



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
ENGENHARIA AMBIENTAL

Janna Nayad de Souza Castro

**SÍNTESE DE HEMICELULOSES CATIÔNICAS POR INDUÇÃO
DE MICRO-ONDAS PARA UTILIZAÇÃO COMO COAGULANTE
EM TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS**

Uberlândia

2020

Janna Nayad de Souza Castro

**SÍNTESE DE HEMICELULOSES CATIÔNICAS POR INDUÇÃO
DE MICRO-ONDAS PARA UTILIZAÇÃO COMO COAGULANTE
EM TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado ao Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral

Uberlândia

2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, à natureza e ao universo que para mim são sinônimos, sou grata por pulsar em mim o desejo contínuo de aprender e de evoluir a cada dia para uma melhor versão de mim mesma. Que essa sede por conhecimento continue presente nas próximas etapas de minha vida.

Aos meus pais Antônia Maria e José Iris pelo imensurável e inegável apoio, assim como dito por Isaac Newton “Se enxerguei mais longe, foi porque me apoiei em ombros de gigantes” e vocês sem dúvidas são meu maior ponto de apoio e porto seguro, mesmo em situações adversas ao longo da vida vocês têm sido exemplos de bondade, gentileza, força e resiliência, registro aqui o meu desejo de que no mundo haja mais pessoas como vocês.

Aos meus queridos orientador Dr. Fábio A. Amaral e coorientadora Dra. Elaine A. M. Ribeiro, pela constante presença e disponibilidade de ensinar, sou imensamente grata pela oportunidade de ter sido orientada e treinada por excelentes profissionais ao longo da graduação.

Aos meus colegas de laboratório, em especial à Ana Gabriela, pelos dias de trabalhos, congressos, viagens e histórias. Sem dúvidas você foi um dos presentes que este projeto me proporcionou.

Ao meu querido irmão Arthur, às minhas avós, primas, amigos e namorado, palavras para tecer dedicatória a cada um de vocês não me faltam, obrigada por tornarem minha jornada mais leve e meus dias mais felizes.

“Durante toda a minha vida, as novas descobertas da natureza me fascinaram como a
uma criança”

Marie Curie

RESUMO

Hemiceluloses catiônicas (HC) são biopolímeros obtidos pela modificação de hemiceluloses naturais (HN), aqui oriundas de casca de amendoim, com um agente quaternizante que neste trabalho foi utilizado 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA). HC podem ser empregadas como auxiliares de coagulação ou coagulantes primários no tratamento de águas residuárias. A proposta deste trabalho consistiu na síntese das HC assistida por micro-ondas, que tem se destacado quando comparada ao modo convencional de síntese, realizado em meio básico, por apresentar vantagens significativas de economia de energia, menor tempo de reação e propiciar maior grau de substituição (GS) na estrutura química. Inicialmente foi realizada uma triagem das variáveis: (B) volume de NaOH, (T) tempo de reação; (W) volume de H₂O, e (E) volume de ETA. Como resultado da análise das variáveis, foi obtido os teores de C, H e N, a partir do qual foi realizado o cálculo de GS, que mostraram incorporação máxima de 50% (comparada ao método convencional de síntese) para a amostra B-T+W-E+ indicando que a variável tempo de reação foi mais determinante. Os espectros de infravermelho mostraram que a cationização das hemiceluloses causou intensificação da banda em 1624 cm⁻¹ referentes à eterificação da estrutura e indicativos de presença de sais de amina, sugerindo eficiência da cationização das hemiceluloses, evidenciando que estes grupos foram incorporados na estrutura das HC. Os termogramas indicaram maior estabilidade térmica para amostra de HCM (B+T+W-E+), demonstrando maior proximidade com o termograma da HCC. No tratamento físico-químico, todas as HC apresentaram eficiência de remoção de turbidez superior a 80%, quando aplicadas de forma associada aos Taninos – tanto em meio neutro quanto em meio ácido - indicando maior eficácia no processo de coagulação. A associação de HCM +Tanino solubilizados em meio neutro apresentou maior eficiência (86%) de remoção de turbidez. Já HCM+Tanino em meio ácido apresentou 83% de eficiência e menor volume de lodo. Conclui-se que o emprego da irradiação por micro-ondas como fonte de aquecimento para sínteses dos coagulantes de Hemiceluloses Catiônicas, representou um avanço significativo para a área de pesquisa de síntese. Atendendo os três princípios da química: Diminuição do uso de solventes e auxiliares; Eficiência energética e; Uso de substâncias provenientes de fontes renováveis.

Palavras-chave: Hemiceluloses catiônicas; coagulante; síntese por micro-ondas; biopolímeros.

ABSTRACT

Cationic hemicelluloses (HC) are biopolymers used by the modification of natural hemicelluloses (HN), from peanut shell, with a quaternizing agent. In this paper was used 2,3-epoxypropyltrimethylammonium (ETA). HC can be used as coagulation aids or primary coagulants in wastewater treatment. The purpose of this work consisted of the synthesis of HC assisted by microwave, which has stood out when compared to the conventional mode of synthesis, performed in basic solution, for presenting relevant advantages of energy saving, less reaction time and providing greater degree of substitution (GS) in the chemical structure. Initially, the variables were screened: (B) NaOH volume, (T) reaction time; (W) volume of H₂O, and (E) volume of ETA. As a result of the analysis of the variables, the contents of C, H and N were provided, from which the GS calculation was performed, which incorporates a maximum of 50% (compared to the conventional synthesis method) for the B+T+W-E+ sample, which indicates that the reaction time variable was more determinant. The extended infrared spectra that the cationization of hemicelluloses caused intensification of the band in 1624 cm⁻¹ regarding the etherification of the structure and indicators of the presence of amine salts, suggesting efficiency of cationization of the hemicelluloses, showing that these groups were incorporated in the structure of HC. Thermograms indicated greater thermal stability for the HCM sample (B+T+W-E+), showing greater proximity with the HCC thermogram. In the physical-chemical treatment, all HC presented efficiency of turbidity removal greater than 80%, when applied in association with Tannins - both in neutral and acidic media - determining the greatest effect on the coagulation process. The association of HCM + Tannin solubilized in neutral solution, showing greater efficiency (86%) of removing turbidity. And HCM + Tannin solubilized in acid solution showing efficiency (83%) and the lower sludge volume. So, we concluded that the use of microwave irradiation as a heating source for syntheses of Cationic Hemicelluloses coagulants, represented a significant advance for the area of synthesis research. Given the three principles of green chemistry: Decrease in the use of solvents and auxiliaries; Energy efficiency and; Use of substances from renewable sources

Keywords: Cationic hemicelluloses; coagulant; microwave synthesis; biopolymers.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS.....	17
3. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	18
3.1. Uso da água na Indústria.....	18
3.2. Legislação ambiental	19
3.3. Tratamento físico-químico de efluente industrial.....	19
3.4. Interação entre partículas coloidais.....	21
3.5. Coagulantes Inorgânicos.....	22
3.6. Química verde.....	23
3.7. Biopolímeros.....	24
3.8. Casca de amendoim como fonte de biopolímeros	26
3.9. Hemiceluloses Naturais (HN).....	27
3.10. Hemiceluloses catiônicas (HC).....	27
3.11. Tanino catiônico (TC).....	29
3.12. Síntese por micro-ondas	31
4. METODOLOGIA	34
4.1. Obtenção de Hemiceluloses a partir das cascas de amendoim	34
4.2. Síntese de hemiceluloses catiônicas (HCC) pelo método convencional	35
4.3. Síntese de hemiceluloses catiônicas por indução de micro-ondas (HCM).....	35
4.4. Determinação do grau de substituição (GS) por análise elementar	37
4.5. Caracterização espectroscópica das hemiceluloses por espectroscopia de infravermelho (FT-IR).....	38
4.6. Caracterização térmica por calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	38
4.7. Caracterização térmica das hemiceluloses por Termogravimetria (TG)	38
4.8. Aplicação das hemiceluloses catiônicas sintetizadas, na etapa de separação sólido-líquido no tratamento de efluentes	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1. Determinação do grau de substituição (GS) por análise elementar	41

5.2.	Caracterização espectroscópica por espectroscopia de infravermelho (FT-IR)	43
5.3.	Caracterização térmica por calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	47
5.4.	Caracterização térmica por Termogravimetria (TGA)	48
5.5.	Aplicação dos coagulantes orgânicos no tratamento de efluentes	55
6.	CONCLUSÕES	64
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
	ANEXOS	74
	ANEXO 1 _ Dados brutos de Análise Elementar	74
	ANEXO 2 _ Comparações de espectros de infravermelhos segregados em grupos de acordo com as variáveis da etapa de quaternização	75
	ANEXO 3_ Caracterização do efluente de processamento de milho bruto realizada por ROZENO, 2019.	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática da formação de pontes entre partículas com aplicação de polímeros orgânicos. Fonte: METCALF & EDDY, 1991.

Figura 2: Fluxograma do ciclo de vida ideal dos biopolímeros ou polímeros verdes. Fonte: BRITO *et al.* 2011.

Figura 3: Representação esquemática do processo de quaternização das hemiceluloses extraídas da casca de amendoim. Fonte: RIBEIRO *et al.*, (2017b).

Figura 4: Esquema simplificado das formas de aquecimento condutivo e por radiação micro-ondas. Fonte: MORAES *et. al.*, 2016.

Figura 5: Fluxograma do processo de isolamento de Celuloses e Hemiceluloses a partir da casca de amendoim segundo metodologia estabelecida por VIEIRA *et al.* (2007) e Morais, Rosa e Marconcini (2010).

Figura 6: Fluxograma da síntese das Hemiceluloses Catiônicas (HC) segundo metodologia estabelecida por Landim *et al.* (2013).

Figura 7: Fluxograma representativo da rota de Tratamento Proposta para o tratamento de efluente industrial. Fonte: A autora.

Figura 8: Representação da Rota de Tratamento Proposta para o tratamento de efluente industrial. Fonte: A autora

Figura 9: Espectros de Infravermelho de HN e HCC sintetizadas a partir da casca de amendoim (b- comprimento de onda em que o deslocamento de banda ocorre ampliado). Fonte: A Autora; Adaptado de CASTRO *et. al* ,2018

Figura 10: Espectros de Infravermelho das HCM em função do tempo de síntese. (a) Tempo (-); (b)Tempo (+). Fonte: A Autora; Adaptado de CASTRO *et. al* ,2018.

Figura 11: Fotografias ilustrativas dos aspectos finais das HCM. Fonte: A autora.

Figura 12: Caracterização térmica por DSC das HN e HCC por DSC. a- 1ª varredura; b- 2ª varredura. Fonte: A Autora.

Figura 13: Caracterização térmica por DSC das HCM, em comparação às HCC. a- 1ª varredura; b- 2ª varredura. Fonte: A autora.

Figura 14: Caracterização térmica por: (a) TG/DTA e (b) DTG; das amostras evidenciando os eventos ocorridos nas: (1) **HN** ; (2) **HCC**. Fonte: A Autora; Adaptado de CASTRO *et. al* , 2018.

Figura 15: Caracterização térmica por: (a) TG/DTA e (b) DTG; das amostras de HCM.

Figura 16: Fotografia (vista superior) do béquer evidenciando início do processo de formação dos coágulos após aplicação da HCM. Fonte: A Autora.

Figura 17: Eficiência na remoção de turbidez em função do pH de acidificação/alcalinização para adição dos dois coagulantes orgânicos aplicados de forma individual;. Fonte: A autora.

Figura 18: Eficiência na remoção de turbidez em função do pH de acidificação/alcalinização para adição dos dois coagulantes orgânicos aplicados de forma individual;. Fonte: A autora.

Figura 19: Avaliação do volume de lodo residual após o tratamento físico-químico. Fonte: A autora (CASTRO *et. al*, 2019).

Figura 20: Eficiência na remoção de turbidez em função do pH de alcalinização para adição dos dois coagulantes orgânicos associados; Fonte: A autora (CASTRO *et. al*, 2019).

Figura 21: Eficiência na remoção de turbidez em função do volume de lodo residual após os tratamentos físico-químicos do efluente. Fonte: A autora (CASTRO *et. al*, 2019).

Figura 22: Aspecto visual do efluente: (a) Bruto ; e (b) tratado por meio da utilização de HCM solubilizada em meio ácido associadas aos Taninos Catiônicos (HCM ácida +T). Fonte: A Autora.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Informações sobre as características dos produtos TANFLOC SG e TANFLOC SL.

Tabela 2: Planejamento fatorial para cationização das hemiceluloses. Fonte: A Autora

Tabela 3: Resultados dos Graus de substituição (GS) das amostras de HCM.

Tabela 4: Atribuições de bandas de absorção no espectro na região do infravermelho para HN e HCC (RIBEIRO *et al.* 2017b; YANG *et al.*, 2007).

Tabela 5: Atribuições de bandas de absorção no espectro na região do infravermelho para HN e HC sintetizadas por micro-ondas (HCM) (RIBEIRO *et al.*, 2017b; YANG *et al.*, 2007).

Tabela 6: Eventos principal de degradação máxima de massa em função do intervalo de temperatura a partir dos gráficos de TGA, DTA, e DTG.

Tabela 7: Eficiência na remoção de turbidez, após aplicação dos coagulantes, calculados em meio neutro, e em relação a cada tratamento.

Tabela 8: Variação do aumento da eficiência na remoção de turbidez para a aplicação dos coagulantes associados, para HC's em meios neutros e ácidos em relação à eficiência do tratamento utilizando Tanino catiônico e ao volume de lodo gerado.

LISTA DE ABREVIATURAS

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente

BTWE – Base, Tempo, água, volume de ETA.

ETA - 2,3-epoxipropiltrimetilamônio

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

GS – Grau de Substituição

HC - Hemiceluloses catiônicas

HCC - Hemiceluloses catiônicas sintetizadas por aquecimento convencional

HCM – Hemiceluloses catiônicas sintetizadas por indução de micro-ondas

HN – Hemiceluloses Naturais

NTU - Unidades Nefelométricas de Turbidez

TC – Tanino Catiônico

SST - Sólidos Suspensos Totais

V_{lodo} - Volume de Lodo formado

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento produtivo, econômico e social alinhado ao *boom* populacional, são resultantes das modificações sociais e otimizações dos sistemas produtivos que marcaram o século XX, e que refletem diretamente em maiores demandas sobre os recursos naturais até o presente momento (ARAÚJO *et al.*, 2016).

Em atividades industriais, sobretudo os recursos hídricos são diretamente explorados em razão de usos consuntivos da água como um dos principais insumos de produção, o que compromete diretamente a qualidade da água e a disponibilidade hídrica (ANA, 2020).

O uso de água em processamentos industriais resulta em efluentes líquidos que apresentam índices de carga orgânica e fator de toxicidade (FT) significativamente superiores quando comparados aos efluentes domésticos (ZOCCOLA, 2016). As altas cargas orgânicas e toxicidade influenciam ainda nos demais parâmetros de qualidade da água, o que pode impactar na eficiência da rota de tratamento dos efluentes e na vida útil da rede coletora da malha urbana.

A disposição inadequada dos efluentes industriais no meio ambiente é uma preocupação de cunho público que pode resultar em sanções legais conforme legislação vigente, e suspensão das licenças de operação dos empreendimentos industriais (CONAMA 430/2011). Portanto, deve ser adotada uma rota de tratamento que resulte na redução dos danos ambientais, e que proporcione o atendimento da Resolução CONAMA 430/2011 garantindo o equilíbrio do ciclo biogeoquímico da água (ARAÚJO *et al.*, 2016).

No tratamento de efluentes industriais a eficiência do processo de coagulação durante a etapa de tratamento físico-químico dos efluentes é imprescindível. Tal processo ocorre a partir do mecanismo de interação entre as partículas presentes na água residual (coloides) e o coagulante químico. Este é responsável por reter as cargas eletrostáticas negativas dos coloides, diminuindo o seu potencial repulsivo e os aglutinando, resultando na formação dos flocos de maior dimensão e densidade, podendo ser posteriormente retirados por filtração, sedimentação ou flotação (ZHANG, 2018).

Os coagulantes mais utilizados são inorgânicos e estes demandam altas concentrações para serem empregados no tratamento de efluentes, além de gerarem alto volume de lodo residual, são muito sensíveis ao pH, não coagulam partículas muito finas, (BONGIOVANI *et al.*, 2010) e são compostos por metais, o que pode ocasionar danos ao sistema nervoso dos animais devido a capacidade de atravessar as membranas biológicas (WARBY, JOHNSON e DRISCOLL, 2008). O sulfato de alumínio é o reagente mais comum para este fim por ser um coagulante químico que apresenta bom desempenho, baixo-custo, e alta disponibilidade, visto que é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre (BONDY, 2015). No entanto, ele é reconhecido como um agente neurotóxico quando bioabsorvido, podendo influenciar no desenvolvimento de encefalopatias, doenças psicomotoras e neurodegenerativas, entre estas a Doença de Alzheimer (EXLEY e KORCHAZHKINNA, 2001 ; EXLEY e MOLD, 2015).

Pensando nisso, têm sido desenvolvidos polímeros orgânicos (ou biopolímeros) a serem empregados como agentes coagulantes na etapa de separação sólido-líquido do tratamento de efluentes. Estes polímeros consistem em amido, celulose, hemiceluloses e seus derivados, podendo alguns substituir completamente a ação dos coagulantes tradicionais (inorgânicos) (BRITO *et al.*, 2011). Quando comparados aos coagulantes inorgânicos, os coagulantes advindos de fontes naturais não apresentam fator de toxicidade considerável, são rentáveis, biodegradáveis, reproduzíveis, facilmente disponíveis a partir de recursos agrícolas, e os lodos gerados são de fácil degradação por microrganismos, visto que os resíduos orgânicos entram em sua cadeia trófica (RENAULT *et al.*, 2009).

As hemiceluloses são o segundo grupo de polissacarídeos em maior abundância na natureza, e apresentam alto potencial químico reacional. Em seu estado natural, as hemiceluloses são consideradas como sendo de estrutura não-cristalina e polímeros de baixa massa molecular com grau de polimerização que pode variar de 80 a 200 (RIBEIRO *et al.*, 2017b). O caráter amorfo e a baixa massa molecular permitem que as hemiceluloses apresentem maior acessibilidade da cadeia polimérica devido às cadeias laterais em sua estrutura, o que confere conformação espacial menos impedida para reações químicas e, conseqüentemente maior reatividade. Alguns estudos propõem o uso do resíduo da casca de amendoim para obtenção de hemiceluloses visto que estes polissacarídeos representam 21% da composição das cascas de amendoim, e este polímero contém grandes

quantidades de hidroxilas ativas a serem utilizadas para modificação química (RIBEIRO, 2017a; GONG *et al.*, 2005).

A síntese de hemiceluloses catiônicas (HC) pode ser realizada por meio da reação de hemicelulose com reagentes que possuem grupo amônio, como o reagente comercial cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA), que resulta da quaternização do polissacarídeo (RIBEIRO *et al.*, 2017a).

Quanto a aplicação destes biopolímeros como auxiliares de coagulação, RIBEIRO *et al.* (2017c) utilizaram HC, obtidas da palha de milho e associadas ao tanino catiônico para tratamento de efluente de lavanderia industrial. Os resultados de remoção de turbidez apontaram que a associação do tanino com as HC (como auxiliar de coagulação) promoveram uma redução superior a 95%, em todos os pHs investigados.

Já em trabalho posterior do grupo, RIBEIRO *et al.* (2017a) utilizaram uma mistura de tanino e hemiceluloses catiônicas (HC de caráter catiônico) associada ao sulfato de acetato de celulose (SACA de caráter aniônico) como segundo floculante em um sistema denominado *dual-flocculation*, para o tratamento físico-químico de efluentes de biodiesel, tanto real quanto sintético, comparando com o uso do polieletrólito comercial (PAC poliacrilamida de caráter aniônico), demonstrando que o uso de polieletrólitos com cargas opostas auxiliavam na remoção de turbidez (89% para aplicação na proporção de Tanino 25% e HC 75%), com redução da DQO do meio em até 99,8%.

A partir destes trabalhos, verificou-se que as HC poderiam ser aplicadas tanto como auxiliares de coagulação quanto como coagulantes primários. No entanto, nenhum aprofundamento quanto às características de cargas no meio foi discutido.

Apesar dos resultados obtidos por este grupo de trabalho apontarem sucesso no emprego das hemiceluloses catiônicas como agente coagulante no tratamento de efluentes industriais, a rota de obtenção do material ainda apresenta alto custo se comparado ao seu benefício, o que inviabiliza sua aplicação nas rotinas industriais de tratamento. Pensando nessa problemática, é necessário realizar adaptações nos processos de cationização das hemiceluloses focando na redução do tempo reacional de quaternização da estrutura, e do volume de reagentes demandados para o processo. Uma maneira de reduzir o tempo reacional é substituir o aquecimento convencional pelo aquecimento por indução de

micro-ondas, objetivando a redução do tempo reacional sem interferir no rendimento (WANDERLEY *et al.*, 2011).

