

## Tratamento de água com coagulante tânico à base de angico-vermelho (*Anadenanthera macrocarpa*)

Diante do avanço das tecnologias de tratamento de água, este trabalho se propôs a estudar o potencial de tratabilidade de água de taninos extraídos da casca do angico-vermelho (*Anadenanthera macrocarpa*) e avaliar suas condições ótimas de aplicação em comparação com os coagulantes sulfato de alumínio e Tanfloc SL por meio de planejamento experimental Box-Behnken, utilizando dosagem de coagulante, pH e velocidade de sedimentação como variáveis independentes, avaliando mediante as variáveis-resposta absorvância 254, cor aparente e turbidez as melhores condições de aplicação de cada coagulante. Foi utilizada água do açude Epitácio Pessoa, que é uma água de baixa turbidez e baixa cor aparente naturais. Todos os coagulantes foram aplicados sob as mesmas condições experimentais, simulando em escala de bancada por meio de ensaio jarrest. A dosagem de coagulante foi o fator que mais influenciou linearmente as variáveis dependentes, na maioria das vezes de forma inversamente proporcional. O trabalho obteve modelos significativos para os três coagulantes estudados. O modelo obtido para Tanino Extraído da Casca do Angico (TECA) obteve desempenho satisfatório na remoção de turbidez na etapa de clarificação, obtendo os valores ótimos de dosagem em 10 mg/L, pH 7,75 e velocidade de sedimentação de 1,5 cm/min, alcançando valor de remoção de turbidez de 10,18%.

**Palavras-chave:** Coagulantes; Sustentabilidade; Qualidade de água; Taninos.

## Water treatment with based-angico vermelho tanic coagulant

In view of the advance of water treatment technologies, this work aimed to study the potential of water treatability of tannins extracted from the bark of angico-red (*Anadenanthera macrocarpa*) and to evaluate their optimal application conditions in comparison with aluminum sulphate coagulants and Tanfloc SL by means of a Box-Behnken experimental design, using coagulant dosage, pH and sedimentation rate as independent variables, evaluating the best application conditions for each coagulant using the response variables: absorbance 254, apparent color and turbidity. Water from the Epitácio Pessoa reservoir was used, which is a natural water with low turbidity and low apparent color. All coagulants were applied under the same experimental conditions, simulating on a bench scale using a jarrest test. Coagulant dosage was the factor that most linearly influenced the dependent variables, most often in an inversely proportional way. The work obtained significant models for the three coagulants studied. The model obtained for Tannin Extracted from Angico Bark (TECA) obtained satisfactory performance in removing turbidity in the clarification step, obtaining the optimum dosage values at 10 mg/L, pH 7.75 and sedimentation speed of 1.5 cm/min, reaching a turbidity removal value of 10.181%.

**Keywords:** Coagulants; Sustainability; Water Quality; Tannin.

Topic: Engenharia Sanitária

Received: 06/08/2021

Approved: 07/09/2021

Reviewed anonymously in the process of blind peer.

Thyago Nóbrega Silveira 

Universidade Federal de Campina Grande, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/2919903964357018>  
<http://orcid.org/0000-0002-9679-2027>  
[thyagonobrega1996@gmail.com](mailto:thyagonobrega1996@gmail.com)

Andrea Carla Lima Rodrigues

Universidade Federal de Campina Grande, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/2045007192282761>  
[andreaufcg@gmail.com](mailto:andreaufcg@gmail.com)

Whelton Brito dos Santos 

Universidade Estadual da Paraíba, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/6407528093074339>  
<http://orcid.org/0000-0002-2956-8260>  
[wheltonbrt@gmail.com](mailto:wheltonbrt@gmail.com)

Weruska Brasileiro Ferreira

Universidade Estadual da Paraíba, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/5630172788119332>  
[weruska\\_brasileiro@yahoo.com.br](mailto:weruska_brasileiro@yahoo.com.br)

Maria Gabriella Negromonte Barbosa 

Universidade Estadual da Paraíba, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/7455554219673210>  
<http://orcid.org/0000-0002-7106-9940>  
[mariaabriellanegromonte@gmail.com](mailto:mariaabriellanegromonte@gmail.com)

Taís Cristina da Silva Andrade 

Universidade Estadual da Paraíba, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/4563452223456966>  
<http://orcid.org/0000-0002-6036-0214>  
[tais.cristina115@gmail.com](mailto:tais.cristina115@gmail.com)

Emanuel Junior Silva Soares 

Universidade Estadual da Paraíba, Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/5093205416322233>  
<http://orcid.org/0000-0002-9224-2079>  
[emanuel.junior.902@gmail.com](mailto:emanuel.junior.902@gmail.com)



DOI: 10.6008/CBPC2179-6858.2021.009.0010

### Referencing this:

SILVEIRA, T. N.; RODRIGUES, A. C. L.; SANTOS, W. B.; FERREIRA, W. B.; BARBOSA, M. G. N.; ANDRADE, T. C. S.; SOARES, E. J. S.. Tratamento de água com coagulante tânico à base de angico-vermelho (*anadenanthera macrocarpa*). *Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais*, v.12, n.9, p.118-131, 2021. DOI: <http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2021.009.0010>

## **INTRODUÇÃO**

No Brasil, os agentes coagulantes à base de sais de ferro e alumínio são os mais utilizados no processo de tratamento de água por sua eficácia e baixo custo. Apesar de seus benefícios, estes coagulantes inorgânicos além de gerar nas ETA's um lodo de difícil manuseio e tratabilidade, podem deixar resíduos químicos na água após o tratamento, que podem gerar malefícios à saúde (CRUZ et al., 2005; BERNARDO et al., 2008; LIBÂNIO, 2018; McLACHLAN, 1995;).

Devido às desvantagens apresentadas pelos coagulantes inorgânicos, nos últimos anos se tem recorrido à pesquisa acerca de coagulantes que apresentem um baixo custo, gerem menos resíduos e que sejam eficazes no processo de coagulação. Nesse interim, os coagulantes orgânicos têm demonstrado grande potencial para atingir estas expectativas (MANGRICH et al., 2014). Estes podem ser originados de plantas locais de fácil processamento, dando um caráter potencial de baixos custos operacionais, quando comparados com reagentes químicos inorgânicos utilizados atualmente no tratamento de água.

A utilização de agentes coagulantes orgânicos, além de não gerarem resíduos metálicos na água tratada e serem tão eficientes quanto os agentes coagulantes inorgânicos, são substâncias biodegradáveis e se adequam aos princípios da química verde, sendo de grande valia aprofundar as pesquisas nesta área (MANGRICH et al., 2014).

O uso de coagulantes orgânicos tem ganhado cada vez mais espaço no tratamento de água. Dentre estes, destacam-se os derivados do tanino. Pesquisas relataram casos de sucesso de coagulantes à base de tanino na remoção de metais, redução da toxicidade da água e atuação satisfatória em ampla faixa de pH (4,5 a 8,0) (BONFIM, 2015; HEREDIA et al., 2008; PIANTÁ, 2008; NEPOMUCENO, 2016; SILVEIRA et al., 2019). Além disso, estudos têm demonstrado que o seu uso eleva a biodegradabilidade do lodo gerado, facilitando seu tratamento (VAZ et al., 2010).

