M. D. **Aplicação de tanino vegetal como coagulante no tratamento de efluentes de laticínios e gestão do lodo para aplicação agrônômica**. 2017. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Ciências Ambientais do Centro de Agroveterinárias, Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, SC, 2017.

KASZYCKI, P.; KOLOCZEK, H; **Biodegradation** 13, 91, 2001.

KLUMB, A. K.; FARIA, O. L. V. Produção de coagulante vegetal catiônico a partir de cascas de eucalipto (*Eucalyptus tereticornis*). **Revista Vetor**, Rio Grande, (RS), v.22, n.1, 71-80, 2012.

KONRATH, R.A.; FAVA, F.J. **Processo de preparação de um agente floculante à base de extrato vegetal**. BR n. PI 0500471-3 A, 11 fev. 2005, 26 set. 2006.

- LELIS, C. C. R.; GONÇALVES, A. C. Teores de taninos da casca da madeira de cinco leguminosas arbóreas. **Floresta e Ambiente**. v. 8, n.1, p.167-173, jan./dez. 2001.
- LIMA, C. R. et al. Potencialidade dos extratos tânicos de três espécies florestais no curtimento de peles caprinas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande/PB, v. 18, n. 11, p.1192-1197, nov. 2014. <http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v18n11p1192-1197>.
- LIMA, J. C. S.; MARTINS, D. T. O.; DE SOUZA, P. T. Jr. Experimental evaluation of stem bark of *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville for anti-inflammatory activity. **Phytother. Res.**, v. 12, p. 212-220, 1998.
- LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. 2 ed. Nova Odessa-SP: Plantarum, v. 2. 1998.
- LORENZINI, S. **Efeitos adversos da exposição ao formaldeído em cabelereiros**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade de Medicina, Porto Alegre/RS, 2012.
- LU, Z. et al.. Effect inhaled formaldehyde on learning and memory of mice. **Indoor Air**. 77-83 p., 2008.
- MACHADO, G. D. **Modificação química de taninos de *Acacia mearnsii* para obtenção de floculante livre de formaldeído**. 2019. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais)-Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.
- MAIA, G. N. Caatinga: árvores e arbustos e suas utilidades. **D&Z Computação**. São Paulo, 2004.
- MANGRICH, A. S. et al. Green Chemistry in Water Treatment: Use of Coagulant Derived from *Acacia mearnsii* Tannin Extracts. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p.2-15, 2014. <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20140002>.
- McSWEENEY, C. S. et al. Microbial interactions with tannins: nutritional consequences for ruminants. **Anim Feed Sci Technol**, v. 91, p. 83 – 93, 2001.
- MELLO, J. C. P. et al. Farmacognosia: da planta ao medicamento. **3 ed. Porto Alegre: Ed.UFGRS/Ed.UFSC**, cap. 24, p.517-543, 2001.
- MENDEZ, T. R. Efectos tóxicos crónicos Del formaldehído MedULA, **Revista de Facultad de Medicina**, Universidad de Los Andes. V. 9. Venezuela, 2003.
- METCHE, M. Tanins, nature et propriétés. **Groupe polyphénols**, v.10, p. 11-32, 1980.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL (U.S), Committee on Aldehydes. Formaldehyde and other aldehydes. **National Academy of Science Press**. Washington, 1981.
- NOZELLA, E.F. **Determinação de tanino em plantas com potencial forrageiro para ruminantes**. 2001. 58f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.
- ODABASI, M.; SEYFIOGLU, R. Phase partitioning of atmospheric formaldehyde in a suburban atmosphere. **Atmospheric Environment**. 5149-5156 p., setembro, 2005.

ÖZACAR, M.; SENGIL, I. A. Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles. **Physicochemical and engineering aspects**, Amsterdam, v. 229, p. 85-96, 2003.

PAES, J. B. et al. Avaliação do potencial tanífero de seis espécies florestais de ocorrência no semi-árido brasileiro. **Cerne**; 12(3): 232-238, 2006

PAES, J. B. et al. Substâncias tânicas presentes em várias partes da árvore angico-vermelho (*Anadenanthera colubrina* (Vell.) Brenan. var. cebil (Gris.) Alts.). **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 87, p.441-447, set. 2010.

PELEGRINO, E. C. F. **Emprego de coagulante à base de tanino em sistema de pós-tratamento de efluente de reator UASB por flotação**. 2011. 161 p. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento)–Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

PEREIRA FILHO, J. M. et al. Correlação entre o teor de tanino e a degradabilidade ruminal da matéria seca e proteína bruta do feno de jurema-preta (*Mimosa tenuiflora* Wild) tratada com hidróxido de sódio. **Livestock Research for Rural Development**. v. 17, 2005.

PHILIPPI JÚNIOR, A. **Saneamento, saúde e ambiente: fundamentos para um desenvolvimento sustentável**. Barueri: Manole, 2005. (Ed)

PICHELIN, F.; KAMOUN, C.; PIZZI, A. Hexamine Hardener Behaviour: effects on wood glueing, tannin and other wood adhesives. **Holz als Roh- und Werkstoff**, 57, 305-317 p., 1999.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. New York: Marcel Dekker, 1994, 680p.

PIZZI, A. Hardening mechanism of tannin adhesives with hexamine. **Holz als Roh- und Werkstoff** 52: 229, 1994.

PIZZI, A. Natural phenolic adhesive I: tannin. In: PIZZI, A.; MITTAL, K. L. (Org.). **Handbook of adhesive technology**. 2nd ed. New York: M. Dekker, 2003. p. 573-58.

PRASETYA, B.; ROFFAEL, E.; Neuartige Charakterisierung Von natürlichen Polyphenolen hinsichtlich ihrer Vernetzbarkeit. **Holz als Roh- und Werkstoff**, V.49, p.481-484, 1991.

RODRIGUES, V. E. G.; CARVALHO, D. A. **Plantas medicinais no domicílio do cerrado**. Lavras, UFLA, 2001. 236p.

SALTHAMMER, T. Effect of The Air Exchange on Formaldehyde Concentrations indoor Air, **Indoor Air International**. ULM, p-451-463, 1994.

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, n. 3, p. 851-858, dez. 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.030>.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; COCO-RIVERO, B. Quebracho colorado. **The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection**, p.347–362., 2014. doi:10.1016/b978-0-444-63283-8.00015-6 (2014).



SANTOS-BUELGA, C.; SCALBERT, A. Proanthocyanidins and tannin-like compounds – nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health. **Journal of the Science of Food and Agriculture [online]**, v.80, n.7, p.1097-0010, 2000.

SARTORI, C. J.; CASTRO, A. H. F.; MORI, F. A. Teores de fenóis totais e taninos nas cascas de angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina*). **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 21, n. 3, p.394-400, Agosto, 2014. <http://dx.doi.org/10.1590/2179-8087.061113>

SHARMA, S. P.; LAHIRI, S. C.; **J. Indian Chem. Soc.** 2008, 85, 273

SILANKOVE, N.; PEREVOLOTSKY, A.; PROVENZA, F. D. Use oftannin-binding chemicals to assay for tannins and their negative postingestive effects in ruminants. **Anim Feed SciTechnol**, v. 91, p. 69 – 81, 2001.

SILVA, B. R. F. et al. Substâncias tânicas presentes em várias partes da árvore jurema – preta (*Mimosa tenuiflora* sp.), In: IIICBCTEM – CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA MADEIRA, 2017. Florianópolis **Anais...**Florianópolis: UDESC, 2017.

SILVA, R. V. **Uso de taninos da casca de três espécies de eucalipto na produção de adesivos para madeira.** 2001. 57 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal)–Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2001.

SOFFRTI, M. et al. Resultsolong-term experimental studies on the carcioneogenicity of formaldehyde and acetaldehyde in rats. **Ann NY AcadSci**, 982, 0.85-105, 2002doi: 10.1111/j.1749-6632.2002.tb04926.x.

SOUSA, J. S. **Utilização de adesivos a base de taninos de Acacia Negra e Eucalyptuspellita para fabricação de painéis de OSB.** 2006. 64 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais)–Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica - RJ, 2006.

SOUSA, T. B. **Uso de taninos de espécies florestais no tratamento de água para abastecimento.** 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira)–Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

TEIXEIRA, M. R. et al. Green technologies for cyanobacteria and natural organic matter water treatment using natural based products. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, n. 2, p. 484-490, 2017.

TEODORO, Â. S. **Utilização de adesivos à base de taninos na produção de painéis de madeira aglomerada e OSB.** 2008. 110 f. Dissertação (Mestradoem Ciências Ambientais e Florestais)–Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

VALE, L. V. et al. Valor forrageiro da vagem de jurema preta. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ZOOTECNIA, XXII. 1985. Comburui. **Anais...** Comburui: Sociedade Brasileira de Zootecnia. 1985. p. 237.

VANÂCOR, R. N. **Avaliação do coagulante orgânico Vetaorganic utilizado em uma estação de tratamento de água para abastecimento público.**2005. 188 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental)–Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

VAZ, L. G. de L. et al. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Eclética Química**, São Paulo, v. 35, n. 4, p.45-54, 2010. <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-46702010000400006>.

VERONEZ, D. A. L. et al. Potencial de risco para a saúde ocupacional de docentes, pesquisadores e técnicos de anatomia expostos ao formaldeído. **InterfacEHS**. Vol. 5 Issue 2, p1-14. 14p. 1, 2010.

VICKERY, M. L.; VICHERY, B. **Secondary plant metabolism**. London: MC Millan, 1981.

VIEIRA, M. C.; LELIS, R. C. C.; RODRIGUES, N. D. Propriedades químicas de extratos tânicos da casca de *Pinus oocarpa* e avaliação de seu emprego como adesivo. **Cerne**, Lavras - Mg, v. 20, n. 1, p.47-54, mar. 2014.

VOLTAN, P. E. N. **Remoção de Diuron e hexazinona por meio de adsorção em carvão ativado, oxidação e tratamento em ciclo completo**. 2014. 286 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento)–Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

TANG, X. et al. Formaldehyde in China: production, consumption, exposure levels, and health effects. **Environ Int.**2009;35:1210:24.

**SEGUNDA PARTE - ARTIGOS**

## ARTIGO 1 - Utilização de coagulantes a base de taninos de espécies florestais nativas brasileiras no tratamento de água para abastecimento

Artigo a ser submetido no periódico Science of Total Environment (versão preliminar)

### RESUMO

Coagulantes naturais estão sendo cada vez mais estudados no tratamento de água para abastecimento, uma vez que os tradicionalmente utilizados têm mostrado problemáticas relacionadas à saúde e ao meio ambiente. Os taninos vegetais, após passarem pelo processo de cationização, são alternativas excelentes para remover a turbidez da água. Assim, objetivo deste estudo é avaliar a eficiência dos agentes coagulantes produzidos a partir dos taninos de *Stryphnodendron adstringens* e *Mimosa tenuiflora* no tratamento de água para abastecimento, buscando encontrar a condição ideal de limpeza da água para cada espécie. Os taninos foram obtidos das cascas das espécies *S. adstringens* e *M. tenuiflora*, a partir da extração a 70 °C com Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, sendo determinado, em seguida, o teor de sólidos totais (TST), índice de Stiasny (I), teor de taninos condensados (TTC) e o teor de não taninos (TNT). Posteriormente, os taninos foram cationizados e sua eficiência como agente coagulante foi avaliada através do plano fatorial 2<sup>3</sup>, utilizando as variáveis de concentração de coagulantes, velocidade rápida e velocidade lenta de agitação. Para os taninos de *S. adstringens* foi encontrado um I de 93,18% e para *M. tenuiflora* de 64%, enquanto para o TTC, 15,23% e 13,56%, respectivamente. A condição ideal de remoção de turbidez da água para *S. adstringens* foi de 150 mg, 1 min de agitação rápida e 10 min de agitação lenta, enquanto para a *M. tenuiflora* foi de 50 mg, 3 min de agitação rápida e 30 min de agitação lenta, em que esta apresentou melhores resultados no tratamento de água. Logo, conclui-se que os taninos das duas espécies são eficientes no tratamento de água e que a concentração de coagulante e os tempos de agitação da água são fatores que influenciam na qualidade da água.

**Palavras-chave:** Coagulantes naturais, *Stryphnodendron adstringens*, *Mimosa tenuiflora*, cationização.

### 1. Introdução

A disponibilidade de água limpa e potável tem se tornado cada vez mais escassa, devido à má utilização e gestão desse recurso. A água superficial está sendo poluída de diferentes formas, pelos esgotos, pelo depósito de água industrial e pelo escoamento devido ao desmatamento, enquanto as águas subterrâneas são poluídas pela intrusão da água salgada e despejo de resíduos (Thakur e Choubey, 2014). Por tais motivos, a água necessita passar por determinados tratamentos antes de ser distribuída para uso doméstico.

Para tornar a água potável, a sequência do processo de tratamento consiste na coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção (Gitis e Hankins, 2018), em que na coagulação acontece a adição de produtos químicos responsáveis pela formação de flocos,

para consequente remoção dos contaminantes (Shin et al., 2008). Dentre esses produtos, os mais utilizados são o cloreto férrico e o sulfato de alumínio, no qual este último possui efeitos prejudiciais à saúde associados à presença de alumínio residual na água tratada (Bondy et al., 2017) e também causa poluição ambiental devido ao descarte impróprio do lodo contendo alumínio bruto (Muisa et al., 2011). Além disso, há desvantagens com relação à correção de pH, gerando uma alta produção de lodo (Kamaruddin et al., 2017).

Baseado nisso, a busca por coagulantes ambientalmente amigáveis tem se tornado mais comum nos últimos anos. Dentre eles, têm-se os coagulantes à base de plantas, que representam uma opção renovável, biodegradável, não perigosa e potencialmente neutra em carbono (Saleem e Bachmann, 2019). O coagulante de origem vegetal mais estudado são as sementes de *Moringa oleifera* (Baptista et al., 2017), todavia os taninos vegetais têm se mostrado um excelente coagulante, eficaz no tratamento de água para abastecimento e de efluentes, podendo até mesmo apresentar resultados comparáveis ou superiores aos dos coagulantes inorgânicos (Hameed et al., 2016; Sánchez-Martín et al., 2010).

Os taninos vegetais são metabólitos secundários e compostos polifenólicos encontradas por toda a planta, especialmente na casca e madeira da árvore. São extraídos de diferentes fontes vegetais, como *Acacia mearnsii* De Wild., espécie que mais comercializa taninos atualmente, *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville, espécie nativa do bioma Cerrado, e a *Mimosa tenuiflora* (Willd.) Poir., nativa do bioma Caatinga, em que cada espécie apresenta uma concentração diferente destas substâncias em sua composição. Os taninos puros naturalmente não apresentam características catiônicas, sendo necessário passar por um processo de modificação química, a cationização, para que possam neutralizar as cargas das partículas dispersas na água e efluentes (Justina et al., 2018; Machado et al., 2020).

