

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUALIDADE AMBIENTAL

INGRID DA SILVA PACHECO

**INVESTIGAÇÃO DE HEMICELULOSES CATIONICAS OBTIDAS DE CASCAS DE
AMENDOIM COMO COAGULANTE PRIMÁRIO NO TRATAMENTO
FÍSICO-QUÍMICO DE EFLUENTE SINTÉTICO DE LATICÍNIO**

UBERLÂNDIA

2021

INGRID DA SILVA PACHECO

**INVESTIGAÇÃO DE HEMICELULOSES CATIÔNICAS OBTIDAS DE CASCAS DE
AMENDOIM COMO COAGULANTE PRIMÁRIO NO TRATAMENTO
FÍSICO-QUÍMICO DE EFLUENTE SINTÉTICO DE LATICÍNIO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Qualidade Ambiental - Mestrado, do Instituto de Ciências Agrárias para obtenção do título de “Mestre”.

Área de concentração: Meio Ambiente e Qualidade Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral.

Co-orientadora: Profa. Dra. Sheila Cristina Canobre.

UBERLÂNDIA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

P116i
2021 Pacheco, Ingrid da Silva, 1994-
Investigação de hemiceluloses catiônicas obtidas de cascas de amendoim como coagulante primário no tratamento físico-químico de efluente sintético de laticínio [recurso eletrônico] / Ingrid da Silva Pacheco. - 2021.

Orientador: Fábio Augusto do Amaral.

Co-orientadora: Sheila Cristina Canobre.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia.
Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.5007>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Qualidade ambiental. I. Amaral, Fábio Augusto do, 1974-, (Orient.). II. Canobre, Sheila Cristina, 1975- (Co-orient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental. IV. Título.

CDU: 574

André Carlos Francisco
Bibliotecário - CRB-6/3408

INGRID DA SILVA PACHECO

**INVESTIGAÇÃO DE HEMICELULOSES CATIÔNICAS OBTIDAS DE CASCAS DE
AMENDOIM COMO COAGULANTE PRIMÁRIO NO TRATAMENTO
FÍSICO-QUÍMICO DE EFLUENTE SINTÉTICO DE LATICÍNIO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Qualidade Ambiental - Mestrado, do Instituto de Ciências Agrárias para obtenção do título de “Mestre”.

Área de concentração: Meio Ambiente e Qualidade Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral.

Co-orientadora: Profa. Dra. Sheila Cristina Canobre.

Uberlândia, 16 de setembro de 2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral
Universidade Federal de Uberlândia
Orientador e presidente da banca

Prof^ª. Dr^ª Sueli Moura Bertolino
Universidade Federal de Uberlândia

Prof^ª. Dr^ª Elaine Angélica Mundim Ribeiro
Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Dr. Adriano Gonçalves dos Reis
Universidade Estadual Paulista



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental
 BR 050, Km 78, Bloco 1CCG, Sala 206 - Bairro Glória, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 2512-6717 - www.ppgmq.iciag.ufu.br - ppgmq@iciag.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Qualidade Ambiental (PPGMQ)				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 5/2021, PPGMQ				
Data:	16 de setembro de 2021	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	18:00
Matrícula do Discente:	11912MQA011				
Nome do Discente:	INGRID DA SILVA PACHECO				
Título do Trabalho:	INVESTIGAÇÃO DE HEMICELULOSES CATIONICAS COMO COAGULANTE PRIMÁRIO NO TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE EFLUENTE SINTÉTICO DE LATICÍNIO				
Área de concentração:	Meio Ambiente e Qualidade Ambiental				
Linha de pesquisa:	Processos Ambientais				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	ESTRATÉGIAS DE REAPROVEITAMENTO DE BIOMASSAS AGROINDUSTRIAIS PARA PRODUÇÃO DE COAGULANTES E ETANOL CELULÓSICO, VISANDO A OTIMIZAÇÃO DA ROTA DE EXTRAÇÃO, SÍNTESE E APLICAÇÃO				

Reuniu-se por meio de web conferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Qualidade Ambiental (PPGMQ), assim composta: Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral (orientador da candidata UFU); Prof.^a Dr.^a Sueli Moura Bertolino (UFU); Prof.^a Dr.^a Elaine Angélica Mundim Ribeiro (UFU); e Prof. Dr. Adriano Gonçalves dos Reis (UNESP).

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr. Fábio Augusto do Amaral, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Sueli Moura Bertolino, Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/10/2021, às 09:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fabio Augusto do Amaral, Professor(a) do Magistério Superior**, em 02/10/2021, às 05:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Elaine Angélica Mundim Ribeiro, Usuário Externo**, em 04/10/2021, às 15:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Adriano Gonçalves dos Reis, Usuário Externo**, em 06/10/2021, às 08:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3075600** e o código CRC **9A3F55FE**.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço com todo meu coração a Deus, pela iluminação, força, coragem e proteção em todas as áreas da minha vida.

À minha mãe, Rosa Maria, e ao irmão, Harrison Pacheco, que apoiaram minhas escolhas e não mediram esforços para que eu pudesse alcançar meus objetivos durante todas as etapas do mestrado, sempre com imenso suporte e incentivo.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral, pela oportunidade, paciência, compreensão, amizade, incentivo e dedicação na orientação para idealização deste projeto. Muito obrigada, pelo carinho, conselhos e pela assistência na construção da minha vida profissional. Agradeço também à minha coorientadora, Profa. Dra. Sheila Canobre, que desde a minha iniciação científica, sempre me auxiliou com atenção, motivação, boas instruções, profissionalismo e comprometimento.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes (LAETE/UFU), em especial à Ana Gabriela Tomé Alves e Amanda Bessa Freitas, pelo compartilhamento de conhecimentos, amizade, contribuição essencial nas atividades do laboratório e auxílio nesta pesquisa. À Elaine Mundim Ribeiro pelo suporte e por partilhar seus conhecimentos.

Ao Lucas Chuman Santana, pelo grande apoio, motivação, ensinamentos e dedicação na contribuição com o estudo colaborativo de cálculos teóricos de química computacional das estruturas das hemiceluloses naturais e catiônicas.

Aos professores, técnicos e alunos do Laboratório de Saneamento (LABSAN/UFU), por cederem e compartilharem o espaço físico e equipamentos, onde grande parte desta pesquisa foi realizada. À Profa. Dra. Sueli Bertolino pela imensa assistência em minha trajetória e auxílio na disponibilização de equipamentos do Laboratório de Qualidade Ambiental (LAQUA/UFU) para leituras de Demanda Química de Oxigênio (DQO). Ao Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM/UFU) pelas análises de infravermelho.

Agradeço à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo fomento da bolsa de pesquisa, apoio financeiro e consolidação do programa de pós-graduação *stricto sensu* em Qualidade Ambiental e demais programas no Brasil.

Agradeço à Universidade Federal de Uberlândia (UFU), ao Instituto de Química (IQ-UFU), a Pró-reitora de Pesquisa e Pós-Graduação (PROPP-UFU), ao Instituto de Ciências Agrárias (ICIAG) e ao Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental (PPGMQ/UFU) pelo incentivo à pesquisa e ao desenvolvimento sustentável e ambiental.

RESUMO

Os coagulantes orgânicos naturais apresentam-se como uma alternativa ao uso de coagulantes inorgânicos derivados de sais metálicos de alumínio e ferro. Além disso, esses materiais têm vantagens quanto a possível segurança para a saúde humana e aos ecossistemas. Nesse sentido, o objetivo principal desta pesquisa foi investigar a síntese de hemiceluloses catiônicas (HC), extraídas da casca de amendoim e aplicadas como potencial coagulante orgânico. A aplicação das HC é como um agente coagulante primário no processo de tratabilidade (coagulação, floculação e sedimentação) de um efluente sintético de laticínio (ESL). A eficiência apresentada pelas HC é comparada com um coagulante comercial bem estabelecido na literatura e indústria, o Tanfloc SG (TSG) – um polímero composto por tanino catiônico adquirido da empresa TANAC Brasil S/A. O presente trabalho está dividido em duas fases, a síntese das HC e, posteriormente, sua aplicação como coagulante do ESL. Inicialmente, as hemiceluloses foram cationizadas por reação de eterificação em meio alcalino com cloreto de 2,3-epoxi-propil-trimetil-amônio (ETA). A caracterização foi realizada por espectroscopia no infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR), análise elementar (AE) e grau de substituição (GS). As análises de FTIR também foram acompanhadas de um estudo teórico por química computacional. Na segunda fase, os materiais coagulantes foram aplicados em ensaios de *Jar Test*, variando pH de coagulação de 5 a 11 em dosagens de 100 a 900 ppm. Em seguida, diagramas de coagulação foram plotados pelo método de interpolação espacial do modelo de regressão de *Kringing*. A composição do lodo gerado também foi analisada utilizando energia dispersiva de raios X (EDS/MEV). A análise da morfologia dos flocos foi realizada por meio da aplicação do método não intrusivo de captura de imagem. As análises de FTIR, experimental e teórica, mostraram um aumento na intensidade da banda dos grupos metil (-CH₃) em 1475 cm⁻¹, sendo um forte indicador da cationização das hemiceluloses. A análise elementar mostrou 1,92% (±0,09) de nitrogênio na estrutura da HC e GS de 0,32 (±0,01), próximo aos dados da literatura. O ponto ótimo selecionado experimentalmente a partir dos diagramas ocorreu para hemicelulose catiônica neutra (HCN) e TSG a 400 ppm em pH de coagulação 9,00 e 7,38, respectivamente. A eficiência de remoção com HCN e TSG foi: 94,79 e 98,67% na turbidez; 56,72 e 65,21% para cor aparente; 79,76 e 97,22% de SST; 47,83 e 62,50% de DQO e 73,93 e 62,39% de DBO_{5,20}, em sequência. No processo de floculação as partículas apresentaram uma baixa variação da dimensão fractal (Df) dos flocos de 1,319 (±0,02) e 1,871 (±0,001), para HCN e TSG, respectivamente. Durante o tempo de análise, ocorreu uma tendência de estabilização após 15 minutos de floculação. Verificou-se também a formação de

flocos menores e menos densos para HCN com diâmetros de 0,023 a 0,254 mm, justificando a sedimentação mais lenta e flocos dispersos; já para o TSG, obteve-se uma variação de 0,032 a 5,718 mm. O planejamento estatístico de composto central, indicou pelo gráfico de Pareto, que o pH de coagulação contribui mais significativamente para o desempenho dos dois coagulantes no tratamento do ESL, dentre as variáveis independentes (pH de coagulação e dosagem). Conseqüentemente, as hemiceluloses catiônicas, extraídas e sintetizadas a partir de um resíduo agroindustrial da casca de amendoim, são uma alternativa promissora para aplicação como coagulante primário. Visto que, as HC proporcionaram eficiência na remoção dos parâmetros de tratamento investigados e indicou um lodo com composição predominantemente orgânica, que possui vantagens de biodegradabilidade e disposição final.

Palavras-chave: hemiceluloses naturais; Tanfloc; tratamento primário; *Jar Test*.

ABSTRACT

Natural organic coagulants are presented as an alternative to the use of inorganic coagulants derived from aluminum and iron metal salts. Moreover, they have advantages in terms of possible safety for human health and ecosystems. In this direction, the main objective of this research was to investigate the synthesis of cationic hemicelluloses (CH), extracted from peanuts shells, and applied as an organic coagulant potential. Notice, the CH is a primary coagulant agent in the treatability process (coagulation, flocculation, and sedimentation) of a synthetic dairy effluent (SDE). The efficiency of CH was compared with a commercial coagulant well-established in the literature and industry, which is Tanfloc SG (TSG) - a polymer composed of cationic tannin purchased from the company TANAC Brasil S/A. The present work is divided into two phases, the synthesis of the CH and application in SDE. Initially, the hemicelluloses were cationized by etherification reaction in alkaline medium with 2,3-epoxy-propyl-trimethyl-ammonium chloride (ETA). Characterization was performed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), elemental analysis (AE), and degree of substitution (GS). The FTIR analyzes were also accompanied by a theoretical study by computational chemistry. In the second phase, the coagulant materials were applied by Jar Test, ranging from 5 to 11 coagulation pH and in dosages from 100 to 900 ppm. The assays generated coagulation diagrams, plotted by the spatial interpolation method of the Kringing regression model. The composition of the generated sludge was also analyzed using X-ray energy dispersive (EDS/SEM). The analysis of the floc morphology was performed by applying the non-intrusive method of image capture. Experimentally and theoretically FTIR analysis shows an increase in the intensity of the methyl groups band ($-\text{CH}_3$) at 1475 cm^{-1} , a serious indicator of cationization. The elemental analysis showed 1.92% (± 0.09) of nitrogen in the structure of CH and GS of 0.32 (± 0.01), close to the literature data. The optimal point selected experimentally from the coagulation diagrams, occurred for neutral cationic hemicellulose (NCH) and TSG at 400 ppm at coagulation pH 9.00 and 7.38, respectively. Removal efficiency with NCH and TSG was: 94.79 and 98.67% in turbidity; 56.72 and 65.21% for apparent color; 79.76 and 97.22% SST; 47.83 and 62.50% COD and 73.93 and 62.39% $\text{BOD}_{5,20}$, in sequence. Previous information about the particles in the flocculation process showed a low variation of the fractal dimension (Df) of the flocs of 1.319 (± 0.02) and 1.871 (± 0.001), for NCH and TSG, respectively. During the analysis time, was occurs a stabilize tendency after 15 minutes of flocculation. It was also verified the formation of smaller and less dense flocs for NCH with diameters from 0.023 to 0.254 mm, justifying the slower sedimentation and dispersed flocs; while for TSG, it was

obtained 0.032 to 5.718 mm. The statistical of the central composite design, indicated by the Pareto charts, that the coagulation pH contributes most significantly to the performance of both coagulants in SDE treatment, among the independent variables (coagulation pH and dosage). Consequently, the cationic hemicellulose, extracted and synthesized from an agro-industrial residue of peanut shells, are a promising alternative for application as primary coagulants. Forasmuch, as the NCH provided efficiency in the removal of the treatment investigated parameters and indicated a sludge with predominantly organic composition, which has advantages of biodegradability and final disposal.

Keywords: natural hemicelluloses; Tanfloc; primary treatment; Jar Test.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxo esquemático genérico de um tratamento físico-químico combinado com o tratamento biológico.	36
Figura 2 – Representação esquemática das etapas de coagulação e floculação.	38
Figura 3 – Diagrama esquemático da distribuição de cargas nas proximidades de uma partícula coloidal carregada negativamente e a variação dos potenciais associados à dupla camada elétrica na interface sólido-líquido.	39
Figura 4 – Representação esquemática da formação de pontes entre partículas com aplicação de polímeros orgânicos.	43
Figura 5 – Representação esquemática dos mecanismos de coagulação de neutralização de carga, varredura e formação de pontes de polímeros.	44
Figura 6 – Diferentes diâmetros equivalentes para uma mesma partícula.	49
Figura 7 – Classificação dos tipos de Coagulantes e Floculantes para tratamento de água e efluentes.	53
Figura 8 – Principais vantagens da utilização de coagulantes orgânicos naturais no tratamento de águas e efluentes.	54
Figura 9 – Representação de parte da estrutura química de taninos: a) hidrolisáveis e b) condensados.	58
Figura 10 – Principais monômeros de tanino contidos nas cascas de <i>Acacia mearnsii</i>	60
Figura 11 – Reação simplificada de obtenção do polímero de tanino catiônico via reação de Mannich.	61
Figura 12 – Representação da estrutura polimérica do Tanfloc.	62
Figura 13 – Demonstração esquemática do mecanismo de coagulação e floculação de águas e efluentes com adição de polímero orgânico catiônico.	64
Figura 14 – Esquema representativo da parede celular das cascas de amendoim, compostas por hemicelulose, celulose e lignina.	68
Figura 15 – Representação da cadeia linear de celulose, com sua unidade de repetição celobiose em destaque.	69
Figura 16 – Estrutura típica das hemiceluloses mostrando as diferentes ligações e compostos encontrados nas ramificações.	70
Figura 17 – Representação esquemática de: a) monômero de xilose; b) cationização das hemiceluloses utilizando 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA) como agente eterificante e NaOH para promover o meio alcalino; e c) reação concorrente do NaOH com o ETA.	72

Figura 18 – Fluxograma geral das etapas propostas no presente estudo	75
Figura 19 – Imagens do processo de extração da holocelulose pelo método do clorito ácido) aparato experimental de síntese durante o procedimento reacional; b) filtração do resíduo fibroso; c) material final seco.	76
Figura 20 – Procedimento de extração de hemiceluloses naturais: a) separação da celulose (resíduo fibroso) e hemicelulose (Resíduo Líquido) por adição de NaOH 17,5% (m/v) a holocelulose; b) precipitação com ácido acético (CH ₃ COOH)/etanol (C ₂ H ₅ OH); c) material final seco.....	77
Figura 21 – Processo de cationização das hemiceluloses Naturais: a) meio reacional adição de NaOH e ETA; b) precipitação das hemiceluloses catiônicas com etanol (98%); c) material final seco	78
Figura 22 – Representação da: a) HN e b) HC com oito moléculas de água posicionadas de forma a gerarem um bloco retangular de (15x10x10 Å).	80
Figura 23 – Preparo e armazenamento do Efluente Sintético de Laticínio utilizado nos ensaios de <i>Jar Test</i>	82
Figura 24 – Aparato experimental <i>Jar Test</i> utilizado na realização de ensaios de tratabilidade do efluente sintético de laticínio (ELS) para elaboração do diagrama de coagulação dos coagulantes HCN 10% e TSG 10%.	85
Figura 25 – <i>Jar Test</i> utilizado nos ensaios de tratabilidade do efluente sintético de laticínio em jarros de 200mL com as hemiceluloses catiônicas (ácida, básica e neutra).	86
Figura 26 – Fluxograma da metodologia utilizada para os ensaios e análises da tratabilidade do efluente sintético de laticínio utilizando os coagulantes TSG, HCA, HCN e HCB 10%.	89
Figura 27 – Demonstração da interpolação de dados experimentais e nós de uma malha de discretização antes e após a aplicação do método <i>kriging</i>	90
Figura 28 – Esquematização do aparato experimental em bancada para aquisição de imagens da floculação.	92
Figura 29 – Instalação experimental para aquisição de imagens digitais em escala de bancada, composto de equipamento <i>Jar Test</i> para a realização dos ensaios de coagulação/floculação, laser, câmera Nikon D5600 e computador.	92
Figura 30 – Fases envolvidas no processamento e análise de imagens digitais dos flocos.	93
Figura 31 – Abertura do arquivo imagem da régua utilizada como sistema de referência de medida: a) imagem inicial obtida, destacando a área a ser cortada; b) imagem cortada de forma idêntica à medida das imagens a serem analisadas.....	94

Figura 32 – Exemplo de: a) imagem inicial obtida, destacando a área a ser cortada; b) imagem cortada; c) imagem após subtração de <i>backgrounds</i> ; d) Imagem final após binarização pronta para mensuração de área pelo <i>software ImageJ 1.52</i>	95
Figura 33 – Determinação da dimensão fractal para o tempo de 30 min de floculação na aplicação de 400 ppm de HCN 10% a pH 9,00.	96
Figura 34 – Aspecto físico das Cascas de Amendoim (CA), Holoceluloses (HO), hemiceluloses Naturais (HN) e hemiceluloses catiônicas (HC), seguido das médias de rendimento por etapa de síntese até obtenção do produto final.....	98
Figura 35 – Espectro das Cascas de Amendoim (CA), Holoceluloses (HO), hemiceluloses Naturais (HN) e hemiceluloses catiônicas (HC).....	99
Figura 36 – Representação da estrutura do monômero de: (a) hemicelulose natural; (b) hemicelulose catiônica com uma substituição de ETA; (c) hemicelulose natural para cálculo teórico; (d) hemicelulose catiônica com uma substituição de ETA para cálculo teórico.....	102
Figura 37 – Comparação entre os espectros teóricos e experimentais (sem a inclusão de moléculas de água) da hemicelulose natural e hemicelulose cationizada.	104
Figura 38 – Comparação entre os espectros teóricos e experimentais (com inclusão das moléculas de água) da hemicelulose natural e hemicelulose cationizada.	105
Figura 39 – Representação das estruturas otimizadas da HC e HN com as águas de hidratação, no nível B3LYP/6-311G (d,p).....	106
Figura 40 – Espectro de FTIR do coagulante comercial Tanfloc SG composto por tanino.....	107
Figura 41 – Potencial Zeta das hemiceluloses catiônicas em diferentes pH (4,00, 6,00, 8,00 e 10,00).....	109
Figura 42 – Variação do pH do efluente sintético de laticínio conforme: (a) adição de HCl 2 mol L ⁻¹ ; (b) adição de NaOH 2 mol L ⁻¹ para um volume de 2000 mL de efluente.	113
Figura 43 – Variação de cor Aparente e turbidez (%) do efluente sintético de laticínio com adição apenas de acidificante e alcalinizante.	114
Figura 44 – Imagens da alteração do efluente sintético de laticínio em pHs distintos com adição de acidificante e alcalinizade.....	115
Figura 45 – Variação do pH do efluente sintético de laticínio conforme adição de TSG 10%.	115
Figura 46 – Variação do pH do efluente sintético de laticínio conforme adição de três tipos de hemiceluloses catiônicas: ácida, neutra e básica.	117