Nesta perspectiva, o angico vermelho (*Anandenanthera macrocarpa*) apresenta-se como um vegetal em potencial que pode ser utilizado e viabilizado na área do saneamento, mediante a devida extração dos taninos para seu aproveitamento no tratamento de água e efluentes. A viabilidade da produção de um coagulante valoriza ainda mais o plantio e o cultivo desta planta de rápido crescimento em regiões áridas, que também é uma das pioneiras na recuperação de áreas degradadas na Caatinga pela sua adaptação, mesmo em condições adversas (LORENZI, 2008).

Nestes termos, este trabalho se propõe a estudar o potencial de tratabilidade de água de abastecimento humano dos taninos extraídos da casca do angico-vermelho em comparação com um coagulante inorgânico (sulfato de alumínio) e outro orgânico (Tanfloc SL) mediante planejamento experimental Box-Behnken.

## **METODOLOGIA**

A água para o teste dos agentes coagulantes foi coletada do reservatório Epitácio Pessoa, açude de Boqueirão. Este é um importante reservatório do Estado da Paraíba (2º maior do estado), abastecendo cerca de 20% da população paraibana. Além disso, outros estudos já utilizaram águas deste manancial para

o teste de coagulantes orgânicos, que podem ser utilizados com fins comparativos na avaliação dos novos coagulantes produzidos na pesquisa (SILVEIRA et al., 2019).

Foram realizados ensaios comparativos entre os coagulantes estudados, sendo estes o sulfato de alumínio (coagulante inorgânico), Tanfloc SL (coagulante orgânico) e o TECA (Tanino Extraído da Casca do Angico). A extração do tanino foi feita de acordo com hidróxido de sódio, segundo a metodologia de Wissing (1995) e Lelis (1995).

Foram realizados planejamentos experimentais em Box-Behnken para avaliar a interferência das variáveis “dosagem de coagulante”, “pH” e “Velocidade de Sedimentação”, sendo comparados entre si, a fim de se perceber as melhores dosagens e condições de aplicação de cada coagulante em estudo. A Tabela 1 apresenta os parâmetros de mínimo, médio e máximo para cada variável estudada no planejamento experimental Box-Behnken:

**Tabela 1:** Pontos de mínimo, médio e máximo para cada variável estudada no planejamento experimental Box-Behnken.

Variáveis	MIN.	MÉD.	MÁX.
<b>Dosagem (MG/L)</b>	10	30	50
<b>Vel. Sedimentação (CM/MIN)</b>	1,5	2,5	3,5
<b>PH</b>	5,5	7,0	8,5

A Tabela 2 apresenta os experimentos que foram realizados em laboratório partir do delineamento Box-Behnken (DBB) para extração em autoclave. Todos foram executados em duplicata, totalizando 30 experimentos para cada um dos coagulantes estudados.

**Tabela 2:** Matriz de ensaios de tratabilidade obtidos por DBB para o experimento de tratamento de água com os coagulantes utilizados no estudo.

ENSAIO	DOSAGEM (MG/L)	PH	VEL. SED. (CM/S)
E1	10	5,5	2,5
E2	50	5,5	2,5
E3	10	8,5	2,5
E4	50	8,5	2,5
E5	10	7,0	1,5
E6	50	7,0	1,5
E7	10	7,0	3,5
E8	50	7,0	3,5
E9	30	5,5	1,5
E10	30	8,5	1,5
E11	30	5,5	3,5
E12	30	8,5	3,5
E13	30	7,0	2,5
E14	30	7,0	2,5
E15	30	7,0	2,5

A simulação das etapas de coagulação, floculação e decantação foi feita em escala de bancada, em aparelho *jartest*. Após esta etapa, foram feitas as leituras dos parâmetros cor aparente, turbidez e absorvância-254. A Tabela 3 apresenta as metodologias utilizadas para as medições citadas.

**Tabela 3:** Metodologia utilizada para avaliação da eficiência do tratamento da água.

Parâmetro	Unidades	Metodologia
Cor aparente	Uc	Nefelométrico
Turbidez	uT	Nefelométrico
Absorvância 254nm	-	Espectrofotométrico

A partir dos dados coletados, foi possível averiguar a eficiência do tratamento, bem como o residual de matéria orgânica que porventura tenha sido agregado à água após a adição dos coagulantes com base orgânica. Verificou-se também o atendimento dos parâmetros analisados ao que é preconizado pela Portaria nº 888/2021 do Ministério da Saúde que dispõe sobre o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

A Tabela 4 apresenta as configurações que foram utilizadas no *jartest* para todos os ensaios de tratabilidade, baseadas no funcionamento de uma estação de tratamento de água em escala real, segundo a norma brasileira para projetos de estação de tratamento de água (ABNT NBR 12.216/1992), bem como valores recomendados por Bernardo et al. (2011).

**Tabela 4:** Configurações utilizadas no *jartest* para os ensaios de tratabilidade.

Etapa	Gradiente de Velocidade	Tempo
Mistura Rápida	1200 s <sup>-1</sup>	7 segundos
Mistura Lenta (Floculação)	70 s <sup>-1</sup>	10 minutos
	30 s <sup>-1</sup>	10 minutos
	10 s <sup>-1</sup>	10 minutos
Decantação	-	Depende da velocidade adotada
Descarte	-	3 segundos
Coleta	-	20 segundos

A NBR 12.216 recomenda que, em estações de tratamento de água convencionais, o tempo de mistura lenta esteja compreendido entre 20 e 30 minutos. Em sistemas que utilizam a floculação na modalidade mecânica, tendem a formar caminhos preferenciais (*by-pass*), sendo recomendado pela norma elevar o tempo de mistura lenta. Contudo, estudos apontam que coagulantes orgânicos à base de tanino podem conferir cor à água final quando a água possui um elevado tempo de mistura lenta (SILVEIRA, 2018; TREVISAN, 2014;).

O tempo de decantação de 4 minutos e 40 segundos corresponde a uma velocidade de sedimentação de 1,5 cm/min, já que o ponto de coleta de água no jarro dista 7 cm do nível de água. A coleta teve duração de 20 segundos, o que correspondeu a um volume de, aproximadamente, 100 ml, utilizados para a leitura em duplicata dos parâmetros avaliados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 5 apresenta os valores para a água bruta do açude Epitácio Pessoa para cada um dos ensaios realizados.

**Tabela 5:** Valores para a água bruta do Açude Epitácio Pessoa para cada um dos experimentos realizados.

Parâmetro	Sulfato de alumínio	Tanfloc SL	Teca
Cor aparente (uc)	23,4	21,7	23,5
Cor verdadeira (uc)	18,7	17,9	18,6
Turbidez (ut)	1,07	0,87	0,95
Ph	7,1	7,0	7,2
Alcalinidade (mgcaCO <sub>3</sub> /l)	61,3	74,0	62,0
Absorvância 254nm	0,152	0,158	0,151

As coletas do reservatório Epitácio Pessoa aconteceram em um período de estabilidade do manancial (período de estiagem), levando os valores a se manterem próximos entre si e com poucas alterações. A

água, de maneira geral, apresentou-se com valores de cor e turbidez baixos, o que justifica sua aparência límpida e cristalina. Os valores de pH obtidos também não apresentaram variações significativas, e mantiveram-se próximo à neutralidade. A cor verdadeira representa cerca de 80% da cor aparente, significando que a maior parte da cor da água é relacionada à substância dissolvidas na água, o que pode dificultar o tratamento por coagulantes inorgânicos como o sulfato de alumínio (SHEN, 2005). A

Tabela 6 apresenta os percentuais de remoção obtidos para as variáveis dependentes avaliadas nos experimentos com o Sulfato de Alumínio como agente coagulante.