As sínteses assistidas por micro-ondas têm atraído relevância no âmbito de síntese orgânica, quando comparada aos métodos de aquecimento convencionais (WANDERLEY *et al.*, 2011), visto que apresentam vantagens significativas de economia de energia, alta conversão, rapidez, e diminuição das reações paralelas do meio reacional, apresentando reações completas em minutos, comparadas às horas e dias necessários no uso dos métodos convencionais de síntese utilizando temperatura controlada, agitação e horas de reação (WEI *et al.*, 2008). Além das vantagens em relação ao tempo de reação e economia de reagentes, as micro-ondas não modificam a estrutura das moléculas, sendo que a absorção de micro-ondas realiza a excitação puramente cinética das moléculas (DUARTE *et al.*, 2010).

As micro-ondas consistem em uma forma de energia eletromagnética que se encontra na região de 0.3 a 300 GHz do espectro eletromagnético. As reações por indução de micro-ondas são fundamentadas no aquecimento rápido e eficiente dos materiais ocasionado pelas ondas eletromagnéticas (KAPPE, 2013).

A forma de aquecimento dos reagentes se difere muito entre o aquecimento convencional e em micro-ondas, visto que em um sistema convencional, a energia proveniente de uma fonte externa de calor é transpassada das superfícies de contato do frasco para o solvente e os reagentes (reação mais lenta). Já o aquecimento por indução de micro-ondas é um processo em que as micro-ondas incidem diretamente sobre os reagentes e solventes, resultando numa taxa de mudança de temperatura maior (reação mais rápida) (KAPPE, 2004).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O presente trabalho teve o objetivo de estabelecer a equivalência do poder coagulante entre as sínteses de Hemiceluloses Catiônicas (HC) oriundas de casca de amendoim pela síntese assistida por indução de micro-ondas, com as cationizadas pelo método convencional de síntese, conforme descrito por RIBEIRO *et al.* (2017b) e LANDIM *et al.* (2013).

2.2. Objetivos específicos

- Agregar valor aos resíduos de biomassa vegetal gerados a partir da agroindústria de onde serão extraídas as hemiceluloses;
- Otimizar o tempo de reação e consumo de reagentes no processo de síntese de hemicelulose catiônica utilizando a indução por micro-ondas;
- Comparar as hemiceluloses sintetizadas por indução de micro-ondas com a metodologia convencional de síntese;
- Utilizar a hemiceluloses catiônicas como agentes coagulantes no tratamento de efluentes industriais.

3. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

3.1. Uso da água na Indústria

Os usos da água no Brasil são atualmente estimados pela Agência Nacional de Águas (ANA), que segundo dados do ano de 2019, constatou que a agricultura irrigada, a indústria e o abastecimento urbano somados, retiram 85% da água presente em corpos hídricos o que reflete em 2,083 milhões de litros por segundo. A projeção é de que estes usos continuarão se expandindo ao longo da próxima década (ANA, 2020).

A intensidade do uso de água no setor industrial é influência direta do tipo de processo produtivo, das boas práticas de gestão dos grandes consumidores do setor, e da tecnologia empregada nos tratamentos de águas e efluentes.

Os relatórios de Conjuntura dos Recursos Hídricos são disponibilizados a cada 4 anos e é referência mais significativa para o acompanhamento sistemático dos recursos hídricos no Brasil. O relatório mais recente, destaca a bacia do Paraná entre as regiões hidrográficas com maiores demandas de volumes de água voltadas para o processo industrial, que dentre os usos de água da bacia, é tido como uso principal visto que corresponde a aproximadamente 45% da vazão consumida (ANA, 2020).

Diante da demanda industrial nos usos consuntivos de água e do impacto causado pelo lançamento de efluentes nas bacias hidrográficas, a caracterização do uso industrial da água é imprescindível para a avaliação de políticas de gestão de recursos hídricos sobre o setor.

Segundo dados do Instituto Trata Brasil, há desigualdade referente à distribuição e qualidade de acesso à água entre os brasileiros, De acordo com o relatório publicado em junho de 2020, cerca de 83,7% da população brasileira é atendida com abastecimento de água tratada, e isso reflete em 35 milhões de pessoas sem acesso a este serviço básico. E esse impacto é maior ainda na região norte do país, onde apenas 57% da população é atendida, apresentando um acréscimo de 3% quando comparado ao relatório do ano de 2017. Ao analisar o viés do saneamento referente à coleta e tratamento de esgotos no país a situação é ainda mais grave, onde foi mensurado que 47% dos brasileiros não têm acesso ao serviço de coleta, o que consiste em 100 milhões de pessoas sem acesso a este serviço, e apenas 46% do esgoto gerado por todo o país é tratado antes de sua disposição final.

Outro dado apontado pelo estudo publicado destaca que dentre as 100 (cem) maiores cidades do país, apenas 21 (vinte e um) apresentam valores superiores a 80% no tratamento de efluentes.

3.2. Legislação ambiental

A resolução nº 430 de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que complementa e altera a resolução nº 357 de 2005, dispõe sobre os padrões de lançamentos de efluentes nos corpos hídricos receptores, e determina que todo empreendimento passível de licenciamento ambiental, deve declarar no processo de obtenção da licença, a geração e caracterização dos efluentes provenientes das atividades produtivas, portanto, desde a concepção do empreendimento industrial, deve ser planejado o correto tratamento e disposição dos efluentes, considerando seu fator de toxicidade e teor de carga orgânica presentes nos efluentes gerados sob pena de suspensão da licença de operação do empreendimento.

No estado de Minas Gerais o lançamento de efluentes líquidos em corpos hídricos é uma intervenção sujeita a outorga conforme Decreto Estadual nº 47.705/2019, as condições de lançamento de efluentes são determinadas a partir da Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH nº01 de 2008.

3.3. Tratamento físico-químico de efluente industrial

No tratamento de efluentes industriais, durante a etapa de tratamento físico-químico dos efluentes é de suma importância garantir a eficiência do processo de coagulação. Essa etapa reúne diferentes processos, que objetivam a agregação de partículas em suspensão por meio da adição de coagulantes e/ou floculantes. Dessa maneira ocorre precipitação dos sólidos presentes na água, assim partículas coloidais, cargas orgânicas e outros poluentes em fase líquida são transferidos para fase sólida.

Os sistemas convencionais de tratamentos físico-químicos seguem a seguinte rota: primeiramente é realizada uma caracterização analítica no efluente bruto onde são tomadas as informações de parâmetros iniciais para posterior comparativo seguida da adição de químicos sob agitação controlada para propiciar a coagulação, e posterior

avaliação de turbidez residual, volume de lodo formado e demais parâmetros de controle de qualidade.

O procedimento de tratamento químico tradicional, conforme estabelecido por CAVALCANTI (2016) consiste em:

- ➔ **Neutralização:** Neste primeiro momento, o objetivo é a eliminação de cargas eletrostáticas superficiais, para que a repulsão entre as partículas carregadas eletricamente devido à adsorção de íons seja evitada ao longo do processo;
- ➔ **Coagulação:** O agente coagulante a partir do mecanismo de interação entre as partículas sólidas presentes na água residual e o coagulante químico, retém as cargas eletrostáticas negativas dos coloides, diminuindo o seu potencial repulsivo e os aglutinando;
- ➔ **Floculação:** A partir da neutralização das forças eletrostáticas repulsivas entre as partículas e posterior precipitação, os coágulos formados se aglutinam e formam flocos de maior dimensão e densidade, podendo ser posteriormente retirados por filtração, sedimentação ou flotação (ZHANG, 2018).
- ➔ **Sedimentação/flotação:** Após a coagulação dos poluentes sólidos e aglutinação dos coágulos em flocos maiores, ocorre então a separação sólido-líquido por meio da sedimentação por ação da gravidade. A flotação da massa de flocos pode ocorrer pela ascensão propiciada a partir do processo de inserção de microbolhas que se acoplam a estrutura dos flocos.

O processo de coagulação é decisório para a eficácia da etapa de tratamento físico-químico, se este processo não for eficiente os demais processos serão proporcionalmente prejudicados. Assim, é necessário que sejam feitos ensaios de coagulação para obtenção de dados de dosagem de reagentes, tempos de detenção, volumes e características de lodos, além da performance do tratamento dada a quantidade de poluentes removidos, de forma a definir adequadamente a rota de tratamento (CAVALCANTI, 2016).

É necessário estabelecer um pH ideal de coagulação, bem como determinar a dosagem de coagulante necessária.

Jar test é o método mais utilizado para simular o tratamento físico-químico. A partir destes testes é possível otimizar o processo de coagulação/floculação, aprimorando a determinação das dosagens químicas (MANDA *et al.*, 2016).

3.4. Interação entre partículas coloidais

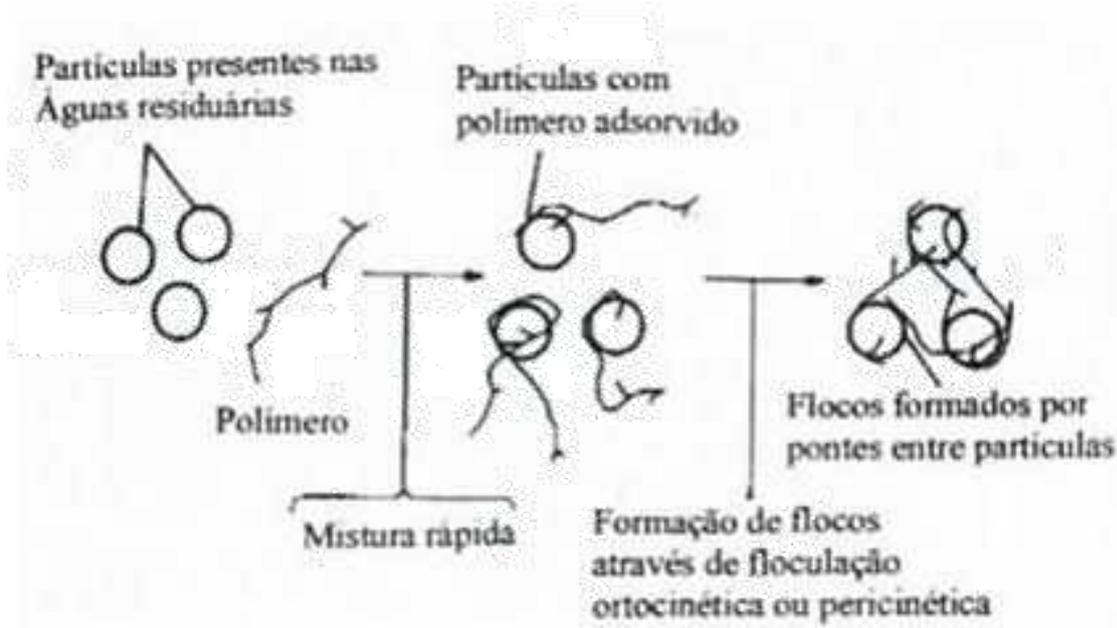
Em sistemas sólido-líquido em que há altas concentrações de partículas coloidais, as partículas tendem a se aproximar e se chocam entre si devido ao movimento browniano, isto propicia interação entre as camadas difusas das partículas, fazendo com que ocorra atração por força de Van der Waals e repulsão por força eletrostática da dupla camada elétrica (PAVANELLI, 2001).

A coagulação é uma etapa do tratamento físico-químico de efluentes na qual, o objetivo é reduzir o potencial repulsivo entre os coloides promovendo o aglomeramento das partículas presentes na água em flocos maiores (SILLANPÄÄ *et al.*, 2018). A floculação é o resultado das colisões bem-sucedidas ocorridas em decorrência da aglomeração de partículas e matéria em suspensão na massa líquida, formando conjuntos maiores e mais densos, denominados flocos. Embora existam mecanismos de coagulação envolvidos na formação de flocos, os principais mecanismos da coagulação que promovem a coagulação consistem em: Compressão da Camada Difusa, Adsorção e Neutralização; Varredura e Adsorção; Formação de Pontes (PARK & SEO, 2011).

A compressão da camada difusa promove a desestabilização das partículas coloidais por meio de adição de íons de carga oposta (PAVANELLI, 2001). Quando é inserido o agente coagulante, há aumento nas concentrações de íons na água influenciando no acréscimo do número de íons na camada difusa, para se manter eletricamente neutra, esta dupla camada promove diminuição de espessura, reduzindo o potencial elétrico e prevalecendo a força de Van de Waals (DI BERNARDO & DANTAS, 2005). No mecanismo de adsorção e neutralização de cargas, a repulsão entre as partículas é minimizada por meio da adsorção dos poluentes, o que propicia a aglomeração dos coloides presentes e consequentes coagulação e remoção por sedimentação, flotação ou filtração (ECKENFELDER, 1989). Por fim, o mecanismo de formação de pontes envolve o emprego de polímeros que serve de ponte entre a superfície

à qual estão aderidos e as superfícies de outras partículas (DI BERNARDO & DANTAS, 2005). Os polímeros adsorvem à superfície das partículas coloidais pela redução da carga ou por entrelaçamento das partículas nas cadeias do polímero. A Figura 1 mostra uma definição esquemática da formação de pontes entre partículas com aplicação de polímeros orgânicos.

Figura 1: Representação esquemática da formação de pontes entre partículas com aplicação de polímeros orgânicos. Fonte: METCALF & EDDY, 1991.



3.5.Coagulantes Inorgânicos

Os agentes coagulantes inorgânicos mais utilizados são os sais de alumínio e de ferro. O sulfato de alumínio é o agente coagulante mais empregado para fins de tratamento de água e efluentes por ser um coagulante químico que apresenta bom desempenho, baixo-custo, e alta disponibilidade, dada sua abundância na crosta terrestre (BONDY, 2015). O sulfato de alumínio ainda apresenta vantagens de manejo e transporte facilitados, e há produção em distintos locais do Brasil (LO MONACO *et al.*, 2013).

No entanto, algumas pesquisas médicas apontam correlação entre a utilização destes agentes coagulantes a problemas de saúde pública dado que o alumínio é reconhecido como um agente neurotóxico quando bioabsorvido, o que pode ocasionar danos ao sistema nervoso dos animais devido a capacidade de atravessar as membranas biológicas

(WARBY, JOHNSON e DRISCOLL, 2008) podendo influenciar no desenvolvimento de encefalopatias, doenças psicomotoras e neurodegenerativas, entre estas a doença de Alzheimer, e a água é tida como meio mais comum de contaminação (EXLEY e KORCHAZHKINNA, 2001 ; EXLEY e MOLD, 2015).

Em termos operacionais, as desvantagens dos coagulantes inorgânicos consistem em: demandam altas concentrações para serem empregados no tratamento de efluentes; geram alto volume de lodo residual; são muito sensíveis ao pH; não coagulam partículas muito finas o que impacta na geração de custos adicionais com outros produtos químicos (BONGIOVANI *et al.*, 2010).

Portanto, é necessário que alternativas sejam desenvolvidas. A substituição do sulfato de alumínio por polímeros orgânicos preparados a partir de biomassa natural tem sido relevantemente estudada e proposta como mitigação dos impactos que a persistência do alumínio causa nos cursos hídricos e também na saúde humana (MANGRICH *et al.*, 2015).

3.6. Química verde

A química verde é uma vertente do estudo da química, que objetiva otimizar os processos químicos para um viés mais sustentável a manutenção da vida no planeta como a conhecemos, tendo como principais diretrizes os 12 princípios estabelecidos da Química Verde (ANASTAS & WARNER, 1998), sendo eles:

- I. Prevenção;
- II. Economia de átomos;
- III. Reação com compostos de menor toxicidade;
- IV. Desenvolvimento de compostos seguros;
- V. Diminuição do uso de solventes e auxiliares;**
- VI. Eficiência energética;**
- VII. Uso de substâncias renováveis;**
- VIII. Evitar a formação de derivados;
- IX. Catálise;
- X. Desenvolvimento de compostos degradáveis;

- XI. Análise em tempo real para prevenção de acidentes;
- XII. Química segura para a prevenção de acidentes.

Os quinto, sexto e sétimo princípios são foco das metodologias de reações empregadas no desenvolvimento deste trabalho. O quinto princípio está diretamente ligado a problemática de otimização do processo de quaternização das hemiceluloses visando a redução do volume de reagentes e solventes gastos. O sexto princípio que traz a importância da eficiência energética, se conecta ao desenvolvimento deste trabalho que utiliza a indução de síntese orgânica por micro-ondas uma vez que, as reações poderão ser completadas em tempo reacional menor do que aquelas sob aquecimento convencional (GAWANDE, *et al.*, 2014). E para o sétimo princípio, o uso de substâncias renováveis, como materiais sintetizados a partir de derivados da biomassa que podem substituir materiais inorgânicos como os coagulantes comerciais mais empregados no tratamento físico-químico de efluentes que geralmente são a base de alumínio, metal persistente no ambiente (RAQUEZ *et al.*, 2010; GANDINI, 2011; WU *et al.*, 2009).

3.7. Biopolímeros

Os polímeros oriundos de fontes renováveis, podem ser denominados de biopolímeros ou polímeros verdes, estes são extraídos de diversos materiais de origem vegetal, como as cascas de amendoim, cuja estrutura consiste em celuloses, ligninas e hemiceluloses.

Os biopolímeros se encaixam no conceito de recursos de fontes renováveis, por poderem ser gerados dentro da escala média de vida de um ser humano, apresentando ciclo de vida útil muito mais curto quando comparados aos polímeros extraídos a partir de fontes fósseis como polietileno e polipropileno, sintetizados a partir de petróleo que foi formado ao longo de uma escala geológica significativamente considerável, e em condições ainda não reproduzíveis (PETROBRÁS, 2020).

Os impactos ambientais advindos dos processos de extração e refino de petróleo utilizados para fins de produção dos polímeros bem como o custo de todo estes processos também refletem no interesse pela extração e síntese de biopolímeros. Outro fator que motiva a pesquisa na produção destes polímeros verdes é biodegradabilidade quando

comparada a persistência dos polímeros produzidos a partir do petróleo, que impacta na deposição de resíduos plásticos no meio ambiente (BRITO *et al.*, 2011).

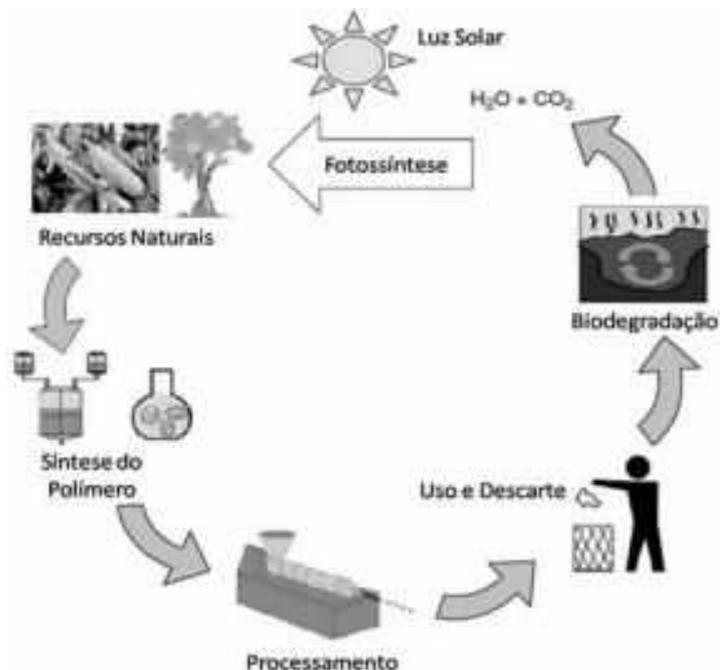
O ciclo de vida de um biopolímero apresentado por meio da Figura 3 consiste inicialmente no crescimento vegetal por meio da energia advinda do sol sintetizada por processos fotossintéticos. Nesta etapa, também há captura de CO₂ da atmosfera.

O material de origem vegetal é então extraído e segregado em celuloses, ligninas, hemiceluloses, entre outros. Cada polímero segue um procedimento de produção de acordo com o produto final a ser gerado.

Uma das vantagens do tratamento físico-químico de efluentes a partir de polímeros orgânicos é que o lodo residual é biodegradável, o que significa que se disposto em meio aquático ele entrará no processo de autodepuração, em que serão biodegradados por micro-organismos que realizam a quebra destes polímeros em monômeros, e facilitam sua aceção por bactérias menores, que por sua vez, consomem estas cadeias menores e permitem a reinsertão dos minerais no ambiente pelo que chamamos de mineralização da matéria orgânica (Figura 2) (NEPOMUCENO, 2016). Por ser de origem orgânica, esses tipos de coagulantes não influenciam diretamente na alcalinidade da água, e proporcionam volume de lodo menor (VALVERDE, 2014; VAZ *et al.* 2010).

Figura 2: Fluxograma do ciclo de vida ideal dos biopolímeros ou polímeros verdes.

Fonte: BRITO *et al.*, 2011.



