



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS FLORIANÓPOLIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Cristiane Lisboa Giroletti

**EXTRAÇÃO DE TANINO DE ENGAÇO DE UVA PARA SÍNTESE DE
COAGULANTE E APROVEITAMENTO DA BIOMASSA FINAL PARA OBTENÇÃO
DE CARVÃO ATIVADO**

FLORIANÓPOLIS

2021

Cristiane Lisboa Giroletti

**EXTRAÇÃO DE TANINO DE ENGAÇO DE UVA PARA SÍNTESE DE
COAGULANTE E APROVEITAMENTO DA BIOMASSA FINAL PARA OBTENÇÃO
DE CARVÃO ATIVADO**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em
Engenharia Ambiental da Universidade Federal de
Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em
Engenharia Ambiental

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Maria Eliza Nagel Hassemer

Coorientador: Prof. Dr. Jean Carlo Salomé dos Santos
Menezes

Florianópolis, 2021.

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Giroletti, Cristiane Lisboa

Desenvolvimento de coagulante a base de tanino extraído de engaços de uva para tratamento de efluentes industriais / Cristiane Lisboa Giroletti ; orientador, Maria Eliza Nagel Hassemer, coorientador, Jean Carlo Salomé dos Santos Menezes, 2021.

186 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Coagulante orgânico . 3. Tanino. 4. Engaços de uva. 5. Coagulação. I. Nagel Hassemer, Maria Eliza . II. Salomé dos Santos Menezes, Jean Carlo . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

Cristiane Lisboa Giroletti

Desenvolvimento de coagulante a base de tanino extraído de engaços de uva para tratamento de efluentes industriais

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Elvis Carissimi, Dr.
Universidade Federal de Santa Maria - UFSM

Prof. Mariliz Gutterres, Dra.
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Prof. Maurício Luiz Sens, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Engenharia Ambiental.

Prof. Leonardo Hoinaski, Dr.
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

Prof. Maria Eliza Nagel Hassemer, Dra.
Orientadora

Florianópolis, 2021.

Este trabalho é dedicado a todas as pessoas que de alguma forma ou de outra me apoiaram nesta jornada.

AGRADECIMENTOS

A minha Orientadora, Prof^a. Dr^a. Maria Eliza Nagel Hassemer, pela oportunidade, pela grande acessibilidade, pela confiança em mim depositada ao longo do mestrado e do doutorado. Serei sempre grata.

Ao meu Coorientador Prof. Dr. Jean Carlos Salomé dos Santos Menezes, pelo apoio durante o desenvolvimento deste trabalho e demais etapas que percorremos juntos, e acima de tudo pela sua amizade. Pra sempre a minha admiração.

Ao Neudi, pelo apoio incondicional e pela importância que tem em minha vida.

Aos colegas do grupo de pesquisa, pelas experiências compartilhadas e pelos trabalhos realizados em conjunto.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina por toda estrutura física e intelectual disponibilizada.

A Universidade do Oeste de Santa Catarina, campus de Videira, pela disponibilização da estrutura laboratorial.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela bolsa concedida.

Aos membros da banca avaliadora, pela disponibilidade e contribuição. Muito obrigada.

Pouco conhecimento faz com que as pessoas se sintam orgulhosas. Muito conhecimento, que se sintam humildes. É assim que as espigas sem grãos erguem desdenhosamente a cabeça para o céu, enquanto que as cheias as baixam para a terra, sua mãe. (Leonardo da Vinci)

RESUMO

Os coagulantes mais utilizados em processos de coagulação/floculação de água e efluentes pertencem à classe dos inorgânicos. Dentre os principais estão os sais de alumínio, sais de ferro e suas formas pré-polimerizadas. Apesar do excelente desempenho destes agentes coagulantes, nas últimas décadas fomentaram-se discussões acerca da problemática ambiental em relação ao potencial tóxico destes coagulantes e o grande volume de lodo rico em resíduos de hidróxidos metálicos não biodegradáveis. Visando minimizar tais problemas e melhorar a segurança e a qualidade do processo de coagulação/floculação, a comunidade científica tem buscado desenvolver novos agentes coagulantes de origem orgânica, com destaque para os produzidos a base de tanino. Este trabalho propôs sintetizar um coagulante orgânico a base de tanino (TBC) extraído de engaços de uva e o aproveitamento da biomassa final para obtenção de carvão ativado. Os engaços de uva da cultivar *Vitis labrusca* foram coletados em uma propriedade rural localizada no município de Videira/SC. A extração de tanino dos engaços de uva foi realizada via processo sólido-líquido em extrator de Soxhlet. As condições de extração foram otimizadas pelo delineamento composto central rotacional. A reação de Mannich foi aplicada na síntese do TBC, sendo que três composições distintas do coagulante foram testadas. A melhor formulação para o TBC foi a composição C₃, a qual resultou em um coagulante com características semelhante aos coagulantes orgânicos comerciais, com aspecto líquido de coloração castanha, concentração de 238 g.L⁻¹, pH de 1,7, viscosidade de 28 cP e concentração de sólidos de 42%. O TBC apresentou caráter anfótero e sua efetividade no processo de coagulação/floculação foi confirmado pelo diagrama de coagulação, o qual avaliou as condições de remoção de turbidez em função da dosagem do coagulante e da variação do pH em água com turbidez de 50 NTU, induzida com caulim. O desempenho do TBC também foi avaliado juntamente com outro coagulante orgânico comercial, o Acquapol. Ambos coagulantes foram aplicados no processo de coagulação/floculação de efluentes da indústria de papel e celulose e de uma agroindústria de processamento de carnes. A partir de 100 mg.L⁻¹ do TBC, obteve-se uma redução substancial da DQO em 53%, ST 38,8%, cor 87% e turbidez até 90% do efluente da indústria de papel e celulose. Para o efluente agroindustrial os índices de remoção foram de 71,3% para DQO, ST 49,2%, cor 95% e turbidez 97%. O Acquapol aplicado na mesma concentração removeu até 55% da DQO, 40,7% dos ST, 85,8% da cor e 84% da turbidez dos efluentes da indústria de papel e celulose. No efluente agroindustrial, o coagulante comercial apresentou uma taxa de remoção de 72% da DQO e 40,5% de ST. Para cor e turbidez os índices de remoção foram de até 97%. Por fim, objetivando aproveitar em sua totalidade os engaços de uva, após a extração de tanino, os mesmos foram convertidos em carvão ativado (CA). O CA produzido foi caracterizado como mesoporoso com diâmetro dos poros de 2,2 nm, área superficial de 475,5 m².g⁻¹ e volume de poros de 0,263 cm³.g⁻¹. Para os estudos cinéticos de adsorção do CA, o corante azul de metileno foi empregado como adsorvato. A modelagem cinética apontou que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem, com coeficiente de correlação R² = 1. Quanto às isotermas de adsorção, o melhor ajuste do processo foi obtido com a isoterma de Langmuir (R² = 0,9893), indicando que a adsorção do corante azul de metileno sobre o CA ocorreu em uma superfície homogênea, formando monocamada, sem interação entre espécies adsorvidas.

Palavras-chave: Coagulante orgânico, tanino, engaços de uva, reação de Mannich, coagulação/floculação, tratamento de efluentes industriais.

ABSTRACT

The most commonly used coagulants in water and effluent coagulation/flocculation processes belong to the inorganic class. Among the main ones are aluminum salts, iron salts and their pre-polymerized forms. Despite the excellent performance of these coagulating agents, in recent decades discussions have been fostered about the environmental issue in relation to the toxic potential of these coagulants and the large volume of sludge rich in non-biodegradable metal hydroxide residues. Aiming to minimize such problems and improve the safety and quality of the coagulation/flocculation process, the scientific community has sought to develop new coagulating agents of organic origin, with emphasis on those produced with a tannin base. This work proposed to synthesize a tannin-based organic coagulant (TBC) extracted from grape stems and use the final biomass to obtain activated carbon. Grape stems of the cultivar *Vitis labrusca* were collected in a rural property located in Videira/SC. The tannin extraction from the grape stems was carried out via a solid-liquid process in a Soxhlet extractor. Extraction conditions were optimized by the central composite rotational design. The Mannich reaction was applied in the synthesis of TBC, and three distinct compositions of the coagulant were tested. The best formulation for TBC was composition C3, which resulted in a coagulant with characteristics similar to commercial organic coagulants, with a brown liquid appearance, concentration of 238 gL⁻¹, pH of 1.7, viscosity of 28 cP and solids concentration of 42%. The TBC showed an amphoteric character and its effectiveness in the coagulation/flocculation process was confirmed by the coagulation diagram, which evaluated the conditions of turbidity removal as a function of the coagulant dosage and the pH variation in water with turbidity of 50 NTU, induced with kaolin. The performance of TBC was also evaluated along with another commercial organic coagulant, Acquapol. Both coagulants were applied in the coagulation/flocculation process of wastewater from a paper and cellulose industry and from an agroindustry of meat processing. From 100 mg.L⁻¹ of TBC, a substantial reduction in COD was obtained by 53%, ST 38.8%, color 87% and turbidity up to 90% of the wastewater from the paper and cellulose industry. For agroindustrial wastewater, removal rates were 71.3% for COD, ST 49.2%, color 95% and turbidity 97%. Acquapol applied at the same concentration removed up to 55% of the COD, 40.7% of the TS, 85.8% of the color and 84% of the turbidity of the wastewater from the paper and cellulose industry. In the agroindustrial wastewater, the commercial coagulant presented a removal rate of 72% of COD and 40.5% of TS. For color and turbidity, removal rates were up to 97%. Finally, aiming to fully utilize the grape stems, after the tannin extraction, they were converted into activated carbon (CA). The CA produced was characterized as mesoporous with a pore diameter of 2.2 nm, a surface area of 475.5 m².g⁻¹ and a pore volume of 0.263 cm³.g⁻¹. For the kinetic studies of CA adsorption, the methylene blue dye was used as an adsorbate. The kinetic modeling showed that the model that best fit the experimental data was the pseudo-second order, with correlation coefficient R² = 1. As for the adsorption isotherms, the best adjustment of the process was obtained with the Langmuir isotherm (R² = 0.9893), indicating that the adsorption of methylene blue dye on the CA occurred on a homogeneous surface, forming a monolayer, without interaction between adsorbed species.

Keywords: Organic coagulant, Tannin, grape stems, Mannich reaction, coagulation/flocculation, wastewater treatment.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1- Representação esquemática do processo de coagulação/floculação.....23
- Figura 2- Procedimentos geral para o processo de coagulação/floculação e floculação direta..24
- Figura 3- Número de publicações de estudos sobre coagulantes à base de tanino.....33
- Figura 4- Estrutura química das principais classes de flavonoides encontrados em plantas.....38
- Figura 5- Estruturas química de alguns grupos não flavonoides encontrados em plantas.....38
- Figura 6- Classificação dos taninos.....39
- Figura 7- Evolução do número de publicações com estudos envolvendo taninos.....40
- Figura 8- Estrutura base das unidades flavonóides precursoras dos taninos condensados.....41
- Figura 9- Estruturas comuns de flavan-3-ol, monômeros de taninos condensados.....42
- Figura 10- Estrutura química dos taninos hidrolisáveis.....44
- Figura 11- Sítios ativos presentes nas estrutura química dos taninos condensados, passíveis de reatividade.....54
- Figura 12- Representação geral da clássica Reação de *Mannich*.....55
- Figura 13- Reação de *Mannich* com taninos.....57
- Figura 14- Morfologia do engaço de uva.....60
- Figura 15- Fluxograma das etapas do estudo.....66

Figura 16- Mapa do município de Videira e local de coleta dos engaços de uva.....	67
Figura 17- Cacho de uva da cultivar <i>Vitis labrusca</i> (a); cacho da uva sem as bagas da fruta (b).....	67
Figura 18- Engaços de uva in natura (a) e engaços de uva secos e macerados (b).....	68
Figura 19- Representação esquemática do sistema extrator de Soxleht utilizado na extração de tanino.....	70
Figura 20- Cartucho de papel Whatman contendo engaços macerados.....	71
Figura 21- Balões de fundo chato contendo os solventes de extração e cartuchos contendo engaços.....	71

LISTA DE FIGURAS (CONTINUAÇÃO)

Figura 22- Sistema de evaporação de solvente, via rotavapor.....	73
Figura 23- Soluções de ácido tânico com diferentes concentrações de 25 a 150 mg.L ⁻¹ empregadas na obtenção da curva de referência.....	75
Figura 24- Copo de Ford nivelado (a); copo de Ford preenchido com extrato (b).....	78
Figura 25- Processo de formação do íon imínio, início da reação (a); final da reação (b).....	80
Figura 26- Segunda etapa da reação de síntese do TBC, adição do extrato de tanino (a); final da reação (b).....	81
Figura 27- Preparo das amostras de coagulante para análise de sólidos totais.....	81
Figura 28- Amostras de engaços de uva após a extração de taninos (a); engaços secos, triturados e peneirados (b).....	84

Figura 29- Impregnação de KOH nas amostras carbonizadas.....	84
Figura 30- Carvão ativado em solução de HCL 0,1 molar.....	85
Figura 31- Lavagem e filtração do carvão (a); carvão retido no filtro (b).....	85
Figura 32- Soluções de azul de metileno com diferentes concentrações de 5 a 40 mg.L ⁻¹ do corante, empregadas na obtenção da curva de referência.....	87
Figura 33- Soluções de azul de metileno com concentrações entre 300 e 50 mg.L ⁻¹ do corante.....	88
Figura 34- Espectro de FTIR dos engaços de uva.....	94
Figura 35- Diagrama de Pareto dos efeitos estimados para fenóis totais (a) e taninos condensados (b).....	100
Figura 36- Perfil de contorno (a) e superfície de resposta (b) em relação à extração de fenóis totais.....	101
Figura 37- Perfil de contorno (a) e superfície de resposta (b) em relação à extração de taninos condensados.....	101
Figura 38- Gráfico da distribuição residual para extração de fenóis totais (a) taninos condensados (b).....	102
Figura 39- Sistema de extração de tanino em operação, fase inicial (a) e fase final (b).....	104
Figura 40- Extrato obtido com água pura (a); etanol puro (b) e etanol aquoso (c).....	106

LISTA DE FIGURAS (CONTINUAÇÃO)

Figura 41- Extrato de tanino de engaços de uva, extraído em Soxhlet.....	109
Figura 42- Espectro de FTIR do extrato de tanino de engaços de uva.....	110
Figura 43- Curva analítica com diferentes concentrações de ácido tânico.....	112

Figura 44- Curva analítica com diferentes concentrações de catequina.....	114
Figura 45- Extrato de tanino com a formação de precipitado, após a reação química com CH ₂ O e HCl (a), material precipitado retido no filtro (b).....	114
Figura 46- Coagulante produzido nas melhores condições estudada.....	118
Figura 47- Reação genérica da obtenção do TBC via reação de Mannich.....	121
Figura 48- Espectro de FTIR do TBC produzido com tanino extraído dos engaços de uva.....	123
Figura 49- Espectro de FTIR do coagulante comercial Tanfloc.....	124
Figura 50- Diagrama de coagulação contendo as curvas de turbidez remanescente (NTU) em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação.....	125
Figura 51- Água com turbidez induzida de 50 NTU (a); formação de flocos após adição do TBC (b).....	126
Figura 52- Amostras de água bruta com turbidez induzida de 50 NTU (a); amostra de água pós processo de coagulação//floculação (b).....	126
Figura 53- Remoção da DQO e ST do efluente da indústria de papel e celulose, pós processo de coagulação/floculação (média ± desvio padrão).....	129
Figura 54- Remoção da DQO e ST do efluente agroindustrial, pós processo de coagulação/floculação (média ± desvio padrão).....	130
Figura 55- Variação do pH dos efluentes (média ± desvio padrão).....	131

Figura 56- Amostras de efluente da indústria de papel e celulose, efluente bruto (a); efluente após coagulação/floculação com TBC(b); efluente após coagulação/floculação com Acquapol (c).....	132
Figura 57- Amostras de efluente agroindustrial, efluente bruto (a); efluente bruto e pós coagulação/floculação com TBC (b); efluente bruto e pós coagulação/floculação com Acquapol (c).....	133
Figura 58- Remoção de cor e turbidez do efluente de papel e celulose, após processo de coagulação/floculação.....	133

LISTA DE FIGURAS (CONTINUAÇÃO)

Figura 59- Remoção de cor e turbidez do efluente agroindustrial, após processo de coagulação/floculação.....	133
Figura 60- Engaços de uva preparados para a síntese do carvão ativado (a); carvão ativado pronto (b).....	138
Figura 61- Isotherma de adsorção-dessorção de N ₂ do carvão de engaços de uva.....	140
Figura 62- Espectro de FTIR dos engaços de uva e do carvão ativado.....	141
Figura 63- Ponto de carga zero do CA. Δ pH (pH final – pH inicial) em função do pH inicial.....	143
Figura 64- Curva de calibração correspondente à faixa de concentração 5 a 40 mg. L ⁻¹ de azul de metileno.....	144
Figura 65- Variação da concentração do azul de metileno em função de tempo de contato com o CA.....	144
Figura 66- Solução de azul de metileno na concentração de 300 mg.L ⁻¹ (a); mesma solução após equilíbrio da adsorção, (b).....	146
Figura 67- Modelo cinética de Pseudo-primeira ordem para adsorção do azul de metileno com o CA	147

Figura 68- Modelo cinética de Pseudo-segunda ordem para adsorção do azul de metileno com o CA.....	147
Figura 69- Modelo da isoterma de Langmuir para o carvão ativado de engaços de uva.....	149
Figura 70- Modelo de isoterma de Freundlich para o carvão ativado de engaços de uva.....	149
Figura 71- Conjunto de erlenmeyers com amostras após ensaios das isotermas.....	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Características físico-químicas do sulfato de alumínio comercial.....	29
Tabela 2- Características físico-químicas de um coagulante comercial a base de cloreto férico	30
Tabela 3- Resumo das aplicações de coagulantes à base de tanino no tratamento de água efluentes.....	34
Tabela 4- Resumo das aplicações de taninos condensados.....	43
Tabela 5- Resumo de algumas fontes e aplicações de taninos hidrolisáveis.....	44
Tabela 6- Variáveis independentes e níveis codificados e reais.....	72
Tabela 7- Matriz do delineamento experimental.....	72
Tabela 8- Soluções padrões preparadas com diferentes concentrações de ácido tânico.....	75
Tabela 9- Soluções padrões preparadas com diferentes concentrações de catequina.....	77
Tabela 10- Composição elementar do coagulante.....	79
Tabela 11- Porções dos reagentes para cada amostra de coagulante.....	79
Tabela 12- Métodos analíticos dos parâmetros analisados nos efluentes brutos e pós processo de coagulação/floculação.....	83
Tabela 13- Soluções padrões preparadas com diferentes concentrações de azul de metileno....	88
Tabela 14- Caracterização físico-química dos engaços de uva seco.....	93
Tabela 15- Matriz RSM com seus níveis descodificados e as respostas das concentrações de taninos em miligramas por gramas de engaços.....	97

Tabela 16- Teste da análise de variância para fenóis totais, ao nível de significância de 95%.....	98
Tabela 17- Teste da análise de variância para tanino condensado, ao nível de significância de 95%.....	99
Tabela 18- Condições ótimas para extração de fenóis totais.....	102
Tabela 19- Condições ótimas para extração de taninos condensados.....	102
Tabela 20- Concentrações de fenóis totais e taninos condensados obtidos com mono solventes.....	105
Tabela 21- Características físico-químicas dos coagulantes produzidos em diferentes formulações.....	116

LISTA DE TABELAS (CONTINUAÇÃO)

Tabela 22- Caracterização físico-química do coagulante orgânico produzido, e comparação com um coagulante orgânico comercial.....	121
Tabela 23- Características físico-químicas do efluentes industriais.....	128
Tabela 24- Perda de massa e rendimento do CA durante as etapas produtivas.....	138
Tabela 25- Propriedades do CA produzido a partir de engaços de uva.....	139
Tabela 26- Parâmetros ajustados aos modelos cinéticos avaliados.....	146
Tabela 27- Parâmetros obtidos dos estudos isotérmicos.....	148

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Sulfato de alumínio
AlCl_3	Cloreto de alumínio
CA	Carvão ativado
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Etanol
CH_2O	Formaldeído
$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$	Dietanolanina
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
FeCl_3	Cloreto férrico
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Sulfato ferroso
DQO	Demanda química de oxigênio
HCl	Ácido clorídrico
KBr	Brometo de potássio
KIO_3	Iodato de potássio
KOH	Hidróxido de potássio
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
LaRA	Laboratório de Reuso de Águas
NaOH	Hidróxido de sódio
NaAlO_2	Cloreto de polialumínio
NH_4Cl	Cloreto de amônio
LEMA	Laboratório Experimental de Monitoramento Ambiental
pH	Potencial hidrogeniônico
PAC	Policloreto de alumínio
RPM	Rotação por minuto
TBC	Coagulante a base de tanino

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO, HIPÓTESES E OBJETIVOS.....	19
1.1 INTRODUÇÃO.....	19
1.3 HIPÓTESES.....	21
1.4 OBJETIVOS.....	22
1.4.1 Objetivo Geral.....	22
1.4.2 Objetivos Específicos.....	22
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
2.1 COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO.....	23
2.2 COAGULANTES.....	27
2.2.1 Coagulantes inorgânicos.....	28
<i>2.2.1.1 Sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$).....</i>	<i>28</i>
<i>2.2.1.2 Cloreto férrico ($FeCl_3$).....</i>	<i>30</i>
2.2.2 Coagulantes orgânicos.....	31
<i>2.2.2.1 Coagulantes à base de tanino.....</i>	<i>32</i>
2.3 TANINOS.....	37
2.3.1 Taninos condensados.....	41
2.3.2 Taninos hidrolisáveis.....	43
2.3.3 Extração de tanino: principais técnicas e fatores interferentes no processo.....	45
2.3.4 Métodos aplicados na quantificação de taninos.....	50
2.3.5 Modificação química de taninos.....	54
2.4 REAÇÃO DE <i>MANNICH</i>	55
2.5 ENGAÇOS DE UVA COMO FONTE DE TANINO.....	58
2.6 ENGAÇOS DE UVA COMO FONTE DE BIOMASSA PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO.....	61
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	65
3.1 ETAPAS DO TRABALHO.....	65
3.2 OBTENÇÃO E PREPARO DOS ENGAÇOS DE UVA.....	66
3.2.1 Caracterização físico-química dos engaços de uva.....	68

3.3 SISTEMA DE EXTRAÇÃO DE TANINO.....	70
3.4 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL- DCCR.....	72
3.5 PREPARO DO EXTRATO DE TANINO.....	73
3.5.1 Caracterização do extrato de tanino.....	74
3.5.1 Determinação de substâncias tânicas no extrato de tanino.....	74
<i>3.5.1.1 Teor de fenóis totais: equivalente a ácido tânico.....</i>	<i>74</i>
<i>3.5.1.2 Teor de tanino condensado: Método de Stiasny.....</i>	<i>76</i>
<i>3.5.1.3 Teor de tanino condensado: equivalente a catequina.....</i>	<i>76</i>
<i>3.5.1.4 Determinação de Sólidos totais.....</i>	<i>77</i>
<i>3.5.1.5 Densidade, pH e viscosidade.....</i>	<i>78</i>
3.6 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COAGULANTE ORGÂNICO A BASE DE TANINO (TBC).....	79
3.6.1 Construção do diagrama da coagulação.....	82
3.6.2 Ensaios de coagulação/floculação em efluentes industriais.....	82
3.7 PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE ENGAÇOS DE UVA.....	83
3.7.1 Carbonização.....	84
3.7.2 Ativação química.....	84
3.7.3 Lavagem e secagem do carvão ativado.....	85
3.7.4 Caracterização do carvão ativado.....	86
<i>3.7.4.1 Análise textural.....</i>	<i>86</i>
<i>3.7.4.2 Análise dos grupos funcionais.....</i>	<i>86</i>
<i>3.7.4.3 Ponto de carga zero (pH_{PCZ}).....</i>	<i>87</i>
3.7.5 Desempenho de adsorção do carvão ativado em corante azul de metileno.....	87
3.7.6 Modelagem cinética.....	88
<i>3.7.6.1 Isotermas de adsorção.....</i>	<i>90</i>
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	92
4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ENGAÇOS DE UVA.....	93
4.3 EXTRAÇÃO DE TANINOS DE ENGAÇOS DE UVA EM SOXLEHT.....	96
4.4 DESIGN EXPERIMENTAL - OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE TANINO.....	97
4.4.1 Análises de superfície de resposta pelo DCCR.....	100
4.4.2 Efeito do tempo de contato.....	103
4.4.3 Efeito da composição do solvente de extração.....	104

4.4.4 Temperatura de extração.....	107
4.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EXTRATO DE TANINO.....	109
4.5.1 Teor de fenóis totais – Método <i>Fólin-Ciocalteau</i>	112
4.5.2 Teor de tanino condensado - Método Vanilina.....	113
4.5.3 Teor de taninos condensados- Método de Stiasny.....	114
4.6 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO TBC.....	116
4.6.1 Reação de síntese do TBC.....	116
4.6.2 Características físico-químicas do TBC.....	121
4.6.3 Diagrama de coagulação do TBC.....	124
4.7 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO TBC APLICADO AO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	128
4.7.1 Caracterização dos efluentes de estudo.....	128
4.7.2 Desempenho de coagulação/floculação do TBC em efluentes industriais.....	129
4.7.2.1 Remoção de DQO e ST.....	129
4.7.2.2 Variação do pH.....	130
4.7.2.3 Remoção de cor e turbidez.....	132
4.8.1 Considerações acerca do processo produtivo.....	136
4.8.2 Caracterização do carvão ativado.....	138
4.8.2.1 Análise de área superficial, volume e tamanho dos poros.....	139
4.8.2.3 Ponto de carga zero (pH_{PCZ}).....	142
4.8.3 Estudos cinéticos de Adsorção.....	143
4.8.4 Modelagem cinética.....	146
4.8.5 Estudo das Isotermas de Adsorção.....	148
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	151
5.2 RECOMENDAÇÕES.....	153
6 REFERÊNCIAS.....	155

1 INTRODUÇÃO, HIPÓTESES E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

O aumento exponencial das atividades industriais e agrícolas, observado desde a metade do século XIX sempre esteve relacionado com o incremento da qualidade de vida da população. A disponibilidade de bens e serviços nas mais diversas áreas promove comodidade e melhora o cotidiano das pessoas. No entanto, o uso intenso e descontrolado de recursos naturais, alguns dos quais bastante esgotados, a geração de resíduos sólidos e efluentes oriundos das indústrias contribuem fortemente com os efeitos deletérios do meio ambiente. Infelizmente, tais efeitos estão mais presentes nos países em desenvolvimento, devido as regulamentações ambientais menos rigorosas e as dificuldades de implantação, operação e manutenção de sistemas de tratamento de efluentes.

No Brasil, a maior parte das indústrias que buscam adequação e cumprimento dos requisitos ambientais, optam por processos convencionais de tratamento de efluentes, dentre os mais requisitados estão os físico-químicos como a coagulação/floculação que se destaca por ser uma técnica simples, efetiva e de baixo custo. Além disso a coagulação/floculação pode ser aplicada isoladamente ou como metodologia complementar a outras técnicas de tratamento (TZOUPANOS e ZOUBOULIS, 2018; GREY et al., 2018).

Assim como em outras técnicas, a efetividade da coagulação/floculação também depende de muitos fatores, dentre os de maior relevância estão os agentes coagulantes. Atualmente os coagulantes mais utilizados neste processo pertencem à classe dos inorgânicos, sendo que os mais utilizados são os sais de alumínio e de ferro e suas formas pré-polimerizadas (ARISMEND et al., 2018; KAKOI et al., 2017; SÁNCHEZ-MARTÍN, BELTRÁN-HEREDIA, COCO-RIVERO, 2014; BOLTO e GREGORY, 2007). Apesar do excelente desempenho dos coagulantes inorgânicos, nas últimas décadas, fomentaram-se discussões acerca da problemática ambiental em relação aos resíduos ricos em hidróxidos metálicos não biodegradáveis com potencial tóxico, gerados pelo uso destes agentes nos processos de coagulação/floculação.

Uma alternativa promissora que vêm sendo amplamente estudada, visando a redução dos impactos negativos causados pelo emprego dos coagulantes inorgânicos é a substituição por coagulantes orgânicos. Produzidos a partir de matéria-prima natural e biodegradável, os

coagulantes orgânicos têm apresentado excelente desempenho nos fenômenos de interface de desestabilização do material coloidal e na remoção de poluentes presentes nas águas residuárias (GRENDA et al., 2018; HAMEED et al., 2016; SÁNCHEZ-MARTÍN e BELTRÁN-HEREDIA; COCO-RIVERO, 2014; BELTRÁN-HEREDIA, SÁNCHEZ-MARTÍN e DÁVILA-ACEDO, 2011; BELTRÁN-HEREDIA, SÁNCHEZ-MARTÍN e GÓMEZ-MUÑOZ, 2010).

Dentre os compostos base e promissores para a produção de coagulantes orgânicos, estão os taninos. Presentes em abundância no reino vegetal, os taninos são substâncias provenientes do metabolismo secundário das plantas, sendo encontrados em quase todos os tecidos vegetais como cascas, madeira, folhas, frutos, raízes, sementes e galhos (HAGERMAN, 2002; KHANBABAEI, VAN e REE 2001). Pertencentes ao grupo dos compostos fenólicos, os taninos possuem alta reatividade e são capazes de interagir com proteínas e polímeros. Podem ser extraídos de várias espécies vegetais, usando desde técnicas simples como a extração sólido-líquido em Soxhlet até técnicas mais avançadas como a extração assistida por ultrassom.

As características químicas dos taninos permitem que uma série de reações orgânicas modifiquem sua estrutura, possibilitando o desenvolvimento de novos produtos (ARBENZ e AVÉROUS, 2015). Para a síntese de coagulantes orgânicos a base de tanino, a reação de *Mannich* tem se mostrado uma rota importante. Esta reação multicomponente é capaz de promover alterações estruturais significativas nos taninos, a partir da interação de um composto carbonilado não enolizável e uma fonte de amina, atribuindo assim caráter catiônico à matriz do tanino e ao mesmo tempo mantendo suas principais características, tais como solubilidade, estabilidade em diferentes níveis de pH e atividade quelante em metais pesados (BELTRÁN-HEREDIA, SÁNCHEZ-MARTÍN e GÓMEZ-MUNOZ, 2010).

Considerando as necessidades atuais de preservação dos recursos naturais e do meio ambiente e a problemática acerca do uso de coagulantes inorgânicos, novos agentes de coagulação e novas fontes de tanino devem ser investigados. É dentro do contexto que norteia os princípios da sustentabilidade que este estudo está inserido, sendo um dos pioneiros na produção de coagulante orgânico a base de tanino extraídos de engaços de uva. Vale ressaltar que vários estudos experimentais, avaliados em escala laboratorial desenvolveram coagulantes orgânicos derivados de tanino, através da reação de *Mannich*. No entanto, grande parte destes estudos utilizaram taninos adquiridos comercialmente. Ponderando alguns

aspectos econômicos e ambientais, o presente estudo buscou a extração *in situ* de taninos presentes em resíduos da viticultura. Esta prática poderá impulsionar o aproveitamento destes resíduos e também promover uma melhoria na gestão ambiental do setor.

Este trabalho está inserido na linha de pesquisa “Tratamento de águas e efluentes domésticos, industriais e agropecuários, por processos físico-químicos e biológicos, convencionais e avançados, minimização de efluentes e resíduos e reuso da água, que vem sendo desenvolvido nos últimos anos por pesquisadores do Laboratório de Reuso de Águas (LaRA), pertencente ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC.

1.2 HIPÓTESES

O delineamento da pesquisa foi realizado com base em quatro hipóteses, construídas a partir de estudos preliminares de um projeto de iniciação científica, que proporcionaram alguns resultados promissores que fomentaram este trabalho. A primeira hipótese está relacionada a quantificação e extração de taninos presentes em engaços de uva. A segunda e a terceira hipótese estão vinculadas ao desenvolvimento, caracterização e avaliação do coagulante orgânico a base de taninos de engaços de uva, sintetizado pela reação de *Mannich*. Por fim, a quarta hipótese propõe o aproveitamento final da massa de engaços após a extração de taninos, na produção de carvão ativado, conforme segue:

Hipótese I:

Os engaços de uva possuem em sua composição substâncias tânicas, que podem ser extraídas e aplicadas na síntese de coagulante orgânico.

Hipótese II:

É possível produzir um coagulante orgânico, via reação de *Mannich*, empregando como substrato tanino extraído de engaços de uva.

Hipótese III: O coagulante produzido a base de tanino extraído dos engaços de uva, apresenta características físico-químicas desejáveis e capacidade de atuar como agente coagulante no processo de coagulação/floculação para tratamento de efluentes industriais.

Hipótese IV: Após a extração de taninos presentes nos engaços de uva, a biomassa residual pode ser aproveitada para a síntese de carvão ativado.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

Sintetizar um coagulante orgânico a base de tanino extraído de engaços de uva e aproveitar a biomassa final para obtenção de carvão ativado.

1.3.2 Objetivos Específicos

- a) Avaliar a composição físico-química dos engaços de uva.
- b) Determinar as melhores de extração de tanino.
- c) Avaliar o processo de produção do coagulante.
- d) Avaliar o desempenho do coagulante no tratamento de efluentes industriais.
- e) Sintetizar carvão ativado a partir da biomassa residual de engaços de uva.

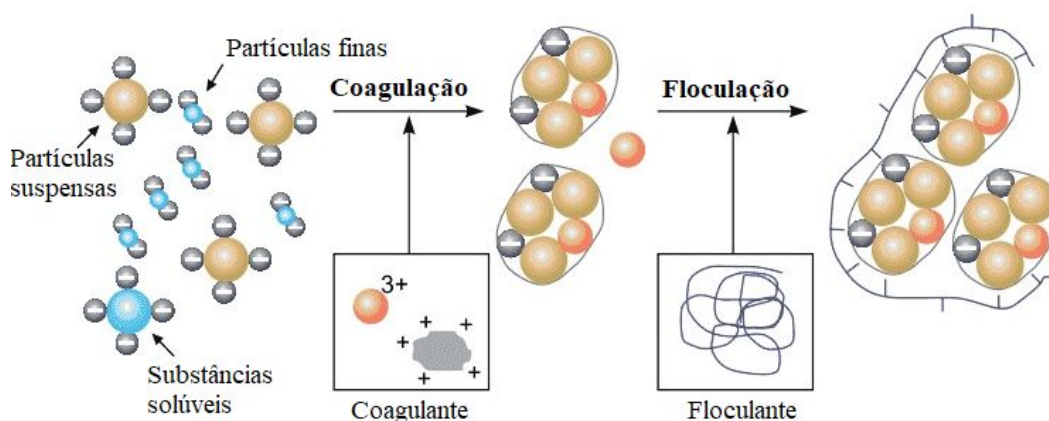
1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo descrevem-se as conjecturas teóricas e prospecções fundamentadas na literatura acadêmica, em relação a coagulação/floculação e as principais variáveis interferentes neste processo; ao uso de coagulantes orgânicos produzidos a base de tanino, bem como, um estudo da arte acerca da extração, caracterização e quantificação de taninos e as principais técnicas aplicadas na modificação estrutural destes compostos.

2.1 COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

No tratamento de água, o termo coagulação significa “aglomerar”, sendo o primeiro estágio deste processo físico-químico, o qual objetiva a remoção de partículas coloidais por separação sólido-líquido. Este processo requer a superação das forças repulsivas entre as partículas suspensas por neutralização de carga (redução direta da carga superficial da partícula) ou por pontes de moléculas adsorventes nas superfícies das partículas, que ajudam a juntá-las e criar redes mais fortes e densas entre elas. Através de mecanismos desenvolvidos pela ação de agentes coagulantes as partículas coloidais dispersas no meio aquoso formam grandes agregados chamados flocos ou micro flocos que sedimentam por gravidade (AYYALA et al., 1993). A Figura 1 apresenta de maneira ilustrada o processo de coagulação/floculação.

Figura 1- Representação esquemática do processo de coagulação e floculação.

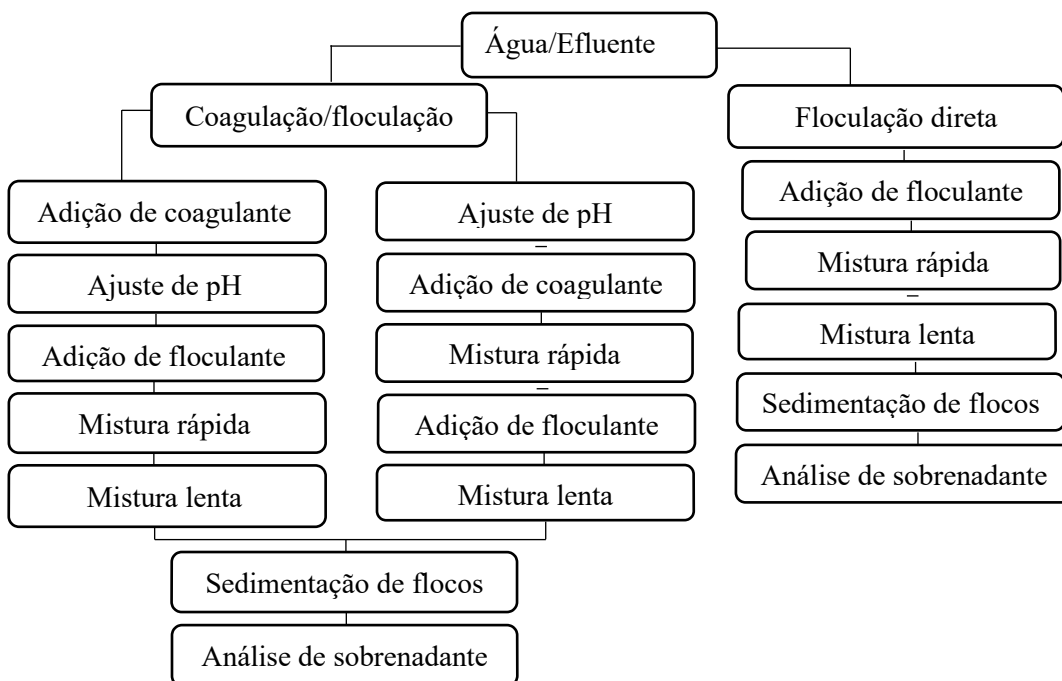


Fonte: Murakami (2011).

Muitas vezes o termo “coagulação” é acompanhado de “floculação” e ambos tem sido usados de maneira ambígua, portanto é importante distingui-los. A floculação corresponde ao tratamento químico do material em suspensão presente no meio aquoso, no qual as partículas se agregam formando aglomerados que também sedimentam por gravidade. Esses agregados são normalmente mais porosos do que os obtidos no processo de coagulação simples e também menos resistentes ao cisalhamento. O aumento da massa combinada aumenta a sedimentação das partículas, mas nenhuma mudança substancial de carga superficial é realizada na floculação. Os tipos de ligações entre as partículas desestabilizadas e o floculante são principalmente ligações iônicas ou de hidrogênio. Os aglomerados ou flocos formados pela floculação são maiores em tamanho comparados aos aglomerados decorrentes da coagulação, e podem ser facilmente removidos por sedimentação ou por filtração convencional (AYYALA et al., 1993).

Conforme apresenta a Figura 2, são duas as estratégias básicas empregadas no processo de coagulação/floculação tanto para tratamento de água quanto para efluentes: processo de coagulação-floculação e floculação direta.

Figura 2 - Procedimentos geral para o processo de coagulação/floculação e floculação direta.



Fonte: Adaptado de Grenda (2018).

Ambos processos contam com as etapas de mistura rápida e a mistura lenta, elas são importantes porque promovem a interação entre o agente coagulante/floculante e o meio aquoso. Na mistura rápida, a alta energia aplicada ao meio dispersa o coagulante e promove colisões de partículas formando flocos, esta ação ocorre em curto período de tempo, e pode durar somente alguns segundos. Na mistura lenta o tempo de contato é maior, podendo chegar a 45 minutos; sob agitação suave as partículas maiores se agregam e formam flocos que tendem a sedimentar por gravidade (DI BERNADO e DANTAS, 2005).

De acordo com Di Bernardo (1993) a coagulação é o resultado individual ou combinado da ação de quatro mecanismos: compressão da camada difusa, adsorção e neutralização, varredura e adsorção e formação de pontes. Cada um destes mecanismos apresenta suas complexidade e propriedades distintas de atuação.

✓ Compressão da camada difusa: Neste mecanismo, a desestabilização das partículas coloidais ocorre devido a adição de íons de carga contrária no meio aquoso. Para Di Bernardo e Dantas (2005) a desestabilização de um coloide por um eletrólito diferente, ocorre em função das interações eletrostáticas, ou seja, íons de mesma carga são repelidos e de carga contrária são atraídos pelos coloides. Neste caso, a quantidade de eletrólitos determina a eficiência da coagulação/floculação. Dois principais aspectos são relacionados a este mecanismo, sendo o primeiro: a quantidade de eletrólitos para que se obtenha a coagulação/floculação é independente da concentração de coloides no meio; e segundo: é impossível causar a reversão de carga de coloides, o processo de coagulação/floculação somente comprime/reduz a área de influência ao redor dos coloides.

✓ Adsorção e neutralização de carga: Durante a desestabilização dos coloides ocorrem interações entre coagulante-coloide, coagulante-solvente e coloide-solvente. Estas interações são responsáveis pela adsorção do coloide na interface coloide-água. No caso de espécies hidrolisadas de alumínio ou ferro, ou ainda polímeros catiônicos sintéticos é comum ocorrer a adsorção específica, causada pela interação coloide-coagulante. A coagulação/floculação via adsorção e neutralização de carga é indicada em casos onde a filtração direta é empregada posteriormente à coagulação/floculação, pois as partículas desestabilizadas devem ficar retidas no interior do meio filtrante (DI BERNADO e DANTAS, 2005).

✓ Varredura: No mecanismo de varredura, as partículas coloidais são envolvidas pelos precipitados, e esta ação não depende da neutralização de carga dos coloides. Alguns

fatores interferem diretamente neste mecanismo, por exemplo a quantidade de coagulante adicionado ao meio, o pH, a concentração de alguns íons. De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005), a varredura proporciona a formação de grandes flocos quando comparados aos flocos obtidos com a coagulação/floculação realizada no mecanismo de adsorção e neutralização de cargas, por isso a velocidade de sedimentação dos flocos na varredura é relativamente alta.

✓ Adsorção e formação de pontes: Este mecanismo é caracterizado por envolver o uso de compostos orgânicos sintéticos ou naturais, os quais apresentam sítios ionizáveis ao longo de sua cadeia, servindo de ponte entre a superfície à qual estão aderidos e outras partículas (MENDES, 1989). A ação dos polímeros como agentes coagulantes baseia-se na sua adsorção à superfície das partículas coloidais, seguida pela redução de carga ou pelo entrelaçamento das partículas na cadeia do polímero.

De acordo com Metcalf e Eddy (2003); Wang et al. (2007) e Camerata et al. (2018) os principais fatores que influenciam nos mecanismos de coagulação/floculação são: pH, temperatura e características das águas residuárias. Em menor proporção estão o gradiente de velocidade, o tempo de agitação, concentração e a idade do agente coagulante.

O pH é um dos parâmetros mais importantes nos processos de coagulação/floculação. Cada agente coagulante tem uma faixa de pH ideal para atuação; quando estes valores não são respeitados a eficiência da coagulação/floculação é reduzida, além disso há um desperdício de reagentes químicos empregados na correção do pH. Para uma coagulação/floculação com sais de alumínio, a faixa ideal de pH é de 6 a 7. Para sais de ferro o pH indicado é de 5,5 a 6,5 (DI BERNARDO, 1993; METCALF e EDDY, 2003). Para os coagulantes orgânicos o pH ideal vai depender do caráter catiônico, aniônico, poli iônico e não iônico que estes agentes apresentam.

Em relação a temperatura, quando muito baixa, próxima ao congelamento, a temperatura dificulta a dispersão uniforme do coagulante e também reduz a velocidade das reações. Em muitos casos, em baixas temperaturas, a etapa de coagulação/floculação pode resultar em flocos pequenos ou frágeis, facilmente quebráveis. Como resultado, o processo de coagulação/floculação torna-se menos eficiente e maiores dosagens de coagulante são requeridas para compensar esses efeitos. Temperaturas moderadas são propícias para a formação rápida de flocos. Admite-se como faixa de temperatura ideal para o processo de coagulação/floculação 20 a 25 °C (AYYALA et al., 1993; GREYDA et al., 2018).

A seleção do agente coagulante é crucial no processo de coagulação/floculação, eles determinam quais os fenômenos físico-químicos transcorrerão no processo. Quando o coagulante possui origem inorgânica, a coagulação/floculação é realizada pelo mecanismo de compressão da camada difusa. Quando empregado coagulantes de origem orgânica, o mecanismo de coagulação/floculação será adsorção e neutralização de cargas ou adsorção e formação de pontes (THEODORO et al., 2013).

O método convencional de coagulação/floculação é amplamente aplicado nas estações de tratamento de indústrias. Para tanto, sais de metais inorgânicos são usados como coagulantes e polímeros aniônicos ou não iônicos de cadeia longa são usados como floculantes. Para obter uma sedimentação mais rápida dos flocos formados, a etapa de floculação é necessária. A adição de polímeros aniônicos ou catiônicos auxilia na aglomeração dos flocos formados pela interação do coagulante e dos coloides, resultando na formação de agregados maiores e mais densos, que sedimentam e são facilmente removidos. A adição desta etapa no processo de coagulação/floculação geralmente aumenta a capacidade de vazão do tratamento de efluentes e reduz o consumo de agentes coagulantes (AYYALA et al., 1993; RADOIU et al., 2004).

A simulação das melhores condições operacionais nos processos de coagulação/floculação pode ser realizada com a execução de ensaios de tratabilidade em bancada, utilizando o Jar test. Este equipamento permite replicar o processo de coagulação/floculação alternando variáveis como a concentração dos coagulantes, o tempo de mistura, o gradiente de velocidade, etc. A eficiência da coagulação/floculação também pode ser melhorada pela seleção de coagulantes adequados e de auxiliares de floculação. Além disso, os parâmetros de águas residuais tais como tamanho de partícula, carga, hidrofobicidade e a presença de outros componentes com cátions divalentes e ânions desestabilizadores (íons carbonatos, cloreto ou sulfato) também precisam ser considerados. Para que se obtenha alta eficácia do processo é importante ainda definir bem a sequência de adição química e otimizar os parâmetros como pH, dosagem de coagulante e auxiliar de floculante, temperatura, velocidade de mistura, bem como o tempo de mistura e sedimentação (VERMA et al., 2012; GREYDA, 2018).

2.2 COAGULANTES

Conforme mencionado anteriormente, a coagulação/floculação é um processo físico-químico baseado na desestabilização das partículas coloidais, enquanto o coagulante é o produto utilizado para realizar a coagulação (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003; HAMEED et al., 2016). Três principais classes de coagulantes são aplicados em processos de coagulação/floculação. Estes são classificados de acordo com sua origem: coagulantes minerais ou inorgânicos, orgânicos e de base natural. Os coagulantes de origem inorgânica são os mais populares e também os mais utilizados nos processos de coagulação/floculação de água e efluentes. Esta preferência não decorre somente da eficácia que estes agentes apresentam em formar complexos carregados em solução, mas também de sua pronta disponibilidade e baixo custo (BRATBY, 2016; GREENDA et al., 2018). Os tópicos a seguir apresentam uma breve revisão acerca da origem, características e vantagens dos coagulantes inorgânicos e orgânicos.

2.2.1 Coagulantes inorgânicos

Os coagulantes inorgânicos mais usados em processos de coagulação/floculação são os produzidos à base de alumínio tais como o sulfato de alumínio, cloreto de alumínio ($AlCl_3$), aluminato de sódio ($NaAlO_2$), cloreto de polialumínio (PAC) e o hidróxi-cloreto de alumínio (PACl). Entre os coagulantes a base de ferro estão o sulfato férrico $Fe_2(SO_4)_3$, sulfato ferroso ($FeSO_4$) cloreto férrico ($FeCl_3$) (BELTRÁN-HEREDIA et al., 2011; THEODORO et al., 2013; SÁNCHEZ-MARTÍN et al., 2014; KAKOI et al., 2017; ARISMENDI et al., 2018). Dentre as duas classes citadas, os mais utilizados são o $Al_2(SO_4)_3$ e o $FeCl_3$.

2.2.1.1 Sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$)

O $Al_2(SO_4)_3$ é provavelmente o coagulante mais comum dentre os coagulantes inorgânicos a base de alumínio. É produzido pela reação entre o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e a bauxita em meio aquoso. Após a evaporação da água presente na reação, o produto final apresenta a fórmula $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14-18H_2O$, com um teor de alumínio variando de 7,4 a 9,5%. Quando disposto em uma solução aquosa, o $Al_2(SO_4)_3$ dissocia-se rapidamente e forma íons complexados que são fortemente adsorvidos pelas partículas coloidais, ocasionando a redução das cargas negativas, promovendo desta forma a coagulação/floculação. As espécies de

alumínio trivalente só existem em condições de pH ácido. Em pH básico ou alcalino, tais espécies reagem e formam produtos resultantes da hidrólise como o $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ e o $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{12}^{7+}$, os quais são fortemente adsorvidos pelas partículas coloidais (DI BERNARDO, 1993; BRATBY, 2016).

A dissociação do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, aumenta o teor de íons H^+ no meio aquoso resultando na redução do pH do meio, impedindo a formação do precipitado. Quando o meio não possui uma alcalinidade suficiente, é necessário adicionar agentes alcalinizantes que efetuem esta correção. Geralmente emprega-se carbonato de cálcio (CaCO_3), hidróxido de sódio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e carbonato de sódio (Na_2CO_3). De acordo com Bratby (2006) a alcalinidade ideal do meio permanece em equilíbrio quando há disponibilidade de 0,37 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou 0,53 g de Na_2CO_3 para cada 1 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Para os sais de alumínio, a coagulação/floculação é mais efetiva numa faixa de pH entre 6,8 e 7,5. Em pH ácido, abaixo de 5,5 assim como em pH alcalino acima de 8,5, os íons de alumínio se tornam solúveis e não precipitam, inibindo o processo de coagulação/floculação (BRATBY, 2006). A Tabela 1 apresenta algumas características físico-químicas de um coagulante comercial a base de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ isento de ferro.