**Tabela 6:** Matriz de ensaios de extração obtidos por DBB e seus respectivos resultados de eficiência do Sulfato de Alumínio na tratabilidade de água.

ENSAIO	DOSAGEM (MG/L)	PH	VEL. SED. (CM/S)	ABSORVÂNCIA 254 (%)		COR APARENTE (%)		TURBIDEZ (%)	
					±		±		±
E1	10	5,5	2,5	-8,79	± 0,46	-20,47	± 3,93	-95,56	± 4,30
E2	50	5,5	2,5	-48,53	± 5,99	-72,57	± 5,60	-373,8	± 8,59
E3	10	8,5	2,5	-13,03	± 0,92	-12,45	± 2,57	-46,50	± 0,33
E4	50	8,5	2,5	-76,06	± 4,38	-65,09	± 8,93	-260,7	± 11,2
E5	10	7,0	1,5	-15,47	± 4,38	-23,15	± 1,97	-68,46	± 0,99
E6	50	7,0	1,5	-106,0	± 3,92	-100,1	± 6,05	-360,5	± 4,30
E7	10	7,0	3,5	-11,24	± 0,23	-9,88	± 2,87	-66,82	± 28,4
E8	50	7,0	3,5	-73,13	± 10,8	-77,18	± 2,42	-310,9	± 6,94
E9	30	5,5	1,5	-30,78	± 6,22	-51,18	± 9,53	-267,2	± 19,2
E10	30	8,5	1,5	-41,53	± 2,53	-30,31	± 6,35	-103,2	± 9,25
E11	30	5,5	3,5	-49,02	± 3,45	-57,28	± 5,45	-311,9	± 11,6
E12	30	8,5	3,5	-38,27	± 2,99	-30,96	± 2,72	-89,72	± 0,00
E13	30	7,0	2,5	-59,61	± 6,45	-68,40	± 11,80	-250,0	± 7,27
E14	30	7,0	2,5	-65,96	± 2,99	-72,57	± 1,36	-243,2	± 4,96
E15	30	7,0	2,5	-70,85	± 3,92	-65,51	± 1,36	-255,8	± 3,63

Os valores obtidos para os ensaios com o coagulante sulfato de alumínio não foram satisfatórios. Nenhuma das faixas estudadas apresentaram remoção de cor, turbidez ou alcalinidade. Os valores absolutos, no entanto, mantiveram-se relativamente baixos (< 5,14 uT). Silveira et al. (2014) encontram resultados semelhantes com o Sulfato de Alumínio, onde este obteve apenas valores negativos para a remoção de turbidez e cor aparente utilizando a água do mesmo reservatório. A Tabela 7 apresenta os percentuais de remoção obtidos para as variáveis dependentes avaliadas nos experimentos com o Tanfloc SL como agente coagulante.

**Tabela 7:** Matriz de ensaios de extração obtidos por DBB e seus respectivos resultados de eficiência do Tanfloc SL na tratabilidade de água.

ENSAIO	DOSAGEM (MG/L)	PH	VEL. SED. (CM/S)	ABSORVÂNCIA 254 (%)		COR APARENTE (%)		TURBIDEZ (%)	
					±		±		±
E1	10	5,5	2,5	4,23	± 1,35	-0,96	± 9,30	-43,49	± 7,31
E2	50	5,5	2,5	2,96	± 3,59	-36,73	± 0,16	-118,01	± 2,17
E3	10	8,5	2,5	0,26	± 1,12	-20,69	± 19,91	5,36	± 9,21
E4	50	8,5	2,5	-2,43	± 6,28	-66,15	± 30,02	0,96	± 2,44
E5	10	7,0	1,5	3,44	± 2,02	-8,00	± 4,24	-4,21	± 14,63
E6	50	7,0	1,5	6,29	± 4,71	-26,35	± 1,14	-35,25	± 40,64
E7	10	7,0	3,5	7,88	± 2,47	-4,19	± 26,60	-12,45	± 12,73
E8	50	7,0	3,5	8,99	± 0,90	-65,92	± 8,16	-58,81	± 14,36
E9	30	5,5	1,5	13,74	± 7,62	-22,88	± 17,79	-67,82	± 4,88
E10	30	8,5	1,5	8,51	± 2,02	-36,85	± 19,58	28,16	± 8,40
E11	30	5,5	3,5	10,41	± 6,05	-15,27	± 15,83	-58,05	± 5,15
E12	30	8,5	3,5	5,81	± 0,45	-60,04	± 7,02	6,70	± 9,48
E13	30	7,0	2,5	0,74	± 8,07	-16,08	± 1,96	-36,59	± 12,19
E14	30	7,0	2,5	9,94	± 4,48	-18,96	± 6,36	-40,23	± 5,96
E15	30	7,0	2,5	2,17	± 2,02	-10,54	± 0,98	-45,02	± 4,61

O Tanfloc SL, por sua vez, apresentou resultados de remoção positiva para turbidez e absorvância na etapa de clarificação, enquanto para a cor aparente, os resultados não foram satisfatórios, com valores negativos de remoção de cor aparente, apresentando um aumento absoluto deste parâmetro. Trevisan (2014) alcançou resultados de remoção de até 99% de cor aparente pós-filtração com o Tanfloc SG em água bruta de abastecimento, porém utilizando com um tempo de mistura lenta inferior ao adotado neste estudo. É possível que um alto tempo de floculação não seja ideal para a aplicação de Tanfloc, fazendo com que os flocos formados sejam quebrados, gerando cor para a água. Outro fator que fortalece esta tese é que no mesmo estudo, verifica-se que à medida que o tempo de sedimentação adotado aumenta, menor é a remoção de cor aparente do experimento, sugerindo uma dissolução do floco na água com o passar do tempo. A Tabela 8 apresenta os percentuais de remoção obtidos para as variáveis dependentes avaliadas nos experimentos com o TECA como agente coagulante.