3.8. Casca de amendoim como fonte de biopolímeros

A casca do amendoim é um subproduto do processamento do grão, e consiste numa biomassa fibrosa e abundante. No Brasil a produção de amendoim (*Arachis hypogea*) extrapolou 250 mil toneladas (em casca) segundo o levantamento realizado pela Conab (Companhia Nacional de Abastecimento) em 2015. Esse subproduto representa 30% da produção do grão, e é comumente empregada como combustível para geração de vapor na indústria, mas ainda assim uma grande parte desse volume gerado não é reutilizado ou reaproveitado (GATANI *et al.*, 2013). Uma opção para agregar valor a esses resíduos é fracionando estrutura e explorando os polímeros constituintes das cascas de amendoim.

Esse subproduto apresenta alto teor de compostos lignocelulósicos em sua estrutura que são constituídas principalmente, de: celuloses (32,04%); hemiceluloses (20,65%) e ligninas (40%) (RIBEIRO, 2017b; OLIVEIRA & RUBIO., 2011).

3.9. Hemiceluloses Naturais (HN)

As hemiceluloses em conjunto com celulose e lignina compõem a estrutura da parede celular, conectados por meio de pontes de hidrogênio ou por ligações covalentes entre polímeros. Essa estrutura representa um percentual de 20 a 40% da biomassa da parede celular (MCKENDRY, 2002). As hemiceluloses compreendem funções variadas dentro da parede celular e dentre elas estão destacadas: defesa; reserva de carbono; sustentação; e transporte de nutrientes e água. As hemiceluloses interagem com as microfibrilas de celuloses propiciando conexão entre estas microfibrilas conferindo sustentação à parede celular (GÁSPÁR; KÁLMÁN & RÉCZEY, 2007).

As hemiceluloses são construídas de monômeros heterogêneos, e em seu estado natural são consideradas como sendo de estrutura não-cristalina e de baixa massa molecular. O grau de polimerização (GP) que mede o tamanho da cadeia e se apresenta na forma de monômeros (GP=1), dímeros (GP=2), trímeros (GP=3) e assim por diante (OU & GU, 2014). As Hemiceluloses apresentam GP variante entre 80 a 200 sendo portanto classificadas como cadeias poliméricas (REN *et al.*, 2006). Sua estrutura consiste numa combinação de pentoses, hexoses e ácidos urônicos, podendo ser lineares ou ramificadas. As cadeias centrais são constituídas por xilanos, galactanos ou mananos e as laterais por arabinose ou galactose (TAVERNARI *et al.*, 2008). As Xilanas são o principal componente das hemiceluloses e são compostos por cadeias de β D-xilose ramificadas com oligossacarídeos e carboidratos, como L-arabinose e ácidos urônicos (REN *et al.*, 2006, GÁSPÁR; KÁLMÁN & RÉCZEY, 2007).

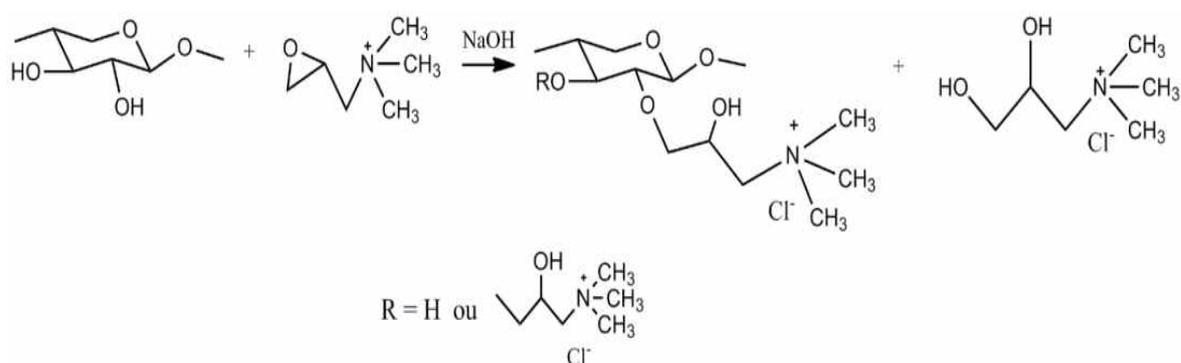
O caráter amorfo e a baixa massa molecular da hemicelulose permitiram uma melhor acessibilidade da cadeia polimérica e, conseqüentemente, levou a uma melhor reatividade quando comparado com outros compostos lignocelulósicos, como a celulose (REN *et al.*, 2006; LANDIM *et al.*, 2013).

3.10. Hemiceluloses catiônicas (HC)

As hemiceluloses catiônicas (HC) são derivadas das hemiceluloses em estado natural (HN) que são sintetizadas por meio da reação de HN com reagentes que possuem grupo amônio, como os reagentes comerciais cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio

(ETA) ou cloreto de 3-cloro-2- hidroxipropiltrimetilamônio, que são os mais utilizados para preparar os sais de amônio quaternário de polissacarídeos, denominados neste trabalho como agentes quaternizantes (SUFLET *et al.*, 2015). No presente trabalho, as hemiceluloses obtidas a partir de casca de amendoim foram convertidas em hemiceluloses catiônicas por quaternização com cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA). O processo comumente realizado de cationização ocorre por meio da reação do biopolímero com um reagente catiônico por eterificação das funções hidroxilas em meio alcalino, apresentado na Figura 4. (BIGAND *et al.*, 2011).

Figura 3: Representação esquemática do processo de quaternização das hemiceluloses extraídas da casca de amendoim. Fonte: RIBEIRO *et al.*, (2017b).



Esta reação entre o ETA como agente quaternizante e a hemicelulose natural em meio alcalino (NaOH) é realizada para promover a cationização. Os oxigênios desprotonados atacam os carbonos menos impedidos do epóxido do ETA dando origem ao composto eterificado (RIBEIRO *et al.*, 2017a).

As hemiceluloses naturais e hemiceluloses catiônicas apresentam alta solubilidade em água e este é um aspecto extremamente relevante dos polieletrólitos aplicados no tratamento de efluentes (REN *et al.*, 2007, REN *et al.*, 2009). Considerando o teor de hemiceluloses na biomassa lignocelulósica, a produção e aplicação de seus derivados são muito importantes (REN *et al.*, 2007, BIGAND *et al.*, 2011).

LANDIM *et al.*, (2013) realizou síntese de HC a partir da palha de milho utilizando o agente quaternizante ETA em meio básico e demonstrou a viabilidade do uso das HC como auxiliar de coagulação em substituição ao coagulante comercial em estação de tratamento de efluentes. RIBEIRO *et al.*, (2017) aplicaram HC sintetizadas a

partir da palha de milho de modo associado ao tanino catiônico (TC) para tratamento de efluente de lavanderia industrial, e constataram que a associação de TC e HC promoveu aumento de eficiência do tratamento físico-químico de efluentes.

O procedimento de cationização das hemiceluloses descrito por LANDIM *et al.* (2013) e replicado por RIBEIRO *et al.*, (2017a) ainda apresenta baixo custo-benefício dado aos altos: volume de reagentes e tempo de reação demandados no processo. Portanto, este trabalho foi desenvolvido visando reduzir estes gatilhos principais na etapa de cationização das HN, por meio da síntese assistida por micro-ondas, e posterior aplicação no tratamento físico-químico de efluentes de forma associada aos Taninos Catiônicos.

3.11. Tanino catiônico (TC)

Taninos são compostos polifenólicos solúveis em água capazes de precipitar proteínas, dentre outras macromoléculas, como pectinas e celulose. São encontrados em plantas onde possuem função antifúngica e bactericida, e podem ser extraídos de diversas espécies florestais a partir do extrato orgânico de casca de árvore e madeira (MANGRICH, 2014).

Os taninos são diferenciados quimicamente em duas categorias distintas: taninos condensados e taninos hidrolisáveis, sendo os condensados encontrados mais comumente em plantas lenhosas (POYER *et al.*, 2014). Taninos condensados são formados pela condensação de subunidades flavan-3-ol (catequina, epicatequina, entre outros) para formar cadeias poliméricas. Os hidrolisáveis são formados em suma por ácido gálico (CSEKE *et al.*, 2006). Os taninos condensados têm o potencial de utilização como bases para agentes floculantes ou coagulantes no tratamento da água. Na literatura há variados estudos assimilando a aplicação de tanino condensado como coagulante para remoção de partículas e alguma referência ao uso de polieletrólito de tanino catiônico modificado aplicado ao tratamento físico-químico de efluentes (RIBEIRO, 2017b).

Neste trabalho foi aplicado TANFLOC SG a uma diluição de 10%, marca comercial pertencente ao grupo TANAC (Brasil). O TANFLOC SG consiste em um produto à base de tanino modificado por processos físico-químicos com alto poder

floculante. É sintetizado a partir da casca da *Acacia mearnsii*. Conforme especificação da TANAC, o TANFLOC SG consiste em um extrato de água vegetal, constituído por estruturas flavonoides. A modificação química dos taninos apresenta nitrogênio quaternário que constitui o caráter catiônico.

Ademais, a TANAC oferece TANFLOC com variedades de tipos, como por exemplo o TANFLOC SG e o TANFLOC SL. Segundo ficha dos produtos encontrados no site da empresa, a diferença entre os grupos é devido a concentração de Sólidos Totais (%), variando de 30 a 34% para o TANFLOC SG e de 23 a 27% para o TANFLOC SL. Também há diferenças relativas à estequiometria, à forma de produção e também à aplicação em águas e efluente, onde cada produto pode ter desempenhos diferentes (TANAC, 2020). A tabela 1, apresenta a diferença entre os produtos.

Tabela 1: Informações sobre as características dos produtos TANFLOC SG e TANFLOC SL.

	TANFLOC SG	TANFLOC SL
Aspecto físico	Líquido	Líquido
Viscosidade (s, 25°C Copo Ford nº4)	Máx. 50	Máx. 50
Sólidos Totais (%)	30 a 34	23 a 27
pH (xarope)	1,3- 2,3	1,3- 2,3

A cationização dos taninos advém de reação química de quaternização, de modo que as principais características dos taninos orgânicos (solubilidade, estabilidade em diferentes níveis de pH, e atividade quelante de metais pesados) são mantidas, após ter sua estrutura quaternizada, os taninos catiônicos (TC) promovem o processo de coagulação dada a carga positiva que pode desestabilizar os coloides aniônicos da solução aquosa ao qual é inserido (BELTRÁN-HEREDIA *et al.*, 2011).

3.12. Síntese por micro-ondas

A radiação de micro-ondas situa-se na gama do espectro eletromagnético entre as frequências de infravermelhos e de rádio, e corresponde aos comprimentos de onda de 1 cm a 1 m (frequências de 30 GHz a 300 MHz). Quando uma molécula é irradiada com micro-ondas ela gira para se alinhar ao campo aplicado. A frequência da rotação molecular é semelhante à frequência de radiação de micro-ondas e conseqüentemente a molécula tenta continuamente realinhar-se com o campo em mudança e assim a energia é absorvida (LEWANDOWICZ *et al.*, 2000; XU *et al.*, 2008).

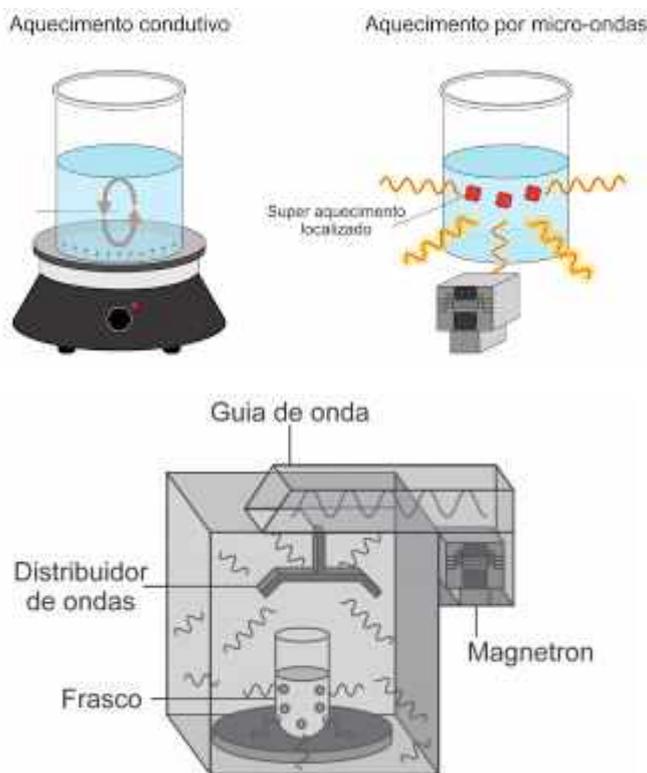
O uso da irradiação por micro-ondas tem sido empregado em reações de sínteses orgânicas, tendo seus primeiros relatos publicados em 1986 (GEDYE *et al.*, 1986; GIGUERE *et al.*, 1986). A vantagem primordialmente destacada pelo o emprego dessa metodologia de aquecimento consiste na redução significativa do tempo de reação dada a vibração das moléculas (aquecimento dielétrico). O que depende diretamente da capacidade do material em absorver a energia das micro-ondas em forma de calor. O mecanismo do aquecimento por irradiação de micro-ondas ocorre de maneira uniforme no material aquecido, o que possibilita aquecimento volumétrico do material (BARBOZA *et al.*, 2001; MENESES *et al.*, 2010).

Wei *et al.* (2008) sintetizaram derivados de amido catiônicos por indução de micro-ondas, por inserção de grupo catiônico tal como cloreto de glicidil octildimetilamônio (GODAC), cloreto de glicidil dodecildimetilamônio (GDDAC) e cloreto de glicidil tetradecildimetilamônio (GTDAC) na estrutura de amido, utilizando NaOH como meio catalisador. O produto obtido da reação foi testado como floculante e entre os três amidos catiônicos obtidos a partir da irradiação por micro-ondas, o amido com GTDAC apresentou o melhor desempenho, que foi superior ao floculante comercialmente MP-584.

O aquecimento ocorre por dois mecanismos principais de transformação de energia eletromagnética em calor (Figura 4), sendo eles a rotação de dipolo ou polarização dipolar que consiste no alinhamento das moléculas que possuem dipolos permanentes ou induzidos e com campo elétrico aplicado, sendo que na ausência do campo elétrico as moléculas retornam ao estado desordenado e a energia absorvida pelo material é dissipada na forma de calor. O segundo mecanismo é chamado de condução iônica, no qual é gerado

calor por meio de fricção que acontece pela migração de íons dissolvidos sob a ação de campo eletromagnético. (KAPPE, 2013).

Figura 4: Esquema simplificado das formas de aquecimento condutivo e por radiação micro-ondas. Fonte: MORAES *et. al.*, 2016.



Comparando o aquecimento convencional ao aquecimento induzido por irradiação de micro-ondas, como ilustrado na Figura 5, a principal distinção entre estes métodos, é o processo em que o material é aquecido. Em um sistema convencional, a energia proveniente de uma fonte externa de calor atravessa as superfícies do frasco para a solução exposta ao aquecimento contendo o solvente e os reagentes. Este método de transferência de energia é lento, pois em primeiro momento o frasco recebe a energia em forma de calor para posteriormente transferi-la para a solução/material contidos em seu interior, dada a essa dependência de condutividade do material do frasco, o aquecimento pode ainda não ser eficiente. O aquecimento por irradiação de micro-ondas se dá por um processo diferente no qual as micro-ondas incidem diretamente sobre o a solução contendo os solventes e reagentes, proporcionando rápido aumento de temperatura, e, portanto, redução no tempo necessário para que a reação ocorra. (KAPPE, 2008; OLIVEIRA, 2018).

A velocidade na conversão das reações de transesterificação comparando os aquecimentos convencionais e por indução de micro-ondas foi também discutida por YUAN *et al.* (2008), onde o aquecimento dielétrico promoveu eficiência de 80% de conversão, sendo que o aquecimento convencional proporcionou pouco mais de 30% de eficiência de conversão. Constatando então, que o emprego da irradiação por micro-ondas como fonte de aquecimento para sínteses orgânicas representa avanço significativo visto que a maioria das reações assistidas por indução de micro-ondas ocorre em tempos significativamente menores e, portanto, há economia energética envolvida nos processos de síntese atendendo aos princípios da química verde.

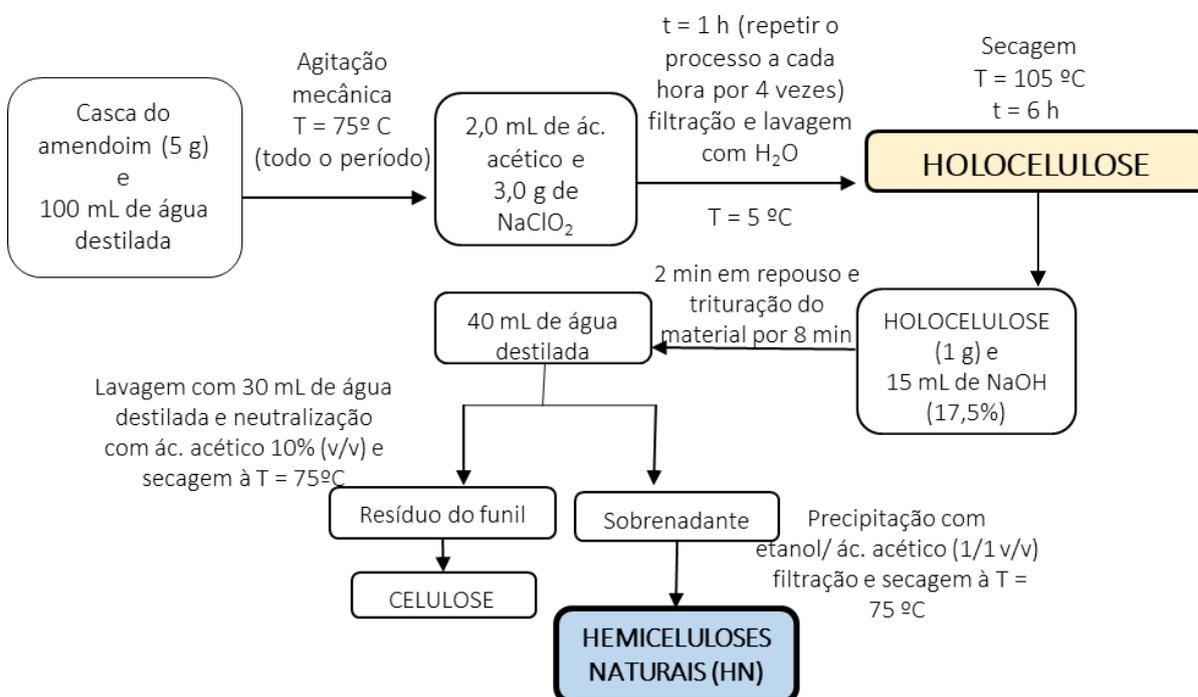
Nesse contexto, a proposição da síntese de hemiceluloses catiônicas aplicando micro-ondas se torna propício. A proposição de um planejamento de experimentos apresenta-se como uma forma para se alcançar as condições requeridas que influenciam nas características da hemicelulose catiônica.

4. METODOLOGIA

4.1. Obtenção de Hemiceluloses a partir das cascas de amendoim

A obtenção das hemiceluloses naturais (HN) a partir da casca do amendoim se deu em duas etapas, a primeira consistiu na eliminação da lignina da estrutura e obtenção da holocelulose composta de celulose e hemiceluloses, segundo procedimento descrito por Vieira *et al.*, 2007. A segunda etapa consistiu na separação da celulose e hemiceluloses utilizando hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 17,5%, segundo metodologia adaptada de MORAIS *et al.*, 2010. O procedimento é detalhado por meio do fluxograma exposto na Figura 5.

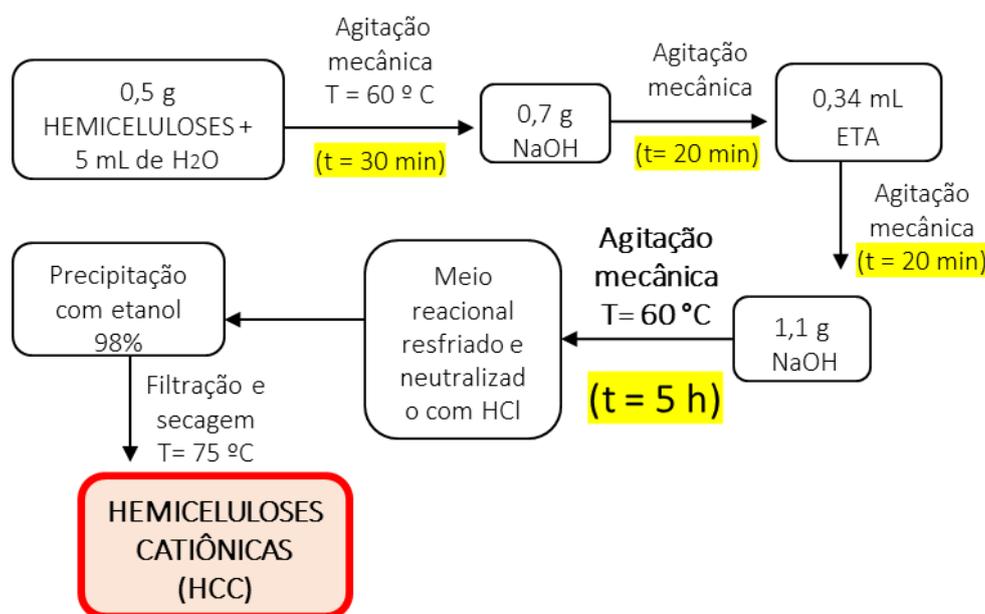
Figura 5: Fluxograma do processo de isolamento de Celuloses e Hemiceluloses a partir da casca de amendoim segundo metodologia estabelecida por VIEIRA *et al.* (2007) e Morais, Rosa e Marconcini (2010).