Tabela 1- Características físico-químicas do sulfato de alumínio comercial.

Parâmetros	Propriedade/ Composição	Unidade
Al_2O_3	8,5	%
Aparência	Líquida	-
Cor	Incolor	-
Concentração do produto	50	%
Massa específica a 15 °C	1,34	g.cm^{-3}
pH da solução a 1%	3,5	-
Ponto de congelamento	-17	°C
Viscosidade	26	Cp

Fonte: Nheel Química (2018).

Apesar do bom desempenho do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ nos processos de coagulação/floculação, assim como os demais coagulante à base de Al_2 , o uso destes agentes gera impactos adversos ao meio ambiente (SÁNCHEZ-MARTÍN e GÓMEZ-MUÑOZ, 2010; THEODORO et al., 2013; BELTRÁN-HEREDIA et al., 2014; KAKOI et al., 2017). Dentre os de maior relevância se destaca o grande volume de lodo, não biodegradável com potencial tóxico, que demanda por destinação adequada. Estimativas apontam que uma estação de tratamento de

água com capacidade de 190 milhões de litros por dia, utilizando $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como coagulante, produz pelo menos 1000 toneladas de lodo seco por ano (VIJAYARAGHAVAN et al., 2011; THAKUR e CHOUBEY, 2014; CHOY et al., 2014; ABHILASH e MANSOOR, 2015). Além disso, o uso do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ promove aumento da concentração de alumínio na água tratada para consumo humano e o acúmulo do Al_2 foi associado à doença de Alzheimer e outras doenças neuro degenerativas (NAIR e AHAMMED, 2015; KAKOI et al., 2017).

2.2.1.2 Cloreto férrico (FeCl_3)

O FeCl_3 é produzido a partir da reação do ácido clorídrico (HCl) com minérios de ferro (geralmente hematita, Fe_2O_3). Disponível comercialmente, este coagulante é encontrado na forma líquida e também cristalina. Extremamente corrosivo, o FeCl_3 exige cuidado na manipulação pois sua ação assemelha-se à do HCl (BRATBY, 2016).

A coagulação/floculação decorrente do FeCl_3 ocorre por meio de mecanismos de varredura, ou seja, não existe relação estequiométrica entre a área superficial da partícula e a dosagem de coagulante (LÍBANO, 2010). Os melhores resultados na coagulação/floculação com sais de ferro são alcançados na faixa de pH de 5 a 11, nestas condições ocorre a formação de flocos maiores e mais pesados, que sedimentam facilmente. O tratamento de efluentes por processo de coagulação/floculação à base de FeCl_3 é bastante eficiente na remoção de sólidos em suspensão e fósforo (PAVANELLI, 2001; MANCUSO e SANTOS, 2003). A Tabela 2 apresenta algumas características físico-químicas de um coagulante comercial a base de cloreto férrico.

Tabela 2- Características físico-químicas de um coagulante comercial a base de cloreto férrico.

Parâmetros	Propriedade/Composição	Unidade
Aparência	Líquida	-
Cor	Marrom	-
Concentração do produto	39,3	%
FeCl_2	0,5	%
Massa específica a 20 °C	1,42	g.cm^{-3}
Massa molecular	270,35	-
Viscosidade	17	cP

Fonte: Nheel Química (2018).

A grande empregabilidade do FeCl_3 , assim como outros coagulantes a base de ferro é decorrente das altas eficiências na remoção de material suspenso e conseqüentemente na clarificação de efluentes, além do baixo custo de aquisição. Entretanto esta classe de coagulantes também apresenta uma série de desvantagens, as quais incluem a alta corrosividade e cuidados especiais para a estocagem do produto. Outro agravante está relacionado às concentrações do produto, quando excessivas, a hidrólise dos sais de ferro conferem coloração altamente visível amarelada e turva à água (BRANCO, 1991).

Considerando as desvantagens do uso de coagulantes inorgânicos, a comunidade científica tem buscado novas alternativas para melhorar a segurança e a qualidade do processo de coagulação/floculação de águas e efluentes. O desenvolvimento de coagulantes orgânicos tem se mostrado uma opção promissora para minimizar os impactos causados pelos coagulantes inorgânicos.

2.2.2 Coagulantes orgânicos

Os coagulantes de origem orgânica, natural ou sintetizados, são conhecidos como polieletrólitos de alto peso molecular. Dotados de cadeias moleculares e sítios com cargas positivas ou negativas, estes coagulantes são caracterizados pelo baixo custo e pela segurança ambiental, uma vez que podem ser produzidos a partir de matéria-prima de fonte natural e não apresentam íons metálicos em sua composição (BOLTO e GREGORY, 2007; THAKUR e CHOUBEY, 2014;). Podem apresentar caráter catiônico, aniônico, poli-iônico e não-iônico (SALEEM e BACHMANN, 2019) conforme descrito a seguir.

✓ Coagulantes orgânicos catiônicos: são agentes constituídos por moléculas poliméricas de carga positiva. Como por exemplo sementes de *Moringa oleífera* e taninos modificados quimicamente pela reação de *Mannich*. São efetivos no processo de coagulação/floculação de águas residuárias, apresentando melhor desempenho em pH menor que 7 (ÖZACAR et al., 2000; GRAHAM et al., 2008; SALEEM e BACHMANN, 2019).

✓ Coagulantes orgânicos aniônicos: são constituídos de moléculas poliméricas com carga negativa, como por exemplo, *cactos opuntia*, sementes de milho e tanino naturais extraídos das cascas de árvores, principalmente das acácias e castanheiras. Tipicamente a coagulação/floculação com estes agentes é mais efetiva na faixa de pH de 6,5 a 8,5 (SÁNCHEZ-MARTÍN, BELTRÁN-HEREDIA e COCO-RIVERO, 2014).

✓ Coagulantes orgânicos poli-iônico: são anfóteros, ou seja, atuam como coagulantes neutros, em faixas de pH ácido e básico. Um exemplo clássico destes agentes são os taninos comerciais, produzidos pela reação de *Mannich* (BELTRÁN-HEREDIA, SÁNCHEZ-MARTÍN e GÓMEZ-MUÑOZ, 2010; SALEEM e BACHMANN, 2019).

✓ Coagulantes não-iônicos: também são constituídos por moléculas poliméricas, mas diferentemente das outras classes, estes possuem carga zero. Como por exemplo, os compostos de polissacarídeos e amidos. A faixa de pH ideal para a coagulação/floculação com estes agentes, varia de 6,5 a 8,5 (SALEEM e BACHMANN, 2019).

Os coagulantes de origem orgânica e os naturais vem ganhando importância gradativa como alternativas ecológicas e potenciais substitutos aos coagulantes inorgânicos. A grande variedade e acessibilidade de fonte vegetais como matéria prima para produção de coagulantes orgânicos, impulsionaram estudos voltados à síntese de aplicação destes agentes, em especial os produzidos à base de tanino (ABIDIN et al., 2013; SÁNCHEZ-MARTÍN, BELTRÁN-HEREDIA e COCO-RIVERO, 2014; HAMEED et al., 2016; GREYDA et al., 2018; DOTTO et al., 2019; SALEEM e BACHMANN, 2019).

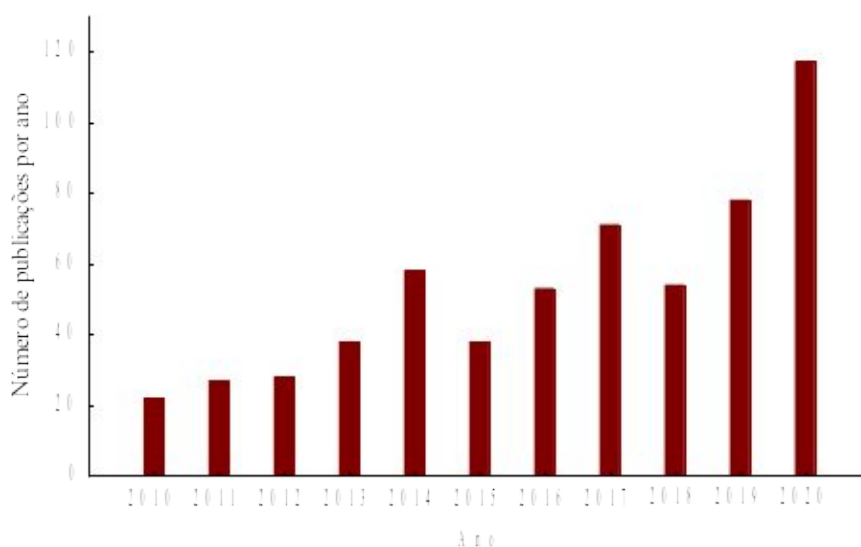
Dentre as principais vantagens já reportadas pelo uso de coagulantes orgânicos se destacam a baixa produção de lodo, ausência de resíduos tóxicos como hidróxidos metálicos e preservação da alcalinidade do meio aquoso. Além disso estes coagulantes não provocam alterações bruscas de pH, dispensando muitas vezes a aplicação de reagentes químicos para sua correção (ABIDIN et al., 2013; SÁNCHEZ-MARTÍN, BELTRÁN-HEREDIA e COCO-RIVERO, 2014; HAMEED et al., 2016; GREYDA et al., 2018; DOTTO et al., 2019; SALEEM e BACHMANN, 2019). Ainda que apresentem diversas vantagens, alguns desafios como a aprovação regulatória, competição local e a consciência do mercado limitam na prática o uso destes agentes coagulantes (IBRAHIM, YASER e LAMAMING, 2021).

2.2.2.1 Coagulantes à base de tanino

Os primeiros relatos acerca do uso de coagulantes a base de tanino apontam sua aplicação inicial na remoção de turbidez da água, no final dos anos 1960 e início dos anos 1970 (RICE, STANDER e DENYSSCHEN, 1964). Posteriormente, por um longo período de tempo nada mais foi estudado sobre esta classe de coagulantes, até que em meados de 2009 estes agentes de coagulação começaram a ganhar destaque novamente, tanto na pesquisa

quanto no tratamento de efluentes industriais. O retorno pelo interesse do uso destes coagulantes está relacionado à integração de práticas ambientalmente corretas, com foco principalmente na substituição de materiais tóxicos por bio materiais (PIZZI, 2019). A partir do gráfico da Figura 3 é possível observar uma forte tendência no número de publicações de estudos que abordaram o uso de coagulantes a base de tanino, especialmente nos últimos anos.

Figura 3- Número de publicações de estudos sobre coagulantes à base de tanino.



Fonte: Base de dados Science Direct (2020).

Uma queda no número de publicações foi registrada no ano de 2015, sendo esta atribuída aos novos interesses de pesquisadores em estudar outros tipos de coagulantes naturais ou ainda outras aplicações para os taninos. No entanto, os resultados promissores do uso destes coagulantes em processos de coagulação/floculação de água e efluentes, alavancaram novamente o número de publicações nos últimos três anos (IBRAHIM, YASER e LAMAMING, 2021).

A eficiência dos coagulantes orgânicos a base de tanino em processos de coagulação/floculação já foi comprovada em uma ampla variedade de águas residuárias, com destaque para as oriundas das indústrias têxteis objetivando a remoção de corantes; lixiviados de aterros sanitários para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, incluindo metais pesados e amônia-nitrogênio; e em efluentes agroindustriais com foco na remoção de parâmetros usuais dispostos na legislação ambiental, que regulamenta o lançamento de

efluentes (SANTOS et al., 2018; IBRAHIM e YASER 2019). A Tabela 3 apresenta um resumo de algumas aplicações de coagulantes à base de tanino no tratamento de água e efluentes, as eficiências de remoção dos parâmetros avaliados e as configurações do processo de coagulação/floculação.

Tabela 3- Resumo das aplicações de coagulantes à base de tanino no tratamento de água efluentes.

Amostras	Fonte de tanino do coagulante	Dosagem do coagulante	pH	Mistura (RPM) Rápida = R Lenta = L	Tempo da Mistura Rápida = R Lenta = L	Sedimentação (min)	Remoção (%)	Referência
Solução sintética de caulim	<i>Acácia mearnsii</i> (tanino modificado)	14 mg.L ⁻¹	9	R= 200 L= 50	R= 30 seg L= 30 min	30	Turbidez: 70%	Grahan, et al., 2008.
Solução sintética de caulim	<i>Acácia mearnsii</i> (tanino modificado)	14 mg.L ⁻¹	9	R= 200 L= 50	R= 30 seg L= 30 min	30	Turbidez: 70%	Grahan, et al., 2008.
Água de rio (Espanha)	Silvafloc	20 mg.L ⁻¹	7	R= 100 L= 30	R= 2 min L= 20 min	60	Turbidez: 90%	Sánchez-Martín et al., 2010.
Água superficial	<i>Laurus nobilis</i> (tanino modificado)	0,2 g	3	R= 200 L= 15	R= 1 min L= 15 min	15	Turbidez: 98%	Abdulsahib et al., 2015.
Esgoto doméstico	<i>Acácia mearnsii</i> (Tanfloc)	35 mg.L ⁻¹	6-8	R= 200 L= 100	R= 1 min L= 15 min	10	Turbidez: 90% SS: 43%	Hameed et al., 2016.
Água superficial	<i>Acácia mearnsii</i> (Acquapol)	5 mg.L ⁻¹	7	L= 30	L= 30 min	15	Algas: 80%	Barrado-Moreno et al., 2016.
Esgoto doméstico (Brasil)	<i>Acácia mearnsii</i> (Acquapol C1 18)	1000 mg.L ⁻¹	-	R= 120 L= 30	R= 1 min L= 5 min	40	Coliformes totais: 99,6%	Fabres et al., 2017.
Efluente sintético com corante Acid Black 2	<i>Acácia mearnsii</i> Bark (tanino modificado)	100 mg.L ⁻¹	2.8	-	-	1440	Cor: 83% Turbidez: 92%	Grenda et al., 2018.
Efluente de lavanderia	<i>Acácia mearnsii</i> (Tanfloc POP)	110 mg.L ⁻¹	6.4	R= 120 L= 20	R= 2 min L= 2 min	10	Cor: 80,2% DQO :27%	Nascimento et al., 2019.
Lixiviado de aterro	Tanino vegetal (Organofloc)	100 mg.L ⁻¹	5	R= 57 L= 57	R= 5 min L= 3	10	Cor: 89,58% Turbidez: 86,5%	Ibrahim e Yaser 2019.

Tabela 3- Resumo das aplicações de coagulantes à base de tanino no tratamento de água efluentes (Continuação).

Amostras	Fonte de tanino do coagulante	Dosagem do coagulante	pH	Mistura (RPM) Rápida = R Lenta = L	Tempo da Mistura Rápida = R Lenta = L	Sedimentação (min)	Remoção (%)	Referência
Efluente agrícola	Tanino vegetal (Organofloc)	5,05 mg.L ⁻¹	-	R= 75	R= 22,5 min	120	ST: 65,67%	Tajuddin et al., 2015.
Efluente de abatedouro de suínos	<i>Acácia mearnsii</i> (Tanfloc SG)	57,5 mg.L ⁻¹	5,25	R= 200 L = 15	R= 1 min L= 17,5 min	10	Cor: 72% DQO: 45% Turbidez: 95%	Bortolatto, Lenhard e Genena, 2016
Efluente de laticínios	<i>Acácia mearnsii</i> (tanino modificado)	300 mg.L ⁻¹	8-9	R= 120	R= 90 seg	60	Cor: 90% Turbidez: 86,5%	Dela Justina et al., 2018.
Esgoto de posto de gasolina e outros efluentes industriais	<i>Acácia mearnsii</i> (Tanfloc)	500 mg.L ⁻¹	6,9	R= 100 L = 50	R= 1 min L= 30 min	120	Turbidez: 90%	Ferrari-Lima et al., 2013.
Efluente de fibrocimento	<i>Anacardium occidentale</i> (extrato bruto)	100 mg.L ⁻¹	12	R= 250 L = 40	R= 5 min L= 20 min	0	Sólidos suspensos totais: 84%	Nnaji et al., 2014.
Efluente da indústria de tintas	Tanino modificado	600 mg.L ⁻¹	7	R= 150 L = 30	R= 5 min L= 15 min	60	Cor: 99% DQO: 87%	Aboulhassam et al., 2016.
Efluente da indústria de amido	<i>Acácia mearnsii</i> (Acquapol WW)	640 mg.L ⁻¹					Cor: 51%	Santos et al., 2018.
	<i>Acácia mearnsii</i> (Acquapol S5T)	320 mg.L ⁻¹	7	R= 120 L= 20	R= 2 min L = 15 min	15	Cor: > 86% Turbidez:> 77%	
	<i>Acácia mearnsii</i> (Tanfloc SL)	480 mg.L ⁻¹					Cor: > 86% Turbidez:> 77%	
	<i>Acácia mearnsii</i> (Tanfloc SG)	320 mg.L ⁻¹					Cor: > 86% Turbidez:> 60%	

Fonte: Ibrahim, Yaser e Lamamin (2021).

Dois mecanismos fornecem princípios básicos para a coagulação/floculação com coagulantes a base de tanino: adsorção e formação de pontes e adsorção e neutralização de cargas. De maneira resumida a adsorção e formação de pontes ocorre quando a cadeia de polissacarídeos dos coagulantes sorve as partículas, enquanto que a adsorção e a neutralização de carga ocorre pela sorção de dois íons opostos carregados (MILLER et al., 2008; YIN et al., 2010).

Um dos requisitos para que a adsorção e formação de pontes ocorra pelo uso de coagulantes a base de tanino é a disponibilidade de superfície para fixação dos segmentos de cadeias poliméricas e partículas adsorvidas. Outro requisito corresponde à quantidade de partículas adsorvidas, a qual não deve ser muito alta, pois quando em excesso tornam os sítios de adsorção carregados tornando-os inadequados para a adsorção. No entanto, se a quantidade de partículas adsorvidas forem baixas, poderá ocorrer uma insuficiência de seus contatos, comprometendo a formação de pontes. Quanto ao mecanismo de adsorção e neutralização de cargas, este possui relação com a natureza do tanino, o qual apresenta natureza anfotérica devido à presença de grupos fenólicos. Sua estrutura polimérica composta por grupos amino, carregados positivamente irão neutralizar e desestabilizar coloides com carga negativa. A partir do momento em que houver equilíbrio entre a força eletrostática e forças atrativas, as partículas irão então se combinar e interligar ao longo das cadeias do polímero, formando flocos densos que sedimentarão por gravidade (BOLTO e GREGORY, 2007; IBRAHIN et al., 2020).

Dentre os coagulantes orgânicos a base de taninos, disponíveis comercialmente, os mais comuns são: Acquapol, Tanfloc, Silvafloc e Organofloc (FABRES et al., 2017; IBRAHIM e YASER, 2021). O Acquapol é produzido a partir de tanino da *Acácia mearnsii* e comercializado pela SETA S.A. (Brasil), é recomendado como coagulante auxiliar para o tratamento de água e efluentes de vários segmentos industriais: laticínios, petróleo, têxtil, papel e celulose, frigoríficos, bebidas. O Tanfloc também é produzido a partir de tanino da *Acácia mearnsii* e comercializado pela TANAC (Brasil), segundo o fabricante, o Tanfloc atua como coagulante/floculante e auxilia no tratamento de águas em geral. O Silvafloc é produzido a partir de tanino de *Schinopsis balansae* e comercializado pela SILVATEAM (Itália) e de acordo com o fabricante este coagulante pode ser aplicado individualmente ou combinado a outros produtos auxiliares de floculação. Por fim, o Organofloc é desenvolvido pela Kam Biotechnology Ltda (Canadá), com recomendações de uso como coagulante,

floculante e agente auxiliar de floculação, sendo indicado para o tratamento de efluentes das indústrias de metalurgia, papel e celulose, curtumes, indústrias alimentícias e químicas e para o tratamento de água para uso potável (SALEEM e BACHMANN, 2019).

O uso de coagulante à base de tanino segue os princípios de sustentabilidade, especialmente no aspecto correspondente à diversidade de matrizes vegetais como fonte de sua principal matéria prima. Demais critérios, correspondem à conservação do equilíbrio ambiental, uma vez que estes coagulantes podem apresentar bons resultados com baixas concentrações e sem adição de floculantes auxiliares (NAKAMOTO et al., 2004; IBRAHIM, YASER e LAMAMIN, 2021).

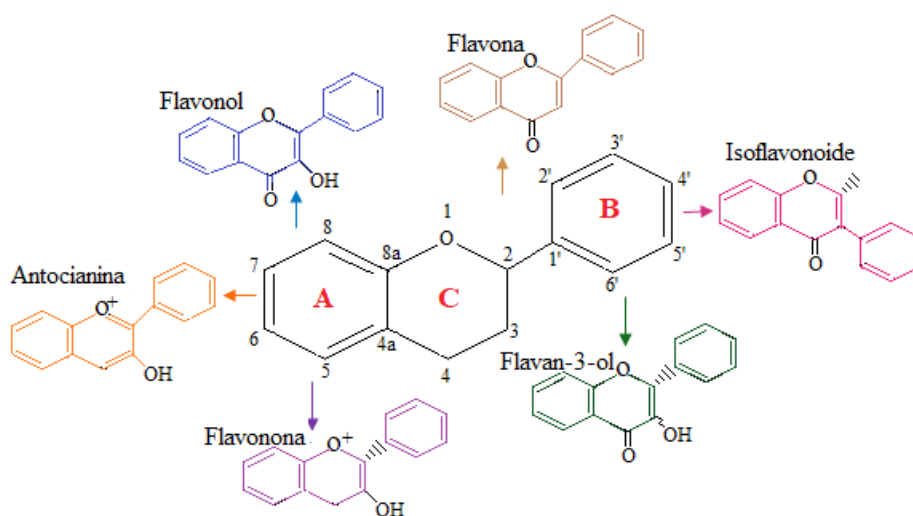
2.3 TANINOS

O termo 'tanino' é etimologicamente derivado da antiga raiz lexical keltic 'tann' que significa carvalho, uma fonte típica de tanino para a fabricação de couro. Os primeiros relatos do uso de taninos são bastante antigos, tribos pré-históricas faziam o uso destes no processo de curtimento de peles de animais. No entanto, somente no século XX após elucidação acerca do processo de curtimento de peles é que os taninos foram empregados em maior escala em curtumes (KHANBABAE, VAN e REE, 2001; HAGERMAN, 2002).

Os taninos são compostos fenólicos ou polifenólicos presentes de forma abundante no reino vegetal, podem estar presentes nas cascas, folhas, frutos, raízes e sementes. Possuem função importante nas interações entre as plantas e o ecossistema, exercendo atividade metabólica e de proteção às espécies, inibindo ainda o ataque às plantas por herbívoros vertebrados, invertebrados ou microrganismos patogênicos (PIZZI, 1980; HAGERMAN, 2002; KY et al., 2016; SHIRMOHAMMADLI, EFHAMISIS e PIZZI, 2018). São formados por unidades monoméricas flavonoides polimerizados em vários graus de concentração, apresentando pesos moleculares compreendidos entre 100 Dalton (Da) para compostos fenólicos simples a 30.000 Da para estruturas altamente polimerizadas. Naturalmente são solúveis em água, álcool e acetona, e insolúveis em éter puro, clorofórmio e benzeno. Também possuem algumas propriedades especiais como a capacidade de precipitar alcaloides, proteínas e sais de metais pesados (PIZZI, 1993; MONTEIRO et al., 2005; VANACÔR, 2005; ISENMANN, 2012; SHIRMOHAMMADLI, EFHAMISIS e PIZZI, 2018).

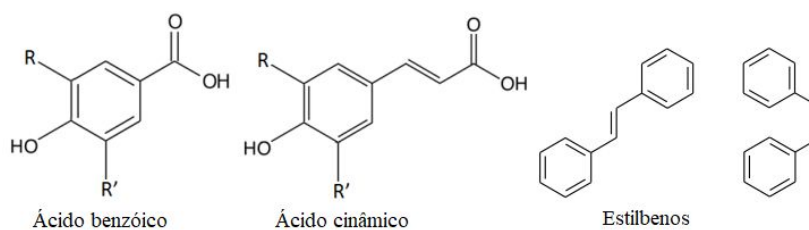
Além destas propriedades, os taninos possuem uma estrutura comum que compreende um anel benzênico aromático com um ou mais substituinte hidroxila e representam um grande e diversificado grupo de moléculas, incluindo duas famílias principais: os flavonoides e não-flavonoides (CROZIER, JAGANATH, CLIFFORD 2007; KY et al., 2016). Os flavonoides são compostos polifenólicos constituídos por um esqueleto básico e comum: C₆-C₃-C₆, formados com dois anéis aromáticos conectados a um anel pirano. São divididos em subclasses, sendo que as principais são as flavonas, flavonóis, flavan-3-ols, isoflavonas, flavanonas (Figura 4). Dos inúmeros monoflavonoides abundantes na natureza, apenas os flavan-3-óis e os flavan-3,4-dióis participam na formação dos taninos, sendo estes os únicos que permitem reações de polimerização, constituindo-se assim precursores dos taninos condensados. O segundo grupo compreende os compostos não flavonoides, constituídos por ácidos fenólicos, benzoicos, cinâmicos e outros derivados fenólicos como os estilbenos (PIZZI, 1983). Algumas estruturas destes grupos são apresentada na Figura 5.

Figura 4- Estrutura química das principais classes de flavonoides encontrados em plantas.



Fonte: Adaptado de Crozier, Jaganath e Clifford (2007).

Figura 5- Estruturas química de alguns grupos não flavonoides encontrados em plantas.



Fonte: Crozier, Jaganath e Clifford (2007).

Inicialmente, os taninos eram classificados em dois grupos: hidrolisáveis e não hidrolisáveis (condensados). Esta classificação era baseada na sua resistência ou não, à hidrólise na presença de água quente ou das enzimas tanases (que catalisam reações de hidrólise entre os digalatos). Os hidrolisáveis englobavam os poliésteres de ácido gálico e hexahidroxi-difênico (galotaninos e elagitaninos, respectivamente), enquanto os não hidrolisáveis incluíam os oligômeros e polímeros compostos de núcleos de flavan-3-ol (proantocianidinas). Mas devido à enorme diversidade estrutural dos taninos, um novo sistema de classificação sistemática surgiu, considerando suas estruturas específicas, características e as propriedades químicas destes compostos. Desta forma os taninos passaram a ser divididos em quatro grupos principais: hidrolisáveis, condensados, complexos e florotaninos, conforme mostra a Figura 6 (KHANBABAE, VAN e REE 2001; SIENIAWSKA e BAJ, 2017a).

Figura 6- Classificação dos taninos.



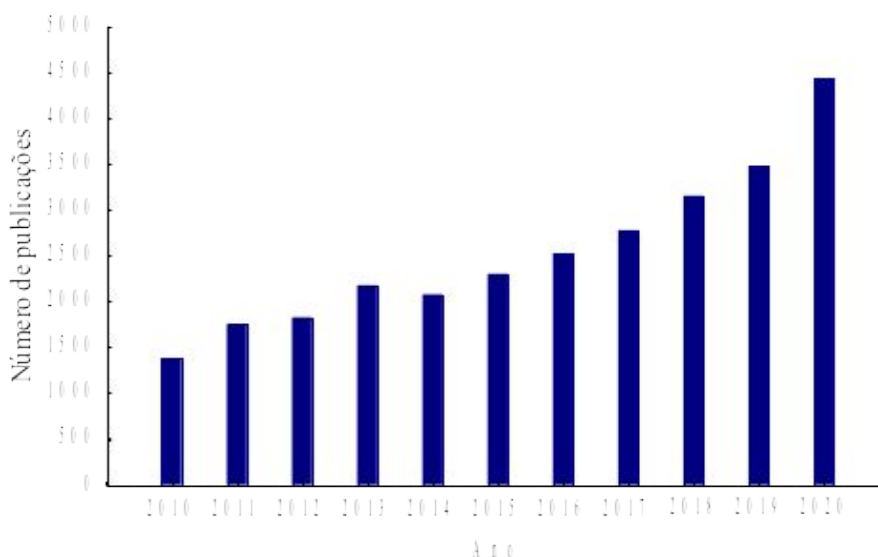
Fonte: Adaptado de Arbenz e Avérous (2015).

Dentre estas classes de taninos, os hidrolisáveis e os condensados (descritos detalhadamente nos subitens 2.3.1 e 2.3.2) são encontrados com maior disponibilidade na

natureza, estes correspondem à classe de compostos extraídos de biomassas com grande frequência, ficando atrás apenas da celulose, hemicelulose e lignina (ARBENZ e AVÉROUS, 2015). Várias espécies apresentam altas concentrações de taninos, com destaque para a *Schinopsis balansae* (madeira de quebracho), *Acacia mearnsii* (casca de mimosa preta), *Pinus radiata* e *Pinus nigra* (pinheiro), *Quercus spp* (casca de carvalho.) e *Castanea sativa* (castanheira). Os taninos também são encontrados em quantidades consideráveis em vários tipos de sementes (cacau, guaraná, cola, areca) e folhas (hamamelis, chá verde). Seus teores podem variar de acordo com a sazonalidade e outros fatores ambientais, como a disponibilidade de água, incidência de luz e qualidade do solo (DE HOYOS-MARTÍNEZ et al., 2019a).

Os taninos têm sido alvo frequente de estudos, a Figura 7 mostra que nos últimos dez anos, o número de publicações acerca de novas fontes de taninos, métodos de extração, isolamento e novas aplicações, praticamente triplicou. Eles se destacam entre os compostos bioativos principalmente por apresentarem estruturas fenólicas, muito semelhante aos fenóis sintéticos e pela sua capacidade oxidativa (PIZZI, 1982; TONDI et al., 2013; SHIRMOHAMMADLI, EFHAMISISI e PIZZI, 2018).

Figura 7- Evolução do número de publicações com estudos envolvendo taninos.



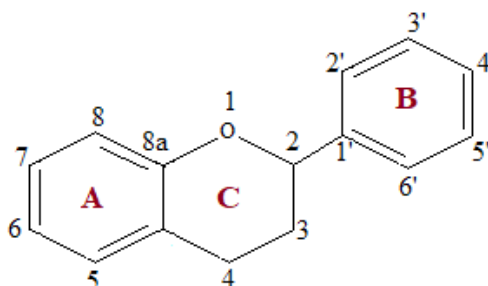
Fonte: Base de dados Science Direct (2020).

O interesse da comunidade científica se concentra especialmente nos taninos condensados, que são os mais reativos quimicamente e possibilitam a formação de pontes de hidrogênio, intra e intermoleculares. Estas características particulares favorecem seu uso em diversas aplicações, tais como: processos de curtimento de couro, fabricação de adesivos, em especial adesivos de madeira, agentes de flutuação de minério, super plastificantes de cimento, inibidores de corrosão, revestimentos de poliuretano, adesivos epóxi, ligantes para revestimentos de teflon, aplicações médicas e farmacêuticas, e na produção de agentes coagulantes para o tratamento de água e efluentes (PIZZI, 1992; SÁNCHEZ-MARTÍN, BELTRÁN-HEREDIA e COCO-RIVERO, 2014; GREYDA et al., 2018; SHIRMOHAMMADLI, EFHAMISISI e PIZZI, 2018; DE HOYOS-MARTÍNEZ et al., 2019).

2.3.1 Taninos condensados

Os taninos condensados também denominados proantocianidinas, são derivados da oligomerização de unidades de flavan-3-ol como catequina e/ou epicatequina e epigallocatequina. Eles compreendem a classe mais abundante entre os compostos fenólicos naturais. São formados por um núcleo flavan composto por quinze carbonos com dois anéis aromáticos (A e B), delimitados por três átomos de carbono, que formam um heterociclo oxigenado (anel C) (ROUX, 1992; KY et al., 2016). A Figura 8 apresenta a estrutura base das unidades flavonóides precursoras dos taninos condensados.

Figura 8- Estrutura base das unidades flavonóides precursoras dos taninos condensados.

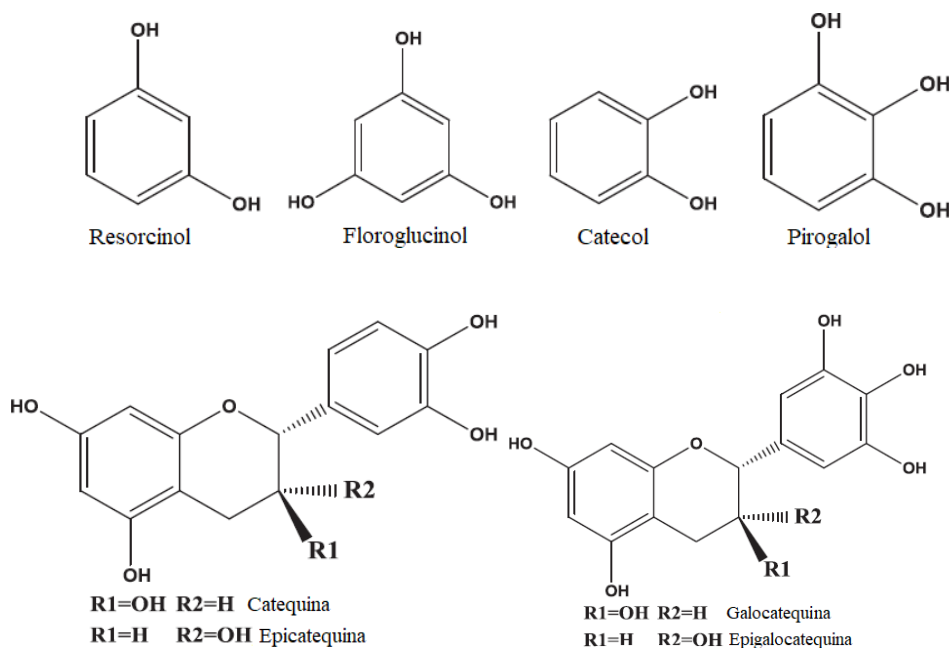


Fonte: Jorge et al. (2001).

Esses monômeros sofrem condensação principalmente na porção OH do anel C. No entanto, as porções OH dos anéis benzênicos constituem um possível local de polimerização,

de modo que a macromolécula resulta em uma distribuição de arranjos espaciais (RICCI et al., 2015). Ao contrário das flavonas, flavonóis, isoflavonas e antocianidinas, que são moléculas planas, flavan-3-ols, proantocianidinas, e flavanonas têm um elemento C₃ saturado no heterocíclico do Anel C e, portanto, não planares. Os dois centros quirais em C₂ e C₃ do flavan-3-ol monomérico produzem quatro isômeros para cada nível de hidroxilação do anel B. Catequina (+) e epicatequina (-) são amplamente difundidos na natureza, enquanto a catequina (-) e a epicatequina (+) são comparativamente raras (KY et al., 2016). As unidades flavanois podem exibir diferentes estruturas dependendo do tipo dos anéis A e B. O anel A pode apresentar fragmentos de floroglucinol ou resorcinol, enquanto o anel B pode ser organizado como um catecol ou unidades de piragol (MCGRAW, OHARA e HEMINGWAY 1989). Estas combinações levam à formação de vários monômeros de taninos condensados conforme mostra a Figura 9.

Figura 9- Estruturas comuns de flavan-3-ol, monômeros de taninos condensados.



Fonte: De Hoyos-Martínez et al. (2019).

A grande reatividade dos taninos condensados ocorre em função de um mecanismo iônico, entre um monômero de flavan-3,4-diol (resorcinol na estrutura do anel A) e outro monômero de flavan-3-ol (floroglucinol na estrutura do anel A). Moléculas de flavan-3-ols geram um forte centro eletrofílico nas posições 6 e 8 do anel A, sendo mais acentuada na

posição 8, devido a presença de dois radicais hidroxilas do anel A e ao oxigênio do anel B. Nas moléculas de flava-3,4-diol, o oxigênio do anel B gera na posição 4, um centro nucleofílico que é estabilizado pelo deslocamento dos elétrons na posição orto-para (ROUX et al., 1975).

Do ponto de vista químico, os taninos condensados são interessantes, porque apresentam ligações resistentes a clivagem por hidrólise e capacidade de formar polímeros, devido a presença dos flavan-3-ols. A Tabela 4 apresenta de um resumo das principais aplicações dos taninos condensados.

Tabela 4- Resumo das aplicações de taninos condensados.

Tipos de aplicações	Propriedades	Fontes
Curtimento de couro	Destanagem na indústria do couro	Quebracho, acácia e babul
Preservação de redes de pesca	Resistencia a fungos e bactérias	Mogno brasileiro, <i>Senegalia catechu</i> , <i>Rhizophora mangle</i> .
Adesivo de plástico e madeira	Resistência a água	Quebracho, acácia negra, Pinho marítimo, uva, pinheiro cipreste vermelho
Indústria de óleo e cerâmica	Controle de viscosidade	Quebracho
Preservação da madeira	Proteção contra fungos e cupins	Quebracho, acácia <i>mearnsii</i> valônia
Embalagens	Proteção UV e antioxidante	Quebracho
Alimentação animal	Nutrição	Acácia <i>mearnsii</i>
Tratamento de águas e efluentes	Melhoria na eficiência da coagulação, remoção de corantes e metais pesados	Acácia <i>mearnsii</i> , <i>Picea abies</i>

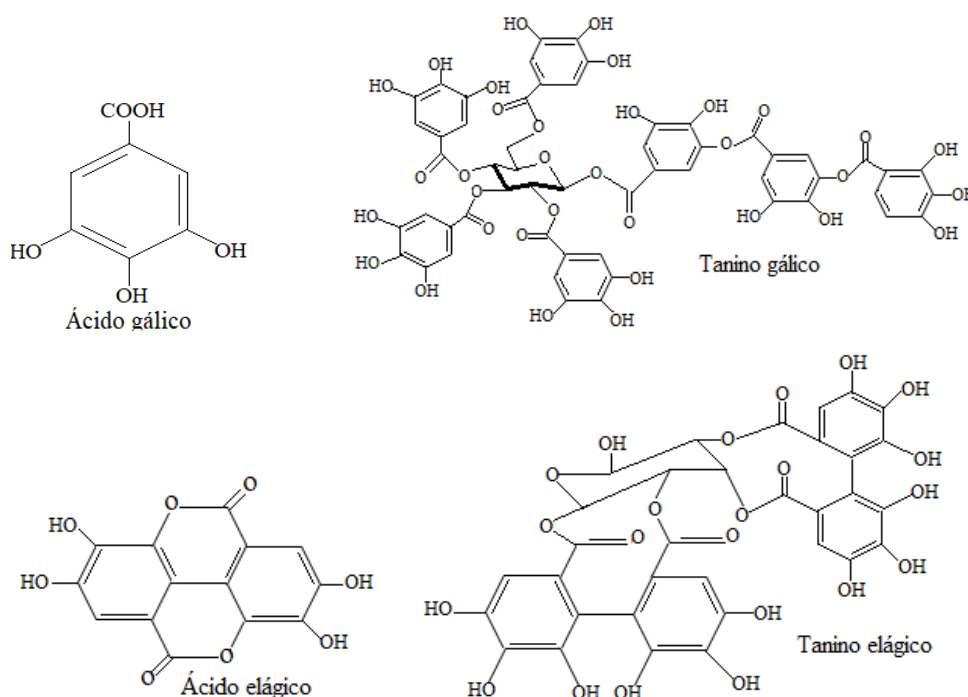
Fonte: Das et al. (2020).

Os taninos condensados compõem mais de 90% da produção comercial mundial de taninos, sendo que as principais fontes exploradas compreendem espécies da *Acacia mearnsii*, Mimosa, Quebracho e alguns pinheiros e abetos. Outras novas fontes compreendem as culturas de uva, café e cacau (PIZZI, 2006; KUES, 2007; ARBENZ e AVÉROUS, 2015).

2.3.2 Taninos hidrolisáveis

Os taninos hidrolisáveis são constituídos de fenóis simples como o ácido gálico e elágico e ésteres com um açúcar, principalmente glicose. São divididos em duas classes: galotaninos e elagitaninos. Os galotaninos compreendem a classe mais simples dos taninos hidrolisáveis, são formados por unidades de ácido gálico e polioliol. Embora uma grande variedade de resíduos de polioliol é possível, a maioria dos galotaninos isolados de matrizes vegetais contém somente um resíduo de polioliol derivado de glicose. Os elagitaninos são formados por galotaninos contendo uma unidade monomérica com um eixo de quiralidade após um acoplamento oxidativo entre pelo menos duas unidades galoiol. O monômero básico é o hexa-hidroxi-difenol (HHDP) (HASLAM, 1989; KHANBABAEE, VAN e REE 2001; PIZZI, 2003). A Figura 10 apresenta a estrutura química das duas classes de taninos hidrolisáveis.

Figura 10- Estrutura química dos taninos hidrolisáveis.



Fonte: Verza (2007).

Os taninos hidrolisáveis ocorrem principalmente em partes lenhosas das plantas e em sementes, comumente são extraídos de espécies de castanhas e tara (*Caesalpinia spinosa*). Algumas espécies produzem galotaninos ou elagitaninos, enquanto outros produzem misturas complexas contendo taninos elágico, gálico e condensados, por exemplo. Comumente estão

dispostos em torno de uma molécula central de glicose (estrutura básica do ácido tânico). O local de ligação para o processo de polimerização é geralmente a porção carboxila, contudo as porções OH desempenham um papel significativo na formação de macromoléculas. A Tabela 5 apresenta algumas das principais aplicações dos taninos hidrolisáveis.

Tabela 5- Resumo de algumas fontes e aplicações de taninos hidrolisáveis.

Tipos de aplicações	Propriedades	Fontes
Curtimento de couro	Resistência da superfície	Coriaria nepalensis
Resina plástica e adesivos	Resistência à água	Castanhas
Preservação de madeira	Proteção à fungos	Castanhas
Melhoria da qualidade do vinho	Melhora do sabor	Caesalpinia tinctoria

Fonte: Das et al. (2020).

Por apresentarem baixa disponibilidade, limitada a 10% da produção mundial comercial de taninos, alto custo, nucleofilicidade fraca e baixa reatividade com formaldeído e outros aldeídos, esta classe de taninos torna-se menos atraente em comparação ao taninos condensados (KUES, 2007; PIZZI, 2008; ARBENZ e AVÉROUS, 2015; KY et al., 2016; SHIRMOHAMMADLI, EFHAMISISI e PIZZI, 2018).

2.3.3 Extração de tanino: principais técnicas e fatores interferentes no processo

O auge da extração de taninos ocorreu nos anos de 1948 e 1950, desde então, várias técnicas vêm permitindo a exploração destes compostos em matrizes naturais. A importância dos taninos para as mais variadas aplicações também desencadeou uma busca constante por novos métodos de extração e melhorias em seus parâmetros operacionais (ROUX et al., 1975; SHIRMOHAMMADLI, EFHAMISISI e PIZZI, 2018).

Dentre as várias técnicas aplicadas na extração de taninos, a Extração Sólido-Líquido é a mais tradicional, outras técnicas mais avançadas incluem a Extração assistida por Micro-ondas, Extração Assistida por Ultrassom, Fluídos Supercríticos e Extração com Água Pressurizada (DAI e MUMPER, 2010).

A Extração Sólido-Líquido (SLE do inglês *Solid-liquid extraction*) é baseada no contato direto entre o solvente e a matriz vegetal. Ao atingir a parede celular do material, o solvente retira os taninos e os transfere para o mesmo, resultando no extrato (MAILLOA et al., 2013). Esta técnica possibilita o uso de vários tipos de solventes, tais como orgânicos,

soluções aquosas e líquidos iônicos. A SLE é comumente realizada por meio de um extrator de Soxhlet, cujo procedimento experimental é bem relatado por Jensen (2007) e Luque de Castro e Priego-Capote (2010). Esta técnica é umas das mais antigas e usadas frequentemente em procedimentos de extração de compostos presentes em amostras sólidas, e para aderir mais estritamente ao seu aspecto físico-químico deveria ser denominada "lixiviação". A SLE não serve apenas para remover e separar compostos de interesse em frações insolúveis de alto peso molecular, mas também de outros compostos que podem interferir nas etapas subsequentes de processos analíticos (LUQUE DE CASTRO E PRIEGO-CAPOTE, 2010). A SLE tem sido amplamente utilizada nos processos de extração de taninos de diversas fontes vegetais, devido a sua facilidade de operação, baixo custo e eficiência no rendimento final (MAKKAR, 2003; MARKOM et al., 2007; DE HOYOS-MARTÍNEZ et al., 2019).

A Extração Assistida por Micro-ondas (MAE do inglês *Microwave assisted extraction*) é uma técnica que combina o uso de solventes e o rápido aquecimento em micro-ondas. A interação direta do aquecimento da amostra e do solvente pela radiação eletromagnética, promove melhorias significativas no processo de extração, isso ocorre porque o efeito do aquecimento no solvente aumenta sua solubilidade, e ao mesmo tempo expande os poros do material vegetal, ampliando a área de contato entre ambos (ROUTRAY e ORSAT, 2012). Na perspectiva da química verde, a MAE é considerada ambientalmente amigável quando comparada a outros métodos tradicionais, suas principais vantagens estão associadas a redução do tempo de extração, atribuída ao rápido aquecimento promovido por micro-ondas, a melhoraria de transferência de massa devido a agitação proporcionada pela irradiação e o menor consumo de solventes (JAIN et al., 2013; DE HOYOS-MARTÍNEZ et al., 2019).

A técnica de Extração Assistida por Ultrassom (UAE do inglês *Ultrasonic-Assisted Extraction*) é baseada no fenômeno de cavitação acústica provocado pela formação de ondas ultrassônicas longitudinais, que promovem a expansão e compressão de moléculas dentro de uma fase líquida, estimulando a formação de microbolhas de gás com alta área superficial. O colapso destas microbolhas e a superfície de um material sólido desencadeia a formação de zonas de alta temperatura e pressão, onde são gerados micro jatos e ondas de choque que causam um efeito mecânico e facilitam a difusão do solvente sobre a matriz, melhorando consideravelmente a transferência de compostos (LUQUE DE CASTRO E PRIEGO-CAPOTE, 2010). As principais vantagens do uso da UAE comparadas com as técnicas

convencionais, estão associadas ao alto rendimento na extração de taninos, redução do tempo de extração e baixa quantidade de solventes, além disso a UAE pode ser realizada em temperaturas brandas, preservando as características de compostos termicamente instáveis (LUQUE-GRACIA e LUQUE DE CASTRO, 2003).

A extração com fluídos supercríticos (SFE do inglês *Supercritical Fluid Extraction*) é uma operação unitária fundamentada no potencial de um fluído como solvente, submetido a temperatura e pressão acima de seu ponto crítico. O ponto crítico de uma substância pura é definido pela máxima pressão e temperatura pela qual este atinge um equilíbrio de estado líquido-vapor. Estas condições extremas provocam alterações das características iniciais do fluído, como a viscosidade e densidade, de modo que este se torna supercrítico e seu estado entre líquido e gás se torna indistinto (BRUNNER, 2005). Estes fluídos, denominados supercríticos passam a apresentar capacidade de transporte superiores de líquidos e poder de penetração semelhante a gases, estas características são as principais responsáveis pela seletividade e eficácia destes solventes de extração (NAHAR e SARKER, 2005). Na SFE a extração de compostos fenólicos em matrizes vegetais é realizada em modo batelada, com o empacotamento da matriz em um reator de aço inoxidável com aquecimento e pressurização (BRUNNER, 2005). Muitos fluídos são empregados na extração pela técnica SFE, como o etanol, butano, pentano, óxido nitroso, amônia, trifluorometano e água. Além destes solventes, o CO₂ se destaca pelo seu poder como solvente neste tipo de processo. De maneira resumida as vantagens do uso do CO₂ supercrítico estão associadas a sua capacidade de dissolver compostos não polares ou ligeiramente polares, além da sua alta afinidade com compostos orgânicos de baixo e alto peso molecular (BRUNNER, 1987).

A extração com água pressurizada (PWE do inglês *Pressurized Water Extraction*) baseia-se no uso da água como solvente de extração em condições subcríticas, ou seja seu ponto de ebulição de 100 °C em pressão atmosférica e pressão de 0,1 MPa (Megapascal) são elevados aos pontos críticos de 374 °C e 22,1 MPa. Nestas condições seu estado líquido continua sendo conservado, mas algumas de suas propriedades, tais como viscosidade, polaridade e tensão superficial são consideravelmente reduzidas. Estas alterações aumentam sua capacidade de transferência de taninos presentes em matrizes vegetais, bem como de outros compostos fenólicos. As principais diferenças entre a PWE e a SLE usando água quente, correspondem às condições de temperatura e pressão nas quais os solventes são submetidos. Dentre as vantagens da PWE se destacam o uso de solvente atóxico e a extração

seletiva de taninos em função da mudança de pressão e temperatura (VERGARA-SALINAS et al., 2013; DE HOYOS-MARTÍNEZ et al., 2019).

A extração de taninos em matrizes vegetais é influenciada por diversos fatores, como sua natureza química, método de extração, tamanho das partículas da amostra, tempo de armazenamento, bem como a presença de substâncias interferentes. O procedimento adotado deve considerar antecipadamente a natureza da amostra e particularmente seu estado físico. Entretanto, como regra geral, as condições de extração devem ser brandas para que se evite alterações bioquímicas, oxidação e degradação das amostras (COLLINS e YAZAKI, 1995; ANTOLOVICH et al., 2000; PINELO et al., 2005; SHIRMOHAMMADLI, EFHAMISISI e PIZZI, 2018; BACELO, SANTOS e BOTELHO, 2016). Outros fatores que também interferem na extração de taninos são: preparo da matriz, tipo de solventes, temperatura e tempo de extração.