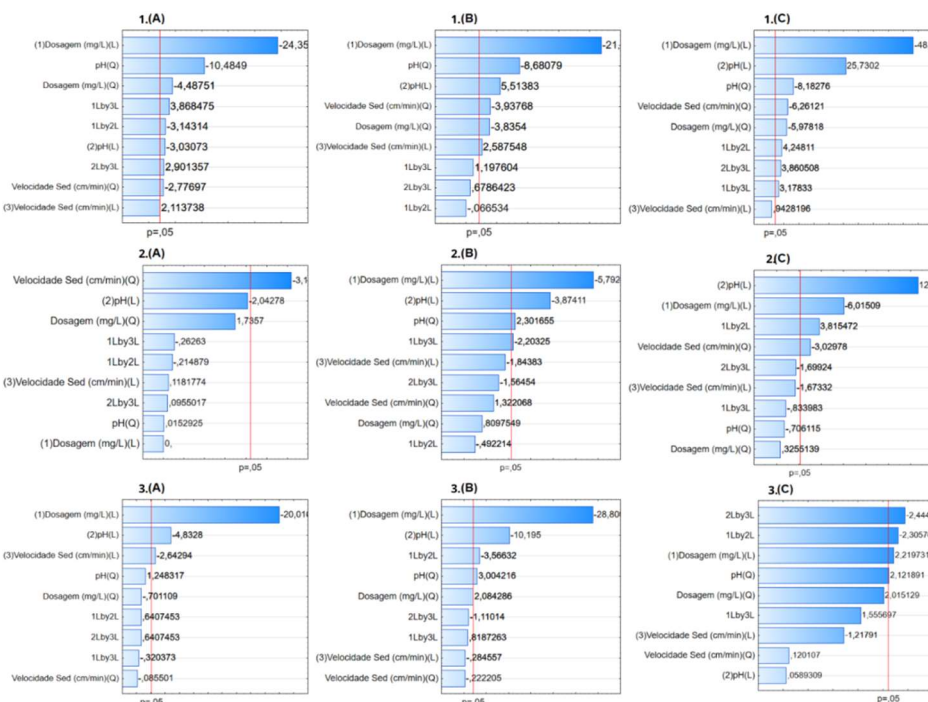
**Tabela 8:** Matriz de ensaios de extração obtidos por DBB e seus respectivos resultados de eficiência do Tanino Extraído da Casca do Angico (TECA) na tratabilidade de água.

ENSAIO	DOSAGEM (MG/L)	PH	VEL. SED. (CM/S)	ABSORVÂNCIA 254 (%)				COR APARENTE (%)			TURBIDEZ (%)	
					±			±		±		±
E1	10	5,5	2,5	-1,49	±	1,17	-14,75	±	0,00	-4,72	±	3,71
E2	50	5,5	2,5	-13,91	±	0,47	-62,13	±	9,03	6,99	±	1,48
E3	10	8,5	2,5	-5,46	±	0,70	-22,77	±	0,30	5,59	±	1,48
E4	50	8,5	2,5	-16,89	±	0,94	-88,37	±	2,21	2,80	±	4,45
E5	10	7,0	1,5	-3,15	±	1,17	-18,09	±	0,70	9,62	±	1,73
E6	50	7,0	1,5	-12,91	±	0,94	-67,80	±	1,00	10,14	±	0,49
E7	10	7,0	3,5	-4,64	±	0,00	-19,72	±	7,22	-3,15	±	0,49
E8	50	7,0	3,5	-14,90	±	1,87	-65,25	±	0,80	7,17	±	3,71
E9	30	5,5	1,5	-7,95	±	0,47	-34,75	±	1,60	2,10	±	4,45
E10	30	8,5	1,5	-10,26	±	1,40	-51,63	±	0,40	6,99	±	0,00
E11	30	5,5	3,5	-9,60	±	0,94	-33,40	±	3,11	12,24	±	12,36
E12	30	8,5	3,5	-10,93	±	0,94	-55,96	±	3,31	1,75	±	5,93
E13	30	7,0	2,5	-10,10	±	0,23	-37,16	±	0,20	9,44	±	3,46
E14	30	7,0	2,5	-9,11	±	2,11	-40,92	±	2,51	7,34	±	2,97
E15	30	7,0	2,5	-8,44	±	0,70	-42,62	±	4,51	11,54	±	5,93

Utilizando o TECA, os percentuais de remoção de turbidez foram considerados positivos. Tendo em vista os baixos valores de turbidez da água natural, pequenos percentuais de remoção já podem ser levados em consideração na etapa de clarificação, chegando a até 12,24% com a dosagem central do planejamento (30 mg/L), pH básico (8,5) e alta velocidade de sedimentação (3,5 cm/min). Os valores mais baixos de remoção de turbidez foram identificados nas menores dosagens (E1 e E7, 10 mg/L).

Silveira et al. (2014) a partir de coagulantes orgânicos encontraram a faixa de 25 a 50 mg/L e pH mais elevado como a ideal para água de baixa turbidez natural. Já Martín et al. (2010), ao comparar diversos coagulantes (Moringa oleifera, Silvafloc, Tanfloc e sulfato de alumínio) na eficiência de clarificação da água, observaram que os coagulantes naturais apresentaram maior desempenho na remoção da turbidez com dosagens de 15 mg/L, mas com maiores índices de turbidez natural e pH ácido.

A cor aparente e a absorvância 254 obtiveram resultados negativos para remoção, mas irrisórios, contudo, diretamente influenciados pela dosagem. Por ser um coagulante orgânico ainda em fase de desenvolvimento, é possível que algum produto não tânico da extração esteja contribuindo no aumento dos parâmetros no produto da água floculada. A Figura 1 apresenta os gráficos de Pareto obtidos para cada um dos coagulantes empregados no estudo.



**Figura 1:** Diagramas de Pareto para os coagulantes empregados (1. Sulfato de Alumínio, 2. Tanfloc SL, 3. TECA) para cada uma das variáveis resposta (A. Absorvância 254, B. Cor Aparente e C. Turbidez).

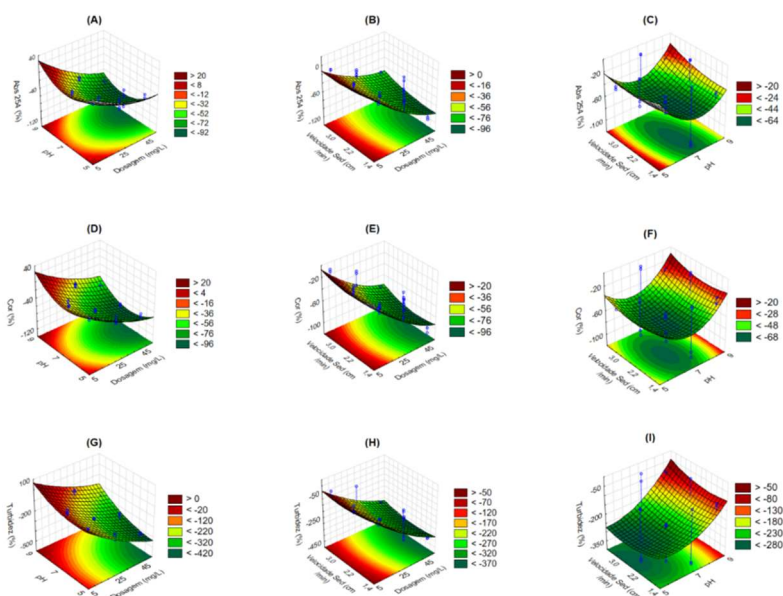
Em termos de absorvância 254 (Figura 1-1.(A); 1-2.(A) e 1-3.(A)), a dosagem apareceu como um fator influente em termos lineares para os experimentos utilizando Sulfato de Alumínio e o TECA de forma inversamente proporcional, representando que há uma menor quantidade de absorvância na água decantada com as menores dosagens, o que corrobora com a análise bruta dos dados.

Já para o Tanfloc SL, o fator mais influente para a absorvância foi a velocidade de sedimentação, de forma inversamente proporcional (Figura 1 -2.(A)). Quanto maior a velocidade de sedimentação adotada, menor a remoção de absorvância da água decantada. Este resultado pode apontar para formação de flocos leves, devido à baixa turbidez da água natural. O pH também influenciou de forma inversamente proporcional, ou seja, menor remoção em pH's maiores, corroborando com a pesquisa de Martín et al. (2010), que aponta uma maior facilidade de coagulação em pH's ácidos, mas desde que haja uma maior turbidez inicial na água bruta.