4.2. Síntese de hemiceluloses catiônicas (HCC) pelo método convencional

A síntese das HC pelo método convencional (HCC) descrita por RIBEIRO *et al.*, (2017a) no qual as HN foram colocadas em meio básico (NaOH) na presença do agente quaternizante ETA (na proporção 3:1 de ETA/OH hidroxila das hemiceluloses, considerando unidades de xilose para as hemiceluloses, portanto, 2 mols de OH para 1 mol de xilose), no qual a reação total teve duração de aproximadamente 7 horas. Ao final, o meio foi resfriado, neutralizado com HCl e precipitado com etanol 98%. O procedimento é mostrado em detalhes por meio do fluxograma apresentado na Figura 6.

Figura 6: Fluxograma da síntese das Hemiceluloses Catiônicas (HC) segundo metodologia estabelecida por Landim *et al.* (2013).



4.3. Síntese de hemiceluloses catiônicas por indução de micro-ondas (HCM)

Para o estudo da HC por micro-ondas, assim como seus efeitos simultâneos, que influenciam no grau de substituição das HC, foi estabelecido planejamento fatorial (Tabela 2) com ponto central 2⁴ com nível alto (+) e nível baixo (-), entre as variáveis: tempo de reação (T) variando de 50 a 80 s; massa de NaOH (B) variando de 5,25 a 6,00

g; volume de ETA (E) variando de 0,24 a 0,34 mL e volume de H₂O (W) variando de 30 a 40 mL (W).

A síntese das HC por indução de micro-ondas (HCM) foi realizada utilizando a HN solubilizada proveniente da extração (contendo em média $0,8 \pm 0,1$ g de hemicelulose) e adicionando a quantidade complementar de NaOH e água para os pontos de acordo com o planejamento fatorial, e em seguida sendo aquecida duas vezes em micro-ondas por 15 segundos, com agitação manual após cada aquecimento, para garantir a homogeneização do sistema. Após o aquecimento, o agente quaternizante ETA foi adicionado e a mistura reacional foi aquecida novamente em intervalos de 10 segundos com agitação manual entre os intervalos até se somar o tempo definido pelo planejamento fatorial. Ao final, o meio reacional foi resfriado, neutralizado com HCl e as hemiceluloses catiônicas foram precipitadas com etanol 98% e filtrada em funil de placa porosa. O composto obtido foi redissolvido em água e reprecipitado em etanol 98% a fim de retirar sais de amônio que ainda se encontravam presentes em solução.

A otimização do processo de cationização das hemiceluloses foi apresentado na Tabela 2, de modo a identificar as variáveis mais significativas no planejamento e valores críticos para essas variáveis. Onde “B” é referente à massa da base utilizada (NaOH) em gramas; “T” ao tempo de reação no micro-ondas em segundos; “W” ao volume de água em mililitros; e “E” ao volume de ETA em mililitros.

Tabela 2: Planejamento fatorial para cationização das hemiceluloses. Fonte: A Autora

Amostras	Massa de NaOH (g)	Tempo (s)	Volume de H₂O (mL)	Volume de ETA (mL)
B-T-W-E-	5,25	50	30	0,24
B-T-W-E+	5,25	50	30	0,34
B-T-W+E-	5,25	50	40	0,24
B-T-W+E+	5,25	50	40	0,34
B-T+W-E-	5,25	80	30	0,24
B-T+W-E+	5,25	80	30	0,34
B-T+W+E-	5,25	80	40	0,24
B-T+W+E+	5,25	80	40	0,34
B+T-W+E-	6	50	40	0,24
B+T-W+E+	6	50	40	0,34
B+T-W-E-	6	50	30	0,24
B+T-W-E+	6	50	30	0,34
B+T+W+E-	6	80	40	0,24
B+T+W+E+	6	80	40	0,34
B+T+W-E-	6	80	30	0,24
B+T+W-E+	6	80	30	0,34

4.4.Determinação do grau de substituição (GS) por análise elementar

As amostras de HC foram previamente secas à temperatura de 60 °C e 80 °C, respectivamente. A determinação de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) foi realizada em um equipamento EA 1110-CHNS/O da CE Instruments, disponibilizado pela Universidade Federal de Uberlândia.

O grau de substituição (GS) foi calculado pelos dados de análise da quantidade de nitrogênio e carbono, que os derivados catiônicos das hemiceluloses possuem, obtidos por meio de análise elementar de acordo com a Equação 1 (REN *et al.*, 2007; RIBEIRO *et al.*, 2017b):

$$GS = \frac{60 * \%N}{14 * \%C - 72 * \%N}$$

(1)

Na qual:

%N = porcentagem de nitrogênio determinado por análise elementar;

%C = porcentagem de carbono determinado por análise elementar;

60 = massa molar de carbonos da molécula de xilose;

14 = massa molar de nitrogênio presente no grupo substituinte catiônico; e
72 = massa molar de carbonos acoplados ao grupo substituinte catiônico (nitrogênio quaternário).

4.5. Caracterização espectroscópica das hemiceluloses por espectroscopia de infravermelho (FT-IR)

As caracterizações espectroscópicas das HC por FTIR foram utilizadas para identificação e quantificação dos grupos funcionais referentes ao processo de cationização. Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR Fourier-transform infrared spectroscopy MIR da Perkin Elmer, na região compreendida entre 4000 e 220 cm^{-1} . As medidas das amostras foram realizadas no estado sólido, com a utilização do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante. O espectrofotômetro utilizado pertence ao Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT) localizado no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) do Instituto de Química da UFU.

4.6. Caracterização térmica por calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os eventos endo/exotérmicos foram avaliados por medidas de calorimetria de varredura diferencial (DSC) realizadas em um equipamento modelo Q-20, TA Instruments, com velocidade de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio a 50 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$.

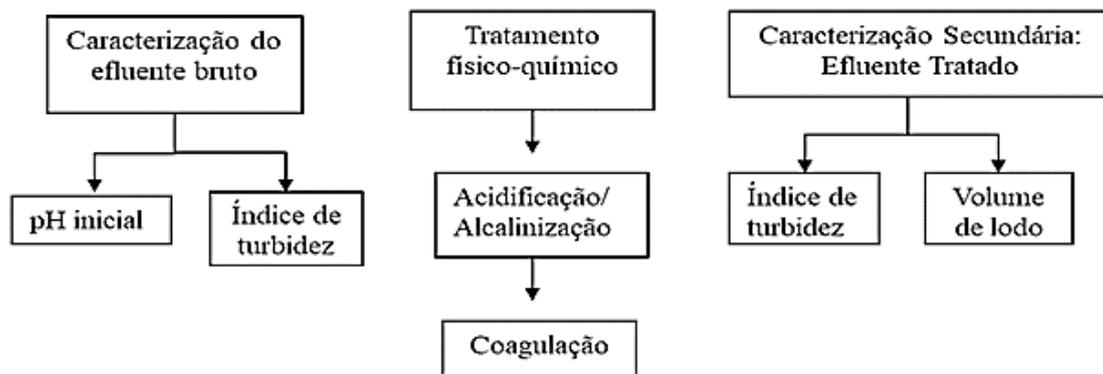
4.7. Caracterização térmica das hemiceluloses por Termogravimetria (TG)

As medidas de estabilidade térmica por perda de massa com a temperatura foram realizadas em um equipamento Shimadzu DTG-60H. As HC foram aquecidas até 500 $^{\circ}\text{C}$ na velocidade de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio a 50 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$.

4.8. Aplicação das hemiceluloses catiônicas sintetizadas, na etapa de separação sólido-líquido no tratamento de efluentes

A rota de tratamento estabelecida foi baseada nos sistemas convencionais de tratamentos físico-químicos já amplamente conhecidos como coagulação/floculação. Dessa forma, foi proposta uma rota de tratamento como visto na Figura 7.

Figura 7: Fluxograma representativo da rota de Tratamento Proposta para o tratamento de efluente industrial. Fonte: A autora.



Sendo a primeira etapa a **Caracterização Analítica**, que é a etapa, na qual, foram medidos os pH inicial e o índice de turbidez do efluente de processamento de milho, a fim de estudar a eficiência da remoção de turbidez posterior ao tratamento físico-químico, determinada como **Caracterização secundária**, onde foram obtidos os índice de turbidez residual e volume de lodo formado.

O **Tratamento físico-químico** ocorreu em função da adição dos reagentes químicos sob agitação controlada para promover a coagulação, sendo subdividida em:

- ➔ **Alcalinização:** Foi adicionado solução de hidróxido de sódio (NaOH) para regular o pH para melhor faixa de atuação dos coagulantes Taninos e Hemiceluloses.
- ➔ **Coagulação:** Foi adicionado o coagulante, especificamente a classe de Tanino utilizado foi a Tanfloc SG (fornecido pela empresa TANAC) e as Hemiceluloses catiônicas sintetizadas em laboratório.
- ➔ **Sedimentação:** Após passar pelo tratamento físico-químico para separação sólido-líquido, o efluente foi colocado em com *Imhoff*® para sedimentação e avaliação do volume de lodo.

As soluções dos polímeros coagulantes contendo 5 mL (H₂O)/1,5 g (HC), para as denominadas aqui como HC neutra, e contendo 5 mL (HCl 2,5%)/1,5 g (HC), para as denominadas aqui como HC ácida, tanto para as HC convencionais, quanto para as HC de micro-ondas foram preparadas para o tratamento físico-químico. E em seguida, a eficiência de remoção de turbidez para o tratamento utilizando Tanino catiônico, HC convencional (HCC) e HC de micro-ondas (HCM) foi avaliada para diferentes pHs de equalização, pH 3, 5; 8; e 11.

Também foi testada a eficiência das HC convencionais e HC de micro-ondas associadas ao TC em proporção de 25% de solução de HC para 75% de solução de TC (HCC+Tanino, e HCM+Tanino), somente em pH 11, por ser o pH de equalização que apresentou maiores remoções da turbidez residual na etapa anterior em relação aos demais pontos avaliados.

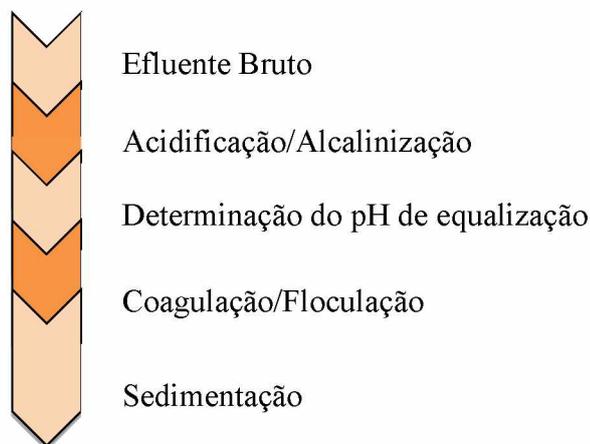
Após a etapa de coagulação, os efluentes tratados foram dispostos em cones *Imhoff*® durante 30 minutos para avaliação dos índices de turbidez residual, e volume de lodo.

As medidas de turbidez iniciais foram tomadas anteriormente para comparação com os índices de turbidez finais de acordo com a equação 1, e a rota de tratamento seguiu de acordo com a Figura 8.

$$\begin{aligned} & \text{Eficiência na Remoção de Turbidez(\%)} \\ & = \left(\frac{\text{Turbidez inicial} - \text{Turbidez final}}{\text{Turbidez inicial}} \right) \times 100 \end{aligned}$$

(Eq. 1)

Figura 8: Representação da Rota de Tratamento Proposta para o tratamento de efluente industrial. Fonte: A autora



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Determinação do grau de substituição (GS) por análise elementar

Os parâmetros analisados (BTWE) influenciam diretamente o grau de substituição (GS) da estrutura das hemiceluloses. O GS de uma macromolécula corresponde ao número médio de grupos funcionais introduzidos em cada monômero constituinte do polissacarídeo.

Por meio da Tabela 3 são apresentados os resultados dos GS das amostras após serem submetidas à análise elementar. Foram destacadas 7 amostras que apresentaram os maiores GS e a cada uma destas foi atribuída uma cor para acompanhamento dos demais resultados ao longo deste trabalho.

Tabela 3: Resultados dos Graus de substituição (GS) das amostras de HCM.

Amostras	Grau de Substituição	Porcentagem de substituição em relação à HCC (%)*
B-T+W-E+	0,069	23
B-T+W+E+	0,077	26
B+T+W+E+	0,072	24
B+T+W-E+	0,082**	28
B-T+W-E-	0,145**	50
B-T+W+E-	0,061	21
B+T+W+E-	0,061	21
B+T+W-E-	0,077	26
B-T-W-E+	0,063	21
B-T-W+E+	0,07	23
B+T-W+E+	0,067	23
B+T-W-E+	0,072	24
B-T-W+E-	0,067	22
B+T-W+E-	0,066	22
B+T-W-E-	0,077	26
B-T-W-E-	0,072	24
HN	0,016	5,4
HCC	0,295	100

*Comparadas com GS de substituição de HCC – (%= GSBTWE/GSHCC * 100)

A avaliação do GS é o ponto de partida para a compreensão da incorporação do grupo Amina na estrutura das HN, pois atesta, pela quantificação de nitrogênio, o sucesso da quaternização da estrutura de HN em HC bem como também o caminho da otimização das condições reacionais de cationização para futuros trabalhos (CHEN *et al.* 2014).

As amostras foram submetidas a caracterizações por espectroscopia de infravermelho FT-IR, e caracterizações térmicas por DSC e TGA, como técnicas de análises suporte objetivando realizar o comparativo entre as amostras de Hemiceluloses Naturais, e catiônicas, de modo a identificar o deslocamento de banda evidenciando a inserção do grupo Amina na estrutura das Hemiceluloses após a quaternização, e a maior estabilidade da estrutura das Hemiceluloses catiônicas a temperatura quando comparadas a seus estados naturais.

5.2. Caracterização espectroscópica por espectroscopia de infravermelho (FT-IR)

As variações estruturais das amostras foram analisadas comparando-se os espectros de infravermelho de HN e HCC, apresentados na Figura 9 na qual estão destacadas as principais bandas referentes às hemiceluloses e determinadas na Tabela 4.

Figura 9: Espectros de Infravermelho de HN e HCC sintetizadas a partir da casca de amendoim. Fonte: A Autora; Adaptado de CASTRO *et. al* , 2018.

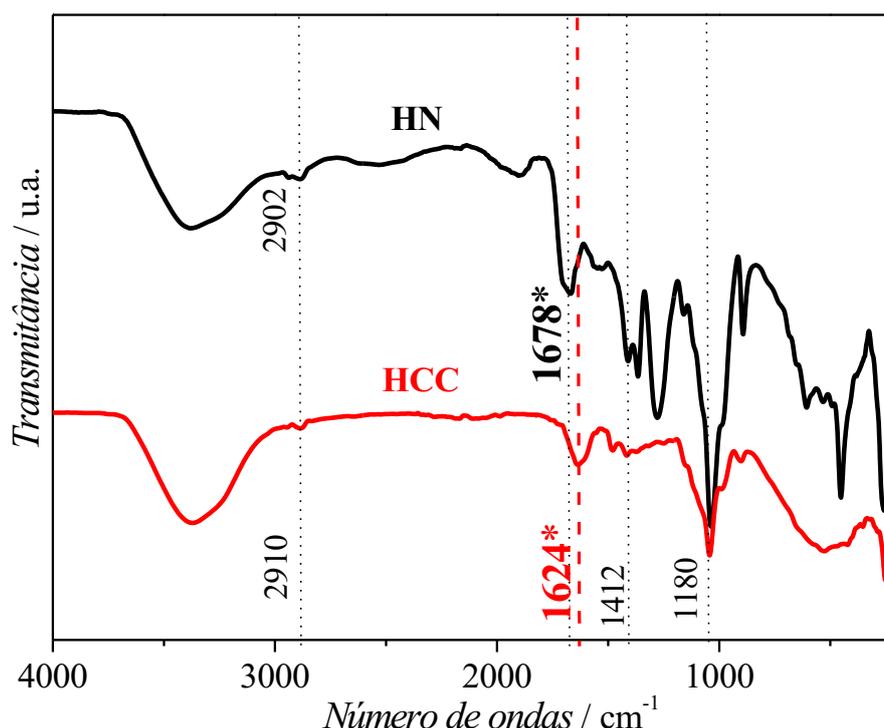


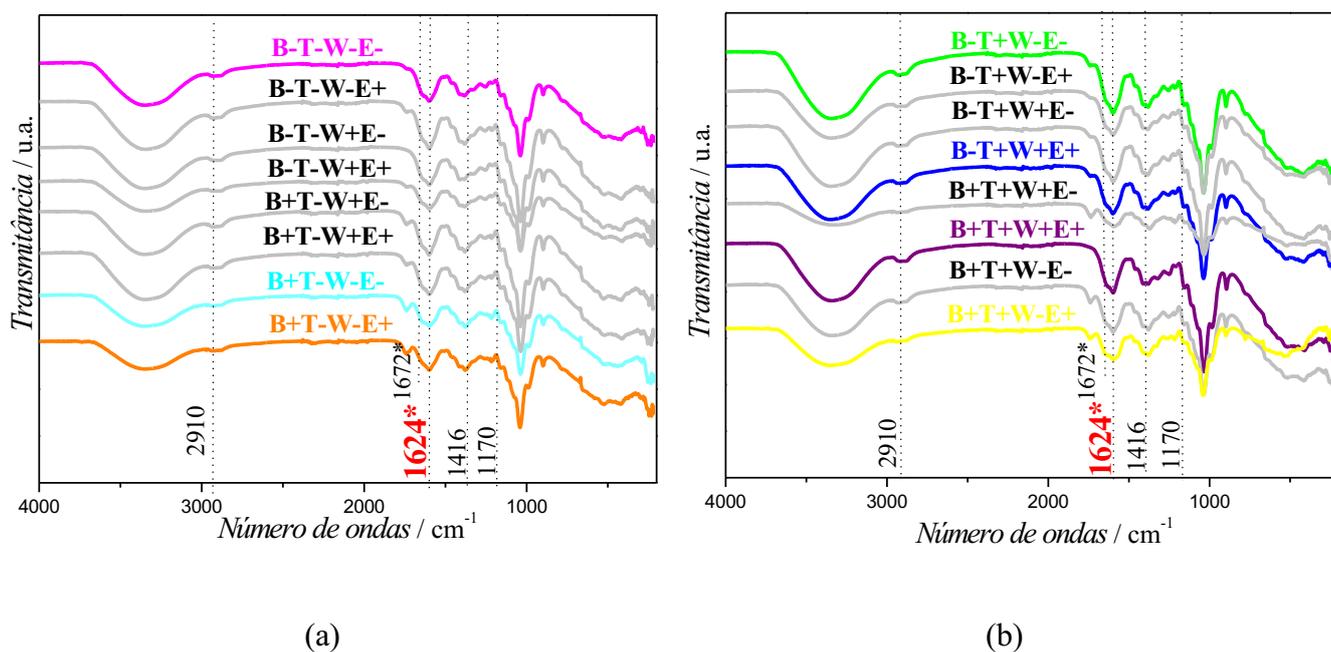
Tabela 4: Atribuições de bandas de absorção no espectro na região do infravermelho para HN e HCC (RIBEIRO *et al.* 2017b; YANG *et al.*, 2007).

	Atribuições	Estiramento C-H	C=O	Grupo Amina	CH ₃ e C-N	Estiramento de C-O
Número de Ondas/ cm ⁻¹	HN	2888	1678*	-	1366	1038
	HCC	2910	-	1624*	1412	1180
	HCC da referência (RIBEIRO, 2017b)	2910	-	1624	1426	1170

Por meio dessa técnica, foi possível evidenciar a cationização das hemiceluloses pelo deslocamento ocorrido na banda 1678 cm^{-1} , atribuída a C=O não conjugada em xilanas (hemicelulose) que pode ser observada no FTIR das hemiceluloses naturais. A banda C=O se desloca para 1624 cm^{-1} , que aponta que o grupamento amina foi aderido à estrutura da hemicelulose, indicando que o processo de cationização ocorreu na amostra analisada.

As amostras de HCs sintetizadas por indução de micro-ondas também foram submetidas à caracterização por infravermelho cujos espectros são mostrados nas Figuras 12a e 12b, subdivididas em relação aos tempos de micro-ondas utilizados de 50 segundos (- à esquerda) e 80 segundos (+ à direita), respectivamente, conforme planejamento descrito na Tabela 4.

Figura 10: Espectros de Infravermelho das HCM em função do tempo de síntese. (a) Tempo (-); (b) Tempo (+). Fonte: A Autora; Adaptado de CASTRO et. al, 2018.