✓ Preparo da matriz: Algumas normas de manipulação e conservação voltadas ao preparo da matriz vegetal garantem redução das interferências externas e condições ambientais, as quais os taninos estão susceptíveis. Os níveis de tanino em matrizes vegetais podem ser afetados em diversos estágios, desde o desenvolvimento da planta, a coleta do material, armazenamento, o preparo da matriz até a técnica aplicada para a extração destes compostos. Em geral, o preparo de amostras sólidas envolve algumas etapas de higienização, moagem e homogeneização, que podem ser precedidas por secagem em baixas temperaturas ou liofilização. Os processos de secagem ou liofilização objetivam remover parte da umidade da amostra, facilitando desta forma o processo de preparo do material pré extração. Ambas técnicas demandam atenção especial, pois podem comprometer a qualidade das amostras. A liofilização geralmente é a técnica mais recomendada, por preservar a composição de polifenóis da matriz, porém a capacidade de extração pode ser reduzida pela sua aplicação. A secagem com aumento gradual de temperatura parece ser a melhor alternativa, no entanto, esta também apresenta limitações, um controle rígido da temperatura é necessário para que não ocorram alterações da estrutura molecular dos taninos (HAGERMAN, 1988).

Para amostras líquidas, o preparo inicial demanda por processos de filtração ou centrifugação (STALIKAS, 2007; ELGAILANI e ISHAK, 2016). Para amostras sólidas, recomenda-se aplicar um processo de maceração do material, ou ainda trituração, desde que o tamanho da partícula não apresente tamanho inferior a 250 μm . Partículas com tamanho inferiores a esta medida reduzem consideravelmente o rendimento da extração

(DESHPANDE e CHERYAN, 1985). Em relação ao armazenamento das amostras, uma das opções que visa preservar as características naturais dos taninos é o congelamento. A etapa seguinte, recomendada para o preparo e posterior extração dos compostos nas amostras congeladas é liofilização do material ou ainda secagem em estufa (DAI e MUMPER, 2010). Estes procedimentos objetivam remover a umidade do material, visto que, na presença de água algumas enzimas reagem com os fenóis causando mudanças drásticas na estrutura química dos taninos. Vale ressaltar que quando se opta pela secagem das amostras em estufa, a temperatura deve ser rigorosamente controlada, não devendo exceder 55 °C. Esta condição de temperatura promove a remoção da umidade e permite a desidratação das amostras, ademais é uma faixa de temperatura segura, que não oferece riscos de inativação de compostos fenólicos (PINELO et al., 2005; SHIRMOHAMMADLI, EFHAMISISI e PIZZI, 2018).

✓ Solventes: A solubilidade dos taninos é influenciada pelos seus grupos hidroxilas que são hidrofílicos, ou seja, polares, por isso estes compostos são solúveis em água, álcool e acetona e insolúveis em éter puro, clorofórmio, benzeno e suas combinações (ANTOLOVICH et al., 2000; ISENMANN, 2012). As soluções aquosas de metanol, etanol ou acetona, bem como acetato de etila apresentam os melhores rendimentos para extração de taninos hidrolisáveis, enquanto que os solventes orgânicos não polares (n-hexano, éter de petróleo) e solventes com baixa força de extração (clorofórmio, diclorometano) são geralmente usados no pré-tratamento de amostras para remover lipídios e clorofila ou para prevenir reações enzimáticas. O uso somente do metanol tende a ser mais efetivo quando os compostos alvos são taninos de baixo peso molecular ou ainda quando há o processamento de matrizes contendo grandes quantidades de enzimas, ou seja, matrizes vegetais compostas de cascas ou frutas. Já para taninos de alto peso molecular, o solvente mais indicado é a acetona, preferido pelo fato deste apresentar poucas possibilidades de reação com este tipo de tanino (OKUDA et al., 1989; MUELLER-HARVEY, 2001). Na indústria, a água é o solvente mais utilizado em processos de extração de taninos, por apresentar segurança e baixo custo, além disso é capaz de extrair concentrações de taninos que variam de 29 a 887 mg.g⁻¹ de extrato seco (DE HOYOS-MARTÍNEZ et al., 2019). Um dos fatores que pode dificultar o processo de extração de taninos é o grau de polimerização dos fenólicos. A interação destes compostos com outros constituintes podem desencadear a formação de complexos insolúveis, dificultando a extração (NACZK e SHAHIDI, 2004). Neste sentido, estudos que apontem os

efeitos dos solventes de extração são bastante válidos por fornecerem informações mais completas acerca da eficiência de extração em função do solvente.

✓ Temperatura: A temperatura é um parâmetro bastante relevante na extração de taninos. Apesar de vários estudos indicarem efeitos positivos em extrações com temperaturas entre 50 e 120 °C, tais como maior solubilidade e maior transferência de massa no extrato, altas temperaturas, acima de 100 °C, também podem causar a instabilidade e oxidação dos compostos fenólicos, bem como a desnaturação das membranas, fatores que conseqüentemente reduzirão o rendimento da extração (COLLINS e YAZAKI, 1995; CACACE e MAZZA, 2003; PINELO et al., 2005; PING et al., 2011; ARBENZ e AVÉROUS, 2015; SHIRMOHAMMADLI, EFHAMISISI e PIZZI, 2018).

✓ Tempo de extração: O tempo de extração, ou seja, tempo de contato entre o material e os solventes, pode variar de minutos a horas. Períodos de extração, variando de 1 minuto a 24 horas foram relatados na literatura (PRICE e BUTLER, 1977; CORK e KROCKENBERGER, 1991; KHANBABAEE e REE, 2014; ARBENZ e AVÉROUS, 2015). Parece não haver uma regra a ser seguida, quando se trata do tempo de contato entre a matriz e o solvente de extração. Alguns estudos indicam que longos tempos de extração favorecem a porcentagem de taninos extraídos. Enquanto outros afirmam que o rendimento é independente do tempo de contato ao agente extrator ou contrariamente, prolongadas extrações podem ocasionar a oxidação dos compostos (MARKOM et al., 2007). Neste contexto, acredita-se que o tempo de contato ideal para que ocorra a máxima extração de taninos dependerá das características da matriz vegetal. A introdução de um estudo estatístico que aponte os melhores rendimentos de extração em função do tempo também é bastante válido, pois avaliações dos parâmetros operacionais nos processos de extração de taninos, concedem subsídios para um melhor rendimento destes compostos.

2.3.4 Métodos aplicados na quantificação de taninos

Grande parte das informações relacionadas às características e a estrutura química dos taninos, são obtidas a partir de suas unidades monoméricas, sendo que para taninos totais os mais comuns são os compostos à base flavonóis, galoflavanóis, galato de flavanol e catequina. Para taninos hidrolisáveis as referências são baseadas em ácido gálico e derivados, ácido elágico e ácidos hexahidroxidifênicos (OKUDA, 2005; RICCI et al., 2015).

Uma série de métodos foram desenvolvidos visando a identificação e quantificação de diferentes classes de taninos presentes em matrizes vegetais. Os mais comuns estão divididos em cinco categorias: colorimétricos, volumétricos, gravimétricos, precipitação de proteínas e mistos. Nenhum destes métodos é completamente satisfatório para analisar todas as classes de taninos, por isso muitas vezes a quantificação destes compostos demanda por uma abordagem multimétodos (WATERMAN e MOLE, 1994; TINKÍLÍÇ e UYANÍK, 2001). A saber, todos os métodos desenvolvidos para quantificação de taninos apresentam vantagens e desvantagens. Os métodos volumétricos e colorimétricos já receberam críticas por erros relacionados ao longo tempo de reação, necessário para o desenvolvimento de complexos coloridos passíveis de leitura em espectrofotômetro (LAU et al., 1989). Por outro lado, os procedimentos gravimétricos, são repreendidos pela falta de sensibilidade e baixa repetibilidade em amostras com baixos teores de taninos (MAKKAR et al., 1995). O método de precipitação de proteínas é geralmente bem aceito, porém bem menos que os procedimentos colorimétricos (HAGERMAN, 1989). Considerando o exposto, muitos dos trabalhos que buscam uma melhor confiabilidade dos resultados e a redução das interferências nas análises, aplicam estes métodos de maneira combinados, ou ainda, isolados e repetidos, conforme objetivo de identificação do composto alvo (WATERMAN e MOLE, 1994; TINKÍLÍÇ e UYANÍK, 2001).

Os ensaios colorimétricos são os mais utilizados para a análise de taninos, estes por sua vez contemplam várias metodologias que permitem a quantificação particular para cada classe de taninos. O Fólin-Ciocalteu, por exemplo é utilizado frequentemente para quantificação dos fenóis totais. Os métodos de vanilina- HCl, butanol-HCl, são usados para quantificar taninos condensados; o método da rodanina analisa os galotaninos e o método Wilson e Hagerman é empregado na determinação de elagitaninos (WATERMAN e MOLE, 1994; MUELLER-HARVEY, 2004; MONTEIRO et al., 2005; SIENIAWSKA e BAJ, 2017). O método Folin-Ciocalteu desenvolvido por Otto Folin e Vintila Ciocalteu (1927) é o substituto do Folin-Denis, ambos são baseados na reação do reagente ácido fosfotúngstico-fosfomolibdico com hidroxilas fenólicas, em condições alcalinas promovida por uma solução de carbonato de sódio saturada. O Folin-Ciocalteu ganhou preferência por apresentar maior sensibilidade de detecção de taninos, devido ao aumento da concentração de molibdato e também pela adição de sulfato de lítio que impede a precipitação de sais complexos de sódio nas amostras (DESHPANDE et al., 1986). O produto da reação do método Folin-Ciocalteu é

um complexo de coloração azul, passível de leitura em espectrofotômetro em comprimento de onda entre 620 a 740 nm. Os grupos hidroxilas ou ainda grupos potencialmente oxidáveis presentes nas amostras determinam a coloração final da solução, as moléculas reduzidas promovem a coloração azul do meio, as não reduzidas induzirão uma coloração amarela. Este método é amplamente empregado na quantificação de taninos, principalmente em matrizes vegetais e como padrão de leitura o ácido tânico é o mais utilizado (FOLIN e CIOCALTEU, 1927; SWAIN e HILLIS, 1959; SINGLETON e ROSSI, 1965).

Outro método colorimétrico bastante utilizado na quantificação de taninos é o Azul de Prússia, desenvolvido por Price e Butler (1977). Este por sua vez, tem como base na reação de redução do íon férrico a íon ferroso pelas hidroxilas fenólicas, formando um complexo de ferrocianeto ferroso, passível de leitura numa absorção máxima de 720 nm. Este método não faz distinção entre classes de taninos, como taninos condensados e outros compostos fenólicos, por isso geralmente é empregado na quantificação de taninos totais. Os compostos polifenólicos com diferentes graus de polimerização e padrões de hidroxilação reagem distintamente com os reagentes empregados neste método. A reação da quercetina comparada a catequina é um bom exemplo, nas mesmas condições de ensaio, a primeira produz uma absorvidade molecular 84% superior em relação a segunda (PRICE e BUTLER, 1977; DESHPANDE et al., 1986).

Para determinação de taninos condensados o método de vanilina-HCl, descrito por Swain e Hillis (1959) é largamente empregado em matrizes vegetais devido a sua sensibilidade, especificidade e simplicidade. Embora este reagente detecte flavonóides monoméricos e poliméricos, é bastante específico para flavan-3-ols, di-hidrocalconas e proantocianinas que possuem uma ligação simples na posição 2,3 no anel B e grupos hidroxilas livres orientados pela posição meta do mesmo anel. A reação positiva é indicada pelo aparecimento da coloração rosa claro a cereja profundo, quando as amostras apresentam leucoantocianidinas (catequinas) e proantocianidinas (taninos), o pico de absorção para leitura em espectrofotômetro é 500 nm (SARKAR e HOWARTH, 1976). Por ser um precursor de taninos condensados, a catequina é comumente empregada como padrão para construção da curva de referência (PRICE e BUTLER, 1977).

Taninos condensados também podem ser quantificados pelo método butanol-HCl, o princípio deste método se baseia na reação de formação da antocianidina, pela clivagem catalisada do HCl na presença do butanol, que oxidam ligações interflavanoide resultando na

produção de antocianidinas. O produto final apresenta coloração vermelha, permitindo a leitura em espectrofotômetro em comprimento de onda de 550 nm. A conversão de taninos condensados em antocianidinas, embora não seja quantitativa, ainda é um dos métodos analíticos mais convenientes e amplamente utilizados para estimar as quantidades de taninos condensados em tecidos vegetais. A diferença entre o método butanol-HCl e o método vanilina-HCl, é que o primeiro mede o número total de resíduos de flavonóides presentes, enquanto o segundo mede o número de moléculas (HEMINGWAY et al., 1989).

Os ensaios de Rodanina e Wilson e Hagerman também são amplamente utilizados na quantificação de taninos de diferentes classes. O Rodanina é específico para estabelecer o conteúdo de galotaninos, enquanto Wilson e Hagerman permite estimar a presença de elagitaninos. Em ambos os ensaios, a amostra é submetida a hidrólise para liberação de ácido gálico (pelo corante rodamina) ou ácido elágico (pela reação com o nitrito de sódio), respectivamente, produzindo uma cor intensa na amostra, que pode ser medido espectrofotometricamente (HEMINGWAY et al., 1989; SIENIAWSKA e BAJ, 2017).

A precipitação com proteína também é um dos métodos utilizados para determinação dos teores de tanino em amostras. Este método também possibilita determinar a atividade biológica do tanino na matriz vegetal (HAGERMAN, 1989). A precipitação com proteína é baseada na formação de complexos entre a proteína padrão e o tanino. Estes complexos podem ser reversíveis, quando estabelecidos por ligações de hidrogênio ou interações hidrofóbicas, ou ainda irreversíveis em função de ligações covalentes, as quais implicam na redução de oxidação. As leituras são realizadas com base na formação do complexo íon férrico-fenol em meio alcalino (HAGERMAN e BUTLER, 1978). Algumas especificidades interferem na formação dos complexos, as interações entre a proteína e os taninos estão susceptíveis ao pH do meio, bem como a afinidade entre o tanino e a proteína padrão. Este por sua vez é medido em graus de magnitude: alta, moderada e baixa afinidade. Como exemplos de proteínas que apresentam alta afinidade na formação de complexos tanino-proteína podemos citar a poliprolina e a polivinilpirrolidona. E como exemplos de proteínas de baixa afinidade, temos a ribonuclease, citocromo C e lisozima (HAGERMAN, 1989).

Dentre os métodos gravimétricos, os mais comuns são o Pó de pele e o Índice de Stiasny (PIZZI, 1994). O método do Pó de pele é consolidado pela American Society for Testing and Materials (ASTM) e também pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). A ASTM D 6401 é específica para a determinação de taninos e não taninos

presentes em extratos vegetais. O teor de taninos quantificados por este método é calculado considerando os sólidos solúveis após a reação entre a amostra e o pó de pele. Na prática este método é pouco disseminado devido a exigência de equipamentos específicos, uso do pó de pele comercial e complexidade nas fases de execução da metodologia (CALEGARI et al., 2016).

O Índice de Stiasny é uma metodologia simples e de fácil aplicação. Este método é baseado na formação de produtos precipitados, obtidos pela reação do tanino com o formaldeído, em meio ácido (o HCl é empregado como agente acidificante) e sob condições brandas de aquecimento. É amplamente aplicado em estudos que buscam explorar novas fontes de taninos para a fabricação de adesivos, pois ele é capaz de fornecer uma medida comparativa da quantidade de taninos reativos ao formaldeído (PIZZI, 1983).

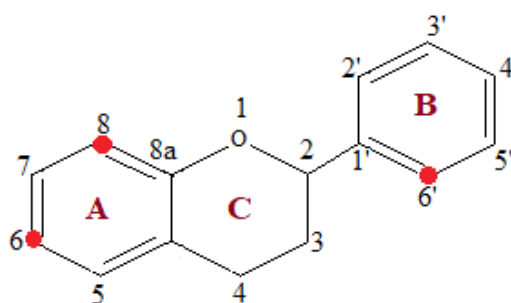
O avanço da ciência analítica nas últimas décadas tem permitido a modernização e aplicação de novos métodos de identificação e quantificação de taninos, com destaque para os cromatográficos: Cromatografia Líquida (HPLC - High-Performance Liquid Chromatography), Cromatografia Gasosa (GC), Espectrometria de Massa por Cromatografia em Fase Líquida (LC-MS), Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS). Outros métodos compreendem a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) (AJILA et al., 2010; SIENIAWSKA e BAJ, 2017). Independente do método aplicado na quantificação de taninos, a seleção do mesmo deve considerar alguns parâmetros importantes, como a natureza química dos compostos, método de extração, tempo e condições de armazenamento, tamanho de partícula, seleção de padrões e possíveis substâncias interferentes (AJILA et al., 2010; SIENIAWSKA e BAJ, 2017).

2.3.5 Modificação química de taninos

Uma grande variedade de reações químicas pode ser aplicadas na modificação da estrutura química dos taninos, especialmente dos condensados. A reatividade presente na posição C6 e C8 do anel A e C6' do anel B (Figura 11) determina o acesso aos sítios destes flavonoides, e permitem a modificação em seu arranjo estrutural. Os taninos podem ser modificados quimicamente, quando se objetiva um aumento da sua reatividade dos grupos

OH, acrescer sua solubilidade em solventes orgânicos, ou ainda para melhorar seu processamento (ARBENZ e AVÉROUS, 2015).

Figura 11- Sítios ativos presentes nas estrutura química dos taninos condensados, passíveis de reatividade.



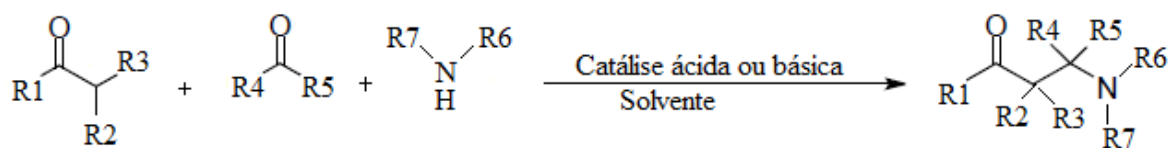
Fonte: Adaptado de Arbenz e Avérous (2015).

Divididas em três categorias, as principais modificações químicas dos taninos são: reatividade heterocíclica, reatividade do grupo hidroxila e reatividade dos sítios nucleofílicos. Em cada umas destas categorias, diferentes reações possibilitam o acesso e a reorganização da estrutura dos taninos, resultando na construção de novos blocos os quais permitem a síntese de novos produtos (ARBENZ e AVÉROUS, 2015).

2.4 REAÇÃO DE MANNICH

A reação de *Mannich* foi desenvolvida no ano de 1912, pelo químico Carl Ulrich Franz Mannich, professor de química farmacêutica da Universidade de Göttingen na Alemanha. Com base no trabalho anterior de Tollens e Van Marlem, os quais observaram que a reação entre acetofenona, formaldeído e cloreto de amônio, gerava uma amina terciária, o jovem professor, que na época tinha apenas 35 anos, em um de seus experimentos, adicionou ácido a uma solução de antipirina e urotropina obtendo um precipitado cristalino. Em pouco tempo, Mannich percebeu que era possível obter aminas alquiladas a partir da condensação de um aldeído não enolizável, aminas primárias, secundárias ou amônia e um substrato contendo pelo menos uma ligação C-H ativa (TRAMONTINI e ANGIOLINI, 1994; FILHO et al., 2017). Com mais de 60 artigos publicados sobre este tópico, Mannich demonstrou a grande aplicabilidade e versatilidade da reação na obtenção de produtos aminometilados. A Figura 12 apresenta a metodologia clássica da Reação de *Mannich*.

Figura 12- Representação geral da clássica Reação de *Mannich*.



Fonte: Adaptado de Mangrich, Doumer e Mallmann (2014).

A diversidade estrutural da base de *Mannich* decorre principalmente dos diversos tipos de substratos que podem ser submetidos a aminometilação e da variedade de compostos de amina e aldeídos que podem ser potencialmente empregados na reação. Como fonte de amina para a clássica reação de *Mannich*, geralmente são empregadas aminas alifáticas secundárias, tais como a dietanolamina ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$), elas são as preferidas por serem mais básicas comparadas às primárias e as aromáticas. Aminas terciárias também são utilizadas, tendo como fonte a trietanolamina. O uso de amônia, na forma de sal de amônio também é bastante comum, por exemplo o cloreto de amônio (NH_4Cl), pode ser empregado como reagente de amina em reações de aminometilação ou aminoalquilação. Já as fontes de aldeído, se concentram em torno do formaldeído (CH_2O) e o paraformaldeído $\text{OH}(\text{CH}_2\text{O})$ (ROMAN, 2015). Independentemente de sua diversidade estrutural da base de *Mannich*, todos os substratos devem conter um grupo funcional de ativação, como um elemento crucial necessário para tornar o substrato ativo na reação (TRAMONTINI e ANGIOLINI, 1994; ROMAN, 2015).

A reação de *Mannich* geralmente é conduzida em meio aquoso ou alcoólico, sob catálise básica ou ácida, sendo esta última mais comum. Em catálise ácida, o composto fonte de amina reage com o composto carbonílico enolizável, formando um intermediário hemiaminal, que em processo de desidratação produz o íon imínio. Este íon reage com o composto carbonílico não enolizável (nucleofílico) formando a base de *Mannich* (TRAMONTINI e ANGIOLINI, 1994; FILHO et al., 2013; FERNANDES, 2016).

Vários compostos podem atuar como elemento enolizável para a reação de *Mannich*. Em geral opta-se por substâncias dotadas de propriedades nucleofílicas, pois estas permitem reações de substituição e alterações em suas estruturas. A escolha do elemento enolizável também deve considerar suas características reacionais, bem como suas restrições, pois o uso de substâncias inadequadas tendem a desencadear reações incontroláveis que

consequentemente comprometem a qualidade do produto final. Assim, de acordo com a finalidade, a base de *Mannich* pode ser preparada com diferentes compostos, desde que apresentem um grupo funcional com estrutura adequada (ROMAN, 2015).

Uma das maiores vantagens da reação de *Mannich*, é sua capacidade de proporcionar uma série de ligações entre o substrato e os agentes reacionais que fornecem diversas possibilidades de formação de novos produtos. Outras vantagens desta reação estão associadas a regioselectividade de substratos multifuncionais que permitem a realização de reações de polimerização. Quando o substrato possui um grupo amina é possível desenvolver reações que produzam derivados poliméricos ou produtos cíclicos (TRAMONTINI e ANGIOLINI, 1994).

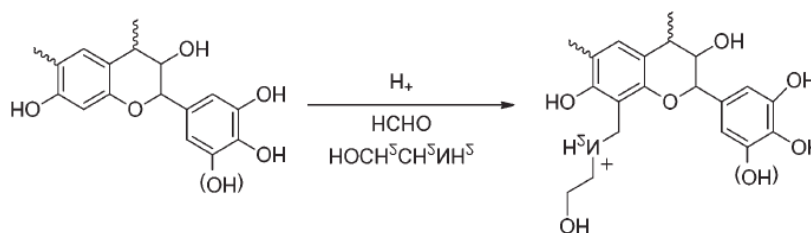
Algumas das limitações desta reação orgânica estão relacionadas ao meio fortemente ácido, longos tempos de duração e demanda por altas temperaturas, condições que muitas vezes as torna inconveniente, pois alguns substratos podem apresentar sensibilidade nestas condições (FILHO et al., 2013; ROMAN, 2015). Neste contexto, novas versões da reação de *Mannich* foram desenvolvidas a fim de facilitar a obtenção de produtos β -aminocarbonilados. A versão bimolecular, por exemplo, representa um grande avanço no escopo e eficiência da reação de *Mannich*, ela se diferencia da versão clássica especialmente pelo preparo independente do agente aminometilante (cátions imínio ou iminas). A pré-formação destes agentes garantem alta concentração do eletrófilo, propiciam reações mais rápidas e com condições mais brandas, além de reduzirem a formação de subprodutos (TRAMONTINI e ANGIOLINI, 1994).

A utilização de íons de imínio, que são importantes espécies reativas na síntese orgânica para formação de ligações carbono-carbono e carbono-heteroátomo, como intermediários sintéticos é largamente empregada na obtenção de produtos naturais e de compostos biologicamente ativos. O uso de iminas por sua vez, as quais são espécies reativas susceptíveis à adição de reagentes nucleofílicos, são amplamente empregadas como intermediários químicos, sua função como agente aminometilante permite que aminas primárias sejam usadas na reação de *Mannich*, o que não era possível na versão clássica de *Mannich*.

As contribuições mais relevantes da reação de *Mannich* são voltadas para a química farmacêutica, contudo esta reação possui uma conexão forte na química orgânica industrial em diversos usos, como na fabricação de materiais poliméricos, resinas, revestimentos e

aditivos (TRAMONTINI e ANGIOLINI, 1994; ROMAN, 2015). Nos últimos anos, vários estudos relatam o emprego desta reação na síntese de novos agentes coagulantes a base de tanino para tratamento de águas e efluentes (SÁNCHEZ-MARTÍN; GÓMEZ-MUÑOZ, 2010; SÁNCHEZ-MARTÍN; BELTRÁN-HEREDIA; COCO-RIVERO, 2014; GREYND et al., 2018). A Figura 13 apresenta a clássica reação de *Mannich* com taninos.

Figura 13- Reação de *Mannich* com taninos.



Fonte: Arbenz e Avérous (2015).

A clássica reação de *Mannich* quando utiliza o formaldeído como composto carbonílico não enolizável, é denominada reação de aminometilação (ROMAN, 2015). A reação de aminometilação é tipicamente conduzida numa faixa de pH entre 2 a 6,5 e preferencialmente entre 3 a 5, utilizando um ácido forte, geralmente ácido clorídrico (HCl). A proporção molar entre os reagentes que formam a base de *Mannich* também é um fator determinante na reação. Entre o aldeído e o composto fonte de amina, a razão molar pode variar entre 3:1 a 0.5:1, preferencialmente adota-se a razão 1.5:1. Entre o aldeído e o tanino, a proporção é de 4:1 até 0.1: 1, na maioria dos casos a ordem é de 1.8:1 (TRAMONTINI e ANGIOLINI, 1994).

É importante ressaltar que uma relação de proporção inadequada entre estes compostos pode comprometer o desenvolvimento total da reação, impactando diretamente na qualidade do produto final. Como exemplo básico, podemos citar a síntese de coagulante orgânicos a base de tanino, produzido via reação de *Mannich*, um excesso de formaldeído provoca a gelificação do tanino e o produto final adquire característica de insolubilidade, tornando-o impróprio para o consumo (DAVID et al., 1998; LAMB et al., 2002). Ainda em relação à síntese de coagulantes orgânicos, quando realizada de maneira efetiva, a aminometilação confere caráter catiônico à matriz do tanino, alterando sua estrutura química, processo também conhecido como cationização. Contudo suas principais características, tais

como solubilidade, estabilidade em diferentes níveis de pH e atividade quelante em metais pesados são mantidas. O novo produto carregado positivamente é capaz de desestabilizar coloides aniônicos e através da coagulação é capaz de remover uma ampla variedade de poluentes, como surfactantes, corantes e matéria orgânica (BELTRÁN-HEREDIA, SÁNCHEZ-MARTÍN e DÁVILA-ACEDO, 2011; GREYDA et al., 2018).

2.5 ENGAÇOS DE UVA COMO FONTE DE TANINO

No Brasil, a demanda comercial por taninos é suprida a partir da exploração de florestas plantadas da espécie *Acácia mearnsii de Wild*, popularmente conhecida como acácia negra. Originária da Austrália, a acácia negra atinge uma altura de até 18 metros, com folhas perenes de coloração verde-escura que podem medir até 14 cm de comprimento e frutos em formato de vagens castanhas-escuras (LORENZI, 2003). Extraído em grande escala para fins comerciais, o extrato da acácia negra é composto principalmente por taninos condensados e seus meros são formados por unidades de flavonoides constituídos por moléculas de profisetidina, prorobinetidina, catequina e prodelfinidina, além de gomas e açúcares (LORENZI et al., 2003; BIANCHI et al., 2015). Outras espécies que também são exploradas mundialmente como fontes de taninos hidrolisáveis e condensados são: *Castanea sativa*, *Eucalyptus globulus*, *Pinus sylvestris*, *Schinopsis lorentzii* e *Acacia* sp (FRAGA-CORRAL et al., 2020).

Por serem árvores de grande porte, estas espécies demandam por grandes áreas de plantio, uso de insumos agrícolas como fertilizantes e grande disponibilidade de água; fatores que contribuem com a redução gradativa da qualidade ambiental. Além disso, o tempo mínimo para extração dos taninos das espécies supracitadas é relativamente longo. Por exemplo, os maiores rendimentos de tanino nas cascas das acácias, são obtidos somente a partir do sétimo ano, após o plantio das mesmas. Está é mais uma problemática ambiental abordada neste estudo, diante do exposto apontar novas fontes de taninos a partir de resíduos e subprodutos de diferentes matrizes vegetais pode contribuir com um futuro mais sustentável. No Brasil, a ampla diversidade de culturas agrícolas e a grande quantidade de resíduos gerados pelo setor, representam inúmeras possibilidades para obtenção de matéria prima barata e com potencial aplicação em processos de bioconversão industrial.

A viticultura brasileira por exemplo, é um ramo agrícola que contribui para o desenvolvimento do meio rural gerando renda e movimentando a economia. Além disso integra-se como atividade turística em função da paisagem e de seus produtos que são bastante valorizados, especialmente sucos e vinhos (SANTIAGO-BROWN et al., 2015). No ano de 2018 a área plantada com videiras foi de 78.028 ha, destes aproximadamente 74% estão concentradas na região sul do país. Neste mesmo ano a produção de uva foi de aproximadamente 820 mil toneladas, os quais foram destinadas ao consumo *in natura*, ao processamento de vinhos, sucos e derivados (MELLO, 2018). Em termos de produção global e consumo, a uva ocupa a quinta posição no *ranking*, sendo que aproximadamente 60% de toda a produção é destinada ao processamento, principalmente para a produção de sucos e vinhos (MUHLACK et al., 2018).

De maneira geral, a cadeia produtiva da uva e de seus derivados tem evoluído nas últimas décadas, principalmente em relação às técnicas de manejo da cultura, bem como no desenvolvimento de novos produtos. Entretanto, esta indústria valiosa ainda enfrenta problemas em relação aos resíduos sólidos gerados no processamento da fruta. Estima-se que de toda a massa de uva colhida cerca de 30 a 40% é descartada como resíduo gerado no processo de vinificação sendo esta parcela composta por peles, sementes e engaços. Destes aproximadamente 25% são constituídos pelos engaços, material de menor valor comparado às sementes e peles que são amplamente empregadas nas indústrias de cosméticos e produtos farmacêuticos (BUSTAMANTE et al., 2007; PIÑEIRO et al., 2013; BARROS et al., 2015; RUIZ-MORENO et al., 2015).

Os engaços de uva (Figura 14) fazem parte da massa de resíduos gerados sazonalmente pela viticultura; também conhecido como pedúnculo, o engaço é formado por ramificações curtas ou pedicelos que são responsáveis pelo transporte de nutrientes e pelo suporte dos grãos de uva.

Figura 14- Morfologia do engaço de uva.



Fonte: a autora (2020).

O engaço compõe de 3 a 9% do peso do cacho de uva e apresenta em sua composição química alguns constituintes interessantes, tais como a celulose, hemicelulose, lignina, taninos condensados, antocianinas, proantocianidinas, flavonóis, ácido hidroxicinâmico e minerais como potássio, sódio, cálcio e magnésio (SOUQUET e MOUTOUNET, 2000; FERRER et al., 2001; BUSTAMANTE et al., 2007).

Posterior a lignina, os taninos compreendem o segundo grupo mais abundante de compostos fenólicos presentes em espécies vegetais (LAURICHESSE e AVEROUS, 2014). Nos engaços de uva, estão presentes compostos fenólicos, principalmente grupos flavan-3-óis, ácidos hidroxicinâmico, flavonóis e estilbenos, que atingem até 5,8% do peso seco do material. Em porções individuais encontram-se os precursores dos taninos condensados, tais como a catequina, dímeros B de procianidina, quercetina-3-O-glucuronídeo, quercetina-3-O-rutinosídeo. Sendo que as maiores concentrações correspondem a catequina, com variações de 0,004 a 85,800 mg/g de material; epicatequina cuja concentração oscila entre 0,004 a 13,300 mg/g de material; procianidina B1 e B3 com 0,020 a 13,730 e 0,0200 a 20,500 mg.g⁻¹ de material, respectivamente. Outros componentes compreendem as classes precursoras dos taninos hidrolisáveis, tais como o ácido gálico, ácido síngico e ácido cafárico, cujas concentrações podem variar entre 33, 32,2 e 16 mg.g⁻¹ de material, respectivamente (TEIXEIRA et al., 2014; BARROS et al., 2015).

Apesar da literatura ser bastante escassa, no que tange a caracterização tânica de engaços, principalmente para a espécie *Vitis labrusca*, é notório que este resíduo vegetal

apresenta grande potencial para exploração destes compostos, que podem ser empregado como bio recurso na síntese de novos produtos. Atualmente uma das principais aplicações do engaços de uva está voltada à fabricação de fertilizantes e de compostos alimentícios para animais. Outras aplicações em menor escala compreendem a produção de conservantes na indústria de alimentos (ANASTASIADI et al., 2012; RUIZ-MORENO et al., 2015).

Dentre os principais estudos que avaliaram possíveis aplicações dos engaços de uva se destacam o estudo de Spigno et al. (2008) no qual os autores investigaram os engaços como fonte de celulose e hemicelulose. Mazzaferro et al. (2011) avaliaram a produção de biocombustível via tratamento enzimático. Deiana et al. (2009) e Ozdenir et al. (2014) utilizaram engaços para obtenção de carvão ativado; e Portinho et al. (2017) avaliaram a remoção de cafeína de soluções aquosas através de adsorção com engaços de uva.

A extração de taninos de engaços de uva pode representar uma opção de valoração destes resíduos e uma fonte de matéria prima barata e sustentável para o desenvolvimento de novos produtos. Esta prática também pode impactar diretamente a questão ambiental, uma vez extraídas as substâncias tânicas, os engaços devem apresentar menor resistência a degradação biológica, reduzindo seu tempo de decomposição no meio ambiente.

2.6 ENGAÇOS DE UVA COMO FONTE DE BIOMASSA PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

A produção de carvão ativado (CA) a partir de biomassa lignocelulósica tem atraído a atenção de pesquisadores devido à grande disponibilidade de resíduos agroindustriais e também pelo baixo custo dos materiais adsorventes gerados. Bons resultados no que tange a características destes CA, tais como a grande área superficial e alta porosidade foram alcançados. Além disso, aplicações bem sucedidas destes adsorventes são reportadas na área da engenharia ambiental, especialmente em processos de adsorção aplicados na remoção de diversos poluentes presentes em águas residuárias, tais como corantes, metais pesados e pesticidas (ZANELLA, 2015; MECHATI et al., 2015).

Dentre os principais materiais celulósicos ou lignocelulósicos frequentemente usados na produção de CA sustentável se destacam os resíduos agrícolas, tais como restos de madeiras, cascas de frutas e de vegetais (DEIANA et al., 2009; MECHATI et al., 2015; YAGMUR et al., 2020).

Na viticultura, os engaços de uva parecem ser os resíduos mais interessantes para tal finalidade. Sua natureza química constituída por compostos de lignina, celulose e hemicelulose proporcionam alto teor de carbono, acima de 90 %, caracterizando este material como adequado para a produção de CA, uma vez que a disponibilidade de carbono é um requisito indispensável para a obtenção de CA de alta qualidade. A composição da biomassa tem efeito significativo na estrutura microporosa do produto final e a lignina presente no material precursor corresponde a principal fonte de carbono puro nesta biomassa (ZANELLA, 2015; YAGMUR et al.; 2020).

Por gerar um volume considerável de engaços de uva, que apresentam elevado teor de carbono e aplicações limitadas, a viticultura tem se destacado como fonte promissora para obtenção de materiais precursores de CA. Alguns dos principais estudos reportados na literatura nos últimos anos, comprovam o crescente interesse por este material. Deiana et al. (2009) produziram CA de engaços de uva, através das rotas físicas com e sem lixiviação, e química usando o H_3PO_4 com agente ativador. Ozdemir et al. (2014) também produziram CA de engaços de uva, usando $ZnCl_2$ como agente de ativação. Os autores reportam que o carvão obtido era de alta qualidade e de baixo custo. Sardella et al. (2015) produziram CA a partir de engaços e bagaços de uva, ativado fisicamente em altas temperaturas, sem a rota química. Mechat et al. (2015) produziram CA a partir de engaços de uva e outros resíduos vegetais, caroço de damasco e pêsego e casca de laranja, ativados quimicamente com H_2SO_4 . Por fim, em estudos mais recentes, Shahraki, Sharififard e Lashanizadegan (2018) produziram CA a partir de engaços de uva, ativados quimicamente com KOH; e Guardia et al. (2018) visando a valorização de resíduos da viticultura, produziram CA a partir de engaços de uva, sementes e bagaço, usando também o KOH com agente químico ativador. Todos estes trabalhos apontam que os engaços de uva podem ser convertidos em CA sustentável e de boa qualidade, no entanto até o presente momento não há informações disponíveis na literatura reportando o uso de engaços de uva após a extração de taninos para a produção de CA. O aproveitamento dos engaços de uva parece ser muito promissor, considerando o grande volume deste resíduo gerado. Ademais a atual expansão das aplicações de CA e as questões voltadas à sustentabilidade também contribuem para que novos estudos apontem fontes alternativas de materiais precursores de CA (OZDEMIR et al., 2014; GUARDIA et al., 2018; YAGMUR et al., 2020).

É fundamental esclarecer que além da qualidade do material precursor, a capacidade de adsorção do CA depende também de seus métodos de preparo, que podem ser físico ou químico. As propriedades do CA possuem ainda uma relação direta com os parâmetros do processo produtivo, incluindo a temperatura, o tipo de agente ativador e a taxa de impregnação (WU et al., 2018; YAGMUR et al., 2020).

Os engaços de uva, como material precursor de CA, apresentam em sua constituição hemicelulose, celulose e lignina, que precisam ser decompostos para que se obtenha um CA de boa qualidade. A hemicelulose e a celulose são elementos que sofrem decomposição nas faixas de temperatura de 180-240 e 230-310 °C, respectivamente (ZERIOUH e BELKBIR, 1995). Porém a lignina apresenta maior resistência, conforme observado por Ozdemir et al. (2014) sua decomposição ocorre em uma ampla faixa de temperatura que pode variar de 150-750 °C. Tipicamente, as temperaturas empregadas na etapa de carbonização de materiais lignocelulósicos para obtenção de CA, podem variar de 400 a 1000 °C. Quando produzido para fins comerciais os carvões são ativados fisicamente em temperaturas acima de 800 °C. Porém, em função de custos associados ao consumo de energia e ao aumento do volume de substâncias voláteis liberadas nestas condições, a faixa de temperatura considerada ideal varia entre 400 e 500 °C, independentemente do tempo de ativação. Vale ressaltar que altas temperaturas promovem uma melhoria do carvão ativado, principalmente no aumento da área superficial, em contrapartida também diminuem o rendimento final do produto (IOANNIDOU e ZABANIOTOU, 2007). Este comportamento foi avaliado por Ozdemir et al. (2014) os autores observaram que o aumento da temperatura de ativação de 500 para 700 °C, diminuiu o rendimento do carvão em 25,6%, enquanto isso a área superficial específica apresentou um aumento significativo, passando de 211 m².g⁻¹ para 786 m².g⁻¹, respectivamente. Considerando o exposto, os autores concluíram que a temperatura de carbonização de 700 °C era a mais conveniente para os experimentos subsequentes. Resultados semelhantes também foram relatados por Deiana et al. (2009) os autores observaram que os carvões ativados produzidos em temperatura abaixo de 700 °C, apresentavam baixa área superficial. Ainda em relação à temperatura, Wang, Lei e Liang (2020) relatam que ao produzirem carvão ativado usando como material precursor semi-coque, ativado quimicamente com KOH, observaram que à medida que a temperatura de ativação aumentava de 500 para 800 °C, a área específica do carvão também aumentava, porém quando a temperatura ultrapassou 800 °C, a área superficial sofreu uma redução. Os

autores atribuíram este comportamento ao maior consumo do agente químico ativador, a redução do KOH em função da alta temperatura causou um colapso na estrutura interna do carvão, reduzindo sua área superficial.

Em relação aos agentes químicos empregados na ativação de CA de biomassa, os mais utilizados são: H_3PO_4 , KOH e o $ZnCl_2$ (YAGMUR et al., 2020). Sendo que a proporção de peso entre o agente químico de ativação e o material precursor implica na qualidade final do carvão ativado. Por desempenhar um papel decisivo na desintegração do material precursor e na formação dos poros do carvão ativado, a proporção entre o material precursor e o agente químico não pode ser muito baixa, entretanto o excesso também não é benéfico, uma vez que reações adicionais que comprometem a estrutura microporosa do carvão podem ser desencadeadas (CAO et al., 2006; GONZÁLEZ-GARCÍA et al., 2013). Conforme observado por Cao et al. (2006) ao avaliaram diferentes condições para obtenção de carvão ativado a partir de sabugos de milho, os autores reportaram que a razão de massa de KOH e material precursor de 1:1 até 4:1 promoveram as maiores áreas superficiais do carvão ativado, no entanto, uma vez excedida a proporção maior, a área superficial do carvão apresentou um declínio. As proporções mais aplicadas entre o agente químico, em particular para o KOH e material precursor variam da mínima de 1:1 até a máxima de 6:1 (GONZALEZ-GARCIA, et al., 2013; SAMAN, et al., 2015; VUKCEVIC et al., 2015; GUARDIA et al., 2018; SHAHRAKI, SHARIFIFARD e LASHANIZADEGAN et al., 2018; WANG, LEI e LIANG, 2020).

O aproveitamento dos engaços de uva na síntese de CA promove o aproveitamento total deste material e além de produzir um bio adsorvente com aplicações ambientais promissoras, simultaneamente esta prática contribui com a gestão adequada destes resíduos, reduzindo os impactos negativos que sua disposição inadequada pode causar ao meio ambiente.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

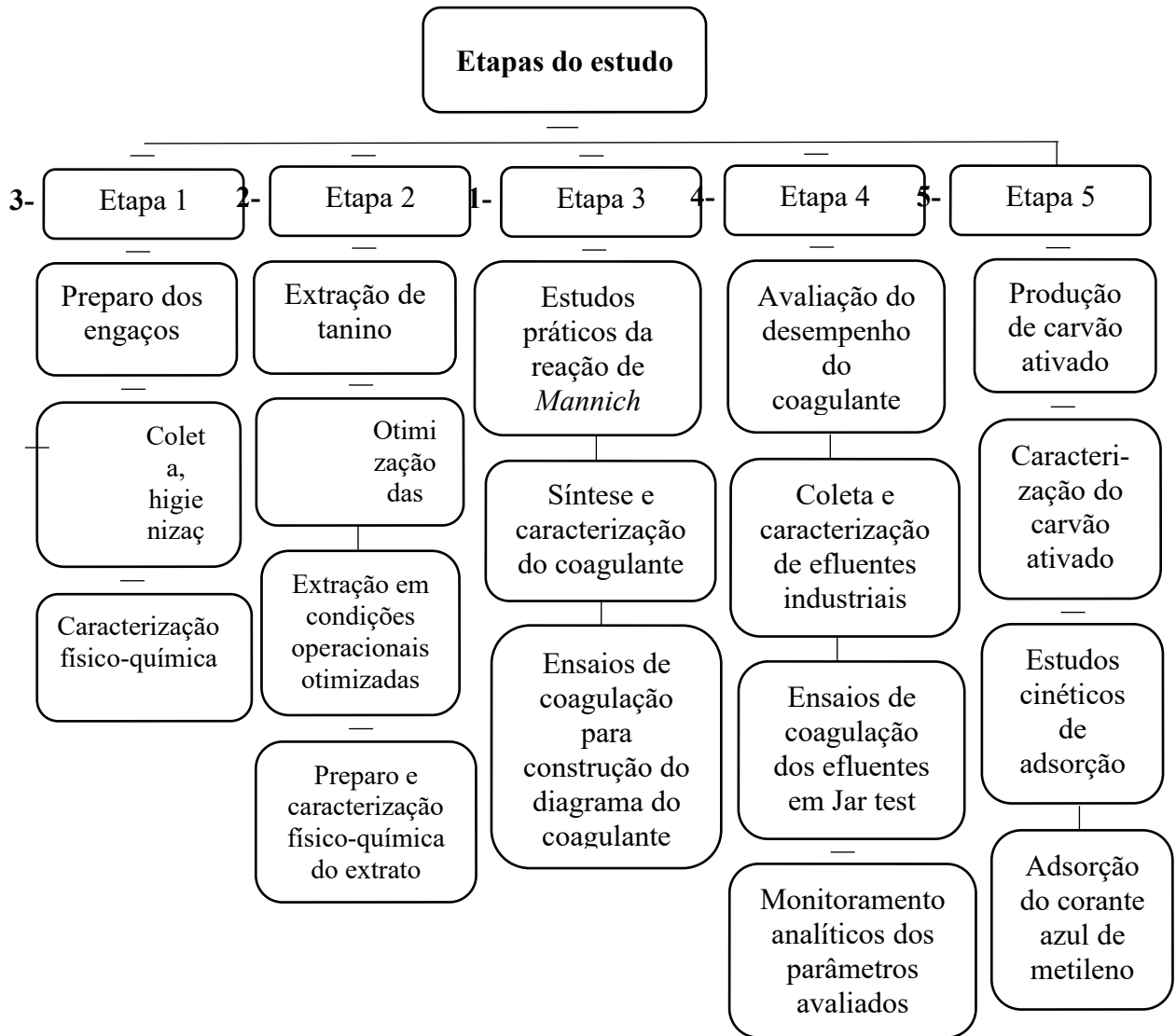
Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais, métodos estatísticos e analíticos empregados na extração e caracterização de taninos presentes nos engaços de uva, no desenvolvimento e caracterização do coagulante e suas aplicações no tratamento de efluentes da agroindústria e de papel e celulose. Bem como o processo final de aproveitamento dos engaços de uva após a extração de tanino, para a produção de carvão ativado.

3.1 ETAPAS DO TRABALHO

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Reuso de Águas (LaRA) e Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), ambos pertencentes ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e no Laboratório Experimental de Monitoramento Ambiental (LEMA), pertencente ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade do Oeste de Santa Catarina (UNOESC) Campus de Videira.

O estudo foi dividido em cinco etapas, conforme apresenta a Figura 15. Na etapa 1, período inicial do trabalho, as atividades se concentraram na obtenção, preparo e caracterização dos engaços de uva. A etapa 2 foi destinada à montagem dos aparatos, à extração de taninos, estudos estatísticos para determinação dos melhores rendimentos e condições de extração, preparo e caracterização do extrato de tanino. A etapa 3 compreendeu a parte prática da produção do coagulante orgânico pela reação de *Mannich*, sua caracterização físico-química e os primeiros estudos acerca da sua capacidade de coagulação, avaliada durante a construção do diagrama da coagulação. Na etapa 4, avaliou-se em escala laboratorial o desempenho do coagulante produzido no tratamento de efluentes industriais, especificamente da indústria de papel e celulose e da agroindústria de processamento de carnes. Por fim, a 5ª etapa foi dedicada ao aproveitamento final dos engaços de uva após a extração de taninos. Nesta etapa foram desenvolvidos estudos visando a produção de carvão ativado a partir dos engaços já utilizados na etapa 2. Ensaios cinéticos e adsorptivos também foram realizados a fim de avaliar o desempenho do novo carvão ativado na adsorção do corante azul de metileno.

Figura 15 – Fluxograma das etapas do estudo.



Fonte: a autora (2020).

Os materiais, metodologias e procedimentos envolvidos nos ensaios em escala de bancada são descritos respectivamente nos itens subsequentes.

3.2 OBTENÇÃO E PREPARO DOS ENGAÇOS DE UVA

Os engaços de uva da cultivar *Vitis labrusca* 'Isabella', foram coletados durante os meses de fevereiro e março de 2018 e 2019, em uma propriedade rural localizada no interior do município de Videira-SC (Figura 16).

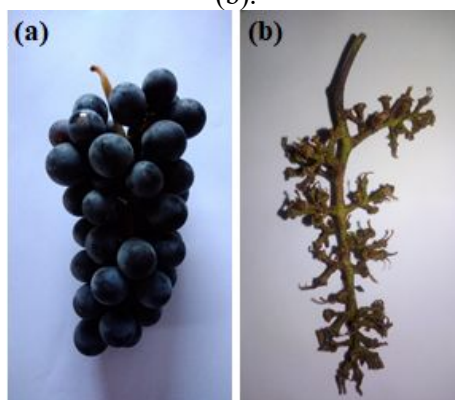
Figura 16- Mapa do município de Videira e local de coleta dos engaços de uva.



Fonte: Google maps (2020).

A cultivar *Vitis labrusca* é denominada rústica ou comum, caracterizada por apresentar elevada produtividade e alta resistência às doenças. Em função destas características é amplamente cultivada na região do vale do Rio do Peixe de Santa Catarina. A Figura 17 apresenta um cacho de uva (a) e o engaços sem as bagas da fruta (b) da cultivar utilizada nesta pesquisa.

Figura 17- Cacho de uva da cultivar *Vitis labrusca* (a); cacho da uva sem as bagas da fruta – engaços (b).

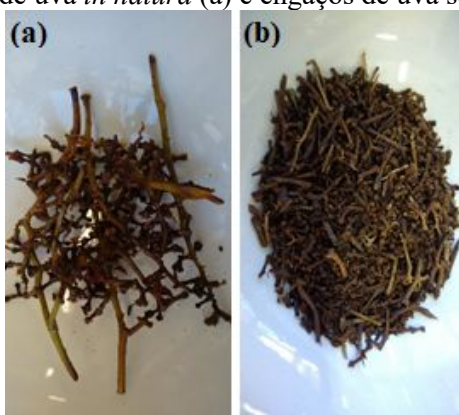


Fonte: a autora (2021).

Após a coleta dos engaços, os mesmos foram levados ao laboratório e lavados com água destilada, a fim de remover quaisquer detritos e material particulado. Posteriormente, os

engaços limpos passaram por uma etapa de secagem em temperatura ambiente e depois em estufa a 50 °C, por um período de 12 horas. Após este período, os engaços foram macerados manualmente, seguindo recomendações da norma D6405 da ASTM (*American Society for Testing and Materials*, 1999), a qual determina práticas para extração de tanino em plantas. Para preservar as características dos engaços, as amostras foram armazenadas em recipientes fechados e mantidas em temperatura ambiente. A Figura 18 mostra os engaços de uva *in natura*, secos e macerados.