Quanto a cor aparente (Figura 1-1.(B), 1-2.(B) e 1-3.(B)), a dosagem em termos lineares foi o fator mais influente para os três coagulantes estudados, de forma inversamente proporcional. Maiores dosagem contribuíram para o aumento da cor aparente da água decantada. O pH também protagonizou a influência inversamente proporcional na presença de cor aparente nos três coagulantes, sendo de forma linear para o Sulfato de Alumínio e TECA e de forma quadrática para o Tanfloc SL (maior remanescente de cor em pH mais básico), ou seja, os pHs mais ácidos favoreceram a um menor acréscimo de cor ao produto da etapa de clarificação.

Já a variável Turbidez (Figura 1-1.(C), 1-2.(C) e 1-3.(C)) apresentou influência diversa para cada um dos três parâmetros, sendo a influência da dosagem em termos lineares um fator comum de influência, inversamente proporcional para Sulfato de Alumínio e Tanfloc SL e diretamente proporcional para o TECA, apontando para a necessidade de dosagens maiores para o coagulante do angico-vermelho, enquanto para

os outros são necessárias dosagens menores para remoção mais eficiente de turbidez. Vale destacar a influência diretamente proporcional do pH em termos lineares para o Tanfloc SL, apontando para uma maior remoção de turbidez em pHs mais básicos, conforme o estudo de Silveira et al. (2014) com as águas do açude Epitácio Pessoa, em características iniciais semelhantes. A Figura 2 ilustra as superfícies de resposta para o efeito combinado das variáveis independentes para cada uma das variáveis dependentes para o experimento com o Sulfato de Alumínio.



**Figura 2:** Eficiência de remoção de absorvância 254 (A, B, C), cor aparente (D, E, F) e turbidez (G, H, I) com o emprego do Sulfato de Alumínio em função das variáveis independentes.

De acordo com a Figura 2, fixando o ponto central da velocidade de sedimentação (2,5 cm/min) e variando o pH e a Dosagem (Figuras 2.A, 2.D e 2.G), percebe-se uma tendência de maiores remoções com baixas dosagens de sulfato de alumínio, com discreta melhora em pH mais elevado, principalmente no que diz respeito às remoções de turbidez.

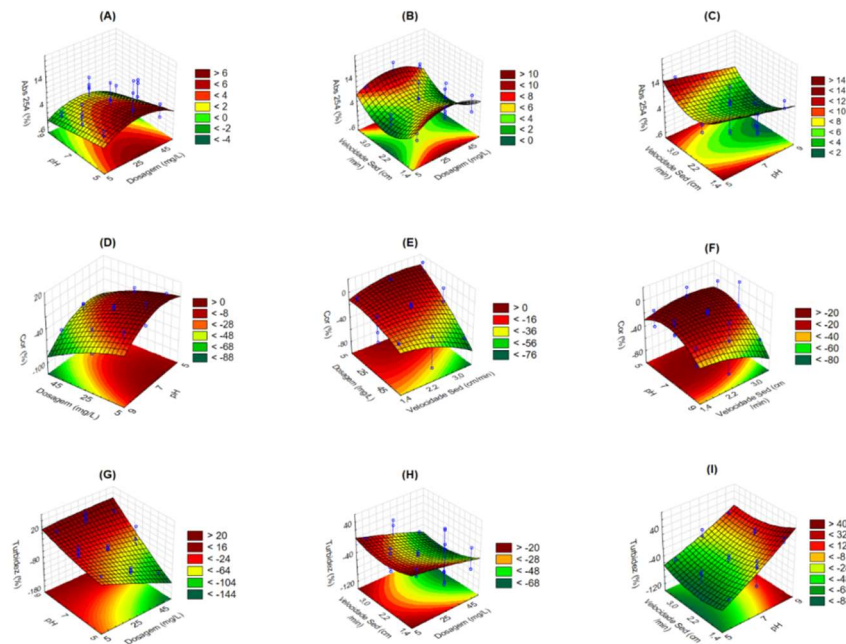
Por sua vez, as Figuras 2.B, 2.E e 2G, quando fixado o pH no ponto central (7,0) variando a Velocidade de Sedimentação e a Dosagem, há prevalência das baixas dosagens para melhores percentuais de remoção das variáveis dependentes. A velocidade de sedimentação não pareceu influenciar tanto no processo de remoção para este coagulante, apontando para uma maior influência da dosagem em detrimento do tempo de decantação.

Já as Figuras 2.C, 2.F e 2.I, fixando o ponto central de dosagem (30 mg/L) e variando a velocidade de sedimentação e o pH, apresentam que o pH mais baixo contribui para uma maior remoção de absorvância-254, contudo, pHs mais básicos promovem uma melhor remoção de cor e turbidez para o sulfato de alumínio. A Figura 2 ilustra as superfícies de resposta para o efeito combinado das variáveis independentes para cada uma das variáveis dependentes para o experimento com o Tanfloc SL.

Para o Tanfloc SL, as Figuras 3.A, 3.D e 3.G, onde foi fixada a velocidade de sedimentação no ponto central (2,5 cm/min) variando a dosagem e o pH, percebe-se que pHs mais baixos promovem uma melhor remoção de absorvância e cor aparente, contudo para a remoção de turbidez, os pHs mais básicos parecem



ser mais ideais.



**Figura 3:** Eficiência de remoção de absorvância 254 (A, B, C), cor aparente (D, E, F) e turbidez (G, H, I) com o emprego do Tanfloc SL em função das variáveis independentes.

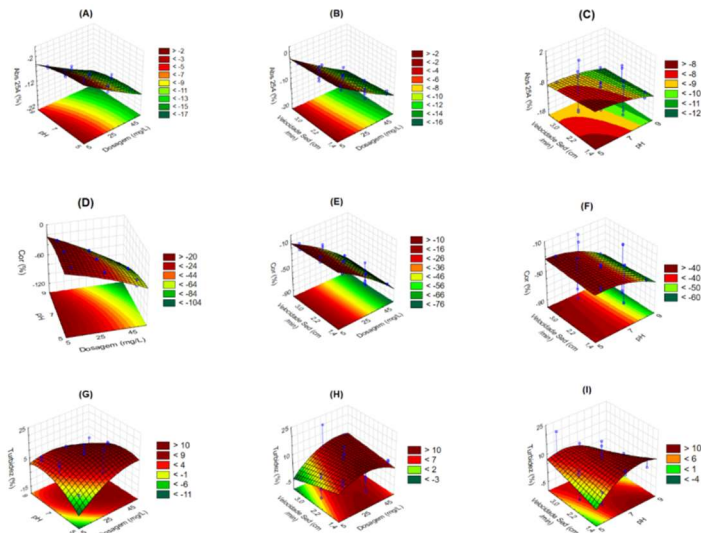
Já quando é fixado o pH no ponto central (7,0) e variam-se na superfície de resposta a velocidade de sedimentação e a dosagem (Figuras 3.B, 3.E e 3.H), para remoção de cor e turbidez mais satisfatórias são apontadas as dosagens mais baixas do coagulante Tanfloc SL. Para a absorvância, no entanto, as dosagens ideais aparecem na faixa intermediária. Quanto à velocidade de sedimentação, os valores mais baixos parecem ser sutilmente melhores para maiores remoções das variáveis dependentes em estudo.