Os espectros HC sintetizadas por indução de micro-ondas mostrados nas Figuras 10a e 10b apresentam as bandas características das hemiceluloses, e também evidenciam o deslocamento da banda 1672 cm^{-1} atribuída a C=O não conjugada em xilanas (hemicelulose), presentes em hemiceluloses não catiônicas (natural) em 1624 cm^{-1} , atribuído ao grupo amina, indicativo do processo de cationização das hemiceluloses.

Pode-se observar a partir dos espectros de FTIR das HC sintetizadas por micro-ondas, assim como HCC, que houve intensificação da banda em 1624 cm⁻¹, relacionada à presença de sais de amina, mostrando que estes foram incorporados na estrutura das HC. Estas modificações no espectro é uma indicação de que a cadeia lateral catiônica (–CH₂-CHOH-CH₂-N⁺(CH₃)₃Cl⁻) foi ligada à estrutura química das hemiceluloses (RIBEIRO *et al.*, 2017a).

Tabela 5: Atribuições de bandas de absorção no espectro na região do infravermelho para HN e HC sintetizadas por micro-ondas (HCM) (RIBEIRO *et al.*, 2017b; YANG *et al.*, 2007).

	Atribuições	Estiramento C-H	C=O	Grupo Amina	CH ₃ e C-N	Estiramento de C-O
Número de Ondas/ cm ⁻¹	HN	2888	1678*	-	1366	1038
	HCC	2880	-	1624*	1412	1044
	B-T-W-E-	2919		1604	1390	1180
Maior GS*	B-T+W-E-	2915		1622	1413	1177
	B-T+W+E+	2907		1603	1405	1191
	B+T-W-E-	2911		1601	1361	1190
	B+T-W-E+	1879	1695*	1604	1375	1191
	B+T+W+E+	2900		1612	1412	1186
2º>GS	B+T+W-E+	2912		1610	1413	1185
	HC da referência (RIBEIRO, 2017b)	2910	-	1624	1426	1170

As **B-T+W-E-** e **B+T+W-E+** apresentaram maior grau de substituição, e também coincidiram de apresentar os espectros mais similares aos da referência, e aos espectros da **HCC** apresentados acima por meio da Figura 12. A Figura 11 apresenta o aspecto das HCM, para cada ponto propostos de otimização, variando a concentração de base e ETA, quantidades de água e tempo. Pode-se perceber a variação no aspecto físico, no qual se tem duas cores predominantes, brancas e caramelo.

Figura 11: Fotografias ilustrativas dos aspectos finais das HCM. Fonte: A autora.



B-T-W-E-



B-T-W-E+



B-T-W+E-



B-T-W+E+



B-T+W-E-



B-T+W-E+



B-T+W+E-



B-T+W+E+



B+T-W+E-



B+T-W+E+



B+T-W-E-



B+T-W-E+



B+T+W+E-



B+T+W+E+



B+T+W-E-



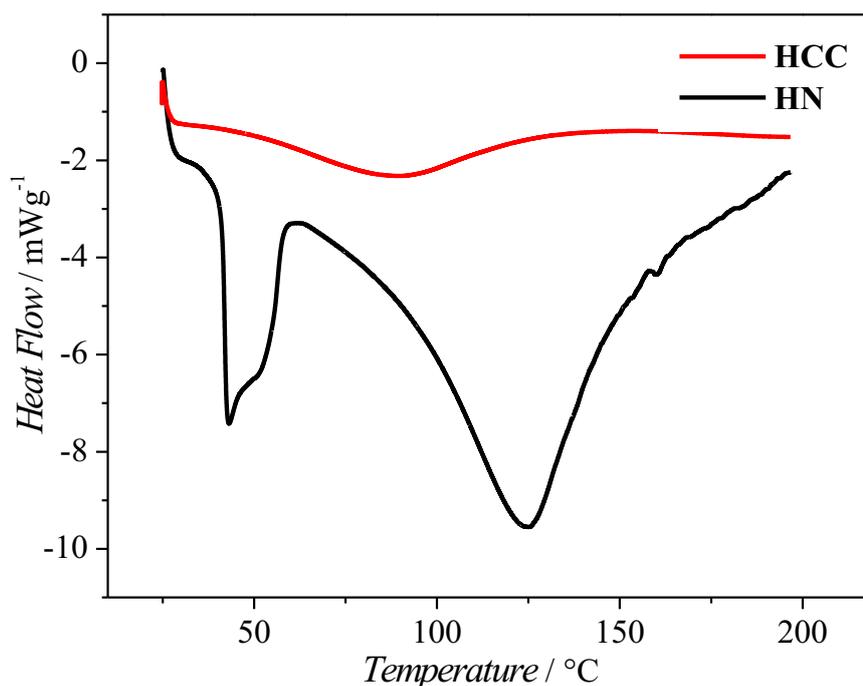
B+T+W-E+

Direcionando o foco da pesquisa para a baixa intensidade da banda 1678 cm^{-1} (Característica de Hemiceluloses naturais) e a alta intensidade da banda 1624 cm^{-1} (Característica de deslocamento, indicando cationização), foram determinadas as amostras que apresentaram comportamentos extremos, (B-T-W+E-; **B-T+W-E-**; B-T+W+E-; B+T-W+E-; **B+T+W+E+**; **B+T+W-E+**) e estas foram submetidas às caracterizações térmicas por DSC e TGA.

5.3.Caracterização térmica por calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

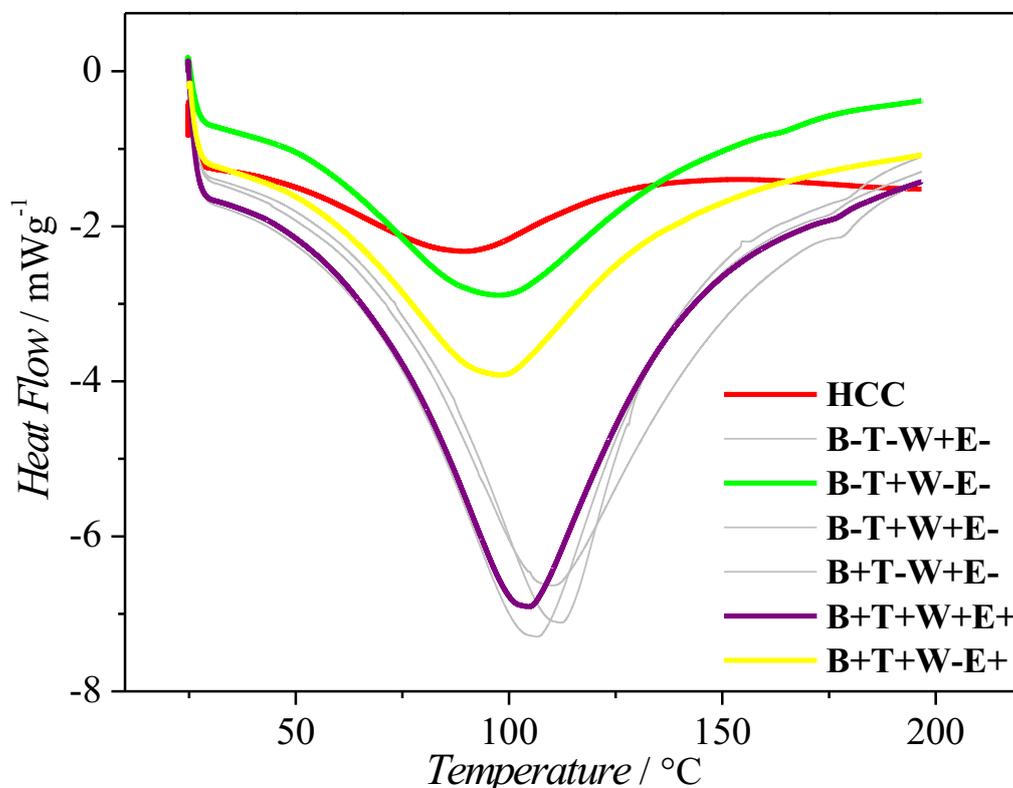
As amostras foram submetidas à caracterizações por calorimetria exploratória diferencial (DSC), que também foi realizada para as amostras contendo hemiceluloses naturais (HN), e hemiceluloses catiônicas pelo método convencional (HCC). (Figura 12)

Figura 12: Caracterização térmica por DSC das HN e HCC por DSC. a- 1ª varredura; b- 2ª varredura. Fonte: A Autora.



Por meio dessa técnica foi possível examinar as transições dos polímeros afetados pela modificação catiônica, para investigar a possibilidade de interação entre componentes e medir a extensão da interrupção das ligações de hidrogênio, bem como para quantificar a energia térmica (BILIDERIS, MAURICE, & VOSE, 1980).

Figura 13: Caracterização térmica por DSC das HCM, em comparação às HCC. a- 1ª varredura; b- 2ª varredura. Fonte: A autora.



As HCM que mais se assemelharam às HCC foram **B-T+W-E-** e **B+T+W-E+** destacadas no gráfico (Figura 13) em verde e amarelo, respectivamente visto que apresentaram menores inflexões, se aproximando da curva da **HCC**.

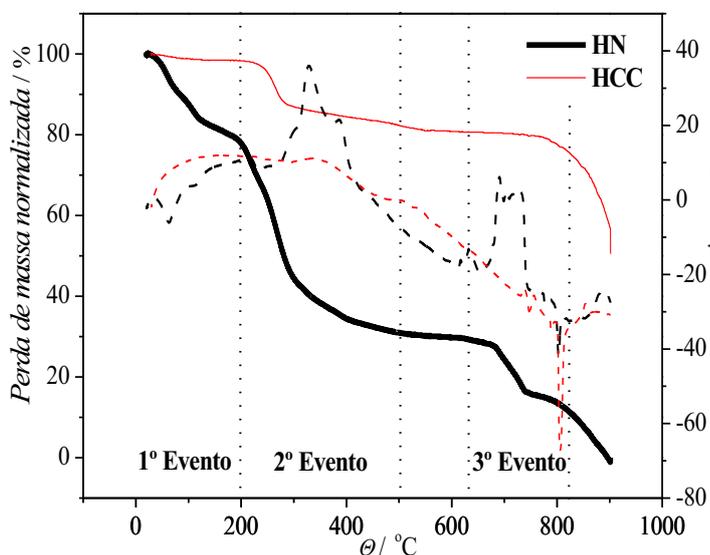
5.4. Caracterização térmica por Termogravimetria (TGA)

Na caracterização térmica por Termogravimetria (TGA), a variação das massas das amostras é acompanhada em função do tempo e da temperatura em atmosfera controlada, resultando em um gráfico de percentual de perda de massa por temperatura ao longo do tempo, chamado de termograma.

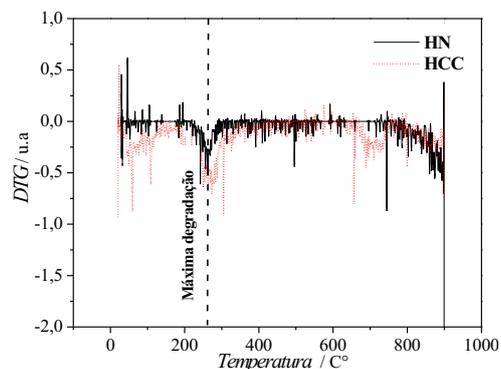
Por meio dessa técnica foi possível verificar se a incorporação do agente quaternizante (ETA) interferiu na estabilidade térmica da estrutura das Hemiceluloses em função da perda de massa com o aumento de temperatura.

As Hemiceluloses em estado natural, e as HC sintetizadas pelo método convencional (HCC) foram avaliadas quanto aos seus comportamentos térmicos e estão apresentadas na Figura 14a, e a derivada da curva de TG, a DTG, na Figura 14b.

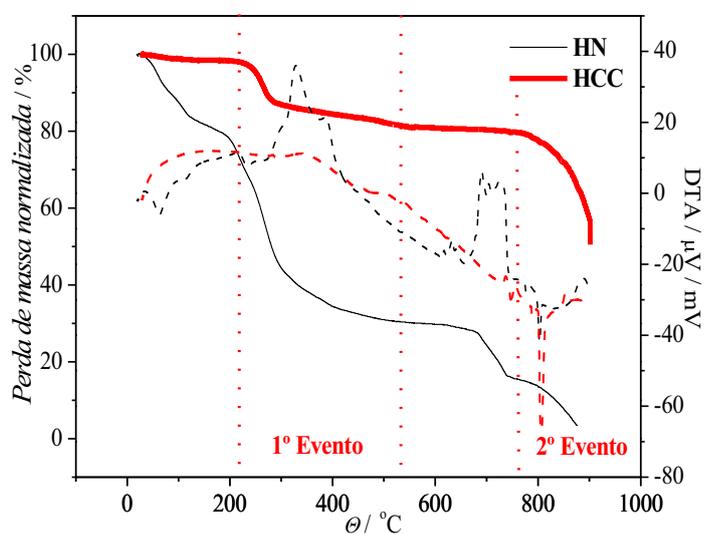
Figura 14: Caracterização térmica por: (a) TG/DTA e (b) DTG; das amostras evidenciando os eventos ocorridos nas: (1) **HN** ; (2) **HCC**. Fonte: A Autora; Adaptado de CASTRO et. *al* , 2018.



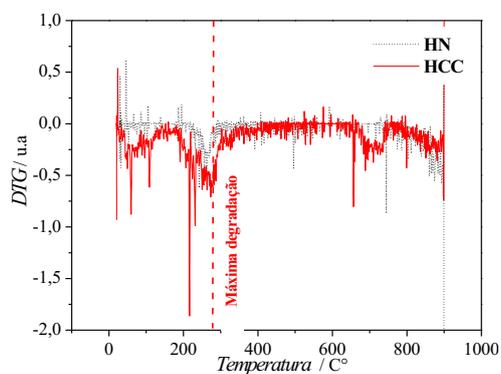
(a1)



(b1)



(a2)



(b2)

A partir das curvas de TG e DTA para **HN** foi possível observar um primeiro evento de 25 a 200 °C que corresponde a uma perda de massa de 23,0%, atribuído à dessorção de água da estrutura dos polissacarídeos. O segundo evento de 200 a 500 °C apresenta perda de massa de mais 25% no decaimento da curva com temperatura máxima de

degradação evidenciada pelo DTG em 240 °C. A amostra se mantém estável até atingir a temperatura de 630 °C onde se inicia a ocorrência de um terceiro evento de degradação das HN, sua completa degradação é observada na temperatura de 895°C demonstrando a maior instabilidade térmica da estrutura natural quando comparada à sua forma catiônica.

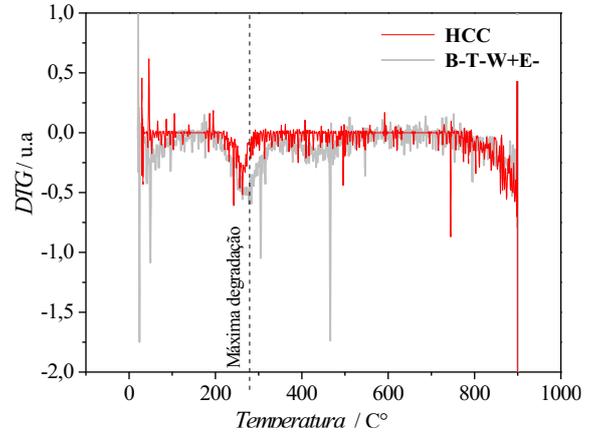
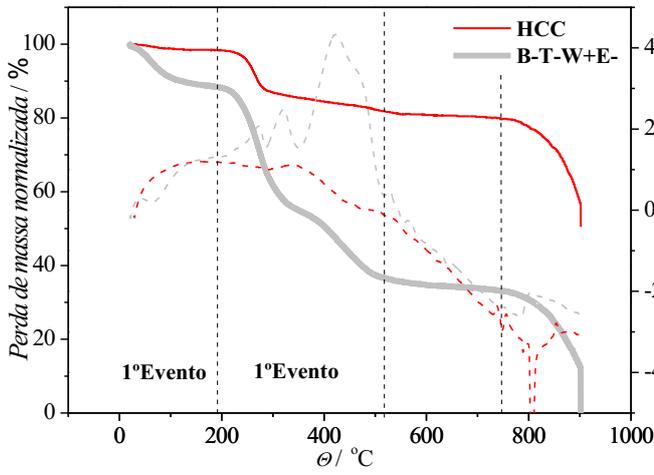
A partir das curvas de TG e DTA para **HCC** foi possível observar evento principal de degradação do polissacarídeo ocorrendo no intervalo de temperatura de 215 °C a 520 °C, com perda de massa de 9% na temperatura máxima de degradação observada pelo DTG de 280 °C. A temperatura se mantém estável, até que em 764 °C ocorre um novo evento que se estende até a temperatura de 900 °C (limite de confiabilidade do equipamento) onde o material ainda apresenta 50% de sua massa inicial demonstrando presença de sais formados ao longo do processo que provavelmente ficaram retidos à estrutura das hemiceluloses. A perda de massa de 15% no segundo evento pode ser atribuída à degradação de alguns sais formados na extração das hemiceluloses (RIBEIRO, 2013).

Os resultados observados estão de acordo com o relatado na literatura, pois a degradação térmica de hemiceluloses pode ser observada em fases com o aumento da temperatura. O primeiro estágio (<200 °C) pode ser atribuído à perda de umidade e compostos voláteis, a segunda etapa (200 - 400 °C aproximadamente) pode ser atribuída à decomposição térmica rápida de xilanas, e a terceira etapa (> 350 °C) que representa a degradação dos componentes voláteis e novos processos de carbonização dos resíduos (PENG & SHE; 2014).

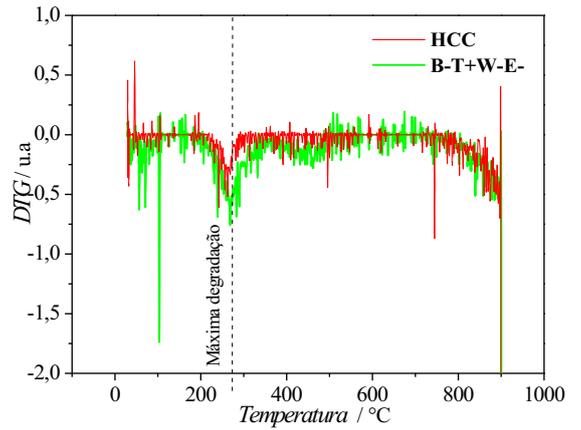
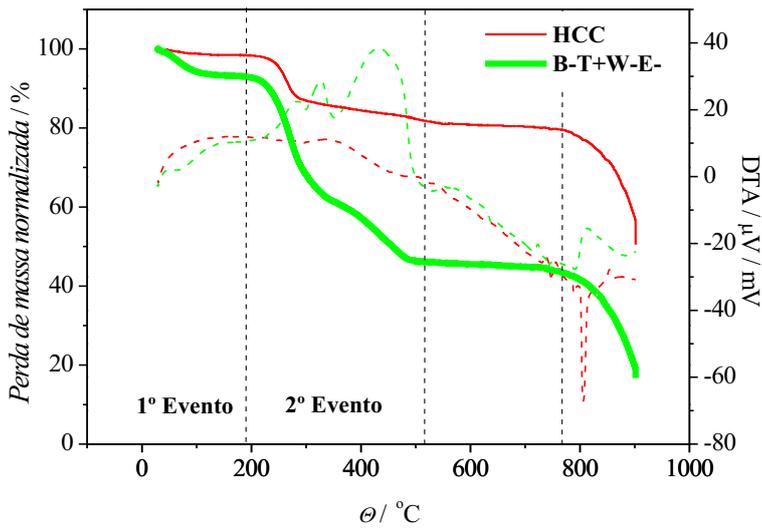
As curvas DTA para **HN** e **HCC** iniciam com uma pequena curva exotérmica, e apresenta os picos principais (degradação máxima) em 240 °C e 280 °C, respectivamente, e podem ser evidenciados nas curvas derivadas (DTG). Os picos negativos estão em concordância com a máxima taxa de degradação do TG.

O efeito da quaternização nas propriedades térmicas das hemiceluloses sintetizadas por micro-ondas foram avaliados por análise termogravimétrica apresentada na Figura 15a, e a derivada das curvas de TG, a DTG, na Figura 15b., para as amostras determinadas a partir da análise dos resultados de FT-IR, como os extremos da otimização (**B-T-W+E-**; **B-T+W-E-**; **B-T+W+E-**; **B-T-W+E-**; **B+T+W+E+**; **B+T+W-E+**).