Figura 18- Engaços de uva *in natura* (a) e engaços de uva secos e macerados (b).



Fonte: a autora (2021).

3.2.1 Caracterização físico-química dos engaços de uva

Os engaços de uva foram caracterizados quanto ao teor de umidade, cinzas e matéria orgânica. Para a umidade, aplicou-se a metodologia descrita na norma D6403 (ASTM, 2014), a qual estabelece a prática para determinação da umidade em matrizes vegetais para extração de tanino. Considerando que os engaços de uva foram submetidos a uma pré-secagem em estufa, as análises de umidade compreenderam amostras dos engaços *in natura* e dos engaços previamente preparados para a extração do tanino. Desta maneira analisou-se o teor de umidade dos engaços *in natura*, a perda de umidade durante o processo de preparo e o teor de umidade dos engaços secos.

Para estas análises, uma alíquota de 10 gramas de engaços de uva foi transferida para uma cápsula de alumínio calcinada por 1 hora a 100 °C. A cápsula apresentava fundo plano com diâmetro externo de 70 mm e altura das bordas de 20 mm. Os engaços permaneceram na estufa a 100 °C por um período de 17 horas. Posteriormente foram acondicionadas em um

dessecador para atingirem a temperatura ambiente e finalmente serem pesados em balança analítica. O teor de umidade dos engaços previamente secos foi calculado aplicando a equação 1:

$$\text{Umidade (matéria volátil): } \% = \frac{p_2 - p_3}{p_2 - p_1} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

p_1 = Peso da cápsula de alumínio calcinada (g).

p_2 = Peso da cápsula de alumínio mais amostra parcialmente seca (g).

p_3 = Peso da cápsula de alumínio mais amostra totalmente seca (g).

O teor de umidade das amostras *in natura* foi calculado aplicando a equação 2:

$$\text{Umidade: } \% = \frac{p_b - p_c}{p_b - p_a} \times 100 = \quad (2)$$

Onde:

p_a = Peso da cápsula de alumínio calcinada (g).

p_b = Peso da cápsula de alumínio mais amostra *in natura* (g).

p_c = Peso da cápsula de alumínio mais amostra totalmente seca (g).

A perda de umidade durante o preparo dos engaços foi calculada pela equação 3:

$$\text{Perda de umidade: } \% = \frac{p_x - p_y}{p_x} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

p_x = Peso da amostra úmida original (g).

p_y = Peso da amostra parcialmente seca (g).

A determinação do teor de cinzas, ou seja, o resíduo mineral, foi realizada pelo método 942.05 da AOAC (Association of Official Analytical Chemists, 2005). Isso consistiu em calcinar 2 g de engaços em cadinhos de porcelana (previamente preparados e pesados) em forno tipo mufla em temperatura de 600 °C por um período de 2 horas. Em seguida as amostras foram acondicionadas em um dessecador até atingirem a temperatura ambiente e

finalmente foram pesados em balança analítica. A porcentagem de cinzas nas amostras foi determinada pela equação 4.

$$\text{Cinzas: (\%)} x = \frac{m_x - m_y}{m_x} \times 100 \quad (4)$$

Onde: m_x = Peso inicial da amostra (g).

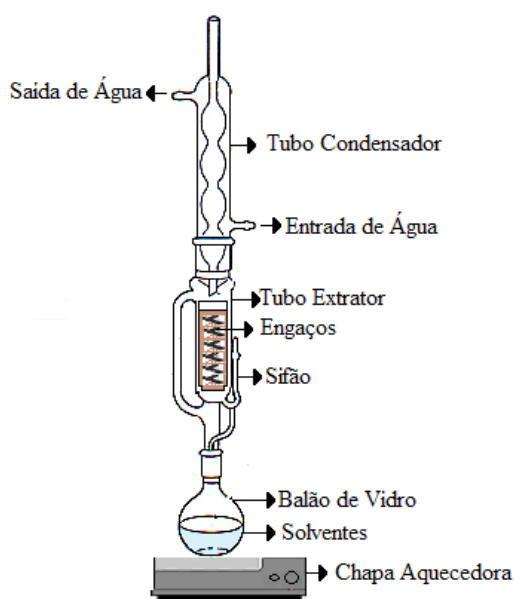
m_y = Peso final da amostra, após calcinação (g).

3.3 SISTEMA DE EXTRAÇÃO DE TANINO

A extração do tanino dos engaços de uva foi realizado pela técnica SLE em processo contínuo no extrator de Soxhlet, seguindo as orientações descritas na norma D6405 (ASTM, 1999), a qual determina a prática padrão de extração de tanino em matrizes vegetais como madeiras, cascas, folhas, nozes, frutas, raízes, etc.

Considerando que a solubilidade dos taninos é influenciada pela temperatura e a extração destes compostos torna-se mais efetiva quando realizada em solução aquecida, os aparatos de extração foram montados sobre uma bateria de aquecimento com seis provas e com temperatura controlada de 90 °C. O sistema de extração era composto por 6 balões de vidro com capacidade unitária de 500 mL, 6 tubos extratores do tipo corneta e 6 tubos condensadores, conforme representação esquemática apresentada na Figura 19.

Figura 19- Representação esquemática do sistema extrator de Soxhlet utilizado na extração de tanino.



Fonte: a autora (2021).

Para a extração de taninos, uma porção de 25 gramas de engaços de uva, previamente preparado, conforme descrito no item 3.2, foi inserida em cartuchos de papel filtro (Figura 20), vedados com uma camada fina de algodão e acondicionados no interior dos tubos extratores.

Figura 20- Cartucho de papel Whatman contendo engaços macerados.



Fonte: a autora (2021).

Nos balões foram acrescentados os solventes de extração, 450 mL de solução hidroalcoólica composta de água e etanol (C_2H_6O). Pérolas de vidro foram adicionadas nos balões para dissipação do calor e para evitar a queima das soluções durante a extração. A Figura 21 mostra os balões contendo os solventes de extração e os cartuchos preparados para a extração.

Figura 21- Balões de fundo chato contendo os solventes de extração e cartuchos contendo engaços.



Fonte: a autora (2021).

Um mecanismo de entrada de água foi conectado aos condensadores garantindo fluxo contínuo de água no sistema. O aquecimento da bateria na qual o sistema de extração estava instalado, provocava a ebulição dos solventes presentes nos balões e conseqüentemente a geração de vapor. O vapor condensado no tubo extrator gotejava sobre os cartuchos com as amostras de engaços. Quando o volume de vapor condensado atingia a altura máxima do tubo extrator, ou seja, a mesma altura do sifão, o líquido transbordava carreando as substâncias solúveis presentes nos engaços de uva para o balão de vidro.

Objetivando otimizar as condições operacionais do processo de extração do tanino presentes nos engaços de uva, aplicou-se o planejamento fatorial experimental através do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), conforme descrito a seguir.

3.4 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL- DCCR

O design experimental foi composto por três níveis e duas variáveis independentes: tempo de extração (x_1 , horas) e a composição do solvente (x_2 , v/v, etanol/água). Como variáveis dependentes avaliou-se a quantidade de fenóis totais e taninos condensados obtidos em cada ensaio. A Tabela 6 apresenta as variáveis independentes e seus níveis codificados e reais utilizados na RSM (Metodologia de Superfície de Resposta).

Tabela 6 -Variáveis independentes e níveis codificados e reais.

Variável independente	Fatores	Níveis		
		-1	0	1
Tempo (h)	x_1	12	18	24
Solvente (% de etanol)	x_2	0	50	100

O estudo contemplou 12 ensaios conduzidos de forma aleatória, com 4 pontos fatoriais (+1 e -1), 4 ensaios com os pontos axiais (+1,41 e -1,41) e 4 ensaios com os pontos centrais (0), conforme apresenta a Tabela 7.

Tabela 7- Matriz do delineamento experimental.

Ensaio	X ₁	Tempo de extração (h)	X ₂	Composição do solvente (% etanol)
1	-1	12	-1	0
2	-1	12	1	100
3	1	24	-1	0
4	1	24	1	100
5	1,41	9,5	0	50
6	1,41	26,5	0	50
7	0	18	-1,41	-20
8	0	18	1,41	120
9	0	18	0	50
10	0	18	0	50
11	0	18	0	50
12	0	18	0	50

O tratamento dos dados foi realizado no software *Statistic 8* e todas as análises estatísticas foram realizadas considerando o nível de significância de $p < 0,05$. Os resultados obtidos nesta etapa possibilitaram a obtenção do modelo matemático quadrático relacionando à extração de taninos, a partir das variáveis testadas, ou seja tempo de contato e composição do solvente.

3.5 PREPARO DO EXTRATO DE TANINO

O extrato de tanino obtido nas condições otimizadas foi retirado dos balões e direcionado para a etapa de concentração de sólidos. Esta operação foi necessária para obtenção de uma solução mais concentrada. Um extrato muito diluído impossibilita a determinação de substâncias tânicas e interfere negativamente na reação de síntese do coagulante, podendo impedir o processo de polimerização do tanino. Nesta etapa, utilizou-se um evaporador rotativo, que tem como principal função a remoção de solventes voláteis de amostras. O extrato de tanino foi acondicionado em um balão de evaporação mantido em banho-maria em temperatura de 95 °C. Uma bomba à vácuo foi acoplada ao evaporador para auxiliar o processo. O aquecimento do balão e o movimento rotacional promoveram a

condensação do etanol, direcionando-os para o balão auxiliar. O extrato tânico, já concentrado permaneceu na balão principal. O uso do evaporador também promoveu a recuperação do solvente, o etanol evaporado e acondicionado no balão auxiliar do rotavapor. A Figura 22 mostra o sistema de concentração do extrato de tanino, por rotavapor.

Figura 22- Sistema de evaporação de solvente, via rotavapor.



Fonte: a autora (2021).

Ao longo deste processo, constantemente foram efetuadas análises da concentração de sólidos totais no extrato, até o que o mesmo apresentasse aproximadamente uma concentração de 15 a 20%.

3.5.1 Caracterização do extrato de tanino

O extrato de tanino obtido nas condições otimizadas, foi caracterizado quanto as substâncias tânicas (fenóis totais e taninos condensados), sólidos totais, pH, densidade e viscosidade. Os grupos funcionais do extrato foram identificados pela Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), modelo Cary 600 séries da Agilent Technologies, em pastilhas de KBr, na faixa de varredura de 400 a 4000 cm^{-1} . Para esta caracterização, as amostras foram liofilizadas a fim de remover as possíveis interferências causadas pela presença dos solventes de extração.

3.5.1 Determinação de substâncias tânicas no extrato de tanino

A quantificação de substâncias tânicas foi realizada seguindo as recomendações da NBR 14362 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2008) e da norma D6401 (ASTM, 1999). Sendo que esta última é destinada exclusivamente à determinação de teores de

taninos e não tanino em soluções de extratos tânicos extraídos de plantas. O teor de tanino condensado foi determinado pelos métodos de Stiasny e Vanilina (GUANGCHENG et al., 1991; OSZMAINSKI e BOURZEIX 1996; SHAHIDI e NACZK, 2004). O teor de fenóis totais foi determinado pelo método Fólin-Ciocalteau (SINGLETON e ROSSI, 1965).

3.5.1.1 Teor de fenóis totais: equivalente a ácido tânico

Dentre os fenóis totais, se destacam os flavonoides, fenóis simples, cumarinas e taninos tonais. Este compostos possuem estruturas variadas e por isso são multifuncionais (SHAHID e NACZK, 1995). Para determinação do teor de fenóis totais, uma curva de referência foi construída com diferentes concentrações de ácido tânico, as quais variaram entre 25 e 150 mg.L⁻¹. Esta curva serviu como base para as leituras das amostras do extrato de tanino. O padrão com ácido tânico foi utilizado por ser um tanino hidrolisável que também permite caracterizar compostos fenólicos em sua totalidade. É muito provável que este reagente seja o melhor padrão de tanino comercialmente disponível (FOLIN e CIOCALTEU, 1927; SWAIN e HILLIS, 1959; SINGLETON e ROSSI, 1965). Primeiramente, foi preparada uma solução concentrada de 500 mg. L⁻¹ de ácido tânico. A partir desta solução padrão foram preparadas outras soluções padrões com concentrações distintas, conforme mostra a Figura 23.

Figura 23- Soluções de ácido tânico com diferentes concentrações de 25 a 150 mg.L⁻¹, empregadas na obtenção da curva de referência.



Fonte: a autora (2021).

A Tabela 8 apresenta as concentrações de ácido tânico e os volumes das soluções empregadas na construção da curva de referência.

Tabela 8- Soluções padrões preparadas com diferentes concentrações de ácido tânico.

Solução padrão de Ácido tânico (mg.L ⁻¹)	Volume de solução concentrada* (mL)	Volume de água (mL)
0	0	100
12,5	2,5	97,5
25	5	95
50	10	90
75	15	85
100	20	80
150	30	70

*500 mg. L⁻¹ de ácido tânico.

Para a construção da curva de referência, foram adicionados 2,0 mL da solução padrão de ácido tânico em tubos de ensaios, em seguida adicionou-se 2 mL do reagente *Folin-Ciocalteu* e 2 mL de uma solução de carbonato sódio (Na₂CO₃) a 8%. Para o ensaio do branco substituiu-se os 2,0 mL da solução padrão de ácido tânico por 2,0 mL de água destilada.

Os tubos foram mantidos em repouso por 30 minutos. Após este período foram centrifugados por 5 minutos a 2000 RPM, procedimento realizado visando a remoção do material suspenso. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro no comprimento de onda de 760 nm.

3.5.1.2 Teor de tanino condensado: Método de Stiasny

O teor de tanino condensado do extrato tânico foi determinado pelo método de *Stiasny*, descrito por Guangcheng et al. (1991). Este método avalia gravimetricamente produtos precipitados pela reação do tanino com o formaldeído (CH₂O), na presença de HCl. Em uma alíquota 50 mL de extrato bruto foram adicionados 4 mL de CH₂O (37% m/m) e 1 mL de HCl concentrado. A mistura foi submetida à fervura branda sob refluxo fechado por um período de 30 minutos. Nestas condições, os taninos formam complexos insolúveis que podem ser separados por filtração simples. A mistura foi filtrada em papel-filtro quantitativo de filtração média (com peso conhecido) posto em funil de *Büchner* de 10 cm de diâmetro e 4 cm de profundidade. O material retido no filtro foi seco em estufa a 105 °C por 24 horas. O índice de *Stiasny* foi calculado pela equação 5.

$$I \% = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (5)$$

Onde:

I = Índice de *Stiasny* (%).

m_1 = massa de sólidos em 50 mL de extrato (g).

m_2 = massa do precipitado (g).

A concentração de tanino condensado em %, foi obtida pela multiplicação entre o índice de *Stiasny* e o teor de sólidos totais conforme equação 6.

$$TTC = \frac{TST \times I}{100} \quad (6)$$

Onde:

TTC = Teor de tanino condensado (%).

TST = Teor de sólidos totais (%).

I = Índice de *Stiasny* (%).

3.5.1.3 Teor de tanino condensado: equivalente a catequina

Outro método aplicado na determinação do teor de tanino condensado foi o método de Vanilina, o qual utiliza a catequina como padrão para leitura. O princípio deste método consiste na reação da catequina com a vanilina e o HCl; a mistura destes três compostos resulta em uma solução final de coloração rosa avermelhada, passível de leitura em espectrofotômetro. Este método é amplamente empregado devido à sua especificidade em relação a flavonóis, característica que permite fornecer uma estimativa precisa do teor de tanino condensado em diversas matrizes (SHAHIDI e NACZK, 1994; OSZMAINSKI e BOURZEIX 1996).

Inicialmente, preparou-se uma solução concentrada de 150 mg.L⁻¹ de catequina. A partir da solução foram preparadas as soluções padrões com concentrações variadas de 5 a 150 mg.L⁻¹, conforme apresenta a Tabela 9.

Tabela 9- Soluções padrões preparadas com diferentes concentrações de catequina.

Solução padrão de Catequina (mg.L ⁻¹)	Volume de solução concentrada* (mL)	Volume de água (mL)
0	0	100
5	3,3	96,6

25	16,6	83,3
50	33,3	66,6
75	50	50,0
100	66,6	33,3
150	150	-

*150 mg. L⁻¹ de catequina.

Uma porção de 8 gramas de vanilina foi dissolvida em 100 mL de metanol. Para a construção da curva de referência, 3 mL desta solução foi adicionada a 0,5 mL da solução padrão de catequina e 1,5 mL de HCl. Para o ensaio do branco substituiu-se os 0,5 mL da solução padrão de catequina por 0,5 mL de água destilada. Após 15 minutos de repouso, foram realizadas as leituras em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 510 nm.

3.5.1.4 Determinação de Sólidos totais

Para a determinação de sólidos totais, uma alíquota de 50 mL da solução analítica de tanino foi transferida para uma cápsula de porcelana previamente calcinada a 550 °C, resfriada e pesada. As amostras foram mantidas em uma estufa com temperatura de 103 ± 2 °C por 24 horas. Após este período foram acondicionadas em um dessecador até atingirem a temperatura ambiente e serem pesadas. O teor de sólidos totais (TST) foi calculado pela equação 7:

$$TST = \frac{M_i - M_f}{M_f} \times 100 \quad (7)$$

Onde:

TST = teor de sólidos totais (%).

M_i = massa seca da amostra (g).

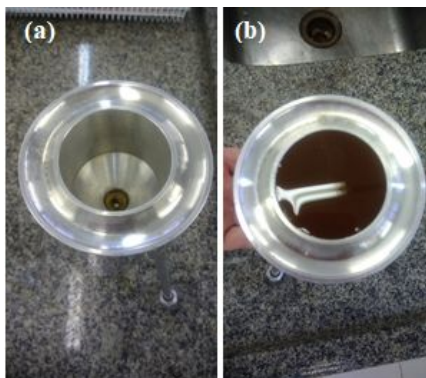
M_f = massa do extrato, após secagem (g).

3.5.1.5 Densidade, pH e viscosidade

A viscosidade do extrato de tanino, ou seja, sua resistência ao seu próprio movimento, foi determinada em temperatura de 25 °C, em Copo Ford nº 4 (Figura 24), previamente aferido com óleos minerais padronizados e nivelado. Para esta análise, o orifício inferior do copo foi fechado com a ponta dos dedos, em seguida o copo foi preenchido com o extrato de tanino até o nível mais elevado. O excesso do extrato foi removido com uma placa de vidro

plana. Simultaneamente o cronômetro foi acionado no momento em que se retirou o dedo do orifício do copo. Finalmente, observou-se a primeira interrupção do fluxo do escoamento, neste momento a contagem no cronômetro foi encerrada e o tempo transcorrido em segundos foi anotado para posterior cálculo.

Figura 24- Copo de Ford nivelado (a); copo de Ford preenchido com extrato (b).



Fonte: a autora (2021).

A viscosidade expressa em “s” foi calculada pela equação 8, onde “t” correspondeu à média de tempo da interrupção do escoamento de fluxo do extrato.

$$V 4 = 3,85(t - 4,49) \quad (8)$$

A densidade, ou seja, o nível de concentração de massa presente em um determinado volume do extrato, foi calculada conforme equação 9 e o pH aferido em pHmetro de bancada Gehaka PG 1800.

$$D = \frac{m}{v} \quad (9)$$

Onde:

m = peso da amostra (g).

v = volume da amostra (L).

3.6 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COAGULANTE ORGÂNICO A BASE DE TANINO (TBC)

O coagulante orgânico denominado TBC, foi produzido pela reação de *Mannich*, via catálise ácida. Três componentes formaram a base de *Mannich*: cloreto de amônio (NH_4Cl), formaldeído (CH_2O) e o extrato de tanino. Além destes elementos o HCl participou da reação como catalisador e a dietanolamina ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$) como agente estabilizante do TBC.

Três composições distintas no que tange a porcentagem dos elementos (Tabela 10) da base de *Mannich* foram testadas na síntese do TBC, ou seja, três amostras diferentes do coagulante foram produzidas e posteriormente avaliadas.

Tabela 10- Composição elementar do coagulante.

Nº da amostra	Sólidos	Extrato	CH_2O	NH_4Cl	HCl	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$
C1	20	50	30	15	5	1
C2	20	50	25	20	5	1
C3	15	50	20	25	5	1

As porções dos reagentes (Tabela 11) empregados na síntese do TBC foram calculadas em gramas de solução, considerando o grau de pureza e a densidade de cada reagente.

Tabela 11- Porções dos reagentes para cada amostra de coagulante.

Nº da amostra	Extrato (mL)	CH_2O (mL)	NH_4Cl (g)	HCl (mL)	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (%) [*]
C1	300	119,4	18	16,6	1
C2	300	99,5	24	13,6	1
C3	300	59,7	22	10,22	1

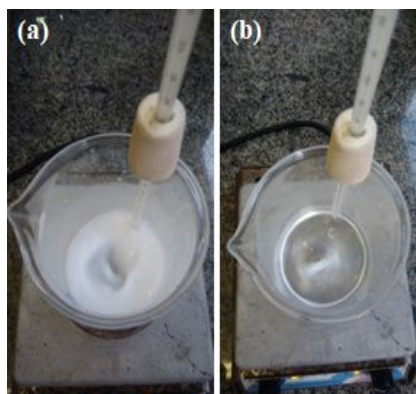
* $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (mL) = Aplicado de acordo volume final da solução (1%).

O tempo de reação e as temperaturas aplicadas, foram determinadas em estudos experimentais preliminares, considerando alguns dados disponíveis na literatura, especificamente em estudos patenteados e artigos científicos que fundamentaram esta etapa da pesquisa (QUAMME e KEMP, 1985; REED e FINCK, 1997; LAMB e DECUSATI, 2002; BELTRÁN-HEREDIA et al., 2010; SÁNCHEZ-MARTÍN et al., 2014).

Diferentemente da versão clássica, optou-se pelo preparo independente do agente aminometilante, ou seja, a reação de síntese do coagulante ocorreu em duas etapas distintas, a saber:

Etapa I: Em um béquer de vidro de 300 mL, foi adicionado NH_4Cl , CH_2O e HCl, a solução reagiu por um período de aproximadamente 3 horas, em temperatura controlada de 38 a 40 °C, sob agitação de 200 RPM, conforme mostra a Figura 25. Esta etapa foi responsável pela formação do íon imínio.

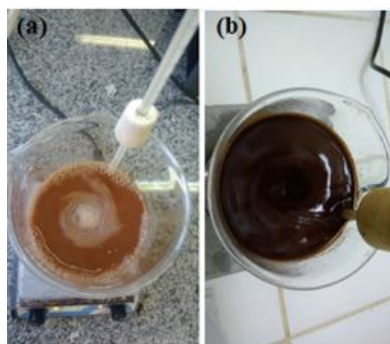
Figura 25- Processo de formação do íon imínio, início da reação (a); final da reação (b).



Fonte: a autora (2021).

Etapa II: A solução obtida na primeira etapa, recebeu a adição de 300 mL de extrato de tanino (Figura 26 a) aquecido na mesma temperatura da solução da primeira etapa. Após a mistura da solução, a temperatura foi elevada para 85 °C e sob agitação contínua de 200 RPM, a mistura reagiu por cinco horas. Ao final do processo (Figura 26 b), uma pequena dose (1% do volume da solução) de $C_4H_{11}NO_2$ foi adicionada ao produto para estabilização do pH.

Figura 26- Segunda etapa da reação de síntese do TBC: adição do extrato de tanino (a); final da reação (b).



Fonte: a autora (2021).

Durante a segunda etapa de síntese do TBC, foram realizadas análises de sólidos totais como parâmetro de controle do tempo de reação. Esta metodologia foi adaptada para esta

etapa do trabalho, com base em métodos empregados para ensaios gravimétricos. Usando vidros relógios com diâmetros de 10 cm, calcinados e pesados, em determinados intervalos de tempo, 1 mL de amostra foi pipetada e transferida para os vidros relógios. Suportado por uma pinça, o vidro relógio foi mantido sob aquecimento em chapa elétrica por alguns instantes, até que o líquido da amostra evaporasse. Em seguida, o vidro relógio contendo a amostra seca, era acondicionado em dessecador e após atingir a temperatura ambiente era pesado. Através dos resultados gravimétricos, instantaneamente a porcentagem de sólidos era calculada e com base nos valores obtidos, o tempo de reação era controlado.

A Figura 27 apresenta uma sequência de fotografias do preparo das amostras para a análise de sólidos totais.

Figura 27- Preparo das amostras de coagulante para análise de sólidos totais.



Fonte: a autora (2021).

Após o término da reação, o coagulante foi armazenado em frasco de vidro âmbar e caracterizado pelos parâmetros densidade, pH, sólidos totais, viscosidade e grupos funcionais pela Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, e avaliado em estudos posteriores que compreenderam ensaios de coagulação/floculação de água para a construção do diagrama de coagulação e ensaios de coagulação/floculação em efluentes industriais.

3.6.1 Construção do diagrama da coagulação

O diagrama de coagulação do TBC foi construído a partir de ensaios em Jar test, com amostras de água sintética com turbidez fixada em 50 NTU, induzida com caulim. O preparo das amostras de água seguiu a metodologia proposta por Yukselen e Gregory (2004).

As dosagens do TBC variaram entre 10 a 100 mg.L⁻¹ com escalonamento de 10 mg.L⁻¹. O pH das amostras variou entre 5 a 9 corrigido com soluções de NaOH e H₂SO₄ a 1N. Os ensaios de coagulação/floculação compreenderam as etapas de mistura rápida, mistura lenta e sedimentação. Na etapa da mistura rápida as amostras receberam a adição do TBC, sob agitação constante de 100 RPM, por um período de 1 minuto. Na segunda etapa o pH das

amostras foi corrigido e a agitação foi reduzida em 30 RPM, por um período de 5 minutos. Por fim, a etapa de sedimentação teve duração de 20 minutos. As leituras da turbidez foram realizadas em turbidímetro Hach 2100 N.

3.6.2 Ensaios de coagulação/floculação em efluentes industriais

Para os ensaios de coagulação/floculação com o TBC, efluentes oriundos das indústrias de papel e celulose e processamento de carnes, ambas localizadas no meio oeste do estado de Santa Catarina, foram coletadas no tanque de equalização dos sistemas de tratamentos das indústrias. O período das coletas compreendeu os meses de maio a novembro de 2019 e janeiro a março de 2020, neste mesmo tempo foram realizados os ensaios de coagulação/floculação e monitoramento dos parâmetros de estudo. Recipientes plásticos com capacidade de 5 litros e caixas térmicas mantiveram as amostras armazenadas entre o período da coleta, transporte até o laboratório. Durante os meses de coleta as condições de operação das indústrias seguiram dentro da normalidade. Não foram identificadas alterações nos parâmetros de estudo, exceto a temperatura que apresentou um leve aumento nos meses correspondentes à estação do verão.

Os ensaios de coagulação/floculação foram conduzidos em um Jar test da marca Milan, modelo JT-203, composto por seis jarros com capacidade de 2 litros e seis pás rotativas. Na primeira etapa 100 mg.L⁻¹ do TBC foi adicionado no efluente, o qual foi submetido a uma agitação constante de 100 RPM, por um período de 1 minuto. Na segunda etapa, a agitação foi reduzida a 30 RPM, por um período de 20 minutos. Os ensaios foram realizados em triplicata e quando necessário, o pH das amostras foi corrigido para 7, com soluções de NaOH e H₂SO₄ a 10%.

Para a sedimentação dos flocos formados no processo, o Jar test foi desligado e as amostras permaneceram em repouso por 30 minutos. Os parâmetros avaliados nas amostras dos efluentes brutos e tratados e os métodos analíticos estão descritos na Tabela 12, os mesmos seguem as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – APHA (2005).

Tabela 12- Métodos analíticos dos parâmetros analisados nos efluentes brutos e pós processo de coagulação/floculação.

Parâmetros	Metodologia
------------	-------------

Cor	Colorimétrico. Leitura em espectrofotômetro Hach modelo DR/2500, em comprimento de onda de 440 nm.
DQO	Método colorimétrico, utilizando Kit Hach faixa 20-1.500 mg.L ⁻¹ . Leitura em espectrofotômetro Hach modelo DR/2500.
pH	Método potenciométrico. Leitura em pHmetro GEHAKA PG1800.
Sólidos Totais	Método Gravimétrico.
Turbidez	Método Nefelométrico em turbidímetro Hach 2100N.

Para fins comparativos e de avaliação das performances do TBC, os ensaios de coagulação/floculação dos efluentes industriais também foram executados, substituindo o TBC por um coagulante orgânico comercial, o Acquapol da SETA. De acordo com informações do fabricante, o Acquapol é produzido a base de taninos de acácia negra, possui carácter catiônico, sendo recomendado para o tratamento de efluentes de laticínios, petróleo, têxtil, papel e celulose, frigoríficos, bebidas e outros.

3.7 PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE ENGAÇOS DE UVA

Visando o aproveitamento total dos engaços de uva, após a extração de tanino, o material vegetal foi aplicado na produção de carvão ativado para o tratamento de efluentes industriais. A síntese do carvão ativado seguiu uma rota composta de duas etapas: carbonização e ativação química com o agente alcalino hidróxido de potássio (KOH). Após a extração de tanino, os engaços foram secos novamente em estufa, por um período de 12 horas a 50 °C, posteriormente foram triturados em um moinho Carmomaq tipo 1 e peneirados em peneira com abertura de 0,5mm. A Figura 28 mostra os engaços de uva após a extração de taninos e os engaços preparados para a síntese do carvão.

Figura 28- Amostras de engaços de uva após a extração de taninos (a); engaços secos, triturados e peneirados (b).



Fonte: a autora (2021).

3.7.1 Carbonização

Após secagem e padronização granulométrica, os engaços foram inseridos em um reator de aço inoxidável. Em forno tipo mufla, sob ausência de oxigênio em temperatura de 700 °C por 60 minutos e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, as amostras foram carbonizadas. Após este procedimento, foram mantidas em um dessecador até atingirem a temperatura ambiente.

3.7.2 Ativação química

Na ativação química, segunda etapa da produção do carvão, o material resultante do processo de carbonização foi ativado quimicamente com KOH, na proporção de 3:1, peso do agente ativador e material carbonizado. O KOH foi dissolvido em água e sua impregnação nas amostras carbonizadas, foi realizada sob agitação constante de 120 RPM e em temperatura de 70 °C, onde a mistura reagiu por 2 horas. Em seguida, a mistura (Figura 29) foi mantida em estufa por 24 horas a 105 °C.

Figura 29 - Impregnação de KOH nas amostras carbonizadas.



Fonte: a autora (2021).

Após esta etapa, as amostras foram transferidas para um reator de aço inoxidável, e ativadas novamente em temperatura de 800 °C durante 60 minutos. Em seguida foram acondicionadas em um dessecador até atingirem a temperatura ambiente.

3.7.3 Lavagem e secagem do carvão ativado

Após a ativação química, as amostras resfriadas foram transferidas para um béquer de vidro, onde receberam a adição de uma solução de HCl 0,1 molar. A mistura permaneceu sob agitação de 100 RPM durante 1 hora (Figura 30).

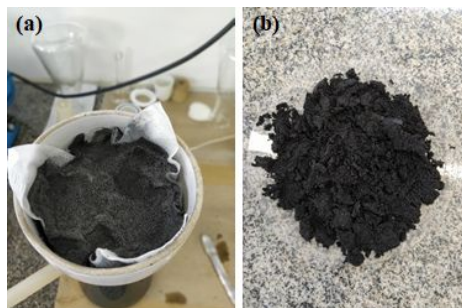
Figura 30- Carvão ativado em solução de HCL 0,1 molar.



Fonte: a autora (2021).

Em seguida a mistura foi filtrada (Figura 31 a), e o carvão retido no filtro (Figura 31 b), foi lavado sucessivamente com água deionizada a 97 °C, até atingir pH constante entre 6,5 e 7. Estes procedimentos de contato das amostras com o HCl e de lavagem em água, foram realizados com a finalidade de remover o residual de produtos da ativação que podem comprometer a porosidade do carvão (RUIZ, et al., 2015).

Figura 31- Lavagem e filtração do carvão (a); carvão retido no filtro (b).



Fonte: a autora (2021).

Finalizando a etapa da produção do carvão, as amostras foram secas em estufa por 24 horas a 105 °C e armazenadas em recipiente fechado. O rendimento (R%) da produção do carvão foi calculado pela razão entre o peso do material precursor e o peso final do adsorvente conforme equação 10:

$$R(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (10)$$

Onde:

W_1 = peso da amostra antes da ativação.

W_2 = peso da amostra após ativação.

3.7.4 Caracterização do carvão ativado

3.7.4.1 *Análise textural*

A área superficial específica do carvão ativado foi medida pela adsorção de N₂, conforme método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) (SHIELDS, 1983). As análises do tamanho e volume total de poros foram obtidas pelo método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) (BARRET et al., 1951). As características dos poros das amostras foram analisadas usando equipamento de adsorção física Autosorb – Quanta chrome, modelo Nova 1000, pela adsorção de N₂ à temperatura de 77,4 K.

3.7.4.2 *Análise dos grupos funcionais*

Os grupos funcionais do carvão ativado e do material precursor foram identificados pela Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (modelo Cary 600 séries da Agilent Technologies), em pastilhas de KBr, na faixa de varredura foi de 400 a 4000 cm⁻¹. As análises foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química da UFSC.

3.7.4.3 *Ponto de carga zero (pH_{PCZ})*

Para determinação do pH_{PCZ} do carvão ativado empregou-se o método de equilíbrio em batelada (SILVA-ALVAREZ et al., 2010). Em um conjunto de 36 Erlenmeyers contendo 50 mL de soluções de KCl 0,1 molar foram adicionados 50 mg do carvão ativado. As amostras foram mantidas sob agitação constante de 100 RPM em temperatura controlada de 30 °C, durante 8 horas. Após este período, o pH das amostras foi ajustado com HCl e KOH (solução 0,1 molar) para valores na faixa de 1 a 12. Após um período de 24 horas, foram feitas as leituras de pH e plotados os valores de pH final versus pH inicial.

3.7.5 Desempenho de adsorção do carvão ativado em corante azul de metileno

O corante azul de metileno foi utilizado como adsorvato na avaliação dos estudos cinéticos de adsorção com carvão ativado produzido. Primeiramente, foi construída uma curva de referência com concentrações variadas entre 5, 10, 15, 20, 30 e 40 mg.L⁻¹ do corante azul de metileno. A Figura 32 mostra as soluções preparadas para esta etapa do trabalho.

Figura 32- Soluções de azul de metileno com diferentes concentrações de 5 a 40 mg.L⁻¹ do corante, empregadas na obtenção da curva de referência.



Fonte: a autora (2021).

A Tabela 13 apresenta as concentrações de azul de metileno e os volumes das soluções empregadas na construção da curva de referência.

Tabela 13- Soluções padrões preparadas com diferentes concentrações de azul de metileno.

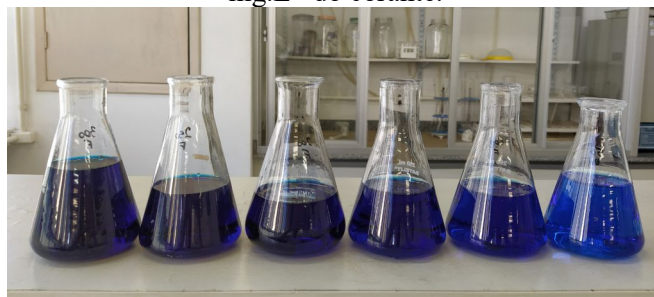
Solução padrão de Azul de metileno (mg.L ⁻¹)	Volume de solução Concentrada* (mL)	Volume de água (mL)
40	40	10
30	30	20
20	20	30
15	15	35
10	10	40
5	5	45

*40 mg.L⁻¹ do corante azul de metileno.

Outra solução padrão do corante foi preparada com a concentração de 300 mg.L⁻¹ e posteriormente diluída em concentrações pré-definidas de 250, 200, 150, 100 e 50 mg.L⁻¹

(Figura 33). Estas soluções foram utilizadas nos ensaios das isotermas e da cinética de adsorção.

Figura 33- Soluções de azul de metileno com concentrações 300, 250, 200, 150, 100 e 50 mg.L⁻¹ do corante.



Fonte: a autora (2021).

3.7.6 Modelagem cinética

O estudo da cinética de adsorção foi realizado a partir do monitoramento do tempo de contato de uma solução de 200 mL de azul de metileno com concentração de 300 mg.L⁻¹ e 500 mg.L⁻¹ de carvão ativado. A solução foi mantida sob agitação constante de 120 RPM e temperatura controlada de 30 °C por 180 minutos. Nos intervalos predefinidos de tempo (0,5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos), alíquotas eram retiradas para realização das leituras em espectrofotômetro. Para o ensaio do branco, adotou-se o procedimento semelhante, com uma solução 200 mL do corante, sem adição do carvão. O pH das amostras foi ajustado para 7, com HCl e NaOH a 0,1 molar. A Análise da concentração do corante de cada alíquota coletada em seu respectivo intervalo de tempo forneceu os dados para a construção de uma curva, a qual possibilitou a determinação do tempo de equilíbrio de adsorção. Os parâmetros pré-estabelecidos, tais como, concentração inicial de azul de metileno, concentração de adsorvente, pH e tempo de contato foram definidos com base na literatura referente à adsorção do azul de metileno com carvões ativados produzidos a partir de resíduos agrícolas.

A massa de adsorvato retida por unidade de massa de material adsorvente (q_t) no tempo (t), foi calculado pela equação 11:

$$qt = \frac{(C_0 - C_t)}{W} v \quad (11)$$

Onde:

C_0 = Concentração inicial do corante (mg.L^{-1}).

C_t = Concentração do corante no tempo t (mg.L^{-1}).

V = volume da solução (l).

W = massa de adsorvente (g).

O mecanismo cinético de controle do processo de adsorção do novo carvão ativado foi investigado ajustando os dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda ordem, calculados pelas equações linearizadas 12 e 13.

$$\text{Pseudo-primeira-ordem: } \log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2,303} t \quad (12)$$

Onde:

q_e e q_t = valores de capacidade de remoção encontradas no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (mg.g^{-1}) e no tempo t (min).

k_1 = constante de adsorção de primeira ordem (L.min^{-1}).

O gráfico de $\log(q_e - q_t)$ versus t fornece uma relação linear em que k_1 e q_e podem ser determinados a partir da equação da inclinação da reta.

$$\text{Pseudo-segunda ordem: } \frac{t}{q_t} + \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (13)$$

Onde:

k_2 é a constante de adsorção de segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

3.7.6.1 Isotermas de adsorção

Para o estudo das isotermas de adsorção foram realizados ensaios em um conjunto de 24 Erlenmeyers contendo 200 mL de azul de metileno, com concentrações variadas de 50 a 300 mg.L^{-1} . Cada frasco recebeu 0,5 gramas de carvão, mantidos em uma incubadora sob agitação de 120 RPM e temperatura controlada de 30 °C por 24 horas. Para o ensaio do branco, adotou-se o procedimento semelhante para outro conjunto de Erlenmeyers contendo somente 200 mL do corante, sem adição do carvão. O pH das amostras foi ajustado para 7,

com HCl e NaOH a 0,1 molar. Após 24 horas de contato, os frascos foram removidos da incubadora e as amostras foram filtradas a fim de minimizar a interferência do carvão nas leituras da concentração do corante em espectrofotômetro. A massa retida por unidade de massa do material adsorvente (C_{eq}) no equilíbrio foi calculada pela equação 14.

$$C_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} v \quad (14)$$

Onde:

C_{eq} = concentrações final do corante da fase líquida (mg. g⁻¹).

C_0 = concentração inicial do corante da fase líquida (mg. g⁻¹).

V = volume da solução (L).

m = massa do material adsorvente (g).

A modelagem das isotermas dos dados experimentais foi ajustada aos modelos de *Langmuir e Freundlich* conforme as Equações 15 e 16:

$$\text{Langmuir: } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{KLq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (15)$$

Onde:

C_e = concentração final de adsorvato na solução após o equilíbrio no tempo t (mg. L⁻¹)

q_e = massa do adsorvato no adsorvente após o equilíbrio no tempo t (mg. g⁻¹).

kL = constante de equilíbrio de adsorção de *Langmuir* (L. mg⁻¹).

q_m = capacidade máxima de adsorção (mg.g⁻¹).

$$\text{Freundlich: } \log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (16)$$

Onde:

K_f = constante de adsorção de *Freundlich* (L.g)

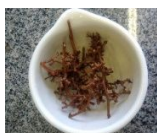
$1/n$ = coeficiente empírico.

Em concentrações moderadas, a Equação de *Freundlich* usualmente coincide com a Equação de *Langmuir*. Em concentrações elevadas elas se diferem, enquanto a Equação de *Langmuir* apresenta uma tendência a um patamar correspondente à saturação da monocamada, a Equação de *Freundlich* pode apresentar uma assíntota (CARPINÉ, 2011).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

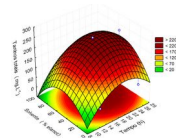
Buscando proporcionar melhor visualização dos resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho, a etapa “RESULTADOS E DISCUSSÃO” é apresentada em seis seções distintas, a saber:

SEÇÃO I



Resultados referentes à caracterização físico-química dos engaços de uva.

SEÇÃO II



Resultados relativos ao Planejamento Composto Central Rotacional (DCCR) aplicado na determinação das melhores condições de extração de tanino de engaços de uva.

SEÇÃO III



Resultados correspondentes à caracterização físico-química do extrato de tanino e determinação dos teores de tanino.

SEÇÃO IV



Resultados referentes à síntese do TBC via reação de Mannich e caracterização físico-química do coagulante.

SEÇÃO V



Resultados correspondentes à avaliação do desempenho do TBC aplicado ao tratamento de efluentes da agroindústria e da indústria de papel e celulose.

SEÇÃO VI

Resultados relativos à produção de carvão ativado, a partir de engaços de uva, após a extração de tanino. Estudos cinéticos de adsorção e remoção do corante azul de metileno.



SEÇÃO I

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ENGAÇOS DE UVA

Os engaços são constituintes importantes da uva, uma vez que são responsáveis pelo suporte estrutural e pelo transporte de nutrientes para a fruta. Informações disponíveis até o presente momento acerca da caracterização dos engaços de uva indicam que este subproduto da viticultura pode representar uma valiosa fonte de compostos fenólicos, especialmente taninos. A Tabela 14 apresenta a caracterização físico-química dos engaços de uva utilizados neste trabalho como fonte de tanino para a produção do TBC.

Tabela 14- Caracterização físico-química dos engaços de uva seco.

Parâmetros	%
Teor de sólidos	91,8
Cinzas	8,2
Umidade real	88,6

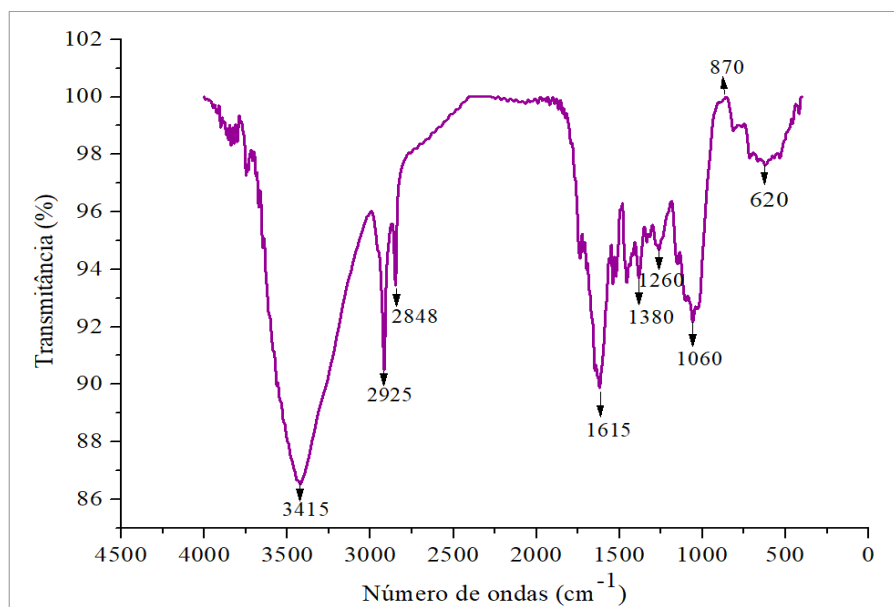
Umidade após o preparo	8,6
------------------------	-----

Os engaços de uva apresentaram um percentual de 91,8% de sólidos, correspondentes a fração carbonosa do material vegetal e 8,2% de cinzas, que representam a parcela de minerais e compostos inorgânicos dos engaços. Estes valores são semelhantes aos reportados por Spigno et al. (2008), Prozil et al. (2013), Ozdemir et al. (2014) e Engel (2018), os autores caracterizaram engaços de uva da cultivar *Vitis vinífera*, os teores de cinzas foram de 7,66; 7,0; 8,7 e 7,3% respectivamente.

Em relação ao teor de umidade, um percentual de 88,6% foi observado nos engaços de uva *in natura*. Barros et al. (2015) relatam que o teor de umidade dos engaços de uva pode variar entre 55 a 80%, dependendo da espécie da cultivar. Este percentual relativamente alto é justificado pela função que os engaços exercem sobre o desenvolvimento da planta, sendo responsável pelo transporte da água e de outras substâncias para os tecidos, folhas e frutos, por isso é natural que os mesmos apresentem alta umidade. Em função da demanda pelo processo de secagem dos engaços, etapa correspondente ao preparo do material para a extração de tanino, as análises de umidade compreenderam também amostras de engaços previamente secos, os quais apresentaram umidade de 8,68%. Estes resultados revelam que durante o processo de preparo dos engaços, ou seja, a pré secagem, etapa antecedente à maceração, a perda de umidade foi de 79,9%. Engel (2018) ao avaliar a composição química de engaços de uva das cultivares Cabernet Sauvignon (*Vitis vinífera*) e Niágara Branca (*Vitis labrusca*) reporta valores de umidade de 11,19% e 12,6% respectivamente. Os engaços caracterizados pela autora também receberam pré tratamento de lavagem e secagem em estufa a 40 °C por 24 horas.

A Figura 34 apresenta o espectro de FTIR dos engaços de uva, no qual a intensidade das bandas estão vinculadas à transmitância (eixo das ordenadas) enquanto que a localização das mesmas são apresentadas no eixo das abcissas representada em número de onda.

Figura 34 - Espectro de FTIR dos engaços de uva.



A banda observada na região 3415 cm^{-1} indica o alongamento do grupo OH de compostos de celulose lignina, hemicelulose. De acordo com Spigno et al. (2008) estes compostos primários são encontrados em abundância em engaços de uva, as porcentagens variam de até 38% para celulose, 30% para lignina e 15% para lignina. Os picos presentes em 2925 cm^{-1} e 2848 cm^{-1} podem ser atribuídos ao grupo C-H e alongamento C=C. Ozdemir et al. (2014) ao caracterizar engaços de uva também reportam a presença destes mesmos picos, os autores não especificam de qual espécie de cultivar eram os engaços, somente que os mesmos foram obtidos em uma indústria produtora de vinhos localizada na Turquia. O pico presente na região 1615 cm^{-1} corresponde ao alongamento de ligações C=C e também pode indicar a presença de compostos aromáticos, possivelmente taninos (PROZIL et al., 2013). Os picos observados as regiões de 1380 cm^{-1} e 1260 cm^{-1} são atribuídos a vibrações de C-O. As bandas localizadas nas regiões 1187 cm^{-1} e 1052 cm^{-1} correspondem à vibrações de C-O-C e indicam a presença de celulose e hemicelulose (SHAHRAKI, SHARIFIFARD e LASHANIZADEGAN et al., 2018). Por fim, as bandas abaixo de 900 cm^{-1} são atribuídas a estruturas aromáticas de ligações C-H (ANIRUDHAN e SREEKUMARI, 2011).

4.3 EXTRAÇÃO DE TANINOS DE ENGAÇOS DE UVA EM SOXLEHT

A extração de taninos dos engaços de uva foi realizada com o material vegetal seco e macerado. Fragmentos de até 1 cm de comprimento e 0,5 cm de espessura foram selecionados a partir de ensaios preliminares de extração. Os primeiros testes de extração foram realizados com engaços triturados mecanicamente e peneirados em peneira de 6 mesh. O material preparado nestas condições se aglomerava facilmente nos cartuchos de papel, compactando-se e dificultando a passagem do solvente de extração. Considerando tais limitações, conclui-se que o uso do material triturado apresentava uma tendência de redução no rendimento da extração. O mesmo comportamento foi observado por Baldosano et al. (2015) ao investigarem os efeitos do tamanho de partícula, tipo de solvente e tempo de extração de taninos de cascas de umbu (*Spondias purpúrea*); os autores concluíram que a extração de taninos com o material fragmentado com partículas menores (0,297 mm) não apresentava melhores rendimentos dos teores de taninos, quando comparado a partículas de tamanho superior. Diante do exposto, optou-se pela maceração manual dos engaços, técnica que permitiu controlar o tamanho dos fragmentos do material precursor. Outros autores ao extraírem taninos de matrizes vegetais também optaram pelo uso do material de modo rústico. Bello et al. (2018) por exemplo, ao extraírem taninos de cascas de *Picea abies* (popularmente conhecida como Abeto-falso) utilizaram fragmentos com mais de 5 cm e 0,3 cm de comprimento e espessura, respectivamente.

Quanto à técnica de extração de taninos adotada neste trabalho, a SLE realizada em Soxleht, sua seleção foi baseada em critérios abrangentes relacionados às questões operacionais e custos do processo. Operacionalmente, a extração em Soxleht é uma técnica contínua-discreta, que permite o controle total da temperatura de extração, que é um parâmetro determinante para a preservação das características dos taninos. Esta técnica também promove contato rápido e ininterrupto da amostra com o solvente facilitando a transferência do composto alvo. Outra vantagem observada durante a extração de tanino de engaços de uva pela SLE em Soxleht, foi a exclusão da etapa de filtração das amostras. O papel Whatman usado na confecção dos cartuchos que acondicionaram os engaços, também serviram como meio filtrante, impedindo que fragmentos de engaços, até mesmo os mais pequenos, fossem transferidos para o extrato. A exclusão da etapa de filtração também foi importante para redução de perdas de volume do extrato, pois durante a manipulação das amostras, uma parcela ainda que pequena geralmente é desperdiçada. Finalmente, a extração em Soxleht possibilitou ainda a realização de estudos de otimização do processo e extração. De maneira facilitada foi possível variar os parâmetros de interesse deste estudo, ou seja, tempo de contato e a composição dos solventes.