O processo de cationização dos taninos ocorre através da reação de Mannich, em que por meio da reação de um composto nitrogenado, e de um aldeído, normalmente o formaldeído, resulta em um polímero de maior peso molecular e de caráter anfótero, devido à presença de aminas catiônicas e grupamentos fenólicos aniônicos, chamado de reação de aminometilação (Sánchez-Martín et al., 2014; Hameed et al., 2016). Além da modificação química dos taninos ajudarem na remoção da turbidez da água, outros fatores também podem auxiliar nesse processo, como a concentração do coagulante utilizado, as velocidades e o tempo de coagulação e floculação.

Em estudo realizado por Sánchez-Martín et al. (2010) utilizando os taninos de quebracho (*Schinopsis balansae* Engl.) como coagulantes no tratamento de água, foi possível constatar que, após realizar diversas combinações de concentração, velocidade e tempo de

agitação da solução, foi encontrada uma combinação de fatores que se mostrou ideal para a remoção da turbidez. Logo, acredita-se que cada espécie apresenta uma condição ideal de concentração e tempo de agitação da água, de modo que determinada combinação de fatores irá gerar resultados mais efetivos na remoção de turbidez da água, surgindo então o interesse em encontrar essa combinação ideal para espécies pouco estudadas para tal finalidade.

Dessa forma, esta pesquisa teve como objetivo avaliar a eficiência dos agentes coagulantes produzidos a partir dos taninos de *Stryphnodendron adstringens* (barbatimão) e *Mimosa tenuiflora* (jurema-preta) no tratamento de água para abastecimento, buscando encontrar a condição ideal de limpeza da água para cada espécie.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1 Amostragem e preparo do material

As cascas foram coletadas dos indivíduos de *Stryphnodendron adstringens*, localizados em áreas de fragmentos florestais, apresentando diâmetro médio de 15,28 cm, no município de Lavras, Minas Gerais, Brasil (21°14'43" S, 44°59'59" W), com clima do tipo Cwa de acordo com Köppen. E as cascas dos indivíduos de *Mimosa tenuiflora* foram obtidas de um plantio comercial com 6 anos de idade e diâmetro médio de 13,25 cm, coletadas no município de Macaíba, Rio Grande do Norte, Brasil (5°51'30"S e 35°21'14"W), com clima em transição entre os tipos As e BSw, de acordo com a classificação de Köppen.

As cascas de ambas as espécies foram retiradas longitudinalmente ao longo do tronco, com o auxílio de facões, e acondicionadas em sacos plásticos. Posteriormente, foram secas a temperatura ambiente por duas semanas e, seguidamente, moídas em moinho martelo tipo Retsch SK, para obtenção um material mais fino e uniforme. Após moídas, as cascas passarão pelo processo de extração.

### 2.2 Extração e quantificação dos taninos condensados

As extrações para determinação do índice de Stiasny, teor de taninos condensados e obtenção dos taninos em pó foram realizadas no Laboratório de Anatomia e produtos químicos da Madeira, pertencente à Universidade federal de Lavras, seguindo a metodologia proposta por Mori et al. (2003). Desse modo, foram utilizadas 100 g de casca seca, 1500 mL de água (relação licor/casca 15:1, v/p) e 3% de sulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) e levadas ao banho maria a 70 °C durante 3 horas. O tanino em pó foi obtido levando-se o líquido estufa a 45 ± 3°C até obter o material seco. Por fim, o material foi macerado com uso de um almofariz e pistilo.

O índice de Stiasny é obtido seguindo a metodologia proposta por Guangcheng et al. (1991). Foram retiradas amostras de 20 g do líquido concentrado e acrescentado 10 mL de água destilada, 4 mL de formaldeído (37 %, m/m) e 2 mL de HCl 10 N. Essa mistura foi aquecida durante 35 minutos sob refluxo. Nessas condições, os taninos formam complexos insolúveis que podem ser separados por filtragem simples. O extrato foi filtrado em cadinho de vidro sintetizado de porosidade 2 e posto em estufa a temperatura de  $103 \pm 2$  °C, até a massa constante. Simultaneamente, foi determinada a massa de sólidos em 20 g de extrato concentrado, utilizando estufa com circulação de ar a  $105 \text{ °C} \pm 3 \text{ °C}$  por 24 horas. Após obter a massa seca do precipitado, é calculado o índice de Stiasny (I) em porcentagem seguindo a equação 1:

$$\text{Índice de Stiasny} = \frac{(\text{massa seca do precipitado})}{(\text{massa total de sólidos em 20 g de extrato})} \times 100 \quad (1)$$

O teor de sólidos totais (TST) do extrato concentrado é calculado de acordo com a equação 2, enquanto o teor de taninos condensados (TTC) é obtido ao se multiplicar o índice de Stiasny pelo rendimento em sólidos totais.

$$TST (\%) = \left( \frac{Ms}{Mu} \right) \times 100 \quad (2)$$

### 2.3 Cationização

Anterior à aplicação dos taninos em água, é necessário que eles passem por uma modificação química em sua estrutura, a cationização. Tal processo foi realizado para os taninos das duas espécies, com base na reação de Mannich, seguindo a metodologia proposta por Konrath e Fava (2006).

### 2.4 Ensaios de coagulação

As amostras de água foram coletadas em uma represa localizada na Escola Agrícola de Jundiá, no município de Macaíba/RN, e os ensaios foram realizados no Laboratório de Microbiologia Ambiental, no Complexo Tecnológico de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Para a análise do processo de coagulação/floculação da água, foi utilizado o equipamento Jar-test. Em cada jarro foi adicionado 1,5 L da água coletada, e foram medidos o pH e turbidez inicial.

Os agentes coagulantes utilizados foram os taninos cationizados de *Stryphnodendron adstringens* e de *Mimosa tenuiflora*, no qual os tratamentos aplicados foram a concentração

dos taninos, a velocidade rápida de agitação da água (T1) e a velocidade lenta de agitação da água (T2), no qual suas respectivas variáveis estão descritas na Tabela 1 e Tabela 2 para *S. adstringens* e *M. tenuiflora*, respectivamente.

Após 1 h do término de cada teste foi avaliado o pH e a turbidez final de cada amostra, para encontrar qual a variável ótima de concentração e tempos de agitação para cada espécie.

### 2.5 Análise fatorial

O uso de um planejamento experimental tem o objetivo de otimizar as respostas (variáveis de saída) que são influenciadas por diversas variáveis de independentes (variáveis de entrada) (MEDEIROS et al., 2016). Assim, neste estudo foi realizado um planejamento fatorial completo com o objetivo de selecionar a combinação de fatores ótimos para cada resposta investigada. Foi utilizado um planejamento fatorial  $2^3$  (em que 2 representa no número de níveis e 3 o número fatores ou variáveis independentes) com três pontos centrais, para avaliar a reprodutibilidade do experimento. As variáveis de entrada do processo foram a concentração dos taninos (Conc.), velocidade rápida (T1) e velocidade lenta (T2), e as variáveis de saída foram pH e turbidez. O programa utilizado para a obtenção dos modelos estatísticos foi o software Statistica 7.0. As Tabelas 1 e 2 mostram o planejamento experimental utilizado para a *S. adstringens* e *M. tenuiflora*, respectivamente, com seus respectivos códigos dos fatores e níveis. As respostas obtidas pela análise estatística foram os diagramas de Pareto e os gráficos de superfície de resposta.

**Tabela 1.** Matriz experimental com as variáveis independentes (Conc., T1 e T2) do coagulante *Stryphnodendron adstringens*.

<b>Experimento</b>	<b>Conc. (mg)</b>	<b>T1 (min)</b>	<b>T2 (min)</b>
<b>1</b>	50 (-1)	1 (-1)	10 (-1)
<b>2</b>	150 (+1)	1 (-1)	10 (-1)
<b>3</b>	50 (-1)	3 (+1)	10 (-1)
<b>4</b>	150 (+1)	3 (+1)	10 (-1)
<b>5</b>	50 (-1)	1 (-1)	30 (+1)
<b>6</b>	150 (+1)	1 (-1)	30 (+1)
<b>7</b>	50 (-1)	3 (+1)	30 (+1)
<b>8</b>	150 (+1)	3 (+1)	30 (+1)
<b>9</b>	100 (0)	2 (0)	20 (0)
<b>10</b>	100 (0)	2 (0)	20 (0)
<b>11</b>	100 (0)	2 (0)	20 (0)

Em que: Conc.: concentração; T1: velocidade rápida de agitação; T2: velocidade lenta de agitação.



**Tabela 2.** Matriz experimental com as variáveis independentes (Conc., T1 e T2) do coagulante *Mimosa tenuiflora*.

Experimento	Concentração (mg)	T1 (min)	T2 (min)
1	50 (-1)	1 (-1)	10 (-1)
2	150 (+1)	1 (-1)	10 (-1)
3	50 (-1)	3 (+1)	10 (-1)
4	150 (+1)	3 (+1)	10 (-1)
5	50 (-1)	1 (-1)	30 (+1)
6	150 (+1)	1 (-1)	30 (+1)
7	50 (-1)	3 (+1)	30 (+1)
8	150 (+1)	3 (+1)	30 (+1)
9	100 (0)	2 (0)	20 (0)
10	100 (0)	2 (0)	20 (0)
11	100 (0)	2 (0)	20 (0)

Em que: Conc.: concentração; T1: velocidade rápida de agitação; T2: velocidade lenta de agitação.

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1 Taninos condensados da casca de *Stryphnodendron adstringens* e *Mimosa tenuiflora*

Os valores médios da extração dos taninos da casca das duas espécies são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Valores médios do teor de sólidos totais, índice de Stiasny, teor de taninos condensados e teor de não taninos.

	TST (%)	I (%)	TTC (%)	TNT (%)
<i>S. adstringens</i>	10,78	93,18	15,23	1,12
<i>M. tenuiflora</i>	13,97	64	13,56	7,63

TST: Teor de sólidos totais; I: Índice de Stiasny; TTC: teor de taninos condensados; TNT: Teor de não taninos.

De acordo com Lopes et al. (2015), o teor de taninos condensados é o principal parâmetro para se avaliar as substâncias tânicas presentes na amostra analisada. O TTC da *S. adstringens* (15,23%) se mostrou superior ao da *M. tenuiflora* (13,56%). Todavia, ambas as espécies apresentaram neste estudo teores inferiores aos encontrados em literatura. Mori et al. (2003) encontraram um TTC de 30,10% para a *S. adstringens*, enquanto Azevêdo et al. (2017) encontraram para a *M. tenuiflora* um teor entre 16,04% e 21,90%.

É possível constatar que o uso do sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) na extração dos taninos de *M. tenuiflora* não apresentou grande influência no aumento do percentual de TTC, visto que Azevêdo et al. (2017) realizaram a extração somente em água e não foram encontradas

diferenças consideráveis no teor entre os dois estudos, para alguns valores obtidos. Logo, apesar do uso do  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ter influenciado no aumento do TTC nas pesquisas realizadas por Araújo et al. (2020) e Rodrigues et al. (2015), para as espécies *Myrcia eximia* DC e *Pinus oocarpa*, respectivamente, pode-se averiguar que para a *Mimosa tenuiflora*, esse aumento não ocorreu.

O índice de Stiasny (I) está relacionado ao grau de pureza dos taninos, quanto maior o percentual, menor será a quantidade de outros extrativos presentes, como por exemplo, gomas, açúcares e hemiceluloses, que não reagem com o formaldeído. Por este motivo, o baixo percentual de TNT de *S. adstringens* (1,12%) pode ser em consequência do seu elevado I (93,18%), visto que, de acordo com Ferreira et al. (2009), o TNT expressa a fração de açúcares, gomas e resinas existentes nos extrativos da casca. O valor de I e TNT obtidos neste estudo se apresentaram bastante semelhantes aos obtidos por Mori et al. (2003) para a mesma espécie, com o percentual de 94,20% e 1,85%, respectivamente.

O TST e I da *M. tenuiflora* neste estudo foram de, respectivamente, 13,97% e 64%, ambos inferiores aos encontrados para a espécie por Azevêdo et al. (2017), no qual obtiveram um TST entre 24,25% e 30,80% e um I entre 65,70% e 71,12%. Os resultados mostram que as diferenças metodológicas entre os dois métodos de quantificação dos taninos podem ter influenciado na diferença entre os valores obtidos. Já o TNT da espécie (7,63%) se apresentou mais elevado, quando comparado ao do *S. adstringens*, devido ao seu I consideravelmente mais baixo (64%).

É importante destacar que as diferenças encontradas entre os valores das duas espécies nos estudos mencionados, para TST, I e TTC na casca, podem estar relacionadas à idade das árvores estudadas, ao período, local e posição de coleta e à qualidade do sítio, visto que as plantas respondem aos fatores externos (Paes et al., 2010) e os taninos são metabólitos secundários susceptíveis a variações na quantidade e qualidade produzida, conforme os locais e condições edafo-climáticas.

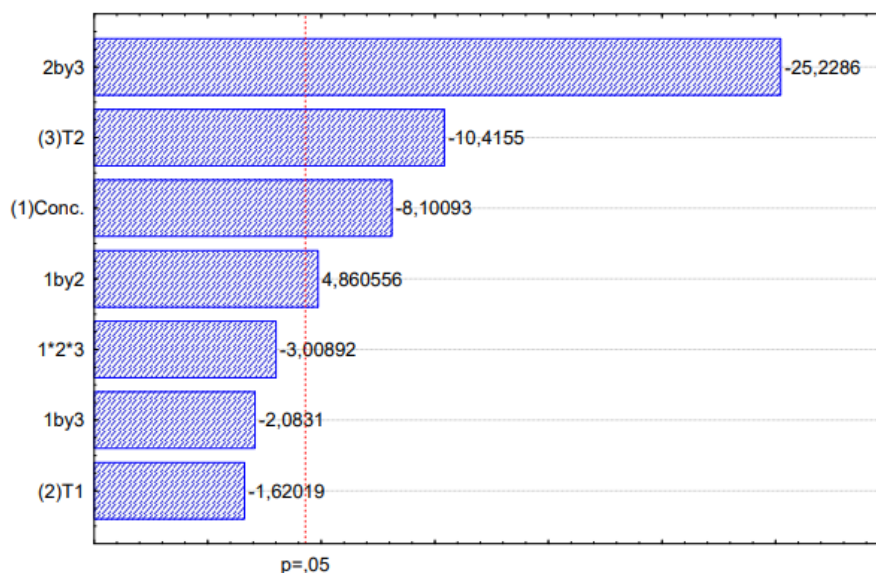
### 3.2 Planejamento experimental da *Stryphnodendron adstringens* no tratamento de água

#### 3.2.1 Variável resposta: pH

O pH foi avaliado antes dos ensaios com o agente coagulante *S. adstringens*, no qual, as condições iniciais apresentaram pH de 6,45.