Já as Figuras 3.C e 3.F, fixando o ponto central de dosagem (30 mg/L) e variando a velocidade de sedimentação e o pH, as melhores faixas de remoção de absorvância e cor são visíveis com o pH mais ácido, sem muita interferência da velocidade de sedimentação para as variáveis dependentes. Já para a turbidez (Figura 3.I), foram perceptíveis melhores faixas de remoção com o pH mais elevado. A Figura 4 ilustra as superfícies de resposta para o efeito combinado das variáveis independentes para cada uma das variáveis dependentes para o experimento com o TECA.

De acordo com a Figura 4, fixando o ponto central da velocidade de sedimentação (2,5 cm/min) e variando o pH e a Dosagem (Figuras 4.A, 4.D e 4.G), as dosagens mais baixas do coagulante favoreceram a uma maior remoção de absorvância e cor, contudo, para a turbidez, as dosagens mais altas favoreceram mais a sua remoção. Quanto ao pH, apesar de mais discreto, houve melhores remoções dos parâmetros em pHs mais ácidos, salve para a remoção de turbidez.

Por sua vez, as Figuras 4.B, 4.E e 4.G, quando fixado o pH no ponto central (7,0) variando a Velocidade de Sedimentação e a Dosagem, as dosagens mais baixas também favoreceram aos melhores valores para remoção de absorvância e cor, sendo as dosagens mais altas melhores para remoção de turbidez. A velocidade de sedimentação para estes casos só teve mais interferência na remoção de turbidez, sendo as menores velocidades ideais para os maiores índices de remoção. Isso pode indicar flocos

mais leves produzidos pelo coagulante TECA.



**Figura 4:** Eficiência de remoção de absorvância 254 (A, B, C), cor aparente (D, E, F) e turbidez (G, H, I) com o emprego do TECA em função das variáveis independentes.

Já as Figuras 4.C, 4.F e 4.I, fixando o ponto central de dosagem (30 mg/L) e variando a velocidade de sedimentação e o pH, percebem-se os melhores resultados em pHs ácidos, com destaque à remoção maior de absorvância com as maiores velocidades de sedimentação.

Sendo assim, constata-se que a dosagem de coagulante é o principal fator do processo. Uma vez que a função deste agente é desestabilizar as cargas dos sólidos coloidais e suspensos presentes na água e permitir que eles se aglomerem, é essencial que a variável seja bem aplicada, levando à formação flocos mais densos, que sedimentem com velocidades elevadas e, assim, sejam removidos no tratamento (LIBÂNIO, 2018).

O pH também foi um fator importante para as taxas de remoção, uma vez que durante a etapa de clarificação, o processo de hidrólise da água é modificado de acordo com o pH, afetando o desempenho do coagulante, sendo dessa forma um importante parâmetro de controle operacional para obtenção dos melhores resultados. A Tabela 9 apresenta os valores estatísticos utilizados para avaliar a qualidade dos ajustes dos modelos para as variáveis resposta utilizando Sulfato de Alumínio, Tanfloc SL e TECA.

**Tabela 9:** Resultado do ajuste dos modelos para cada uma das variáveis resposta para cada coagulante.

COAGULANTE	MODELO	R <sup>2</sup> (%)	R <sup>2</sup> AJUSTADO (%)	F <sub>calc</sub> /F <sub>tab</sub> (REGRESSÃO)	F <sub>calc</sub> /F <sub>tab</sub> (FALTA DE AJUSTE)
sulfato de alumínio	Abs 254	91,26	87,33	9,70	5,88
	Cor A.	92,32	88,86	11,16	3,55
	Turbidez	95,57	93,57	20,01	13,52
tanfloc sl	Abs 254	47,61	24,03	0,84	0,28
	Cor A.	79,01	69,57	3,50	0,07
	Turbidez	92,77	89,51	11,91	0,07
teca	Abs 254	95,05	92,83	17,85	0,58
	Cor A.	97,58	96,49	37,48	0,71
	Turbidez	53,79	32,99	1,08	0,75

Com base na Tabela 9, todos os modelos foram significativos, com nível de confiança de 95%, pois para a regressão o F<sub>calc</sub> é maior que o de F<sub>tab</sub> (F<sub>calc</sub> /F<sub>tab</sub> > 1), como também apresentaram ajustes

satisfatórios ( $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} \geq 4$ ) (BARROS NETO et al., 2007), exceto para a Absorvância 254 do Tanfloc SL. Tendo em vista que a falta de ajuste não foi significativa ( $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} < 1$ ), os modelos também se classificam como preditivos para TECA, exceto os modelos para o Sulfato de Alumínio, que obtiveram a relação de falta de ajuste  $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}} > 1$  para todas as variáveis-resposta estudadas.

Apesar disso, os modelos propostos (com exceção do modelo de Absorvância 254 para o Tanfloc SL) podem determinar as condições ótimas para aplicação dos coagulantes com segurança dentro dos intervalos estudados uma vez que, segundo BARROS NETO et al. (2007) modelos com  $R^2$  maior que 0,60 (60%) podem ser utilizados para indicar tendência como também para fins preditivos.

Os modelos obtidos mediante o delineamento Box-Behnken para cada uma das variáveis resposta podem ser vistos nas Equações 1, 2 e 3 para o Sulfato de Alumínio; nas Equações 4, 5 e 6 para o Tanfloc SL; e nas Equações 7, 8 e 9 para o TECA, onde  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  são as variáveis independentes, a saber: dosagem de coagulante (mg/L), pH e velocidade de sedimentação (cm/min), respectivamente.

$$\text{Abs254\%(SA)} = -42,6574 - 31,9014X_1 - 4,3261X_1^2 - 3,9699X_2 - 10,1079X_2^2 + 2,7687X_3 - 2,6771X_3^2 - 5,8225X_1.X_2 + 7,1661X_1.X_3 + 5,3746X_2.X_3 \text{ (Eq. 1)}$$

$$\text{CorAp\%(SA)} = -45,8809 - 31,1207X_1 - 4,0121X_1^2 + 7,8370X_2 - 9,0808X_2^2 + 3,6778X_3 - 4,1191X_3^2 - 0,1337X_1.X_2 + 2,4073X_1.X_3 + 1,3641X_2.X_3 \text{ (Eq. 2)}$$

$$\text{Turbidez\%(SA)} = -196,3006 - 128,5923X_1 - 11,7212X_1^2 + 68,5456X_2 - 16,044X_2^2 + 2,5117X_3 - 12,2761X_3^2 + 16,0047X_1.X_2 + 11,9743X_1.X_3 + 14,5444X_2.X_3 \text{ (Eq. 3)}$$

$$\text{Abs254\%(TSL)} = 5,8404 + 1,4997X_1^2 - 2,3983X_2 + 0,0132X_2^2 + 0,1387X_3 - 2,6823X_3^2 - 0,3568X_1.X_2 - 0,4360X_1.X_3 + 0,1586X_2.X_3 \text{ (Eq. 4)}$$

$$\text{CorAp\%(TSL)} = -30,3365 - 20,1635X_1 + 2,0745X_1^2 - 13,4856X_2 + 5,8966X_2^2 - 6,4183X_3 + 3,3870X_3^2 - 2,4231X_1.X_2 - 10,8462X_1.X_3 - 7,7019X_2.X_3 \text{ (Eq. 5)}$$