Figura 47 – Ilustração da formação de flocos na dosagem de 700 ppm no efluente sintético de laticínio conforme adição de três tipos de hemiceluloses catiônicas: (a) ácida, (b) neutra e (c) básica.	118
Figura 48 – Diagramas de coagulação para o Tanfloc SG 10% em termos de percentual de remoção de turbidez para dois tempos de sedimentação: a) 15 min. e b) 30 min. (G_{mr} de 600 s^{-1} (250 rpm) com T_{mr} de 30 s e G_f de 20 s^{-1} (30 rpm) com T_f de 15 min).	119
Figura 49 – Diagramas de coagulação para o Tanfloc SG 10% em termos de percentual de remoção de cor Aparente para dois tempos de sedimentação: a) 15 min. e b) 30 min.	120
Figura 50 – Ensaio de tratabilidade do efluente sintético de laticínio na dosagem de 400 ppm e pH 6,28: a) formação de flocos durante a mistura lenta; b) sedimentação e formação de lodo.	121
Figura 51 – Diagramas de coagulação para o HC em termos de percentual de remoção de turbidez e cor Aparente para o tempo de sedimentação de 30 min: a) HC ácida 10%; b) HC básica 10%; c) HC neutra 10%.	123
Figura 52 – Eficiências da remoção de turbidez do efluente de laticínio na condição de dosagem 400 ppm de HC com variação de pH de coagulação (turbidez inicial = 553,00 UNT; cor aparente inicial = 115,00 uC).	125
Figura 53 – Diagramas de coagulação para o HC neutra 10% em termos de percentual de remoção de turbidez para dois tempos de sedimentação: a) 15 min e b) 30 min.	126
Figura 54 – Diagramas de coagulação para HC neutra 10% em termos de percentual de remoção de cor Aparente para dois tempos de sedimentação: a) 15 min. e b) 30 min.	127
Figura 55 – Diagrama de coagulação para o HC neutra 10% em termos de percentual de remoção de DQO após 30 min. de sedimentação	128
Figura 56 – Demonstração dos ensaios realizados quando aplicadas dosagens de 400 ppm ao efluente de laticínio.	129
Figura 57 – Comparação da eficiência de remoção de turbidez, SST, cor aparente, DQO e DBO após tratamento com HCN (400 ppm) e TSG (400 ppm).	132
Figura 58 – Tratamentos com dosagem a 400 ppm de TSG de HCN com pH de coagulação 7,38 e 9,00, respectivamente, onde: (a) início da floculação em tempo de 1 min.; (b) final do ensaio após 30 min. de sedimentação	133
Figura 59 – Condições ótimas de tratamento: a) Mensuração do volume de lodo (mL L^{-1}) gerado após coagulação, floculação e sedimentação. As amostras foram coletadas dos jarros de 2L e deixadas sedimentar por 30 min. em Cone <i>Imhoff</i> ®; b) Comparação da Eficiência de remoção de turbidez (%) associada ao volume de lodo formado.	136

Figura 60 – Aspecto visual e microscopia eletrônica de varredura (MEV) do lodo seco formado após o tratamento do efluente sintético de laticínio para: a) 400 ppm de HCN em pH 9,00 e b) 400 ppm de TSG em pH 7,38.	136
Figura 61 – Estudo da eficiência da remoção de turbidez (%) do efluente diluído (1:5) para aplicação de três condições de dosagens de HCN e TSG em pH de coagulação 9,00 e 7,38, respectivamente.	138
Figura 62 – Evolução temporal da Df para aplicação dos coagulantes HCN e TSG no $Gf = 20 \text{ s}^{-1}$ (30 rpm) com duração do $Tf = 30 \text{ min}$	139
Figura 63 – Imagem obtida no $Gf = 20 \text{ s}^{-1}$ (30 rpm) no tempo de 15 min. de floculação para: a) HCN e b) TSG.	140
Figura 64 – DTP com a aplicação dos coagulantes HCN e TSG no $Gf = 20 \text{ s}^{-1}$ (30rpm) com duração do $Tf = 30 \text{ min}$	141
Figura 65 – Gráficos de Pareto para HCN: a) Remoção de turbidez; b) Remoção de cor Aparente; c) Remoção de DQO.	144
Figura 66 – Gráficos de Pareto para TSG: a) Remoção de turbidez; b) Remoção de cor Aparente; c) Remoção de DQO.	145
Figura 67 – Superfícies respostas obtidas com utilização de HCN 10% para remoção de: a) turbidez; b) cor Aparente; c) DQO e; d) Sólidos Totais.	146
Figura 68 – Superfícies respostas com utilização de TSG 10% obtidas para remoção de: a) turbidez; b) cor Aparente; c) DQO	147

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estudos do grupo de pesquisa dos alunos do LAETE (Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes) utilizando coagulantes alternativos no tratamento de efluentes.....	29
Tabela 2 – Volume aproximado de efluentes produzidos em diferentes linhas de produção da indústria de laticínios.....	32
Tabela 3 – Resumo dos métodos utilizados no tratamento de efluentes industriais.	34
Tabela 4 – Exemplos de estudos envolvendo a aplicação de coagulantes inorgânicos e orgânicos no tratamento de águas e efluentes por elaboração de diagramas de coagulação no período de 2010 a 2020.	46
Tabela 5 – Aplicação de coagulantes naturais ao tratamento de efluentes industriais.....	56
Tabela 6 – Principais informações sobre as características e aplicações dos polímeros orgânicos catiônicos Tanfloc SG e Tanfloc SL.	63
Tabela 7 – Exemplos de estudos em relação à aplicação de tanino catiônico no tratamento de diferentes tipos de efluentes industriais na série histórica de 2010 a 2021.	65
Tabela 8 – Composição química dos componentes das cascas de amendoim bruto determinados por Ribeiro (2017), Zhong et al. (2012) e Martin et al. (2007).	69
Tabela 9 – Resumo das principais diferenças listadas entre Celuloses e hemiceluloses.	71
Tabela 10 – Descrição dos reagentes utilizados para preparação do Efluente Sintético de Laticínio (ELS).....	83
Tabela 11 – Composição do leite em pó comercial utilizado para preparação do efluente sintético.....	83
Tabela 12 – Métodos analíticos adotados para determinação de parâmetros físico-químicos do efluente bruto de laticínio e tratado, seguindo <i>Standard methods for the examination of water and wastewater</i> (SMEWW), da 23 ^a edição de 2017.	84
Tabela 13 – Parâmetros físicos adotados na realização dos ensaios para construção dos diagramas de coagulação.....	86
Tabela 14 – Níveis codificados e reais das variáveis independentes no CCD para a otimização das condições de tratamento do efluente utilizando o HCN 10 %.	97
Tabela 15 – Níveis codificados e reais das variáveis independentes no CCD para a otimização das condições de tratamento do efluente utilizando o Tanfloc SG 10 %.	97

Tabela 16 – Descrição das atribuições das bandas dos espectros de FTIR das Cascas de Amendoim (CA), Holoceluloses (HO), hemiceluloses Naturais (HN) e hemiceluloses catiônicas (HC).....	100
Tabela 17 – Descrição das atribuições das bandas dos espectros de FTIR do tanino catiônico.	107
Tabela 18 – Dados referentes à Análise Elementar da hemicelulose Catiônica e seus precursores.....	108
Tabela 19 – Resultados de Grau de Substituição obtidos a partir da análise elementar das hemiceluloses catiônicas.....	109
Tabela 20 – Dados referentes à Análise Elementar do Tanfloc SG.	110
Tabela 21 – Média e desvio padrão dos parâmetros de caracterização das 08 amostras preparadas em dias diferentes do efluente sintético de laticínio (ESL) antes da realização dos ensaios de tratabilidade, seguindo <i>Standard methods for the examination of water and wastewater</i> (SMEWW), da 23ª edição de 2017 e Normas Técnicas (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).	111
Tabela 22 – Características físico-químicas de efluentes lácteos sintéticos e reais relatados na literatura.....	112
Tabela 23 – Valores de pH das soluções de HC dissolvidas em meio ácido, básico e neutro, utilizadas nos ensaios de tratabilidade.....	116
Tabela 24 – Pontos experimentais resultantes em melhores remoções de turbidez e cor aparente selecionados do diagrama de coagulação do Tanfloc SG aplicado ao efluente sintético de laticínios (turbidez inicial = 553,00 UNT; cor aparente inicial = 115,00 uC).....	121
Tabela 25 – Teste de ANOVA realizado para comparação entre a eficiência de remoção de turbidez dos ensaios dos três grupos de HC (ácida, básica e neutra).	124
Tabela 26 – Teste de comparações múltiplas de <i>Scott-Knott</i> (1974) para a eficiência de remoção de turbidez em relação à variável resposta tipo de coagulante sobre o nível de dosagem a 400 ppm e variação de pH, com intervalo de 95% de confiança.....	124
Tabela 27 – Pontos experimentais resultantes em melhores remoções de turbidez e cor aparente selecionados do diagrama de coagulação.	128
Tabela 28 – Características do Efluente Sintético de Laticínio após tratamento com HCN e TSG em condições ótimas de dosagem de 400 ppm e pH de coagulação.	130
Tabela 29 – Teste de comparações múltiplas de <i>Scott-Knott</i> para a eficiência de remoção de turbidez, cor Aparente, DQO, DBO e SST em relação à variável resposta tipo de coagulante	

sobre o nível de dosagem a 400 ppm e variação de pH, com intervalo de 95% de confiança.	133
Tabela 30 – Comparação da aplicação das hemiceluloses catiônicas ao tratamento de efluentes.	134
Tabela 31 – Comparação da aplicação de coagulantes orgânicos naturais ao tratamento de efluente sintético de laticínio.....	135
Tabela 32 – Porcentagem em peso dos elementos presentes no lodo após o tratamento físico-químico do Efluente sintético de Laticínio com os coagulantes hemicelulose Catiônica Neutra (HCN) e Tanfloc SG (TSG).	137
Tabela 33 – Planejamento experimental do CCD em níveis reais e codificados das variáveis independentes e valores de da média de remoção percentual de turbidez, cor Aparente e DQO aplicando o coagulante HCN 10%.....	142
Tabela 34 – Planejamento experimental do CCD em níveis reais e codificados das variáveis independentes e valores da média de remoção percentual de turbidez, cor Aparente e DQO aplicando o coagulante TSG 10%.	144
Tabela 35 – Pontos críticos para cada parâmetro determinados pela superfície resposta.	149

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA - Análise de variância
ATR - Reflectância total atenuada
C - Carbono
CA - Cascas de amendoim
CCD - Planejamento de composto central
CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente
DBO – Demanda bioquímica de oxigênio
DMAE – Departamento municipal de água e esgoto
DQO - Demanda química de oxigênio
EDS - Espectroscopia de energia dispersiva de Raio-X
ESL - Efluente sintético de laticínio
ETA – Cloreto de 2,3-epoxi-propil-trimetil-amônio
ETE – Estação de tratamento de efluentes
FAD – Flotação por ar dissolvido
FTIR - Espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier*
GAX - Glucuronoarabinosídeos
Gf - Gradiente de floculação
GMIT - Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo
Gmr - Gradiente de mistura rápida
GS – Grau de substituição
H – Hidrogênio
HC - Hemiceluloses catiônicas
HCA – Hemiceluloses catiônicas ácidas
HCA – Hemiceluloses catiônicas neutras
HCB – Hemiceluloses catiônicas básicas
HCl – Ácido clorídrico
HN – Hemiceluloses naturais
HO – Holoceluloses
IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IVL – Índice volumétrico de lodo
LAETE – Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes

LAFOT - Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
mg g⁻¹ - Miligrama por grama
mg L⁻¹ - Miligrama por litro
mgO₂ g⁻¹ - Miligrama de oxigênio por grama
mm – Milímetros
MN – Mananos
mW – Microwatts
N – Nitrogênio
NaOH – Hidróxido de sódio
nm – Nanometro
PAC – Policloreto de alumínio
POA – Processos oxidativos avançados
PPM - Produção da Pecuária Municipal
ppm – Partes por milhão
SMEWW - *Standard methods for the examination of water and wastewater*
SST - Sólidos suspensos totais
ST - Sólidos totais
TC – Tanino catiônico
Tf - Tempo de floculação
Tmr - Tempo de mistura rápida
TSG – Tanfloc SG
uC – Unidades de cor
um – Micrometro
UNT - Unidades nefelométricas de turbidez
USEPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
uT – Unidades de turbidez
Vs-Velocidade de sedimentação
XyG - Xiloglucanos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
2 OBJETIVOS	30
2.1 Objetivo Geral	30
2.2 Objetivos Específicos.....	30
3 REFERENCIAL TEÓRICO E REVISÃO DA LITERATURA.....	31
3.1 Efluente industrial do processamento de laticínios	31
3.2 Considerações sobre métodos de tratamento de efluentes industriais	33
3.3 Tratamento físico-químico de efluente industrial.....	37
3.4 Partículas coloidais e dupla camada elétrica	38
3.5 Coagulação e desestabilização de partículas coloidais	40
3.6 Diagramas de Coagulação	44
3.7 Floculação.....	47
3.7.1 Distribuição do tamanho de partículas (DTP) para caracterização da floculação	48
3.9 Coagulantes inorgânicos	50
3.9.1 Principais coagulantes utilizados no tratamento de águas e efluentes.....	50
3.9.2 Desvantagens do uso de coagulantes à base de sais inorgânicos	51
3.10 Coagulantes orgânicos naturais de origem vegetal	52
3.10.1 Vantagens da utilização de coagulantes orgânicos naturais	53
3.10.2 Coagulantes de origem vegetal e aplicações no tratamento de água e efluentes.....	55
3.11 Taninos	57
3.11.1 Aplicação de Taninos Catiônicos como coagulantes de águas e efluentes	64
3.12 Cascas de amendoim como fonte de hemiceluloses	67
3.13 hemiceluloses catiônicas	71
4 METODOLOGIA.....	75
4.1 Síntese de hemiceluloses catiônicas (HC)	76
4.2 Preparação de solução coagulante de hemiceluloses catiônicas (HC)	78
4.3 Preparação de solução de coagulante TANFLOC SG 10% (TSG).....	79
4.4 Caracterização estrutural e espectroscópica dos materiais.....	79
4.4.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR).....	79
4.4.2 Estudo espectroscópico teórico das estruturas das hemiceluloses catiônicas.....	80
4.4.3 Análise elementar e grau de substituição (GS).....	81
4.5 Ensaio de tratabilidade do efluente sintético de laticínio	82

4.5.1	Preparação do efluente sintético de laticínio	81
4.5.2	Caracterização analítica do efluente bruto e tratado.....	84
4.5.3	Ensaio de Tratabilidade: Coagulação/floculação e sedimentação	84
4.6	Determinação das condições ótimas por diagramas de coagulação.....	90
4.7	Medição do volume de lodo e caracterização por EDS/MEV.....	91
4.8	Potencial Zeta.....	91
4.9	Análises estatísticas	91
4.10	Acompanhamento de formação de flocos por análise de imagens digitais.....	91
4.10.1	Processamento e análise das imagens.....	93
4.10.2.	Determinação da dimensão fractal e DTP	95
4.11	Planejamento estatístico do tipo composto central.....	96
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	98
5.1	Rendimento da Síntese de hemiceluloses catiônicas (HC)	98
5.2	Caracterização dos materiais por espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	98
5.2.1	Caracterização espectroscópica das hemiceluloses catiônicas (HC) por FTIR em relação ao seu precursor.....	98
5.2.2	Estudo espectroscópico teórico das estruturas das hemiceluloses catiônicas.....	102
5.2.3	Caracterização espectroscópica dos Tanfloc SG por FTIR.....	106
5.3	Caracterização dos materiais por Análise Elementar.....	108
5.3.1	Determinação do grau de substituição das HC por análise elementar.....	108
5.3.2	Análise Elementar do Tanfloc SG	110
5.4	Caracterização do efluente sintético de laticínio	110
5.4.1	Estudo da variação do pH efluente com adição de acidificante e alcalinizante	112
5.4.2	Ensaio de tratabilidade com adição de acidificante e alcalinizante.....	113
5.4.3	Variação do pH da efluente por adição do coagulante TSG 10%	115
5.4.4	Estudo da variação do pH do efluente com adição de hemiceluloses catiônicas (ácida, básica e neutra).....	116
5.5	Ensaio de tratabilidade do efluente: determinação das condições ótimas por diagramas de Coagulação	118
5.5.1	Coagulante: Tanfloc SG (TSG).....	119
5.5.2	Hemiceluloses catiônicas em diferentes meios eletrolíticos.....	122
5.5.3	Hemiceluloses catiônicas neutra (HCN).....	125
5.6	Caracterização do efluente após condição de tratamentos ótimos.....	129
5.6.1	Volume e caracterização do lodo formado	135

5.7 Formação e tamanho de flocos	138
5.7.1 Dimensão fractal.....	139
5.7.2 Distribuição do tamanho de partículas (DTP)	140
5.8 Otimização Estatística.....	142
5.8.1 Planejamento Fatorial (2^2) de composto central dos coagulantes	142
5.8.2 Efeito de fatores: Gráficos de Pareto	143
5.8.3 Modelos matemáticos e superfície resposta	145
6 CONCLUSÃO.....	150
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	152
REFERÊNCIAS	153

1 INTRODUÇÃO

O tratamento físico-químico de efluentes objetiva a remoção de parte dos sólidos suspensos e da matéria orgânica presente em um despejo industrial, utilizando agentes químicos como coagulantes, que podem ser inorgânicos ou orgânicos. Neste contexto, esse tipo de tratamento é comumente feito por coagulação e floculação, seguido de uma etapa de separação sólido-líquido, a qual pode ocorrer por sedimentação, Flotação por ar dissolvido (FAD) e/ou filtração. O processo de coagulação (mistura rápida) envolve a aplicação de coagulantes químicos, visando promover a desestabilização das partículas coloidais presentes no efluente, formando pequenos coágulos. Em seguida, a floculação (mistura lenta) promove a agregação das partículas desestabilizadas, influenciando a formação de flocos sedimentáveis (METCALF; EDDY, 2016).

No entanto, comumente, os coagulantes químicos que são utilizados em ampla escala nas estações de tratamento de água e efluentes têm despertado preocupações relacionadas ao meio ambiente e à saúde humana. Dentre esses coagulantes, destaca-se o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), policloreto de alumínio ($\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$), cloreto férrico (FeCl_3) e sulfato ferroso (FeSO_4) (HELLER; PÁDUA, 2007). Embora, em sua maioria, os compostos inorgânicos apresentem melhor ação e utilização, esses tipos de coagulantes possuem metais em sua composição, por consequência não são biodegradáveis e podem acrescentar esses metais como resíduos ao lodo gerado, sendo potenciais ecotoxicológicos ao meio ambiente e dificultando sua disposição final. Ademais, destacam-se problemáticas relacionadas à saúde pública causadas em especial pelos coagulantes provenientes de sais de alumínio, sendo relatados em estudos médicos e ambientais como responsáveis por gerar danos ao sistema nervoso, como doenças neurodegenerativas: demências, Parkinson e doença de Alzheimer (GAUTHIER et al. 2000; RONDEAU et al., 2009; BONDY, 2010, 2016). Já os coagulantes contendo sais de ferro podem causar problemas de operação e corrosão nas tubulações (CAVALCANTI, 2016).

Devido às consequências associadas ao uso dos coagulantes inorgânicos, surgem alternativas como o uso de coagulantes naturais. Uma das principais vantagens dos coagulantes naturais é a possível segurança para a saúde humana e aos ecossistemas, destacando-se as seguintes características: tecnologia sustentável, baixa toxicidade, biodegradação, desempenho eficiente na remoção de poluentes, utilização de resíduos como matéria-prima para sua produção, redução da geração de lodo, potencial utilização do lodo gerado na fertilização de

solos e não corrosividade, como os derivados de sais de ferro (CHOY et al., 2014; KURNIAWAN et al., 2020).

Os coagulantes orgânicos naturais são geralmente polímeros solúveis em água (polieletrólitos) originados de compostos de macromoléculas naturais (LIMA; ALMEIDA; VICENTINI, 2020). Por serem menos danoso para a natureza e ao ser humano, pesquisas envolvendo esses polieletrólitos vêm sendo desenvolvidas nos últimos anos, estudando coagulantes à base de vegetais como, por exemplo: Taninos catiônicos provenientes de árvores de Acácia negra (JUSTINA et al., 2018; MAT YASIN et al., 2020), sementes de moringa oleífera (BOULAADJOU et al. 2018), sementes de quiabo e de maracujá (MUNIZ; BORGES; SILVA, 2020a; OKOLO et al., 2015), e derivados celulósicos como a hemicelulose catiônica de resíduos de milho (LANDIM et al., 2013; RIBEIRO et al., 2017a) e cascas de amendoim (RIBEIRO et al., 2017b; RIBEIRO, 2017).

Os taninos são exemplos de coagulantes orgânicos naturais mais utilizados no tratamento de águas e efluentes, sendo polímeros polifenólicos de origem vegetal que podem ser obtidos, a título de exemplo, das cascas de *Acacia* sp. e *Schinopsis* sp. (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; DÁVILA-ACEDO, 2011; SÁNCHEZ-MARTÍN; BELTRÁN-HEREDIA; GIBELLO-PÉREZ, et al., 2011). Para que os taninos adquiram propriedades de coagulação com carga positiva e tornem-se taninos catiônicos (TC), são submetidos à reação de aminometilação de Mannich, pela adição de formaldeído, cloreto de amônio (NH₄Cl), devido ao nitrogênio quaternário e ácido clorídrico (HCl), por exemplo (BELTRAN-HEREDIA; SANCHEZ-MARTÍN, 2009). Esse polieletrólito já é disponível no mercado e distribuído pela empresa TANAC Brasil S/A, a qual desenvolveu um coagulante e floculante à base de tanino de *Acacia mearnsii* (Acácia negra) denominado Tanfloc.

Em relação aos subprodutos gerados do beneficiamento do amendoim, pode-se destacar as cascas, um material fibroso e disponível em grande quantidade (AZZINI; GODOY; GERIN, 1983). Na maioria das vezes, essa matéria é descartada ou queimada como um resíduo sólido, podendo ser um agravante ambiental. Nesse contexto, pesquisas são desenvolvidas visando gerar valor agregado aos diversos tipos de biomassa vegetal, dentro do conceito de biorrefinarias, objetivando o uso de recursos e minimização de resíduos (FARINAS, 2011). Destaca-se o uso das cascas de amendoim como uma fonte promissora de biomassa lignocelulósica, sendo composta por lignina, celulose e hemicelulose.

Nesse sentido, destacam-se as hemiceluloses catiônicas (HC), que são polieletrólitos de carga positiva, obtidas das hemiceluloses naturais (HN), que tem despertado interesse de extensas pesquisas, pois esses materiais possuem a estrutura rica em hidroxilas e podem agregar

valor aos resíduos da agroindústria. Após cationização com amina terciária, apresentam a possibilidade de aplicação como coagulante e/ou floculante no tratamento de diferentes tipos de efluentes, como esgoto sanitário (LANDIM et al., 2013), biodiesel (RIBEIRO et al., 2017b), lavanderia industrial (RIBEIRO et al., 2017a) e processamento de milho (ROZENO, 2019; ALVES et al., 2019; CASTRO, 2020).