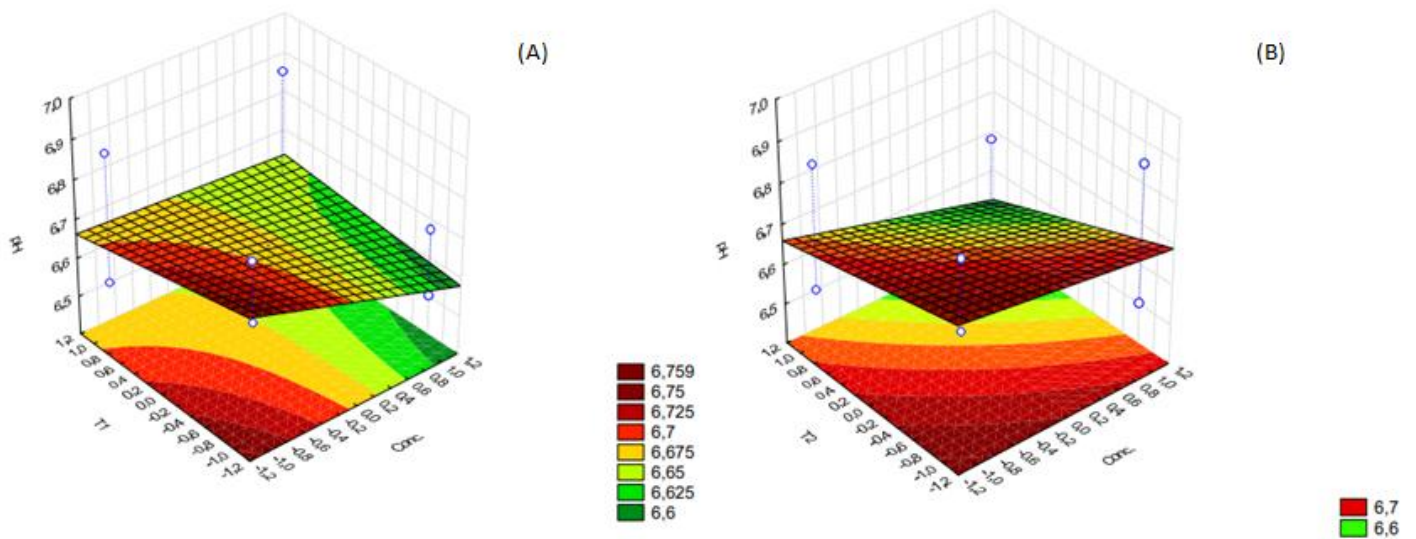
A Figura 1 representa o diagrama de pareto para o pH final da água, utilizando como coagulante os taninos de *Stryphnodendron adstringens*. É possível observar que o efeito de interação entre o T1 e T2 foi o fator que apresentou influência mais significativa para o pH,

tendo um efeito negativo, significando que quanto menor for essa interação, maior será o pH. Além desse efeito, o T2, a concentração e a interação entre concentração e T1 também foram estatisticamente significativos a 95% de confiança. Já o T1, a interação entre os três fatores e entre a concentração e T2, não apresentaram influência significativa no valor de pH.



**Fig. 1.** Diagrama de Pareto para o pH final da água, utilizando os taninos de *Stryphnodendron adstringens*.

O gráfico de superfície de resposta fornece uma ampla visão geral dos resultados e facilita a seleção da melhor combinação dos fatores do processo, no qual ocorre a correlação entre as variáveis de entrada e as de saída (Bezerra et al., 2008; Medeiros et al., 2016). A Figura 2 representa os gráficos das superfícies de resposta, em que a Figura 2A mostra a influência da concentração e T1, enquanto a Figura 2B mostra como a combinação da concentração e do e T2 influencia no pH.



**Fig. 2.** Gráficos de superfície de resposta para a variável pH. A) Valor de pH em função da concentração (mg) de taninos de *S. adstringense* o T1 (min); e B) Valor de pH em função da concentração (mg) de taninos de *S. adstringense* o T2 (min).

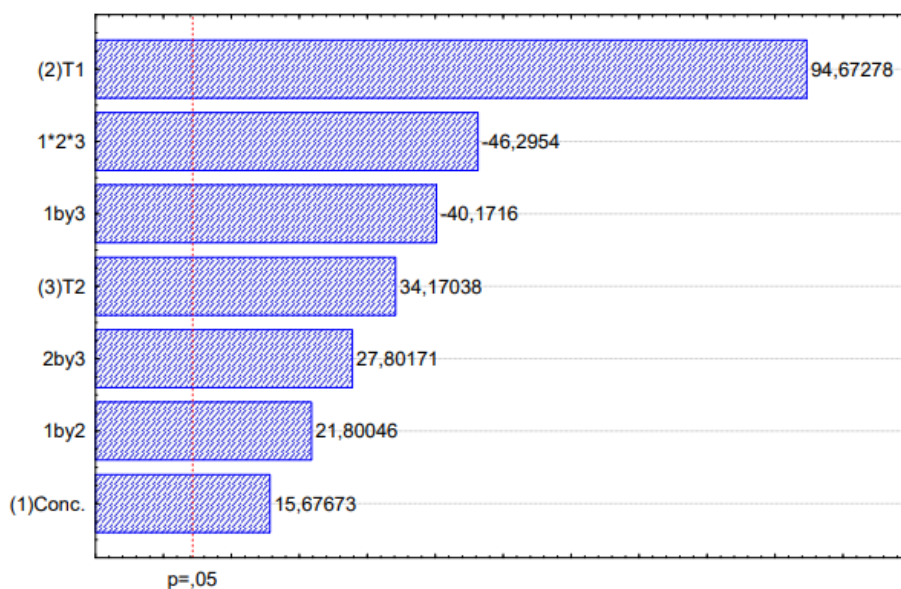
Observa-se que houve uma baixa variação no valor do pH, não havendo grandes alterações em relação ao pH inicial da água, devido os taninos não consumirem alcalinidade do meio, logo, não alteram significamente o pH da suspensão, por não sofrer hidrólise em solução (Thakur e Choubey, 2014). Todavia, a baixa variação do pH da água é vantajosa, pois permanece dentro da faixa limite estabelecida pela Portaria de Consolidação nº5 do Ministério da Saúde de 2017, Anexo XX (Ministérioda Saúde, 2017) entre 6,0 e 9,5. O uso do coagulante vegetal *Stryphnodendron adstringens* apresenta uma grande vantagem frente aocloreto férrico, pois o coagulante comercial reduz a alcalinidade da água, diminuindo o pH conforme o aumento da concentração do mesmo, por muitas vezes ficando fora do padrão estabelecido pela portaria do ministério da saúde (Pimenta et al., 2017).

Apesar dos valores de pH estarem dentro limite aceitável, foi considerado que os maiores pHs obtidos são mais adequados na água tratada, pois, estão mais distantes do caráter ácido da solução. Na Figura 3A é possível visualizar que a concentração teve maior influência na resposta, uma vez que com o aumento da concentração houve uma redução no valor do pH. Esse mesmo padrão foi visto por Shoronski et al. (2014), em que aumentando a concentração de TANAC nos ensaios de coagulação, o pH diminuiu ligeiramente. Já na Figura 3B, é possível visualizar que a cor vermelha está predominante no gráfico, confirmando a interação entre o T2 e a concentração dos taninos. Assim, nos dois gráficos, a região ilustrada pela cor vermelha apresentaram os maiores valores de pH, no qual a faixa de trabalho ideal para essa variável e espécie se encontrou utilizando uma menor concentração e menores tempos de agitação da água (T1 e T2).

### 3.2.2 Variável resposta: turbidez

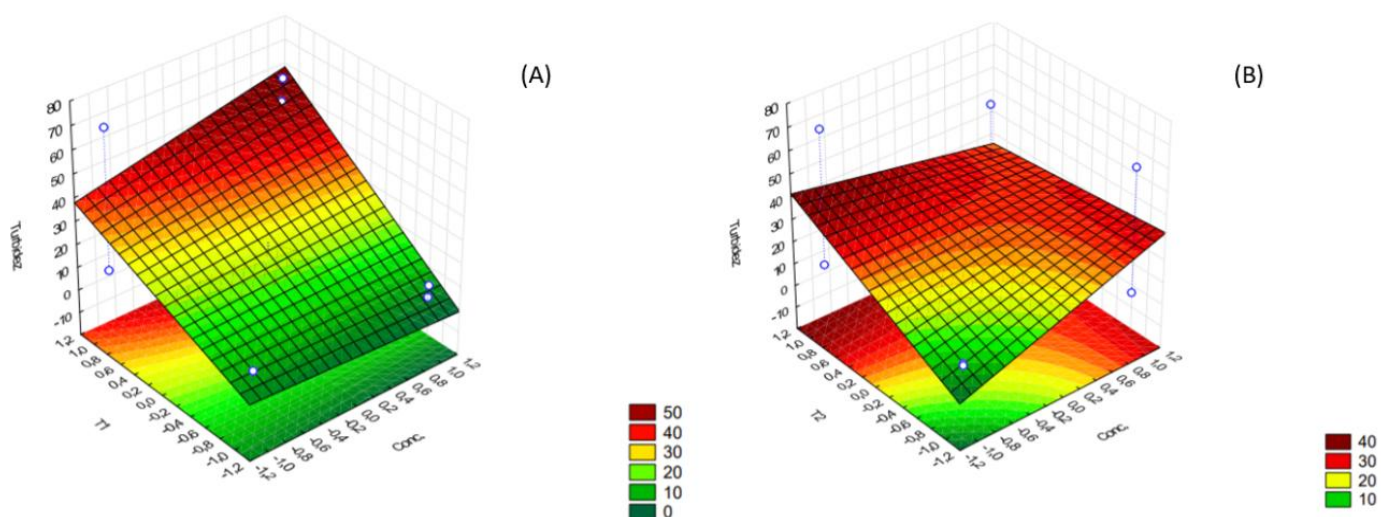
A turbidez foi avaliada antes dos ensaios com o agente coagulante *S. adstringens*, no qual, as condições iniciais apresentaram 150 NTU de turbidez.

A Figura 3 representa o diagrama de Pareto para a turbidez final da água, utilizando como coagulante os taninos de *Stryphnodendron adstringens*. É notável que todos os efeitos se apresentaram estatisticamente significativos a 95% de confiança, sendo o T1 o efeito que apresentou maior influência significativa para a turbidez, mostrando que quanto menor o T1 utilizado, menor a turbidez residual da água. A concentração foi o fator de menor influência na turbidez final da água, possivelmente devido os taninos da espécie apresentarem um menor peso molecular, logo, necessitaram mais do auxílio da agitação para desestabilizarem os colóides suspensos na água.



**Fig. 3.** Diagrama de Pareto para a turbidez final da água, utilizando os taninos de *Stryphnodendron adstringens*.

A Figura 4 (A e B) mostra, através do gráfico de superfície de resposta, a influência da combinação das concentrações dos taninos de *S. adstringens* e os tempos de agitação da água (T1 e T2) na turbidez. É possível observar que, em ambas as Figuras, a cor verde representa a maior remoção da turbidez da água, sendo o verde escuro a região de maior redução. Dito isto, na Figura 4A pode-se notar que a região verde foi obtida quando utilizado um baixo T1, independente da concentração de taninos utilizada. Logo, pode-se constatar que o T1 influenciou mais na variação da turbidez do que a concentração, estando relacionado com a observação feita pelo diagrama de Pareto.



**Fig. 4.** Gráficos de superfície de resposta para a turbidez. A) Valor de turbidez em função da concentração (mg) de taninos de *S. adstringense* o T1 (min); e B) Valor de turbidez em função da concentração (mg) de taninos de *S. adstringense* o T2 (min).

Já na Figura 4B pode-se observar que a região de cor verde está na parte inferior esquerda, indicando que à medida que se diminui a concentração e o T2, tem-se uma maior remoção da turbidez. Neste gráfico é possível visualizar que a concentração, em interação com o T2, apresentou mais influência sob a remoção de turbidez. Assim, pôde-se constatar que nos melhores resultados para a remoção de turbidez foram utilizados menores tempos (T1 e T2), ou seja, menor tempo de contato entre o coagulante e a água e, apesar da baixa influência da concentração, a maior concentração de taninos de *S. adstringens*. Banch et al. (2019) e Beltrán-Heredia et al. (2011) visualizaram que utilizando uma maior concentração de taninos de *Acacia mearnsii* houve uma maior remoção da turbidez da água, padrão também encontrado neste estudo.

### 3.3 Planejamento experimental da *Mimosa tenuiflora* no tratamento de água

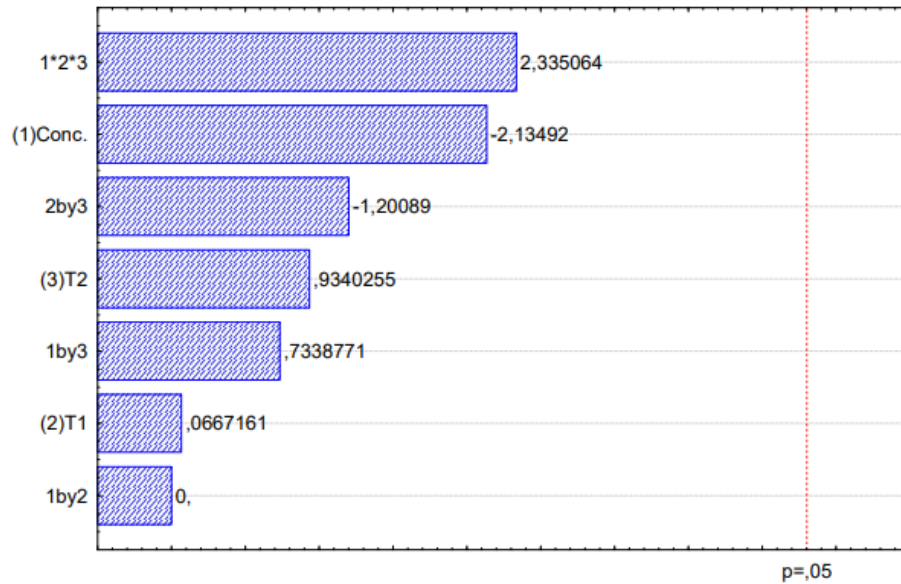
#### 3.3.1 Variável resposta: pH

O pH foi avaliado antes dos ensaios com o agente coagulante *M. tenuiflora*, no qual, as condições iniciais apresentaram 6,64 de pH.