4.4 DESIGN EXPERIMENTAL - OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE TANINO

A eficiência da extração de um composto é influenciada por vários parâmetros, tais como composição do solvente, temperatura, tempo de contato, etc. Os efeitos entre estas variáveis podem ser independentes, dependentes ou interativos (MONTGOMERY 2001; LIYANA-PATHIRANA e SHAHIDI, 2015; XU et al., 2015). Neste estudo, os níveis das variáveis independentes foram selecionados com base nos valores obtidos em experimentos preliminares, pois as condições de extração de tanino podem não ser generalizadas devido à diversidade de matrizes vegetais. A Tabela 15 apresenta os resultados das concentrações de fenóis totais e taninos condensados do extrato tânico, obtidos em cada experimento delineado pelo DCCR.

Tabela 15- Matriz RSM com seus níveis decodificados e as respostas das concentrações fenóis totais e taninos condensados em miligramas por gramas de engaços.

Ensaios	Tempo (h)	Concentração do Solvente (% etanol)	Fenóis totais (mg.g⁻¹)	Taninos Condensados (mg.g⁻¹)
----------------	------------------	--	--	--

1	12	0	45,23	4,35
2	12	100	39,59	3,39
3	24	0	74,98	5,68
4	24	100	115,1	6,72
5	9,51	50	123,5	9,64
6	26,48	50	244,7	11,31
7	18	50	241,7	13,90
7	18	50	237,3	13,02
9	18	50	225,4	12,67
10	18	50	263,9	13,59

Os resultados mostram que as concentrações extraídas de fenóis totais variaram entre 39,59 e 263,9 mg.g⁻¹ de engaço. Para taninos condensados as concentrações variaram de 3,39 e 13,59 mg.g⁻¹ de engaço. Em cada experimento foi possível observar que a composição do solvente e o tempo de extração foram determinantes para o aumento da concentração de tanino no extrato. Apesar da ausência de dados na literatura em relação a quantificação de tanino presentes em engaços da cultivar *Vitis labrusca*, os valores aqui reportados estão dentro da margem de outros estudos que avaliaram a presença de tanino em outras espécies de uva. Por exemplo, Gonzalez-Centeno et al. (2012) extraíram compostos fenólicos pela técnica SFE e caracterizaram dez variedades diferentes da espécie *Vitis vinifera*, a concentração de taninos totais variou de 47 a 115,25 mg.g⁻¹ de engaços de uva; para taninos condensados os valores ficaram na ordem 0,07 a 2 mg.g⁻¹ de engaços de uva. Poveda et al. (2018) reportam concentrações de tanino em engaços de uva da mesma cultivar, extraídas pela técnicas de ultrassom na ordem de 46,75 mg.g⁻¹ de engaço. Estes resultados apontam que as diferentes espécies da cultivar podem apresentar diferentes concentrações de tanino em função das condições de cultivo, ou até mesmo por influência do processo de extração.

Os resultados obtidos experimentalmente foram submetidos a uma análise estatística através da análise de variância (ANOVA), para a validação do modelo, por meio do teste F, conforme apresenta a Tabela 16 para fenóis totais e a Tabela 17 para taninos condensados.

Tabela 16- Teste da análise de variância para fenóis totais, ao nível de significância de 95% (p<0,05).

Fator	Soma dos quadrados	df	Quadrados médios	F-calculado	F-Tabelado ^a	P-valor
(1) Tempo (L)	9458,7	1	9458,68	37,5842	4,39	0,008727*
Tempo (Q)	8999,5	1	8999,51	35,7596	4,39	0,009361*
(2) Solvente (L)	50,0	1	50,00	0,1987	4,39	0,685993
Solvente (Q)	87971,7	1	87971,66	349,5563	4,39	0,000334*
Tempo by solvente	545,2	1	545,22	2,1664	4,39	0,237442

Falta de ajuste	3147,6	3	1049,19	4,1690	0,135760
Erro puro	755,0	3	251,67		
Total	103365,4	1			
		1			
R-quadrado	0,9624				
Adj R-quadrado	0,9307				

* Significativo ao nível de 5%.

^a Valores tabelados para um nível de confiança de 95% (Box e Hunter, 1978).

Tabela 17- Teste da análise de variância para taninos condensados, ao nível de significância de 95% ($p < 0,05$).

Fator	Soma dos quadrados	df	Quadrados médios	F-calculado	F-Tabelado ^a	P-valor
(1) Tempo (L)	6,1129	1	6,1129	3,8519	4,39	0,094247
Tempo (Q)	25,1854	1	25,1854	24,1100	4,39	0,016175*
(2) Solvente (L)	0,6925	1	0,6925	0,6630	4,39	0,475136
Solvente (Q)	210,6758	1	210,6758	201,6809	4,39	0,000756*
Tempo by solvente	1,0000	1	1,0000	0,9573	4,39	0,400022
Falta de ajuste	6,6101	3	2,2034	2,1093		0,277789
Erro puro	3,1338	3	1,0446			
Total	233,2162	1				
		1				
R-quadrado	0,9622					
Adj R-quadrado	0,9233					

* Significativo ao nível de 5%.

^a Valores tabelados para um nível de confiança de 95% (Box e Hunter, 1978).

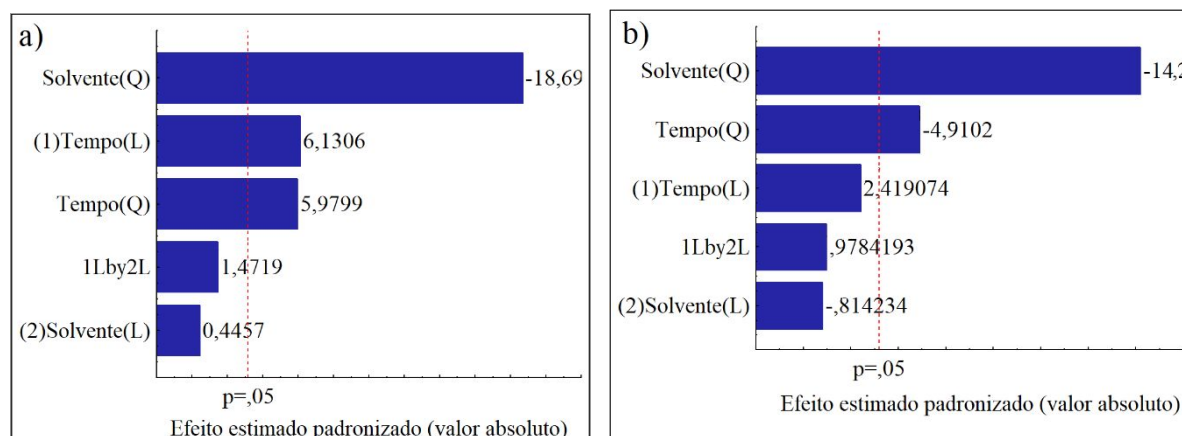
Para fenóis totais, as variáveis quadráticas tempo e solvente assim como a variável linear tempo, apresentaram significância ao nível $p < 0,05$. A interação entre estas variáveis e a falta de ajuste não apresentaram nenhuma significância estatística. Em relação aos taninos condensados as variáveis quadráticas tempo e solvente apresentaram significância estatística para $p < 0,05$. As variáveis lineares tempo e solvente, as interações entre estas variáveis e a falta de ajuste não apresentaram significância estatística para $p < 0,05$. Os modelos polinomiais de segunda ordem são apresentados nas Equações 17 e 18.

$$\text{Fenóis totais} = 241,678 + 34,386_{x_1} - 37,463_{x_2} + 2,513_{x_1^2} - 119,019_{x_2^2} \quad (17)$$

$$\text{Taninos condensados} = 13,637 + 0,8741_{x_1} - 1,981_{x_2} - 0,2957_{x_1^2} - 5,824_{x_2^2} \quad (18)$$

As equações obtidas para os modelos podem representar de maneira correta a relação entre as variáveis avaliadas: tempo e composição do solvente, e as variáveis independentes: fenóis totais e taninos condensados. A influência dos fatores monitorados no processo de extração de taninos de engaços de uva, bem como a interação desses fatores é apresentada pelos diagramas de Pareto, conforme Figuras 35 a e 35 b. A significância do resultados é representada pela linha pontilhada ($p = 0,05$), com intervalo de confiança de 95%. Através da extensão horizontal das barras são fornecidos os efeitos das variáveis quadráticas (Q), lineares (L) e suas interações.

Figura 35- Diagrama de Pareto dos efeitos estimados para fenóis totais (a) e taninos condensados (b).



Para fenóis totais, os termos quadráticos solvente e tempo, apresentaram significância estatística, mas ao oposto do tempo (Q), o solvente (Q) apresentou sinal de efeito negativo, indicando que maiores concentrações de etanol no solvente não promovem melhores rendimentos na extração de fenóis totais presentes nos engaços de uva. Ao oposto do termo linear solvente, o tempo (L) apresentou sinal positivo e significância em relação a p , indicando um acréscimo nas concentrações de fenóis totais em função do aumento do tempo de contato entre a matriz e o solvente. As variáveis 1L by 2L não foram apontadas como significante para o processo. Para taninos condensados, os termos quadráticos solvente e

tempo, apresentaram significância estatística, ambos com sinal de efeito negativo. Os termos lineares tempo e solvente e suas interações não apresentaram importância estatística.

4.4.1 Análises de superfície de resposta pelo DCCR

O uso do DCCR permitiu reduzir o número de ensaios experimentais, modelar o processo de extração de taninos e também definir as melhores condições para se obter maiores rendimentos, usando menores proporções de solventes e menores tempos de extração. A influência das variáveis monitoradas na extração de tanino de engaços de uva podem ser observadas pelos diagramas de perfil de contorno e superfície de resposta das Figuras 36 e 37.

Figura 36 - Perfil de contorno (a) e superfície de resposta (b) em relação à extração de fenóis totais.

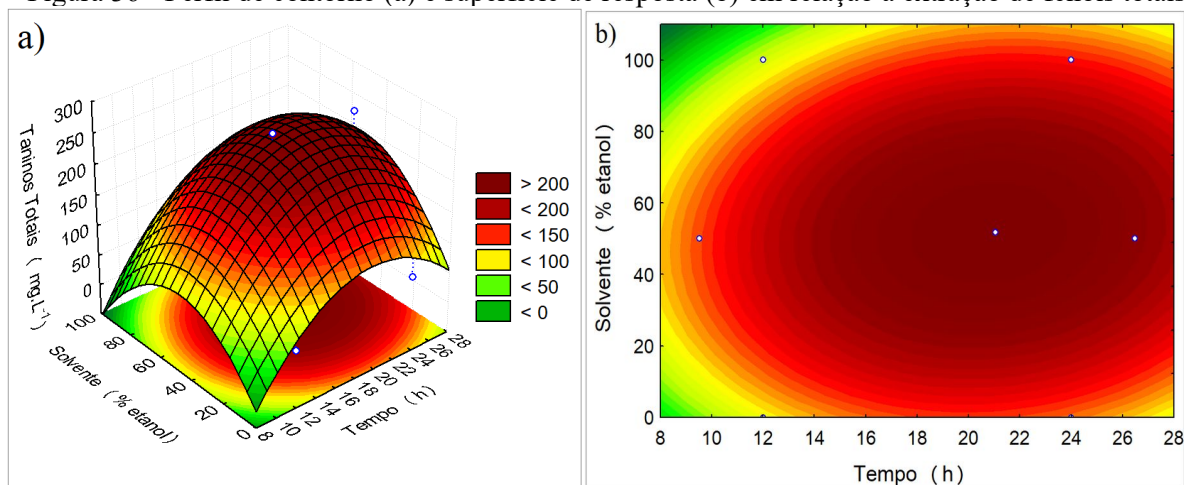
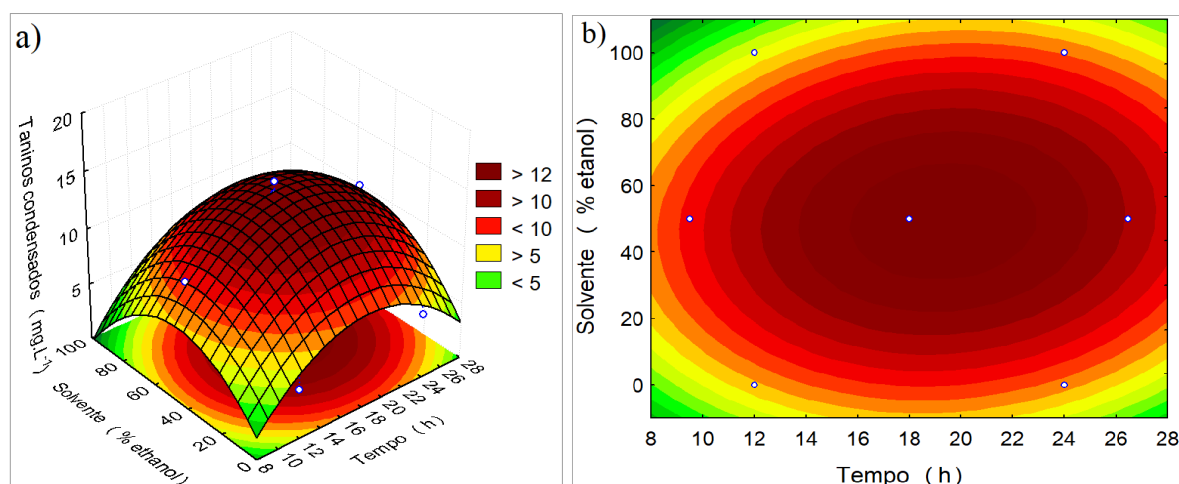


Figura 37 - Perfil de contorno (a) e superfície de resposta (b) em relação à extração de taninos condensados.

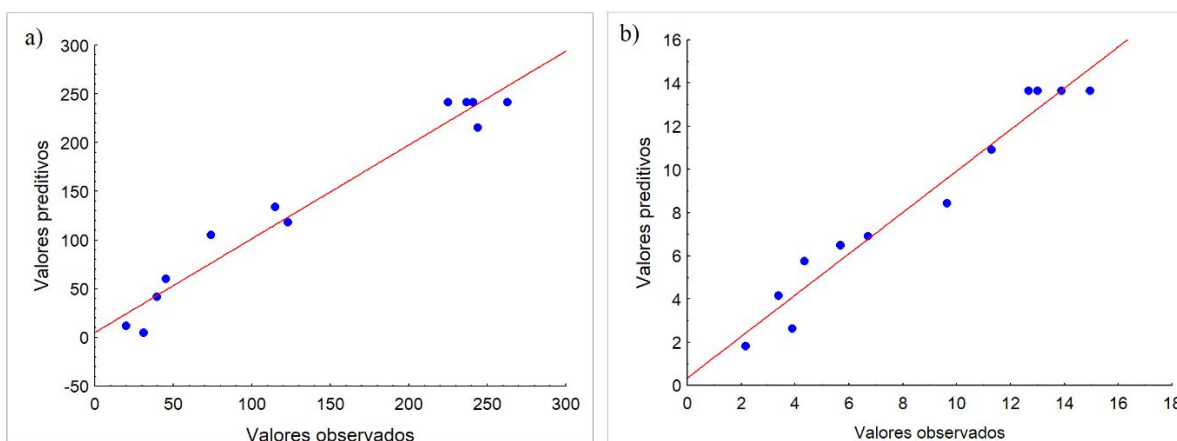


O rendimento da extração de taninos aumentou em função da adição de etanol no solvente hidroalcoólico para ambas as classes de taninos. Embora os taninos sejam altamente solúveis em água, o uso somente deste solvente pode desencadear a formação de complexos tanino-proteína limitando o rendimento da extração (BALDOSANO et al., 2015). O etanol por sua vez, é um solvente polar orgânico, capaz de promover fortes interações com substâncias polares como os taninos, isso justifica a ocorrência dos melhores rendimentos de extração pela mistura de água e etanol.

Estes resultados também estão relacionados a questão da temperatura de extração. O ponto de ebulição do etanol é menor que o da água, desta forma extração é mais branda e conseqüentemente a estrutura dos taninos não sofre degradação térmica. Assim como nos estudos de Spigno et al. (2007), Dent, (2012) e Tomsone et al. (2012) é possível afirmar que a mistura de álcoois e água, são mais eficazes na extração de taninos, quando comparados com monossolventes.

Os gráficos de distribuição residual (Figura 38 a e 38 b) mostram a relação entre os valores previstos pelo modelo estatístico (representado pela linha vermelha) e os valores observados experimentalmente (representados pelos pontos). A proximidade dos pontos junto a linha demonstra uma boa correlação com os valores previstos; o coeficiente de regressão para fenóis totais foi de 0,9624 e para taninos condensados 0,9622, ou seja, cerca de 96% da variabilidade de extração de taninos é explicada pela regressão, em um intervalo de confiança de 95%.

Figura 38 - Gráfico da distribuição residual para extração de fenóis totais (a) taninos condensados (b).



Nas Tabelas 18 e 19 são apresentados os resultados otimizados para extração de fenóis totais e taninos condensados, considerando a composição do solvente e o tempo de extração.

Tabela 18- Condições ótimas para extração de fenóis totais.

Variáveis	Condições ótimas	Fenóis totais (mg.g ⁻¹ de engaço)	
		Experimental	Preditivo
Tempo (h)	21:18		
Solvente (% etanol)	51,65	270,04	249,69

Tabela 19- Condições ótimas para extração de taninos condensados.

Variáveis	Condições ótimas	Taninos condensados (mg.g ⁻¹ de engaço)	
		Experimental	Preditivo
Tempo (h)	19:31		
Solvente (% etanol)	49,19	14,95	13,73

Uma boa correlação foi obtida entre o valor previsto e o experimental, demonstrando que a RSM foi uma ferramenta precisa e confiável para apontar a melhor condição de extração de taninos presentes em engaços de uva via processo Soxhlet. A partir destes resultados, a extração de tanino foi realizada obedecendo a composição do solvente e o tempo de contato indicado nas condições ótimas para extração de taninos condensados, uma vez que esta classe de tanino é a de maior interesse para o desenvolvimento do coagulante orgânico, conforme objetivo deste estudo.

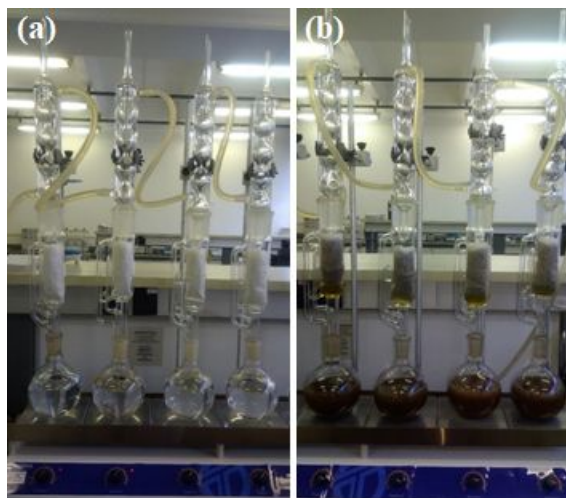
4.2.2 Efeito do tempo de contato

A RSM apontou que os melhores rendimentos de fenóis totais foram obtidos com o tempo de 21 horas e 18 minutos. Para taninos condensados, o tempo de contato foi um pouco inferior, sendo os melhores rendimentos alcançados em 19 horas e 31 minutos. Conforme reporta a literatura, um maior tempo de contato entre a matriz e solvente favorece a transferência de massa entre estes componentes e conseqüentemente promove maiores rendimentos dos teores de taninos (CHOWDHURY et al., 2010; BALDOSANO et al., 2015). No entanto, se considerarmos a segunda lei de difusão de Fick, a qual prevê um equilíbrio final entre as concentrações de soluto na matriz sólida (matriz vegetal) e no solvente é possível afirmar que os rendimentos extrativos são maiores até um certo ponto e podem ser reduzidos em maiores períodos ao atingirem tal condição de equilíbrio. Tan et al. (2013) confirmaram esta hipótese, ao avaliarem a extração de compostos fenólicos em hastes de hena (*Lawsonia inermis*), os autores observaram um aumento na concentração de taninos entre os intervalos de tempo de 30 minutos a 4 horas e meia, e uma redução drástica quando o tempo de extração atingiu seis horas.

O intervalo de tempo de monitoramento deste estudo, no que tange a extração de taninos esteve compreendido em nove horas e cinquenta e um minutos (mínimo) e máximo de vinte e seis horas e quarenta e oito minutos (máximo), com equilíbrio entre as concentrações de taninos nos engaços de uva e o solvente atingido em vinte e uma horas e quinze minutos. Maiores tempos de contato seriam desnecessários e certamente representariam um desperdício de energia, bem como a redução dos teores de taninos. Neste contexto se destaca a importância do uso de ferramentas estatísticas na otimização de processos. O uso da RSM neste caso, apontou as melhores configurações do sistema de extração para uma máxima eficiência de extração de taninos presentes nos engaços de uva.

Uma busca de dados para fins comparativos foi realizada, mas até o presente momento não foram encontrados estudos que discutam a variável “tempo” para o processo de extração de taninos em Soxhlet. Um parâmetro avaliado nos ensaios preliminares, os quais auxiliaram e serviram de base para determinar tempo mínimo de extração, no planejamento do DCCR deste trabalho, foi a descoloração dos engaços de uva presentes nos cartuchos e conseqüentemente a transferência da cor para os solventes de extração. Conforme apresenta a Figura 39, os solventes de extração em etapa inicial do processo apresentavam coloração branca e o vapor condensado no tubo apresentava forte coloração marrom.

Figura 39- Sistema de extração de tanino em operação, fase inicial (a) e fase final (b).



Fonte: a autora (2021).

Na medida em que o tempo de contato aumentava, uma forte coloração foi observada no solvente de extração, indicando a transferência de compostos solúveis presentes nos engaços de uva para o solvente. Este comportamento foi observado com aproximadamente 9 horas de extração e com base nesta informação, adotou-se para o planejamento fatorial, o tempo mínimo de extração de 9 horas.

4.4.3 Efeito da composição do solvente de extração

Para a extração de taninos e para toda classe de fenólicos, a preferência é dada às soluções hidroalcoólicas compostas por misturas de etanol e água. Esta predileção é justificada em função da alta eficiência destes solventes, custos relativamente baixos e segurança ambiental, um vez que não geram resíduos tóxicos e não são perigosos (MARKOM et al., 2009; SHIRMOHAMMADLI, EFHAMISISI e PIZZI, 2018a). Durante os ensaios de extração de taninos realizados no DCCR, mono solventes também foram avaliados, ou seja, solventes composto por somente etanol e somente água. Os resultados desta etapa do trabalho revelaram a influência que a composição dos solventes exerceu sob o rendimento da extração de taninos nos engaços de uva, conforme pode ser observada na Tabela 20, a qual apresenta as concentrações de taninos obtidas a partir do uso de água e etanol, no tempo máximo de extração, ou seja 24 horas.

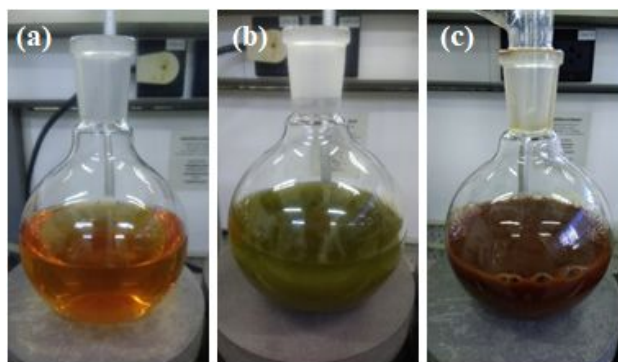
Tabela 20- Concentrações de fenóis totais e taninos condensados obtidos com mono solventes.

Solvente	Fenóis totais (mg.L⁻¹)	Taninos condensados (mg.L⁻¹)
Etanol	77,26	5,01
Água	59,61	5,5

O etanol puro foi mais eficaz que a água, mas somente na extração de fenóis totais, para taninos condensados, ambos os solventes apresentaram uma média de extração semelhante. Os valores obtidos nestes experimentos foram substancialmente inferiores aos obtidos na extração com etanol aquoso, nas condições otimizadas conforme reportada anteriormente nas Tabelas 18 e 19. Tais resultados corroboram com vários trabalhos que avaliaram a eficiência de extração de alguns solventes (água, etanol, acetona, acetato de etila), usados puros e combinados, para a extração de taninos condensados presentes em resíduos da viticultura. De acordo com Bosso et al. (2016) a variação na composição da mistura dos solventes de extração permite a obtenção de extratos polifenólicos qualitativamente diferentes. Os autores relatam que as misturas aquosas de acetona utilizadas como solvente na extração de taninos condensados presentes em sementes e bagaço fermentado de uva, proporcionaram os maiores rendimentos de extração em polifenóis totais e flavonoides totais. A porcentagem de água nos solventes avaliados teve relação direta com o aumento da porcentagem da epicatequina e redução da porcentagem de catequina.

Outro fator relevante observado em função da composição dos solventes avaliados foi a coloração do extrato, diferentes tonalidades de cor foram obtidos para cada tipo de solvente. Em água pura, o extrato apresentou cor alaranjada; em etanol puro a cor do extrato era verde escura e em etanol aquoso, castanha escura (Figura 40). Esta diferença de coloração pode estar associada à extração de outros compostos que foram favorecidos pelas características dos solventes, como por exemplo a clorofila que confere coloração verde às amostras.

Figura 40- Extrato de tanino obtido com água pura (a); etanol puro (b) e etanol aquoso (c).



Fonte: a autora (2021).

Comportamento semelhante foi relatado por Markom et al. (2007) os autores reportam que a coloração do extrato de tanino da espécie *Phyllanthus niruri* Linn, popular quebra-pedra, variou em função da composição dos solventes de extração. A cor do extrato era castanha escura quando a água era utilizada como solvente e verde acastanhada quando o solvente era etanol aquoso ou acetona aquosa; em n-hexano (1,8%) e éter de petróleo (2,2%) a cor do extrato era amarelada com um toque verde.

Para extração de taninos presentes em engaços de uva, pela técnica SLE em extrator de Soxhlet, a RSM apontou que os melhores rendimentos de fenóis totais foram obtidos com o solvente hidroalcoólico composto por 51,65% de etanol e 48,35% de água. Para taninos condensados a melhor composição foi de 49,19% de etanol e 50,81% de água. Karvela et al. (2011) reportam resultados semelhantes, os melhores rendimentos de extração de taninos condensados em engaços de uva foram obtidos com solvente hidroalcoólico composto por 44,2 a 53,1% de etanol. Makris et al. (2007) avaliaram a extração de compostos polifenólicos em peles, sementes e engaços de uva, empregando com solvente de extração o etanol aquoso com concentrações variadas entre 28,5 e 85,5%. Os melhores rendimentos foram observados com solvente composto por 57% de etanol. Spigno et al. (2007) observaram um acréscimo na extração de polifenóis totais em bagaços de uvas aumentando a porcentagem de água em etanol de 10% para 30%, a partir deste momento até acréscimos de 60% (40% de etanol) os rendimentos de extração de polifenóis permaneceram inalterados. Downey e Hanlin (2010) também relatam que a extração de taninos totais presentes em cascas de uvas aumentou em função do acréscimo de etanol em água, contudo a máxima extração limitou-se a 50% da concentração de etanol. Os rendimentos diminuíram quando o solvente era composto com concentrações de etanol superiores a 50%. Comportamento semelhante foi observado por Dominguez-Perles et al. (2014) através da RSM os autores mostraram que o teor de

compostos fenólicos aumentou paralelamente à concentração de etanol até 40%. Concentrações maiores ou menores de etanol no solvente de extração levaram a uma diminuição no rendimento do conteúdo fenólico. Mildner-Szkudlarz et al. (2010) relatam um aumento de 22% no rendimento de extração de fenóis em bagaços de uvas com solventes aquosos composto por 70% de etanol e uma redução no rendimento quando utilizados solventes com 90% de etanol. Bosso et al. (2014) relatam que os melhores rendimento de extração de taninos condensados presentes em sementes e peles de uva foram obtidos com solventes compostos por etanol/água, com proporções de 50 e 60%. Rahja et al. (2014) observaram uma tendência no acréscimo das concentrações de taninos presentes em subprodutos da uva, em função do aumento da concentração de etanol de até 67% no solvente hidrolacóolico, em temperatura de extração de 94 °C. Os autores relatam que máxima extração de taninos ocorreu com solvente de extração composto por 64% de etanol.

Este estudo, assim como os aqui citados mostram que solventes hidrolacóolicos podem extrair de maneira efetiva taninos presentes em engaços de uva. No entanto a composição do solvente pode variar em função das características da matriz, principalmente em função da polaridade. Comparadas ao uso de misturas aquosas, o emprego de solventes puros, tais como etanol e acetona tem demonstrado menor eficiência na extração de taninos, mesmo comportamento é relatado quando se utiliza somente água (ALONSO, BOUZEIX e REVILLA, 1991; PINELO et al., 2005; YILMAZ e TOLEDO, 2006).

O uso do etanol aquoso como solvente de extração dos taninos, além de apresentar bons rendimentos na extração também representou uma economia para o processo. Devido a sua volatilidade, foi possível recuperar aproximadamente 20% do etanol, por processo simples de condensação e evaporação realizado no rotaevaporador. Todo o volume recuperado foi utilizado em novos processos de extração e na higienização de equipamentos e vidrarias utilizadas nas práticas laboratoriais.

4.4.4 Temperatura de extração

Neste estudo a temperatura de extração de taninos em engaços de uva não foi um parametro variável, a mesma foi fixada em 90 °C, considerando a média do ponto de ebulição dos solventes, água 100 °C e etanol 78,37 °C. Temperaturas altas, acima de 55° C favorecem o processo de extração de taninos, devido ao aumento da solubilidade e coeficientes de difusão

dos compostos fenólicos e também pela redução da viscosidade do solvente, que promove uma melhor penetração do líquido na matriz e conseqüentemente aumenta a transferência de massa (SILVA et al., 2007; WANG et al., 2008;). Apesar dos efeitos positivos que as altas temperaturas fornecem aos processos de extração de compostos fenólicos, em particular os taninos, são sensíveis ao calor e não devem ser expostos a temperaturas acima de 100 °C, tais condições tendem a comprometer a estrutura destes compostos através da degradação térmica (ZHANG, et al., 2011; TAN, TAN e HO, 2013; DOMÍNGUEZ-PERLES et al., 2014).

Estudos anteriores que utilizaram a RSM para otimizar as condições de extração de compostos polifenólicos apontam temperaturas ideais entre 90 e 95 °C. Dominguez-Perles et al. (2014) concluíram que as condições ideais para extração de polifenólicos em engaços de uva ocorreram em temperatura de 95 °C. Rajha et al. (2014) obtiveram os melhores resultados em temperatura de 94 °C. Connolly (1993) patenteou o processo de extração de taninos de cascas de *pinus radiata* reforçando a preferência por altas temperaturas, entre 90 e 100 °C.

*Os resultados apresentados nas Seções I e II permitiram a elaboração dos seguintes trabalhos científicos:

LISBOA, C.; MENEZES, J. C. S. S.; DALARI, B. L. S. K.; MEGIOLARO, F.; NAGEL-HASSEMER, M. E. Extraction and quantification of bioactive compounds in vitiviniculture residues In: 3 IWA Resource Recovery Conference, 2019, Veneza. 3 IWA Resource Recovery Conference. , 2019.

LISBOA, C.; MENEZES, J. C. S. S.; MEGIOLARO, F.; RECIO, M. A. L.; NAGEL-HASSEMER, M. E. Caracterização físico-química de resíduos da vitivinicultura visando a produção de coagulantes orgânico In: 30º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2019, Natal-RN. 30º CBESA. , 2019.

4.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EXTRATO DE TANINO

O extrato de tanino de engaços de uva (Figura 41), extraído nas condições otimizadas, apresentou uma densidade de $0,909 \text{ g.cm}^{-3}$, viscosidade cinemática de $24,8 \text{ cP}$, pH $6,7$ e concentração de sólidos de 3% . Devido a esta última característica, o extrato foi submetido a um processo de concentração via sistema rotavapor em temperatura de $80\text{-}85 \text{ }^\circ\text{C}$. No decorrer do processo de concentração, de 450 mL de extrato (capacidade máxima do balão utilizado no sistema) foram removidos aproximadamente 180 mL do solvente de extração.

Esta operação foi necessária para obtenção de uma solução mais concentrada, com 15 e 20% de sólidos, pois um extrato muito diluído impossibilita a determinação de substâncias tânicas e interfere negativamente na reação de síntese de taninos modificados quimicamente pela reação de *Mannich*, podendo impedir o processo de polimerização do tanino. Bello et al. (2020) também realizaram o mesmo procedimento para concentração do extrato de tanino de Abeto-falso. Os autores reportam que a cada 500 mL do extrato eram removidos 300 mL de água (solvente de extração), este procedimento promoveu um acréscimo de até 45% na concentração de tanino do extrato.

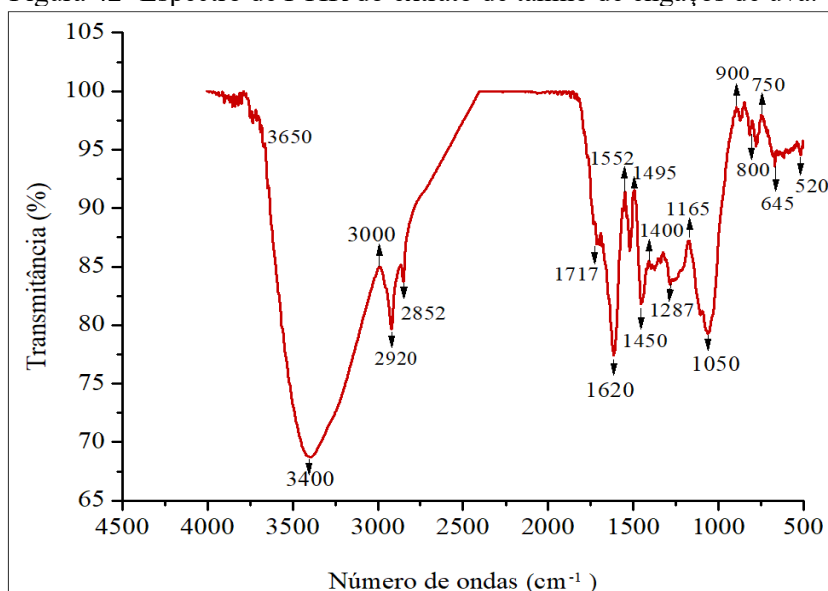
Figura 41- Extrato de tanino de engaços de uva, extraído em Soxhlet.



Fonte: a autora (2021).

O extrato de tanino também foi caracterizado pela espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier a qual permitiu identificar seus grupos funcionais, conforme mostra a Figura 46. Em sua forma natural, os taninos vegetais exibem uma distribuição do grau de polimerização variando de monômeros únicos a frações de oligômeros, os quais podem ser identificados em espectros de FTIR, através de bandas distribuídas na região espectral de 3700 a 3000 cm^{-1} . Considerando as interações simples de ligações de hidrogênio intramoleculares e alongamentos OH, a presença da catequina, monômero majoritário em taninos extraídos de uva, pode ser observada na extensão das bandas entre 3575 a 3627 cm^{-1} . Compostos de epicatequina classificados com extensão principal em taninos de uva são identificados nas regiões entre 3625 a 3570 cm^{-1} (RICCI et al., 2015). O espectro de FTIR do tanino de engaços de uva apresentou somente uma banda nesta região, a qual se estendeu pela região de 3000 a 3650 cm^{-1} com forte intensidade em 3400 cm^{-1} . A intensidade desta região é atribuída a uma larga deformação axial de O-H em ligação de hidrogênio intermolecular conforme observada na Figura 42.

Figura 42- Espectro de FTIR do extrato de tanino de engaços de uva.



Cabe ressaltar que as frequências vibracionais de grupos OH em compostos aromáticos dependem da presença de substituintes doadores e receptores de elétrons. Além disso, as configurações do processo de extração de tanino também pode interferir na intensidade e na posição relativa das bandas que identificam estes grupos (COLTHUP, 1964).

Ajuong e Breese (1998) relatam a presença de bandas em 3350 cm^{-1} quando o processo de extração destes compostos em madeira da espécie *Afzelia africana* era realizado com solvente tolueno. A mistura de etanol e tolueno na proporção 2:1 (v : v), promoveu um deslocamento da banda para a região de 3328 cm^{-1} , já na extração somente com água a mesma banda foi observada em 3370 cm^{-1} . Solventes com baixa capacidade de extração também promovem o aparecimento de bandas com baixa intensidade. Tais comportamentos são atribuídos às diferentes polaridades que os solventes apresentam e diferentes forças de interações de ligação H entre os compostos dos extratos e as moléculas de solvente (RICCI et al., 2015). Neste contexto, a forte intensidade da banda em 3400 cm^{-1} revela que o solvente hidroalcoólico utilizado neste estudo apresentou alta capacidade de extração de taninos presentes nos engaços de uva.

Por apresentarem picos de absorção distintos, em um único espectro de FTIR é possível identificar separadamente taninos hidrolisáveis e condensados (FALCÃO e ARAÚJO, 2012). Na região de 2920 cm^{-1} , a deformação axial de média intensidade é atribuída à presença de compostos aromáticos no extrato. Um pequeno pico observado em 1717 cm^{-1} pode indicar a presença de $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}$, correspondente à interação de catequina imersa em uma matriz polimérica. No entanto, o mesmo pico também pode estar relacionado à adição de substratos (prática comum) usados para diluir as amostras de extratos em pó (RICCI et al., 2015). A região de 1620 a 1400 cm^{-1} ocupada por picos com intensidade média a intensa, corresponde aos movimentos vibracionais de grupos $\text{C}=\text{C}$ nos anéis aromáticos (SOCRATES, 2000). Em especial, a presença de tanino condensado é indicada pelo pico intenso em 1620 cm^{-1} , o qual é atribuído ao alongamento de vibrações de ligações C-C e vibrações no plano do anel benzênico de unidades de catecol na porção B do anel (MURUGANANTHAN et al., 2005). A intensidade deste pico também pode ser afetada pelo alongamento da ligação inter-flavonóide C4-C8 durante o processo de condensação em proantocianidinas, desta forma, uma maior intensidade pode ser considerada como evidência de um grau elevado de polimerização (KIM e KIM, 2003). O conjunto de bandas com forte intensidade observadas entre as regiões de 1450 a 900 cm^{-1} representam estruturas complexas e são consideradas as mais significativas para a descrição dos substituintes do anel benzênico. As bandas presentes nestas regiões são resultantes da combinação de flexão aromática C-H, alongamento C-O e deformações de C-OH (COLTHUP, 1964; SOCATRES, 2000). Particularmente, a banda saliente observada em 1287 cm^{-1} é considerada um padrão de reconhecimento para tanino condensado e compostos à

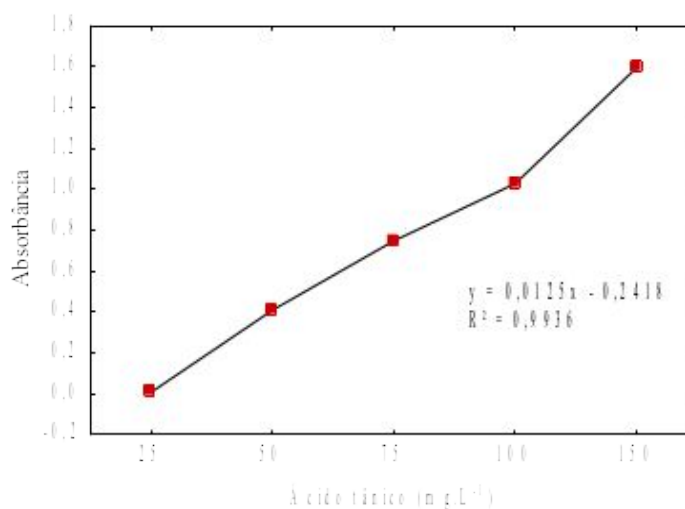
base de flavonoides (TORREGGIANI, et al, 2008; RICCI et al., 2015). O pico forte em 1052 cm^{-1} é atribuído a vibração de deformação axial de C-O, e por fim, algumas deformações angulares fora do plano C-H, foram identificadas nas bandas 645 a 520 cm^{-1} indicando a presença de deformação de anéis fenólicos na estrutura em questão (COLTHUP, 1964).

A presença de taninos hidrolisáveis no extrato obtido dos engaços de uva foi confirmada pela presença de bandas intensas nas regiões de 1165 e 1050 correspondentes ao alongamento assimétrico do grupo C-O e nas regiões 800 e 645 cm^{-1} correspondentes ao alongamento simétrico do grupo C-O (RICCI et al., 2015). Alguns autores que também caracterizaram extratos de taninos reportam frequências mais altas correspondentes à taninos hidrolisáveis. Gonultas e Ucar (2012) avaliaram extrato de tanino obtido da espécie *Quercus macrolepis*, (carvalho Valônia), os autores relatam a presença de taninos hidrolisáveis através de bandas nas regiões de 1326 a 1322 cm^{-1} e 1040 a 1036 cm^{-1} com o alongamento assimétrico C-O em 1341 cm^{-1} . Laghi et al. (2010) caracterizaram taninos de diferentes fontes, os autores reportam a presença de taninos hidrolisáveis através de picos presentes nas regiões 1350 e 1290 a 1150 cm^{-1} , resultantes da combinação de alongamento C-O e vibrações de deformação OH no grupo funcional COOH.

4.5.1 Teor de fenóis totais – Método *Fólin-Ciocalteu*

A quantificação de fenóis totais pelo método colorimétrico *Fólin-Ciocalteu* apresenta uma estabilidade reacional capaz de garantir boa representatividade e reprodutibilidade dos resultados, sendo recomendado e bem aceito por diretrizes internacionais (PUEYO e CALVO, 2009). A Figura 43 mostra a curva analítica construída com diferentes concentrações de ácido tânico, na qual é possível observar que o acréscimo da absorvância esteve diretamente relacionado com o aumento das concentrações do padrão de referência e o coeficiente de correlação R^2 foi de 0,993, indicando bom ajuste dos dados.

Figura 43- Curva analítica com diferentes concentrações de ácido tânico.



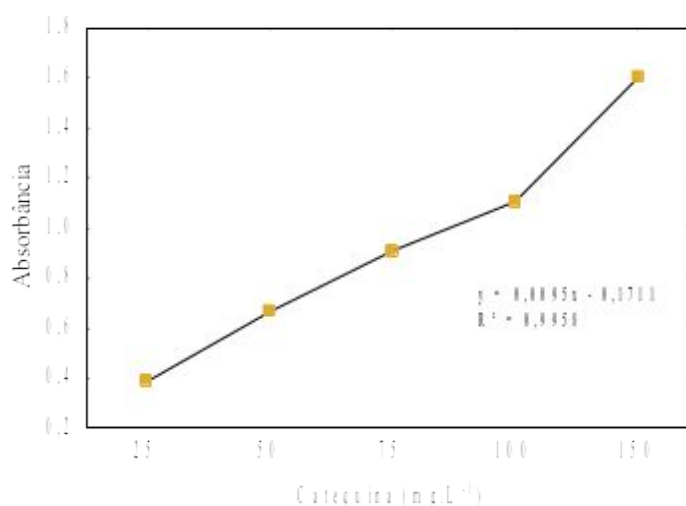
A partir da equação da reta foi calculada a concentração de fenóis totais presentes no extrato tânico obtido dos engaços de uva da cultivar *vitis labrusca*. Os resultados revelaram concentrações de até 270 mg.g⁻¹ de engaço de uva. Valor superior aos reportados por Gonzalez-Centeno et al. (2012) que extraíram compostos fenólicos usando a técnica SFE e caracterizaram dez variedades diferentes da espécie *Vitis vinifera*, onde a concentração de taninos totais variou de 47 a 115,25 mg.g⁻¹ de engaços de uva. Estes resultados indicam que os engaços de uva da cultivar estudada nesta pesquisa possuem quantidades de taninos interessantes, que podem ser extraídos por técnicas relativamente simples e empregados como bio recurso para a síntese de novos produtos.

4.5.2 Teor de tanino condensado - Método Vanilina

A catequina, empregada como padrão para determinação de taninos condensados pelo método de vanilina, foi selecionada por ser um precursor de taninos condensados. Particularmente, em taninos de uva, a catequina é um monômero majoritário (FURLAN et al., 2016). Na prática, há uma dificuldade de concluir qual reagente ou produto químico seria o mais exato na determinação de taninos condensados, uma vez que existe uma grande diversidade de fontes vegetais e cada matriz pode fornecer taninos com estruturas químicas variadas. Comercialmente, os precursores bio sintéticos imediatos de taninos condensados são: 5-desoxiflavan-3, 4-dióis e catequinas (ROUX, 1972; HAMEED et al., 2016; DELA JUSTINA et al., 2018).

Além do uso da catequina, o método da vanilina é específico para determinação de flavonoides, portanto pode ser usado para determinar seletivamente tanino condensado na presença de outras classes de taninos e outros compostos fenólicos (PRICE e BUTLER, 1977). A curva de referência construída com diferentes concentrações de catequina é apresentada Figura 44.

Figura 44- Curva analítica com diferentes concentrações de catequina.

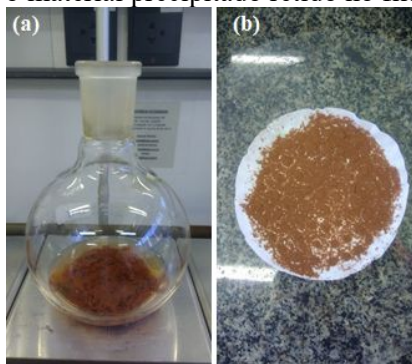


O acréscimo da absorvância também esteve diretamente relacionado com o aumento das concentrações do padrão de referência. Com base na equação da reta, foi calculada a concentração de tanino condensado presente no extrato tânico dos engaços de uva. Os valores ficaram na ordem de 14,95 mg.g⁻¹ de engaço.

4.5.3 Teor de taninos condensados - Método de Stiasny

A quantificação de tanino condensado pelo método de *Stiasny*, o qual indica a pureza do extrato tânico, considerou gravimetricamente o produto precipitado resultante da reação do tanino com o CH₂O e HCl. A Figura 45 (a) apresenta uma amostra do extrato de tanino após a reação com os reagentes do usados neste método e a Figura 45 (b) o material precipitado retido no filtro.

Figura 45- Extrato de tanino com a formação de precipitado, após a reação química com CH_2O e HCl (a), e o material precipitado retido no filtro (b).



Fonte: a autora (2021).

O índice de *Stiasny* obtido nestas condições foi de 70,58% equivalente a 15,18% de tanino condensado. Este rendimento é considerado bastante promissor, visto que algumas das espécies mais conhecidas por seus altos teores de tanino, apresentam um percentual máximo de 20%. É o caso da *Psidium ruum* (Araçá-piranga) com 20% de taninos totais, a *Lippia alba* (Erva cidreira) com 18,9%, a *Psidium guajava* (Goiabeira) com 17%, a *Acacia mearnsii* (Acácia negra) com 14% de tanino e a *Vitis vinifera* (Videira) com 15,9% (PROZIL, 2008). Costa (2010) relata um percentual entre 16 e 21% de tanino condensado em engaços de uva.

De acordo com Yu et al. (2016) a concentração de tanino condensado em engaços de uva varia de acordo com a espécie da cultivar, bem como pelas condições climáticas e práticas vitícolas. Por exemplo a *Vitis vinifera* “Castelão” e a *Vitis vinifera* “Touriga Franca” apresentam porções de tanino condensado de 28 e 35,8 mg.L^{-1} de proantocianidina por grama de engaço *in natura*, respectivamente. Enquanto a *Vitis vinifera* “Merlot” contém aproximadamente 5 g de tanino por kg de engaço *in natura* (SOUQUET et al., 2000; JORDÃO et al., 2001). Anastasiadi et al. (2012) investigaram o conteúdo polifenólico individual de extratos obtidos de engaços de uva de espécies *Vitis vinifera* cultivadas nas ilhas gregas. Concentrações de catequina de até 1828 mg/Kg de material seco; epicatequina 98 mg.Kg^{-1} e ácido gálico 286 mg.Kg^{-1} de material seco foram obtidas nas variedades estudadas pelos autores.

*Os resultados apresentados nas Seções II e III permitiram a elaboração do seguinte artigo científico:

LISBOA, C.; MENEZES, J. C. S.S.; DALRI-CECATO, L.; DALARI, B. L. S. K.; NAGEL-HASSEMER, M. E. Tannin extraction from grape stems through a solid-liquid process: optimizing efficiency by applying the response surface methodology. *Brazilian Journal of Development*, v.7, p. 28894 - 28914, 2021.

4.6 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO TBC

4.6.1 Reação de síntese do TBC

O TBC foi produzido pela reação de *Mannich*, realizada em duas etapas: a primeira etapa foi responsável pela formação do íon imínio e a segunda pela polimerização do tanino. Esta sequência reacional é recomendada porque reduz a formação de subprodutos quando se emprega aminas primárias na reação. Além disso confere propriedades eletrofílicas às iminas e íons imínio, produtos resultantes da condensação do aldeído e do composto fonte de amina. Tais propriedades são desejáveis pois aumentam as chances das reações de substituição nucleofílica nos taninos (ARISMENDI et al., 2018). A reação de *Mannich* aplicada na síntese do TBC, quando executada de forma efetiva, preserva as características naturais do extrato, especialmente sua solubilidade em água, além disso, o novo produto passa a adquirir outras propriedades importantes como centros catiônico que determinam sua capacidade de atuação como agente coagulante (BELTRÁN- HEREDIA, SÁNCHEZ-MARTÍN, GÓMEZ-MUÑOZ 2010).