A presente pesquisa faz parte de um seguimento da linha dos estudos do grupo de pesquisa do Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes (LAETE), com a utilização de coagulantes orgânicos provenientes de fontes renováveis e resíduos agroindustriais. Estudos com a utilização de coagulantes orgânicos tiveram início em meados dos anos 2011, por Thompson (2013), o qual investigou em sua dissertação o coagulante tanino, cedido pela empresa TANAC S/A, no tratamento de efluentes de lavanderia aplicando à técnica de Flotação por ar dissolvido (FAD) após coagulação e floculação. Anos depois, visando a comparação com um coagulante inorgânico, Resende (2018), em seu trabalho de conclusão de curso, avaliou o uso do coagulante a base de tanino de modo independente e associado ao sulfato de alumínio para o tratamento primário do mesmo efluente.

Ademais, Ribeiro (2017) introduziu o desenvolvimento de novos materiais como possíveis coagulantes, com a ideia de utilizar produtos obtidos de fontes lignocelulósicas, extraídos da casca do amendoim, para a purificação de biodiesel e ao tratamento do efluente de seu processamento pela técnica de *dual-flocculation* (dupla-floculação), trazendo ao grupo o estudo das hemiceluloses catiônicas (HC) e do sulfato de acetato de celulose (SAC).

Em seguida, Ribeiro et al. (2017a) também realizaram a extração de hemiceluloses obtidas do aproveitamento da palha de milho e cationizadas com cloreto de 2,3-epoxi-propil-trimetil-amônio (ETA), aplicando-as em associação com tanino catiônico, com o objetivo do tratamento de efluentes de lavanderia industrial. Em continuidade, Castro et al. (2019), Rozeno (2019), Alves et al. (2019) e Castro (2020) investigaram o tratamento físico-químico de um efluente proveniente da indústria de processamento de milho, por meio da aplicação de Tanino, como coagulante primário e hemiceluloses catiônicas como auxiliar de coagulação e em associação com o tanino em uma mesma solução. Todos esses trabalhos geraram o embasamento para a continuidade da pesquisa na presente dissertação, onde foca-se no maior desenvolvimento do estudo sobre alternativas de promover a aplicação da HC como coagulante primário. Os principais trabalhos em relação à temática estão listados em ordem cronológica na Tabela 1.

Embora já existam estudos avaliando a eficiência das hemiceluloses catiônicas no tratamento físico-químico, não foram encontradas pesquisas utilizando-as como coagulantes

individuais e primários. Logo, o desenvolvimento desta pesquisa inova-se ao contribuir com o estudo de um coagulante alternativo para o tratamento de efluente, que tenha eficiência equivalente com os coagulantes orgânicos comerciais, sendo minimamente prejudicial ao meio ambiente e a saúde da população.

Portanto, o presente trabalho objetivou utilizar como coagulante primário as hemiceluloses catiônicas, materiais estudados pelo grupo de pesquisa, que são agentes químicos orgânicos extraídos da casca de amendoim, um resíduo da agroindústria, em comparação com o coagulante Tanfloc® comercial, produzido à base de taninos catiônicos. Esses dois coagulantes foram testados individualmente no tratamento físico-químico de um efluente sintético de laticínio (ESL), simulando um efluente com características industriais, com elevada turbidez, sólidos suspensos e presença de matéria orgânica, obtendo assim um controle sobre o processo estudado, além de permitir posterior replicabilidade e comparação.

Tabela 1 – Estudos do grupo de pesquisa dos alunos do LAETE (Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes) utilizando coagulantes alternativos no tratamento de efluentes.

PERÍODO	AUTOR	TIPO DE PESQUISA	TÍTULO	TRABALHOS PUBLICADOS
2011 - 2013	José Pedro Thompson Júnior	Dissertação	Investigação da flotação por ar dissolvido no tratamento de efluentes de lavanderia industrial utilizando coagulante de fonte renovável: Tanino	Thompson (2013)
2013	Talita Ferreira de Rezende Costa	Dissertação	Investigação de diagramas de coagulação utilizando coagulantes e auxiliares de coagulação de fontes renováveis	Costa (2013)
2014-2017	Elaine Angélica Mundim Ribeiro	Tese	Lignocelulósicos nos processos de purificação de biodiesel por via úmida utilizando floculantes de fontes renováveis e processo de separação com membranas de celulose regenerada.	Ribeiro (2017)
2017	Elaine Angélica Mundim Ribeiro	Artigo	Utilização de hemiceluloses catiônicas obtidas a partir do aproveitamento da palha de milho, associadas com tanino para o tratamento de efluentes de lavanderia industrial	Ribeiro et al. (2017a)
2017	Elaine Angélica Mundim Ribeiro	Artigo	Polieletrólitos poliméricos obtidos de fontes renováveis para tratamento de efluentes de biodiesel <i>dual-flocculation</i>	Ribeiro et al. (2017b)
2017-2018	Mariani de Ávila Resende	Trabalho de Conclusão de Curso	Uso do tanino associado ao sulfato de alumínio como coagulantes para o tratamento de efluente de lavanderia industrial	Resende (2018)
2017-2019	Janna Nayad de Souza Castro	Capítulo de livro	Aplicação de coagulantes orgânicos catiônicos sintetizados por indução de micro-ondas para o tratamento de efluentes industriais	Castro et al. (2019)
2016-2019	Nicolle Santos Rozeno	Iniciação científica e Trabalho de Conclusão de Curso	Investigação do uso de floculantes de fontes renováveis para o tratamento físico-químico de efluente industrial de processamento de milho	Rozeno (2019)
2016-2020	Ana Gabriela Tomé Alves	Iniciação científica	Tratamento de efluente de indústria alimentícia com coagulantes de fontes renováveis com posterior separação por flotação por ar dissolvido	Alves et al. (2019)
2019-2020	Janna Nayad de Souza Castro	Iniciação científica e Trabalho de Conclusão de Curso	Síntese de hemiceluloses catiônicas por indução de micro-ondas para utilização como coagulante em tratamento de efluentes industriais	Castro (2020)

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar a síntese e aplicação das hemiceluloses catiônicas (HC) extraídas a partir da casca de amendoim como agente coagulante primário no processo de tratabilidade (coagulação, floculação e sedimentação) de um efluente sintético de laticínio (ESL), em comparação com a eficiência do Tanfloc SG (TSG) comercial – um polímero composto por tanino catiônico adquirido da empresa TANAC Brasil S/A.

2.2 Objetivos Específicos

Para atender o objetivo geral deste trabalho, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- a) sintetizar e caracterizar estruturalmente as HC provenientes de holoceluloses de cascas de amendoim;
- b) avaliar os diagramas de coagulação do percentual de remoção de turbidez (%) e cor aparente (%) das HC solubilizadas em diferentes meios eletrolíticos (meio ácido, básico e neutro) e do TSG;
- c) comparar a eficácia das condições ótimas de pH de coagulação e dosagem das HCN (hemiceluloses catiônicas neutras) com o coagulante TSG;
- d) avaliar as condições ótimas de aplicação das HCN e do TSG por modelagem estatística do tipo Superfície Resposta.

3 REFERENCIAL TEÓRICO E REVISÃO DA LITERATURA

Este tópico engloba uma revisão bibliográfica sobre as fundamentações teóricas referentes ao tratamento físico-químico de efluentes, coagulantes orgânicos naturais e às hemiceluloses catiônicas, de modo a esclarecer os conteúdos mais relevantes para o entendimento deste projeto de pesquisa.

3.1 Efluente industrial do processamento de laticínios

Para que estejam regularizadas ambientalmente, as empresas devem manter-se de acordo com resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), além de seguir as leis estaduais e municipais, atendendo aos critérios de lançamento de efluentes. Esse procedimento visa a preservação do meio ambiente e a manutenção de integridade das águas receptoras que se destinam aos diversos usos e ao abastecimento de água para a sociedade. No que tange à legislação específica referente ao controle por lançamento de efluentes líquidos em corpos hídricos, destaca-se a Resolução CONAMA 357/2005, que trata da classificação das águas e padrões de lançamento, posteriormente alterada, com referência a padrões de lançamento, pela CONAMA 430/2011.

Dentre as indústrias, destaca-se a produtora de laticínios, que segundo dados da pesquisa de Produção da Pecuária Municipal (PPM), divulgados pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2019 promoveu uma produção de 34,84 bilhões de litros de leite no Brasil, sendo este país o maior produtor mundial. Com relação aos estados, Minas Gerais se caracteriza como o maior produtor de leite do Brasil (9,43 bilhões de litros), representando 27,1% do total nacional, seguido do Paraná e Rio Grande do Sul, ambos com 4,3 bilhões de litros de leite, respectivamente (IBGE, 2019).

No entanto, apesar da ampla contribuição econômica e social, a atividade láctea também se destaca pela problemática da elevada geração de efluentes do processo industrial com potencial poluidor que, se não forem tratados ou descartados adequadamente, podem acarretar em impactos ambientais (SILVA; SIQUEIRA; NOGUEIRA, 2018). Entre as complicações, citam-se: (a) produção de efluentes com elevada carga orgânica e odores desagradáveis; (b) aumento da turbidez de corpos hídricos, devido à presença de sólidos em suspensão; (c) Proliferação de algas em excesso, proporcionando o fenômeno de eutrofização, devido à presença de frações nitrogênio e fósforo; (d) elevado consumo de água no processo de produção e higienização dos laticínios (PRAZERES; CARVALHO; RIVAS, 2012, 2013).

De acordo com a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), pode-se considerar a geração de 1 a 6 litros de efluente para cada 1 litro de leite processado. Além disso, o volume de efluente gerado nas indústrias de laticínios varia com tipo de produto fabricado (CETESB, 2008), conforme pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 – Volume aproximado de efluentes produzidos em diferentes linhas de produção da indústria de laticínios.

Tipo de produto	Volume de efluente líquido (Litro Kg⁻¹ de leite processado)
Produtos “brancos” (leite, cremes e iogurtes)	3
Produtos “amarelos” (manteiga e queijos)	4
Produtos “especiais” (concentrados de leite ou soro e produtos lácteos desidratados)	5

Fonte: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2008).

Em relação aos constituintes presentes nesses efluentes, normalmente, são as substâncias associadas ao leite; detergentes e desinfetantes da higienização; areia e poeira da limpeza e transporte; lubrificantes utilizados em manutenções; açúcar, pedaços de frutas, essências, soro, dentre outros (CETESB, 2008; FONTANELLE, 2006; OLDONI, 2020). Além disso, a produção de odores nesse líquido de despejo é decorrente da decomposição da caseína, principal proteína do leite, sendo encontrada na forma coloidal, compreendendo 78% da fração proteica total desse composto (FIEMG, 2014). Em resumo, de acordo com CETESB (2008), os efluentes lácteos apresentam os seguintes parâmetros como principais:

- a) elevado teor de matéria orgânica (óleos, gorduras, graxas, sólidos suspensos, proteínas, lactose, ácido lático, dentre outras substâncias do leite), expressa em Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO);
- b) óleos e graxas, devido à gordura do leite e de outros produtos lácteos;
- c) elevados teores de compostos nitrogenados, sob forma orgânica (proteínas, ureia, ácidos nucleicos) ou em íons amônia, nitrato e nitrito;
- d) elevados Teores de fósforo, em função do uso de produtos para limpeza e desinfecção;
- e) alta condutividade, especialmente daquele efluente proveniente da produção de queijos, devido ao resíduo de cloreto de sódio da etapa de salga;
- f) variações na temperatura provocadas por etapas produtivas específicas;

- g) Grandes variações no pH, o qual encontra-se próximo ao neutro, mas tende a acidificar devido ao uso de ácido na limpeza, à fermentação láctea dos resíduos e sua posterior conversão em ácido láctico.

Braile e Cavalcanti (1993) informam que a carga bruta de laticínios possui valores variados, em decorrência direta do tipo de produto processado na indústria. Para o leite em pó, a DBO pode atingir 2150 mg L^{-1} , mas para produtos como 'leite' de um modo geral, este valor é de 1010 mg L^{-1} . Outros estudos relatam que, no processamento de leite para produção do queijo, o efluente gerado apresenta DQO variando de 800 a $102.000 \text{ mg L}^{-1}$ e DBO entre 600 e 60.000 mg L^{-1} . Esta demanda por oxigênio é atribuída, principalmente, à presença de gordura e lactose no efluente (JANCZUKOWICZ; ZIELIŃSKI; DEBOWSKI, 2008; JUSTINA, KEMPKA; SKORONSKI, 2017). Os autores Brião (2000), Cechetti (2012) e Favareto et al. (2015) caracterizaram o efluente bruto de empresas de laticínio em um período de tempo, obtendo valores de DQO entre: $2491 (\pm 1.225)$; $2017 (\pm 759)$ e $2497 (\pm 804) \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

Outro fator que contribui para o aumento de matéria orgânica no efluente é o soro gerado nos processos produtivos, o qual é considerado o resíduo líquido mais poluente da indústria de laticínios, tanto pela elevada carga orgânica quanto pelo volume gerado, visto que, para cada 1 litro de leite de vaca processado na produção de queijo, é gerado 0,873 litro de soro (87,3 %), demonstrando uma grande problemática ambiental (PRAZERES; CARVALHO; RIVAS, 2013).

Além disso, embora esse efluente tenha um pH baixo, como informado anteriormente, os pHs básicos também foram relatados, abrangendo assim um intervalo de 3,3 a 9,0. Outro parâmetro é a presença de sólidos suspensos originados pela aglomeração de colóides proteicos presentes no leite, principalmente a partir de leite coagulado e massa de queijo, oscilando nos intervalos na faixa de 100 a 22.000 mg L^{-1} (PRAZERES; CARVALHO; RIVAS, 2012). Em geral, a caseína é um dos principais constituintes dessa matéria orgânica coloidal, aglomerando também gordura, cálcio e fosfatos aos colóides (BYYLUND, 1995).

3.2 Considerações sobre métodos de tratamento de efluentes industriais

Em função da complexidade e da diversidade dos possíveis contaminantes (substâncias orgânicas, óleos e graxas, sólidos em suspensão, produtos tóxicos, metais pesados, nitrogênio, fósforo, substâncias dissolvidas, dentre outros) encontrados nos efluentes industriais, cada estudo de viabilidade e definição dos processos e operações de Estações de tratamento de efluentes industriais (ETE) é realizado de modo isolado, direcionado a cada tipo particular de

despejo industrial. Por isso, numerosas alternativas têm sido estudadas em busca de uma possibilidade que permita tanto a remoção das substâncias contaminantes quanto um sistema completo de tratamento (BRAGA et al., 2005).

Neste contexto, a remoção dos contaminantes presentes em efluentes industriais podem ser classificadas em três métodos: físicos, químicos e biológicos. Os métodos de tratamento que envolvem forças físicas são denominados operações unitárias, enquanto os que envolvem reações química ou biológicas identificam-se por processos unitários, conforme demonstrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Resumo dos métodos utilizados no tratamento de efluentes industriais.

	Fundamento e objetivo	Exemplos de operações e processos unitários
Físico	Atuação de forças física que proporcionando a separação de fases	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Gradeamento/peneiramento ▪ Sedimentação ▪ Flotação ▪ Filtração ▪ Adsorção
Químico	Adição de produtos químicos para a remoção de sólidos em suspensão e coloidais, nutrientes, tornando-os acessíveis à degradação biológica	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Acerto de pH ▪ Precipitação química (Coagulação e Floculação) ▪ Processos Oxidativos Avançados (POA)
Biológico	Atuação microbiológica para a redução do conteúdo orgânico biodegradável	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Lodos ativados ▪ Lagoas aeradas ▪ Lagoas de estabilização ▪ Filtros biológicos ▪ Reatores anaeróbios de fluxo ascendente ▪ Lagoas anaeróbias

Fonte: Elaborado pela autora com informações de Cavalcanti (2016).

Os **processos físicos** fundamentam-se pelo predomínio de forças físicas, proporcionando a separação de fases. Por exemplo: o gradeamento, o qual é utilizado na separação de sólidos grosseiros impedindo obstrução e danos às tubulações e equipamentos jusante; sedimentação, processo em que parte dos sólidos em suspensão são decantados por gravidade; Flotação por ar dissolvido (FAD), fundamentada pela separação de sólidos em suspensão com densidade aparente menor que a da água; Filtração, operação de separação sólido-líquido, em que a fase sólida passa por um meio poroso (areia, carvão ativado) promovendo a remoção de partículas finas em suspensão; e adsorção, acúmulo de poluentes que estão dissolvidos no efluente sobre uma superfície sólida (NUNES, 2001).

O **tratamento químico** caracteriza-se pela introdução de produtos químicos ao meio ou pela ocorrência de reações químicas, objetivando a remoção de coloides e sólidos em suspensão, nutrientes e metais pesados. Os principais processos utilizados envolvem: acerto de pH por adição de ácidos (HCl, H₂SO₄) ou bases (NaOH, Ca(OH)₂), visando adequação em faixa para lançamento em corpos hídricos ou garantir a operacionalidade nas próximas etapas do tratamento; coagulação e floculação, que consiste na remoção de material coloidal e sólidos em suspensão por precipitação química após adição de coagulantes inorgânicos ou orgânicos; e processos oxidativos avançados, que se baseiam na geração de radicais hidroxilas obtidos por oxidantes energéticos (ultravioleta, ozônio, peróxido de hidrogênio, dentre outros), visando a degradação química de compostos orgânicos recalcitrantes (agroquímicos) (LIBÂNIO, 2008).

Os **processos biológicos** baseiam-se na remoção de poluentes por meio da atividade biológica de microrganismos, onde as substâncias orgânicas biodegradáveis (coloidal ou dissolvida) são convertidas em gases, desprendendo-se para a atmosfera ou então absorvidos pelos tecidos celulares desses organismos (METCALF; EDDY, 2016). Como, por exemplo: lodos ativados, que em um tanque de aeração (injeção de ar) a biomassa de microrganismos metaboliza a matéria orgânica, o líquido pré-tratado segue para a decantação ou flotação para a separação de fases e o lodo é retornado ao tanque para aproveitamento da biomassa formada; lagoas aeradas, similar ao anterior, porém não é realizado a separação de fases para clarificação e o reciclo do lodo formado; lagoas de estabilização, que consiste em processo não mecanizado construído em grandes tanques escavados na terra; filtros biológicos, baseado em um leito drenante de pedras ou meio plástico para percolação do efluente, onde a biomassa presa ao substrato sólido possibilita a degradação da matéria orgânica (CAVALCANTI, 2016).

Ademais, ressalta-se que o tratamento das águas residuais também pode ser classificado em níveis ou fases, assim como o tratamento dos esgotos domésticos, sendo: pré-tratamento (preliminar); primário (tratamento físicos e químicos); secundário (tratamento biológico); e terciário (tratamento avançado, sendo uma combinação complementada por tratamento físico-químicos) (NUNES, 2001; METCALF; EDDY, 2016).

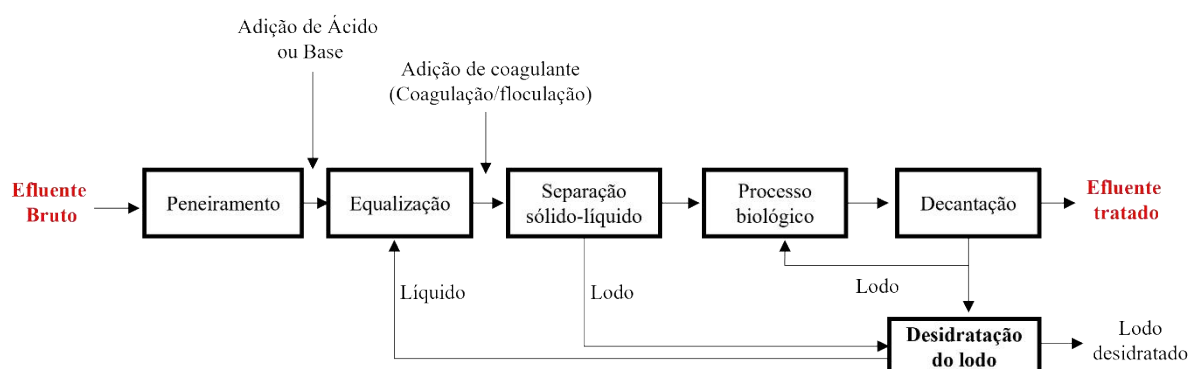
Segundo Von Sperling (2005), no caso de tratamento de esgotos domésticos, o tratamento preliminar tem como objetivo apenas a remoção dos sólidos grosseiros, ao passo que o tratamento primário visa a remoção de sólidos suspensos e parcela da matéria orgânica. No tratamento secundário, o objetivo é principalmente a remoção em maior porcentagem da matéria orgânica e eventualmente nutrientes (nitrogênio e fósforo). Já o tratamento terciário baseia-se na remoção de poluentes específicos (metais pesados, compostos não biodegradáveis)

ou, até mesmo, a remoção complementar de poluentes não suficientemente removidos no tratamento secundário.

Portanto, a escolha dos processos de tratamento de águas residuais é fundamental para o sucesso da empresa. Por isso, ela deve ser bastante criteriosa e fundamentada de acordo com a caracterização do efluente bruto (BHANDARI; RANADE, 2014). Os sistemas físico-químicos por coagulação-floculação, quando utilizados como processo único, removem parcialmente a carga orgânica, sendo necessário complementar, principalmente quando existe a geração de um efluente de diversos setores. Nesses casos, pode-se recorrer a uma combinação, como a associação do tratamento físico-químico para remover os sólidos em suspensão antes do tratamento biológico do tipo lodos ativados (NUNES, 2001).

Em relação às águas residuais da indústria de laticínios, geralmente são tratadas por vias físico-químicas, seguidas de tratamento biológico, por apresentarem elevada carga de matéria orgânica (JUSTINA; KEMPKA; SKORONSKI, 2017). Favaretto et al. (2015) estudaram uma ETE de indústria de laticínios localizada em Passo Fundo/RS composta por: peneiramento (tratamento preliminar); Equalização; tratamento físico-químico (adição de coagulante policloreto de alumínio e flotação com ar dissolvido); e tratamento biológico (lodo ativado). O processo proporcionou uma redução de 66% da carga orgânica com o tratamento físico-químico, totalizando em 95% após o tratamento biológico, demonstrando a eficiência da combinação entre os tratamentos. A Figura 1 apresenta o fluxograma de tratamento de águas residuais por vias físico-químicas.