A Figura 5 representa o diagrama de Pareto para o pH final da água, utilizando como coagulante os taninos de *Mimosa tenuiflora*. É possível notar que nenhum dos fatores foi estatisticamente significativo para o pH, ou seja, os fatores apresentaram pouca influência no resultado final do pH da água. Este resultado pode ser explicado pelo fato de que não houve grandes variações entre o pH inicial e o após seu processo de tratamento, devido os taninos

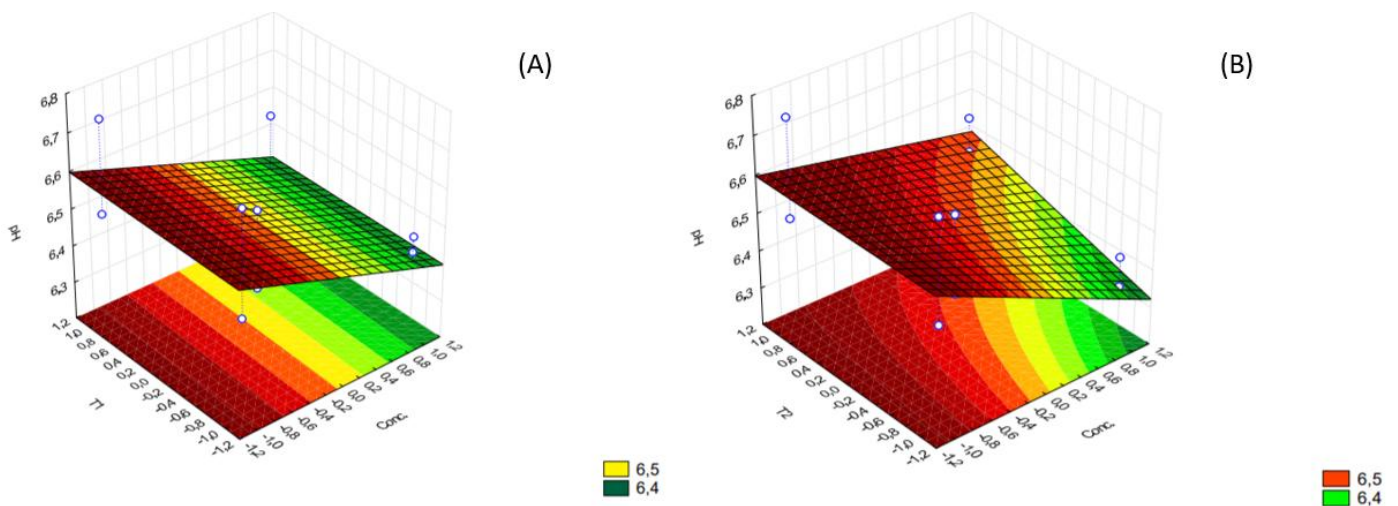


não consumirem alcalidade do meio (Tonhato Junior et al., 2019), como pode ser visualizado na Figura 6 (A e B).



**Fig. 5.** Diagrama de Pareto para o pH final da água, utilizando os taninos de *Mimosa tenuiflora*.

Representado pelos gráficos de superfície de resposta, a Figura 6 (A e B) mostra a influência das concentrações e tempos de agitação da água (T1 e T2) em função do pH. Devido à baixa variação do valor de pH, foi possível constatar que os fatores não apresentaram tanta influência nos resultados obtidos, todavia, fica evidente nos gráficos que a pouca variação no pH aconteceu devido às diferentes concentrações de taninos utilizadas.

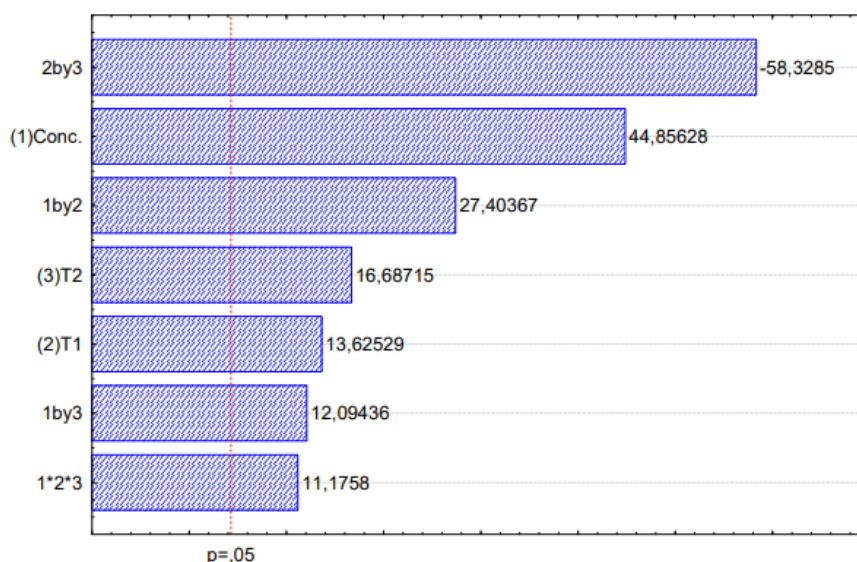


**Fig 6.** Gráficos de superfície de resposta para a variável pH. A) Valor de pH em função da concentração (mg) de taninos de *M. tenuiflora* e o T1 (min); e B) Valor de pH em função da concentração (mg) de taninos de *M. tenuiflora* e o T2 (min).

### 3.3.2 Variável resposta: turbidez

A turbidez foi avaliada antes dos ensaios com o agente coagulante *M. tenuiflora*, no qual, as condições iniciais apresentaram 150 NTU de turbidez.

A Figura 7 representa o diagrama de Pareto para a turbidez final da água, utilizando como coagulante os taninos de *Mimosa tenuiflora*. É possível observar que todos os efeitos foram estatisticamente significativos a 95% de confiança, no qual a interação entre T1 e T2 apresentou a maior influência significativa para a turbidez, mostrando um efeito negativo, quanto maior essa interação, menor será a turbidez. A concentração foi o segundo fator de maior influência na turbidez da água, provavelmente devido possuir um maior peso molecular e possuir mais facilidade em coagular as partículas suspensas na água. Durante o experimento foi possível visualizar que a espécie formou flocos maiores e sedimentou mais rapidamente.

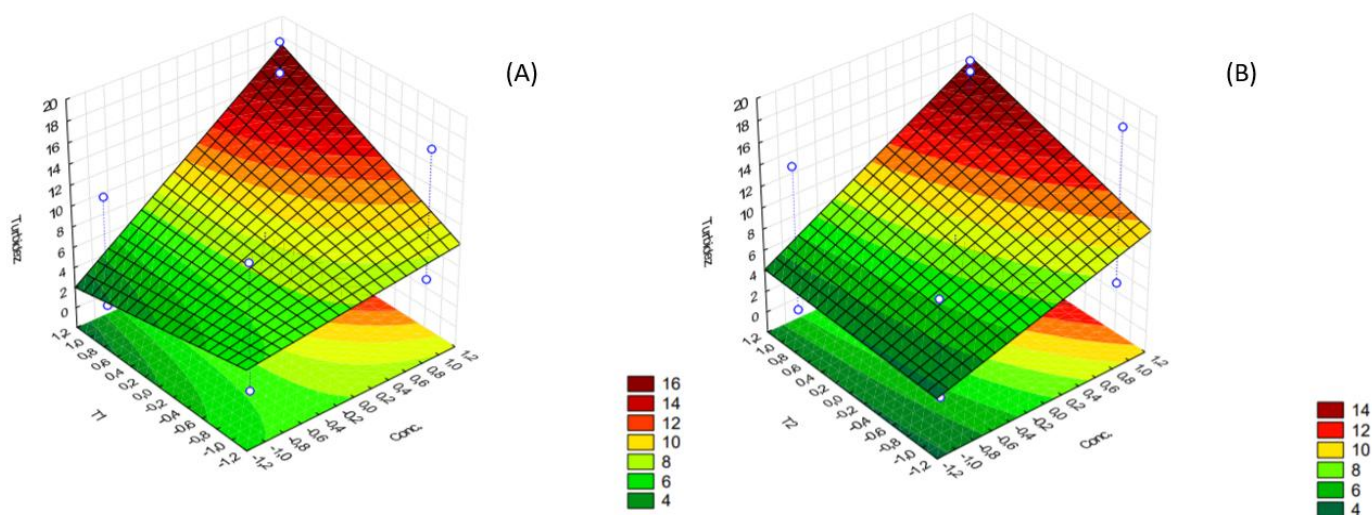


**Fig. 7.** Diagrama de Pareto para a turbidez final da água, utilizando os taninos de *Mimosa tenuiflora*.

Em estudo realizado por Sánchez-Martín et al. (2010), em que verificaram a atividade coagulante dos taninos de *Schinopsis balansae*(quebracho) no tratamento de água, foi constatado que a concentração influenciou mais na remoção de turbidez da água, do que os tempos de coagulação e floculação (velocidade rápida e lenta, respectivamente), contudo, ainda foi possível encontrar casos em que o tempo de mistura rápida também se mostrou significativo na remoção de turbidez. No caso do *S. balansae*, conforme se aumentou a concentração de tanino, maior foi a remoção de turbidez, sendo contrário aos resultados obtidos pela *M. tenuiflora*, em que as menores concentrações estudadas foram as mais efetivas nesta remoção, mostrando que as espécies apresentam respostas diferentes em função de suas características químicas, físicas e morfológicas.



A Figura 8 (A e B) mostra, através do gráfico de superfície de resposta, a influência da combinação das concentrações dos taninos de *M. tenuiflora* e os tempos de agitação da água (T1 e T2) na turbidez.



**Fig. 8.** Gráficos de superfície de resposta para a turbidez. A) da turbidez em função da concentração (mg) de taninos de *M. tenuiflora* e o T1 (min); e B) Valor da turbidez em função da concentração (mg) de taninos de *M. tenuiflora* e o T2 (min).

Ambas as figuras apresentaram padrões de cores semelhantes, no qual mostram que os melhores resultados para a remoção de turbidez se encontram nas regiões verdes, especialmente no verde escuro. É possível observar que a remoção da turbidez sofreu uma maior influência da concentração, visto que, mesmo havendo a alteração no tempo, os melhores resultados foram encontrados na região utilizando baixa concentração. Enquanto a menor remoção da turbidez foi encontrada quando se utilizou os maiores tempos e concentração, possivelmente devido o alto peso molecular de seus taninos, fazendo com que o uso de doses maiores de tanino leve a uma precipitação rápida da grande quantidade de taninos, podendo inibir a eficiência da floculação (Kim et al., 2010). Além disso, a *M. tenuiflora* apresentou um alto teor de TNT (Tabela 3), mostrando que possivelmente os açúcares presentes nos taninos também tenham influenciado na resposta. Para tal espécie, as melhores respostas para remoção de turbidez foram encontradas nos maiores tempos de agitação da água, em que houve maior tempo de contato entre os colóides suspensos na água, e nas menores concentrações, gerando menores gastos com coagulante.

#### 4. Conclusões

A utilização do projeto fatorial completo de dois níveis permitiu uma otimização rápida e eficiente do processo de coagulação/floculação, fornecendo informações importantes

sobre as interações das variáveis concentração e tempos de mistura rápida (coagulação) e lenta (floculação).

Foi possível constatar que as espécies *Stryphnodendron adstringens* e *Mimosa tenuiflora* apresentaram ótimas eficiências na remoção de turbidez da água, em que a primeira espécie encontrou a combinação de fatores ideal ao utilizar 150 mg de coagulante, 1 min de agitação rápida e 10 min de agitação lenta; e a segunda ao utilizar 50 mg de coagulante, 3 min de agitação rápida e 30 min de agitação lenta. Mostrando que os taninos de cada espécie apresentam respostas diferentes quando se relacionam diferentes concentrações em função do tempo.

De maneira geral, a espécie *M. tenuiflora* apresentou melhor desempenho na clarificação da água, uma vez que são necessárias menores concentrações de taninos, gerando menores custos em coagulantes. Além disso, a espécie é abundante em sua região e de rápido crescimento, apresentando importância ecológica em utilizá-la para esse fim.

### **Agradecimentos**

Este estudo foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) - Processo APQ – 0200617.

### **Referências**

- Araujo, E.S., Lorenço, M.S., Zidanes, U.L., Sousa, T.B., Mota, G.S., Reis, V.N.O. et al. 2020. Quantification of the bark *Myrcia eximia* DC tannins from the Amazon rainforest and its application in the formulation of natural adhesives for wood. *Journal of Cleaner Production*, 124324. doi:10.1016/j.jclepro.2020.124324
- Azevêdo, T.K.B., Paes, J.B., Calegari, L., Santana, G.M., 2017. Teor de Taninos Condensados Presente na Casca de jurema-Preta (*Mimosa tenuiflora*) em Função das Fenofases. *Floresta e Ambiente*. 24,1-7. <http://dx.doi.org/10.1590/2179-8087.026613>
- Banch, T.J.H., Hanafiah, M.M., Alkarkhi, A.F.M., Abu Amr, S.S. 2019. Factorial Design and Optimization of Landfill Leachate Treatment Using Tannin-Based Natural Coagulant. *Polymers*. 11, 8, 1349. doi:10.3390/polym11081349
- Baptista, A.T.A., Silva, M.O., Gomes, R.G., Bergamasco, R., Vieira, M.F., Vieira, A.M.S., 2017. Protein fractionation of seeds of *Moringa oleifera* lam and its application in superficial water treatment. *Separation and Purification Technology*. 180, 114-124. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.040>.