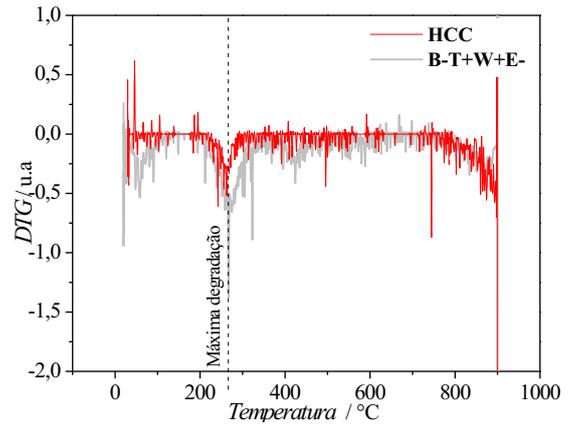
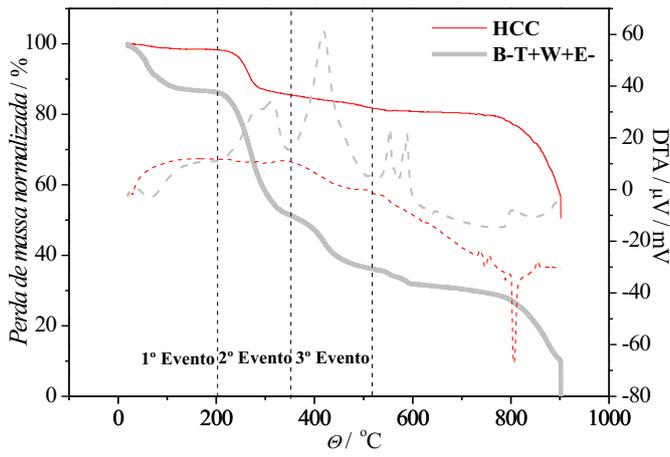
Figura 15: Caracterização térmica por: (a) TG/DTA e (b) DTG; das amostras de HCM.



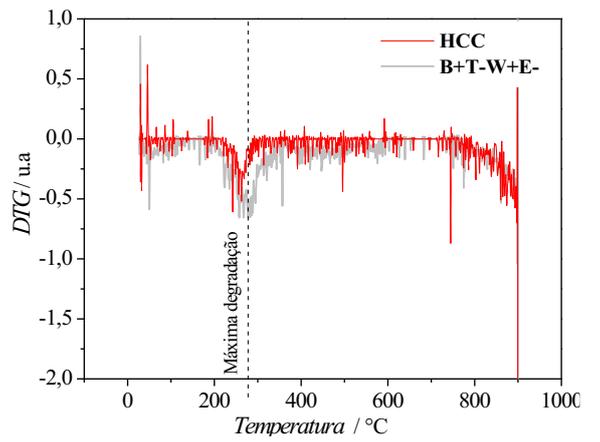
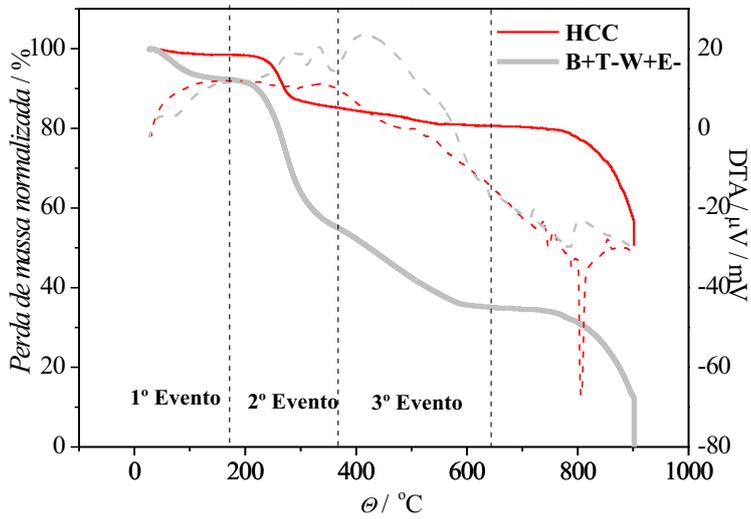
(1) B-T-W+E-



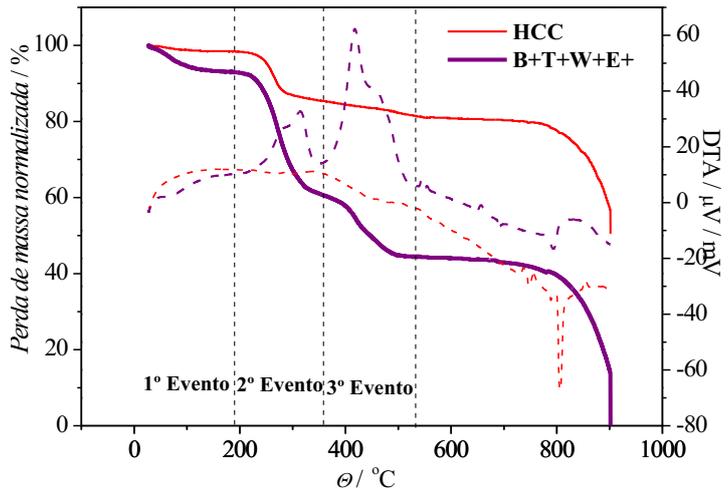
(2) B-T+W-E-



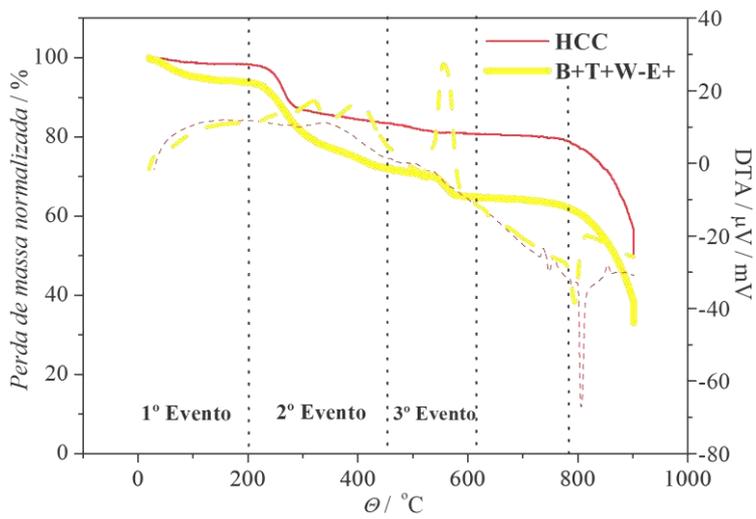
(3) B-T+W+E-



(4) B+T-W+E-



(5) B+T+W+E+



(6) B+T+W-E+

A Tabela 6, apresenta os intervalos de degradação do TG, e a perda de massa de cada intervalo de degradação.

Tabela 7: Eventos principais de degradação máxima de massa em função do intervalo de temperatura a partir dos gráficos de TGA, DTA, e DTG.

Amostra	Temperatura de degradação máxima (°C)	Perda de massa (%)	Massa residual (%) -à 900 °C -
HN	240	43	0
HCC	280	8,3	50
B-T-W+E-	264	25	0
B-T+W-E-	279	18	20
B-T+W+E-	257	26	0
B+T-W+E-	272	25	0
B+T+W+E+	274	24	14
B+T+W-E+	263	12	40

Os termogramas mostram uma primeira endoterma em torno de 100 °C que é atribuída à saída de água. Pelas curvas de TGA, DTA, e DTG, pode-se notar que as temperaturas de degradação apontam duas médias de eventos, sendo uma de 270 °C, e outra de 420 °C. Nas curvas de perda de massa, TGA, para as seis amostras, observam-se os eventos ocorrendo praticamente à mesma temperatura.

As Amostras B-T-W+E-; B-T+W+E-; e B+T-W+E-, e **B+T+W+E+** apresentaram porcentagem de perda de massa significativamente diferente do valor de perda de massa das **HCC** na temperatura de degradação máxima, enquanto que **B-T+W-E-**; e **B+T+W-E+** apresentaram valores de 18 e 12 de porcentagem de perda de massa, respectivamente, na temperatura de degradação máxima durante a caracterização termogravimétrica, estes foram os valores mais aproximados das **HCC**, o que demonstra que estas amostras apresentam maior proximidade real do caráter catiônico atribuído a partir da incorporação do agente quaternizante à estrutura da Hemiceluloses.

As Amostras B-T-W+E-; B-T+W+E-; e B+T-W+E-, apresentaram degradação total na temperatura de 900 °C (limite de confiabilidade do equipamento), enquanto que **B-T+W-E-**; **B+T+W+E+**; e **B+T+W-E+** apresentaram 20; 14 e 40 de porcentagem residual

de massa, respectivamente, após serem submetidas à caracterização termogravimétrica, demonstrando presença de sais formados ao longo do processo que provavelmente ficaram retidos à estrutura das hemiceluloses.

5.5. Aplicação dos coagulantes orgânicos no tratamento de efluentes

Para a etapa de coagulação, foram aplicados os biopolímeros: Taninos catiônicos (TC); Hemiceluloses catiônicas sintetizadas pelo método convencional (**HCC**) e por micro-ondas (**HCM**).

A amostra de Hemiceluloses catiônicas sintetizadas por indução de micro-ondas escolhida para ser empregada no tratamento físico-químico do efluente foi a **B+T+W-E+**, visto que quando submetida à análise elementar e às demais técnicas suportes de caracterização, foi a amostra que apresentou resultados mais próximos dos resultados das **HCC**.

Na primeira etapa de tratamento do efluente industrial o objetivo foi a avaliação do pH inicial do efluente ideal para aplicação dos biopolímeros catiônicos individualmente (Figura 19) tendo como base os estudos anteriores realizados pelo grupo de trabalho foram estabelecidos pontos de pH's iniciais a serem testados para o tratamento.

O primeiro ponto de pH inicial a ser testado foi o pH do efluente bruto, mensurado em 3,5 neste ponto os coagulantes foram aplicados diretamente, sem que houvesse ajuste inicial de pH. Para os segundo e terceiro pontos de pH inicial, o efluente foi alcalinizado até pH 8 e 11, respectivamente, e posteriormente foram aplicados os coagulantes até que a coagulação fosse evidenciada visualmente (Figura 16). As alcalinizações foram realizadas por meio da aplicação de uma solução de NaOH (17,5%) e com acompanhamento de pHmetro.

Os índices de eficiência na remoção de turbidez foram avaliados e apresentados por meio da Figura 17 onde estão dispostos os resultados referentes às aplicações dos biopolímeros catiônicos de forma individual: Tanino; HCC e HCM (**B+T+W-E+**). Para aplicação, as HC foram solubilizadas em meios neutro, ácido e básico. No entanto, as HC solubilizadas em meio básico não promoveram coagulação. E as HC solubilizadas em

meio ácido promoveram coagulação somente quando aplicadas de forma associadas aos Taninos catiónicos.

Figura 16: Fotografia (vista superior) do béquer evidenciando início do processo de formação dos coágulos após aplicação da HCM. Fonte: A Autora.

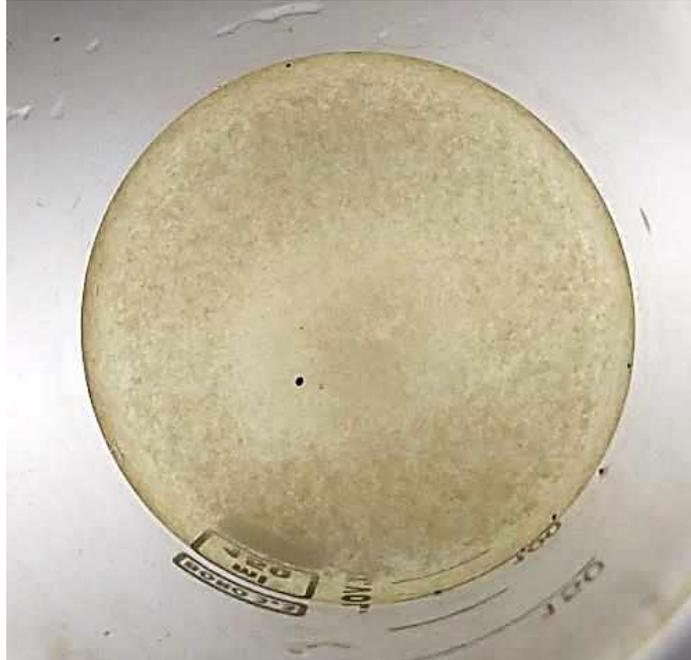
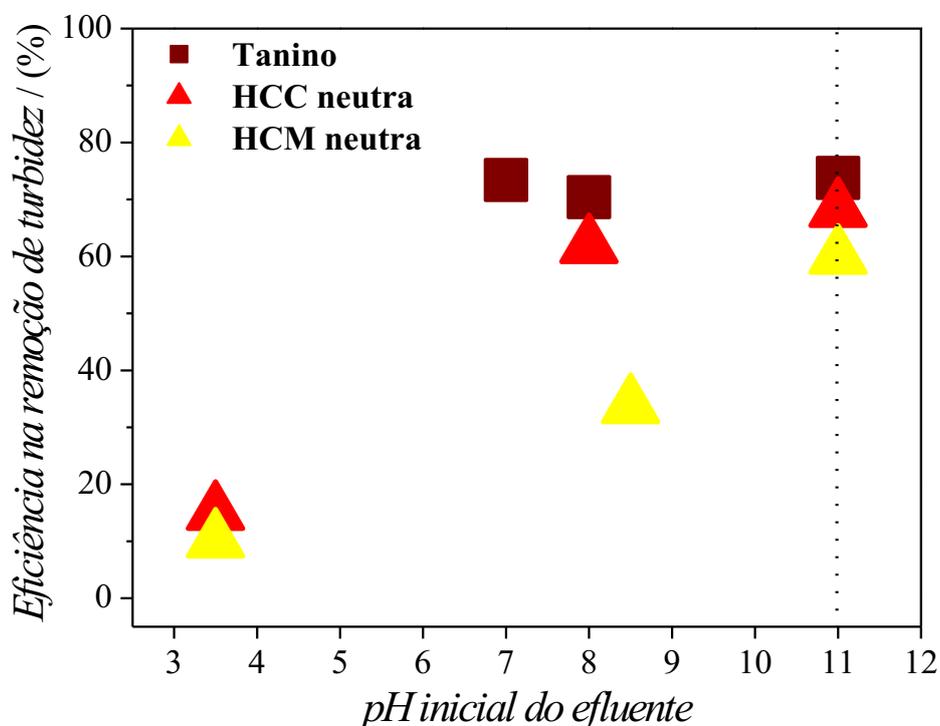


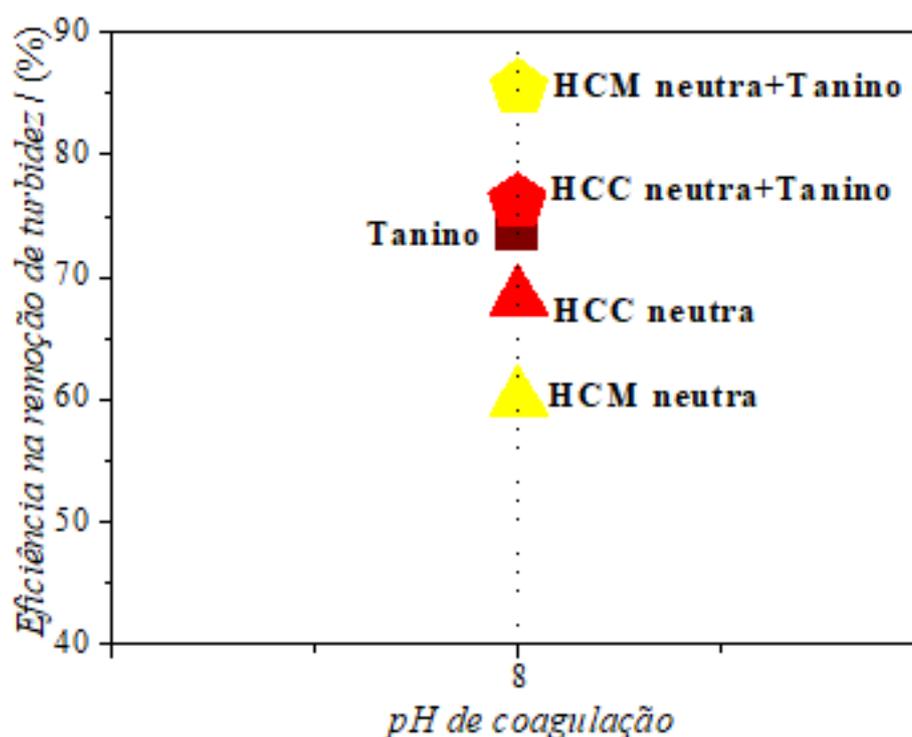
Figura 17: Eficiência na remoção de turbidez em função do pH de acidificação/alcalinização para adição dos dois coagulantes orgânicos aplicados de forma individual;. Fonte: A autora.



A Figura 17, apresenta os coagulantes catiônicos solubilizados em meio neutro aplicados de forma individual, de acordo com as faixas de pH inicial: 3,5 (pH do efluente bruto); 8 e 11. De modo em que, as maiores remoções de turbidez observadas ocorreram quando o efluente foi alcalinizado até pH 11 e posteriormente foram aplicados os coagulantes. O que já era esperado para o tanino catiônico visto que este, apresenta tendência de abaixar o pH, e conforme estudos anteriores do grupo, o pH ideal para coagulação do Tanino catiônico ocorre entre pH 8 e 9 então a alcalinização do meio se faz necessária. Com base nisto e nos resultados apontados na Figura 19 foi determinado que o ideal para o tratamento do efluente seria definir pH 11 como pH inicial de tratamento, sendo o coagulante adicionado até a faixa de pH 8 onde é observada visualmente a formação dos coágulos.

Definido o pH ideal de início de tratamento (pH 11), foi avaliada então a eficiência de remoção de turbidez entre as diferentes associações entre os polímeros catiônicos em comparativo a aplicação destes polímeros individualmente e o resultado é mostrado a partir da Figura 18.

Figura 18: Eficiência na remoção de turbidez em função do pH de acidificação/alcalinização para adição dos dois coagulantes orgânicos aplicados de forma individual;. Fonte: A autora.



A associação entre HCC solubilizadas em meio neutro e Tanino catiônico (**HCC neutra + Tanino**), resultou em 76% de eficiência na remoção da turbidez inicial conforme apontado pela Figura 20, e demonstrou um aumento de aproximadamente 7% quando comparada a atuação das **HCC neutra** aplicada individualmente, e de aproximadamente 3% quando comparada a atuação do **Tanino catiônico** individualmente.

As HCM associadas ao Tanino catiônico (**HCM neutra + Tanino**) promoveram 86% de eficiência na remoção de turbidez dos efluentes industriais conforme apresentado pela Figura 18 e, resultaram em um aumento de aproximadamente 26% quando comparada a atuação das HCM aplicada individualmente e, de aproximadamente 13% quando comparada a atuação do **Tanino catiônico** individualmente.

Foi observado que todos os coagulantes aplicados de forma individual e associada promoveram eficiências de remoção de turbidez superiores a 60%. A eficiência de **HCM**

neutra +Tanino foi significativamente superior à eficiência dos demais polímeros catiônicos aplicados individualmente e, em associação.

Tabela 8: Eficiência na remoção de turbidez, após aplicação dos coagulantes, calculados em meio neutro, e em relação a cada tratamento.

pH	Eficiência na remoção de turbidez / (%)				
	Tanino catiônico	HCC neutra	HCM neutra	HCC neutra +Tanino	HCM neutra + Tanino
3,5	-	15	10	-	-
8	70	62	35	-	-
11	73	69	60	76	86

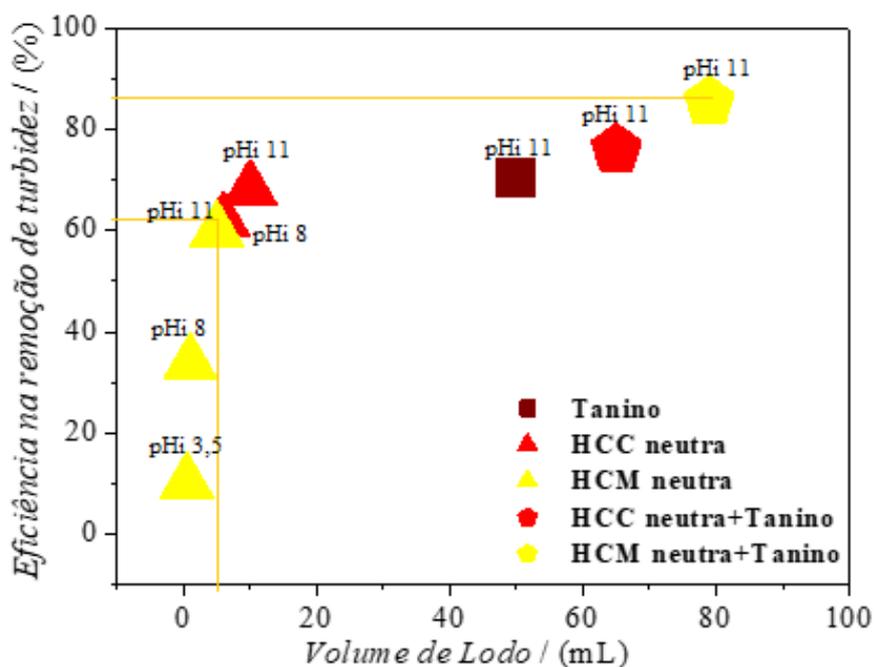
Fonte: a autora.