Figura 1 – Fluxo esquemático genérico de um tratamento físico-químico combinado com o tratamento biológico.



Fonte: Adaptado pela autora de Favaretto et al. (2015).

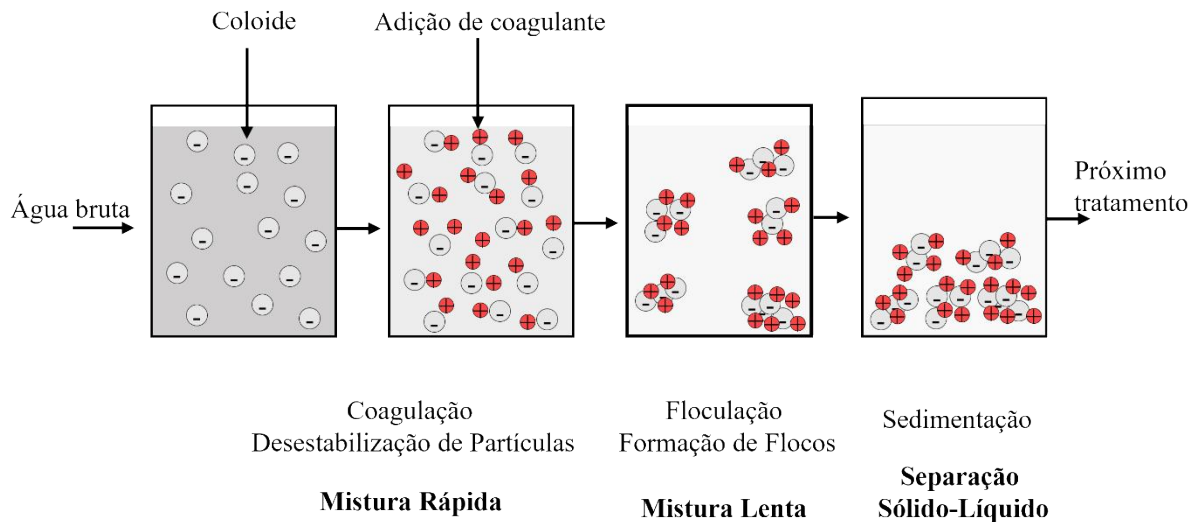
3.3 Tratamento físico-químico de efluente industrial

O tratamento físico-químico de um efluente industrial, em geral, consiste em etapas químicas de coagulação e floculação, seguidas de um processo físico de separação sólido-líquido, que pode ser feito por sedimentação, flotação e, em alguns casos, filtração. Na maioria das vezes, o tratamento físico-químico é empregado a nível primário, objetivando redução de poluentes inorgânicos, materiais insolúveis, metais pesados, matérias orgânicas não biodegradáveis, sólidos em suspensão, cor, dentre outros. De forma geral, essa etapa de tratamento de efluentes pouco se difere dos realizados para o tratamento de água superficial para abastecimento público, fundamentando-se em transformar em flocos, as suspensões e impurezas (partículas coloidais, matéria orgânica dissolvida e organismos em geral) e posteriormente removê-los em decantadores (NUNES, 2001; LIBÂNIO, 2010).

Deve-se realizar a correção de pH, que consiste na adição de um alcalinizante ou acidificante, necessário para promover um valor ótimo de formação dos flocos durante a coagulação, de acordo com a especificação de faixa de atuação de cada tipo de coagulante aplicado. Se for usado apenas o coagulante na água residual com alta alcalinidade, possivelmente serão necessários grandes volumes desse produto. Assim, a correção de pH é uma solução técnica e econômica.

A coagulação (mistura rápida) se resume a desestabilização das partículas coloidais presentes no efluente quando se adiciona produtos coagulantes (inorgânicos ou orgânicos), que ao se misturar com o meio aquoso, passam por reações de hidrólise e/ou polimerização, devido ao fornecimento de cargas opostas às das partículas coloidais, promovendo a agregação e formação de coágulos (DI BERNARDO; PAZ, 2008). Ao final dessa fase, ocorre a floculação (mistura lenta), necessária para promover a colisão, aumentando a dimensão das partículas e formando flocos, por meio de uma agitação lenta com tempo em torno de 30 min. Essas etapas estão representadas esquematicamente na Figura 2, com o exemplo da aplicação de um coagulante genérico.

Figura 2 – Representação esquemática das etapas de coagulação e floculação.



Fonte: Adaptado pela autora de Di Bernardo e Paz (2008).

Quando finalizada a coagulação-floculação, é realizado o processo de **separação da fase sólida e líquida**, que pode ocorrer por sedimentação, flotação por ar dissolvido ou filtração. Neste trabalho, foi utilizada a **sedimentação**, onde os flocos formados são decantados por ação da gravidade. Sendo assim, quanto maiores as frações formadas, mais peso e densidade elas adquirem, tornando mais rápida a sedimentação da parte sólida no fundo do tanque, denominado lodo (LIBÂNIO, 2010).

3.4 Partículas coloidais e dupla camada elétrica

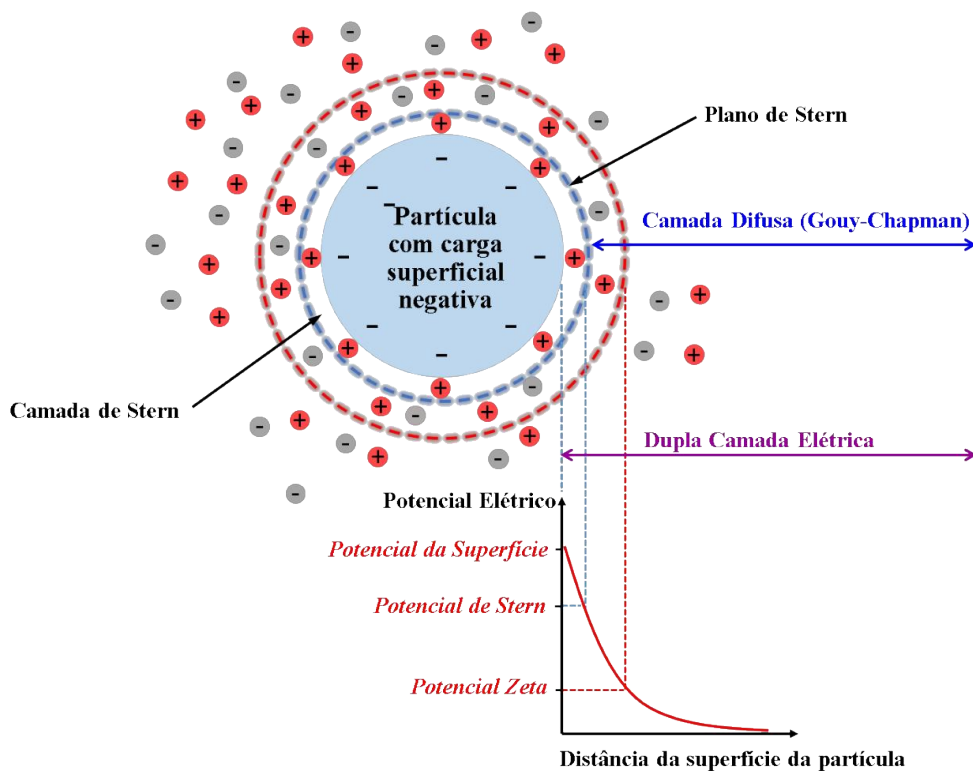
Uma solução coloidal é um meio em que as partículas dispersas têm um tamanho médio compreendido entre 1 e 100 nanômetros (nm), denominadas partículas coloidais as quais estão presentes em águas superficiais, esgotos e efluentes industriais. Muitos tipos de partículas podem sedimentar ao longo do tempo, entretanto, esse processo pode levar dias ou meses, de acordo com o tamanho de partícula e de sua estabilidade coloidal. Sendo assim, os métodos químicos, como o uso de coagulantes e auxiliares de floculação, são usados para efetuar a remoção dessas impurezas, pois promovem a agregação, aglomeração e a sedimentação de partículas suspensas em solução, por meio da desestabilização dos coloides e posterior formação de flocos (METCALF; EDDY, 2016). Neste contexto, a efetividade da coagulação e floculação pode ser avaliada pelas interações com as partículas coloidais (NUNES, 2001).

As propriedades mais importantes que mantêm os coloides em suspensão são: (a) movimento browniano, movimentos desordenados das partículas, provocado por colisões ao acaso das moléculas no líquido, isto é, cada partícula segue uma trajetória irregular em

zigzag; (b) Carga dos coloides, quando adsorvem íons na sua superfície, por exemplo, quando ocorre adsorção de cátions, tem-se um coloide positivo e, quando adsorvem ânions, tem-se um coloide negativo, dessa forma as partículas se repelem, impedindo que sejam aglomeradas, permanecendo dispersas e em suspensão no meio (NUNES, 2001).

Nas águas superficiais e efluentes, as partículas coloidais, geralmente, estão carregadas negativamente. Esse efeito, em conjunto com o movimento browniano, influenciam os choques e aproximações entre as partículas, um excesso de íons de carga oposta é acumulado na região superficial das mesmas por atração (atração eletrostática), formando uma camada interna fortemente aderida, enquanto os íons de mesma carga são repelidos (repulsão eletrostática), gerando uma estabilidade ao sistema (eletricamente neutro) e construindo um conjunto de camada compacta e difusa, denominada Dupla Camada Elétrica (METCALF; EDDY,2016). Um exemplo desse modelo é demonstrando na Figura.3.

Figura 3 – Diagrama esquemático da distribuição de cargas nas proximidades de uma partícula coloidal carregada negativamente e a variação dos potenciais associados à dupla camada elétrica na interface sólido-líquido.



Fonte: Adaptado pela autora de Park e Seo (2011).

Segundo Park e Seo (2011), a dupla camada elétrica é um fenômeno que desempenha um comportamento fundamental no mecanismo de estabilização eletrostática de coloides referindo-se a um revestimento que envolve uma partícula de fase dispersa. Partículas coloidais ganham carga elétrica negativa, quando íons carregados negativamente do meio de dispersão são adsorvidos na superfície do coloide, a qual atrai contra-íons positivos ao redor da partícula (Camada Stern). Em resumo, uma dupla camada elétrica consiste basicamente em três partes, sendo:

- a) **Carga superficial:** íons carregados (geralmente negativos) adsorvidos na superfície da partícula.
- b) **Camada de Stern (Compacta):** contra-íons (carga oposta à da superfície, geralmente positivos) atraídos para a superfície da partícula e intimamente ligados a ela pela força eletrostática.
- c) **Camada difusa:** uma película do meio de dispersão (solvente) adjacente à partícula. A camada difusa contém íons livres com maior concentração dos contra-íons. Os íons da camada difusa são afetados pela força eletrostática da partícula carregada.

Em relação ao gráfico contido na Figura 3, pode-se observar que o potencial elétrico dentro da dupla camada elétrica tem um valor máximo na Camada Stern e diminui com o aumento da distância da superfície, chegando a zero no limite da dupla camada elétrica (METCALF; EDDY, 2016). Ressalta-se, também, o Potencial Zeta, que é valor do potencial elétrico da superfície que separa a camada interna da camada difusa, sendo o potencial eletrostático no plano de cisalhamento (interface entre as camadas de Stern e difusa resultante da movimentação da partícula carregada que carrega uma camada de solvatação e os íons) de uma partícula e considerado um índice na caracterização da magnitude das interações de repulsão entre as partículas coloidais (DALVIN, 2011; RICHTER, 2009).

3.5 Coagulação e desestabilização de partículas coloidais

A coagulação é um processo que irá promover a redução do potencial repulsivo da dupla camada elétrica de coloides após a aplicação de coagulantes. Como já discutido anteriormente, as micropartículas coloidais começam a se desenvolver e depois se aglomeram em partículas. A floculação trata-se das colisões bem-sucedidas que ocorrem quando as partículas desestabilizadas formam aglomerados de partículas coaguladas e de matéria em suspensão na massa líquida, compondo conjuntos maiores e mais densos, denominados flocos (ZETA-METER, 1993).

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), no tratamento de água, quando as condições adequadas à coagulação são preenchidas, quatro mecanismos distintos podem acarretar de forma individual ou combinada a desestabilização das partículas coloidais, sendo eles: (a) Compressão da camada difusa; (b) Adsorção e neutralização de carga; (c) Adsorção e formação de pontes; e (d) Varredura. O predomínio e eficiência desses mecanismos se relacionam a fatores como tipo e dosagem de coagulante aplicado, pH de coagulação, características da água ou efluente, entre outros fatores. Esses mecanismos são descritos a seguir:

a) Compressão da camada difusa

O mecanismo de compressão da camada difusa consiste na introdução de um eletrólito indiferente ao meio líquido, isto é, um material que não tem características de hidrólise ou de adsorção (como sais simples, tal como cloreto de sódio) irá proporcionar a desestabilização dos coloides em suspensão em decorrência de interações puramente eletrostáticas, visto que causará um aumento de densidade de cargas na camada difusa, promovendo a coagulação pela diminuição da “esfera” de influência das partículas. Assim, dois aspectos devem ser destacados nesse mecanismo de coagulação: (a) a quantidade de eletrólitos para conseguir a coagulação é praticamente independente da concentração de coloides na água; (b) para qualquer quantidade adicionada de eletrólitos indiferentes, é impossível reestabilizar as partículas coloidais, ou seja, as cargas que se tornaram positivas não serão estabilizadas (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

b) Adsorção e neutralização de carga

O mecanismo de adsorção e neutralização de cargas envolve a adsorção de coagulantes com espécies hidrolisadas de metais (alumínio e ferro) ou polímeros catiônicos às partículas do esgoto. Nesse tipo de mecanismo, o coagulante possui uma carga contrária à partícula do coloide. Assim, a adsorção ocasiona a neutralização de cargas entre partícula e coagulante permitindo a aglutinação (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Além disso, complementa-se que os polímeros catiônicos atuam como coagulantes primários, devido às cargas negativas das partículas do efluente. Sendo assim, a intensidade de mistura deve ser suficiente para provocar a adsorção do polímero as partículas coloidais, pois se a mistura for inadequada, o polímero poderá se enrolar em si próprio, o que acarreta na redução de sua efetividade em reduzir a carga superficial (METCALF; EDDY, 2016).

Di Bernardo e Dantas (2005) destacam três diferenças principais relacionadas entre o mecanismo de compressão da camada difusa e o mecanismo de adsorção-neutralização de

carga, são elas: (a) As espécies coagulantes adsorvidas são capazes de promover a desestabilização dos coloides com dosagens menores às necessárias de eletrólitos aplicadas para a compressão da camada difusa; (b) Existe uma relação estequiométrica entre a concentração dos coloides e a quantidade necessária de espécies desestabilizantes por adsorção; (c) A reversão da carga superficial das partículas coloidais é possível quando aplicadas dosagens excessivas de espécies adsorvíveis.

c) Varredura

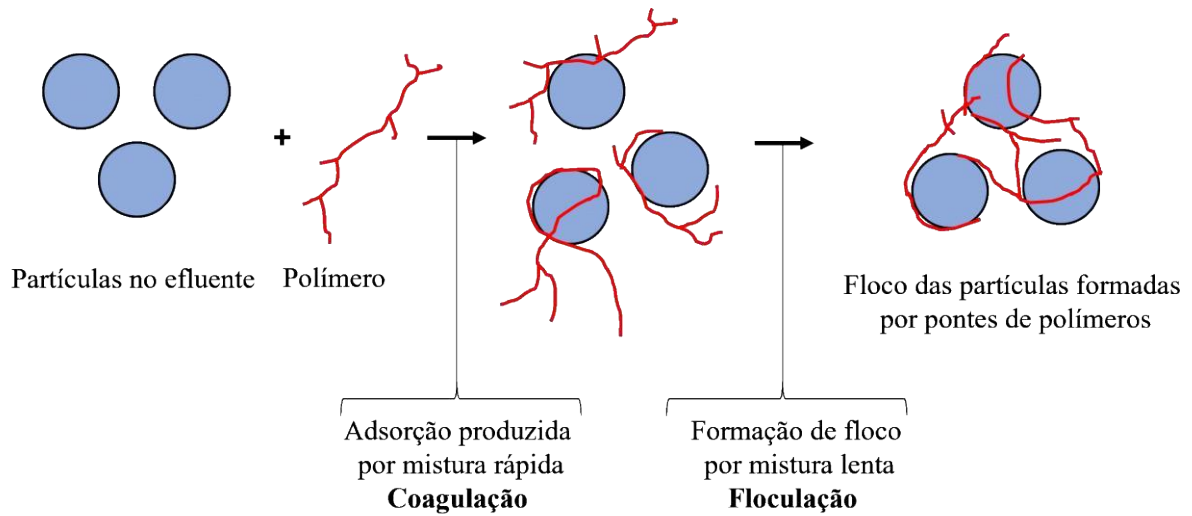
O mecanismo de varredura se configura pela capacidade de produção de flocos maiores, que se sedimentam ou flutam com maior predisposição que os obtidos com a coagulação realizada no mecanismo de adsorção-neutralização de cargas. Esse fator envolve altas dosagens de coagulantes, normalmente sais de alumínio de ferro. Esse mecanismo é muito utilizado em estações de tratamento de água que possuem floculação e sedimentação (ou flotação) antes da filtração rápida (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

d) Adsorção e formação de pontes

O mecanismo de adsorção e formação de pontes é utilizado para descrever o comportamento dos polímeros de grandes cadeias moleculares como coagulantes, baseando-se na sua adsorção à superfície das partículas coloidais, seguida pela redução da carga ou pelo entrelaçamento das partículas nas cadeias do polímero (METCALF; EDDY, 2016), os quais servem de ponte entre a superfície na qual estão aderidos e outras partículas do meio. Além disso, esse mecanismo objetiva reduzir as dosagens de coagulantes e conferir maior densidade ao floco (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Uma ponte é formada quando duas ou mais partículas são adsorvidas ao longo do comprimento do polímero. Em seguida, no processo de floculação, as partículas se entrelaçam com outras pontes de partículas, aumentando-as até que sejam fisicamente removidas por sedimentação, conforme demonstrado na Figura 4.

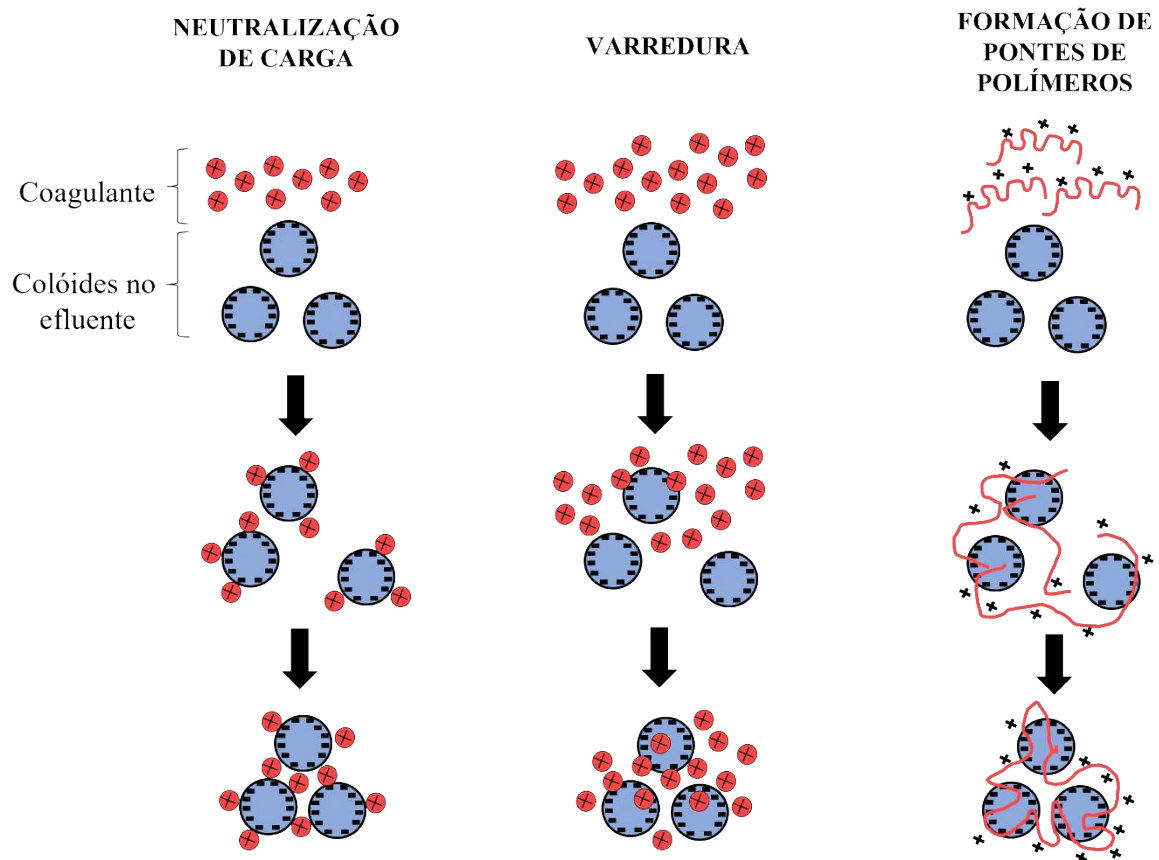
Figura 4 – Representação esquemática da formação de pontes entre partículas com aplicação de polímeros orgânicos.



Fonte: Adaptado pela autora de Metcalf e Eddy (2016).

Na Figura 5 pode-se conferir esquematicamente os mecanismos de coagulação descritos anteriormente, baseados nas demonstrações da autora Suopajärvi (2015). Como o foco deste trabalho é no tratamento de efluente com uso de polieletrólitos, ressalta-se que Metcalf e Eddy (2016) descrevem que a ação de polieletrólitos pode ocorrer especialmente pelas seguintes categorias: Neutralização de cargas e Formação de pontes de polímeros.

Figura 5 – Representação esquemática dos mecanismos de coagulação de neutralização de carga, varredura e formação de pontes de polímeros.



Fonte: Adaptado pela autora de Suopajärvi (2015).