- Beltrán-Heredia, J., Sánchez-Martín, J., Dávila-Acedo, M.A., 2011. Optimization of the synthesis of a new coagulant from a tannin extract. *Journal of Hazardous Materials*. 186, 2, 1704-1712. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.075>
- Bezerra, M.A., Santelli, R.E., Oliveira, E.P., Villar, L.S., Escalera, L. A., 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*. 76, 5, 965-977. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019>.
- Bondy, S.C., Campbell, A., Aschner, M., Costa, L. G., 2017. Environmental Factors in Neurodegenerative Diseases. *Advances in Neurotoxicology*. 1, 131-156. <https://doi.org/10.1016/bs.ant.2017.07.008>
- Ferreira, E.S., Lelis, R.C.C., Brito, E.O., Nascimento, A.M., Maia, J.L.S., 2009. Teores de taninos da casca de quatro espécies de pinus. *Floresta e Ambiente*. 16, 2, 30-39.
- Gitis, V., Hankins, N., 2018. Water treatment chemicals: trends and challenges. *Journal of Water Process Engineering*. 25, 34-38. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.06.003>.
- Guangcheng, Z., Yunlu, L., Yazaki, Y., 1991. Extractive yields, Stiasny values and polyflavonoid contents in barks from six acacia species in Australia. *Australian Forestry*. 55, 2, 154-156.
- Hameed, Y.T., Idris, A., Hussain, S.A., Abdullah, N., 2016. 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. Manag.* 184, 494-503. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.033>.
- Justina, M.D., Muniz, B.R.B., Bröring, M.M., Costa, V.J., Skoronski, E., 2018. Using vegetable tannin and polyaluminum chloride as coagulants for dairy wastewater treatment: A comparative study. *Journal of Water Process Engineering*. 25, 173-181. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.08.001>
- Kamaruddin, M.A., Yusoff, M.S., Rui, L.M., Isa, A.M., Zawawi, M.H, Alrozi, R., 2017. An overview of municipal solid waste management and landfill leachate treatment: Malaysia and Asian perspectives. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 26988-27020.
- Konrath, R.A., Fava, F.J., 2006. Processo de preparação de um agente flocculante à base de extrato vegetal. BR n. PI 0500471-3 A, 2006.
- Lopes, P.J.G., Calegari, L., Calegari, C.C.A., Oliveira, E., Stangerlin, D.M., Gatto, D.A., 2015. Produtividade em Casca e Taninos Condensados de Jurema-Preta. *Nativa*. 3, 2, 95-101. [10.14583/2318-7670.v03n02a04](https://doi.org/10.14583/2318-7670.v03n02a04).
- Machado, G., Santos, C.A.B., Gomes, J., Faria, D., Santos, F., Lourega, R., 2020. Chemical modification of tannins from *Acacia mearnsii* to produce formaldehyde-free flocculant. *Science of The Total Environment*. 745, 140875. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140875>.
- Medeiros, R.L.B.A., Macedo, H.P., Melo, V.R.M., Oliveira, A.A.S., Barros, J.M.F., Melo, M.A.F. et al., 2016. Ni supported on Fe-doped MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for dry reforming of methane: Use of

factorial design to optimize H<sub>2</sub> yield. *International Journal of Hydrogen Energy*. 41, 32, 14047-14057. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.246>

Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Brasília, Disponível em: [https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html). Acesso em: 23 fev. 2021.

Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017. Brasília, Disponível em: [http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005\\_03\\_10\\_2017.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html). Acesso em: 16 fev. 2021.

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

Muisa, N., Hoko, Z., Chifamba, P., 2011. Impacts of alum residues from Morton Jaffray Water Works on water quality and fish, Harare, Zimbabwe. *Phys. Chem. Earth Parts A/B/C*. 36, 853-864. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2011.07.047>

Paes, J.B., Santana, G.M., Azevedo, T.K.B., Morais, R.M., Calixto Júnior, J.T., 2010. Substâncias tânicas presentes em várias partes da árvore angico-vermelho (*Anadenanthera colubrina* (Vell.) Brenan. var. cebil (Gris.) Alts.). *Scientia Forestalis*. 38, 87, 441-447.

Pimenta, J.A.A., Ferreira, J.W.S., Nicolau, R.H.G., Furuya, D.E.G., Silva, L.M.S., Paz Júnior, G.J., 2017. Avaliação do sulfato de alumínio, policloreto de alumínio e cloreto férrico no tratamento de água bruta do rio Santo Anastácio. *Colloquium Exactarum*. 9, 3, 38-56. [10.5747/ce.2017.v09.n3.e203](https://doi.org/10.5747/ce.2017.v09.n3.e203)

Rodrigues, N.D., Lelis, R.C.C., Nascimento, A.M., Vieira, M.C., Cardoso, J.C., 2015. Otimização do processo de extração taninos de *Pinus oocarpa* para manufatura de adesivos para madeira. *Sci. For., Piracicaba*. 43, 108, 1013-1020. [dx.doi.org/10.18671/scifor.v43n108.24](https://doi.org/10.18671/scifor.v43n108.24)

Sallem, M., Bachmann, R.T., 2019. A contemporary review on plant-based coagulants for applications in water treatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 72, 281-297. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.12.029>

Sánchez-Martín, J., González-Velasco, M., Beltrán-Heredia, J., 2010. Surface water treatment with tannin-based coagulants from Quebracho (*Schinopsis balansae*). *Chemical Engineering Journal*. 165, 3, 851-858. [doi:10.1016/j.cej.2010.10.030](https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.030)

Sánchez-Martín, J., Beltrán-Heredia, J., Coco-Rivero, B., 2014. Quebracho colorado. The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection, 347-362. [10.1016/b978-0-444-63283-8.00015-6](https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63283-8.00015-6)

Shin, J.Y., Spinette, R.F., O'melia, C.R., 2008. Stoichiometry of coagulation revisited. *Environ. Sci. Technol.* 42, 7, 2582-2589. <https://doi.org/10.1021/es071536o>

Skoronski, E., Niero, B., Fernandes, M., Alves, M.V., Trevisan, V., 2014. Estudo da aplicação de tanino no tratamento de água para abastecimento captada no rio Tubarão, na

cidade de Tubarão, SC. *Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*. 9, 4. 10.4136/ambi-agua.1303

Thakur, S.S., Choubey, S., 2014. Use of Tannin based natural coagulants for water treatment: An alternative to inorganic chemicals. *International Journal of Chem Tech Research*. 6, 7, 3628-3634.

Tonhato Junior, A., Hasan, S.D.M., Sebastien, N.Y., 2019. Optimization of Coagulation/Flocculation Treatment of Brewery Wastewater Employing Organic Flocculant Based of Vegetable Tannin. *Water, Air, & Soil Pollution*. 230, 8. 10.1007/s11270-019-4251-5

## **ARTIGO 2- Taninos vegetais de *Stryphnodendron adstringens* e *Mimosa tenuiflora*: alternativa sustentável para o tratamento de água de abastecimento**

Artigo a ser submetido ao periódico Bioresource Technology (versão preliminar).

### **RESUMO**

Este estudo teve como objetivo realizar a modificação química dos taninos de *Stryphnodendron adstringens* e *Mimosa tenuiflora*, com o uso de formaldeído e hexametilenotetramina, caracterizá-los quimicamente em função das modificações realizadas, além de testá-los na remoção da turbidez da água para abastecimento. Para quantificação dos taninos, o índice de Stiasny e rendimento em taninos condensados foram determinados. Dois tipos de cationização foram realizadas, uma através da reação de Mannich e outra, na tentativa de cationizar sem formaldeído, utilizando a hexamina. Para os taninos de *S. adstringens*, o índice de Stiasny foi de 93,18%, enquanto para *M. tenuiflora* foi de 64%, e o rendimento em taninos condensados foi de 15,23% e 13,56%, respectivamente. A análise FTIR indicou que os processos de cationização ocorreram, no entanto, taninos cationizados com hexamina apresentaram eficiência reduzida na remoção da turbidez. Os coagulantes derivados da reação de Mannich apresentaram ótimos resultados no tratamento de água.

**Palavras-chave:** Cationização, Reação de Mannich, hexamina, coagulantes naturais.

### **1. Introdução**

A utilização consciente dos recursos hídricos tem se tornado uma preocupação nos últimos anos, assim como sua disponibilidade, maneiras de reaproveitamento deste recurso, a possibilidade de escassez de água e o descarte inadequado de efluentes no ambiente, sem haver um tratamento prévio (Machado et al., 2020). Dessa forma, tem-se buscado encontrar novas tecnologias que permitam um tratamento de água eficiente e com uma menor degradação deste recurso.

Dentre os processos utilizados no tratamento de água, os mais realizados são os de coagulação/floculação, que compreendem ao conjunto de ações físicas e reações químicas, através das seguintes etapas: primeiramente, tem-se a formação de partículas hidrolisadas dispersas na água, no qual, posteriormente, irá ocorrer a desestabilização dessas partículas coloidais através da agregação e formação de flocos, com massa suficiente para ser removida por separação sólido-líquido, podendo ser a decantação ou filtração (Tonhato Junior et al., 2019). Para que ocorra essa desestabilização das partículas coloidais, é necessária a adição de um coagulante na água.

Os coagulantes mais utilizados na indústria atualmente são os químicos, como o sulfato de alumínio e o cloreto férrico, todavia, podem apresentar alguns inconvenientes, como causar problemas ambientais devido gerar grande volume de lodo não degradável, além do risco à saúde humana, podendo ocasionar a doença de Alzheimer (Roselet et al., 2017; Teh et al., 2016). Assim, surge o interesse em buscar novos coagulantes, que apresentem vantagens em cima dos usualmente utilizados, e os taninos vegetais têm mostrado características promissoras no tratamento de águas para abastecimento e efluentes (Glenda et al., 2020; Teh et al., 2014). Os taninos são metabólitos secundários polifenólicos, hidrossolúveis, de alto peso molecular, produzidos em diversos tecidos vegetais como cascas, frutos, folhas e raízes (Arismendi et al., 2018).

Contudo, as propriedades coagulantes dos taninos só são obtidas através da realização de uma modificação química em sua estrutura, que envolve a reação à base de Mannich, na qual fornecerá suas características catiônicas (Justina et al., 2018). A reação consiste em juntar os taninos ao cloreto de amônio e formaldeído, gerando adição do grupo carboxila e a aminometilação na estrutura dos taninos (Arismendi et al., 2018). Após esse processo, os taninos obterão caráter catiônico e desestabilizarão as partículas suspensas na água, que possuem carga superficial negativa (Béltran-Heredia et al., 2012).

Devido na reação de cationização haver a utilização do formaldeído, o produto obtido não é ambientalmente amigável, uma vez que, segundo Lee et al. (2014), uma parte do formaldeído pode não reagir completamente e estar presente no produto final, podendo acarretar em problemas ambientais e riscos à saúde humana. Logo, é de grande importância encontrar um possível substituinte para esse composto a ser utilizado na reação de Mannich.

Em estudo realizado por Machado et al. (2020), em que realizaram a síntese de floculantes a partir de taninos de *Acacia mearnsii*, utilizando o hidróxido de amônio como substituinte do formaldeído e os testaram na remoção de turbidez de efluentes, foi possível constatar que o floculante produzido obteve excelentes resultados na remoção da turbidez e cor do efluente, obtendo um produto ecologicamente amigável e eficiente. Assim, surge o interesse de encontrar diferentes compostos que também possam ser efetivos, junto aos taninos, em remover a turbidez da água.

De acordo com Pichelin et al. (1999), a hexametilenotetramina (hexamina) é altamente reativa com os taninos e é utilizada como endurecedor em adesivos para madeira, sem se decompor em formaldeído. Devido a essa grande reatividade com os taninos, é de bastante relevância testar a substituição do formaldeído por hexamina na cationização dos taninos, utilizando taninos de espécies pouco estudadas para tal fim, como a *Stryphnodendron*

*adstringens* (Mart.) Coville, e *Mimosa tenuiflora* (Willd.) Poir., espécies produtoras de taninos e pertencentes ao Cerrado e Caatinga, respectivamente, visando encontrar um coagulante ambientalmente amigável e eficiente na remoção da turbidez da água.

Desse modo, este estudo teve como objetivo realizar a modificação química dos taninos de *Stryphnodendron adstringens* e *Mimosa tenuiflora*, com o uso de formaldeído e de hexamina, caracterizá-los quimicamente em função das modificações realizadas, além de testá-los na remoção da turbidez da água para abastecimento.

## 2. Metodologia

### 2.1 Amostragem e preparo do material

As cascas de *Stryphnodendron adstringens*, obtidas em áreas de fragmento florestal, foram coletadas no município de Lavras, Minas Gerais, Brasil (21°14'43" S, 44°59'59" W), com clima do tipo Cwa de acordo com Köppen, em que a espécie apresentou diâmetro médio de 15,28 cm. As cascas de *Mimosa tenuiflora*, obtidas em plantio comercial de 6 anos de idade, foram coletadas no município de Macaíba, Rio Grande do Norte, Brasil (5°51'30"S e 35°21'14"W), com clima em transição entre os tipos As e BSw, de acordo com a classificação de Köppen, no qual a espécie apresentou diâmetro médio de 13,25 cm.

As cascas de ambas as espécies foram retiradas ao longo do tronco e de maneira longitudinal, com o auxílio de facões, e acondicionadas em sacos plásticos. Posteriormente, foram secas a temperatura ambiente por duas semanas e, seguidamente, moídas em moinho martelo tipo Retsch SK, para obtenção um material mais fino e uniforme. As cascas moídas foram classificadas com auxílio de peneiras, para após, realizar a extração do material.

### 2.2 Extração e quantificação dos taninos condensados

As extrações para determinação do índice de Stiasny, teor de taninos condensados e obtenção dos taninos em pó foram realizadas no Laboratório de Anatomia e produtos químicos da Madeira, pertencente à Universidade federal de Lavras, seguindo a metodologia proposta por Mori et al. (2003). Desse modo, foram utilizadas 100 g de casca seca, 1500 mL de água (relação licor/casca 15:1, v/p) e 3% de sulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) e levadas ao banho maria a 70 °C durante 3 horas. O tanino em pó foi obtido ao levar o líquido em estufa a 45 ± 3°C até obter o material seco. Por fim, o material foi macerado com uso de um almofariz e pistilo.

O índice de Stiasny é obtido seguindo a metodologia proposta por Guangcheng et al. (1991). Foram retiradas amostras de 20 g do líquido concentrado e acrescentado 10 mL de



água destilada, 4 mL de formaldeído (37 %, m/m) e 2 mL de HCl 10 N. Essa mistura foi aquecida durante 35 minutos sob refluxo. Nessas condições, os taninos formam complexos insolúveis que podem ser separados por filtragem simples. O extrato foi filtrado em cadinho de vidro sintetizado de porosidade 2 e posto em estufa a temperatura de  $103 \pm 2$  °C, até a massa constante. Simultaneamente, foi determinada a massa de sólidos em 20 g de extrato concentrado, utilizando estufa com circulação de ar a  $105 \text{ °C} \pm 3 \text{ °C}$  por 24 horas. Após obter a massa seca do precipitado, é calculado o índice de Stiasny (I) em porcentagem seguindo a equação 1:

$$\text{Índice de Stiasny} = \frac{(\text{massa seca do precipitado})}{(\text{massa total de sólidos em 20 g de extrato})} \times 100 \quad (1)$$

O teor de sólidos totais (TST) do extrato concentrado é calculado de acordo com a equação 2, enquanto o teor de taninos condensados (TTC) é obtido ao se multiplicar o índice de Stiasny pelo rendimento em sólidos totais.

$$TST (\%) = \left( \frac{Ms}{Mu} \right) \times 100 \quad (2)$$

### 2.3 Cationização

Anterior à aplicação dos taninos em água, é necessário que eles passem por uma modificação química em sua estrutura, a cationização. Tal processo foi realizado de duas maneiras, para os taninos das duas espécies, no qual a primeira é realizada com base na reação de Mannich, seguindo a metodologia proposta por Konrath e Fava (2006). Já a segunda também é baseada na mesma metodologia, porém com modificações, em que o formaldeído foi substituído pela hexametilenotetramina (hexamina) na reação.