Em busca da proporção ideal entre os reagentes empregados na síntese do TBC, a qual resultasse na formulação de um coagulante com características físico-químicas apropriadas e com potencial aplicabilidade em processos de coagulação/floculação de efluentes industriais, três composições distintas foram desenvolvidas para a síntese do TBC. As características físico-químicas das amostras de coagulante, denominadas C₁, C₂ e C₃ são apresentadas a Tabela 21.

Tabela 21- Características físico-químicas das amostras dos coagulantes produzidos.

Parâmetros	C ₁	C ₂	C ₃
Densidade (g.cm ⁻³)	1,19	1,12	1,17
pH	1,7	1,2	1,3
Sólidos totais (%)	52	48	42
Viscosidade a 25 °C (cP)	31,5	30	28

Dentre os parâmetros monitorados durante o desenvolvimento do coagulante, as maiores variações foram observadas na % de sólidos totais e na viscosidade das amostras. No

entanto, os coagulantes também apresentaram outras características peculiares, com destaque para o odor, que também foi considerado parâmetro relevante.

A amostra C₁ era composta por 30% de CH₂O, 15% de NH₄Cl, 5% de HCl e extrato de tanino contendo 20% de sólidos. O coagulante obtido nesta configuração apresentou um residual elevado de CH₂O, detectado pelo forte odor característico do reagente, indicando um excesso deste componente. Um acréscimo do tempo de reação poderia auxiliar na maior decomposição do CH₂O, devendo reduzir o odor indesejável, porém outras características tais como a viscosidade seriam alteradas simultaneamente. Além disso, o extrato de tanino quando submetido à longo período de reação e sob altas temperaturas, acima de 85 °C, tende a adquirir estrutura geleificada, resultando na insolubilidade do produto. Considerando as características finais da amostra C₁, bem como critérios de segurança ambiental, a composição proposta foi considerada inadequada.

Vale ressaltar que o CH₂O mesmo sendo considerado substância nociva para o ser humano e para o meio ambiente, predomina como único tipo de composto de aldeído em grande parte dos trabalhos voltados à modificação química de taninos e obtenção de agentes coagulantes (IBRAHIM et al., 2021). Neste tópico observa-se uma lacuna que poderá ser preenchida com futuros trabalhos que apontem outras fontes possíveis de aldeídos, que ofereçam maior segurança de manipulação. Em estudo recente Machado et al. (2020) sintetizaram flocculante a base de tanino sem o uso de CH₂O. O flocculante obtido pela nova metodologia promoveu notáveis resultados na remoção de cor e turbidez de efluentes sintéticos com alto teor de matéria orgânica (produzidos sinteticamente com ácido húmico e sal sódico), os índices de remoção foram de 89,9 e 100%, respectivamente. Contudo, altas concentrações do flocculante (150 a 1500 mg.L⁻¹) foram necessárias para que estes resultados fossem obtidos, pois a ausência do CH₂O implicou na polimerização do tanino, resultando em pequenas estruturas poliméricas que refletiram no baixo poder de ação do agente flocculante (MACHADO et al., 2020). Apesar da demanda por maiores concentração de flocculante, a metodologia proposta pelos autores parece ser uma alternativa ambientalmente segura e ecologicamente correta.

O CH₂O empregado como fonte de aldeído é um dos componentes indispensáveis na reação de *Mannich*, em particular quando precursora da síntese de coagulantes orgânicos. Contudo, o excesso deste reagente também não é benéfico pois pode conferir toxicidade ao produto final. Neste contexto se destaca a importância em testar diferentes proporções dos

reagentes da base de *Mannich*. A formulação proposta para a amostra C_2 contou com uma redução de 5% de CH_2O e aumento de 5% de NH_4Cl . O coagulante obtido nestas condições já não apresentava forte odor comparados à C_1 . Observou-se também uma leve queda no pH do coagulante, atribuída ao aumento de NH_4Cl na solução. Outras características, densidade, sólidos totais e viscosidade também apresentaram valores menores, mas não foram considerados significantes.

Na fórmula de C_3 , mais uma redução de 5% do CH_2O foi efetuada. O percentual de sólidos do extrato também foi reduzido de 20% para 15%, em contrapartida aumentou-se a quantidade de NH_4Cl . O coagulante produzido nestas condições apresentou características bastante semelhantes à C_2 . No entanto, nenhum odor que indicasse a presença residual de CH_2O foi observado. O cheiro característico, levemente adocicado semelhante ao exalado pela uva foi predominante nas amostras de C_3 .

Considerando as três composições propostas e as características que o coagulante adquiriu em cada formulação, a composição de C_3 pareceu ser a mais indicada na síntese do coagulante, pois a mesma apresentou bom equilíbrio entre os componentes reacionais. O coagulante produzido em C_3 (Figura 46), foi composto pelo extrato de tanino contendo 15% de sólidos, 20% de CH_2O , 25% de NH_4Cl , 5% de HCl e 1% do volume final de $C_4H_{11}NO_2$. A porcentagem de sólidos de 15% utilizada em C_3 , corrobora com dados reportados na literatura, os quais apontam que uma concentração de sólidos em torno de 15% é mais adequada para a produção de coagulantes orgânicos a base de tanino (QUAMME e KEMP, 1985; MITCHELL et al., 1998; LAMB e DECUSATI, 2002).

Figura 46- Coagulante produzido nas melhores condições estudadas.



Fonte: a autora (2021).

As condições pelas quais a reação de *Mannich* é conduzida, quando aplicada na síntese de coagulantes a base de tanino determinam as características finais do produto. Com base nos resultados obtidos neste estudo é possível afirmar que dentre os principais parâmetros de interferência do processo de produção de coagulante a base de tanino de engaços de uva, via reação de *Mannich* se destacam o tempo de reação, a temperatura e a dosagem de CH_2O . Estes parâmetros influenciaram diretamente no grau de viscosidade do novo coagulante e por possuir relação direta com o prazo de validade e a efetividade do coagulante, a viscosidade é considerada por muitos autores o parâmetro mais importante de coagulantes a base de tanino, por isso é utilizada como indicador do tempo ideal da reação de síntese, sendo monitorada com frequência durante a reação (ARISMENDI et al., 2018; GREENDA et al., 2018). Comumente, o tempo de duração da reação de síntese de coagulantes a base de tanino, varia entre 3 a 12 horas e durante este intervalo, a avaliação da viscosidade fornece informações importantes que indicam as melhores condições temporais para a síntese reacional.

Muitas vezes no decorrer da parte experimental da pesquisa surge a necessidade de adaptação de técnicas de execução e monitoramento de parâmetros. Ao reportar a viscosidade como parâmetro de controle na síntese de coagulantes a base de taninos via reação de *Mannich*, grande parte dos estudos não relatam as dificuldades encontradas na execução dos ensaios. Durante o processo de produção do TBC não foi possível realizar ensaios frequentes de viscosidade, em função do volume gasto para tal análise e pelo tempo necessário de resfriamento das amostras. Em relação ao volume de amostra, o copo de Ford, componente do viscosímetro, possui um volume útil de 30 mL, o qual exige o preenchimento total deste volume para nivelção e posterior medição do tempo de queda do fluido. A retirada frequente destas alíquotas durante a reação de síntese do TBC, certamente comprometeria o desenvolvimento da reação, bem como o rendimento final do produto, podendo implicar nas demais análises de caracterização e na aplicação da mesma amostra do TBC no processo de coagulação/floculação. O segundo fator que impediu as análises da viscosidade esteve relacionado com a temperatura do meio reacional. A segunda etapa de síntese do coagulante foi realizada à 85 °C, as alíquotas retiradas nesta etapa demandavam por um longo tempo de repouso para atingir a temperatura ideal de análise, ou seja 25,0 °C \pm 0,2 °C. Nos instantes finais de reação já não era possível aguardar o tempo de repouso das alíquotas para as análises de viscosidade em função da alta temperatura e longo tempo de reação, o TBC poderia adquirir facilmente uma estrutura de gel, e o produto se tornaria insolúvel, conforme

mencionado anteriormente. Diante de tais impedimentos analíticos, avaliaram-se outras possibilidades para monitoramento de parâmetros de controle reacional. Ao observar que o teor de sólidos do coagulante apresentava comportamento similar à viscosidade, com acréscimo e redução simultâneos, optou-se pela seleção do mesmo como indicador do tempo adequado de reação do coagulante.

Com base em outras metodologias de ensaios gravimétricos, adaptou-se uma nova metodologia para determinação de sólidos totais (descrita no item 3.6), na qual foi possível obter resultados rápidos a partir de pequenas alíquotas. Esta adaptação proporcionou uma redução considerável no tempo de resfriamento das alíquotas e também reduziu o consumo do volume da solução do TBC durante a síntese, desta forma foi possível realizar o monitoramento do meio reacional sem comprometer a qualidade do produto final.

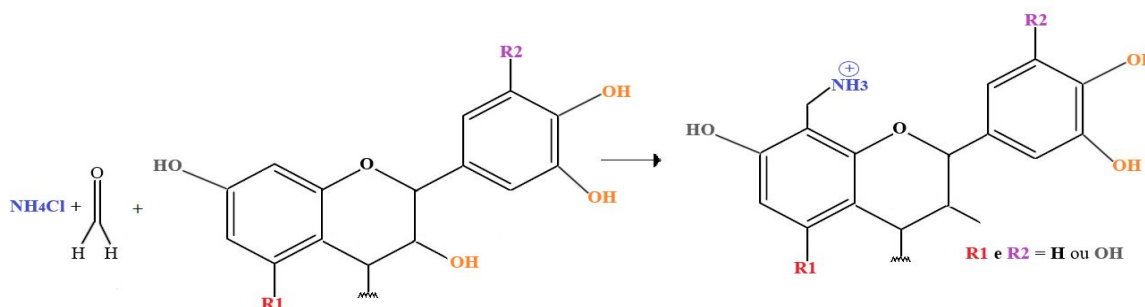
Além de considerar a semelhança do comportamento dos sólidos totais com a viscosidade, este parâmetro também possui relação com a efetividade do coagulante. A concentração de sólidos no coagulante corresponde à fração ativa do produto, ou seja, a fração capaz de reagir com material coloidal presente no meio aquoso. Desta forma, maiores quantidades de sólidos são desejáveis, pois estas indicam que o produto resultante da reação apresentará maior potencial de coagulação/floculação, uma vez que pequenas quantidades do coagulante podem ser usadas para remover matéria orgânica, quando comparados à produtos que possuem baixo teor de sólidos totais (KLUMB e FARIA, 2012).

Em relação a temperatura, outro parâmetro importante para a reação de síntese do coagulante, uma oscilação entre faixas brandas de 35° e 45 °C são as mais indicadas para o início da reação e para o final da reação condições mais extremas de até 95 °C são indicadas (DAVID et al., 1998; LAMB et al., 2002; ARBENZ e AVÉROUS, 2015). Um controle rígido da temperatura é necessário durante todo o tempo de reação, em particular observou-se que na primeira etapa quando não havia uma estabilidade da temperatura em torno de 40 C°, a formação de íons imínio era mais lenta e o ponto de equivalência (momento em que a solução virava da cor branca leitosa, para transparente) era superior a 3 horas. Para a segunda etapa, os cuidados em manter a temperatura ideal de até 85 °C, estiveram relacionados degradação térmica do tanino.

A reação genérica da obtenção do TBC via reação de *Mannich* é apresentada na Figura 47. Acredita-se que os componentes que formaram a base de *Mannich* propagaram a reticulação do tanino através da ponte de metileno na posição 8 do anel A. A introdução

nitrogênio quaternário na estrutura polifenólica do tanino produziu um composto de peso molecular maior que o inicial, capaz de atuar de maneira efetiva na desestabilização de moléculas aniônicas presentes em soluções aquosa.

Figura 47- Reação genérica da obtenção do TBC via reação de *Mannich*.



Fonte: Mangrich, Doumer e Mallmann (2014).

Quanto ao rendimento do TBC em relação ao volume de extrato, os valores ficaram na ordem de 22,5 a 23%. Este rendimento foi considerado satisfatório e poderia ser superior se a segunda etapa de síntese não demandasse por altas temperaturas. Por um longo período de tempo, a temperatura constante de 85 °C promoveu a evaporação da solução resultando na redução do volume final do coagulante pronto.

4.6.2 Características físico-químicas do TBC

O TBC possui caráter anfótero, sendo catiônico em pH ácido, devido à presença do nitrogênio quaternário introduzido em sua estrutura durante a reação de *Mannich* e aniônico em pH básico e alcalino, em função de hidroxilas fenólicas, características próprias dos taninos e da protonação e desprotonação do grupo amina (OLADOJA et al., 2017). Seu caráter anfótero amplia suas possibilidades de aplicação, uma vez que o pH seja ajustado corretamente, o TBC poderá atuar na desestabilização de coloides com diferentes cargas (negativas e positivas) em uma ampla diversidade de águas residuárias. Outras propriedades físico-químicas do TBC são apresentadas na Tabela 22. A Tabela traz uma comparação entre as propriedades do TBC produzido neste trabalho e de um coagulante orgânico comercial, o Acquapol da Seta.

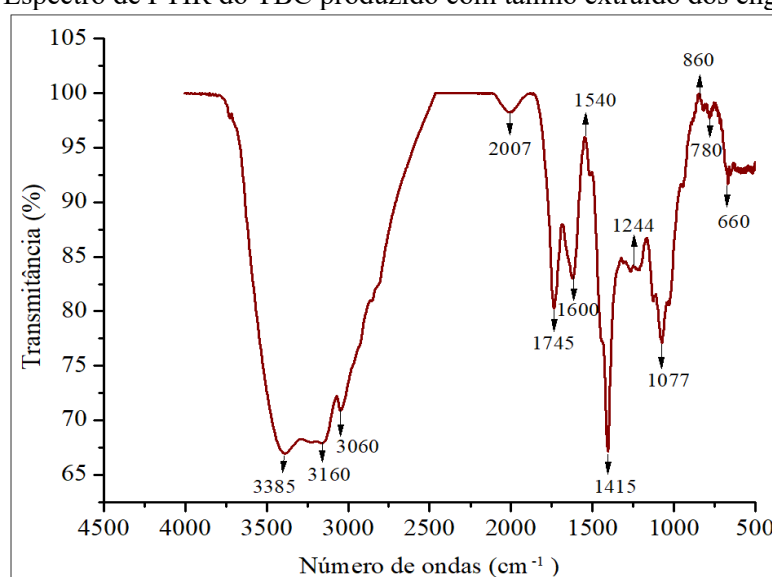
Tabela 22- Caracterização físico-química do coagulante orgânico produzido, e comparação com um coagulante orgânico comercial.

Parâmetros	TBC	Coagulante comercial	Unidade
Aspecto físico	Líquido castanho	Líquido castanho	-
Concentração	238	330	g.L ⁻¹
Densidade	1,17	1,1	g.cm ⁻³
pH	1,3	2,3	-
Sólidos totais	42	34	%
Viscosidade	28	50	cP

O aspecto físico, no que tange a coloração castanha do produto é decorrente das características do extrato tânico que apresentava coloração vermelha. O pH ácido é uma particularidade dos coagulantes orgânicos produzidos via reação de *Mannich* sob catálise ácida, os valores de pH podem variar entre 1,3 a 3,0 em função da permanência do HCl empregado como catalizador da reação, o qual confere acidez ao produto final. A concentração do TBC de 238 g.L⁻¹ assemelha-se aos valores apresentados por coagulantes orgânicos comerciais produzidos a partir de extrato de taninos da acácia negra, por exemplo o Tanfloc SG 1500 (TANAC) possui uma concentração de 200 g.L⁻¹; o Veta orgânic (BWE) 178 g.L⁻¹ e o Acquapol (Seta) 330 g.L⁻¹. O TBC apresentou em sua composição uma porcentagem média de 42% de sólidos, correspondente à fração ativa do produto. Esta característica é determinada na segunda etapa de síntese do TBC, o longo período de reação de 300 minutos, necessário para introdução do íon imínio na estrutura química do tanino e para evaporação do CH₂O, conseqüentemente aumentou a porcentagem de sólidos no produto final. Coagulantes comerciais tipicamente apresentam uma porcentagem de sólidos que pode variar de 23 a 45%. Em relação a viscosidade do TBC, característica adquirida também na segunda etapa da reação de aminometilação, decorrente da alta temperatura, os valores ficaram na ordem de 28 cP, este parâmetro é considerado um dos mais relevantes por influenciar diretamente no prazo de validade do coagulante. Normalmente ocorre um incremento da viscosidade do produto ao longo do tempo e valores iniciais acima de 100 cP podem tornar o produto insolúvel e impróprio para o consumo em um curto período. Ghrenda et al. (2018) observaram uma redução no prazo de validade de um coagulante orgânico produzido com extrato de tanino da *Acácia mearnsii*, quando o coagulante apresentava viscosidade inicial superior a 100 cP comparado aos produzidos com viscosidade abaixo deste valor. O TBC apresentou uma viscosidade superior a 23% em relação ao extrato de tanino, indicando um aumento do peso molecular do produto final.

A Figura 48 apresenta o espectro do TBC, no qual é possível observar vários grupos funcionais identificados também no espectro do extrato do tanino de engaços de uva. Contudo, destaca-se o surgimento de novas bandas e alterações no comportamento de outras, principalmente em relação a intensidade e posição.

Figura 48- Espectro de FTIR do TBC produzido com tanino extraído dos engaços de uva.

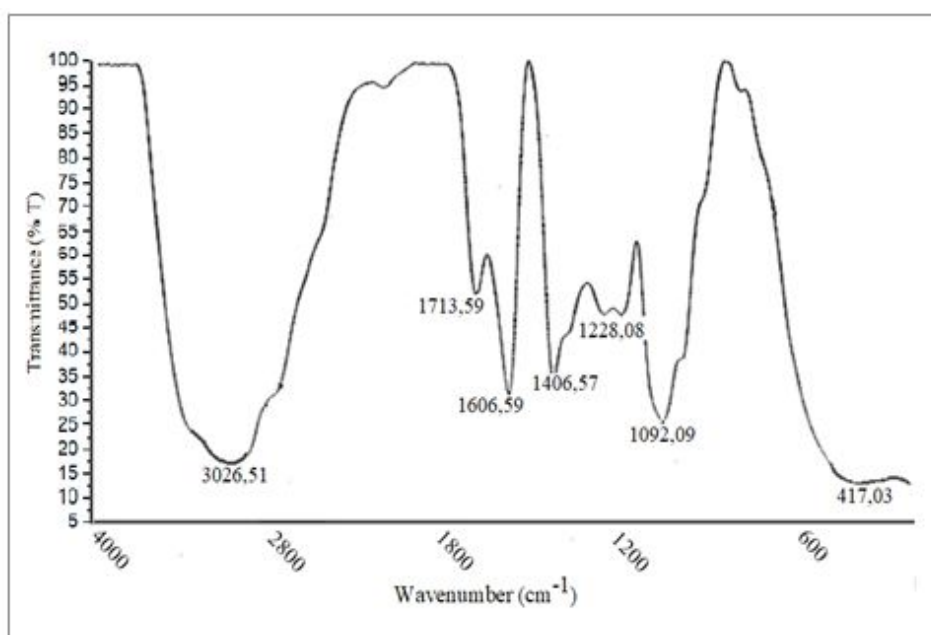


A banda larga observada na região de 3385 cm^{-1} parece corresponder ao deslocamento da mesma banda observada no espectro do extrato de tanino em 3400 cm^{-1} a qual poderia ser atribuída à presença do íon amônio decorrente do uso do NH_4Cl utilizado como composto fonte de amina na reação de síntese do coagulante. Entretanto sais de amônio quaternário não possuem vibrações de deformação axial de N-H (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2006). Considerando o exposto, é possível que esta banda corresponda ao estiramento OH de grupos fenólicos e grupos N e H, devido as pontes de hidrogênio inter e intramolecular (HAMEED et al., 2016; GREEDA et al., 2018). A região 3160 cm^{-1} apresentou uma nova banda indicando o alongamento de grupos C-H de compostos aromáticos (FERNÁNDEZ e AGOSIN, 2007). Na região 3060 cm^{-1} a presença de um pico de baixa intensidade foi atribuído ao alongamento C-H de compostos aromáticos (JASTRZEBSKA et al., 2006). Em 1745 cm^{-1} o aparecimento de um novo pico indicou vibração de alongamento C-H atribuída a metil e grupos metileno (PING et al.; 2012). Em 1600 cm^{-1} observou-se a presença de um pico

que também esteve presente no extrato de tanino, porém com intensidade superior, indicando alongamento de anéis aromáticos. Na região 1540 cm^{-1} um pico ausente no espectro do extrato de tanino se sobrepôs de maneira intensa, evidenciando o efeito da flexão dos grupos O e H. Em 1415 cm^{-1} um pico de forte absorção corresponde ao grupo CH_3 . O pico de baixa intensidade em 1244 cm^{-1} refletiu o impacto do alongamento dos grupos C e O, já em 1077 cm^{-1} a presença de um pico forte mostrou o efeito da flexão dos grupos C e O. Picos fracos com deslocamento de bandas também foram observados nas regiões 1083 cm^{-1} , 844 cm^{-1} e 736 cm^{-1} podendo ser correlacionados com a substituição do anel aromático do tanino, pela introdução do nitrogênio quaternário na posição 8 do anel A do tanino condensado, pela reação de *Mannich*. Estes resultados confirmam a composição química proposta para o novo coagulante, enquanto os grupos N e H revelam a presença do NH_4 , os grupos C e O indicam a influência do CH_2O . Outros grupos tais como O e H refletem características próprias do extrato de tanino.

O espectro do TBC é bastante semelhante ao espectro do coagulante comercial Tanfloc, obtido por Hameed et al. (2016) conforme apresenta a Figura 49. Os autores investigaram a composição química do Tanfloc e avaliaram sua eficiência no processo de floculação em águas residuárias. Em termos de remoção de turbidez, DBO_5 , DQO e sólidos totais, o Tanfloc apresentou desempenho competitivo em relação ao PAC.

Figura 49- Espectro de FTIR do coagulante comercial Tanfloc.



Fonte: Hameed et al. 2016.

4.6.3 Diagrama de coagulação do TBC

Através de diagramas de coagulação é possível determinar as melhores condições operacionais para remoção da turbidez de amostras de água em função dos parâmetros: pH e concentração do coagulante. Para uma melhor visualização do comportamento do coagulante, a turbidez da água sintética foi fixada em 50 NTU, este valor foi alcançado a partir da adição de 100 mg.L⁻¹ de caulim. Ao induzir a turbidez desejada para os ensaios, o caulim também elevou o pH das amostras para 8.9. Nestas condições as amostras de água apresentavam uma oscilação nos valores de turbidez, dificultando a leitura real deste parâmetro. O ajuste do pH da solução para 7,5 resultou na estabilidade da turbidez, garantindo boa representatividade das leituras.

Com relação às concentrações do TBC avaliadas, a determinação das mesmas seguiu como critério a observação da formação de flocos, ainda que pequenos, durante a etapa de mistura rápida. As adições do TBC aos jarros contendo as amostras de águas com turbidez induzida de 50 NTU, começaram em 5 mg.L⁻¹. Não observada a formação flocos, aumentou-se a concentração do TBC para 10 mg.L⁻¹, esta por sua vez apresentou indícios iniciais da ação do TBC como coagulante, promovendo a formação de pequenos flocos. Diante destes resultados iniciais o diagrama de coagulação do TBC foi construído a partir da concentração de 10 a 100 mg.L⁻¹ com escalonamento de 10 mg.L⁻¹.

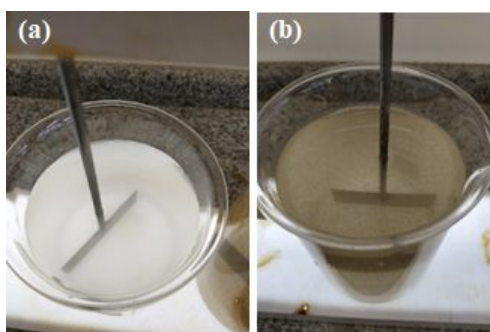
A Figura 50 mostra o diagrama de coagulação do TBC, o qual revelou uma ampla faixa de atuação do coagulante, reafirmando a hipótese de seu caráter anfótero. Todas as amostras apresentaram valores de turbidez inferiores em relação às amostras bruta, sendo que este parâmetro é influenciado diretamente pela concentração do coagulante e pelos valores de pH.

Figura 50 - Diagrama de coagulação contendo as curvas de turbidez remanescente (NTU) em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação.



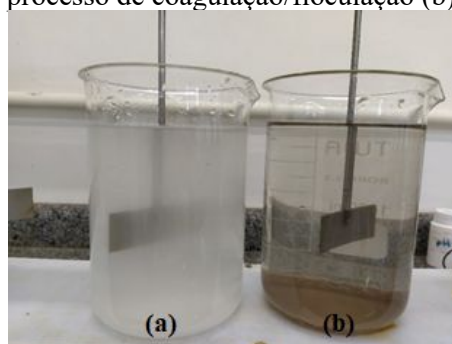
A região destacada pela cor vermelha no gráfico foi a que apresentou melhores resultados em termos de remoção de turbidez, esta região está situada dentro do intervalo de pH entre 6,0 a 7,0 com as maiores concentrações do coagulante entre 60 a 100 mg.L⁻¹. Conforme a concentração do coagulante era aumentada, acima de 80 mg.L⁻¹, regiões mais definidas foram evidenciadas e apontadas como ótimas, por apresentarem índices de remoção da turbidez superiores a 70% chegando até 90%. Estas condições foram as mais favoráveis para a formação de flocos, que sedimentavam com facilidade carregando junto as impurezas das amostras. A Figura 51 (a) apresenta uma amostra da água sintética com a turbidez já induzida e a Figura 51 (b) apresenta a mesma amostra após o processo de coagulação/floculação, na qual é possível observar a formação de flocos decorrentes da interação entre o coagulante e o material em suspensão. Inicialmente estes flocos causaram alteração na cor da água, isso ocorreu devido a coloração escura do TBC, característica comum de coagulantes orgânicos produzidos a base de taninos vegetais. Contudo ao final do processo de coagulação/floculação, observou-se que estes flocos sedimentaram facilmente e a turbidez foi totalmente removida (Figura 52 b).

Figura 51- Água sintética com turbidez induzida de 50 NTU (a); formação de flocos após adição do TBC (b).



Fonte: a autora (2021).

Figura 52- Amostras de água sintética com turbidez induzida de 50 NTU (a); amostra de água pós processo de coagulação/floculação (b).



Fonte: a autora (2021).

Ainda em relação ao pH, o TBC apresentou comportamento similar ao Tanfloc SG, que é efetivo em uma faixa de pH de 4,5 – 8,0. Rôla et al. (2016) elaboraram o diagrama de coagulação para o Tanfloc-SL, os autores reportam resultados semelhantes com os obtidos neste estudo, os melhores índices de remoção da turbidez entre 90 e 92% alcançados entre as faixas de pH de 6,6 e 7,0. Bonfim (2015) avaliou a remoção de turbidez e de cor aparente com os coagulantes Tanfloc SL e Tanfloc SG, a autora reporta que o Tanfloc SL apresentou um melhor desempenho em valores de pH mais elevados (acima de 7,0). Comportamento semelhante foi observado para o Tanfloc SG, o qual apresentou melhores resultados para remoção de turbidez da água entre os valores de pH de 7,5 a 8,5. É válido ressaltar que as condições de atuação dos coagulantes orgânicos estão diretamente relacionadas à qualidade da água a ser tratada, tais como a natureza e tamanho das partículas coloidais, alcalinidade e dispersão do coagulante. Neste contexto destaca-se a relevância de ensaios preliminares de tratabilidade, quando se faz uso de coagulantes a base de tanino, principalmente quando não há informações já consolidadas referente ao comportamento do agente de coagulação.

Resultados pouco satisfatórios de remoção de turbidez foram observados, quando aplicadas as concentrações do coagulante de até 20 mg.L^{-1} . A remoção foi inferior a 42% nas faixas de pH entre 5,5 e 7,0 abaixo de 32% entre pH 7,0 e 7,5 e inferior a 12% entre os pH 8,0 e 9,0 caracterizando esta última região como a de menor efetividade no processo de coagulação para remoção da turbidez remanescente das amostras de água. Os flocos formados nestas condições eram pequenos e leves, suspendiam-se facilmente com mínimas perturbações no sistema de coagulação, e conseqüentemente interferiram negativamente na remoção da turbidez das amostras.

Apesar do diagrama de coagulação indicar as melhores condições de atuação do TBC em função das concentrações do coagulante e do pH da água induzida com caulim, sua aplicação em efluentes reais também constitui uma importante fonte de informação, especialmente se houver comparação direta com coagulantes comerciais a base de tanino. É nesta temática que a próxima seção deste trabalho se concentra, aplicando e avaliando o desempenho do TBC em efluentes industriais reais.

4.7 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO TBC APLICADO AO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

4.7.1 Caracterização dos efluentes de estudo

O TBC foi aplicado no processo de coagulação/floculação para o tratamento de efluentes de uma indústria de papel e celulose e de uma agroindústria de processamento de carne suína. Para fins comparativos, o coagulante orgânico comercial Acquapol foi testado juntamente. A Tabela 23 apresenta as características físico-químicas dos efluentes industriais coletados nos tanques de equalização dos sistemas de tratamento das indústrias.

Tabela 23- Características físico-químicas do efluentes industriais.

Parâmetros	Papel e celulose	Agroindustria	Unidade
Cor	1190	2135	mg.L/PtCo
DQO	1742	2700	mg.L ⁻¹
pH	7,1	7,4	-
Turbidez	206	491	NTU
Sólidos Totais	3800	4335	mg.L ⁻¹

A caracterização do efluente bruto oriundo da indústria de papel e celulose revelou uma alta coloração decorrente principalmente da lignina presente na madeira empregada como matéria prima na produção de papel e celulose. A DQO dos efluentes destas indústrias geralmente varia em função do processo produtivo, podendo apresentar picos com valores variados de 780 a 2.800 mg.L⁻¹. O pH na faixa da neutralidade está relacionado à adição de produtos químicos empregados no processo *Kraft*, principalmente o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na₂S), uma base forte e um composto químico alcalino.

Efluentes agroindustriais, particularmente das indústrias de processamento de carnes apresentam uma matriz complexa em função da alta carga orgânica e inorgânica, alto conteúdo de sólidos, coloração escura, odor desagradável e grande composição de gordura e proteínas. Também são compostos por detergentes e desinfetantes usados frequentemente nas atividades de limpeza (DEBIK e COSKUN, 2009; BUSTILLO-LECOMPTE e MEHRVAR, 2015). Considerando o volume e a composição destes efluentes, destaca-se a necessidade do emprego de processos eficazes de tratamento para que os mesmos não causem efeitos deletérios nos corpos receptores.

Com base nos ensaios conduzidos para a construção do diagrama de coagulação do TBC, a concentração de 100 mg. L⁻¹ resultou na maior remoção de turbidez das amostras, e essa foi, portanto, a concentração utilizada nos experimentos seguintes de coagulação/floculação dos efluentes industriais. Comumente a máxima remoção de poluentes está associada ao uso de concentrações elevadas de coagulantes, no entanto deve se considerar a proporcionalidade da quantidade de colóides presentes no meio aquoso. Testes preliminares e estatísticos são capazes de fornecer dados da dosagem ideal para que se obtenha índices satisfatórios de parâmetros alvos, concomitantemente evita-se o desperdício do agente coagulante.

4.7.2 Desempenho de coagulação/floculação do TBC em efluentes industriais

4.7.2.1 Remoção de DQO e ST

Ambos coagulantes avaliados apresentaram bom desempenho na remoção da DQO e de ST dos efluentes, conforme apresentam as Figuras 53 e 54. O Acquapol removeu até 55% da DQO e 40,7% dos ST dos efluentes da indústria de papel e celulose, o TBC foi capaz de remover 53% da DQO e 38,8% dos ST. Para o efluente agroindustrial, os resultados também foram bastante promissores. O Acquapol apresentou uma taxa de remoção de 72% da DQO e 40,5% de ST. O TBC por sua vez, removeu até 71,3% da DQO e 49,2% de ST.

Figura 53- DQO e ST do efluente da indústria de papel e celulose, bruto e pós processo de coagulação/floculação (média ± desvio padrão).

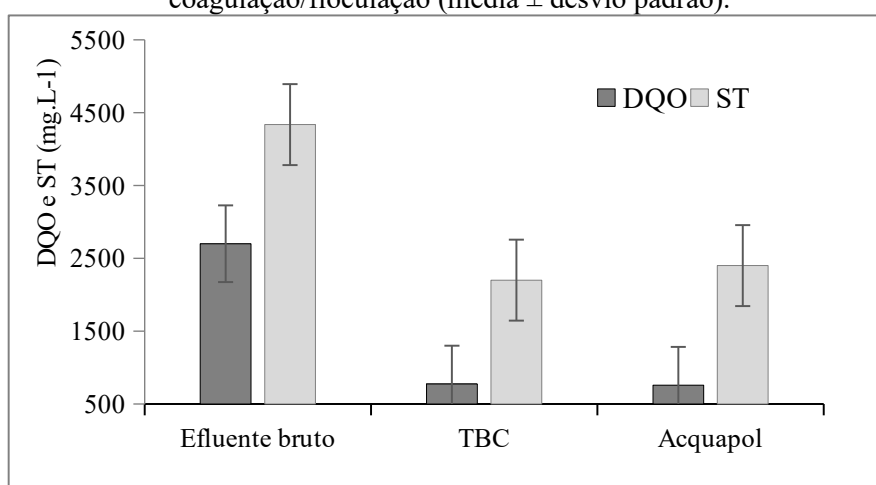
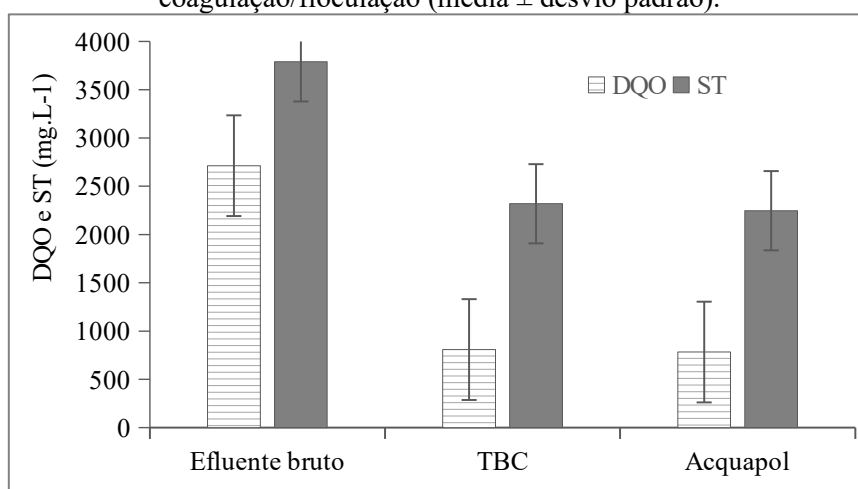


Figura 54- DQO e ST do efluente agroindustrial, bruto e pós processo de coagulação/floculação (média \pm desvio padrão).



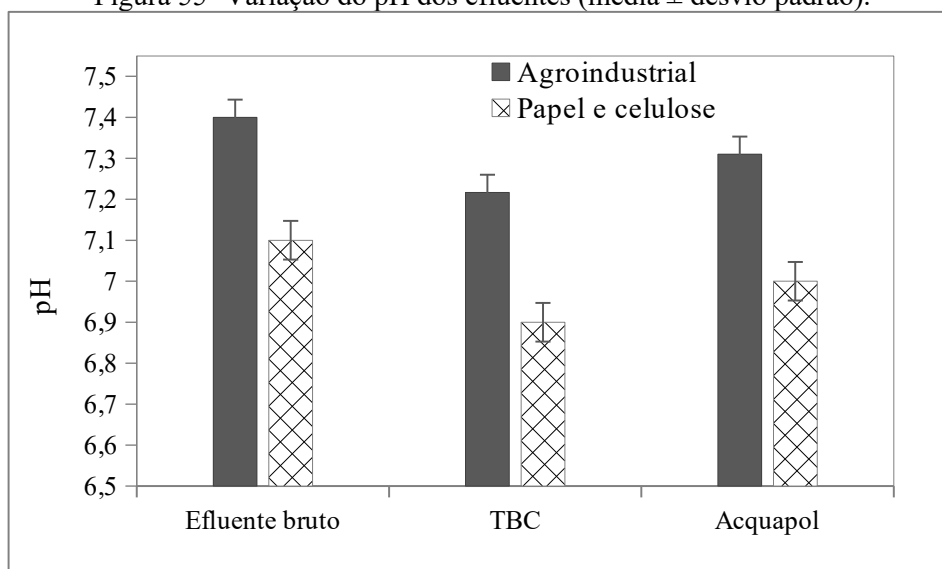
Alguns estudos também mostraram o bom desempenho de coagulantes à base de tanino na remoção de DQO e ST no tratamento de vários efluentes industriais. Hameed et al. (2016) relatam taxas de remoção de 63% DQO de águas residuárias municipais, tratadas pelo processo de coagulação/floculação com 35 mg.L⁻¹ de Tanfloc. Aboulhassan et al. (2016) relatam remoções de até 87% da DQO de efluentes de uma fábrica de tintas, aplicando concentrações de 600 mg.L⁻¹ de coagulante orgânico. Banch et al. (2019) aplicaram coagulante à base de tanino para tratar lixiviado de aterro sanitário estabilizado, os autores relatam uma eficiência de remoção de DQO de 53,5%. Os autores também destacam a eficácia do coagulante na remoção de compostos orgânicos e metais pesados presente no lixiviado. A remoção de DQO e ST, bem como de outros parâmetros é totalmente dependente da configuração do processo de coagulação/floculação. Dentre os principais fatores que regem este processo físico-químico, se destacam a dosagem do coagulante e o pH do meio.

4.7.2.2 Variação do pH

Um dos principais parâmetros abordados e discutidos amplamente no emprego de coagulantes a base de tanino no tratamento de efluentes industriais é o pH. Este parâmetro é responsável pela efetividade do processo, uma vez que determina as melhores condições do meio para a formação de flocos, promovendo a remoção máxima de poluentes. O pH é capaz

de afetar a carga superficial do coagulante e também a estabilidade da suspensão. Geralmente coagulantes carregados positivamente tendem a sofrer uma diminuição em sua forma catiônica em níveis básicos de pH, o que resulta na redução das atrações eletrostáticas entre as cadeias catiônicas e os poluentes carregados negativamente (ABOULHASSAN et al., 2016). De acordo com Graham et al. (2009) e com os resultados obtidos neste estudo (Diagrama de coagulação descrito no item 4.6.3) coagulantes a base de tanino podem ser aplicados em uma ampla faixa de pH, a qual varia de 4,5 a 8. A Figura 55 apresenta o comportamento do pH dos efluentes industriais nas amostras brutas e após o processo de coagulação/floculação.

Figura 55- Variação do pH dos efluentes (média \pm desvio padrão).



É possível observar que os coagulantes avaliados não alteraram significativamente o pH das amostras durante no coagulação/floculação, os valores foram mantidos entre 6,9 e 7,1 para o efluente de papel e celulose e 7,0 e 7,4 para o efluente agroindustrial. Estes resultados permitem concluir que o processo de coagulação/floculação envolvendo o TBC assim como o Acquapol, não requer nenhum ajuste de pH, seja nas amostras de efluentes bruto ou tratado. A faixa de pH em torno de 7, mantida durante o processo de coagulação/floculação é considerada ótima para um tratamento subsequente e também atende aos requisitos ambientais de lançamentos, impostos pela legislação vigente (CONAMA nº 430/2011).

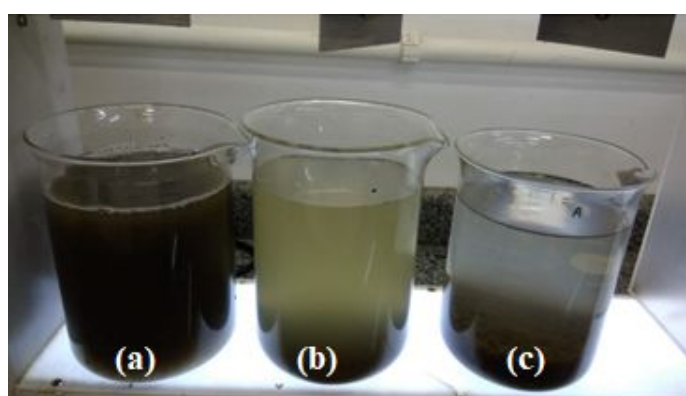
Tais resultados corroboram com outros trabalhos dispostos na literatura. Aboulhassan et al. (2016) reportam que o coagulante orgânico a base de tanino, não alterou significativamente o pH das águas residuais de uma fábrica de tintas, os valores foram mantidos entre 7,3 e 7. Comportamento oposto foi observado pelos autores com o uso de

FeCl_3 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, estes agentes causaram mudanças bruscas do pH dos efluentes. A aplicação de dosagens de até 1.200 mg.L^{-1} reduziu o pH do meio de 7 para 3,5. Esta queda brusca do pH ocorreu devido a ação de íons metálicos, presentes nestes agentes coagulantes. Os coagulantes orgânicos a base de taninos, por sua vez são isentos de metais e por isso não alteram o pH das amostras.

4.7.2.3 Remoção de cor e turbidez

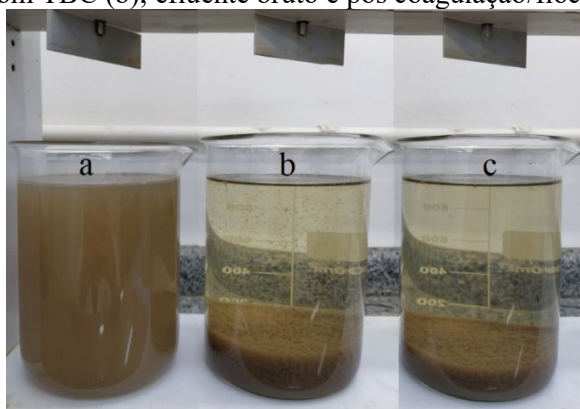
A aplicação de coagulantes para remoção da cor e da turbidez em águas, deve garantir que substâncias adicionais não elevem a concentração de substâncias dissolvidas no meio, as quais pode causar efeitos adversos como por exemplo alteração do pH. Neste contexto, os coagulantes orgânicos produzido a base de tanino se destacam por não alterarem as características do meio aquoso (SÁNCHEZ-MARTÍN, BELTRÁN-HEREDIA e COCO-RIVERO, 2014; HAMEED et al., 2016; GREYND et al., 2018; SALEEM e BACHMANN, 2019; DOTTO et al., 2019). As Figuras 56 e 57 apresentam as amostras dos efluentes da indústria de papel e celulose e da agroindústria, brutos e após processo de coagulação/floculação com o TBC e o Acquapol; e nas Figuras 58 e 59 são apresentados os resultados de remoção de cor e turbidez dos efluentes industriais.

Figura 56- Amostras de efluente da indústria de papel e celulose, efluente bruto (a); efluente após coagulação/floculação com TBC(b); efluente após coagulação/floculação com Acquapol (c).



Fonte: a autora (2021).

Figura 57- Amostras de efluente agroindustrial, efluente bruto (a); efluente bruto pós coagulação/floculação com TBC (b); efluente bruto e pós coagulação/floculação com Acquapol (c).



Fonte: a autora (2021).

Figura 58- Cor e turbidez do efluente de papel e celulose, após processo de coagulação/floculação.

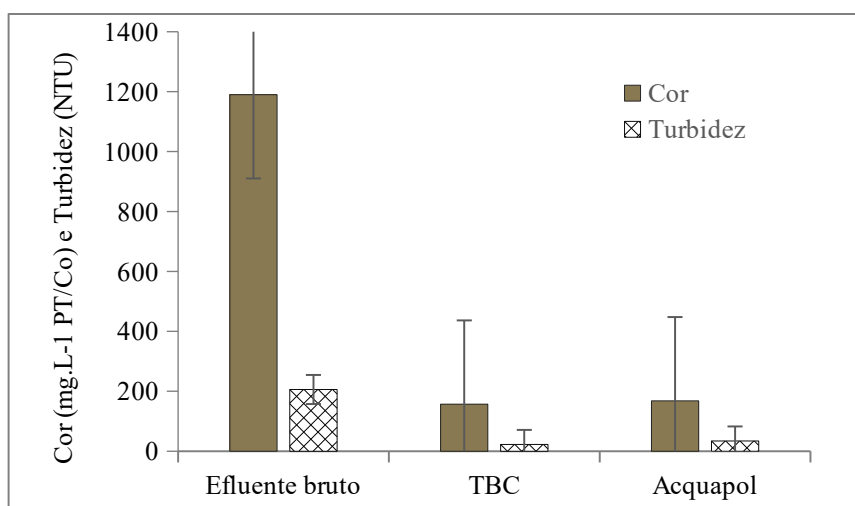
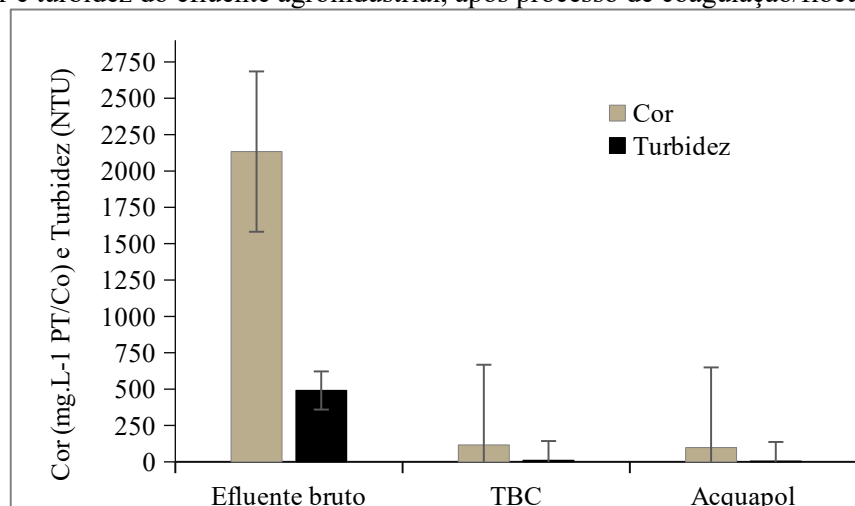


Figura 59- Cor e turbidez do efluente agroindustrial, após processo de coagulação/floculação.



O TBC e o Acquapol apresentaram bom desempenho na remoção da cor e turbidez para ambos os efluentes. Para os oriundos da indústria de papel e celulose, o TBC promoveu remoção da cor de até 87% e de 90% da turbidez. Enquanto o Acquapol foi capaz de remover 85,8% da cor e 84% da turbidez. Os bons índices de remoção foram repetidos no efluente agroindustrial, onde o TBC e o Acquapol apresentaram performance semelhante, com taxas de remoção de cor e turbidez acima de 95% e 97%, respectivamente.

A remoção de cor e turbidez de efluentes industriais a partir de processo de coagulação/floculação com coagulantes orgânicos a base de tanino é bem reportada na literatura. Santos et al. (2018) avaliaram a eficiência de diferentes coagulantes orgânicos comparados ao $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ no processo de coagulação/floculação de efluentes de uma indústria produtora de amido de mandioca. A eficiência de cada coagulante (WW, S5T, SL, SG, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) foi investigada com diferentes concentrações (160, 320, 480, 640 e 800 mg L^{-1}). Os autores relatam que os testes preliminares revelaram que concentrações inferiores a 160 mg.L^{-1} de coagulante não foram eficientes na remoção dos parâmetros estudados. Dentre os coagulantes testados, a maior remoção de cor e turbidez ocorreu com o uso do Acquapol S5T e Tanfloc SL, na concentração de 320 mg.L^{-1} . Dela Justina et al. (2018) avaliam comparativamente o desempenho de um coagulante à base de tanino e o PAC para o tratamento de efluentes de laticínios. Os autores concluíram que o desempenho dos coagulantes não diferiu estatisticamente na remoção da cor, turbidez, DQO e ST. No entanto, o coagulante orgânico apresentou menor consumo de alcalinidade (23,69% a menos comparado ao PAC), menores interferências na condutividade elétrica e uma boa atuação em ampla faixa de pH. Grenda et al. (2018) produziram coagulantes à base de tanino de *Acácia mearnsii*, através da reação de *Mannich*. Os autores avaliaram o desempenho do novo produto na remoção da cor de quatro corantes: azul de metileno, violeta de cristal, Duasyn Direct Red e Acid Black. Os autores relatam taxas de remoção de até 83% para o corante Acid Black 2; 90% para o corante Cristal Violeta; 72% para o azul de metileno e 89% para o Duasyn Direct Red. Para turbidez, a taxa de remoção foi de 92%, a partir das concentrações de 100 mg.L^{-1} do coagulante orgânico. Os resultados obtidos durante a aplicação do TBC em efluentes industriais reais, assim como os reportados para fins comparativos, comprovam que os coagulantes à base de tanino são eficazes no tratamento de vários tipos de efluentes, incluindo os provenientes da indústria de papel e celulose e agroindustriais.

Quanto ao mecanismo de coagulação do TBC, acredita-se que tenha ocorrido pela adsorção e neutralização de cargas. Inicialmente ocorreu a desestabilização dos coloides através da interação química entre as moléculas catiônicas do TBC e os coloides aniônicos presentes no efluente. Em seguida, flocos do coagulante e do material suspenso começaram a se desenvolver e ao adquirirem uma estrutura mais densa, sedimentaram por gravidade promovendo a clarificação das amostras. O mecanismo de adsorção e neutralização de cargas é típico de coagulantes orgânicos produzidos via reação de *Mannich*, que apresentam longas cadeias poliméricas contendo grupos amino, carregados positivamente neutralizam e desestabilizam coloides de cargas oposta (BOLTO e GREGORY, 2007; IBRAHIN et al., 2020).

*Parte dos resultados apresentados nas Seção V permitiram a elaboração do seguinte trabalho científico:

LISBOA, C.; MENEZES, J. C. S. S.; PITANGA, L. R. S.; DALARI, B. L. S. K.; NAGEL-HASSEMER, M. E. Avaliação da eficiência de coagulantes orgânicos no tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose In: 30º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2019, Natal-RN. 30º CBESA. 2019.