3.6 Diagramas de Coagulação

O diagrama de coagulação é muito utilizado para o tratamento de água e estudo da atuação de coagulantes. Sendo definido por Arboleda (1992) como uma ferramenta capaz de prever as condições químicas em que determinada coagulação pode ocorrer, possibilitando definir o melhor valor de pH e dosagem de determinado tipo de coagulante para remoção de parâmetros de qualidade da água, como cor e turbidez. Essas condições são aferidas por meio de ensaios em *Jar Test*.

Na década de oitenta, Amirtharajah e Mills (1982) desenvolveram o diagrama de coagulação para o sulfato de alumínio considerando dosagens de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14,3 H_2O$ e pH da mistura (pH de coagulação), no tratamento de águas sintéticas e naturais, com turbidez entre 17 e 27 UT e pH inicial igual a 8. Anos depois, tendo em vista a potencialidade de diagramas de coagulação, outros autores realizaram a construção dos mesmos traçando como parâmetros

reposta de tratamento, curvas de turbidez e cor aparente remanescente, seguidos da seleção de pontos de menor dosagem de coagulante primário e menor cor e turbidez.

Voltan (2007) ressalta que não existe dosagem ou pH ótimo. Mas sim um par de valores “dosagem de coagulante x pH de coagulação” apropriado para cada situação, associados, principalmente, à utilização de um acidificante (ácido) ou alcalinizante (base), custos dos produtos químicos, a turbidez ou cor remanescente pretendida, percentual de remoção desejado, entre outros fatores. Nesse sentido, para cada tipo de água e coagulante, deve-se construir um diagrama de coagulação e, assim, avaliar as regiões de maior remoção de turbidez ou parâmetro analítico desejado.

Ressalta-se que os estudos mais comuns relatados na literatura são de diagramas com coagulantes aplicados ao tratamento de águas superficiais (BONGIOVANI et al., 2010, SILVEIRA et al., 2019, KAMIWADA; ANDRADE; REIS, 2020) e sintéticas (BARTIKO; JÚLIO, 2015). No entanto, Costa (2013) e Pacheco et al. (2020) demonstram diagramas de coagulação elaborados no estudo de coagulantes orgânicos naturais derivados de tanino aplicados à coagulação e floculação de efluentes de lavanderia industrial e de processamento de tabaco, respectivamente, avaliando a remoção de turbidez (%) como parâmetro resposta de eficiência de tratamento. Dados do tipo de coagulante e das faixas do diagrama de coagulação sobre os trabalhos citados podem ser conferidos na Tabela 4.

Tabela 4 – Exemplos de estudos envolvendo a aplicação de coagulantes inorgânicos e orgânicos no tratamento de águas e efluentes por elaboração de diagramas de coagulação no período de 2010 a 2020.

Referência	Tipo de água ou efluente	Coagulante aplicado	Diagrama de coagulação	
			Dosagem de coagulante (mg L ⁻¹)	Faixa de pH
Bongiovani et al. (2010)	Água bruta superficial (Rio Pirapó, Maringá, PR)	Tanfloc SS	10 a 60	3,0 - 9,0
Costa (2013)	Efluente de Lavanderia Industrial	Sulfato de Alumínio Tanino SL	50 a 7500	3,0 - 10,0
Bartiko e Júlio (2015)	Água sintética (com caulinita)	Sulfato de Alumínio	5 a 100	3,0 - 9,0
Silveira et al. (2019)	Água bruta de reservatório (Campina Grande, PB)	Sulfato de Alumínio e Cloreto Férrico	10 a 80	4,5 - 9,0
Silveira et al. (2019)	Água bruta de reservatório (Campina Grande, PB)	Tanfloc SL Tanfloc SG	5 a 50	4,5 - 9,0
Pacheco et al. (2020)	Efluente de processamento de tabaco	Tanfloc SG	100 a 650	4,0 - 12,0
Kamiwada, Andrade e Reis (2020)	Água de abastecimento com caulita (São José dos Campos, SP)	Policloreto de Alumínio (PAC)	10 a 120	4,0 - 9,0

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Bongiovani et al. (2010) estudaram os benefícios da aplicação do coagulante natural Tanfloc SS, no tratamento de águas superficiais do Rio Parapó (Maringá, PB), por meio da construção de diagrama de coagulação na faixa de pH (3,0 a 9,0) e dosagem de coagulante (10,0 a 60,0 mg L⁻¹), em função da remoção dos parâmetros cor, turbidez e compostos com absorção em UV-254 nm. Concluiu-se que as melhores remoções dos parâmetros estudados, em sua maioria, ocorreram para a faixa de pH entre 6,0 e 9,0 em todas as concentrações estudadas. Desta forma, constatou-se que a utilização de coagulantes orgânicos biodegradáveis é, portanto, uma alternativa técnica aos coagulantes convencionais, possuindo benefícios à saúde pública e ao meio ambiente. Já Silveira et al. (2019) realizaram ensaios de coagulação/floculação/sedimentação com aplicação de coagulantes orgânicos (Tanfloc SG e Tanfloc SL) e também inorgânicos (sulfato de alumínio e cloreto férrico), utilizando a água bruta do reservatório Epitácio Pessoa (Boqueirão, PB).

Bartiko e Júlio (2015) afirmaram que a construção de diagramas de coagulação com base em ensaios em equipamento *Jar Test* é uma ferramenta eficaz para otimizar etapas de coagulação, floculação e sedimentação do tratamento da água. Após estudarem o diagrama de coagulação para Sulfato de Alumínio com água sintética com turbidez, observaram resultados de remoção de turbidez com valores de pH de coagulação entre 6,5 e 7,5 e dosagem de coagulante a partir de 15 mg L⁻¹. Foram estudadas também três velocidades de sedimentação (3,0; 1,5 e 0,5 cm min⁻¹), ocorrendo maiores remoção de turbidez nos menores valores.

Kamiwada, Andrade e Reis (2020) construíram diagramas de coagulação de turbidez e de cor aparente remanescentes na faixa de pH de 4,0 a 9,0 e dosagem de Policloreto de Alumínio (PAC) entre 10 a 120 mg L⁻¹ com água de abastecimento (São José dos Campos, SP) ajustada para turbidez de 25 UNT com adição de caulinita. As condições otimizadas observadas apresentaram-se em pH 7,0 e dosagem de 30 mg L⁻¹ de PAC em turbidez remanescente de 0,42 UNT e cor aparente remanescente de 0,8 uC.

Em relação ao estudo de diagramas de coagulação com efluentes, ressalta-se o trabalho de Costa (2013) que investigou a aplicação do coagulante orgânico tanino (Tanfloc SL), associado e individual, ao coagulante inorgânico sulfato de alumínio para o tratamento de efluente de lavanderia industrial. A autora demonstrou que o tanino apresentou eficácia na remoção de turbidez em pHs ácidos (3 a 5), quando utilizado em concentrações superiores a 1000 ppm, e sugeriu os mecanismos de adsorção e formação de pontes e adsorção e neutralização de cargas como atuantes no processo.

No mesmo seguimento de efluentes industriais, Pacheco et al. (2020) elaboraram um diagrama de coagulação com aplicação de Tanfloc SG como coagulante primário em 5 dosagens (100, 200, 350, 500 e 650 mg L⁻¹) e pH de 4 a 12, em efluente proveniente do processamento de tabaco. Os resultados apresentaram pontos com 100% da remoção de turbidez em todas as dosagens na faixa de pH mais ácido (4,36 a 6,32). Além disso, notou-se que o coagulante teve uma ampla faixa de atuação de pH variando de 4 a 9,25 com o aumento da dosagem, resultando em remoções de turbidez superiores a 90%.

3.7 Floculação

Após a etapa de mistura rápida, inicia-se a floculação, que consiste em impor um período de agitação lenta (com gradiente de velocidade em torno de 20 a 80 s⁻¹) ao meio líquido (água ou efluente), visando maximizar a agregação dos coágulos e crescimento de flocos por meio de colisões entre as partículas desestabilizadas (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). A floculação fundamenta-se em dois mecanismos: adesão e transporte. A adesão é relacionada às cargas

superficiais das partículas alteradas durante a coagulação, para que os choques sejam efetivos (SANTOS et al., 2004). Enquanto o transporte baseia-se na agitação introduzida ao meio.

Nesse contexto, o uso da modelagem matemática a partir de fenômenos de agregação e ruptura passou a ser adotada na estimativa do desempenho da floculação. Os flocos são formados em virtude das colisões entre as partículas que são diretamente proporcionais ao aumento do gradiente médio de velocidade e do tempo de floculação (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

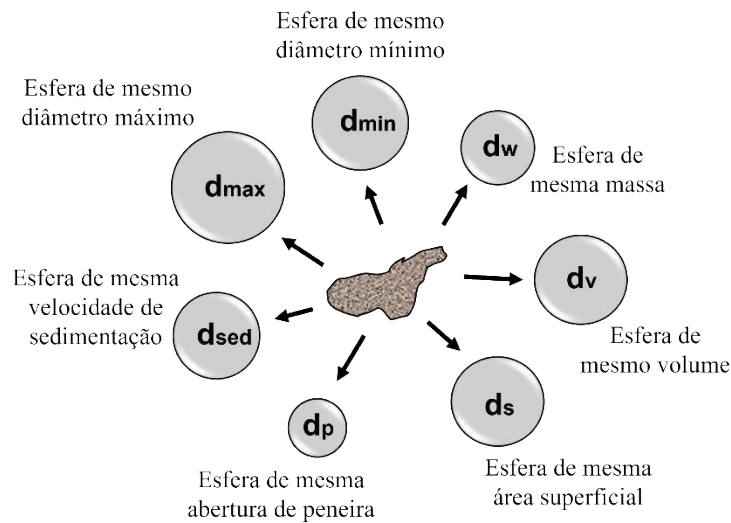
3.7.1 Distribuição do tamanho de partículas (DTP) para caracterização da floculação

Para que se tenha um melhor entendimento acerca dos processos de tratamento de águas e esgotos, é importante que os estudos contemplem, além dos parâmetros tradicionalmente utilizados (cor, turbidez, DQO, DBO, entre outros), a análise da distribuição do tamanho de partículas (DTP). Pois as características dos flocos, como tamanho e estrutura sofrem alterações contínuas durante a floculação (crescimento, quebra, recrescimento e estabilidade) e, portanto, são também consideradas como propriedades físicas que desempenham um impacto significativo na eficiência dos processos de tratamento (SANTOS et al., 2004).

A análise da DTP é capaz de caracterizar os flocos durante os processos de mistura rápida, floculação, ruptura e recrescimento, uma vez que se fundamenta pelo número, massa, diâmetro, área superficial e/ou volume dos flocos (JUNKER, 2006; XIAO et al., 2011). Por isso, pode-se considerar que a DTP é uma ferramenta que pode fornecer informações adicionais sobre o desempenho da agregação de partículas e condições de floculação, como o tempo de floculação e a velocidade de agitação. Sua determinação pode ser feita por medição de diâmetro, área e volume, assumindo uma forma de esfera, por ser uma forma possível de ser representada por um único número em todas as direções no espaço tridimensional (JUNKER, 2006; SANTOS et al., 2004).

Sendo assim, uma mesma partícula pode ser caracterizada por diferentes esferas com base em uma de suas diferentes propriedades, tais como: maior ou menor dimensão, área projetada, volume, entre outras. Segundo Allen (1997), o princípio da esfera equivalente consiste em relacionar alguma dessas propriedades ao diâmetro de uma esfera. Assim, ao relacionar diferentes propriedades de uma mesma partícula a um diâmetro de esfera equivalente podem ser obtidos diferentes diâmetros equivalentes, conforme demonstrado na Figura 6.

Figura 6 – Diferentes diâmetros equivalentes para uma mesma partícula.



Fonte: Adaptado pela autora de Santos et al. (2004).

Xu et al. (2016a) estudaram as características das partículas durante a floculação em *Jar Test* com água sintética preparada com caulinita e ácido húmico, de turbidez inicial $10 (\pm 0,5)$ uT, utilizando dois tipos de coagulantes: sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e policloreto de alumínio (PAC). Já Ren et al. (2016) analisaram a evolução da formação de agregados nos processos de coagulação e sedimentação de água para abastecimento público por meio da morfologia, em que a água bruta foi preparada com adição de ácido húmico e caulinita, conferindo turbidez de $100 (\pm 0,5)$ UNT, e tratada com PAC. Verificou-se que, na dosagem de 1 mg L^{-1} de Al, os flocos gerados foram mais compactos, e o tamanho médio deles aumentou de $62 \mu\text{m}$ para $78 \mu\text{m}$ no decorrer da agitação, enquanto o aumento da dosagem para 5 mg L^{-1} resultou na formação de estruturas mais ramificadas e menos densas, além de ocasionar uma redução do tamanho médio do agregado, que atingiu o patamar de estabilização em aproximadamente $65 \mu\text{m}$.

Ressalta-se que diversas metodologias podem ser empregadas na determinação da DTP, como análise óptica de imagem, medição mecânica direta, utilização de laser para espalhamento de luz e da análise digital de imagens. Cada método fornece dados precisos de tamanhos de partículas e uma série de parâmetros a serem estudados. Na área de tratamento de água e efluentes por coagulação e floculação, a medição de DTP pode ser feita por técnicas que empregam o princípio da difração a laser e análise de imagens digitais (que será utilizada neste trabalho).

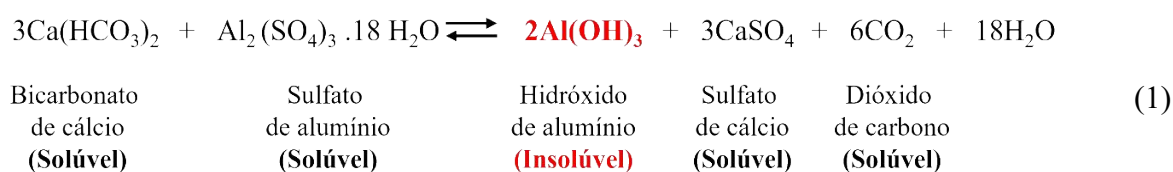
3.9 Coagulantes inorgânicos

3.9.1 Principais coagulantes utilizados no tratamento de águas e efluentes

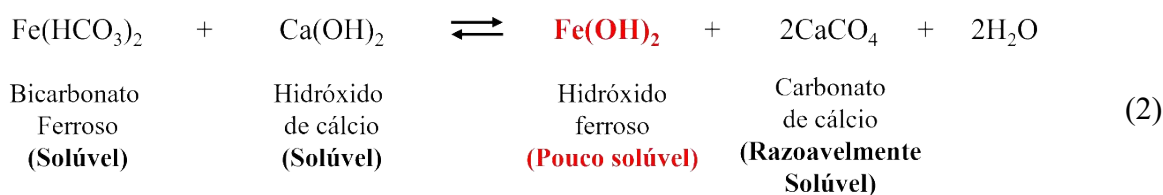
Os coagulantes inorgânicos mais comuns são os sais que contêm alumínio e ferro, como sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), conhecido como Alúmen ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$), policloreto de alumínio ($\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$), cloreto férrico (FeCl_3) e sulfato ferroso (FeSO_4), entre outros. Eles são utilizados rotineiramente como coagulantes para tratamento de águas, esgoto e águas residuais, visto que, quando em contato com água, formam reações de hidrólise, produzindo espécies de cargas positivas. Ademais, ao reagirem com alcalinidade, geralmente com adição de cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), produzem compostos complexos que são capazes de proporcionar a formação de flocos (CAVALCANTI, 2016).

Os compostos de Alumínio passaram a ser utilizados de forma rotineira no tratamento de águas potável em 1881, inicialmente em Bolton, Inglaterra, sendo ainda um dos agentes coagulantes mais empregados 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).

Quando o sulfato de alumínio é adicionado em um despejo industrial contendo alguma alcalinidade em termos de cálcio ou magnésio, ocorre a formação de flocos devido à geração de hidróxido de alumínio (aspecto gelatinoso e insolúvel), os quais irão arrastar lentamente os materiais em suspensão e coloidais no processo de sedimentação. Na Equação 1, pode-se verificar a reação que ocorre entre o Sulfato de Alumínio ao reagir com um meio com alcalinidade a Bicarbonato de Cálcio.



O cloreto férrico é um coagulante cuja principal característica é o alto teor de Fe, é aplicado na floculação de despejos industriais visando a remoção de materiais coloidais e em suspensão. Porém apresenta a desvantagem de ser corrosivo e ter difícil manuseio, acarretando problemas nas tubulações e à saúde dos operadores (CAVALCANTI, 2016). Na Equação , um exemplo do bicarbonato ferroso reagindo com o hidróxido de cálcio proporciona a formação de hidróxido ferroso, composto pouco solúvel que irá atuar na formação de flocos com os coloides presentes na água ou efluente.



3.9.2 Desvantagens do uso de coagulantes à base de sais inorgânicos

Como discutido, os coagulantes à base de sais inorgânicos são eficientes no tratamento físico-químico. No entanto, possíveis impactos ambientais são informados como consequências da utilização de coagulantes que contêm alumínio e ferro, destacando-se as seguintes problemáticas: (a) presença de alumínio residual em águas tratadas (MILLER et al., 1984; KRUPINSKA, 2020); (b) efeitos tóxicos à saúde humana devido à exposição ao alumínio (BONDY, 2010); (c) serem corrosivos e de difícil manuseio, no caso dos coagulantes à base de sais de Ferro; e (c) geração de lodo e águas residuais com potencial ecotoxicológico ao meio ambiente (GENSEMER; PLAYLE, 1999).

O alumínio presente naturalmente nas águas ou decorrente do uso de coagulante pode permanecer como residual após o tratamento de águas para abastecimento humano, podendo ser transportado pela rede de distribuição e, assim, entrar em contato direto com a população. Na década de 80, nos Estados Unidos, Miller et al. (1984) realizou um estudo em relação à ocorrência de alumínio em águas de abastecimento. Foram coletadas um total de 1517 amostras individuais de água em 290 diferentes instalações, com procedimentos de coleta coordenados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA). Os resultados indicaram uma faixa de 40% a 50% de chances de a coagulação com Sulfato de Alumínio aumentar a concentração de alumínio da água tratada, acima de sua concentração original na água bruta.

Os possíveis impactos da exposição humana ao alumínio, assim como sua correlação com o residual presente na água potável são discutidos na literatura. Pesquisas médicas apontam para os malefícios da exposição humana a esse metal, visto que o alumínio é reconhecido como um agente neurotóxico quando bioabsorvido, o que pode ocasionar danos ao sistema nervoso dos animais e humanos, devido à capacidade de atravessar as membranas biológicas (WARBY; JOHNSON; DRISCOLL, 2008). Por isso, seu uso é correlacionado a doenças neurodegenerativas, como demências, Parkinson e doença de Alzheimer (BONDY, 2010, 2016; GAUTHIER et al., 2000; RONDEAU et al., 2009).

Gauthier et al. (2000) concluíram que há uma possível relação entre a exposição de longo prazo ao alumínio dissolvido na água potável com a doença de Alzheimer, em uma

amostra da população idosa de aproximadamente 70 anos de idade, na cidade de Quebec, Canadá. Anos depois, Rondeau et al. (2009) realizaram um estudo investigativo na França, durante 15 anos (1988-2003) com um total de 1925 indivíduos expostos a dosagens de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de alumínio na água de abastecimento, e concluíram haver relação direta com o surgimento de casos de declínio cognitivo e demência.

Em termos operacionais, as desvantagens dos coagulantes inorgânicos consistem em: altas demandas de concentrações para serem empregados no tratamento de efluentes; são muito sensíveis ao pH da solução e geração de grandes volumes de lodo residual (BONGIOVANI et al., 2010). Ressalta-se que o lodo obtido ao final do tratamento de água e efluentes pode apresentar potencial ecotoxicológico e necessita de tratamento e disposição ambiental adequada, pois concentra metais que o configura como uma fonte de poluição ao meio ambiente terrestre e aquático (DI BERNARDO; PAZ, 2008; GENSEMER; PLAYLE, 1999).

Tendo em vista essa problemática, destaca-se a necessidade de alternativas ao uso dos coagulantes inorgânicos. O polímero orgânico natural preparado a partir de biomassa vegetal tem sido relevantemente estudado como proposta de mitigação dos impactos que a persistência do alumínio causa nos cursos hídricos e na saúde pública (KURNIAWAN et al., 2020; LIMA; ALMEIDA; VICENTINI, 2020; MANGRICH et al., 2014).

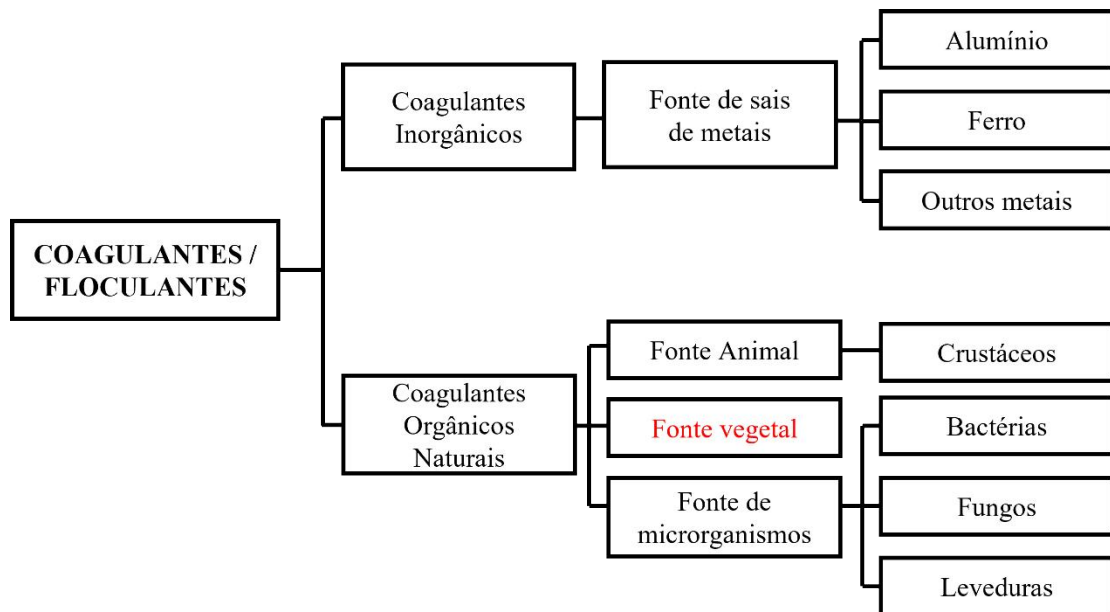
3.10 Coagulantes orgânicos naturais de origem vegetal

Em termos de tratamento de água e efluentes, os coagulantes e floculantes são categorizados, como ilustrado na Figura 7, em dois tipos: inorgânicos e orgânicos. Os coagulantes inorgânicos são aqueles à base de sais de alumínio e ferro. Por outro lado, os coagulantes e floculantes orgânicos naturais, também intitulados como biocoagulantes e biofloculantes, respectivamente, são geralmente polímeros solúveis em água (polieletrólitos) originados de compostos de macromoléculas naturais. Os polieletrólitos, se destacam por possuírem grupos ionizáveis ao longo de grandes cadeiras moleculares, classificados em aniônicos, catiônicos e não iônico, pois exibem sítios com cargas positivas ou negativas, com capacidade de adsorção de partículas ao seu redor (LIMA; ALMEIDA; VICENTINI, 2020).