### 2.4 Análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise por FTIR foi realizada no Laboratório de Química, pertencente à Universidade Federal de Lavras, e foi feita tanto para caracterizar os taninos, quanto para confirmar se houve a cationização utilizando o formaldeído e a hexamina. A análise foi realizada usando um espectrofotômetro Shimadzu IRAffinity-1. As amostras foram secas em estufa a 60 °C durante três horas e os espectros foram obtidos por reflectância total atenuada (ATR). Cada espectro foi obtido com 32 varreduras com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  de 4000 a  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2.5 Ensaaios de coagulação

As amostras de água foram coletadas no açude da Escola Agrícola de Jundiá, no município de Macaíba/RN, e os ensaios foram realizados no Laboratório de Microbiologia Ambiental, no Complexo Tecnológico de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Para a análise do processo de coagulação/floculação da água, foi utilizado o equipamento Jar-test. Em cada jarro foram adicionados 1,5 L da água coletada, e o pH e turbidez inicial foram medidos.

Os agentes coagulantes utilizados foram os taninos cationizados, com e sem formaldeído, de *Stryphnodendron adstringens* e de *Mimosa tenuiflora*, o tanino comercial da *Acacia mearnsii* (TANAC) e, para comparação, o cloreto férrico também foi avaliado. Foram aplicadas as seguintes combinações de concentração dos coagulantes e velocidades de agitação (tempo de coagulação e floculação), para as duas espécies, escolhidos em função de testes preliminares realizados:

- 50 mg a 100 rpm por 3 min e 30 rpm por 30 min;
- 150 mg a 100 rpm por 1 min e 30 rpm por 10 min.

Após 1 h do término de cada teste, foi avaliado o pH e a turbidez final de cada amostra, para encontrar em qual combinação de variáveis tem-se a melhor remoção de turbidez.

## 3. Resultados e discussão

### 3.1. Rendimento em taninos condensados e índice de Stiasny

O índice de Stiasny fornece uma estimativa da quantidade total de poliflavonóides reagindo com o formaldeído (Matsumae et al., 2019), estando relacionado com o grau de pureza dos taninos. Assim, neste estudo, para *Stryphnodendron adstringens* o índice de Stiasny foi de 93,18%, enquanto que para os taninos de *Mimosa tenuiflora*, foi de 64%. Utilizando a mesma metodologia, foi possível observar que Mori et al. (2003) encontrou para *S. adstringens* um índice aproximado ao deste estudo, sendo de 94,20%. E foi possível constatar que o uso do sulfito de sódio na extração dos taninos não otimizou o percentual do índice de Stiasny de *M. tenuiflora*, visto que Azevêdo et al. (2017), ao realizarem a extração em água quente, encontrou valores entre 65,70 e 71,12%.

Para o rendimento em taninos condensados, foi encontrado um percentual de 15,23% e 13,56% para a *S. adstringens* e *M. tenuiflora*, respectivamente. Utilizando a mesma metodologia, foi possível visualizar que Araújo et al. (2020) e Sousa et al. (2019) encontraram

um rendimento de 32,6% para *Myrcia eximia* DC. e de 20,46% para *Anadenanthera peregrina* (L.) Speg., respectivamente, valores superiores aos encontrados neste estudo.

### 3.2. Análise de FTIR

Os grupos funcionais dos taninos de *S. adstringens* puros, extraídos em água quente, modificados através da reação de Mannich e pela hexamina foram analisados por FTIR. O espectro é apresentado na Figura 1 (A a D) e suas atribuições na Tabela 1.

Atualmente, a espectroscopia FTIR é um dos métodos analíticos mais utilizados para análises moleculares, devido sua facilidade de uso, custo relativamente baixo e confiabilidade dos resultados fornecidos, todavia, este método não é capaz de elucidar completamente a composição química dos taninos, mas é possível ter uma idéia sobre os principais grupos funcionais presentes (Ricci et al., 2015).

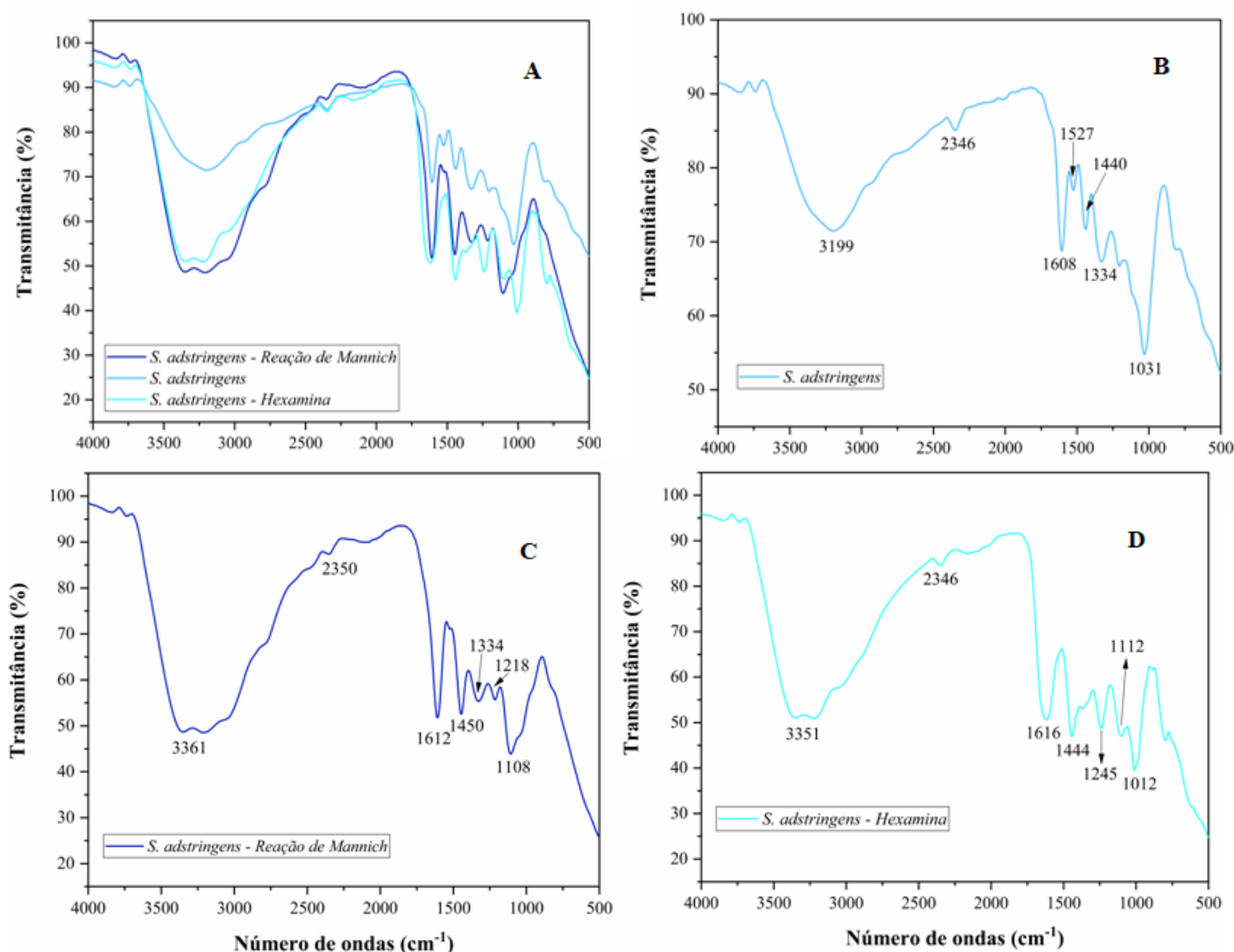
Neste estudo, a banda referente ao estiramento de O-H em estruturas fenólicas e alifáticas foi identificada em  $3199\text{ cm}^{-1}$  para *S. adstringens* puro e em  $3361\text{ cm}^{-1}$  e  $3351\text{ cm}^{-1}$  para a espécie cationizada através da reação de Mannich e hexamina, respectivamente, identificando que as duas últimas podem ser atribuídas ao alongamento de amidas primárias, indicando que as ligações N-H foram formadas (Silverstein et al., 1981) e que o grupo amina foi adicionado com sucesso ao tanino (Faris et al., 2016), além de que apresentaram mais grupos hidroxilas em suas moléculas devido ao uso do formaldeído e hexamina na reação (Ramires e Frollini, 2012)

As bandas de  $1608$ ,  $1612$  e  $1616\text{ cm}^{-1}$ , para *S. adstringens* puro, cationizado por reação de Mannich e hexamina, respectivamente, é uma banda característica da vibração de alongamento C=C no anel aromático, em que os dois últimos apresentaram maior intensidade da banda, devido o anel ficar mais exposto quando a estrutura é aberta para modificação (Glenda et al., 2018; Tondi e Petutschnigg, 2014). De acordo com Ntenga et al. (2017), os altos estiramentos vibracionais C=C, combinados com o alto índice de Stiasny da espécie, podem ser considerados como um indicador de pureza dos extratos de taninos.

A banda  $1527\text{ cm}^{-1}$  encontrada para o *S. adstringens* puro, desaparece nos taninos modificados. Tal banda evidencia a presença de taninos condensados na molécula (Ntenga et al., 2017). As bandas localizadas em  $1440\text{ cm}^{-1}$  (*S. adstringens* puro),  $1450\text{ cm}^{-1}$  (reação de Mannich) e  $1444\text{ cm}^{-1}$  (hexamina) resultam da combinação de flexão aromática de C-H, alongamento de C-O e deformação de C-OH (Konai et al., 2017). A banda anteriormente em  $1440\text{ cm}^{-1}$  foi deslocada para  $1450$  e  $1444\text{ cm}^{-1}$  após suas respectivas modificações, indicando

a sobreposição com a absorção proveniente da curvatura assimétrica dos grupos  $\text{CH}_3$  (Glenda et al., 2020).

Foram observadas as bandas  $1334\text{ cm}^{-1}$  para *S. adstringens* puro e para cationizada via reação de Mannich, desaparecendo ao usar hexamina, e são atribuídas a C-H saturado em vibração de flexão plana de acordo com Ping et al. (2012). Duas novas bandas foram observadas somente após a modificação dos taninos, a de  $1218$  e  $1245\text{ cm}^{-1}$  e a de  $1108$  e  $1112\text{ cm}^{-1}$ , para a reação de Mannich e hexamina, respectivamente, no qual, em taninos condensados, os sinais na região entre  $1300$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  mostram as vibrações do anel B, que podem ser atribuídas às vibrações semelhantes a catecol do anel B, enquanto a região entre  $1200$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$  mostra as vibrações do anel A, semelhante à vibração do resorcinol do anel A (Tondi e Petutschnigg, 2014).



**Fig 1.** A) Conjunto dos espectros FTIR dos taninos de *S. adstringens*, dos taninos modificados através da reação de Mannich e modificados utilizando a hexamina; B) Espectro

FTIR dos taninos puros de *S. adstringens* extraídos em água; C) Espectro FTIR dos taninos de *S. adstringens* modificados através da reação de Mannich; D) Espectro FTIR dos taninos de *S. adstringens* modificados com hexamina.

**Tabela 1.** Sumário do FTIR dos taninos de *S. adstringens* puro, modificados quimicamente através da reação de Mannich e modificados com hexamina.

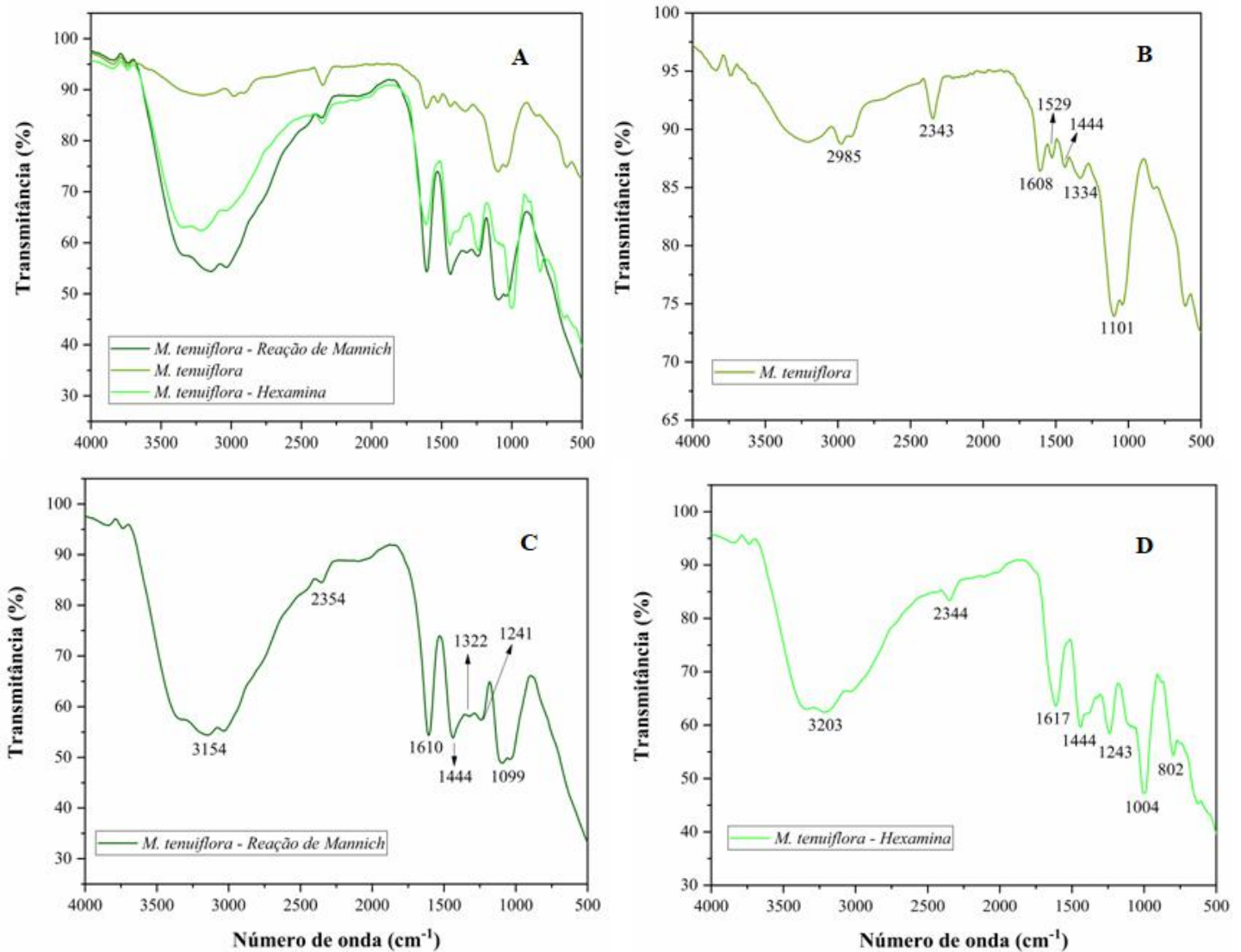
<i>S. adstringens</i>	Picos (cm <sup>-1</sup> )		Atribuição
	<i>S. adstringens</i> Reação de Mannich	<i>S. adstringens</i> Hexamina	
-	3361	3351	Estiramento de OH em ligações de hidrogênio
3199	-	-	Estiramento de OH em ligações de hidrogênio
2346	2350	2346	Alongamento N=C=O
1608	1612	1616	Ligações C=C aromáticas
1527	-	-	Ligações C=C aromáticas
1440	1450	1444	Movimentos vibracionais dos grupos C=C nos anéis aromáticos, flexão aromática C-H, alongamento C-O e deformação C-OH
1334	1334	-	C-H saturado em vibração de flexão plana
-	1218	1245	Alongamento do grupo C-O carboxila, que significa ácido gálico ou alguns resíduos de carboidratos
-	1108	1112	C-H aromático em vibração de flexão plana e o alongamento C – O para a substituição OH da epicatequina do anel pirano
1031	-	1012	Vibrações de alongamento C – O ou epicatequina e proantocianidinas