A partir da Figura 20 e dos dados apresentados na Tabela 7, foi possível observar que a associação dos coagulantes ocasionou aumentos na eficiência de remoção da turbidez do efluente, quando comparadas a aplicação dos polímeros catiônicos individualmente.

Foi avaliado o volume de lodo gerado por meio de sedimentação em cone *Imhoff*®, o resultado é apresentado abaixo por meio da Figura 19.

Figura 19: Avaliação do volume de lodo residual após o tratamento físico-químico.

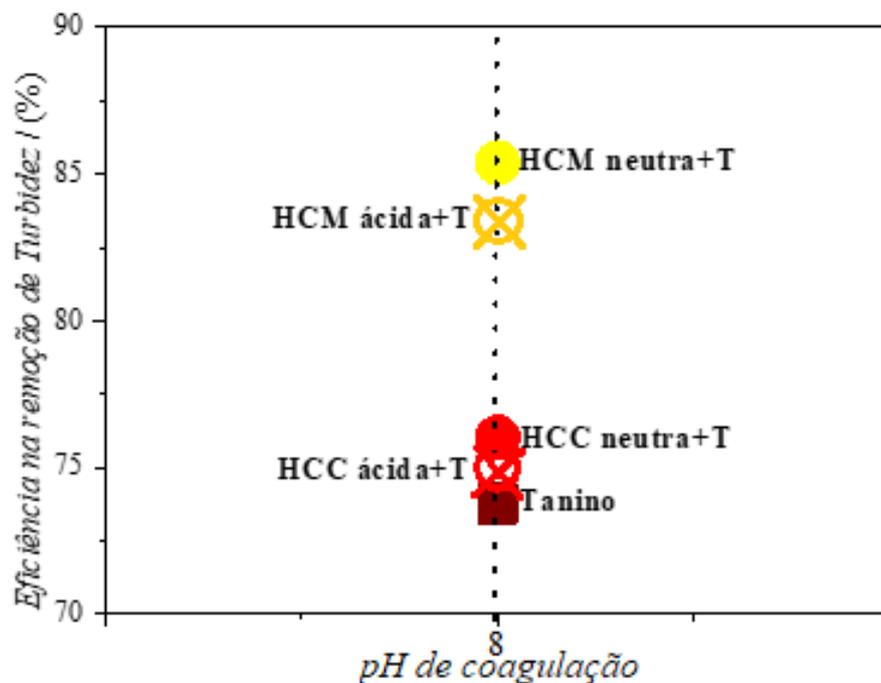
Fonte: A autora (CASTRO *et. al*, 2019).



Quando observados os volumes de lodo residual gerados a partir das aplicações das HC de forma individual em pH inicial de tratamento 11, houve formação de lodo mais denso resultando em menores volumes de lodo residual, e índices de eficiência de remoção de turbidez superiores a 60%. A aplicação das HC solubilizadas em meio neutro e associadas aos taninos resultaram nos pontos de maiores índices de eficiência na remoção de turbidez, no entanto também apresentaram os maiores volumes de lodo residual, visto que os coloides/sólidos presentes no efluente que foram removidos por meio do processo de formação dos coágulos, se acumularam e formaram lodo residual menos denso e portanto, influenciou em um maior volume de lodo, o que de acordo com RIBEIRO (2017b), pode comprometer as futuras etapas de tratamento de efluentes, portanto para futuros tratamentos serão trabalhadas rotas que também visem a redução do volume de lodo.

Posteriormente, foi testada também a aplicação dos coagulantes associados para as HCs solubilizadas em meio ácido conforme mostrado pela Figura 20.

Figura 20: Eficiência na remoção de turbidez em função do pH de alcalinização para adição dos dois coagulantes orgânicos associados; Fonte: A autora (CASTRO *et. al*, 2019).



A Figura 20 apresenta um comparativo entre as soluções de solubilização das HC associadas ao Tanino Catiônico, apontando para o aumento na eficiência que a associação promove na remoção da turbidez residual dos efluentes. Destaca-se que as **HCM + Tanino** (neutras e ácidas), por apresentarem aumento de aproximadamente 13% de eficiência na remoção da turbidez, e que as HC's solubilizadas em meio ácido apresentaram o segundo maior índice de eficiência na remoção de turbidez.

Os volumes de lodo residual na coagulação foram avaliados também para cada tratamento físico-químico de modo a estabelecer uma relação quanto à eficiência da remoção de turbidez (Figura 21).

Avaliando a eficiência de remoção de turbidez em função do volume de lodo produzido, pode-se chegar à conclusão de que a HCM em meio ácido promoveu menor volume de lodo e segundo RIBEIRO (2017b) para as futuras etapas de tratamento de efluentes serem eficientes é importante que o volume de lodo gerado seja reduzido (Figura 22).

Figura 21: Eficiência na remoção de turbidez em função do volume de lodo residual após os tratamentos físico-químicos do efluente. Fonte: A autora (CASTRO *et. al*, 2019).

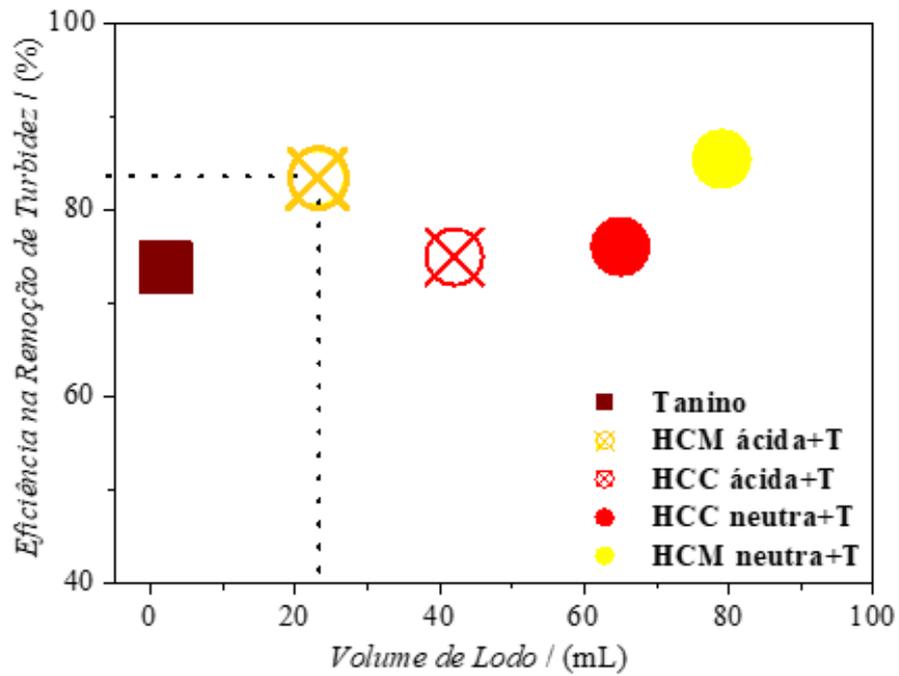
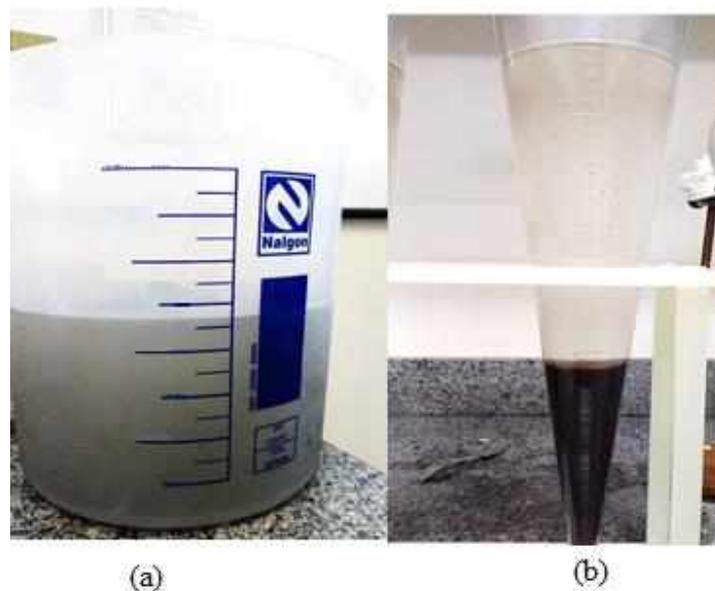


Figura 22: Aspecto visual do efluente: (a) Bruto ; e (b) tratado por meio da utilização de HCM solubilizada em meio ácido associadas aos Taninos Catiônicos (HCM ácida +T). Fonte: A Autora.



Por fim, a comparação dos aumentos de eficiência para cada associação de Tanino catiônico às HC's solubilizadas em meios neutros e ácidos é mostrada por meio da Tabela 8.

Tabela 8: Variação do aumento da eficiência na remoção de turbidez para a aplicação dos coagulantes associados, para HC's em meios neutros e ácidos em relação à eficiência do tratamento utilizando Tanino catiônico e ao volume de lodo gerado.

	Tanino catiônico	HCC neutra + Tanino	HCM neutra + Tanino	HCC ácida + Tanino	HCM ácida + Tanino
(%) de Ef. na remoção de Turbidez	73	76	86	75	83
VLodo (mL)	5	65	78	41	23

Fonte: a autora.

6. CONCLUSÕES

Diante do atual cenário de uso dos coagulantes inorgânicos, como é o caso do sulfato de alumínio, e sua ligação direta com problemas de saúde pública, além da alta permanência nos corpos hídricos resultado da não biodegradabilidade, a aplicação de coagulantes orgânicos na etapa de coagulação do processo de tratamento físico-químico de efluentes se mostrou uma alternativa viável assim como observados a partir dos resultados obtidos neste trabalho, em que a aplicação das hemiceluloses catiônicas obtidas a partir das cascas de amendoim se mostrou eficiente para a etapa de coagulação no tratamento físico-químico de efluentes.

As amostras de hemiceluloses catiônicas oriundas das cascas de amendoim, sintetizadas por indução de micro-ondas foram caracterizadas espectroscopicamente na região do infravermelho (FTIR), cujos espectros apontaram a presença das bandas características de hemiceluloses e intensificação da banda em 1624 cm^{-1} característica de cationização. As caracterizações térmicas por TGA e DSC também apontaram características de cationização, chamando atenção para a amostra **B+T+W-E+** que é a que mais se assemelha em estabilidade à variação de temperatura à curva das hemiceluloses cationizadas pelo método convencional. Então, tanto pelo aspecto visual e de solubilidade, quanto pelos principais modos vibracionais referentes à quaternização, podemos afirmar que as hemiceluloses de fato foram cationizadas pela síntese por indução de micro-ondas.

Todos os biopolímeros catiônicos testados como coagulantes/auxiliares de coagulação (Tanino, **HCC**, e **HCM**) promoveram formação de flocos na etapa de coagulação e, resultaram em eficiências superiores a 60% na remoção da turbidez dos efluentes de indústria alimentícia. As **HCC** e **HCM** solubilizadas em meio básico não promoveram coagulação do efluente, demonstrando que os meios neutro e ácido proporcionam melhor atuação individual das HC's no processo de coagulação dos efluentes. A eficiência na remoção da turbidez almejada foi alcançada, entretanto ainda é necessário estabelecer rotas de tratamento que visem a diminuição do volume de lodo.

Quando aplicados de forma associada, os Taninos e HC's – tanto em meio neutro quanto no meio ácido - promoveram aumentos significativos na eficiência de remoção da turbidez residual, indicando maior eficácia no processo de coagulação. As **HCM + Tanino** solubilizadas em meio neutro apresentaram o maior índice de turbidez, e as **HCM**

+ Tanino solubilizadas em meio ácido resultaram no menor Vlado visto que promoveram a formação de um lodo residual mais denso.

Neste sentido, a síntese assistida por micro-ondas apresenta vantagens em seu processo produtivo quando comparadas com a síntese convencional das **HCC**, visto que demandam menor tempo de síntese, e menores quantidades de reagentes, para promoverem à incorporação do agente quaternizante na estrutura das hemiceluloses, ao todo a síntese por micro-ondas apresenta redução de 87% do tempo quando comparada com a síntese convencional.

Ademais, o trabalho seguirá com estudos futuros de otimização das variáveis de síntese de Hemiceluloses Catiônicas e comparação com síntese por micro-ondas em um reator hidrotermal, visando garantir controle da temperatura do processo, fator este não estudado no presente trabalho.

Portanto, conclui-se que o emprego da irradiação por micro-ondas como fonte de aquecimento para sínteses orgânicas, representou um avanço significativo para os estudos do grupo de pesquisa do Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes (LAETE) e para a área de pesquisa de síntese de Hemiceluloses Catiônicas. Visto que, envolveu a economia energética para o processo da síntese resultando a este trabalho, o atendimento de três princípios da química verde sendo eles: (a) Diminuição do uso de solventes e auxiliares; (b) Eficiência energética e ; (c) Uso de substâncias provenientes de fontes renováveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

_____. **Água na Indústria: uso e coeficientes técnicos**. Brasília: ANA, 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Manual de Usos Consuntivos da Água no Brasil**. Brasília: ANA, 2020. Disponível em: <<http://snirh.gov.br/usos-da-agua/>>. Acesso em: 06 de julho de 2020.

ALVES A.G.T.; CASTRO, J.N.S; RIBEIRO, E.A.M.; CANOBRE, S.C.; FILHO, G.R.; AMARAL, F.A.. **Investigação da atuação das Hemiceluloses Catiônicas como coagulantes primários no tratamento de efluente Industrial**. *23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (23º CBECIMAT)*, 2018 .

ANASTAS, P.; WARNER, J. **Green Chemistry: Theory and Practice**. 1. ed. New York: *Oxford University Press*, 1998.

ARAÚJO. K. S.; ANTONELLI.R.; GAYDECZKA. B.; GRANATO. A. C.; MALPASS G. R. P. **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais**. *Ambiente & Água*, 2016.

DOI: 10.4136/ambi-agua.1862

BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. X.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C. F.; SABADINI, E. **Aquecimento em Forno de Micro-ondas/Desenvolvimento de Alguns Conceitos Fundamentais**. *Química Nova*,V.24 p. 901-904, 2001.

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, fev. 2011.

DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.12.075

BIGAND, V.; PINEL, C.; PEREZ, D. S.; RATABOUL, F.; HUBER, P.; PETIT-CONIL, M. **Cationisation of galactomannan and xylan hemicelluloses**. *Carbohydrate Polymers*, 85, 138–148, 2011.

BILIDERIS, C. G., MAURICE, T. J., & VOSE, J. R. **Starch gelatinization phenomenon studied by differential scanning calorimetry**. *Starch/ Stärke*, 45, 1669–1680, 1980.

BONDY S.C., **Low levels of aluminum can lead to behavioral and morphological changes associated with Alzheimer’s disease and age-related neurodegeneration**, *Neurotoxicology*, 2015. PMID: 26687397

DOI: 10.1016/j.neuro.2015.12.002

BONGIOVANI, M. C.; KONRADT-MORAES, L. C.; BERGAMASCO, R.; LOURENÇO, B. S. S.; TAVARES, C. R. G. **Os benefícios da utilização de coagulantes**

naturais para a obtenção de água potável. *Acta Scientiarum. Technology*, Vol. 32, n. 2, p. 167-170, 2010.

DOI:10.4025/actascitechnol.v32i2.8238

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>.

Acesso em: 06 de julho de 2020.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A.. **Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes.** *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 2011, Vol.6, p. 127-139. ISSN 1809-8797

CASTRO, J.N.S.; ALVES, A.G.; RIBEIRO, E. A.; FILHO, G.R.; CANOBRE, S.C.; AMARAL, F.A. **Síntese de hemicelulose catiônica por indução de micro-ondas para aplicação em tratamento físico-químico de efluentes industriais,** *CBECIMAT*, 2018.

CASTRO, J.N.S.; RIBEIRO, E.A.M.; ALVES A.G.T.; CANOBRE, S.C.; FILHO, G.R.; AMARAL, F.A.. **Aplicação de coagulantes orgânicos catiônicos sintetizados por indução de micro-ondas para o tratamento de efluentes industriais** *Recursos Hídricos em foco – Volume 1. 1ed.: Editora Poisson, 2019.*

CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais.** São Paulo: *Engenho Editora Técnica Ltda.* 2016.

CHEN, Y.; ZHANG, H.; WANG, Y.; NIE, S.; LI, C.; XIE, M. **Acetylation and carboxymethylation of the polysaccharide from Ganoderma atrum and their antioxidant and immunomodulating activities.** *Food Chemistry*. V. 156, p. 279–288, 2014.

DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.01.111

CONAB – **Campanha Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da Safra Brasileira. Grãos.** v.2 - Safra 2014/15, n.5 – Quinto Levantamento, 2015.

CSEKE, L. J.; KIRAKOSYAN, A.; KAUFMAN, P. B.; WARBER, S.; DUKE, J. A.; BRIELMANN, H. L. **Natural products from plants.** *New York: CRC Press, 2006.*

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

DUARTE, P. D.; SANGI, D. P.; CORRÊA, A. G. **Síntese de compostos N-heterociclos empregando micro-ondas.** *Virtual Química*, Vol. 2, n 2, p 204-213, 2010.

DOI: 10.5935/1984-6835.20100019

ECKENFELDER JR., W.W. **Industrial Water Pollution Control, Singapore.** *McGraw-Hill, Singapore.* 1989.

EXLEY, C.; KORCHAZHKINNA, O.V. **Promotion of formation of amyloid fibrils by aluminum adenosine triphosphate (Al-ATP).** *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2001. PMID: 11374584
DOI: 10.1016/s0162-0134(01)00171-4

EXLEY, C., MOLD, M. **The binding, transport and fate of aluminum in biological cells.** *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2015.
DOI: 10.1016/j.jtemb.2014.11.002

FLEER, G.J. **Polymers at interfaces and in colloidal dispersions.** *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 159, p. 99-116, 2010.
DOI: 10.1016/j.cis.2010.04.004

GANDINI A. **The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology.** *Green Chemistry*, v. 13, p. 1061 – 1083, 2011.

GÁSPÁR, M.; KÁLMÁN, G.; RÉCZEY, K. **Corn fiber as a raw material for hemicellulose and ethanol production.** *Process Biochemistry*, v. 42, n. 7, p.1135-1139, 2007.
DOI: 10.1016/j.procbio.2007.04.003.

GATANI, M. P., ARGUELLO, R., MEDINA, J. C., et al., **Viabilidade técnica de produção e propriedades de painéis de partículas de casca de amendoim,** *Revista Materia*, v.18, pp. 1286-1293, 2013. ISSN 1517-7076

GAWANDE M.B., BONIFÁCIO V. D. B., LUQUE R., BRANCO P. S., VARMA R. S. **Solvent-Free and Catalysts-Free Chemistry: A Benign Pathway to Sustainability.** *ChemSusChem, Weinheim*, v. 7, p. 24 – 44, 2014.

GEDYE R., SMITH F., WESTAWAY K., ALI H., BALDISERA L., LABERGE L., ROUSELL J. **The use of microwave ovens for rapid organic synthesis.** *Tetrahedron Letters*, v. 27, 279 – 282, 1986.

GIGUERE R. J., BRAY T. L., M. DUNCAN S., MAJETICH G. **Application of commercial microwave ovens to organic synthesis.** *Tetrahedron Letters*, v. 27, p. 4945 – 4948, 1986

GONG, R.; DING, Y.; LIM.; YANG, C.; LIU, H.; SUN, Y. **Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution.** *Dyes and Pigments*, 2005. ISSN :0143-7208
DOI:10.1016/j.dyepig.2004.05.005

KÁLMÁN, G., RÉCZEY, K. **Possible ways of bio-refining and utilizing the residual lignocelluloses of corn growing and processing,** *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 51(2), pp. 29-36, 2007.
DOI: 10.3311/pp.ch.2007-2.05

KAPPE C. O. **Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis.** *Angewandte Chemie International Edition*, 2004.
DOI: 10.1002/anie.200400655

KAPPE C. O. **Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry.** *Chemical Society Review*, 2008.

DOI: 10.1039/B803001B

KAPPE C. O., PIEBER B., DALLINGER D. **Microwave Effects in Organic Synthesis: Myth or Reality?** *Angewandte Chemie International Edition*, v. 52, p. 1088 – 1094, 2013

LAMB, L. H.; DECUSATI, O. G. **Manufacturing process for quaternary ammonium tannate, a vegetable coagulating/flocculating agent.** U.S. Patent 6478986 B1, 2002.

LANDIM A. S., RODRIGUES FILHO G., SOUSA R. M. F., RIBEIRO E. A. M., DE SOUZA F. R. B., VIEIRA J. G., ASSUNÇÃO R. M. N., CERQUEIRA D. A. **Application of cationic hemicelluloses produced from corn husk as polyelectrolytes in sewage treatment.** *Polimeros Ciência e Tecnologia*, v. 23, p. 468-472, 2013.