Os coagulantes orgânicos naturais possuem três classes de acordo com a sua fonte, podendo ser à base de: (a) animais, como a quitosana que é proveniente de crustáceos; (b) produtos vegetais (plantas), como os derivados de acácia, moringa oleífera, cactos, quiabo e sementes de frutas; (c) microrganismos, categoria que consiste em bactérias e suas substâncias poliméricas extracelular, fungos e leveduras, conforme demonstrado

na revisão de Kurniawan et al. (2020) e apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Classificação dos tipos de Coagulantes e Floculantes para tratamento de água e efluentes.



Fonte: Adaptado pela autora de Kurniawan et al. (2020).

3.10.1 Vantagens da utilização de coagulantes orgânicos naturais

Em relação à eficiência de atuação no processo de tratamento físico-químico de efluentes, pode-se dizer que os coagulantes naturais atuam na coagulação e floculação de sistemas de partículas coloidais geralmente por neutralização de cargas e formação de pontes entre essas partículas, promovendo a formação de flocos. Dessa forma, nota-se que a funcionalidade é semelhante à dos coagulantes inorgânicos, no entanto, apresentam vantagens ambientais e de saúde pública (LIMA; ALMEIDA; VICENTINI, 2020).

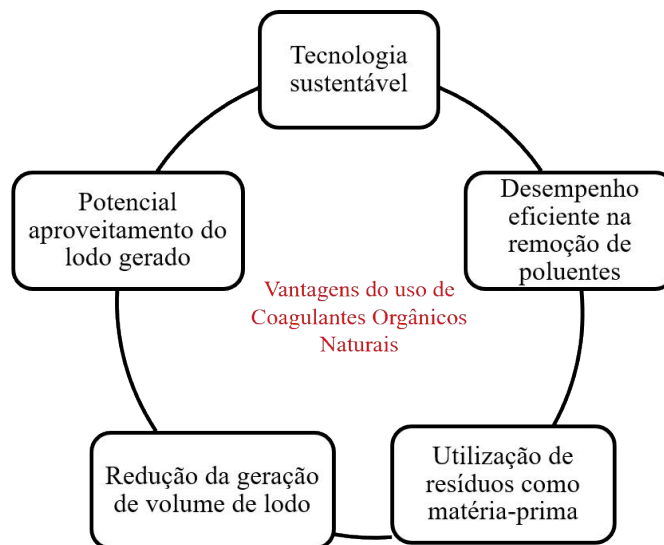
Segundo Choy et al. (2014), o desenvolvimento de novos coagulantes e floculantes, baseados em matérias-primas naturais biodegradáveis abundantes na natureza, vem ganhando cada vez mais espaço nos centros de pesquisa como uma tecnologia ambiental que segue o conceito de materiais *eco friendly*¹ e os princípios da química verde propostos na década de 90, como o uso de substâncias renováveis, que se baseiam em materiais derivados de resíduos de frutas e subprodutos da indústria alimentícia.

Além disso, no que tange às vantagens dos coagulantes naturais frente aos inorgânicos, é possível citar: tecnologia sustentável; baixa toxicidade; biodegradação; desempenho eficiente

¹ Amigos do meio ambiente.

na remoção de poluentes; utilização de resíduos como matéria-prima; redução da geração de lodo e potencial utilização do lodo gerado (CHOY et al., 2014; KURNIAWAN et al., 2020); e não são corrosivos, como os derivados de sais de ferro. Na Figura 8, é demonstrado um resumo dos benefícios do uso de coagulantes naturais como uma alternativa para coagulantes químicos no processo de tratamento de água e efluentes.

Figura 8 – Principais vantagens da utilização de coagulantes orgânicos naturais no tratamento de águas e efluentes.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Uma breve explicação em relação as cinco vantagens destacadas na Figura 8 é informada a seguir:

- a) **Tecnologia sustentável:** produzem uma quantidade mínima de subprodutos nocivos para o ambiente, ou seja, possui baixa toxicidade, assim como um lodo com maior biodegradabilidade, que será posteriormente degradado facilmente por ação de micro-organismos que realizarão a quebra dos polímeros em monômeros.
- b) **Desempenho eficiente na remoção de poluentes:** tem demonstrado um desempenho confiável em relação à remoção de poluentes, principalmente em termos de remoção da turbidez de águas e efluentes diversos.
- c) **Utilização de resíduos como matéria-prima para a produção de biocoagulantes:** possibilidade de utilização de resíduos como matérias-primas, como, por exemplo, resíduos agrícolas e da indústria de alimentos: palha de milho (RIBEIRO et al., 2017a), cascas de mandioca (OTHMAN et al., 2018), sementes de maracujá (MUNIZ, BORGES; SILVA, 2020a), entre outros.

- d) **Redução de geração de lodo:** pode reduzir o lodo produzido nos processos de tratamento em comparação com o uso de alumínio. O potencial de redução do lodo beneficiará todos os setores dos processos, principalmente a seção de tratamento de lodo (MATHURAM; MEERA; VIJAYARAGHAVAN, 2018).
- e) **Potencial de aproveitamento do lodo produzido:** Os lodos produzidos em ETAs e ETEs, normalmente, são destinados a aterros sanitários. No entanto, o lodo produzido pelo uso de coagulantes orgânicos naturais indica o potencial de aproveitamento como fertilizante do solo e diminuição dos custos de manuseio. O conteúdo orgânico na lama pode ser posteriormente compostado e usado como um condicionador (produto capaz de provocar melhorias físico-químicas ao meio de cultivo, por meio do aumento da fertilidade do solo), enquanto os nutrientes disponíveis agirão como fertilizante. A utilização do lodo produzido não só reduzirá o potencial de dano ao ambiente, como também pode beneficiar o setor agrícola (KURNIAWAN et al., 2020).

3.10.2 Coagulantes de origem vegetal e aplicações no tratamento de água e efluentes

Os coagulantes naturais mais utilizados que são relatados na literatura são os à base de Taninos Catiônicos, como o Tanfloc, um produto comercial distribuído pela empresa brasileira TANAC S/A, como será detalhado em um tópico específico (3.11). Mas, outros coagulantes também são encontrados na bibliografia, como os derivados da Moringa oleífera, cactos e quiabo. Na Tabela 5, pode-se conferir alguns estudos relacionados à aplicação desses coagulantes em diferentes tipos de efluentes industriais, como de fábrica de papel, lavagem de carvão, têxtil, laticínio e produtoras de óleo de palma, onde em todos os casos são demonstradas remoções superiores a 88% da turbidez e de DQO acima de 50%, comprovando a eficiência na remoção de partículas coloidais em suspensão e de matéria orgânica, respectivamente, na utilização de coagulantes naturais.

Tabela 5 – Aplicação de coagulantes naturais ao tratamento de efluentes industriais.

Coagulante	Tipo de efluente	Principais resultados de remoção	Referência
Sementes de <i>Moringa oleifera</i>	Efluente de fábrica de papel (Argélia)	96,03% (turbidez) e 97,28% (DQO) para 150 mg L ⁻¹ a pH 7,4	Boulaadjoul et al. (2018)
Sementes de <i>Moringa oleifera</i>	Efluente de lavagem de carvão (Índia)	97,42% (turbidez) e 97,78% (Sólidos em suspensão) para 0,8 mg L ⁻¹ a pH 8,5	Kapse, Patoliya e Samadder (2017)
Sementes de <i>Moringa oleifera</i>	Efluente de óleo de palma (Malásia)	88,30% (turbidez) e 51,99% (DQO) 2000 mg L ⁻¹ a pH 4,5	Jagaba et al. (2019)
<i>Cactus opuntia (ficus-indica)</i>	Efluente têxtil (Brasil)	93,62% (turbidez) e 87,19% (DQO) 160 mg L ⁻¹ a pH 6,0	Souza et al. (2014)
<i>Cactus opuntia (ficus-indica)</i>	Efluente sintético de tintas (Índia)	82,60% (turbidez) e 78,20 (DQO) 30 mg L ⁻¹ a pH entre 7,2 -7,8	Vishali e Karthikeyan (2014)
Sementes de quiabo (<i>Hibiscus esculentus</i>)	Águas residuais de tinta (Nigéria)	93,00% (turbidez) na dosagem de 200 mg L ⁻¹ a pH 4,0	Okolo et. al., (2015)
Pó de quiabo <i>in natura</i>	Efluente sintético de laticínio (Brasil)	91,10% (turbidez) e 48,30% (DQO) na dosagem de 2000 mg L ⁻¹ a pH 9,0	Muniz; Borges; Silva (2020a).
Tanino Comercial (<i>Acacia mearnsii</i>)	Efluente de óleo de palma	93,01% (turbidez), 88,89% (DQO), e 90,2% (Sólidos Suspensos) na dosagem de 200 mg L ⁻¹ a pH 6,0	Mat Yasin et al. (2020).

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

A *Moringa oleifera* (Lam) é uma planta tropical com funções medicinais e alimentícias (Folhas e frutos), que pode atingir até 10 m de altura, é tolerante à seca e produz frutos (vagens) com sementes de interesse ambiental, devido à baixa toxicidade. Aproximadamente 40% da massa de sua semente é constituída por óleo comestível e proteínas que, quando solubilizadas em água, agem como eficientes coagulantes para águas naturais e residuárias. Ademais, são vantajosas devido a não toxicidade das sementes, capacidade de remoção de micro-organismos e inalteração do pH da água (FRIGHETTO et al., 2007).

O cactus (*cacto Opuntia*) é uma planta suculenta de origem de países extremamente quentes e áridos. É usado como fonte alimentícia tanto para o ser humano como para animais e como plantas paisagísticas em jardins. Atualmente, vem sendo estudado por suas propriedades coagulantes devido à sua forma polimérica e apresentando propriedades de aplicações no tratamento de água e efluentes (SOUZA et al., 2014; VISHALI; KARTHIKEYAN, 2014).

O quiabo é um vegetal da espécie *Albemoschus esculentus*, é cultivado em regiões tropicais e subtropicais, sendo muito importante na dieta humana e possui um alto valor econômico. Quando está imaturo, o quiabo é firme e tenro, sendo utilizado em diversos pratos

da culinária, já quando encontra-se muito fibroso, manchado, murcho ou deformado ele é descartado, podendo assim ter outros usos (LIMA, 2007). Dessa forma, não é preciso plantar novas áreas somente para obter o coagulante, já que ele é dispensado pelo consumidor, não sendo usado para alimentação e tornando-se um resíduo, o que vantagens econômicas e ambientais (ADEWUYI; ADEWUMI, 2018).

O quiabo apresenta um bom desempenho na atuação coagulante, sendo caracterizado como um polissacarídeo não tóxico. O vegetal tem uma propriedade valorosa para o tratamento de águas residuárias, pois essa espécie é capaz de desestabilizar partículas coloidais suspensas em água produzindo flocos, uma vez que possui polissacarídeos solúveis na sua composição (MUNIZ; BORGES; SILVA, 2020a).

Ressalta-se o estudo de Muniz, Borges e Silva (2020a) que, visando utilizar um mecanismo simples e de baixo custo, empregaram o pó do *quiabo in natura* no tratamento de efluente sintético de laticínio. A granulometria dos fragmentos de quiabo utilizados variou entre 0,35 e 0,85 mm, pois partículas menores que 0,35 mm deixaram um valor elevado de carbono orgânico residual dissolvido e pedaços maiores que 0,85 mm sedimentaram durante o processo. Como resultados, obtiveram uma redução de turbidez de 91,1% e de DQO de 48,3%, quando usado o quiabo na dosagem de 2000 mg/L a pH 9,00.

Ademais, um material que tem sido objeto de estudo no tratamento de efluentes são as hemiceluloses catiônicas (HC), proteínas cationizadas que são podem ser extraídas inicialmente de biomassa de palha de milho (LANDIM et al., 2013; RIBEIRO et al., 2017a) ou cascas de amendoim (RIBEIRO, 2017; RIBEIRO et al., 2017b), sendo aplicadas em associação com outros coagulantes, como tanino catiônico e cloreto férrico, respectivamente, sendo escassa a publicação de sua eficiência quando aplicadas de forma individual, como coagulante primário. As HCs são semelhantes aos taninos catiônicos, devido ao fato de terem que passar por uma reação de cationização antes de serem aplicadas como coagulante e/ou floculante. Logo, como este trabalho objetivou realizar um estudo com as hemiceluloses catiônicas em comparação ao coagulante a base de tanino catiônico comercial, os próximos tópicos são compostos por uma revisão bibliográfica sobre esses materiais.

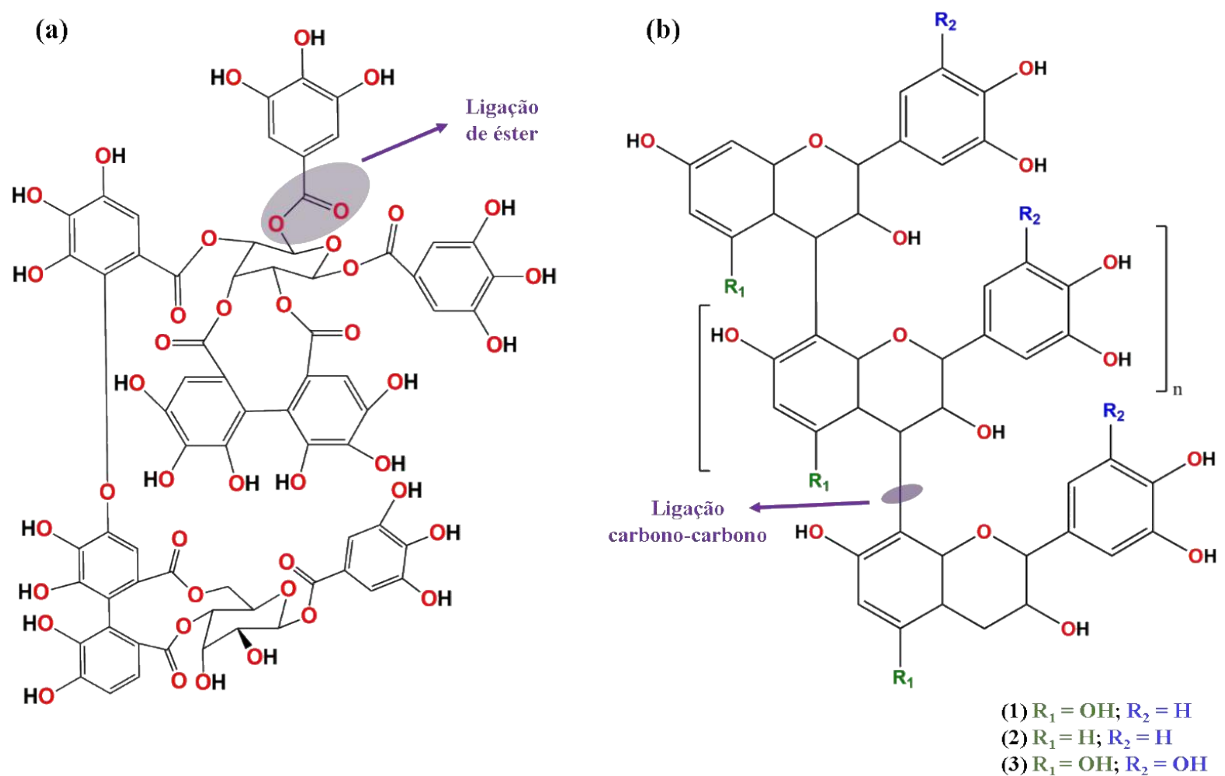
3.11 Taninos

Os taninos são compostos polifenólicos de origem vegetal, sendo substâncias com elevada proporção de grupos fenólicos, ou seja, possuem anéis benzênicos com hidroxilas livres, que podem apresentar-se de maneira simples ou ligados a proteínas ou açúcares (MANGRICH et al., 2014). A maioria dos vegetais são portadores de tanino, sendo esse um

mecanismo de proteção contra organismos patogênicos, pois deixam o material amargo ou adstringente no paladar desses seres vivos. Podem estar presentes nas raízes, no lenho (cerne), na casca, nas folhas, nos frutos, nas sementes e na seiva, sendo amplamente distribuídos dentro do reino vegetal (BATTESTIN; MATSUDA; MACEDO, 2004; DHIMAN et al., 2017).

Os taninos são classificados em dois grupos, hidrolisáveis ou condensados, diferenciando-se pela presença de poliésteres e açúcares ou flavonóis, respectivamente (PIZZI; MITTAL, 2018). Na Figura 9, pode-se visualizar distinções entre exemplos das duas estruturas químicas dos taninos citadas.

Figura 9 – Representação de parte da estrutura química de taninos: a) hidrolisáveis e b) condensados.



Fonte: Adaptado de Mangrich et al. (2014).

Os taninos hidrolisáveis, Figura 9 (a), são compostos por oligômeros (finito número de unidades de monômeros) de ésteres de um açúcar, geralmente a glicose, ligados uns aos outros por ligações éster-carboxila (R-COOH), que podem ser facilmente quebradas por hidrólise ácida ou básica, dando origem a moléculas pequenas (LEWIN; GOLDSTEIN, 1991). A D-glucose (poliol) é a unidade básica estrutural desse tipo de tanino, com seus grupos hidroxilas esterificadas pelo ácido gálico (galotaninos) ou pelo hexadihidroxifênico (elagitaninos)

(PIZZI; MITTAL, 2018). Estão presentes em galhos, folhas, cascas, frutos e madeiras de várias árvores como: *Terminalia*, *Phyllanthus* e *Caesalpinia*, entre outras (BATTESTIN; MATSUDA; MACEDO, 2004).

Os taninos condensados, Figura 9 (b), também denominados proantocianidinas, pelo fato de apresentarem pigmentos avermelhados da classe das antocianidinas, são polímeros que podem conter de duas a cinquenta unidades monoméricas do tipo flavanol como, por exemplo, o flava-3-ol (galocatequina) (MANGRICH et al., 2014), unidas por ligações carbono-carbono, que são difíceis de serem quebradas por hidrólises (ASHOK; UPADHYAYA, 2012). Possuem uma larga distribuição na natureza podendo ser encontrados tanto na madeira quanto na casca de várias espécies de árvores, principalmente de plantas lenhosas (PIZZI; MITTAL, 2018).

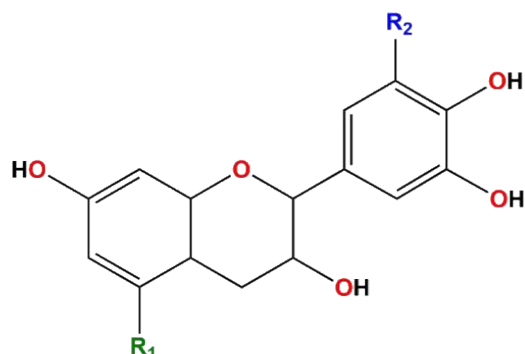
Em relação à fonte de obtenção, os taninos podem representar um percentual de 02 a 40% da massa seca da casca de várias espécies florestais. Dentre as espécies particularmente exploradas há muitas décadas para a produção desse composto, ressalta-se o quebracho (*Schinopsis sp.*) de ocorrência natural na Argentina e Paraguai e a acácia-negra (*Acacia mollissima* e *Acacia mearnsii*) nativa da Austrália (HASLAM, 1966). As cascas de outras árvores como o eucalipto (*Eucalyptus*), azinheiras (*Quercus ilex*), sobreiro (*Quercus suber*), carvalho-vermelho (*Quercus robur*), castanheiro (*Castanea sativa*), e o pinho (*Pinus sp.*) também são relatadas na literatura como sendo ricas em tanino (KLUMB; FARIA, 2012; SÁNCHEZ-MARTÍN; BELTRÁN-HEREDIA; GIBELLO-PÉREZ, 2011; BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; DÁVILA-ACEDO, 2011).

Devido à ampla fonte de obtenção desses materiais, os taninos têm sido estudados para aplicações no meio industrial como, por exemplo, no curtimento de couro de animais (VIDAL-CAMPELLO et al., 2021), produção de bebidas (ASHOK; UPADHYAYA, 2012), preservativos para madeira (VIVIAN et al., 2020), inibição de corrosão para aço e alumínio (GUERREIRO, 2020) e coagulantes/floculantes orgânicos naturais para tratamento de águas de abastecimento e efluentes industriais (JUSTINA et al., 2018; MACHADO et al., 2020).

3.11.1 Taninos catiônicos

No apoio sustentável ao tratamento de águas e efluentes no Brasil, ressalta-se o uso de polímeros catiônicos orgânicos preparados a partir de taninos, como o extraído da Acácia negra (*Acacia mearnsii*). As cascas dessa espécie possuem como principais monômeros isolados a galocatequina e o robinetinidol, ilustrados nas estruturas representadas na Figura 10 (MANGRICH et al., 2014).

Figura 10 – Principais monômeros de tanino contidos nas cascas de *Acacia mearnsii*.



Robinetinidol → $R_1 = H$; $R_2 = OH$ Fisetinidol → $R_1 = H$; $R_2 = H$
 Galocatequina → $R_1 = OH$; $R_2 = OH$ Catequina → $R_1 = OH$; $R_2 = H$

Fonte: Adaptado pela autora de Mangrich et al. (2014).