$$\text{Turbidez\%(TSL)} = -29,7414 - 19,5402X_1 + 0,7783X_1^2 + 41,0680X_2 - 1,6882X_2^2 - 5,4358X_3 - 7,2438X_3^2 + 17,5287X_1.X_2 - 3,8314X_1.X_3 - 7,8065X_2.X_3 \text{ (Eq. 6)}$$

$$\text{Abs254\%(TECA)} = -9,3405 - 5,4843X_1 - 0,1414X_1^2 - 1,3245X_2 + 0,2518X_2^2 - 0,7243X_3 - 0,0172X_3^2 + 0,2483X_1.X_2 - 0,1242X_1.X_3 + 0,2483X_2.X_3 \text{ (Eq. 7)}$$

$$\text{CorAp\%(TECA)} = -44,5508 - 26,0284X_1 + 1,3859X_1^2 - 9,2110X_2 + 1,9976X_2^2 - 0,2571X_3 - 0,1478X_3^2 - 4,5567X_1.X_2 + 1,0461X_1.X_3 - 1,4184X_2.X_3 \text{ (Eq. 8)}$$

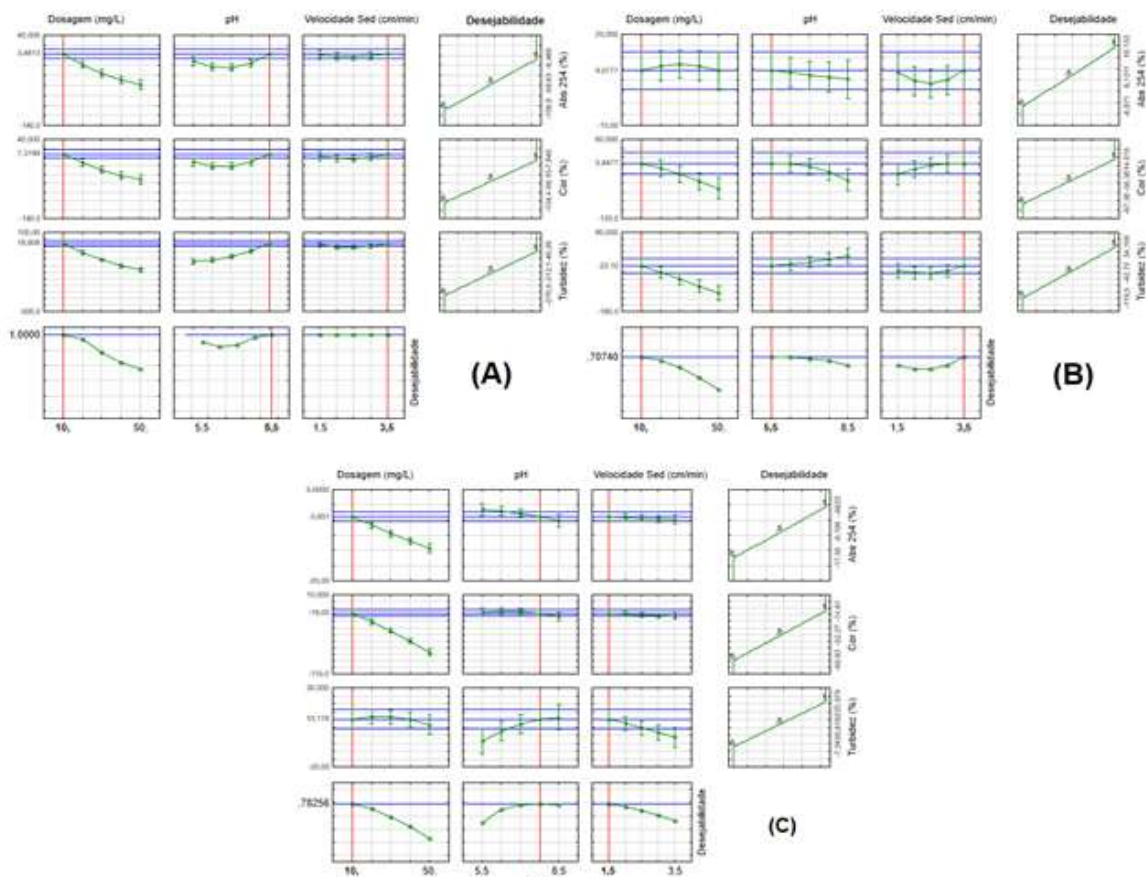
$$\text{Turbidez\%(TECA)} = 4,7931 + 2,4694X_1 + 1,6499X_1^2 + 0,0656X_2 + 1,7373X_2^2 - 1,3549X_3 + 0,0983X_3^2 - 3,6276X_1.X_2 + 2,4476X_1.X_3 - 3,8462X_2.X_3 \text{ (Eq. 9)}$$

A Figura 5 apresenta os modelos preditivos de desejabilidade para cada uma das variáveis-resposta para cada um dos coagulantes (A) Sulfato de Alumínio, (B) Tanfloc SL e (C) TECA.

A desejabilidade global obtida foi para o Sulfato de Alumínio foi de 1,000 para os experimentos de tratabilidade da água com o Sulfato de Alumínio, que segundo a escala de Harrington foi ideal, o máximo em satisfação e qualidade (uma melhoria além deste ponto não teria valor apreciável) (RIBARDO et al. 2003). Já a desejabilidade global para o Tanfloc SL e para o TECA foram de 0,70740 e 0,78526, que segundo a escala de Harrington é considerada aceitável e boa (RIBARDO et al., 2003)

Observando a Figura 5.A, verifica-se que para se atingir a desejabilidade obtida ( $D=1,000$ ) as condições ótimas são uma dosagem de 10 mg/L de Sulfato de Alumínio, com pH 8,5 e Velocidade de Sedimentação 3,5 cm/min. Já para o Tanfloc SL (Figura 5.B), verifica-se que os valores ótimos são uma dosagem de 10 mg/L do coagulante, pH 5,5 e 3,5 cm/min de velocidade de decantação. Já para o TECA (Figura 5.C), a desejabilidade aponta um ponto ótimo de dosagem em 10 mg/L do agente coagulante, pH da

água bruta em 7,75 e velocidade de sedimentação em 1,5 cm/min.



**Figura 5:** Desejabilidade global para os experimentos com Sulfato de Alumínio (A), Tanfloc SL (B) e TECA (C)

Aplicando os valores de desejabilidade do Sulfato de Alumínio nas Equações 1, 2 e 3, obtém-se uma remoção percentual de Absorvância 254, Cor Aparente e Turbidez de 3,48%, 7,32% e 16,61%, respectivamente. Fazendo o mesmo processo para o Tanfloc SL, aplicando as condições ótimas, obtém-se uma remoção percentual de Absorvância 254, Cor Aparente e Turbidez de 9,08%, 5,45% e -22,10%, respectivamente. Já para o TECA, obtém-se os valores de remoção percentual de Absorvância 254, Cor Aparente e Turbidez de -3,85%, -17,99% e 10,18%, respectivamente.