4.8 PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE ENGAÇOS DE UVA.

O carvão ativado (CA) produzido a partir de engaços de uva após a extração de taninos, compôs uma etapa complementar deste estudo. Foi uma estratégia desenvolvida visando o aproveitamento total dos engaços de uva, pois após a extração de taninos, observou-se que uma quantidade considerável de massa de engaços ainda seria descartada como resíduo. Certamente, o tempo de decomposição dos engaços no meio ambiente seria bastante reduzido em função da ausência de compostos fenólicos, grupo resistente a degradação biológica. Porém, ainda atentou-se ao fato de que os engaços de uva pudessem servir de matéria prima para o desenvolvimento de carvão ativado, que é considerado o adsorvente universal, com grande aplicabilidade na Engenharia Ambiental.

Além destas considerações, observou-se que o uso de engaços de uva na produção de CA é pouco reportada na literatura. Uma busca aprofundada na base de dados comprovou que não há informações relacionadas à produção de CA de engaços de uva após a extração de tanino. Neste contexto, esta etapa do trabalho deve contribuir com a temática da produção sustentável de CA a partir de matéria prima barata e prontamente disponível.

4.8.1 Considerações acerca do processo produtivo

Os engaços de uva da cultivar *Vitis labrusca* apresentaram baixo teor de material inorgânico e elevado teor de carbono de até 91,8%, conforme dados discutidos no subitem 4.2. Estes parâmetros caracterizam os engaços de uva como bom precursor para obtenção de CA (LINHARES, MARCÍLIO e MELO, 2016).

A primeira etapa de produção do CA de engaços de uva compreendeu a carbonização do material precursor. Esta etapa é responsável pelo enriquecimento do conteúdo de carbono no material precursor e também pela formação inicial da porosidade do carvão (GONZÁLEZ-GARCÍA et al., 2013; GONZÁLEZ e PLIEGO-CUERVO, 2013). A temperatura de carbonização dos engaços de uva de 700 °C foi selecionada com base nas características do material precursor.

Após o processo de carbonização, o CA adquire uma estrutura porosa inicial, porém os poros podem estar bloqueados por alcatrão e outros compostos não voláteis oriundos da decomposição de elementos presentes no material precursor. Por isso a ativação química é importante, ela entra como etapa complementar desobstruindo poros e promovendo o aumento da área superficial do CA (RODRIGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998).

Para a etapa da ativação química do CA de engaços de uva, o reagente KOH foi selecionado como ativador, na proporção de massa de KOH e engaços de 3:1. O KOH é amplamente aplicado em processos de produção de carvão ativado, sendo preferido em comparação com outros agentes, tais como NaOH, H₂SO₄, ZnCl₂, por exemplo (SINGH, BHUNIB e BASU, 2019).

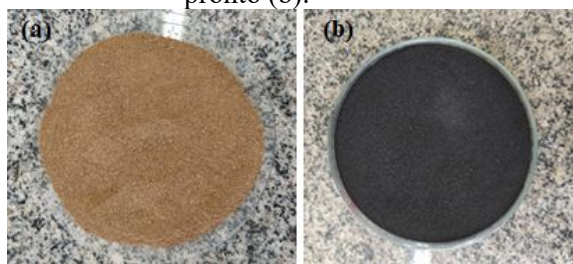
Alguns estudos abordam a aplicação do agente químico direto no material precursor *in natura*, sem que uma etapa preliminar de carbonização ou pirólise seja realizada (DEIANA et al., 2009; MECHATI et al., 2015; SHAHRAKI, SHARIFIFARD e LASHANIZADEGAN et al., 2018). Visando reduzir o consumo de energia destas etapas, em testes preliminares, tentativas de ativação química direta nos engaços de uva foram realizadas, porém algumas dificuldades limitaram esta prática, dentre as de maior relevância observou-se que o material precursor adquiria consistência pegajosa e prendia-se na parede do recipiente, impedindo que o agente ativador fosse bem distribuído e misturado completamente aos engaços. Nestas condições é possível afirmar que o acesso do KOH ao interior dos engaços de uva seria um tanto restrito e por não haver uma reação eficaz entre o agente ativador e o material precursor, a qualidade do CA produzido nestas condições poderia ser comprometida. De acordo com González-García (2018) o agente químico ativador contribui de forma relevante na formação da área superficial e na porosidade do carvão e estas características determinam a capacidade de adsorção do CA. Considerando o exposto, o KOH foi adicionado ao material carbonizado, esta operação foi a mais indicada por apresentar facilidade de manipulação e distribuição uniforme do KOH nos engaços. Além disso quando a carbonização ocorre de maneira efetiva ela desenvolve uma porosidade inicial do carvão, o que permite que o agente químico seja impregnado nos poros e reaja totalmente com o carvão (CAO et al., 2006). Yagmur et al. (2020) estudaram a produção de carvão ativado a partir da casca, polpa e semente oleaster (azeitona selvagem), usando ZnCl₂ e KOH como agentes de ativação. A proporção em peso de KOH e massa do material precursor foi a mesma deste trabalho. Os autores reportam que os precursores ativados quimicamente em sua forma bruta apresentaram área superficial de

456,5 m².g⁻¹, valor consideravelmente menor comparado com a área do CA de 1816 m².g⁻¹, obtido coma a inserção da etapa de carbonização do material precursor. A partir destes resultados os autores optaram por inserir a etapa de carbonização, para posteriormente realizarem a ativação com o KOH.

4.8.2 Caracterização do carvão ativado

A Figura 60 apresenta as amostras dos engaços de uva triturados e peneirados e o CA produzido a partir deste material precursor.

Figura 60- Engaços de uva preparados para a síntese do carvão ativado (a); carvão ativado pronto (b).



Fonte: a autora (2021).

O rendimento final do CA em relação ao material precursor foi de 21,3%. Este rendimento foi considerado satisfatório, pois geralmente o processo de produção do carvão ativado com KOH é baixo, em função da evaporação de compostos orgânicos presentes no material precursor (LILLO-RODENAS et al.; 2004). Lutke (2019) reporta rendimentos de 25% ao produzir CA a partir de bagaços de cascas de acácia negra após a extração de taninos. Na Tabela 24 são apresentadas as porcentagens de perda de massa durante as etapas de produção do CA e os rendimentos obtidos.

Tabela 24- Perda de massa e rendimento do CA durante as etapas produtivas.

Etapas	Massa (g)	Perda de massa (%)	Rendimento (%)
Engaços <i>in natura</i>	75	-	-
Ativação física	21	72	28
Ativação química	19	9,5	25,3
Carvão pronto	16	15,7	21,3

Durante a produção do CA a maior perda de massa, cerca de 72% foi observada na primeira na etapa da carbonização. Esta perda foi atribuída à remoção da umidade e

decomposição térmica da celulose, hemicelulose e lignina (LUA e YANG, 2004). De acordo com Ozdemir et al. (2014) em faixas de temperatura de 184 a 550 °C a perda de massa de engaços de uva pode chegar a 81%, a partir de 600 °C estas perdas não são significativas. Na etapa da ativação química, a perda de massa foi de somente 9,5%. Observa-se ainda que a perda de massa do CA pronto, aproximadamente 15,7% foi maior do que a ocorrida na ativação química, esta perda foi conferida ao processo de lavagem e filtração das amostras. A transferência das amostras para o funil de filtração, a remoção do carvão dos filtros e a disposição nas cápsulas de alumínio, nas quais foram finalmente secas, contribuíram para as perdas de partículas do adsorvente. Mesmo promovendo uma parcela de perda de massa do CA, a etapa de lavagem com água deionizada quente é necessária, pois no processo de ativação usando o KOH, o agente químico penetra na estrutura dos poros do carvão e eventualmente é convertido em outros compostos que ficam retidos nos poros (WANG, LEI e LIANG, 2020). Sucessivas lavagens promovem a remoção do reagente químico e demais impurezas resultando na obtenção de poros abundantes e livres.

4.8.2.1 *Análise de área superficial, volume e tamanho dos poros*

A área superficial do CA foi analisada pelo método BET, enquanto os volumes de poros e seus tamanhos foram avaliados durante a geração das isotermas de adsorção-desorção do N₂ pelos métodos BJH. Os resultados são apresentados na Tabela 25.

Tabela 25- Propriedades do CA produzido a partir de engaços de uva.

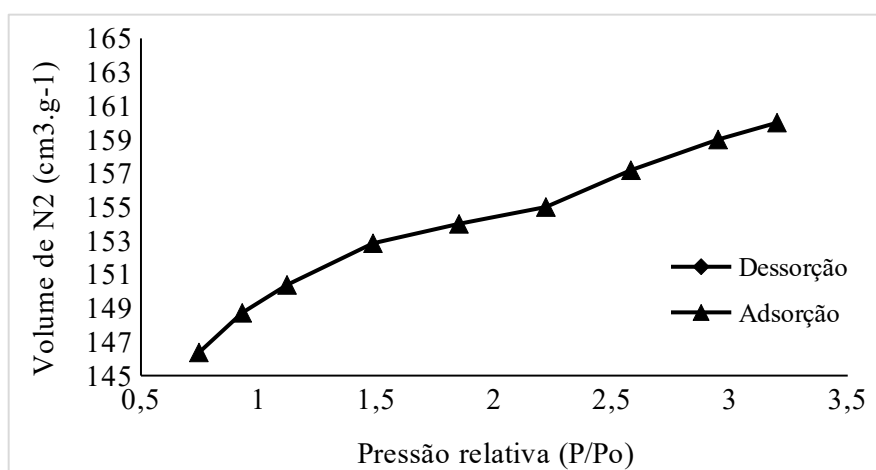
Parâmetros	Valores	Unidade
Área superficial BET	475,5	m ² .g ⁻¹
Volume dos poros	0,263	cm ³ .g ⁻¹
Diâmetro médio dos poros	2,2	nm

Os valores da área superficial e volume de poros do CA produzido a partir de engaços de uva são similares a alguns valores reportados por autores que também produziram CA com o mesmo material precursor. Mechaty et al. (2015) reportam valores para área superficial de 483,2 m².g⁻¹ e volume de poros de 0,25 cm³.g⁻¹. O CA produzido por Sardella et al. (2015) apresentou uma área superficial um pouco inferior, somente 300 m².g⁻¹ e volume total de

poros de $0,128 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Esta área superficial é considerada relativamente baixa comparadas com CA comerciais e com o CA produzido neste trabalho. Cabe ressaltar que a metodologia adotada pelos autores consistia somente no tratamento térmico com carbonização e ativação com vapor em altas temperaturas, o que pode ter comprometido o desenvolvimento de uma maior área superficial. Os carvões ativados produzidos por Deiana et al. (2009) apresentaram áreas superficiais distintas que variaram de $412 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Os autores observaram que a etapa de lixiviação com água e HCl, aplicada após o processo de carbonização, na rota física, contribuiu para um aumento da área superficial do CA. O processo de lixiviação aumentou o teor de carbono fixo das amostras, em função da remoção do material mineral, os produtos finais apresentaram áreas superficiais entre 700 e $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, com volume de poros de $0,28$ a $0,34 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Já os CA produzidos na rota de ativação química apresentaram áreas superficiais mais elevadas, entre 1000 e $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e volume de poros de $0,46$ a $0,77 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Shahraki, Sharififard e Lashanizadegan et al. (2018) também reportaram bons resultados, o CA produzido pelos autores apresentou área superficial elevada de $834 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e volume de poros de $0,529 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Os autores utilizaram o dobro da proporção de KOH utilizada neste estudo, ou seja $6:1$, esta alta relação entre o agente químico ativador e o material precursor pode ter promovido o bom desenvolvimento da área superficial do CA. Além disso a ativação química foi realizada diretamente nos engaços moídos, sem qualquer etapa preliminar de carbonização ou pirólise.

Em relação ao diâmetro médio dos poros, o CA apresentou um valor de $2,2 \text{ nm}$ desta forma pode ser classificado como mesoporoso. Os CA mesoporosos são efetivos em processos de adsorção de moléculas grandes, tais como corantes (IUPAC, 1985). A Figura 61 mostra as isotermas de adsorção-dessorção do N_2 obtida para o carvão de engaços de uva.

Figura 61- Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 do carvão de engaços de uva.



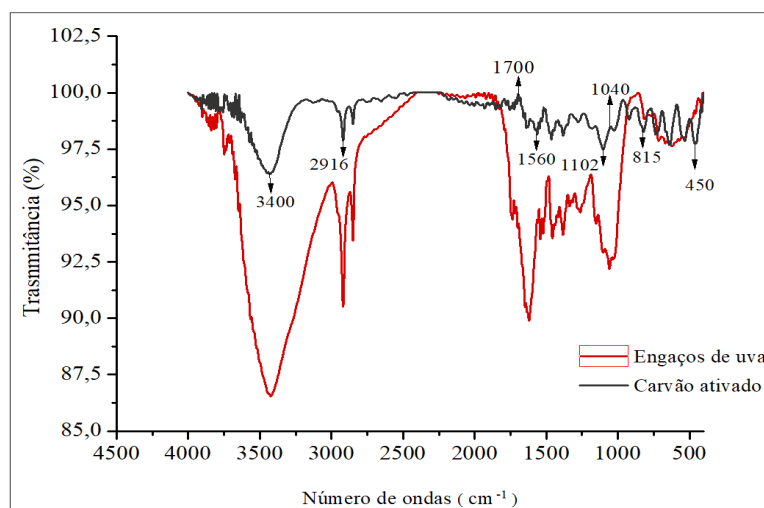
O perfil da curva da isoterma demonstra um comportamento similar às isotermas do Tipo IV conforme classificação de Brunauer (BRUNAUER et al., 1938). Como principais características das isotermas deste grupo estão o ciclo da histerese, que sempre está associada ao fenômeno de condensação capilar em estruturas de mesoporos e a capacidade de adsorção limitada em regiões de alta pressão relativa (SING et al., 1985). A parte inicial da isoterma tipo IV é relacionada à adsorção em mono e multicamadas, este tipo de isoterma é típica de adsorventes industriais, e ocorre por adsorção em sistemas com poros no intervalo de meso ou macroporos, sendo que a quantidade adsorvida do adsorvato é limitada conforme preenchimento dos poros do adsorvente (RUTHVEN, 1984; IUPAC, 1985).

Ainda na Figura 61 é possível observar que a histerese da seção da adsorção e dessorção (defasagem das curvas) não coincidem, ou seja, não estão sobrepostas, característica que comprova a ocorrência do fenômeno de condensação capilar na estrutura mesoporosa do CA. O formato da histerese é do Tipo B, e revela que os poros do CA são estreitos e em forma de fenda (SING et al.; 1985; RUTHVEN, 1984). Shahraki, Sharififard e Lashanizadegan et al. (2018) também obtiveram uma histerese do tipo B, no entanto o CA obtido pelos autores foi caracterizado micro e mesoporo.

4.8.2.2 Análises de FTIR dos engaços de uva e do carvão ativado

A Figura 62 mostra o espectro FTIR do carvão ativado comparado ao espectro dos engaços de uva.

Figura 62- Espectro de FTIR dos engaços de uva e do carvão ativado.

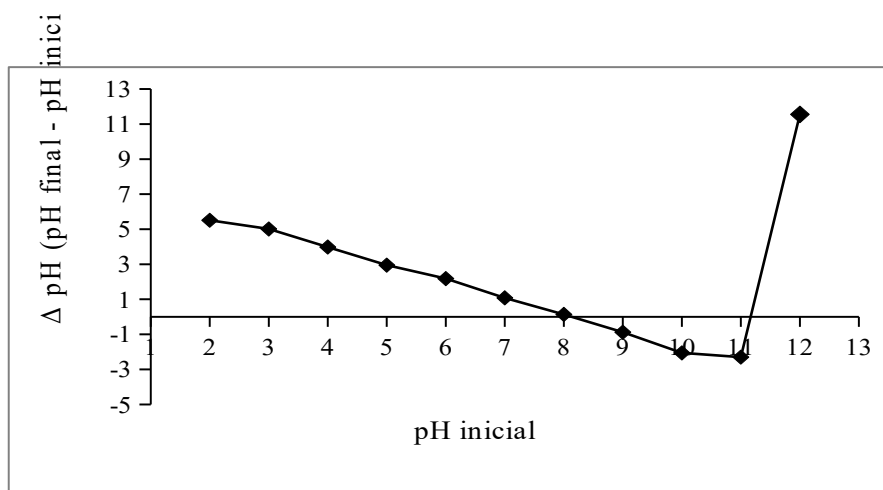


Algumas alterações no número de ondas e na intensidade relativa dos picos podem ser verificadas no espectro de FTIR do CA comparadas ao espectro do material precursor. Com destaque para a redução da intensidade de picos nas regiões 3430 cm^{-1} e 1102 cm^{-1} , correspondentes à presença de grupos OH e vibrações de C-O-C, respectivamente. Os picos entre 1700 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento de ligações C=O de ligações carbonílicas, ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos. A notável redução na presença e intensidade de picos entre as regiões 1600 a 1040 cm^{-1} demonstra a decomposição de compostos de hemicelulose, celulose e lignina decorrentes do processo de síntese do CA. Mesmo comportamento foi relatado por Ozdemir et al. (2014), os autores reportam uma redução considerável de bandas entre as regiões 1610 e 1500 cm^{-1} atribuída também à decomposição destes compostos. A presença de picos nas regiões entre 1375 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} indicam vibrações de grupos fenólicos (SHAHRAKI, SHARIFIFARD e ASHANIZADEGAN et al., 2018). Estes resultados indicam uma riqueza de grupos funcionais na superfície do CA produzido a partir de engaços de uva. A presença destes grupos é benéfica, uma vez que são indicadores da capacidade de adsorção do adsorvente.

4.8.2.3 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O pH_{PCZ} é o valor de pH no ponto onde a carga superficial líquida do adsorvente é zero, ou seja, é o pH abaixo do qual a superfície do adsorvente é positiva, enquanto acima deste valor é negativa. Resumidamente, o pH_{PCZ} indica o caráter ácido ou básico da superfície do adsorvente (AYRANCI; HODA e BAYRAM, 2005). A determinação do pH_{PCZ} do CA, revela em quais valores de pH o processo de adsorção deverá ser mais efetivo (OZDEMIR et al., 2014). A Figura 63 mostra os resultados obtidos na determinação do pH_{PCZ} do CA produzido a partir de engaços de uva.

Figura 63- Ponto de carga zero do CA. ΔpH (pH final – pH inicial) em função do pH inicial.



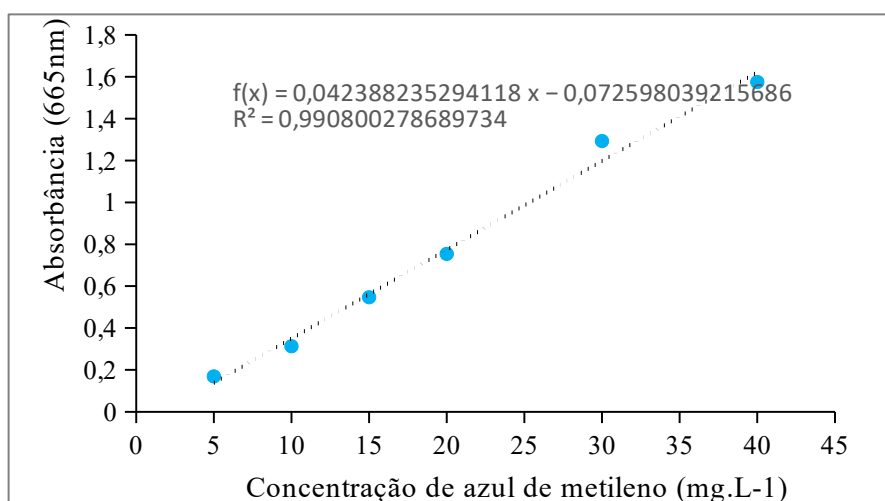
Os resultados indicam que o CA produzido a partir de engaços de uva possui pH_{PCZ} em torno de 11. Portanto, é possível afirmar que a superfície de sítios ativos do CA apresenta carga positiva em uma ampla faixa de pH, compreendida entre 2 a 11. Sardella et al. (2015) confirmaram a natureza básica do CA de engaços de uva, com exatamente o mesmo valor de pH_{PCZ} supracitado. Shahraki, Sharififard e Ashanizadegan et al. (2018) também obtiveram CA

com caráter básico, o valor de pH_{PCZ} era de 8,4. A importância desta variável na adsorção, está relacionada às cargas do adsorvato e do adsorvente, as quais devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos, pois, se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado pela repulsão eletrostática (TOLEDO-BAUTISTA et al., 2005).

4.8.3 Estudos cinéticos de Adsorção

O corante azul de metileno foi empregado como adsorvato nos estudos cinéticos de avaliação da capacidade adsortiva do CA produzido a partir de engaços de uva. O azul de metileno apresenta fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$, massa molar de $319,85 \text{ g.mol}^{-1}$ e ponto de fusão entre $100\text{-}110 \text{ }^\circ\text{C}$. A Figura 64 apresenta a curva de referência construída com diferentes concentrações de azul de metileno, utilizada para as leituras dos dados obtidos na cinética e nas isotermas de adsorção.

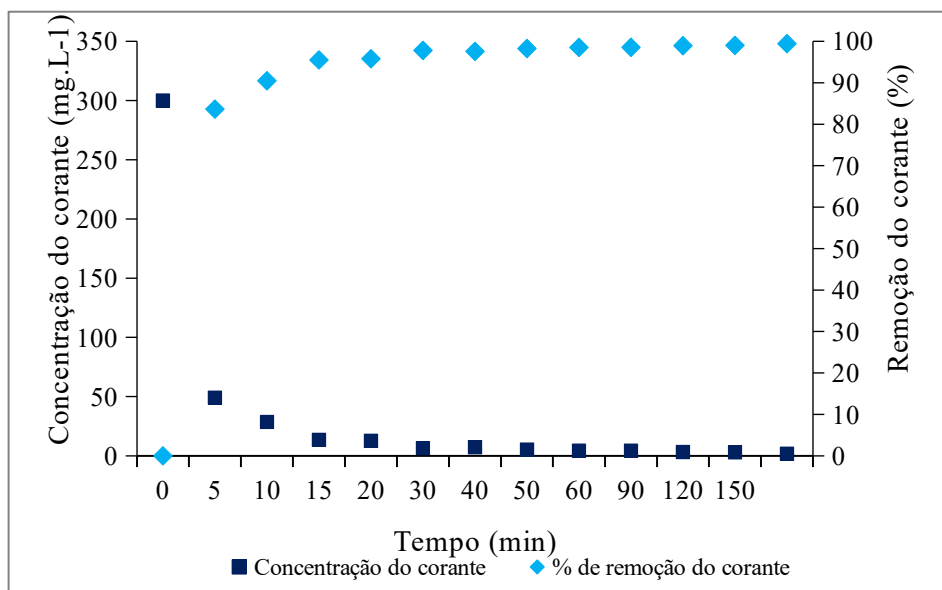
Figura 64- Curva de calibração correspondente à faixa de concentração 5 a 40 mg.L^{-1} de azul de metileno.



Os coeficientes obtidos com a regressão linear indicam a dependência da concentração do azul de metileno pela absorbância. Um bom ajuste linear dos dados resultou no coeficiente de correlação linear $R^2 = 0,9908$.

O desempenho de adsorção do CA, em termos de porcentagem de remoção do azul de metileno, sob as seguintes condições: 500 mg.L⁻¹ de carvão; 200 mL de solução de corante na concentração de 300 mg.L⁻¹; temperatura ambiente e pH neutro, é apresentado na Figura 65.

Figura 65- Variação da concentração do azul de metileno em função de tempo de contato com o CA.



Nos primeiros minutos de contato entre o CA e o corante observou-se uma queda brusca nas concentrações de azul de metileno, evidenciando que a taxa de adsorção ocorreu de maneira rápida. Este é um fenômeno comum, sendo explicado pela grande disponibilidade de sítios adsorventes presentes no CA. No início do processo, a adsorção do corante, ou de qualquer outro composto alvo é maior, pois o mesmo é absorvido pela superfície externa do CA. Posteriormente, em outra fase a tendência é que a superfície externa do carvão atinja a saturação, desta forma o corante é adsorvido pela superfície interna das partículas, este fenômeno é geralmente observado em tempos de contatos relativamente longos (BACCAR et al., 2013).

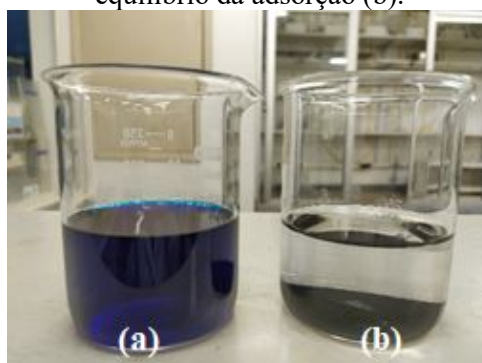
De acordo com dados apresentados na Figura 65, nos primeiros cinco minutos, ocorreu uma remoção de 83,6% do azul de metileno, seguindo para 90,48% aos dez minutos e 95% entre quinze e vinte minutos. A partir deste tempo até cento e vinte minutos, a remoção de 98% manteve-se constante, indicando que o equilíbrio de adsorção foi atingido. Somente entre cento e cinquenta e cento e oitenta minutos, foi observada a remoção máxima do corante, com índices de 99,4%. Danish et al. (2018) avaliaram a remoção do azul de metileno

com CA produzido a partir de caule da bananeira. Os autores reportam comportamento semelhante em relação à rápida cinética de remoção nos primeiros minutos do processo de adsorção. Cerca de 99,53% do corante foi removido em apenas dez minutos de contato. A adsorção atingiu o equilíbrio aos 20 minutos de reação, com remoção de 99,87% do corante.

A capacidade de adsorção do CA para o corante azul de metileno nas condições supracitadas foi de 600 mg por g de CA. Santoso et al. (2020) reportam uma divisão de quatro grupos que classificam CA com base na eficiência da adsorção do azul de metileno: adsorventes superior, excelente, moderado e pobre. Com base nesta referência o CA produzido de engaços de uva pode ser classificado como excelente adsorvente, uma vez que apresentou capacidade de adsorção dentro do intervalo de 500 a 1000 mg de corante por g⁻¹ de CA.

A Figura 66 apresenta uma amostra da solução de corante de azul de metileno na concentração de 300 mg.L⁻¹, utilizada nos estudos cinéticos (a); e uma amostra da solução após o processo de adsorção atingir o equilíbrio (b).

Figura 66- Solução de azul de metileno na concentração de 300 mg.L⁻¹ (a); mesma solução após equilíbrio da adsorção (b).



Fonte: a autora (2021).

4.8.4 Modelagem cinética

As cinéticas de adsorção foram estudadas com o propósito de compreender o mecanismo que rege o processo, para tanto os resultados foram ajustados pelos modelos de cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. A Tabela 26 apresenta os

parâmetros e os coeficientes de regressão dos modelos cinéticos avaliados e nas Figuras 67 e 68 são apresentadas suas respectivas linearizações. A validade dos modelos foi determinada pelo coeficiente de correlação (R^2) e pelos valores de q_e calculados *versus* os resultados de q_e obtidos experimentalmente.

Tabela 26- Parâmetros ajustados aos modelos cinéticos avaliados.

Modelos	Parâmetros	Valores
Pseudo-primeira ordem	$q_{eq \text{ exp.}} (\text{mg adsorvato g adsorvente}^{-1})$	57,67
	$q_{eq \text{ exp.}} (\text{mg adsorvato g adsorvente}^{-1})$	57,61
	$K_1 (\text{min}^{-1})$	1,47
	R^2	0,85
Pseudo-segunda ordem	$q_{eq \text{ exp.}} (\text{mg adsorvato g adsorvente}^{-1})$	57,85
	$q_{eq \text{ exp.}} (\text{mg adsorvato g adsorvente}^{-1})$	57,83
	$K_2 (\text{min}^{-1})$	0,01
	R^2	1

A partir dos resultados apresentados foi possível constatar que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais é o de pseudo-segunda ordem, visto que esse modelo apresentou maior coeficiente de correlação, ou seja, $R^2 = 1$, enquanto que o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou um $R^2 = 0,8523$.

Figura 67- Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para adsorção do azul de metileno com o CA.

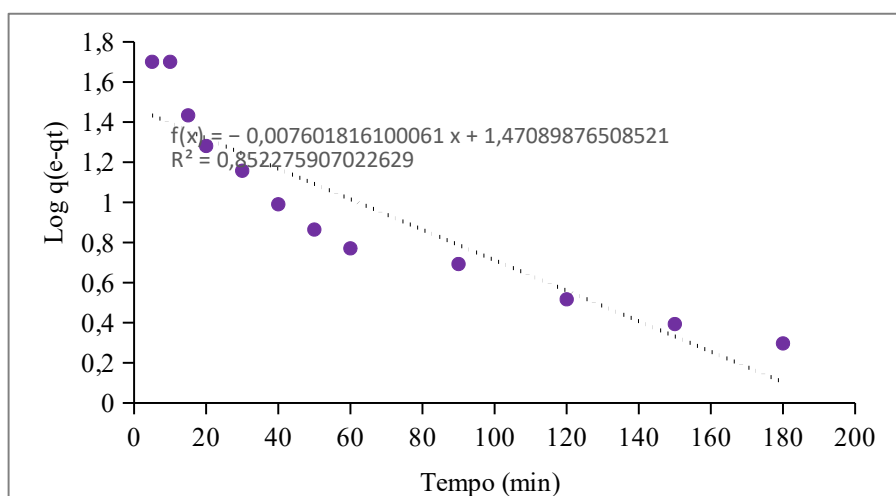
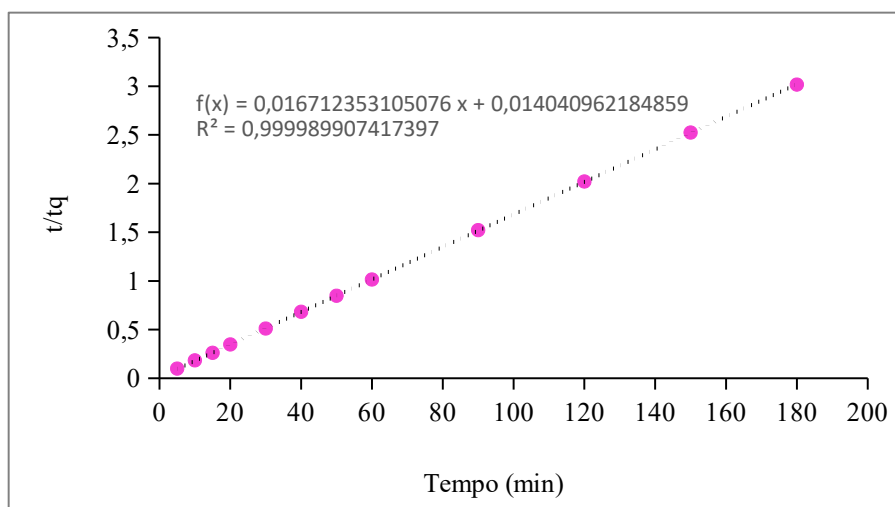


Figura 68- Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção do azul de metileno com o CA.



O melhor ajuste dos resultados ao modelo de pseudo-segunda ordem, indicou que o mecanismo limitante da reação é a quimiossorção, a qual envolve forças de valência por compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (WANG e WANG, 2008). Na adsorção química haverá a formação de monocamada seguida de camadas adicionais ligadas fisicamente. Este modelo também apresentou melhor ajuste aos dados experimentais nos estudos de Shahraki, Sharififard e Ashanizadegan et al. (2018), no qual os autores avaliaram a capacidade do carvão ativado de engaços de uva na adsorção de cádmio. Danish et al. (2018) também reportam que os dados cinéticos seguiram uma equação linear do modelo de pseudo-segunda ordem, para a remoção do azul de metileno usando carvão de caule de bananeira. Bello et al. (2021) igualmente relatam que o modelo de pseudo-segunda ordem descreveu melhor o processo de adsorção do corante azul de metileno pelo carvão ativado produzido com vagens de ackee apple (*Blighia sapida*), fruto da mesma família da lichia e do guaraná.

4.8.5 Estudo das Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção permitem identificar a quantidade de substância adsorvida por unidade de peso do adsorvente e a concentração da substância em solução de equilíbrio em temperatura constante. As informações obtidas através da forma gráfica das isotermas, a qual é determinada pelo mecanismo de adsorção permitem sugerir qual o tipo de adsorção ocorre entre o adsorvente e o adsorvato (DANISH et al., 2018). Para o estudo das isotermas de adsorção, cinco concentrações do corante azul de metileno (50, 100, 150, 200, 250 e 300

g.L⁻¹) foram mantidas em contato com o CA, na concentração fixa de 2,5 g.L⁻¹ e seus respectivos valores de concentração de equilíbrio (Tabela 27) foram aplicados na forma linearizada dos modelos de Langmuir e Freundlich, conforme apresentam as Figuras 69 e 70.

Tabela 27- Parâmetros obtidos dos estudos isotérmicos.

C0 (mg.L⁻¹)	Ce (mg.g⁻¹)	Qe (mg.g⁻¹)	Ce/Qe (mg.g⁻¹)	Log Ce (mg.L⁻¹)	Log Qe (mg.g⁻¹)
300	10,14	0,579	17,491	1,006	-0,236
250	4,94	0,490	10,079	0,693	-0,309
200	1,63	0,396	4,108	0,212	-0,401
150	0,873	0,298	2,927	-0,589	-0,525
100	0,854	0,198	4,306	-0,068	-0,702
50	1,22	0,097	3,280	-0,494	-1,002

Figura 69- Modelo da isoterma de *Langmuir* para o carvão ativado de engaços de uva.

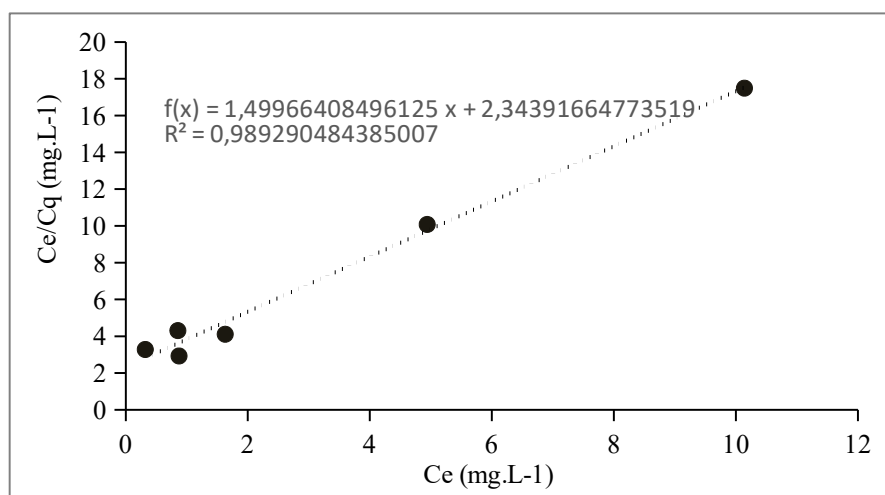
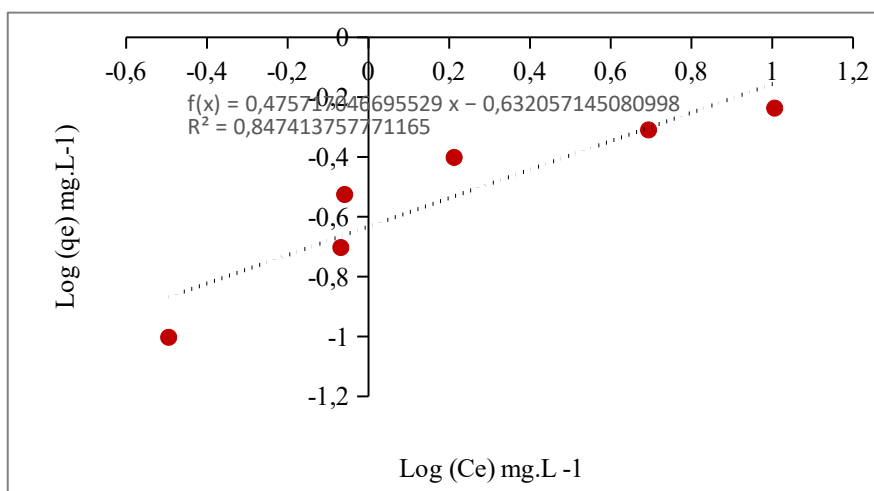


Figura 70 - Modelo de isoterma de *Freundlich* para o carvão ativado de engaços de uva.



Os coeficientes de regressão obtidos nos modelos aplicados, $R^2 = 0,9893$ para *Langmuir* e $R^2 = 0,8474$ para *Freundlich*, demonstraram que o processo de adsorção obteve melhor ajuste à isoterma de *Langmuir*, indicando que a adsorção do corante azul de metileno sobre o CA ocorreu em uma superfície homogênea, formando monocamada, sem interação entre espécies adsorvidas (LANGMUIR, 1918). Pressupõe-se ainda que a superfície do CA possui sítios energéticos idênticos e que cada molécula do corante azul de metileno ocupou um único sítio, formando uma monocamada de cobertura do corante na superfície do CA. A Figura 71 apresenta a foto do conjunto de Erlenmeyers, que continham as cinco concentrações do azul de metileno utilizadas nos ensaios das isotermas. Após o período de 24 h, é possível observar que somente o frasco que não recebeu adição do CA, permaneceu com a coloração intensa indicando a presença do corante azul de metileno. Os demais frascos não apresentam coloração alguma, as amostras eram límpidas ao ponto que era possível visualizar as partículas do CA no fundo dos frascos.

Figura 71- Conjunto de Erlenmeyers com amostras após ensaios das isotermas.



Fonte: a autora (2021).

O CA é considerado o adsorvente universal, sua área superficial e textura porosa são suas características mais distintas. O bom desempenho do CA no processo de adsorção aplicado na remoção do azul de metileno, bem como suas propriedades estruturais apontam que este adsorvente possui potencial para aplicações ambientais, podendo ser utilizado em processos de adsorção em efluentes coloridos e demais efluentes industriais. Além disso, o CA em estudo pode competir fortemente com carvões comerciais, tanto em aspectos econômicos quanto ambientais, devido a simplicidade do método de produção e a origem de sua matéria prima.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1 CONCLUSÕES

- *Quanto aos resultados obtidos na Seção I*

Os engaços de uva apresentaram baixo teor de material inorgânico, elevado teor de carbono de 91,8% e alta umidade de 88,6%. A presença de celulose, lignina e hemicelulose no material vegetal foi revelada pelo espectro de FTIR, pela presença de picos nas regiões correspondentes ao alongamento de ligações C=C que indicaram a presença de compostos aromáticos e taninos. E conforme as conclusões reportadas na próxima seção, é possível extrair taninos dos engaços de uva, através de técnicas simples e acessíveis, utilizando solventes de baixo custo e ambientalmente seguros.

- *Quanto aos resultados obtidos na Seção II*

O processo de maceração manual dos engaços de uva aplicado em substituição à trituração mecânica proporcionou melhorias na circulação do solvente e no contato com o material vegetal, facilitando a extração de tanino. Apesar de ser considerada uma técnica simples, a SLE realizada em Soxleht provou ser bastante efetiva na extração de taninos presentes em engaços de uva. Devido à ausência de estudos voltados à extração de tanino de engaços de uva, em particular pela SLE, o tempo inicial de extração, selecionado como variável independente no DCCR foi baseado na transferência da coloração dos engaços para o solvente, por isso o intervalo avaliado esteve compreendido entre 9 e 26 horas. A temperatura de extração fixada em 90 °C foi considerada adequada por promover de maneira rápida e constante a ebulição do solvente hidroalcoólico.

- *Quanto aos resultados na obtidos Seção III*

O extrato tânico obtido nas condições otimizadas apresentou pH neutro, densidade superior à dos solventes de extração e baixa concentração de sólidos. Além das análises quantitativas de taninos, determinadas pelas técnicas colorimétricas através dos métodos Folin-Ciocalteu, Vanilina e Índice de Stiasny, as análises de FTIR também comprovaram a

presença destes compostos através de picos de absorção distintos. Os taninos condensados foram identificados através de picos nas regiões 1620, 1450 e 1052 cm^{-1} as quais indicaram a presença de catequina em função do alongamento de vibrações de ligações C-C e vibrações no plano do anel benzênico; combinações de flexão aromática C-H, alongamento C-O e deformações de C-OH também indicaram a presença de substituintes do anel benzênico na estrutura em questão. A presença de taninos hidrolisáveis, foi revelada por bandas intensas nas regiões de 1165, 1050, 800 e 645 cm^{-1} atribuídas ao alongamento simétrico assimétrico do grupo C-O.

- *Quanto aos resultados obtidos na Seção IV*

O tanino extraído dos engaços de uva, combinados com o NH_4Cl , CH_2O , HCl e $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$, submetidos à reação de *Mannich* resultaram no coagulante orgânico (TBC) com características físico-químicas semelhantes aos coagulantes orgânicos comerciais. Dentre as três composições avaliadas para a síntese do TBC, a composição elementar de 15% de sólidos no extrato, 20% de CH_2O , 25% de NH_4Cl , 5% de HCl e 1% $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$, denominada C_3 foi considerada a mais adequada. O espectro do TBC mostrou que a estrutura química do coagulante apresentava traços distintos dos observados no extrato de tanino, resultantes da introdução do nitrogênio quaternário em estrutura polifenólica dos taninos pela reação de *Mannich*. Novos picos nas regiões 1990 cm^{-1} e 1737 cm^{-1} sobressaíram-se, sendo decorrentes de novas ligações carbonilas, estiramento OH de grupos fenólicos e grupos N e H, comprovando que a reação do tanino de engaços de uva com componentes que formaram a base de *Mannich* reagiram conforme o esperado. O diagrama de coagulação apontou que o TBC apresentou maior capacidade de remoção de turbidez da água, em pH na faixa de 5,5 a 7,0 e concentrações de 60 a 100 mg.L^{-1} . A eficácia da TBC esteve diretamente relacionada ao pH, a formação de flocos maiores e mais densos, os quais são determinantes no processo de coagulação/floculação, foram observados na faixa de pH entre 6 e 7.

- *Quanto aos resultados obtidos na Seção V*

De acordo com os resultados da avaliação do desempenho do novo coagulante no processo de coagulação/floculação de efluentes da indústria de papel e celulose e

agroindustrial, o TBC compete com o Acquapol. A partir da aplicação de 100 mg.L^{-1} de coagulante, obteve-se uma redução substancial da DQO, ST, cor e turbidez dos efluentes. Outro fator importante observado nos ensaios de coagulação/floculação foi a estabilidade do pH das amostras, a adição de ambos coagulantes não provocou alterações bruscas de pH, dispensado o uso de agentes alcalinizantes ou acidificantes de correção. Quanto ao mecanismo de coagulação do TBC, acredita-se que a coagulação tenha ocorrido pela adsorção e neutralização de cargas. Por fim, o bom desempenho do TBC no processo de coagulação/floculação destes efluentes comprova também que a reação de síntese do coagulante foi realizada de maneira efetiva.

- *Quanto aos resultados obtidos na Seção VI*

O processo de ativação pela carbonização combinado à ativação química com KOH, conferiu ao CA propriedades importantes, como a grande área superficial e poros estreitos em forma de fenda, típica de adsorventes industriais. O perfil da curva da isoterma de adsorção-dessorção de N_2 indicou que o processo de adsorção usando o CA ocorreu em mono e multicamadas, característica típica de adsorventes industriais. A alta capacidade do CA também foi revelada pela remoção de até 99,87% do corante azul de metileno empregado como adsorvato nos estudos cinéticos, com equilíbrio de adsorção atingido aos 20 minutos de reação. O modelo que melhor descreveu os dados experimentais nos ensaios cinéticos foi de pseudo-segunda ordem e em relação às isotermas de adsorção, o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste com coeficiente de relação $R^2 = 0,9893$. Como conclusão final desta seção, destaca-se o potencial dos engaços de uva, como material precursor para a produção de CA sustentável, de baixo custo e com perspectivas comerciais promissoras.

5.2 RECOMENDAÇÕES

➤ Avaliar o desempenho do novo coagulante na remoção de metais de efluentes, uma vez que os taninos apresentam propriedades quelantes.

- Aprofundar o estudo acerca da caracterização do coagulante, através das técnicas de cromatografia de permeação em gel, para avaliar a massa molecular e sua relação com seu potencial coagulante.
- Aplicar o coagulante em outras classes de efluentes industriais, águas residuárias municipais e água de abastecimento.

6 REFERÊNCIAS

ABIDIN, Z.Z.; SHAMSUDINA, N.S.M.; MADEHIA, N.; SOBRIA, S. Optimisation of a method to extract the active coagulant agent from *Jatropha curcas* seeds for use in turbidity removal. **Industrial Crops and Products**, v. 41, p. 319-323, 2013.

ABIDIN, Z.; ISSA, M. Coagulation treatment of palm oil mill effluent using plant based tannin, **Pollution Research**, v.37, p.788-793, 2018.

ABDULSAHIB, H.T.; TAOBI, A.H.; HASHIM, S.S. A novel coagulant based on lignin and tannin for bentonite removal from rawwater. **International Journal of Advanced Research**, v.3, p.426-442, 2015.

ABOULHASSAN, M.; SOUABI, S.; YAACOUBI, A.; BAUDU, M. Treatment of textile wastewater using a natural flocculant. **Environmental Technology**, v 26, p.705-712, 2005.

ABHILASH T.N.; MANSOOR, A.M. The reuse of water treatment sludge as a coagulant for post-treatment of UASB reactor treating urban wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 96, p. 272-281, 2015.

ABOULHASSAN, M.A.; SOUABI, S.; YAACOUBI, A.; BAUDU, M. Coagulation efficacy of a tannin coagulant agent compared to metal salts for paint manufacturing wastewater treatment. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 41, p. 19199-19205, 2016.

AJUONG, E. M.A.; BREESE, M. C. Fourier transform infrared characterization of *Pai* wood (*Azelia africana* Smith) extractives. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v.56, p.139-142, 1998.

ALONSO, E.R., BOURZEIX. M. Suitability of water/ethanol mixtures for the extraction of catechins and proanthocyanidins from *Vitis vinifera* seed containers in a winery by-product, **Proceedings of the International Seed Testing Association**, 1991.

ALVAREZ-SILVA, M.;URIBE-SALAS, A.; MIRNEZAMI, M.; FINC, J.A. The point of zero charge of phyllosilicate minerals using the Mular–Robertstirration technique. **Minerals Engineering**, v. 23, p.383-389, 2010.

AJILA, C.M.; BRAR, S.K.; VERMA, M.; TYAGI, R.D.; GODBOUT, S.; VALERO, J.R. Extraction and analysis of polyphenols: recent trends. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 31, p.227-249, 2010.

ALI, A.; LIM, X.Y.; CHONG, C.H.; MAH, S.H.; CHUA, B.L. Optimization of ultrasoundassisted extraction of natural antioxidants from *Piper betle* using response surface methodology. **LWT- Food Science and Technology**, v. 89, p.681-688, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D - 6405**: Standard practice for extraction of tannins from raw and spent materials. Pennsylvania, 3 p, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D - 4901**: Standard Practice for Preparation of Solution of Liquid Vegetable Tannin Extracts. Pennsylvania, 2016.

ANASTASIADI, M.; PRATSINIS, H.; KLETSAS, D.; SKALTSOUNIS, A.L., HAROUTOUNIAN, S.A. Grape stem extracts: polyphenolic content and assessment of their in vitro antioxidant properties. **Food Science and Technology**, v.48, p. 316-322, 2012.

ANIRUDHAN. T.S.; SREEKUMARI, SS. Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons. **Journal of Environmental Sciences**, v.23 (12), p.1989-1998, 2011.

ANTOLOVICH, M; PRENZLER, P.; ROBARDS, RYAN, D. Sample preparation in the determination of phenolic compounds in fruits. **Analyst**, v. 25, p. 989-1009, 2000.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **AOAC**: Official Methods of Analysis of AOAC International. 18 ed.; Maryland, 2005.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington: APHA, AWWA, WEF. 20. ed., 2005.

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

ARISMENDI, W.A. ; ORTIZ-ARDILA, A.E.; DELGADO, C.V.; LUGO, L.; SEQUEDA-CASTAÑEDA, L.G.; CELIS-ZAMBRANO, C.A. Modified tannins and their application in wastewater Treatment. **Water Science and Technology**, p. 1115-1128, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-6403**: Standard practice for determining moisture in raw and spent materials. Pennsylvania, 3 p. 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-6405**: Standard practice for extraction of tannins from raw and spent materials. Pennsylvania, 3 p. 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-6401**: Standard Test Method for Determining Non-Tannins and Tannin in Extracts of Vegetable Tanning Materials. Pennsylvania, 4, 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14362**: Insumos: tanantes: determinação do teor de sólidos solúveis e insolúveis: método por gravidade. Rio de Janeiro, 3 p. 2008.

AYYALA, S.; PUGH, R.J.; FORSSBERG, E.J. Aggregate characteristics in coagulation and flocculation. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 12, p.165-184, 1993.

AYRANCI, E.; HODA, N.; BAYRAM, E. Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, p. 83-88, 2005.

BACCAR, R.; BLÁNQUEZ, P.; BOUZIDJ.; FEKI, M.; ATTIYA, H.; SARRÀ, M. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of a tannery dye onto an activated carbon prepared from an agricultural by-product. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 408-415, 2013.

BACELO, H.A.M.; SANTOS, S. C. R.; BOTELHO, C. M. S. Tannin-based biosorbents for environmental applications – A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, p. 575-587, 2016.

BALDOSANO, H.Y.; BEATRIZ, M.; CASTILLO, M.G.; DANICA, C.; ELLORAN, H.; BACANI, F.T. Effect of particle size, solvent and extraction time on tannin extract from spondias purpurea bark through soxhlet extraction. **Presented at the DLSU Research Congress**. v.3, p.1-6. 2015.

BANCH, J.H.T.; HANAFIAH, M.M.; ALKARKHI, A.F. M.; AMR, S.S.A. Factorial Design and Optimization of Landfill leachate Treatment Using Tannin-Based Natural Coagulant. **Polymers**, v.11, 1349, 2019.