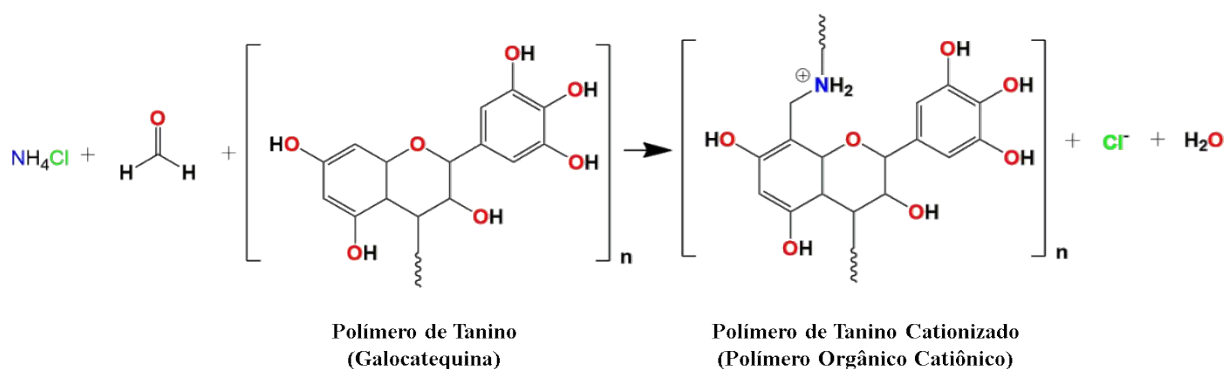
No entanto, para que os taninos atuem como coagulantes, geralmente, é necessário a realização de uma reação de cationização desses compostos, visando gerar um potencial de coagulação, uma vez que, ao estarem carregados positivamente, podem desestabilizar os colóides aniônicos dispersos em solução aquosa de águas e efluentes, promovendo a remoção de substâncias aniônicas, como matéria orgânica. Em resumo, a cationização de taninos é conhecida como um processo químico que confere caráter catiônico para a matriz orgânica do tanino, de modo que as características como solubilidade e estabilidade em diferentes níveis de pH sejam mantidas, enquanto outras são adicionadas (BELTRAN-HEREDIA et al., 2010; HAMEED et al., 2016).

Do ponto de vista teórico, um procedimento comum sob o nome da **reação de Mannich** é conhecido na literatura para a cationização de Taninos condensados, podendo seguir diferentes variações relatadas sob diversas patentes, variando a inserção do composto contendo o grupamento amina (LAMB et al., 2002; BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; DÁVILA-ACEDO, 2011). A reação de Mannich é descrita como a introdução de um nitrogênio quaternário dentro da estrutura do complexo de tanino (TRAMONTINI; ANGIOLINI, 1994). De forma genérica, os Taninos são submetidos à aminometilação de Mannich por reação com um aldeído e uma amina (ROUX et. al., 1975).

Os autores Beltrán-Heredia, Sánchez-Martín e Dávila-Acedo (2011) realizaram um estudo de otimização pela metodologia de superfície resposta, o qual é um exemplo de caso particular de produção de taninos catiônicos por meio da reação do cloreto de amônio (NH_4Cl) e formaldeído (CH_2O) com o extrato de tanino condensado de *acacia mearnsii de Wild*. Na sequência de reações a partir do tanino condensado, ocorre primeiro a formação do cloreto de

imínio ($-\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$), pela reação do cloreto de amônio, ou de outra amina que for utilizada, reagindo com o formaldeído. O cátion imínio ($-\text{CH}_2\text{NH}_3^+$) é inserido em uma ligação com o carbono do anel benzênico do polímero condensado formando o polímero orgânico catiônico (Tanino- $\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$). Na Figura 11, é ilustrado uma reação de forma simplificada de obtenção do polímero de tanino catiônico.

Figura 11 – Reação simplificada de obtenção do polímero de tanino catiônico via reação de Mannich.



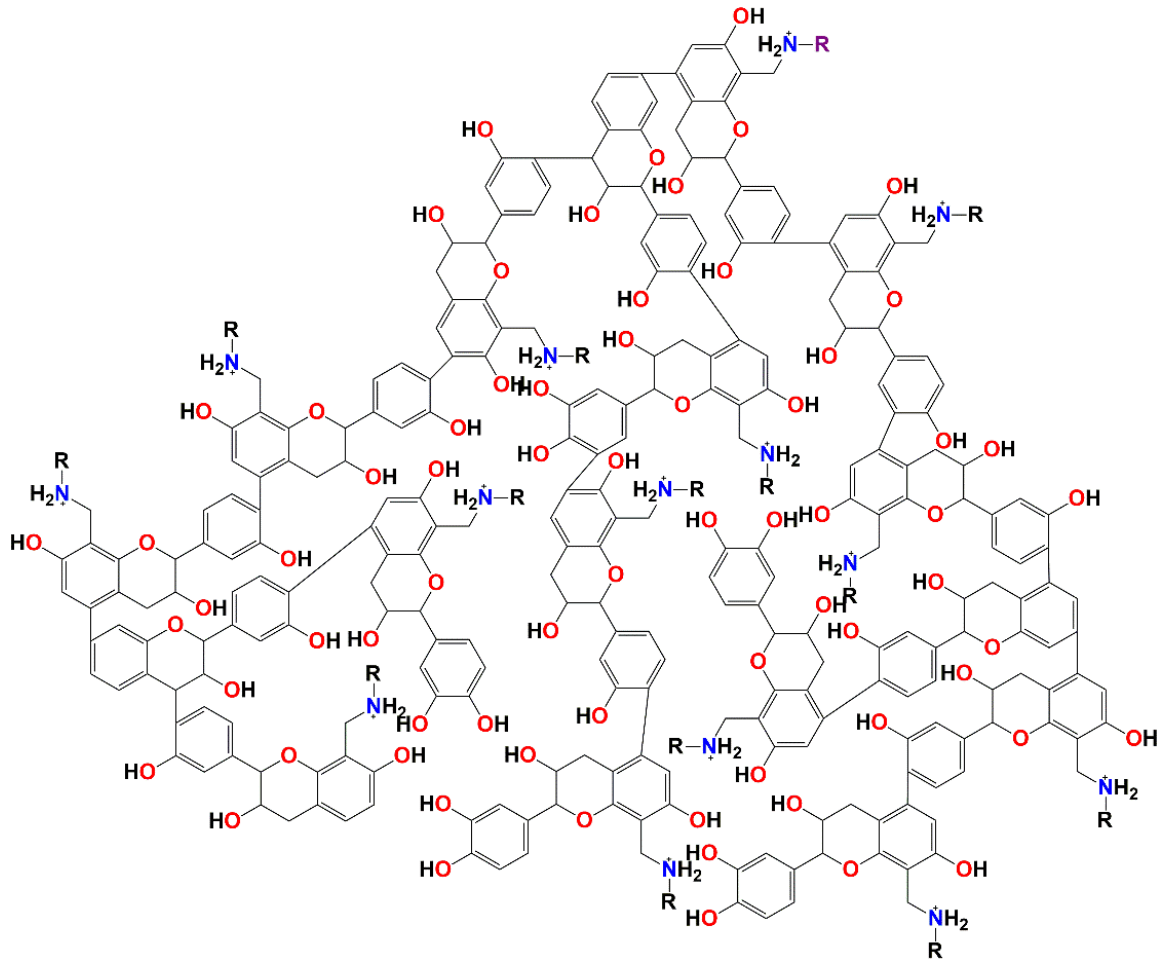
Fonte: Adaptado pela autora de Mangrich et al. (2014).

Ademais, ressalta-se um estudo recente de Machado et al. (2020) que propõe a cationização de taninos com o uso de hidróxido de amônio (NH_4OH) e sem o formaldeído como reagente. Então, por meio de uma otimização da síntese com planejamento composto central (CCD), encontrou-se uma condição ótima para a promoção 3:1 (NH_4OH /Tanino) no tempo de reação de 4,62 horas. O coagulante produzido foi aplicado a um efluente sintético contendo ácido húmico, demonstrando uma remoção de turbidez (100%) e remoção de cor (90%). A síntese apresentou-se como eficiente, uma vez que demandou uma menor quantidade de hidróxido de amônio, reduzindo seu custo, tornando-o um produto mais viável e ecologicamente correto, devido à retirada do formaldeído.

Neste contexto de aplicações de taninos como coagulantes, ressalta-se o produto comercial Tanfloc, distribuído pela empresa TANAC S/A. A indústria foi fundada em 1948 e, na Unidade de Taninos, iniciou a produção de extratos vegetais de acácia negra em Montenegro, Rio Grande do Sul. Na década de 80, o empreendimento desenvolveu a linha TANFLOC de coagulantes/floculantes para tratamento de águas de abastecimento e efluentes industriais. Atualmente, possui aproximadamente 23 mil hectares de florestas próprias plantadas para a

produção desses produtos (TANAC, 2021). Para o polímero catiônico Tanfloc, a estrutura pode ser representada da forma mostrada na Figura 12 (MANGRICH et al., 2014).

Figura 12 – Representação da estrutura polimérica do Tanfloc.



Fonte: Adaptado pela autora de Mangrich et al. (2014).

O Tanfloc possui variedades de tipos como, por exemplo, o Tanfloc SG e o Tanfloc SL, sendo definidos como polímeros orgânicos catiônicos de origem essencialmente vegetal, que podem atuar como coagulante, floculante e auxiliar de coagulação no tratamento de águas em geral. Segundo a ficha dos produtos encontrados no site da empresa, a principal diferença verificada entre os tipos é proveniente do percentual de sólidos totais (%) em cada produto, variando de 30 a 34% para o Tanfloc SG e de 23 a 27% para o Tanfloc SL (TANAC, 2021). Na Tabela 6, lista-se as características gerais e diferença entre os produtos.

Tabela 6 – Principais informações sobre as características e aplicações dos polímeros orgânicos catiônicos Tanfloc SG e Tanfloc SL.

	Tanfloc SL	Tanfloc SG
Aspecto físico	Líquido	Líquido
Viscosidade (s, 25°C Copo Ford n°4)	Máximo 50	Máximo 50
Sólidos Totais (%)	23 a 27	30 a 34
pH (xarope)	1,3- 2,3	1,3- 2,3
pH de atuação	4,5-8,0	4,5-8,0
Solvente	Exclusivamente água	Exclusivamente água
Tipos de água e efluentes sugeridos para aplicação do Tanfloc	Efluentes de metalurgia, papel e papelão, curtumes, indústrias alimentícias e químicas, em tratamento primário e secundário; Efluentes petroquímicos, no tratamento secundário de sistemas integrados; Indústria cerâmica, na recuperação de esmaltes e separação de argilas; Efluentes de abatedouros de aves, no processo de flotação; Tratamento de água de abastecimento, em plantas convencionais e compactas.	

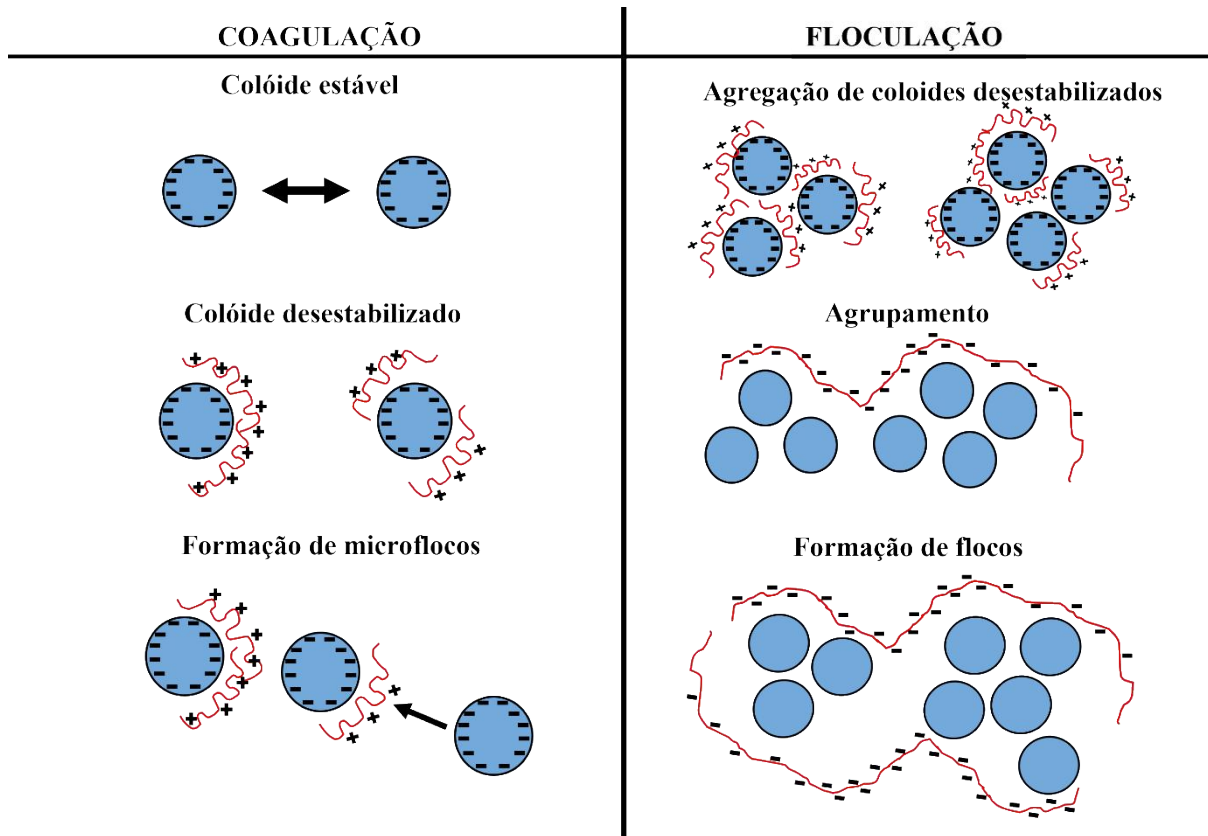
Fonte: Elaborada pela autora com dados da Tanac (2021).

Ademais, o Tanfloc pode ser aplicado diretamente, quando na forma líquida ou sob a forma de uma solução diluída, individual ou em combinação até mesmo com outros agentes inorgânicos como sulfato de alumínio, cloreto férrico, entre outros. É capaz de atuar em um amplo espectro de efluentes, conforme demonstrado na Tabela 6 após a realização de testes preliminares em *Jar Test*. Possui maior efetividade em uma faixa de pH de 4,5 a 8,0, atuando em sistemas de partículas coloidais, **neutralizando cargas** e formando pontes entre essas partículas, sendo esse o processo responsável pela formação de flocos e consequente sedimentação (TANAC, 2021).

Na Figura 13, tem-se de forma esquemática um exemplo da desestabilização dos coloides em suspensão em águas contendo poluentes (representados em círculos e com cargas negativas) ocasionada pelos polímeros orgânicos catiônicos de taninos (representados por linhas amorfas contendo cargas positivas). Na coagulação, após a adição do coagulante, pode-se observar as interações entre o polímero, Tanfloc, e as partículas coloidais de um efluente. Após as interações, há a desestabilização do sistema coloidal pelo processo de neutralização das cargas e formação de microflocos.

Na etapa de floculação, inicia-se a agregação dos colóides que estão desestabilizados, seguidos do agrupamento e formação de flocos (MANGRICH et al., 2014).

Figura 13 – Demonstração esquemática do mecanismo de coagulação e floculação de águas e efluentes com adição de polímero orgânico catiônico



Fonte: Adaptado pela autora de de Mangrich et al. (2014).

3.11.1 Aplicação de Taninos Catiônicos como coagulantes de águas e efluentes

Realizou-se uma busca na plataforma *Web of Science*, contendo os seguintes descritores: *Tannin AND Coagulation AND flocculation*, na série histórica de 2000 a 2021, sendo encontrados um total de 89 publicações envolvendo a temática. Na Tabela 7, lista-se as respectivas publicações selecionadas, demonstrando a autoria, país, origem do efluente, tipo de tânico catiônico utilizado e os principais resultados referentes a parâmetros de cor, turbidez e DQO.

Tabela 7 – Exemplos de estudos em relação à aplicação de tanino catiônico no tratamento de diferentes tipos de efluentes industriais na série histórica de 2010 a 2021.

nº	Referência/ Local	Origem do efluente	Coagulante	Principais resultados de remoção e condição ótima encontrada (Dosagem e pH)
1	Vaz et al. (2010) (Brasil)	Efluente de galvanoplastia	Tanfloc SG	96,77% (cor) e 99,38% (turbidez) com 400 ppm a pH 6,4
2	Junior et al. (2013) (Brasil)	Efluente de indústria têxtil	Tanino	99,17% (cor); 99,65% (turbidez) e 94,81% (DQO) com 400 ppm
3	Souza et al. (2013) (Brasil)	Efluente de vinhaça	Tanfloc SG	87% (cor); 98% (turbidez) e 45% (DQO) com 250 ppm
4	Wolf et al. (2015) (Brasil)	Efluente de laticínio	Tanfloc SG	> 90% (turbidez) e 77,28% (DQO) com 20 mg L ⁻¹ a pH 6,0
5	Hameed et al. (2016) (Malásia)	Águas residuais municipais	Tanfloc	90% (turbidez) 63% (SS) 60% (DQO) e 60% (BOD) com 35 mg L a pH 7,2
6	Ribeiro et al. (2017a) (Brasil)	Efluente de lavanderia industrial	Tanfloc SL	Cerca de 83% (turbidez) com 3000 mg L ⁻¹
7	Ribeiro et al. (2017b) (Brasil)	Efluente de biodiesel	Tanfloc SG	96,6% (turbidez) com 860 mg L ⁻¹ a pH 8,0
8	Justina et al. (2018) (Brasil)	Efluente de laticínio	Tanfloc	> 85% (cor) e > 90% (turbidez) em 300 mg L ⁻¹ na faixa de pH 6,0 a 10,0
9	Tonhato, Hasan e Sebastien (2019) (Brasil)	Efluente de cervejaria	Tanino SL	93% (cor), 93%(turbidez), 96,5% (DQO) e 40,8% (ST) com 0,23 mg L em pH 4,9
10	Lopes et al. (2019) (Portugal)	Efluente sintético de tinturaria têxtil	Tanino	100% (cor) com 180 mg L ⁻¹ a pH 8
11	Muniz, Borges, Silva (2020b) (Brasil)	Efluente sintético de laticínio	Tanino (<i>G. ulmifolia</i>)	95,8% (turbidez), 76,0% (DQO) 775,8 mg L ⁻¹ a pH 5,0
12	Mat Yasin et al. (2020) (Malásia)	Efluente de refinaria de óleo de palma	Tanino	93,01% (turbidez), 97,62% (DQO) 97,62% (BOD) e 90,21 (SS) com 200 ppm a pH 6,0

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

A atuação do tanino como coagulante para remoção de turbidez em diversos tipos de efluente é notável, com eficiência superior a 80% em efluentes de diferentes fontes e com parâmetros distintos. Ademais, o parâmetro de turbidez tem sido estudado como um dos

principais parâmetros prévios de comparação de eficiência após o tratamento físico-químico. RIBEIRO et al. (2017) obtiveram 82% de remoção do parâmetro em um efluente de lavanderia industrial, quando aplicado 3000 mg L⁻¹ em pH 5. JUSTINA et al. (2018) removeu 92% em um efluente de laticínios, com dosagem 600 mg L⁻¹. Tonhato, Hasan e Sebastien (2019), utilizando 0,23 mL L⁻¹ de tanino vegetal em pH 4,9, chegaram à substancial remoção de aproximadamente 99% da turbidez.

Vaz et al. (2010) avaliaram os efeitos da aplicação de Tanfloc SG na remoção de cor (mg Pt/Co) e turbidez (UNT) de um efluente de galvanoplastia caracterizado com cor 1608,00 mg PtCo/L, turbidez 264,80 UNT e pH 6,45. Após a realização do ensaio de jarros, a melhor condição para a remoção de cor (96,77%) e turbidez (99,38%) correspondeu à concentração de 400 ppm e pH 6,45, no tempo de 50 min. de sedimentação.

Junior et al. (2013) investigaram a otimização dos tempos de coagulação, floculação e sedimentação, comparando o coagulante inorgânico sulfato de alumínio e o coagulante natural Tanino aplicados a um efluente da indústria têxtil com turbidez 4998 UNT, cor 19311 PtCo, DQO 5317,2 mgO₂ L⁻¹ e pH entre 7,0 e 7,5, da coleta do mês de maio de 2010. Verificou-se que o tempo de misturas rápida e lenta foi de 2 e 20 minutos, respectivamente, para os coagulantes investigados, com concentração ótima de 400 mg L⁻¹ para o Tanino e 600 mg L⁻¹ para o Sulfato de Alumínio. Para os parâmetros investigados, o percentual de remoção de acordo com o melhor ensaio de otimização foram de 99,29, 99,06 e 93,12% para turbidez, cor e DQO, respectivamente, utilizando o coagulante Tanino. Já ao utilizar o sulfato de alumínio, removeu-se 99,65, 99,17 e 94,81 % para turbidez, cor e DQO, utilizando o coagulante Tanino. Ademais, um aspecto importante que esses autores apresentam é análise do custo, onde o uso de Tanino (R\$ 1,60 por kg⁻¹ e R\$ 384 por mês) como coagulante permite uma economia de até 15%, quando comparado ao sulfato de alumínio (R\$ 1,25 kg⁻¹ e R\$ 450 por mês), visto que a dosagem utilizada em um mês seria menor, mesmo sendo inicialmente mais caro.

Wolf et al. (2015), em seu estudo de tratamento de efluentes de laticínios (109 UNT e pH 6,8), obteve condições ótimas definidas pela análise estatística de teste de Tukey com valores de remoção da turbidez superiores a 90%, ao aplicar o Tanfloc SG dosagem de 20 mg L⁻¹ e pH 6 e Tanfloc SH dosagem de 20 mg L⁻¹ e pH 5. Ressalta-se que, nos experimentos conduzidos em pH 9, os valores de remoção de turbidez estavam abaixo de 80% em todas as dosagens testadas para ambos os coagulantes, atuando de melhor em pH 3 a 8. Em relação à remoção de DQO, parece que para o coagulante Tanfloc SG, a remoção de COD foi de 77,28%, e para Tanfloc SH foi 44,14%. O volume de lodo gerado para o efluente tratado com Tanfloc SH foi de 41,17 mL L⁻¹ e o tratado o efluente com Tanfloc SG foi 27,33 mL L⁻¹.