Os grupos funcionais dos taninos de *M. tenuiflora* puros, extraídos em água quente, modificados através da reação de Mannich e pela hexamina foram analisados por FTIR. O espectro é apresentado na Figura 2 (A a D) e suas atribuições na Tabela 2.

Assim como para a *S. adstringens*, é possível confirmar que o grupo amina foi adicionado aos taninos, uma vez que os picos só foram adicionados à reação após a cationização, em que para a reação de Mannich o pico foi de  $3154\text{ cm}^{-1}$  e para a hexamina foi de  $3203\text{ cm}^{-1}$ , no qual este último apresentou um estiramento mais intenso. Para esses picos, tem-se uma típica banda larga para o estiramento O-H, fornecendo informações acerca da ocorrência do processo de polimerização (Kassim et al., 2011).

Nos taninos puros de *M. tenuiflora* foi observada uma pequena banda de vibração de  $2985\text{ cm}^{-1}$ , que dizem respeito aos movimentos vibracionais de alongamento C-H esteve presente nos taninos puros de *M. tenuiflora* e desapareceu após as cationizações realizadas. Devido à banda representar um pico menor, é possível que as interações e o grau de polimerização não tenham afetado significativamente as frequências vibracionais das estruturas moleculares e a posição e intensidade da banda não foi altamente modificada (Chupin et al., 2013; Faris et al., 2016).

Seguindo o mesmo padrão da *S. adstringens*, foi possível observar que as bandas  $1241$  e  $1243\text{ cm}^{-1}$  surgiram após as cationizações realizadas, tanto para a baseada na reação de Mannich como a com hexamina. Para a cationização com a hexamina surgiram duas bandas, a de  $1004$  e  $802\text{ cm}^{-1}$ , em que para o primeiro é atribuído que houve uma intensidade nas ligações C-N, provavelmente em decorrência do cloreto de amônio na reação da cationização (Faris et al., 2016; Lugo et al., 2020), e a segunda está atribuída aos movimentos de OH de álcoois aromáticos e flexão fora do plano de CH aromático (Chen et al., 2010).



**Fig 2.** A) Conjunto dos espectros FTIR dos taninos de *M. tenuiflora*, dos taninos modificados através da reação de Mannich e modificados utilizando a hexamina; B) Espectro FTIR dos taninos puros de *M. tenuiflora* extraídos em água; C) Espectro FTIR dos taninos de *M. tenuiflora* modificados através da reação de Mannich; D) Espectro FTIR dos taninos de *M. tenuiflora* modificados com hexamina.

**Tabela 2.** Sumário do FTIR dos taninos de *M. tenuiflora* puro, modificados quimicamente através da reação de Mannich e modificados com hexamina.

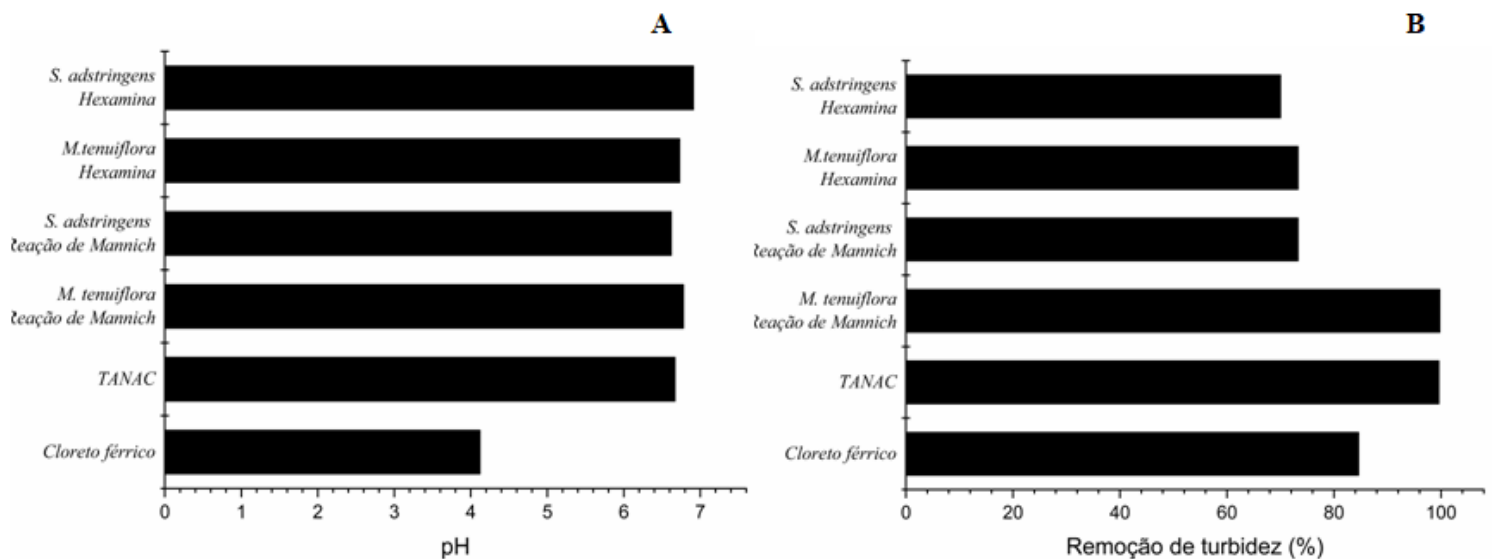
<i>M. tenuiflora</i>	Picos (cm <sup>-1</sup> )		Atribuição
	<i>M. tenuiflora</i> Reação de Mannich	<i>M. tenuiflora</i> Hexamina	
-	3154	3203	Estiramento de OH em ligações de hidrogênio
2985	-	-	Vibração de estiramento C-H em grupos metoxil aromáticos e em grupos metil e metileno de cadeias laterais
2343	2354	2344	Alongamento N=C=O
1608	1610	1617	C-H ligação
1529	-	-	Ligações C=C aromáticas
1444	1444	1444	Movimentos vibracionais dos grupos C = C nos anéis aromáticos, flexão aromática C-H, alongamento C-O e deformação C-OH
1334	1322	-	C-H saturado em vibração de flexão plana
-	1241	1243	Movimentos vibracionais de grupos C=C em anéis aromáticos
1101	1099	-	C-H aromático em vibração de flexão plana e o alongamento C – O para a substituição OH da epicatequina do anel pirano
-	-	1004	Movimentos vibracionais de grupos C=C em anéis aromáticos
-	-	802	Movimentos de deformação do anel aromático de C-H

### 3.3 Ensaio de coagulação

O pH e turbidez inicial da água foram medidos antes dos ensaios com os agentes coagulantes, no qual as condições iniciais eram de 6,54 de pH e 150 NTU de turbidez.



Na Figura 3A é possível observar o pH final da água após a realização dos testes utilizando diferentes coagulantes a uma concentração de 50 mg, submetidas a uma velocidade rápida de 100 rpm por 3 min e velocidade lenta de 30 rpm por 30 min, enquanto na Figura 3B é observado o percentual de remoção da turbidez da água, em mesmas condições. É possível constatar que apenas o coagulante inorgânico cloreto férrico diminuiu consideravelmente o pH da água, enquanto os demais coagulantes utilizados apresentaram pH semelhante ou maior que o inicial. Este resultado é positivo para os coagulantes a base de taninos visto que dispensam o uso de alcalinizantes para aumentar o pH da água, e conseqüentemente, diminuem os custos e geram menores quantidades de lodo residual (Choy et al., 2014).



**Fig 3.** Resultados após uso de diferentes coagulantes a uma concentração de 50 mg, velocidade rápida por 3 min e velocidade lenta por 30 min. A) Valor final do pH da água; B) Percentual de remoção de turbidez da água.

Pode-se observar na Figura 3A que ambas as cationizações realizadas, tanto a com base na reação de Mannich quanto a utilizando hexamina, apresentaram respostas semelhantes para as duas espécies estudadas. Logo, para a variável pH, o substituinte do formaldeído na cationização gerou resultados positivos, visto que foi comparável ao da TANAC, coagulante usado comercialmente na limpeza da água.

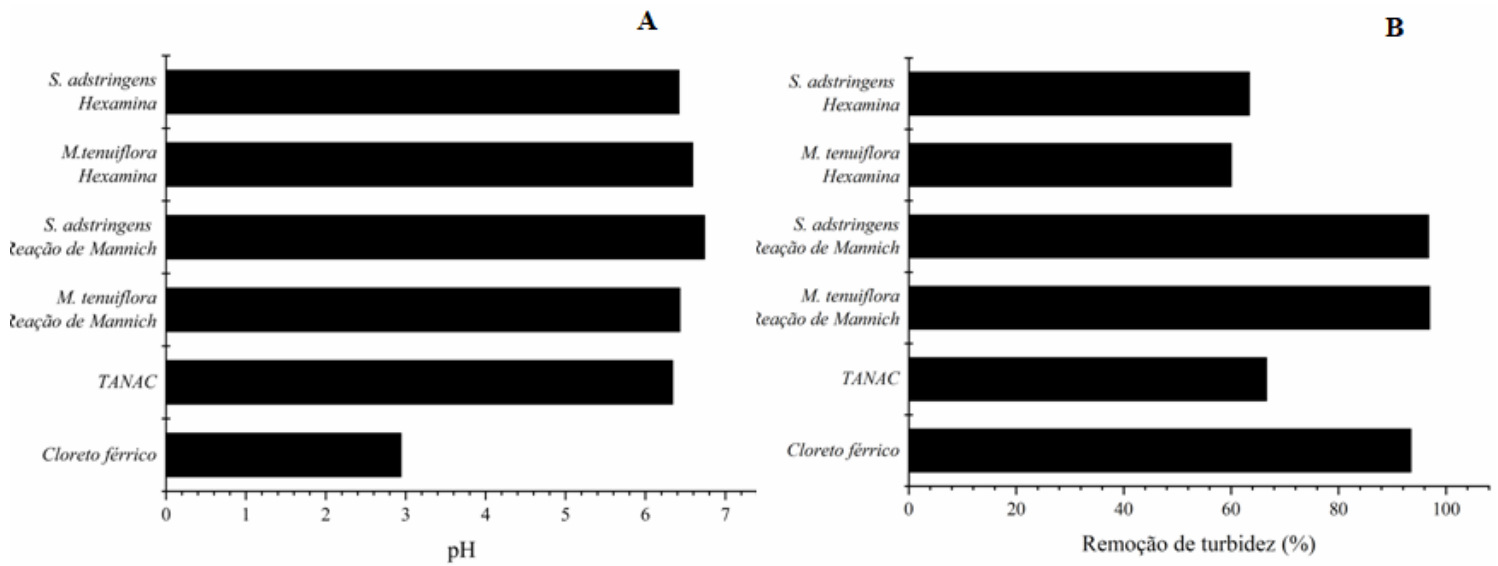
É possível observar na Figura 3B que a *Mimosa tenuiflora*, cationizada através da reação de Mannich, apresentou uma remoção de turbidez superior a 99%, sendo semelhante à remoção da TANAC (99%) e superior ao cloreto férrico (84%). Tal resultado mostra a alta efetividade que a *M. tenuiflora* possui na remoção da turbidez da água, utilizando uma concentração relativamente baixa do coagulante, possivelmente devido os taninos da espécie apresentarem um alto peso molecular, uma vez que foi possível observar durante o processo

de coagulação, que os taninos da *Mimosa* reagiram rapidamente e formaram flocos maiores que os da *S. adstringens*. O resultado para a espécie foi satisfatório e pode ser comparado ao encontrado por Béltran-Heredia et al. (2011), para o tanino comercial derivado de *Acaciamearnsiide* Wild.

Para a concentração e velocidades de agitação utilizadas, foi possível notar que a *S. adstringens*, através da reação de Mannich, apresentou uma remoção da turbidez de 73%. Todavia, esse percentual de remoção pode ser explicado pela baixa concentração de taninos utilizada, uma vez que, ao se utilizar 150 mg do coagulante, a remoção da turbidez da água subiu para 96%, como mostrado na Figura 4B. A necessidade de altas concentrações de coagulantes a base de taninos também foi encontrada por Béltran-Heredia et al. (2012) para *Acacia mearnsii*, em que foi necessário 150 mg de taninos cationizados com base na reação de Mannich para se obter uma melhor remoção de turbidez.

A *M. tenuiflora* e *S. adstringens*, cationizadas com hexamina, demonstraram uma remoção de turbidez de 73% e 70%, respectivamente. Tais coagulantes à base de tanino produzidos no estudo não apresentam grandes estruturas poliméricas, uma vez que o formaldeído não é utilizado para permitir a polimerização, e quando há uma maior estrutura polimérica, há uma maior interação com os colóides suspensos na água, podendo formar flocos maiores (Machado et al., 2020).