BARRADO-MORENO, M.M.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; MARTÍN-GALLARDO, J. Removal of Oocystis algae from freshwater by means of tannin-based coagulant. **Journal of Applied Phycology**, v.28, p. 1589-1595, 2016.

BARROS, A.; GIRONÉS -VILAPLANA, A.; TEXEIRA, A.; BAENAS, N.; DOMÍNGUEZ-PERLES, R. Grape stems as a source of bioactive compounds: application towards added-value commodities and significance for human health. **Phytochemistry Reviews**, v. 14, n. 6, p. 921-931, 2015.

BELLO, M.O.; ABDUS-SALAM, N.; ADEKOLA, F.A.; PAL, U. Isotherm and kinetic studies of adsorption of methylene blue using activated carbon from ackee apple pods. **Chemical Data Collections**, v. 31, 100607, 2021.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; DÁVILA-ACEDO, M. A. Optimization of the synthesis of a new coagulant from a tannin extract. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2–3, p. 1704-1712, 2011.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, 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.

BIANCHI, S.; KROSLAKOVA, I.; JANZON, R.; MAYER, I.; SAAKE, B.; PICHELIN, F. Characterization of condensed tannins and carbohydrates in hot water bark extracts of European softwood species. **Phytochemistry**, v.120, p.53-61, 2015.

BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. **Water Research**, v. 41, n. 11, p. 2301-2324, 2007.

BOMFIM, A.P.S. **Avaliação dos Coagulantes Tanfloc em Comparação aos Coagulantes Inorgânicos à Base de Alumínio no Tratamento de Água**. 203p. Dissertação Mestrado em Tecnologia Ambiental - Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2015.

BOSSO, A.; GUAITA, M.; PETROZZIELLO, M. Influence of solvents on the composition of condensed tannins in grape pomace seed extracts. **Food Chemistry**, v. 207, p. 162-169, 2016.

BRASIL. Ministério Do Meio Ambiente, Conselho Nacional De Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**– In: Resoluções, 2011.

BRANCO, S.M. Água e o homem. Hidrologia Ambiental, São Paulo: Edusp, v. 3, 411 p. 1991.

BRATBY, J. **Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment**, 2ª edição. IWA Publishing, UK, 2006.

BRATBY, J. Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. IWA Publishing, Third Edition. 2016.

BRÍGIDA, A. I.S.; ROSA, M. F. (2003), Determinação do teor de tanino na casca de coco verde (*Cocos nucifera*). **Proceedings of the Interamerican Society for Tropical Horticulture**, v. 47, n. 1, p. 25-27, 2003.

BUSTILLO-LECOMPTE, C.F.; MEHRVAR, M. Slaughterhouse wastewater characteristics, treatment, and management in the meat processing industry: A review on trends and Advances. **Journal of Environmental Management**, v. 161, p.287-302, 2015.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E., Adsorption of gases in multi molecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60: 309, 1938.

BRUNNER, G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. **Journal of Food Engineering**, v. 67, p.21-33, 2005.

BRUNNER, G. Stofftrennung mit u̇berkritischen Gasen (Gasextraktion). *Chemie-Ingenieur-Technik*, v.59, p.12-22, 1987.

BORTOLATTO, R.; LENHARD, D.C.; GENENA, A.K. **Treatment of low COD wastewater from slaughterhouse with natural coagulant based on tannins**, in: XXV Food Science and Technology Brazilian Congress (CBCTA) and the 10th CIGR Section IV International Technical Symposium, Centro de Eventos da FAURGS, Brazil, 2016.

BUSTAMANTE, M.A.; PEREZ-MURCIA, M.D.; PAREDES, C.; MORAL, R.; PEREZ-ESPINOSA, A.; MORENO-CASELLES, J. Short-term carbon and nitrogen mineralization in soil amended with winery and distillery organic wastes. **Bioresource Technology**, v. 98, n.17, p. 3269-3277, 2007.

CACACE, J. E.; MAZZA, G. Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries. **Journal of Food Engineering**, v. 59, n. 4, p. 379-389, 2003.

- CALEGARI, L.; LOPES, P.J.G.; OLIVEIRA, E.; GATTO, D.A.; STANGERLIN, D.M. Quantificação de taninos nas cascas de jurema-preta e acácia-negra. **Brazilian Journal of Forestry Research**, v. 36, n. 85, p. 61-69, 2016.
- CAMERATA, J.; PEARCE, E.; GREER, P.; WHITE, J. **Flocculation and Coagulation**. Continuing education professional development course. 595 p. 2018.
- CAO, Q.; XIE, K.C.; LV, Y.K.; BAO, W.R. Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 110-115, 2006.
- CARPINÉ, D. **Recuperação do aroma álcool fenilético por adsorção em batelada e em coluna**. Dissertação de mestrado, 115p. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal do Paraná, 2011.
- CHOWDHURY, S.A.; VIJAYARAGHAVAN, R.; MACFARLANE, D.R. Distillable ionic liquid extraction of tannins from plant materials. **Green Chemistry**, v.12, p.1023-1028, 2010.
- CHOY, S.Y.; PRASAD, K.M.N.; WU, T.Y.; RAGHUNANDAN, M.E.; RAMANAN, R.N. Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification. **Journal Environmental Sciences**, v.26, p. 2178-2189, 2014.
- COLLINS, P.J.; YAZAKI, Y. Tannin extraction and processing. **US Patent 5,417,888**. 24 Jan. 1994. 23 Maio, 1995.
- COLTHUP, N.B. Introduction to infrared and Raman spectroscopy by Norman B. Colthup, Lawrence H. Daly and Stephen E. Wiberley. New York, Academic Press. 1964.
- CONNOLLY, D. Tannin extraction. Patent number 5,239,680. Austrália, 1990.
- CORK, S.T.; KROCKENBERGER, A.K. Methods and pitfalls of extracting condensed tannins and other phenolics from plants: insights from investigations on eucalyptus leaves. **Journal of Chemical Ecology**, v.17, 1, p. 123-134, 1991.
- COSTA, V.L.F. **Propriedades papeleiras das fibras do engaço da uva**. Dissertação de Mestrado. 99 f. Departamento de química, Universidade de Aveiro. Portugal, 2010.
- CROZIER, A.; JAGANATH, I. B.; CLIFFORD, M. N. Phenols, Polyphenols and Tannins: An Overview. **Plant Secondary Metabolites: Occurrence, Structure and Role in the Human Diet**, p. 1-24, 2007.
- DAI, J.; MUMPER, R.L. Plant Phenolics: Extraction, Analysis and Their Antioxidant and Anticancer Properties. **Molecules**, v.15, p.7313-7352, 2010.
- DANISH, M.; AHMAD, T.; MAJEED, S.; AHMAD, M.; ZIYANG, L.; PIN, Z.; .M. IQUBAL, S.M.S. Use of banana trunk waste as activated carbon in scavenging methylene blue dye: Kinetic, thermodynamic, and isotherm studies. **Bioresource Technology Reports**, v. 3, p.127-137, 2018.

DAS, A.K.; ISLAM, N.; FARUK, M.D.O.; ASHADUZZAMAN, M.D.; DUNGANI, R. Review on tannins: Extraction processes, applications and possibilities. **South African Journal of Botany**, v.135, p.50-70, 2020.

DEBIK, E., COSKUN, T. Use of the Static Granular Bed Reactor (SGBR) with anaerobic sludge to treat poultry slaughterhouse wastewater and kinetic modeling. **Bioresource Technology**, v.100 (11), p. 2777-2782, 2009.

DE HOYOS-MARTÍNEZ, P.L.; MERLE, J.; LABIDI, J.; CHARRIER, F. Tannins extraction: A key point for their valorization and cleaner production. **Journal of Cleaner Production**, v. 206, p. 1138-1155, 2019.

DEIANA, A.C.; SARDELLA, M.F. ; SILVA, H.; AMAYA, A.; TANCREDI, N. Use of grape stalk, a waste of the viticulture industry, to obtain activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 13-19, 2009.

DELA JUSTINA, M.; RODRIGUES BAGNOLIN MUNIZ, B.; MATTGE BRÖRING, M.; COSTA, V.J.; SKORONSKI, E. Using vegetable tannin and polyaluminium chloride as coagulants for dairy wastewater treatment: a comparative study. **Journal of Water Process Engineering**, v. 25, p.173-181, 2018.

DENT, M., UZELAC, V., PENIĆ, M., BRNČIĆ, M., BOSILJKOV, T., & LEVAJ, B. (2012). The effect of extraction solvents, temperature and time on the composition and mass fraction of polyphenols in dalmatian wild sage (*salvia officinalis* l.) extracts. **Food Technology and Biotechnolog**, v. 51(1), p. 84-91, 2013.

DESHPANDE, S.S.; CHERYAN, M. Evaluation of vanillin assay for tannin analysis of dry beans. **Journal Food Science**, p. 905-910, 1985.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 2 ed. São Carlos: Rima, vol. 1 e 2, 1584 p., 2005.

DI BERNARDO, L. **Métodos e técnicas de tratamento de água**, 1993.

DOMÍNGUEZ-PERLES, R.; TEIXEIRA, A.I.; ROSA, E.; BARROS, A.I. Assessment of (poly)phenols in grape (*Vitis vinifera* L.) stems by using food/pharma industry compatible solvents and Response Surface Methodology. **Food Chemistry Barking**, v. 164, 339-346. 2014.

DOTTO, J.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VEIT, M.T.; PALÁCIO, S.M.; BERGAMASCO, R. Performance of different coagulants in the coagulation / flocculation process of textile wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 208, p. 656-665, 2019.

DOWNEY, M.O., HANLIN, R. L. Comparison of ethanol and acetone mixtures for extraction of condensed tannin from grape skin. **South African Journal of Enology and Viticulture**, v. 31(2), 54-159. 2010.

EDELMANN, A.; LENDL, B. Toward the optical tongue: flow-through sensing of tannin protein interactions based on FTIR spectroscopy, **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, p. 14741-14747, 2002.

ELGAILANI, I.E.H.; ISHAK, C. Y. Methods for Extraction and Characterization of Tannins from Some Acacia Species of Sudan. **Pakistan Journal of Analytical E Environmental Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 43-49, 2016.

ENGEL, J.B. **Propriedades de espumas à base de amido de mandioca com incorporação de engaço de uva**. Dissertação de Mestrado, 160p. Programa de pós-graduação em engenharia química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2018.

FABRES, R.B.; DA LUZ, R.B. ; SOLIMAN, M.C. ; STAGGEMEIER, R.; FLECK, J.D.; NASCIMENTO, C.A.D.; NASCIMENTO, F.T.D.; SPILKI, F.R. Evaluation of virus recovery methods and efficiency of tannin-derived coagulants in removing total coliforms, E. coli and enteric viruses in effluents of a domestic sewage treatment plant. **Water Science Technology**, v. 76, p. 2195-2202, 2017.

FALCÃO, L.; ARAÚJO, M. E.M.; Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR, UV-Vis and chemical tests. **Journal of Cultural Heritage**, p. 1-10, 2012.

FERNÁNDEZ, K.; AGOSIN, E. Quantitative analysis of red wine tannins using Fourier transform mid-infrared spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.55 p. 7294-730, 2007.

FERRARI-LIMA, A.M.; MARQUES, R.G.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C. ; GIMENES, M.L. Photodegradation of petrol station wastewater after coagulation/flocculation with tannin-based coagulant. **Catalysis Today**, v. 209, p. 79-83, 2013.

FERRER, J.; PAEZ, G.; MARMOL, Z.; RAMONES, E.; CHANDLER, C.; MARIN, M.; FERRER, A. Agronomic use of biotechnologically processed grape wastes. **Bioresource Technology**, v.76, n.1, p. 39-44, 2001.

FILHO, J.F.A.; FIOROT, R.G.; DELARMELENA, M.; JÚNIOR, V.L.; SANTOS, R.B.; GRECO, S.J.; Reação de Mannich: Metodologia Clássica na Formação de Ligação Carbono-Carbono Review Reação de *Mannich*: Orbital: **The Electronic Journal of Chemistry**, v. 5, n. 2, p.97-142, 2013.

FILHO, J.F.A.; LEMOS, B.C.; SOUZA, A.S.; PINHEIRO, S. GRECO, S.J. Multicomponent Mannich reactions: General aspects, methodologies and applications. **Tetrahedron**, v. 73, p. 6977-7004, 2017.

FOLIN, O.; CIOCALTEAU, V. On tyrosine and tryptophane determination in proteins. **Journal of Biological Chemistry**, v.73, p.628-650, 1927.

FOO, L.Y. PROANTHOCYANIDINS: gross chemical structures by infrared spectra. **Phytochemistry**, v. 20, (6), p. 1397-1402, 1981.

FRAGA-CORRAL, M.; GARCÍA-OLIVEIRA, P.; PEREIRA, A.G.; LOURENÇO-LOPES, C.; JIMENEZ-LOPEZ, C.; PRIETO; JESUS, M.G; SIMAL-GANDARA. Technological Application of Tannin-Based Extracts. **Molecules**, v.25, 614, 2020.

GONULTAS, O.; UCAR, M.B. **Chemical Composition of Some Commercial Tannins Produced in Turkey**. In 55th International Convention of Society of Wood Science and Technology, Beijing, China, August, p.27-31, 2012.

GONZÁLEZ-CENTENO, M.R.; JOURDES, M.; FEMENIA, A.; SIMAL, S.; ROSSELLÓ,C.; TEISSEDRE, P.L. Proanthocyanidin Composition and Antioxidant Potential of the Stem Winemaking Byproducts from 10 Different Grape Varieties (*Vitis vinifera* L.) **Journal Agricultural Food Chemistry**, v. 60, p.11850-11858. 2012.

GONZÁLEZ-CENTENO, M.R.; ROSSELLÓ,C.; SIMAL, S.; GARAU, M.C.; LÓPEZ, F.; FEMENIA, A. Physico-chemical properties of cell wall materials obtained from ten grape varieties and their byproducts: grape pomaces and stems. **Food Science and Technology**, v. 43, p.1580-1586, 2010.

GONZÁLEZ, P.G.; PLIEGO-CUERVO, Y.B.; Physicochemical and microtextural characterization of activated carbons produced from water steam activation of three bamboo species. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 99, p32-39, 2013.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P.; CENTENO, T.A.; URONES-GARROTE, E.; ÁVILA-BRANDE, D.; OTERO-DÍAZL, C. Microstructure and surface properties of lignocellulosic-based activated carbons. **Applied Surface Science**, v. 265, p.731-737, 2013.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p.1393-1414, 2018.

GRAHAM, N.; CANGA, F.; FOWLER, G.; WATTS, M. Characterisation and coagulation performance of a tannin-based cationic polymer: A preliminary assessment. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 327, p. 9-16, 2008a.

GRAHAM, N.; GANGA, F.; FOWLER. G.; WATTS, M. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects Characterisation and coagulation performance of a tannin-based cationic polymer : **A preliminary assessment**, v. 327, p. 9-16, 2008.

GREANDA, K.; ARNOLD, J.; HUNKELER, D.; JOSÉ A. F. GAMELAS, J. A. F.; RASTEIRO, M.G. Tannin-based coagulants from laboratory to pilot plant scales for coloured wastewater treatment. **BioResources**, v. 13, n. 2, p. 2727-2747, 2018.

GUARDIA, L.; SUAREZ, L.; QUEREJETA,N.; PEVIDA,C.; CENTENO, T. A. Winery wastes as precursors of sustainable porous carbons for environmental applications. **Journal of Cleaner Production**, v.193, p. 614-624, 2018.

GUANGCHENG, Z., YUNLU, L., YAZAKI, Y. Extractive yields, Stiasny values and polyflavonoid contents in barks from six acacia species in Australia. **Aust. For. Queen Victoria**, v. 54, 154 -156, 1991.

HAMEED, Y.T.; IDRIS, A.; HUSSAIN, S.A.; ABDULLAH, N. A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater as a pretreatment for biofilm process. **Journal of Cleaner Production**, v. 182, p. 198-205, 2016.

HAGERMAN, A.E. Radial diffusion method for determining tannins in plant extracts. **Journal of Chemical Ecology**, v. 13, p.437-449, 1987.

HAGERMAN, A.E. Extraction of tannin from fresh and preserved leaves. **Journal of Chemical Ecology**, v. 14, n. 2, 1988.

HAGERMAN, A.E., BUTLER, L. G. Choosing appropriate methods and standards for assaying tannin. **Journal of Chemical Ecology**, New York, v. 15, n. 6, p. 1795-1810, 1989.

HAGERMAN, A.E. **The Tannin Handbook**. Department of chemistry and biochemistry. Miami University, Miami. 2002.

HASLAM, E. **Plant Polyphenols-Vegetable Tannins**. Revisited Cambridge University Press, Cambridge, 1989.

HEMINGWAY, R.W.; KARCHESY, J.J; BRANHAM, S.J. **Chemistry and significance of condensed tannins**. New York: Plenum, Press; 1989.

HENDERSON, J.L.; RAUCHER, R.S.; WEICKSEL, S. Supply of critical drinking water and wastewater. Treatment chemical- A withe paper for understanding recente chemical price increases and shortages. **Water Reseach Foundation**, 122p. 2009.

HO, I.S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Trans Icheme**, v. 76,p. 332-340, 1998.

IBRAHIM, A; YASER, A.Z. Colour removal from biologically treated landfill leachate with tannin-based coagulant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, 103483, 2019.

IBRAHIM, A.; YASER, A.Z.; LAMAMING, J. Synthesizing tannin-based coagulants for water and wastewater application: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, (1), 105007, 2021.

IGNAT, I.; VOLF, I.; POPA, V.I. A critical review of methods for characterization of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. **Food Chemistry**, v.126 (4), p.1821-1835, 2011.

IGNAT, I.; VOLF, I.; POPA, V.I. Analytical Methods of Phenolic Compounds. **Natural Products**, p. 2061-2092, 2013.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production: a review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v.11(9), p. 1966-2005, 2007.

ISENMANN, A.F. **Química a partir de recursos renováveis**. 3ª ed. Timóteo, MG. 198p. 2016.

JAIN, R., BHAGCHANDANI, T., YADAV, N., 2013. An efficient and simple methodology coupling microwave assisted extraction to GC-MS for the identification of components in root bark of *Guazuma tomentosa*. **International Journal of Pharma and Bio Sciences**. v. 4, p.520-533, 2013.

JARVIS, P.; SHARP, E.; PIDOU, M.; MOLINDER, R.; PARSONS, S.A.; JEFFERSON, B. Comparison of coagulation performance and floc properties using a novel zirconium coagulant against traditional ferric and alum coagulants. **Water Research**, v. 46, p. 4179-4187, 2012.

JASTRZEBSKA, M., ZALEWSKA-REJDAK, J., WRZALIK, R., KOCOT, A., MROZ, I., BARWINSKI, B.,TUREK, A., CWALINA, B. Tannic acid-stabilized pericardium tissue: IR spectroscopy, atomic force microscopy, and dielectric spectroscopy investigations. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v.78 (1), p.148-156, 2006.

JENSEN, W.B. The Origin of the Soxhlet Extractor. **Journal of Chemical Education**, v.84, (12), P. 1913-1914, 2007.

JORGE, F. C.; BRITO, P.; PEPINO, L.; PORTUGAL, A.; GIL, H.; COSTA, R. P. Aplicações para as cascas de árvores e para os extratos taninos: uma revisão. **Silva Lusitana**, v. 9, n. 2, p. 225-236, 2001.

JORDÃO, A.M.; RICARDO-DA-SILVA, J.M.; LAUREANO, O. Evolution of Catechins and Oligomeric Procyanidins during Grape Maturation of Castelão Francês and Touriga Francesa. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 52, p. 230-234, 2001.

JUSTINA, M.D.; MUNIZ, B.R.M.; BRÖRING M.M.; COSTA, V.J.; SKORONSKI, E. Using vegetable tannin and polyaluminium chloride as coagulants for dairy wastewater treatment: A comparative study. **Journal of Water Process Engineering**, v. 25, p. 173-181, 2018.

KAKOI, B. KAULI, J.W.; NDIBA, P.; THIONGO, G. Optimization of *Maerua Decumbent* bio-coagulant in paint industry wastewater treatment with response surface methodology. **Journal of Cleaner Production**, v. 164, p. 1124-1134, 2017.

KARVELA, E, MAKRIS, D.P.; KALOGEROPOULOS, N. KARATHANOS, V.T. Deployment of response surface methodology to optimize recovery of grape (*Vitis vinifera*) stem and seed polyphenols. **Procedia Food Science**, p.1686-1693, 2011.

KHANBABAEE, K.; REE, T. VAN. Tannins: Classification and Definition Tannins. **Naturals Product Reports**, v. 18, p. 641-649, 2001. Maio, 2014.

KIM, S.; KIM, H.J. Curing behavior and viscoelastic properties of pine and wattle tannin-based adhesives studied by dynamic mechanical thermal analysis and FT-IR-ATR spectroscopy. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v,17, p.1369-1383, 2003.

KLUMB, A.K.; FARIA, O.L.V. Produção de coagulante vegetal catiônico a partir de cascas de Eucalipto (*Eucalyptus tereticornis*). **Vetor**, v. 22, p.71-80. 2012.

KY, I.; FLOCH, A.L.; ZENG, L.; OECHAART, L.; JOURDES, L.; TEISSEDRE, P.L. **Tannins**. Encyclopedia of Food and Health. Academic Press, p. 247-255. France, 2015.

KÜES, U. **Wood Production, Wood Technology, and Biotechnological Impacts**. Universitätsverlag Göttingen, 2007.

LAMB, L.H., DECUSATI, O.G. Manufacturing process for quaternary ammonium tannate, a vegetable coagulating/flocculating agent. **Patente nº 6,478,986**. Estados Unidos. 2002.

LAGHI, L.; PARPINELLO, G.P.; DEL RIO, D.; CALANI, L.; MATTIOLI, A.U.; VERSARI, A. Fingerprint of enological tannins by multiple techniques approach. **Food Chemistry**, v. 121, p.783-788, 2010.

LAMB, L.H.; DECUSATI, O.G. **Manufacturing process for quaternary ammonium tannate, a vegetable coagulating/flocculating agent**. Patente nº 6,478,986. Estados Unidos, 2002.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, 1361-1403, 1918.

LAU, O.W.; LUK, S.F.; HUANG, H.L. Spectrophotometric determination of tannins in tea and beer samples with iron (III) and 1,10-phenanthroline as reagents. **Analyst**, v. 114, p.631-633, 1989.

LAURICHESSE, S., AVEROUS, L. Chemical modification of lignins: towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v.39, p.1266-1290, 2014.

LEE, C.S.; ROBINSON, J.; CHONG, M.F.A Review on application of flocculants in wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, p. 489-508, 2014.

LILLO-RODENAS, M.A.; JUAN-JUAND, J.; CAZORLA-AMOROSA, D.; LINARES-SOLANO, A. About reactions occurring during chemical activation with hydroxides. **Carbon**, v. 42, p.1371-1375, 2004.

LINHARES, F.A.; MARCÍLIO, N.R.; MELO, P.J. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. **Scientia Industria**, v.4 (2), v.74-79, 2016.

LORENZI, H. **Árvores exóticas no Brasil: madeireiras, ornamentais e aromáticas**. Nova Odessa, SP: Instituto Plantarum, 2003.368 p.

LUA, A.C.; YANG, T. Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 274, p. 594-601, 2004.

LUO, C.; GRIGSBY, W.; EDMONDS, N.; EASTEAL, A.; JAL-HAKKAK, J. Synthesis, Characterization, and Thermal Behavior of Tannin Stearates Prepared from Quebracho and Pine Bark Extracts. **Journal of Applied Polymer Science**, V. 117, p. 352–360, 2010.

LUQUE DE CASTRO, M.D.; PRIEGO-CAPOTE, F. Soxhlet extraction: past and present panacea. **Journal of Chromatography A**, v.1217 p. 2383-2389, 2010.

LUQUE-GARCIA, J.L.; LUQUE DE CASTRO, M.D. Ultrasound: a powerful tool for leaching. **Trends in Analytical Chemistry**, v.22, p.41-47, 2003.

LUTKE, S.F. **Produção de carvão ativado a partir de bagaço da casca de acácia-negra (*Acácia mearnsii* De Wild.) por ativação química com $ZnCl_2$ e sua aplicação na adsorção de fenol.** Dissertação de mestrado. 94f. Programa de Pós Graduação em Química Tecnológica e Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2019.

LIYANA-PATHIRANA, C., SHAHIDI, F. Optimization of extraction of phenolic compounds from wheat using response surface methodology. **Food Chemistry**, v. 93, 47-56. 2005.

MACHADO, G. ; DOS SANTOS, C.A.B. ; GOMES, J.; FARIA, D.; SANTOS, F.; LOUREGA, R. Chemical modification of tannins from *Acacia mearnsii* to produce formaldehyde free flocculant. **Science of the Total Environment**, v. 745,140875, 2020.

MAILOA, M.N., MAHENDRADATTA, M., LAGA, A., DJIDE, N. Tannin extract of guava leaves (*Psidium guajava* L) variation with concentration organic solvents. **International Journal Science Technology Research**. v.2, p.106-110. 2013.

MAKKAR, H.P.S.; BLUMME, L.M.; BECKER, K. Formation of complexes between polyvinyl pyrrolidones or polyethylene glycols and tannins and their implications in gas production and true digestibility in in-vitro techniques. **British Journal of Nutrition**, v.73, p.897-913, 1995.

MAKKAR, H.P.S. **Quantification of Tannins in Tree and Shrub Foliage.** FAO/IAEA. Working Document, VIENNA. 2003.

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

MAKRIS D. P., BOSKOU G., ANDRIKOPOULOS N. K. Polyphenolic content and in vitro antioxidant characteristics of wine industry and other agri-food solid waste extracts. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, p.125-132. 2007.

MANCUSO, P.C.S.; SANTOS, H. F. **Reuso de Água.** 1ª. Barueri: Manole, 2003.

MANGRICH, A.S.; DOUMER, M.E.; MALLMANN, A.S.; WOLF, C.R. Química Verde no Tratamento de Águas: Uso de Coagulante Derivado de Tanino de *Acacia mearnsii*. **Revista Virtual Química**, v.6 (1), p.2-15, 2014.

MAZZAFERRO, L.S.; CUÑA, M.M.; BRECCIA, J.D. Production of xylo-oligosaccharides by chemoenzymatic treatment of agricultural by-products. **BioResources**, v. 6, n. 4, p. 5050-5061, 2011.

MCGRAW, G.W.; OHARA, S.; HEMINGWAY, R.W. Reactions of tannin model compounds with methylolphenols: competitive condensations of ortho- and para-hydroxybenzyl alcohols with resorcinol, phloroglucinol or (+)-catechin. In: Hemingway, R.W., Conner, A.H., Branham, S.J. (eds.) Adhesives from Renewable Resources, **American Chemical Society Symposium Series**, nº 385, p. 185-202, 1989.

MECHATI, F.; BOUCHELTA, C.; MEDJRAM, M.S.; BENRABAA, R.; AMMOUCHI, N. Effect of hard and soft structure of different biomasses on the porosity development of activated carbon prepared under N₂/microwave radiations. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.3, p. 1928-1938, 2015.

MELLO, L.M.R. DE. Vitivinicultura brasileira: panorama 2017. **Comunicado técnico Embrapa**, n. 207, 11p. 2018.

MENDES, C.G.N. **Estudo da coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis**. Tese de Doutorado, 144p. Escola de Engenharia de São Carlos, 1989.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering - Treatment and reuse**. 4. ed. Boston: McGraw-Hill, 2003.

MILDNER-SZKUDLARZ, S., ZAWIRSKA-WOJTASIAK, R., GOSLINSKI, M. Phenolic compounds from winemaking waste and its antioxidant activity towards oxidation of rapeseed oil. **International Journal of Food Science and Technology**, v.45, p.2272-2280.2010.

MILLER, S.M.; FUGATE, E.J.; CRAVER, V.O; SMITH, J.A; ZIMMERMAN, J.B. Toward understanding the efficacy and mechanism of *Opuntia* spp. as a natural coagulant for potential application in water treatment. **Environmental Science and Technology**, v.42:4274-9, 2008.

MITCHELL, D.B.; MINNIS, R.L.; CURRAN, T.P.; DEBOO, S.T.; KELLY, J.A.; PATWARDHAN, R.; TAI, W.T. Treatment of aqueous systems using a chemically modified tannin. **Patente nº 5,843,337**. Estados Unidos, 1998.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 5th ed. New York: Wiley. 2001.

MONTEIRO, J.M.; ALBUQUERQUE, U.P.; ARAÚJO, E.L. Tanino: uma abordagem da química à ecologia. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 892-896, 2005.

MORAIS, S.A.L., NASCIMENTO, E.A.; MELO, D.C. Análise da madeira de pinus oocarpa, parte I: Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, v. 29, p. 461-470, 2005.

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

MUELLER-HARVEY. Assessing quality and safety of animal feeds: Modern techniques for feed analysis. **FAO Animal health and production paper**, v.160, 2004.

MUHLACK, R.A.; POTUMARTHI, R. JEFFERY. D.W. Sustainable wineries through waste valorisation: A review of grape marcutilisation for value-added products. **Waste Management**, v. 72, p. 99-118, 2018.

MURAKAMI, M.F. **Avaliação do desempenho de uma unidade em escala real para tratamento de água pluvial empregando a filtração rápida por meio de filtro de pressão e amido natural de milho como coagulante primário.** Dissertação de Mestrado, 82p. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana. Universidade Federal de São Carlos, 2011.

MURUGANANTHAN, M., BHASKAR RAJU, G., PRABHAKAR, S. Removal of tannins and polyhydroxy phenols by electro-chemical techniques. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v.80, p.1188-1197, 2005.

NACZK, M.; SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolic in food. **Journal of Chromatography A**, v. 1054, p. 95-111, 2004.

NAHAR L, SARKER SD. Supercritical fluid extraction methods in biotechnology. **Natural Products Isolation**, 2nd ed. Edited by: SD. Sarker, Z. Latif, and AI. Gray Humana Press Inc., Totowa, NJ. v.20, p.47-76, 2005.

NAIR, A.T.; AHAMMED, M.M. The reuse of water treatment sludge as a coagulant for post-treatment of UASB reactor treating urban wastewater. **Journal of Cleaner Production**. v. 96, p.272-281, 2015.

NAKAMOTO, Y.; TSUNODA, T.; ONO, K. ; KAEYAMA, N.; YAZAKI, Y.; JIANG, H.; LAWSON, F.; HEINZ, U.P. Method for the production of tannin and its use. **Patent n° 0219234**, 2004.

NASCIMENTO, C.O.; VEIT, M.T.; PALÁCIO, S.M.; GONÇALVES, G.C.; FAGUNDES-KLEN, M.R. Combined Application of coagulation/flocculation/sedimentation and membrane separation for the treatment of laundry wastewater. **International Journal of Chemical Engineering**, p. 1-13, 2019.

OKUDA, T.; YOSHIDA, T.; HATANO, T. New methods of analyzing tannins. **Journal of Natural Products**, v.52, p. 1-31, 1989.

OLADOJA, N.A.; UNUABONAH, E.I.; AMUDA, O.S. KOLAWOLE, O.M. Mechanistic insight into the coagulation efficiency of polysaccharide-based coagulants, in:

Polysaccharides as a Green and Sustainable Resources for Water and Wastewater Treatment, Springer International Publishing, p. 13-35, 2017.

OSZMIANSKI, J., BOURZEIX, M. Comparison of methods for determining the content and polymerization of proanthocyanidins and catechins. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**, v.5, 43-50, 1996.

OZDEMIR, I.; SAHIN, M.; ORHAN, R.; ERDEM, M. Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 200-206, 2014.

ÖZACAR, M.; ŞENGİL, I. A. Effectiveness of tannins obtained from valonia as a coagulant aid for dewatering of sludge. **Water Research**, v. 34, n. 4, p. 1407-1412, 2000.

OZACAR, M.; SENGİL, I. The use of tannins from Turkish acorns (valonia) in water treatment as a coagulant and coagulant aid, Turk. **Journal of Environmental Science and Engineering**, v.26 p. 255-263, 2002.

PAVANELLI, G. **Avaliação de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. Dissertação de Mestrado. 233p. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2001.

PINELO, M.; RUBILAR, M.; JEREZ, M.; SINEIRO, J.; NUÑEZ, M.J. Effect of Solvent, Temperature, and Solvent-to-Solid Ratio on the Total Phenolic Content and Antiradical Activity of Extracts from Different Components of Grape Pomace. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 6, p. 2111-2117, 2005.

PING, L.; PIZZI, A.; GUO, Z.D.; BROSE, N. Condensed tannins extraction from grape pomace: Characterization and utilization as wood adhesives for wood particleboard. **Industrial Crops and Products**, v. 34, n. 1, p. 907-914, 2011.

PIÑEIRO, Z.; GUERRERO, R. F.; FERNÁNDEZ-MARIN, M.I.; CANTOS-VILLAR, E. PALMA, M. Ultrasound-assisted extraction of stilbenoids from grape stems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, p. 12549 -12556. 2013.

PIZZI, A. Properties and Applications. Tannins: Major Sources, Properties and Applications, Monomers. **Polymers and Composites from Renewable Resources**. Capítulo 8, p.179-199. Editado por Mohamed Naceur Belgacem e Alessandro Gandini. Amsterdam, 2008.

PIZZI, A. **Advanced wood adhesives technology**. New York: M. Dekker, 1994. 289 p.

PIZZI, A. Tannin-based adhesives: new theoretical aspects. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 1, n. 1, p. 13-16, 1980.

PIZZI, A. Tannins: perspectives and actual industrial applications. **Biomolecules**, 9, 2019.

PORTINHO, R.; ZANELLA, O.; FÉRIS, L.A. Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 202, p. 178-187, 2017.

POVEDA, J.M., LOARCEA, L., ALARCÓNA, M., DÍAZ-MAROTO, M.C., ALAÑÓN, M.E. Revalorization of winery by-products as source of natural preservatives obtained by means of green extraction techniques. **Industrial Crops and Products**, v. 112, p.617-625, 2018.

PRICE, M. L.; BUTLER, L.G. Rapid visual estimation and spectrophotometric determination of tannin content of sorghum grain. **Journal Agricultural Food Chemistry**, v. 25, 6, p.1268-1273, 1977.

PROZIL, S.; MENDES, J.; EVTUGUIN, D.L.; CRUZ, L.P. Caracterização química e estrutural do engaço da uva e avaliação do seu potencial como matéria-prima lenhocelulósica. **Millenium**, v.44, p. 23-40, 2013.

PUEYO, I.U; CALVO, M.I. Assay conditions and validation of a new UV spectrophotometric method using microplates for the determination of polyphenol content. **Fitoterapia**, v.80, p.465-467, 2009.

QUAMME, J.E.; KEMP, A.H. **Stable tannin based polymer compound**. Patente nº 4,558,080. Estados Unidos, 1985.

RAJHA, N. B., DARRA, N., HOBAIKA, Z., VOROBIEV, E., MAROUN, R.G., LOUKA, N. Extraction of total phenolic compounds, flavonoids, anthocyanins and tannins from grape byproducts by response surface methodology. Influence of solid-liquid ratio, particle size, time, temperature and solvent mixtures on the optimization process. **Food and Nutrition Sciences**, v.5, p.397-409, 2014.

RENAULT, F.; SANCEY, P.; BADOT, M.; CRINI, G. Chitosan for coagulation / flocculation processes – An eco-friendly approach. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 1337-1348, 2009.

REED, P.E.; FINCK, M.R. Modified tannin Mannich polymers. **Patent N° 5,659,002**. Estados Unidos, 1997.

RICCI, A.; OLEJAR, K.J.; PARPINELLO, G.P.; KILMARTIN, P.A.; VERSARI, A. Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in the Characterization of Tannins. **Applied Spectroscopy Reviews**, 2015.

RICE, D.M.; STANDER, G.J.; DENYSSCHEN, J.H. **Evaluation of a Tannin-Base Polyelectrolyte as a Coagulant for Turbid Waters**. National Institute For Water Research, Council for Scientific and Industrial Research, 1964.

RADOIU, M. T.; MARTIN, D. I.; CALINESCU, I.; IOVU, H. Preparation of polyelectrolytes for wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v.106, p.27-37, 2004.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advanced in Colloid and Interface Science**, v. 30, p. 1111-1118, 1998.

RÔLA, A.K.K.; CASTRO, G. M.; SANTANA, H. F. SOUZA, J.J.L.L.; SILVA, D.J. Avaliação da eficiência de coagulantes comerciais para aplicação em sistemas de tratamento de água. **Journal of Chemical Engineering and Chemistry**, v. 02 (03), p. 014-033, 2016.

ROMAN, G. European Journal of Medicinal Chemistry Mannich bases in medicinal chemistry and drug design. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 89, p. 743-816, 2015.

ROUTRAY, W., ORSAT, V. Microwave-assisted extraction of flavonoids: A review. **Food Bioprocess Technology**. v.5, p. 409-424, 2012.

ROUX, D.G. Reflections on the chemistry and affinities of the major commercial condensed tannins in the context of their industrial use. Plant polyphenols, synthesis, properties and significance. **Foundation for Research Development**. Basic life Sciences, vol. 59, 1992.

ROUX, D.G.; FERREIRA, D.; HUNDT, H.K.L.; MALAN, E. Structure, stereochemistry, and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application. **Applied Polymer Symposium**, n. 28, p.335-353, 1975.

ROUX, D.G, PAULUS, E. Condensed tannins. Biochemical and stereochemical interrelationships of (+)-fustin from black-wattle heartwood (*Acacia mollissima*). **The Biochemical journal**, 1960.

RUIZ-MORENO, M.J.; RAPOSO, R.; JOSE, M.; CAYUELA, J.N.; ZAFRILLA, P.; PIÑEIRO, Z.; MORENO-ROJAS, J.M.; MULERO, J.; PUERTAS, B.; GIRON, F.; GUERRERO, R.F.; CANTOS-VILLAR, E. Valorization of grape stems. **Industrial Crops and Products**, v. 63, p.152-157, 2015.

RUIZ, B. ; RUISÁNCHEZ, E.; GIL, R.R.; FERRERA-LORENZO, N.; LOZANO, M.S.; FUENTE, E. Sustainable porous carbons from lignocellulosic wastes obtained from the extraction of tannins. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 209, p. 23-29, 2015.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption ad adsorption process**. Canadá, 1984. 433p.

SALEEM, M.; BACHMANN, R. T. A contemporary review on plant-based coagulants for applications in water treatment. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 72, p. 281-297, 2019.

SAMAN, N.; AZIZ, A.A.; JOHARI, K.; SONG, S.T.; MAT. H. Adsorptive efficacy analysis of lignocellulosic waste carbonaceous adsorbents towards different mercury species. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 96, p. 33-42, 2015.

SANTOS, J.D.; VEIT, M, T.; JUCHEN, P.T.; GONÇALVES, G.C.; PALÁCIO, S.M.; FAGUNDES-KLEN, M. Use of different coagulants for cassava processing wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p.1821-1827, 2018.

SANTOSO, E.; EDIATI, R.; KUSUMAWATI, Y.; BAHRUJI, H.; SULISTIONO, D.O.; PRASETYOKO, D. Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from wastewater. **Materials Today Chemistry**, v. 16, 100233, 2020.

SARKAR, S.K.; HOWARTH, R.E. Specificity of vanillin test for flavonols. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 24 (2), p.317-320, 1976.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; COCO-RIVERO, B. New lab-made coagulant based on *Schinopsis balansae* tannin extract: synthesis optimization and preliminary tests on refractory water pollutants. **Applied Water Science**, v. 4, n. 3, p. 261-271, 2014.

SANTIAGO-BROWN, I.; JERRAM, C.; METCALFE, A. What does sustainability mean? Knowledge gleaned from applying mixed methods research to wine grape growing. **Journal of Mixed Methods Research**, v.9 (3), 232-251, 2015.

SARDELLA, M.F.; GIMENEZ, M.; NAVAS, C.; SAPAG, K. Conversion of viticultural industry wastes into activated carbons for removal of lead and cadmium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3(1), 2015.

SCHOFIELD, P.; MBUGUA, D.M.; PELL, A. N. Analysis of condensed tannins. **Animal Feed Science Technology**, v. 91, p. 21-40, 2001.

SHAHRAKI, Z.H.; SHARIFIFARD, H.; LASHANIZADEGAN, A. Grape stalks biomass as raw material for activated carbon production: synthesis, characterization and adsorption ability. **Materials Research Express**, v.5, 055603, 2018.

SHIRMOHAMMADLI, Y.; EFHAMISISI, D.; PIZZI, A. Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review. **Industrial Crops and Products**, v. 126, p. 316-332, 2018a.

SIENIAWSKA, E.; BAJ, T. **Pharmacognosy Fundamentals, Applications and Strategies**. Chapter 10- Tannins, p. 199-232, 2017.

SHIELDS, J. E; LOWELL, S. A method for the estimation of micropore volume and micropore surface area. **Powder Technology**, v.36, p.1-4, 1983.

SHIRMOHAMMADLI, Y.; EFHAMISISI, D.; PIZZI, A. Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review. **Industrial Crops and Products**, v. 126, p. 316-332, 2018b.

SIENIAWSKA, E.; BAJ, T. **Tannins**. Chapter 10. Pharmacognosy. Medical University of Lublin, Lublin, Poland. 2017.

SILVA-ALVAREZ, M.; SALAS-URIBE, A.; MIRNEZAMI, M.; FINCH, J.A. The point of zero charge of phyllosilicate minerals using the Mular–Roberts titration technique. **Minerals Engineering**, v. 23, p. 383-389, 2010.

SILVA, E.M., SOUZA, J.N.S., ROGEZ, H., REES, J.F.; Larondelle, Y. 2007. Antioxidant activities and polyphenolic contents of fifteen selected plant species from the Amazonian region. **Food Chemistry**, v. 101, p.1012-1018, 2007.

SINGLETON, V.L.; ROSSI, J.A. Colorimetric of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.6 (3), p. 144, 1965.

SING, K.S.W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57 (4), p. 603-619, 1985.

SINGH, S.; CHOUBEY, S. Use of tannin based natural coagulants for water treatment:an alternative to inorganic chemicals. **International Journal of ChemTech Research**, v.6, p. 974-4290, 2014.

SINGH, J.; BHUNIA, H.; BASU, S. Adsorption of CO₂ on KOH activated carbon adsorbents: Effect of different mass ratios. **Journal of Environmental Management**, 250, 109457, 2019.

SPIGNO, G., TRAMELLI, L., DE-FAVERI, D. M. Effects of extraction time, temperature and solvent on concentration and antioxidant activity of grape marc phenolics. **Journal of Food Engineering**, v .81, p.200-208. 2007.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts/** George Socrates. 3rd ed., John Wiley & Sons: Chichester, N.Y. 2000.

SOUQUET, J.; MOUTOUNET, M. Phenolic composition of grape stems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 1076-1080, 2000.

STALIKAS, C.D. Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids. **Journal of Separation Science**, v.30, p. 3268-3295, 2007.

SWAIN, T.; HILLIS, W.E. The phenolic constituents of *Prunus domestica*. I. – The quantitative analysis of phenolic constituents. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.10, p.63-68, 1959.

TAN, M.C.; TAN, C. P. Effects of extraction solvent system, time and temperature on total phenolic content of henna (*Lawsonia inermis*) stems. **International Food Research Journal**, v.20 (6), p.3117-3123, 2013.

TAJUDDIN, H.A.; ABDULLAH, L.C.; IDRIS, A.; CHOONG, T.S.Y. Effluent quality of anaerobic palm oil mill effluent (POME) wastewater using organic coagulant. **International Journal of Science and Research**, v. 4, p. 667-677, 2015.

TEIXEIRA, N.; MATEUS, N, FREITAS, V.; OLIVEIRA, J. Wine industry by-product: Full polyphenolic characterization of grape stalks. **Food Chemistry**, v. 268, p. 110-117, 2018.

THAKUR, S. S.; CHOUBEY, S. Use of Tannin based natural coagulants for water treatment: An alternative to inorganic chemicals. **International Journal of Chem Tech Research**, v. 6, n. 7, p. 3628-3634, 2014.

THEODORO, J. D. P. LENZ; G.F. ZARA, R.F.; BERGAMASCO, R. Coagulants and Natural Polymers: Perspectives for the Treatment of Water. **Plastic and Polymer Technology**, v. 2, n. 3, p. 55-62, 2013.

TINKÍLÍ, N.; UYANIK, A. Spectrophotometric determination of the tannin contents of various. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 52, p.289-294, 2001. Turkish black tea, beer and wine samples

TOLEDO-BAUTISTA, I.; FERRO-GARCIA, M.A.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILHHA, C.; FERNAZEZ, F.J.V. Bisphenol A Removal from Water by Activated Carbon. Effects of Carbon Characteristics and Solution Chemistry. **Environmental Science Technology**, v. 39, p. 6246-6250, 2005.

TOMSONE, L.; KRUMA, Z.; GALO BURDA, R. Comparison of different solvents and extraction methods for isolation of phenolic compounds from horseradish roots (*Armoracia rusticana*). **World Academy of Science, Engineering and Technology**. v. 6, p.1155-1160, 2014.

TONDI, G.; THEVENON, M.F.; MIES, B.; STANDFEST, G.; PETUTSCHNIGG, A.; WIELAND, S. Impregnation of Scots pine and beech with tannin solutions: effect of viscosity and wood anatomy in wood infiltration. **Wood Science Technology**, v.47; p. 615-626, 2013.

TORREGGIANI, A.; JURASEKOVA, Z.; SANCHEZ-CORTES, S.; TAMBA, M. Spectroscopic and pulse radiolysis studies of the antioxidant properties of (+) catechin: metal chelation and oxidizing radical scavenging. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.39, p. 265-275, 2008.

TRAMONTINI, M.; ANGIOLINI, L. **Mannich Bases-Chemistry and Uses**. 1º edição. 1994.

TZOUPANOS, N.; ZOUBOULIS, A. Coagulation–flocculation processes in water/wastewater treatment: the application of new generation of chemical reagents. **6th IASME/WSEAS International Conference on HEAT TRANSFER, THERMAL ENGINEERING and ENVIRONMENT (HTE'08)**. Rhodes, Greece, August 20-22, 2008.

XU, D.P.; ZHENG, J.; ZHOU, Y.; LI, Y.; LI, S.; LI, H.B. Ultrasound assisted extraction of natural antioxidants from the flower of *Limonium sinuatum*: Optimization and comparison with conventional methods. **Food Chemistry**, v.217, p. 552-559, 2017.

VANACÔR, R.N. **Avaliação do coagulante Veta Organic utilizado em uma estação de tratamento de água para abastecimento público**. Dissertação de Mestrado- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.

VERGARA-SALINAS, J.R.; BULNES, P.; ZÚNIGA, M.C.; PEREZ-JIMENEZ, J.; TORRES, J.L.; MATEOS- MARTÍN, M.L.; AGOSIN, E.; PEREZ-CORREA, J.R. Effect of pressurized hot water extraction on antioxidants from grape pomace before and after enological fermentation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.61, p.6929- 6936, 2013.

VIJAYARAGHAVAN, G.; SIVAKUMAR, T.; KUMAR, A.V. Application of plant based coagulants for wastewater treatment. **International Journal of Advanced Engineering Research and Studies**, v.1, p. 88-92, 2011.

YAGMUR, E.; GOKCE, Y.; TEKIN, S.; SEMERCI, N.S.; AKTAS, Z. Characteristics and comparison of activated carbons prepared from oleaster (*Elaeagnus angustifolia* L.) fruit using KOH and ZnCl₂. **Fuel**, v.267, 117232, 2020.

YILMAZ, Y., TOLEDO, R.T. Oxygen radical absorbance capacities of grape/wine industry byproducts and effect of solvent type on extraction of grape seed polyphenols. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, n. 1, p. 41-48. 2006.

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

YUKSELEN, M.A., GREGORY, J. The reversibility of floc breakage. **International Journal of Mineral Processing**, v.73, p.251-259, 2004.

YU, R.; COOK, M.G.; YACCO, R.S.; WATRELOT, A.A.; GAMBETTA, G.; KENNEDY, J.A.; KURTURAL, S.K. Effects of Leaf Removal and Applied Water on Flavonoid Accumulation in Grapevine (*Vitis vinifera* L. cv. Merlot) Berry in a Hot Climate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, p. 8118-812, 2016.

WANG, J.P.; CHEN, Y.Z.; GE, X.W.; YU, H.Q. Optimization of coagulation-flocculation process for a paper-recycling wastewater treatment using response surface methodology. **Colloids and surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 302, p. 204-210, 2007.

WANG, J., SUN, B. G., CAO, Y., TIAN, Y.; LI, X.H. Optimization of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from wheat bran. **Food Chemistry**, v.106, p. 804-810. 2008.

WANG, L.; WANG, A. Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. **Journal Hazard Materials**, v. 160, p.173-180, 2008.

WANG, J.; LEI, S.; LIANG, L. Preparation of porous activated carbon from semi-coke by high temperature reactivation with KOH for the high-efficiency adsorption of aqueous tetracycline. **Applied Surface Science**, v.530, 1471872, 2020.

WATERMAN, P.G.; MOLE, S. **Analysis of Phenolic Plant Metabolites**. Oxford: Blackwell Scientific Publications. 1994.

WU, J.; MONTES, V.; VIRLA, L.D.; HILL, J.M. Impacts of amount of chemical agent and addition of steam for activation of petroleum coke with KOH or NaOH. **Fuel Processing Technology**, 181:53-60, 2018.

ZHANG, L., WANG, Y., WU, D., XU, M., CHEN, Y. Microwave-Assisted Extraction of Polyphenols 508 from *Camellia oleifera* L. Fruit Hull. **Molecules**, v.16, p.4428-4437, 2011.

ZERIOUH, A.; BELKBIR, L. Thermal decomposition of a Moroccan wood under a nitrogen atmosphere. **Thermochemica Acta**, v. 258, p. 243-248, 1995.

ZOUBOULIS, A.; TRASKAS, G. Comparable Evaluation of Various Commercially Available Aluminium-Based Coagulants for the Treatment of Surface Water and for the Post-treatment of Urban Wastewater. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 80, p. 1136-1147, 2005.