DOI:10.4322/polimeros.2013.054

LEWANDOWICZ, G.; FORMAL, J.; WALKOWSKI, A.; MACZYNSKI, M.; URBANIAK, G.; SZYMANSKA, G. **Starch esters obtained by microwave radiation-structure and functionality.** *Industrial Crops and Products*, v. 11, p. 249–257, 2000.

LO MONACO, P. A. V., MATOS, A. T., PEREIRA, M. dos S., EUSTÁQUIO JÚNIOR, V., BATISTA, A. P. da S., BAKER, S. A. A. **Efeito da adição de diferentes substâncias químicas no extrato de sementes de moringa utilizado como coagulante no tratamento de esgoto sanitário.** *Engenharia Agrícola, Jaboticabal*, v. 33, n. 5, p. 1038-1048, 2013.

DOI: 10.1590/s0100-69162013000500015.

MANDA, I.K. M.; CHIDYA, R. C. G.; SAKA, J. D. K.; BISWICK, T. T. **Comparative assessment of water treatment using polymeric and inorganic coagulants.** *Physics And Chemistry Of The Earth Elsevier BV*, v. 93, p.119-129, 2016.

DOI: 10.1016/j.pce.2015.09.008.

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 de Química*, v. 6, p. 2-15, 2014.

MANGRICH, G. L.; DUARTE, F. V.; OLIVEIRA, S. B. **Uso de sementes de *Moringa oleifera* na remoção da turbidez de água para abastecimento.** *Revista Ambiente e Água*, Taubaté, v. 10, n. 2, p. 454-463, 2015.

MCKENDRY, P. **Energy production from biomass (part1): overview of biomass.** *Bioresource Technology*, v. 83, p. 37-46, 2002

MINAS GERAIS, Decreto Estadual 47705/ 2019, Art. 2. Disponível em: <http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=49498>. Acesso em: 16 de ago. 2020.

MENESES, M.O.; FORTUNY, M.; **Esterificação em Reator Micro-Ondas empregando Líquidos Iônicos** - Relatório Parcial Bibliográfico. Instituto de Tecnologia e Pesquisa, 2010.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse**. 3 ed. *New York: Mc Graw Hill*. 1334 p. 1991.

MORAES, D.P.; BIZZI, C.A.; NÓBREGA, J.A.; FLORES, E.M.M.; NOGUEIRA, A.R.A.; BARIN, J.S.; MESKO, M.F.. **Preparo de Amostras Assistido por Radiação Micro-ondas**. Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar. EditSBQ p. 313-383., 2016.

MORAIS, J. P. S, ROSA, M. F. R, MARCONCINI, J. M. **Procedimentos Para Análise Lignocelulósica**. *Embrapa*, 2010.

NEPOMUCENO, T. C. **Estudo da aplicabilidade de coagulantes orgânicos e inorgânicos no tratamento de água para abastecimento público**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande, 2016.

OLIVEIRA, C.; RUBIO, J. **Série Tecnologia Ambiental. Mecanismos, técnicas e aplicações da agregação no tratamento mineral e ambiental**. CETEM/MCT, 2011

OLIVEIRA, J. R., **Síntese assistida por micro-ondas e caracterização estrutural de novas resinas termorrígidas**, Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Ceará, 2018.

OU, K.; GU, L. **Absorption and metabolism of proanthocyanidins**. *Journal of Functional Foods*, v.7, p.43-53, 2014.
DOI: 10.1016/j.jff.2013.08.004

PARK, SOO-JIN; SEO, MIN-KANG. **Intermolecular Force. Interface Science And Composites**, p.1-57, *Elsevier* 2011.
DOI: 10.1016/b978-0-12-375049- 5.00001-3

PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. *Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento)* - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2001.

PENG, P.; SHE, D. **Isolation, structural characterization, and potential applications of hemicelluloses from bamboo: A review**. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 112, p. 701–720, 2014.
DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.06.068

PETROBRÁS, **Petroquímica e Fertilizantes**, 2020. Disponível em:
<<https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/petroquimica-e-fertilizantes/>> . Acesso em: julho de 2020.

POYER, A.; SCHAEFER, L.. **Obtenção de taninos a partir do extrato hidroalcoólico de folhas e flores de Lippia alba.** *Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Industrial)* – Universidade Tecnológica Federal do Paraná., 2014.

RAQUEZ J. M., DELEGLISE M., LACRAMPE M. F., KRAWCZAK P. **Thermosetting (bio) materials derived from renewable resources: A critical review.** *Progress in Polymer Science*, v. 35, p. 487 – 509, 2010.

REN, J. L.; SUN, R. C.; LIU, C. F.; CHAO, Z. Y.; LUO, W. **Two-step preparation and thermal characterization of cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride hemicellulose polymers from sugarcane bagasse.** *Polymer Degradation*, v. 91, p. 2579-2587, 2006.

DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.05.008

REN, J. L.; SUN, R. C.; LIU, C. F.; LIN, L.; HE, B. H. **Synthesis and characterization of novel cationic SCB hemicelluloses with a low degree of substitution.** *Carbohydrate Polymers*, v. 67, p. 347-357, 2007.

DOI:10.1016/j.carbpol.2006.06.002

RENAULT, F., SANCEY, B., BADOT, P.-M., CRINI, G. **Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach.** *European Polymer Journal* Elsevier BV., v. 45, n. 5, p.1337-1348, 2009.

DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.12.027

RIBEIRO, E. A. M. **Síntese, caracterização e aplicação de membranas de acetato de celulose a partir da reciclagem da palha de milho em processo de ultrafiltração.** *Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra)* - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

RIBEIRO, E. A.; RODRIGUES FILHO, M. G.; ROZENO, N. S.; NOGUEIRA, J. M. B. A.; RESENDE, M. A.; THOMPSON JUNIOR, J. P.; VIEIRA, J. G.; CANOBRE, S. C.; AMARAL, F. A.. **Polymeric polyelectrolytes obtained from renewable sources for biodiesel wastewater treatment by dual-flocculation.** *Express Polymer Letters*, Vol. 11, p.504-517, 2017a.

DOI: 10.3144/expresspolymlett.2017.47

RIBEIRO, E. A. M. **Lignocelulósicos nos processos de purificação de biodiesel por via úmida utilizando floculantes de fontes renováveis e processo de separação com membranas de celulose regenerada.** *Tese (Doutorado em Biocombustíveis)* - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017b. Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2017.105>

RIBEIRO, E. A. M.; DE SOUZA, F. R. B.; AMARAL, F. A.; RODRIGUES FILHO, G.; DE SOUSA, R. M. F.; VIEIRA, J. G.; COSTA, T. F. R.; THOMPSON JUNIOR, J. P.; DE ASSUNÇÃO, R. M. N.; CANOBRE, S. C.. **Utilização de hemiceluloses catiônicas, obtidas a partir do aproveitamento da palha de milho, associadas com tanino para o tratamento de efluentes de lavanderia industrial.** *Química Nova*, p.17-24., 2017c.

DOI:10.21577/0100-4042.20160147.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental.- 2. Ed. Porto Alegre, Bookman editora, 2009.**

ROZENO, N. S. **Investigação do uso de Floculantes de Fontes renováveis para o tratamento físico-químico de efluente industrial de processamento de milho. Trabalho de Conclusão de curso (Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Uberlândia., 2019.**

SILLANPÄÄ, M.; NCIBI, M. C.; MATILAINEN, A.; VEPSÄLÄINEN, M. **Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. Chemosphere, v. 190, p.54-71, jan. 2018.**
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.09.113

SOUZA, F.R. B. **Síntese e caracterização de hemiceluloses catiônicas, a partir do reaproveitamento da palha de milho.** Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de Uberlândia, 2012.

SUFLET, D. M.; POPESCU, I.; PELIN, I. M.; NICOLESCU, A.; HITRUC, G. **Cationic curd lan: Synthesis, characterization and application of quaternary ammonium salts of curd lan. Carbohydrate Polymers, 2015.**
DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.01.050.

TANAC. **Manual prático para uso em estações de tratamento de águas de abastecimento.** Montenegro, 2003.

TAVERNARI, F. C.; CARVALHO, T. A.; ASSIS, A. P.; LIMA, H. J. D. **Polissacarídeo não-amiláceo solúvel na dieta de suínos e aves. Revista Eletrônica Nutritime. v.5, n.5, p.673-689, set./out. 2008.**

TINÉ, M.A.S.; SILVA, C.O.; LIMA, D.U.; CARPITA, N.C.; BUCKERIDGE, M.S. **Fine structure of a mixed-oligomer storage xyloglucan from seeds of Hymenaea courbaril. Carbohydrate Polimers, V. 66, p. 444-454, 2006.**

VALVERDE, K. C. **Avaliação do processo de tratamento de água utilizando a associação do coagulante natural Moringa oleifera Lam e coagulantes químicos.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – PPEQ, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

VAZ, L. G. L. **Processo de coagulação/floculação no tratamento de efluentes de galvanoplastia.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). 98 p. Toledo: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2009.

VIEIRA, R. G. P., RODRIGUES FILHO, G., DE ASSUNÇÃO, R. M. N., MEIRELES, C. S., VIEIRA, J. G., DE OLIVEIRA, J. S. **Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. Carbohydrate Polymers, Vol. 67, p. 182-189, 2007.**
DOI:10.1016/j.carbpol.2006.05.007.

WANDERLEY, K. A.; JÚNIOR, S. A.; PAIVA-SANTOS, C. O. **Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas como metodologia sintética eficiente para obtenção da rede metalorgânica [Zn(BDC)(H₂O)₂].** *Química Nova*, Vol.34, p.434-438, 2011. ISSN 0100-4042.

DOI: 10.1590/S0100-40422011000300013.

WARBY, R.; JOHNSON, C. E.; DRISCOLL, C. T. **Changes in Aluminum Concentrations and Speciation in Lakes Across the Northeastern U.S. Following Reductions in Acidic Deposition.** *Environmental Science and Technology*, 2008.

DOI: 10.1021/es801125d

WEI, Y.; CHENG, F.; ZHENG, H. **Synthesis and flocculating properties of cationic starch derivatives.** *Carbohydrate Polymers*, Vol.42, 2008.

DOI: 10.1016/j.carbpol.2008.04.026

WU R. L., WANG X. L., LI F., LI H. Z., WANG Y. Z. **Green composite films prepared from cellulose, starch and lignin in room-temperature ionic liquid.** *Bioresource Technology*, v. 100, p. 2569 – 2574, 2009.

XU, F.; JIANG, J-X.; SUN, R-C.; SHE, D.; PENG, B.; SUN, J-X.; KENNEDY, J. F. **Rapid esterification of wheat straw hemicelluloses induced by microwave irradiation.** *Carbohydrate Polymers*, v.73, p.612–620, 2008.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. **Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis.** *Fuel*, V. 86, p. 1781-1788, 2007.

DOI: 10.1016/j.fuel.2006.12.013

YUAN, H.; YANG, B. L.; ZHU, G. L. **Synthesis of Biodiesel Using Microwave Absorption Catalysts,** *Energy & Fuels*, 23, p. 548-552, 2009

ZHANG, M. L. Z. et al. **Roles of magnetic particles in magnetic seeding coagulation-flocculation process for surface water treatment.** *Elsevier*, 2018.

DOI: 10.1016/j.seppur.2018.11.011.

ZOCCOLA, M. S.; BROCA, F. M.; MIRANDA, C. T.. **Otimização e Avaliação da Eficiência do Tratamento de Efluentes Industriais de Óleos e Fluidos.** Trabalho de Conclusão de Curso UNIVAP, 2016.

TRATAMENTO DE ÁGUAS | TANAC. Tanac.com.br. Disponível em:

<<http://www.tanac.com.br/pt-br/produtos/aguas>>. Acesso em: 2 Dec. 2020.

ANEXOS

ANEXO 1 _ Dados brutos de Análise Elementar

ANÁLISE ELEMENTAR						
DATA DA ANÁLISE: 17/09/2019						
TIPO DE ANÁLISE: CHN						
Amostra (ld)	massa (mg)	%C	%H	%N	%S	GS
ACETANILIDA (PADRÃO)	2,247	70,78	7,17	10,36	-	
B-T-W-E-	2,158	32,13	5,21	0,50	-	0,072
B-T-W-E+	1,611	35,94	5,69	0,49	-	0,063
B-T-W+E-	1,915	34,64	5,52	0,50	-	0,067
B-T-W+E+	1,633	34,51	5,25	0,52	-	0,07
B-T+W-E-	1,647	20,12	2,84	0,58	-	0,145**
B-T+W-E+	2,202	16,77	2,50	0,25	-	0,069
B-T+W+E-	1,565	36,03	5,70	0,48	-	0,061
B-T+W+E+	2,145	29,83	4,76	0,49	-	0,077
B+T-W+E-	2,081	21,82	3,43	0,31	-	0,066
B+T-W+E+	1,772	28,39	4,48	0,41	-	0,067
B+T-W-E-	2,075	16,43	2,41	0,27	-	0,077
B+T-W-E+	1,548	23,81	3,55	0,37	-	0,072
B+T+W+E-	1,554	34,55	5,64	0,46	-	0,061
B+T+W+E+	1,738	25,35	3,91	0,39	-	0,072
B+T+W-E-	2,009	15,18	2,19	0,26	-	0,077
B+T+W-E+	1,590	24,12	4,93	0,42	-	0,08
HN	1,850	32,71	5,33	0,12	-	-
HCC	2,123	40,56	7,50	2,06	-	0,29

ANEXO 2 _ Comparações de espectros de infravermelhos segregados em grupos de acordo com as variáveis da etapa de quaternização

Figura 9: Comparações de Infravermelhos em relação à base. a- NaOH (-); b- NaOH (+).

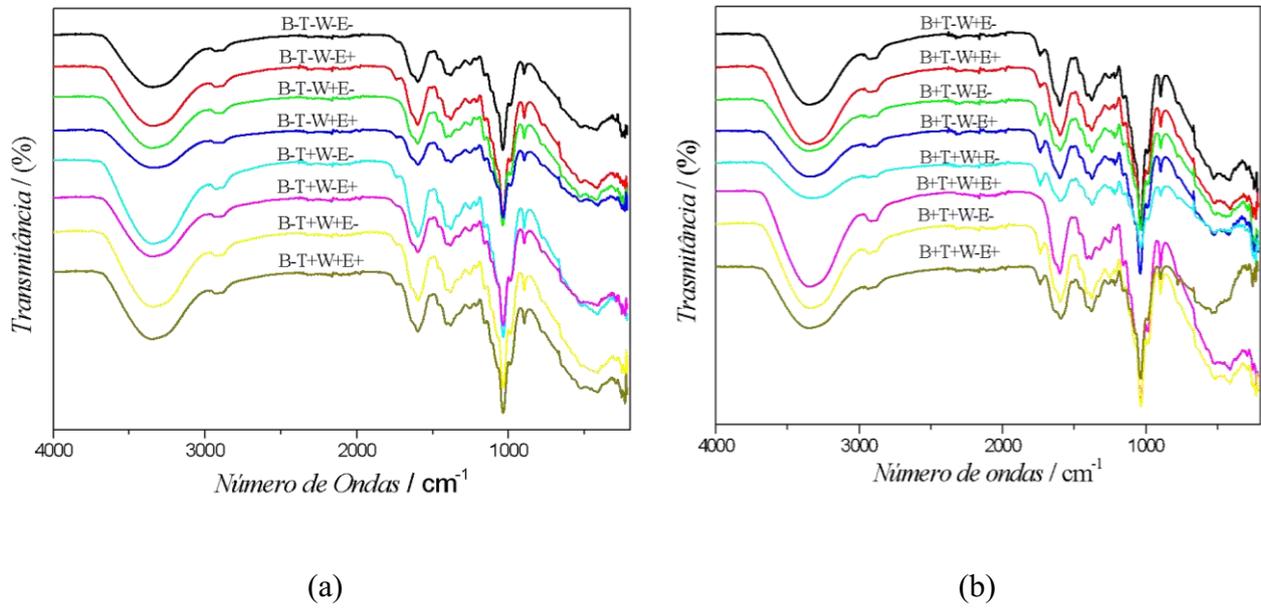


Figura 10: Comparações de Infravermelhos em relação ao Volume de água. a- H2O (-); b- H2O (+).

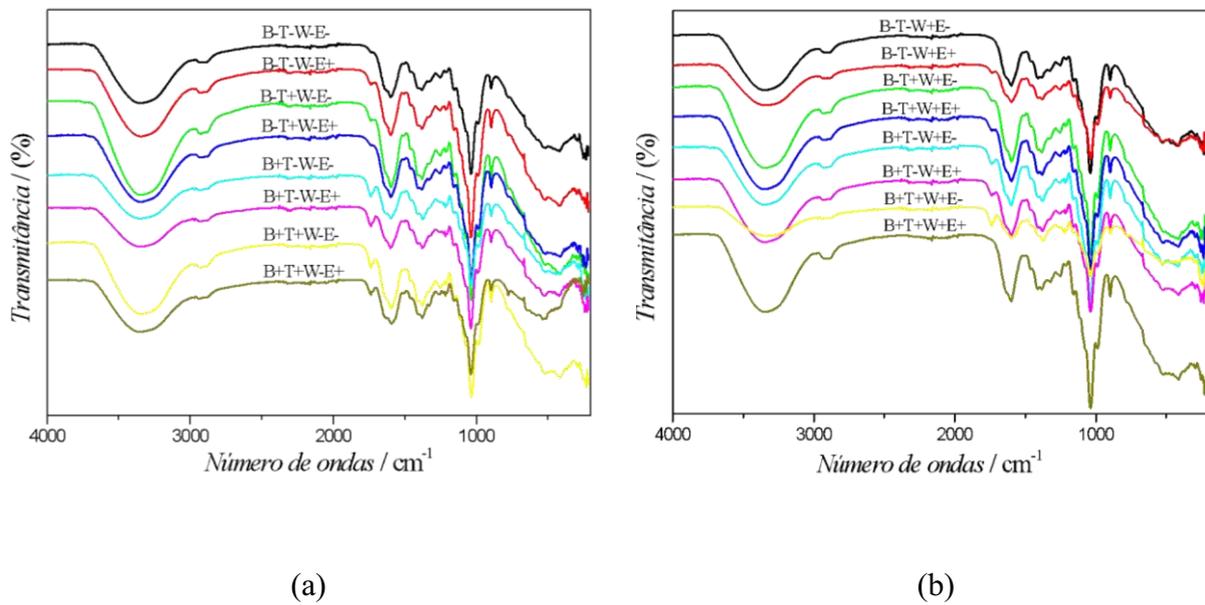
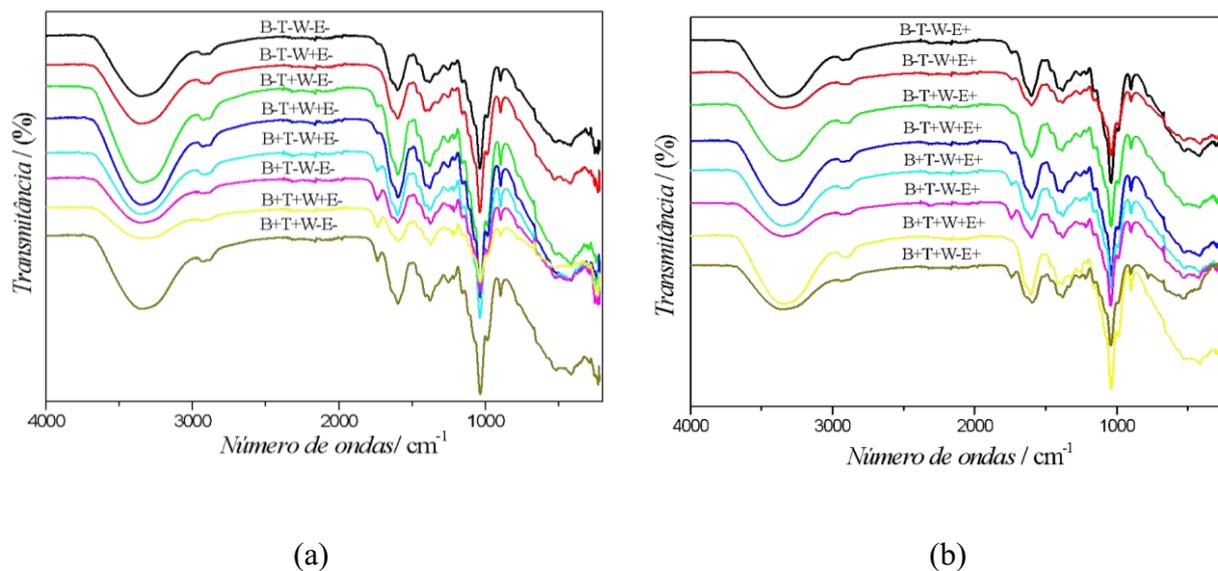


Figura 11: Comparações de Infravermelhos em relação ao reagente catiônico. a- ETA (-); b- ETA (+).



ANEXO 3_ Caracterização do efluente de processamento de milho bruto realizada por ROZENO, 2019.

Parâmetro	Resultado
DQO (mg O ₂ /L)	9298
Turbidez (NTU)	>1100
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	880
Cor visual	Cinza Opaco

Fonte: ROZENO, 2019.