Os resultados obtidos com o Sulfato de Alumínio foram aqueles que apresentaram maior remoção, estatisticamente. De acordo com as condições de desejabilidade, seria necessário o ajuste do pH com alcalinizantes para obtenção do pH ideal, com uma baixa dosagem de coagulante, requerendo um menor tempo de decantação para obtenção dos valores de remoção positivos.

Já os resultados para o Tanfloc SL foram positivos para absorvância 254 e cor aparente, contudo houve valor de remoção negativa para a turbidez. Vale salientar que o modelo estatístico da turbidez não foi estatisticamente confiável, o que pode ter gerado este resultado negativo. O TECA, por sua vez, apresentou resultados positivos para a remoção de turbidez na água, mas ainda negativos para a cor aparente e absorvância 254 nm. Além disso, foi requerido um maior tempo de decantação ( $V_{sed} = 1,5$  cm/min) para o valor ótimo de desejabilidade.

## CONCLUSÕES

Mediante o estudo realizado, averiguou-se uma dificuldade da parte dos três coagulantes para interagir com a água do reservatório Epitácio Pessoa, tendo em vista sua baixa turbidez e baixa cor naturais. Foram elaborados diagramas de Pareto para averiguar a influência de cada uma das variáveis independentes, sendo averiguado que a dosagem em termos lineares foi a variável que mais interferiu nos resultados para os coagulantes estudados, para a maioria das variáveis resposta.

Mediante a análise das superfícies de resposta geradas no trabalho, foi possível verificar a interação entre as variáveis independentes e sua influência na água clarificada. Por vezes, condições ótimas divergiram para as variáveis resposta (pH ácido ideal para remoção de cor aparente e pH básico para remoção de turbidez, por exemplo), o que pode explicar os resultados de remoção negativos quando aplicados às condições de desejabilidade final.

Foram gerados modelos representativos para cada um dos coagulantes estudados, mas que não foram preditivos para além dos limites utilizados na pesquisa. Contudo, foram considerados como seguros para estabelecer valores ótimos dentro dos intervalos estudados.

O coagulante TECA obteve valor de desejabilidade global de 0,78526, que é considerado bom e aceitável, sendo as condições ótimas encontradas para as variáveis independentes de 10 mg/L para dosagem do coagulante, 7,75 para o pH e 1,5 cm/min para a velocidade de sedimentação, obtendo-se, a partir do modelo gerado, valores de remoção percentual de Absorvância 254, Cor Aparente e Turbidez de -3,85%, -17,99% e 10,18%, respectivamente.

Apesar dos valores negativos obtidos, os valores de absorvância e cor aparente mantiveram-se baixos, devido à baixa turbidez da água natural. Sugere-se para que, em estudos futuros, os coagulantes sejam testados em águas de diferentes características naturais, a fim de perceber seu desempenho e potencial de forma mais ampla, verificando sua viabilidade de aplicação em outras circunstâncias.

## REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12.216/1992**: projeto de Estação de Tratamento de Água para abastecimento público. ABNT, 1992.

AESA. Agência Executiva de Gestão das Águas do Estado da Paraíba. **Nota Técnica AESA/GEMOH: 001/2019**. AESA, 2019.

ANA. Agência Nacional de Águas. **Panorama das Águas**. Brasília: ANA, 2019

APHA. American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington: American Public Health Association, 2012.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.. **Como fazer experimentos**: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 3 ed. Campinas: Unicamp, 2007.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 888 de maio de 2021**. Dispõe sobre o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

Brasília: DOU, 2021.

BONFIM, A. P. S.. **Avaliação dos coagulantes Tanfloc em comparação aos coagulantes inorgânicos à base de alumínio no tratamento de água**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2015.

CRUZ, J. G.; MENEZES, J. C. S. S.; RUBIO, J.; SCHNEIDER, I. A. H.. Aplicação de coagulante vegetal a base de tanino no tratamento por coagulação/floculação e adsorção/coagulação/floculação do efluente de uma lavanderia industrial. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23. Campo Grande, 2005. **Anais**. Campo Grande: CBESA, 2005.

BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B.; VOLTAN, P. E. N.. **Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: LDiBe, 2011.

BERNARDO, L.; PAZ, L. P. S.. **Seleção de Tecnologias de Tratamento de Água**. São Carlos: Editora LDiBe, 2008.

HEREDIA, J. B.; MARTÍN, J. S.; BLANCO, G. F..

Schinopsisbalansa e tannin-based flocculant in removing sodium dodecyl benzene sulfonate. **Separation and Purification Technology**, Espanha, n.67, p.295-303, 2008.

LIBÂNIO, M.. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. Campinas: Átomo, 2018.

LELIS, R. C. C.. **Zur Bedeutung der Kerninhaltsstoffe obligatorisch verkernter Nadelbaumarten bei der Herstellung von feuchtbeständigen und biologisch resistenten Holzspanplatten, am Beispiel der Douglasie (Pseudotsuga menziesii Mirb)**. 1995

LORENZI, H.. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. 5 ed. Nova Odessa, 2008.

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 Acácia mearnsii. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v.6, n.1, p.2-15, 2014.

McLACHLAN, C. R. D.. Aluminum and the Risk for Alzheimer disease. **Environmetrics**, v.6, n.3, p.233-275, 1995.

NEPOMUCENO, T. C.. **Estudo de aplicabilidade de coagulantes orgânicos e inorgânicos no tratamento de água para abastecimento público**. Monografia (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2017.

PIANTÁ, C. A. V.. **Emprego de coagulantes orgânicos naturais como alternativa ao uso de sulfato de alumínio no tratamento de água**. Porto Alegre, 2008.

RIBARDO, C.; ALLEN, T. T.. An alternative desirability function for achieving “six sigma” quality. **Quality and Reliability Engineering International**, v.19, n.3, p.227-240, 2003.

MARTÍN, J. S.; VELASCO, M. G.; HEREDIA, J. B.. Surface water treatment with tannin-based coagulants from Quebracho (*Schinopsis balansa*). **Chemical Engineering Journal**, v.165, n.3, p.851-858, 2010.

SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L.; PARKIN, G. F.. **Chemistry for environmental engineering and science**. 5 ed. New York: McGraw-Hill, 2003.

SHEN, Y. H.. Treatment of low turbidity water by sweep coagulation using bentonite. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.80, p.581-586, 2005.

SILVEIRA, T. N.. **Uso de diagramas de coagulação como ferramenta de avaliação de desempenho de coagulantes orgânicos e inorgânicos em águas naturais de características distintas**. Monografia (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2018.

SILVEIRA, T. N.; SANTOS, W. B.; PEQUENO, L. A. B.; BARBOSA, M. G. N.; FERREIRA, W. B.. Performance de coagulantes orgânicos e inorgânicos por meio de diagrama de coagulação em águas naturais. **Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais**, p.16-25, 2019.

TREVISAN, T. S.. **Coagulante Tanfloc sg como alternativa ao uso de coagulantes químicos no tratamento de água na ETA cafezal**. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2014.

VAZ, L. G.; KLEN, M. R. F.; VEIT, M. T.; SILVA, E. A.; BARBEIRO, T. A.; BERGAMASO, R.. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Revista Eclética Química**. São Paulo, v.35, n.4, 2010.

WISSING, A.. The utilization of bark II: investigation of the Stiasny-reaction for the precipitation of polyphenols in Pine bark extractives. **Svensk Papperstidning**, v.58, n.20, p.745-750, 1955.