Na Figura 4A é possível observar o pH final da água após a realização dos testes utilizando diferentes coagulantes a uma concentração de 150 mg, submetidas a uma velocidade rápida de 100 rpm por 1 min e velocidade lenta de 30 rpm por 10 min, enquanto na Figura 3B é observado o percentual de remoção da turbidez da água, em mesmas condições.



**Fig 4.** Resultados após uso de diferentes coagulantes a uma concentração de 150 mg, velocidade rápida por 1 min e velocidade lenta por 10 min. A) Valor final do pH da água; B) Percentual de remoção de turbidez da água.

É possível notar que para a variável resposta pH, o padrão permaneceu o mesmo da Figura 3A para os coagulantes a base de taninos, mesmo havendo uma mudança em concentração e velocidades de agitação. Contudo, para o cloreto férrico foi possível constatar que com seu aumento em concentração, ocorreu uma redução do pH da água. Esse mesmo padrão foi observado por Pimenta et al. (2017), no qual verificaram que a relação entre o valor de pH e a dosagem de cloreto férrico é inversamente proporcional.

Quanto a Figura 4B, foi possível observar que com o aumento da concentração, os taninos de *Stryphnodendron adstringens* e *Mimosa tenuiflora*, cationizados de maneira tradicional, apresentaram remoção da turbidez da água superiores a 96%, apresentando ainda um melhor desempenho que o cloreto férrico (93%), que também mostrou uma melhor eficiência quando utilizada em maior concentração. Em pesquisa realizada por Sousa (2018), estudando também o uso dos taninos de uma espécie do gênero *Stryphnodendron* na clarificação da água, constatou que utilizando uma maior concentração do coagulante (200 mg) foi possível remover a turbidez da água em 96%.

Machado et al. (2020) ao produzirem um coagulante a base de taninos livre de formaldeído, utilizando hidróxido de amônio como substituinte, visualizaram que adicionando uma maior concentração do coagulante, obtiveram remoção da turbidez do efluente a 100%. Apesar do aumento da concentração os taninos de *S. adstringens* e *M. tenuiflora*, cationizados com hexamina, foi possível observar que apresentaram baixa eficiência na remoção da turbidez, mesmo sendo confirmado pela análise FTIR que a cationização ocorreu. É possível

que a molécula tenha sofrido hidrólise e o grupo catiônico tenha reagido com o próprio tanino (Sousa, 2018).

Contudo, é esperado que a cationização utilizando formaldeído apresente resultados mais efetivos na desestabilização das partículas coloidais da água, devido tal composto permitir a polimerização do tanino junto com um composto de nitrogênio, fazendo com que uma grande estrutura polimérica seja formada, com grupos de nitrogênio carregados positivamente (Glenda et al., 2020; Hameed et al., 2018).

#### 4. Conclusões

Os taninos de *Stryphodendron adstringens* e *Mimosa tenuiflora* apresentaram ótima eficácia na remoção da turbidez da água. Todavia, a *M. tenuiflora* apresentou uma melhor eficácia quando utilizada a uma menor concentração e maiores tempos de agitação da água, mostrando condições vantajosas, uma vez que reduz o custo em coagulantes no processo de tratamento de água para abastecimento.

A cationização das espécies utilizando a hexametenotetramina (hexamina) apresentou uma menor eficiência na remoção da turbidez da água, podendo utilizar tal coagulante como auxiliar aos tradicionalmente utilizados.

#### Agradecimentos

Este estudo foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) Processo 303054/2019-0 e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) – Processo APQ – 0200617.

#### Referências

- Araujo, E.S., Lorenço, M.S., Zidanes, U.L., Sousa, T.B., Mota, G.S., Reis, V.N.O. et al., 2020. Quantification of the bark *Myrcia eximia* DC tannins from the Amazon rain forest and its application in the formulation of natural adhesives for wood. *Journal of Cleaner Production*. 124324, 2020.10.1016/j.jclepro.2020.124324
- Arismendi, W.A., Ortiz-Ardila, A.E., Delgado, C.V., Lugo, L., Sequeda-Castañeda, L. G., Celis-Zambrano, C. A., 2018. Modified tannins and their application in wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 78, 1115–1128. 10.2166/wst.2018.336
- Azevêdo, T.K.B., Paes, J. B., Calegari, L., Santana, G. M., 2017. Teor de Taninos Condensados Presente na Casca de jurema-Preta (*Mimosa tenuiflora*) em Função das Fenofases. *Floresta e Ambiente*. 24, 1-7. <http://dx.doi.org/10.1590/2179-8087.026613>

- Beltrán-heredia, J., Sánchez-martín, J., Dávila-acedo, M.A., 2011. Optimization of the synthesis of a new coagulant from a tannin extract. *Journal of Hazardous Materials*, 2-3, 1704-1712. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.075>
- Beltrán-heredia, J., Sánchez-martín, J., Gómez-muñoz, C., 2012. Performance and characterization of a new tannin-based coagulant. *Applied Water Science*, 2(3), 199–208. [10.1007/s13201-012-0037-2](https://doi.org/10.1007/s13201-012-0037-2)
- Chen, Y.M., Tsao, T.M., Liu, C.C., Huang, P.M., Wang, M.K., 2010. Polymerization of catechin catalyzed by Mn-, Fe- and Al-oxides. *Colloids Surf. B Biointerfaces*, 81, 217-223.
- Choy S. Y., Prasad Kmn, Wu T. Y, et al., 2014. Utilization of plant-based natural coagulants as future alternative towards sustainable water clarification. *J. Environ. Sci.* 26, 2178–2189.
- Chupin, L., Motillon, C., Charrier-el-Bouhtoury, F., Pizzi, A., Charrier, B., 2013. Characterisation of maritime pine (Pinus pinaster) bark tannin extracted under different conditions by spectroscopic methods, FTIR and HPLC. *Ind. Crops prod.* 49, 897–903.
- Faris, A.H., Ibrahim, M.N.M., Rahim, A.A., 2016. Preparation and characterization of green adhesives using modified tannin and hyperbranched poly (amine-ester). *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 71, 39-47. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2016.08.009>
- Glenda, K., Arnold, J., Gamelas, J. A. F., Rasteiro, M. G., 2020. Up-scaling of tannin-based coagulants for wastewater treatment: performance in a water treatment plant. *Environmental Science and Pollution Research*. 27, 1202–1213. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2570-5>
- Guangcheng, Z., Yunlu, L., Yazaki, Y., 1991. Extractive yields, Stiasny values and polyflavonoid contents in barks from six acacia species in Australia. *Australian Forestry, Queensland*, 554, 2, 154- 156.
- Hameed, Y. T., Idris, A., Hussain, S. A., Abdullah, N., Man, H. C., & Suja, F., 2018. A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater as a pretreatment for biofilm process. *Journal of Cleaner Production*, 182, 198–205. [10.1016/j.jclepro.2018.02.044](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.044)
- Justina, M. D., Muniz, B. R. B., Bröring, M. M., Costa, V. J., Skoronski, E., 2018. Using vegetable tannin and Polyaluminium Chloride as coagulants for dairy wastewater treatment: A comparative study. *Journal of Water Process Engineering*. 25, 173-181, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.08.001>
- Kassim, M. J., Hussin, M.H., Achmad, A., Dahon, N. H., Suan, T. K. e Hamdan, H. S., 2011. Determination of total phenol, condensed tannin and flavonoid contents and antioxidant activity of *Uncaria gambir* extracts. *Indonesian Journal of Pharmacy*. 50-59.
- Konai, N., Raidandi, D., Pizzi, A., Meva'a, L., 2017. Characterization of *Ficus sycomorus* tannin using ATR-FT MIR, MALDI-TOF MS and <sup>13</sup>C NMR methods. *Eur. J. Wood Wood Prod.* 75, 807–815. <https://doi.org/10.1007/s00107-017-1177-8>

- Konrath, R.A., Fava, F.J., 2006. Processo de preparação de um agente flocculante à base de extrato vegetal. BR n. PI 0500471-3 A.
- Lee, C. S., Robinson, J., Chong, M. F., 2014. A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*. 92, 6, 489–508. 10.1016/j.psep.2014.04.010
- Lugo, L., Martín, A., Diaz, J., Pérez-Flórez, A., Celis, C., 2020. Implementation of Modified Acacia Tannin by Mannich Reaction for Removal of Heavy Metals (Cu, Cr and Hg). *Water*. 12, 352; doi:10.3390/w12020352
- Machado, G., Santos, C.A.B., Gomes, J., Faria, D., Santos, F., Lourega, R., 2020. Chemical modification of tannins from *Acacia mearnsii* to produce formaldehyde free flocculant. *Science of the Total Environment*, 745, 140875. 10.1016/j.scitotenv.2020.140875.
- Matsumae, T., Horito, M., Kurushima, N., Yazaki, Y., 2019. Development of bark-based adhesives for plywood: utilization of flavonoid compounds from bark and wood. II. *J. Wood Sci.* 65, 9. <https://doi.org/10.1186/s10086-019-1780-x>
- Mori, F.A., Mori, C.S.L.O., Mendes, L.M., Silva, J.R.M., Melo, V.M., 2003. Influência do sulfito e hidróxido de sódio na quantificação em taninos da casca de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*). *Floresta e ambiente*. 10, 1, 86-92.
- Ntenga, R., Pagore, F.D., Pizzi, A., Mfoumou, E., Ohandja, L.M.A., 2017. Characterization of Tannin-Based Resins from the Barks of *Ficus platyphylla* and of *Vitellaria paradoxa*: Composites' Performances and Applications. *Materials Sciences and Applications*. 8, 12, 899-917. 10.4236/msa.2017.812066
- Pichelin, F., Kamoun, C, Pizzi, A., 1999. Hexamine hardener Behaviour: effects on wood glueing, tannin and other wood adhesives. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 57, 205-317. <https://doi.org/10.1007/s001070050349>
- Pimenta, J.A.A., Ferreira, J.W.S., Nicolau, R.H.G., Furuya, D.E.G., Silva, L.M.S., Paz Júnior, G.J., 2017. Avaliação do sulfato de alumínio, policloreto de alumínio e cloreto férrico no tratamento de água bruta do rio Santo Anastácio. *Colloquium Exactarum*. 9, 3, 38–56. 10.5747/ce.2017.v09.n3.e203
- Ping, L., Pizzi, A., Guo, Z.D., Brosse, N., 2012. Condensed tannins from grape pomace: Characterization by FTIR and MALDI TOF and production of environment friendly wood adhesive. *Ind. Crops Prod.* 40, 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.02.039>
- Ramires, E.C., Frollini, E., 2012. Composites: Part B Tannin—Phenolic resins: Synthesis, characterization, and application as matrix in bio-based composites reinforced with sisal fibers. *Compos. Part B*. 43, 2851–2860.
- Ricci, A., Kenneth, J., Olejar, G. P., Parpinello, P. A., Kilmartin, V. A., 2015. Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in the Characterization of Tannins, *Applied Spectroscopy Reviews*. 407-442. 10.1080/05704928.2014.1000461

Roselet, F., Vandamme, D., Roselet, M., Muylaert, K., Abreu, P. C., 2017. Effects of pH, salinity, biomass concentration, and algal organic matter on flocculant efficiency of synthetic versus natural polymers for harvesting microalgae biomass. *Bioenergy Res.* 10, 427–437. <https://doi.org/10.1007/s12155-016-9806-3>

Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C., 1981. Spectrometric identification of organic compounds. John Wiley & Sons, 95–137.

Sousa, T.B., Souza, S.G., Franco, T.B.B., Silva de Jesus, M., Mori, F.A., 2019. Quantification of Tannins from Curupay Bark. *Floresta e Ambiente.* 26, 1. doi:10.1590/2179-8087.008216

Sousa, T. B. Caracterização de cascas de espécies florestais brasileiras e uso de seus taninos na clarificação da água. 2018. 75 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Biomateriais)– Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2018.

Teh, C., Wu, T., 2014. The Potential Use of Natural Coagulants and Flocculants in the Treatment of Urban Waters. *Chemical Engineering Transactions.* 39, 1603-1608. <https://doi.org/10.3303/CET1439268>

Teh, C. Y., Budiman, P. M., Shak, K. P. Y., Wu, T. Y., 2016. Recent Advancement of Coagulation–Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, 4363–4389. doi:10.1021/acs.iecr.5b04703

Tondi, G., Petutschnigg, A., 2015. Middle infrared (ATR FT-MIR) characterization of industrial tannin extracts. *Industrial Crops and Products*, v. 65, p. 422-428.

Tonhato Junior, A., Hasan, S. D. M., & Sebastien, N. Y., 2019. Optimization of Coagulation/Flocculation Treatment of Brewery Wastewater Employing Organic Flocculant Based of Vegetable Tannin. *Water, Air, & Soil Pollution.* 230, 8. doi:10.1007/s11270-019-4251-5

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Sabe-se que a indústria de tratamento de água é de grande importância para a população mundial, uma vez que seu consumo é essencial para a saúde humana. Logo, encontrar as melhores condições para seu tratamento é de fundamental, principalmente devido os coagulantes tradicionalmente utilizados na indústria apresentarem desvantagens ao ambiente e à saúde humana. O trabalho buscou contribuir com as pesquisas voltadas para o tratamento de água para abastecimento, procurando encontrar novos possíveis coagulantes naturais.

O estudo mostrou que os taninos vegetais de duas espécies florestais nativas do Brasil possuem grande potencial na remoção da turbidez da água, podendo agir como coagulantes em potencial para a indústria. Além disso, encontrou-se em uma espécie pertencente à Caatinga, bioma pouco estudado, um altíssimo potencial coagulante para partículas suspensas na água, mostrando a importância do estudo, uma vez que tal eficiência dos taninos da espécie *Mimosa tenuiflora* nunca haviam sido estudados. Ainda foram indicados os melhores parâmetros de concentração e tempos de agitação rápida e lenta da água para cada espécie, facilitando os próximos estudos utilizando a *S. adstringens* e *M. tenuiflora*.

Uma nova metodologia de cationização dos taninos, visando à substituição do formaldeído pela hexamina, também foi estudada. Apesar de não terem sido encontrados resultados tão efetivos desses taninos na remoção da turbidez, foi a primeira vez que a hexamina foi utilizada como substituinte para este fim, logo, mais estudos aperfeiçoando essa metodologia podem ser realizados, podendo obter resultados melhores.

Assim, por meio desta pesquisa, foi possível encontrar nos taninos de espécies nativas dos biomas Cerrado e Caatinga, grande potencial como coagulantes no tratamento de água para abastecimento, podendo contribuir no cenário econômico e ambiental deste setor.