Hammed et al. (2016) avaliaram a composição química e a eficiência da floculação para um tanino produzido comercialmente à base de coagulante e floculante (Tanfloc). Nos resultados para águas residuais municipais moderadamente poluídas investigadas em *Jar Test* na planta piloto de tratamento, o Tanfloc mostrou alta eficiência de remoção de turbidez de aproximadamente 90%, enquanto as eficiências de remoção de BOD₅ e DQO ficaram em torno de 60%.

3.12 Cascas de amendoim como fonte de hemiceluloses

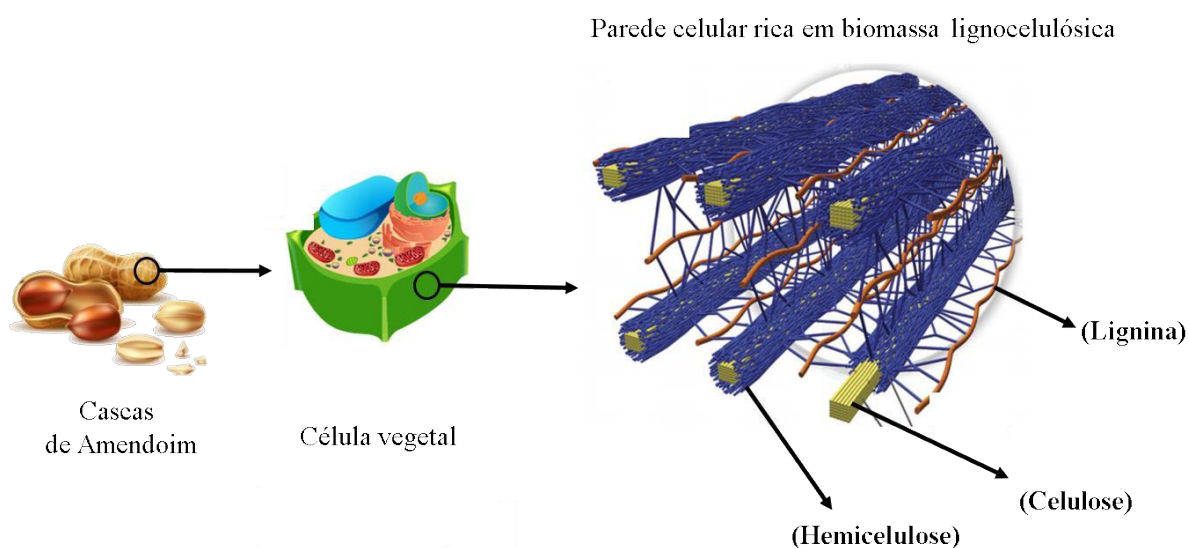
A produção agroindustrial no Brasil se destaca como uma das principais atividades econômicas. Nesse contexto, o cultivo de amendoim (*Arachis hypogaea, L.*) é apresentado como um alimento proteico e energético de grande qualidade, e também é utilizado para produção de óleo. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), 165,1 mil hectares foram plantados na primeira safra no Brasil em 2020, totalizando em uma produção brasileira correspondente a 574,4 mil toneladas na safra de 2020/21, representando uma produtividade de 3.479 Kg hectare⁻¹ (CONAB, 2021).

Em geral, após a colheita do amendoim, eles são transportados para uma instalação de processamento, na qual são secos e armazenados. Em seguida, eles são enviados para um descascador, em que o escudo ou a casca será separado da amêndoa (BHANDARI; RANADE, 2014). Sendo assim, entre os subprodutos gerados do beneficiamento do amendoim, pode-se destacar as cascas, um material fibroso e disponível em grande quantidade (AZZINI; GODOY; GERIN, 1983). Na maioria das vezes, essa matéria é descartada ou queimada como um resíduo sólido, o que pode ser um agravante ambiental (RIBEIRO, 2017).

Nesse contexto, pesquisas vêm sendo desenvolvidas visando gerar valor agregado aos diversos tipos de biomassa vegetal, dentro do conceito de biorrefinarias. O objetivo é o uso de recursos e minimizar os resíduos, maximizando os benefícios e o lucro (FARINAS, 2011).

A parede celular vegetal é composta por uma mistura de polissacarídeos, proteínas, compostos fenólicos e sais minerais. Os polissacarídeos representam cerca de 90% do peso seco da parede e consistem em celulose (20 a 40%), hemiceluloses (15 a 25%) e pectinas (cerca de 30%). Além dos polissacarídeos, a parede celular é também impregnada pela lignina, um polímero aromático que confere rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais da planta, formada por grupos aromáticos (FARINAS, 2011). Na Figura 14, tem-se um exemplo esquemático da separação da hemicelulose, celulose e lignina contidas em uma parede celular vegetal como das cascas de amendoim.

Figura 14 – Esquema representativo da parede celular das cascas de amendoim, compostas por hemicelulose, celulose e lignina.



Fonte: Adaptado pela autora de Brandt et al. (2013).

Nesse contexto, destaca-se o uso das cascas de amendoim como uma fonte promissora de biomassa lignocelulósica. Na Tabela 8, tem-se a quantificação do percentual da composição química dos componentes da casca do amendoim determinados nos estudos de Ribeiro (2017), Zhong et al. (2012) e Martin et al. (2007), sendo encontrado uma média entre os três trabalhos de: 34,21 (\pm 6,34) de lignina, 23,68 (\pm 7,68) de celulose e 14,27 (\pm 5,58) de hemicelulose.

Tabela 8 – Composição química dos componentes das cascas de amendoim bruto determinados por Ribeiro (2017), Zhong et al. (2012) e Martin et al. (2007).

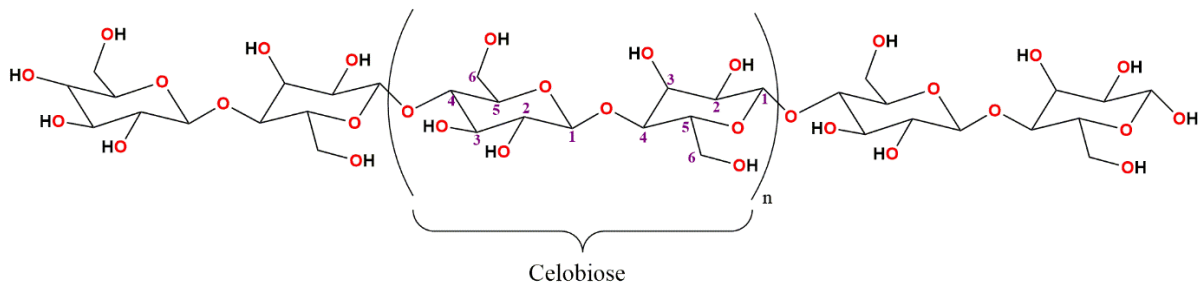
Componentes	Principal composição das cascas de amendoim (%)			
	Ribeiro (2017)	Zhong <i>et al.</i> (2012)	Martin <i>et al.</i> (2007)	Média (desvio)
Lignina	40,00	27,43	35,20	34,21 (\pm 6,34)
Celulose	32,04	16,91	22,10	23,68 (\pm 7,68)
hemicelulose	20,62	10,11	12,10	14,27 (\pm 5,58)

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

A celulose é definida como um homopolissacarídeo constituído por unidades de D - glicose, ligadas entre si por ligações glicosídicas (β -1,4) através da eliminação de uma molécula de água, que envolve os grupos hidroxílicos dos carbonos 1 e 4, formando uma cadeia

linear conforme demonstrado na Figura 15. Esta estrutura dissacarídica recebe o nome de celobiose, uma unidade conformacional mínima de celulose (KLEMM et al., 2005).

Figura 15 – Representação da cadeia linear de celulose, com sua unidade de repetição celobiose em destaque.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Já as hemiceluloses, também denominadas polioses, são heteropolissacarídeos que interagem com as celuloses propiciando conexão entre as microfibrilas, conferindo sustentação e fortalecimento à parede celular das plantas. Suas principais funções destacam-se como: defesa; reserva de carbono; sustentação; e transporte de nutrientes e água (GÁSPÁR; KÁLMÁN; RÉCZEY, 2007).

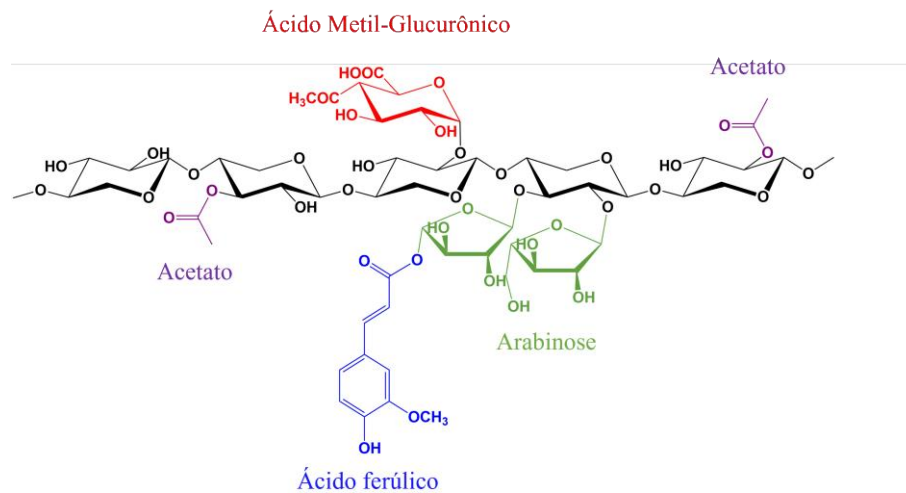
Enquanto as celuloses contêm somente a D-glucose como unidade fundamental, as estruturas das hemiceluloses podem ser compostas por diferentes unidades de monossacarídeos polimerizados, incluindo açúcares pentoses (xilose e arabinose) e hexoses (glicose, manose e galactose), ácidos urônicos e grupos acetila. Esses açúcares estão ligados entre si, principalmente por ligações glicosídicas β-1,4 (FARINAS, 2011).

Todas as hemiceluloses mostram distinções nos detalhes estruturais entre as diferentes espécies e em diferentes tipos de células nas plantas (SCHELLER; ULVSKOV, 2010). As cadeias lineares centrais podem ser constituídas por xilanos, galactanos ou galactoses (TAVERNARI et al., 2008), sendo as Xilanas destacadas como principal componente das hemiceluloses, compostas por cadeiras β-D-xilose com um considerável grau de ramificações com oligossacarídeos e carboidratos, como L-arabinose e ácidos urônicos (REN et al., 2006; GÁSPÁR; KÁLMÁN; RÉCZEY, 2007).

Dessa forma, as hemiceluloses são classificadas de acordo com o açúcar predominante na cadeia principal e na ramificação lateral como, por exemplo, em Xiloglucanos (XyG), Glucuronoarabinoxilanos (GAX) e os Mananos (MN). Em todos os casos, há uma cadeia principal de monossacarídeos de glicose, xilose ou manose, respectivamente, que pode ser

ramificada com diferentes monossacarídeos (Ácido metil-glucurônico, Arabiose, Ácido ferulico, entre outros), conforme mostra a Figura 16. Os XyG são os mais abundantes, encontrados na maioria das eudicotiledôneas (grupo de plantas angiospermas e também conhecidas como dicotiledôneas). Os GAXs ocorrem em maior proporção em paredes celulares de gramíneas e os MN são de ampla ocorrência, mas geralmente aparecem em baixa proporção (BUCKERIDGE; SANTOS; SOUZA, 2010; SCHELLER; ULVSKOV, 2010).

Figura 16 – Estrutura típica das hemiceluloses mostrando as diferentes ligações e compostos encontrados nas ramificações.



Fonte: Adaptado pela autora de Farinas (2011).

Devido à heterogeneidade dos seus constituintes químicos, as hemiceluloses no seu estado natural são geralmente consideradas como não-cristalino e são polímeros de baixa massa molecular (REN et al., 2006). Logo, devido ao caráter amorfo e a baixa massa molecular, permitem uma melhor acessibilidade da cadeia polimérica a reações de hidrólise por ácidos e maior solubilidade em soluções alcalinas (REN et al., 2006; LANDIM et al., 2013; PEREIRA; BOM; FERREIRA, 2008). A Tabela 9 apresenta as principais diferenças entre as celulosas e a hemiceluloses, componentes de materiais lignocelulósicos.

Tabela 9 – Resumo das principais diferenças listadas entre Celuloses e hemiceluloses.

Celulose	Hemicelulose
<ul style="list-style-type: none"> ▪ São homopolissacarídeos formados por monômeros de glicose 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ São heteropolissacarídeos formados por monômeros de pentoses ou hexoses
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Não apresenta ramificações 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Apresenta ramificações
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Forma arranjo fibroso 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Não forma arranjo fibroso
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Apresenta regiões cristalinas e amorfas 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Apenas presença de regiões amorfas
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Insolúvel em meio básico 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Solúvel em meio básico

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Portanto, tendo em vista que as cascas de amendoim possuem celuloses e hemiceluloses, que possuem hidroxilas disponíveis para modificações químicas, uma das formas de agregar valor a esses resíduos é por meio da cationização das hemiceluloses, visando produção de coagulantes e floculantes orgânicos naturais para aplicação no tratamento de efluentes, conforme estudo de Ribeiro (2017).

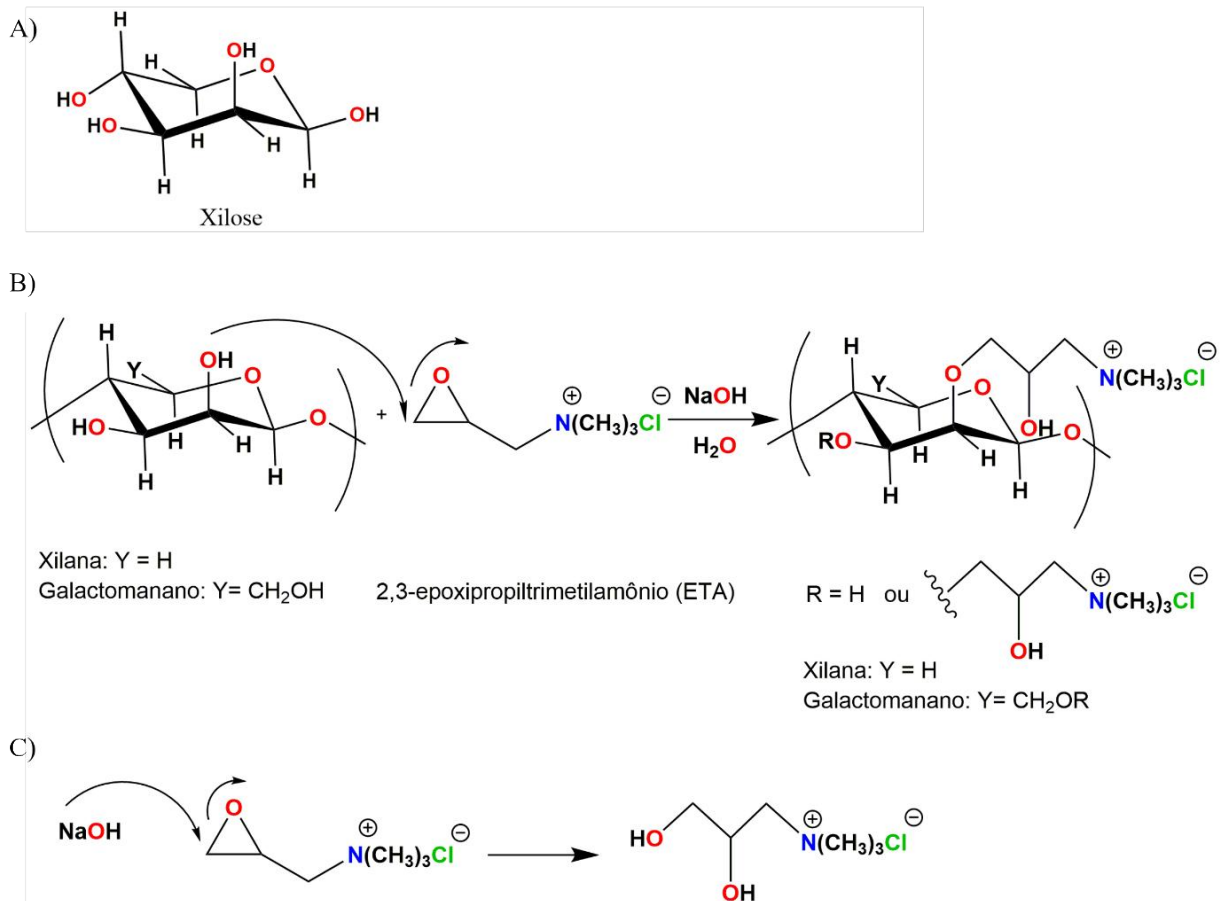
3.13 hemiceluloses catiônicas

As hemiceluloses naturais apresentam um grande potencial químico reacional devido à presença de cadeias laterais em sua estrutura, característica essa que confere a ela uma conformação espacial menos impedida para reações químicas nas hidroxilas das unidades monoméricas de β -D-xilose (SUN; LAWThER; BANKS, 1996). Assim, as hemiceluloses catiônicas (HC) são polieletrólitos de carga positiva obtidos das hemiceluloses naturais (HN), após modificação química, conferindo melhorias na sua solubilidade em meio líquido, com propriedades químicas semelhantes aos derivados produzidos a partir de amido (PAL; MAL; SINGH, 2005) e bagaço de cana (REN et al., 2007a). Dessa forma, além de suas propriedades de biodegradação, após a cationização, apresentam a possibilidade de aplicação como coagulante e floculante no tratamento de diferentes tipos de efluentes, como efluente de esgoto sanitário (LANDIM et al., 2013), biodiesel (RIBEIRO et al., 2017) e processamento de milho (ROZENO et al., 2019; CASTRO, 2020).

As hemiceluloses catiônicas podem ser preparadas por meio da reação de hemiceluloses naturais com reagentes que possuem **amina quartenária**, que irão conferir o caráter positivo ao polímero, como os reagentes comerciais cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA) ou também cloreto de 3-cloro-2- hidroxipropiltrimetilamônio (SUFLET et al., 2015). O estudo de

Bigand et al. (2011) apresenta o procedimento comumente realizado por cationização, consistindo na reação do polímero com um reagente catiônico por **eterificação** das funções hidroxilas em meio alcalino, conforme na Figura 17.

Figura 17 – Representação esquemática de: a) monômero de xilose; b) cationização das hemiceluloses utilizando 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA) como agente eterificante e NaOH para promover o meio alcalino; e c) reação concorrente do NaOH com o ETA.



Fonte: Adaptado pela autora de Bigand et al. (2011).

Landim et al. (2013) realizou a síntese da hemicelulose catiônica (HC) a partir das cascas de milho utilizando o cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA) em meio básico. O grau de substituição encontrado foi de 0,43 a partir da análise elementar (59,43% de C, 2,73 de %H e 3,95 de %N). Por meio de experimentos em *Jar Test*, o polímero cationizado foi testado como auxiliar de coagulação com o cloreto férrico, para tratamento de esgoto coletado da Estação de Tratamento de Esgoto do Departamento Municipal de Água e Esgoto de Uberlândia, Minas Gerais (DMAE) e seu desempenho foi comparado com a poliácridamida catiônica comercial (ACRIPOL C10). Os resultados chegaram em remoções de 39% (turbidez) e 37% (cor) quando aplicado 10 mg L⁻¹ de HC como coagulante auxiliar em conjunto com

200 mg L⁻¹ cloreto férrico como coagulante primário, ocorrendo maior desempenho em relação à ACRIPOL. Logo, o estudo demonstrou indícios da viabilidade do uso das hemiceluloses catiônicas como auxiliar de coagulação em substituição ao polieletrólito comercial na estação de tratamento de esgoto.

Ribeiro et al. (2017a) obtiveram hemicelulose catiônica (HC) a partir do aproveitamento da palha de milho e aplicaram-na em associação ao tanino catiônico (TC) para tratamento de um efluente de lavanderia industrial. Os melhores resultados de remoções de poluentes no efluente foram obtidos para as dosagens de 3000 mg L⁻¹ de TC e 3200 mg L⁻¹ de HC, aplicados conjuntamente, removendo cerca de 98,2% (turbidez), 99,63% (DQO) e sem aparência de cor visual. Ademais, em todos os pHs testados (2 a 10) a remoção foi superior a 95%, demonstrando que a HC foi influente na coagulação em associação, pois ampliou a faixa de atuação do TC, que antes foi superior a 80% apenas em pH 4 e 5.

Ribeiro et al. (2017b) sintetizaram hemiceluloses catiônicas (HC) a partir de cascas de amendoim, segundo metodologia descrita por Landim et al. (2013), as quais foram aplicadas como floculantes em associação ao tanino catiônico (TC) para tratamento de efluente de biodiesel. O estudo foi realizado com soluções de TC (10% m/v) e HC (10% m/v), sendo aplicado individualmente, em sequência e com pré-mistura (soluções na proporção 50% TC para 50% HC em volume). Quando aplicadas como floculante primário, a HC não promoveu floculação do efluente. Os melhores resultados foram para a aplicação em pré-mistura de 50% TC + 50% HC, apresentando um decaimento da turbidez de um valor maior que 1100 para 27 UNT (cerca de 96% de remoção) e que a influência mais significativa da HC foi na redução do volume do lodo formado em 51%, quando comparado com o tratamento apenas com tanino catiônico, decaindo de 196 para 101 cm³.

Castro et al. (2019) realizaram a síntese de hemiceluloses catiônicas provenientes de cascas de amendoim com ETA de forma convencional, como dos autores citados anteriormente (Landim et al. 2013; Ribeiro et al., 2016), e testaram uma nova metodologia com síntese em micro-ondas (HCM), em meio básico, visando redução de tempo de síntese e de reagentes. Posteriormente, as HC sintetizadas foram aplicadas no tratamento de efluente da indústria alimentícia em associação com o tanino catiônico. A aplicação dos coagulantes foi testada de forma associada em proporção de 25% HC + 75% TC (HCC + Tanino e HCM + Tanino), resultando em uma eficiência de remoção de turbidez superior a 60% em pH 11 para ambos os casos.

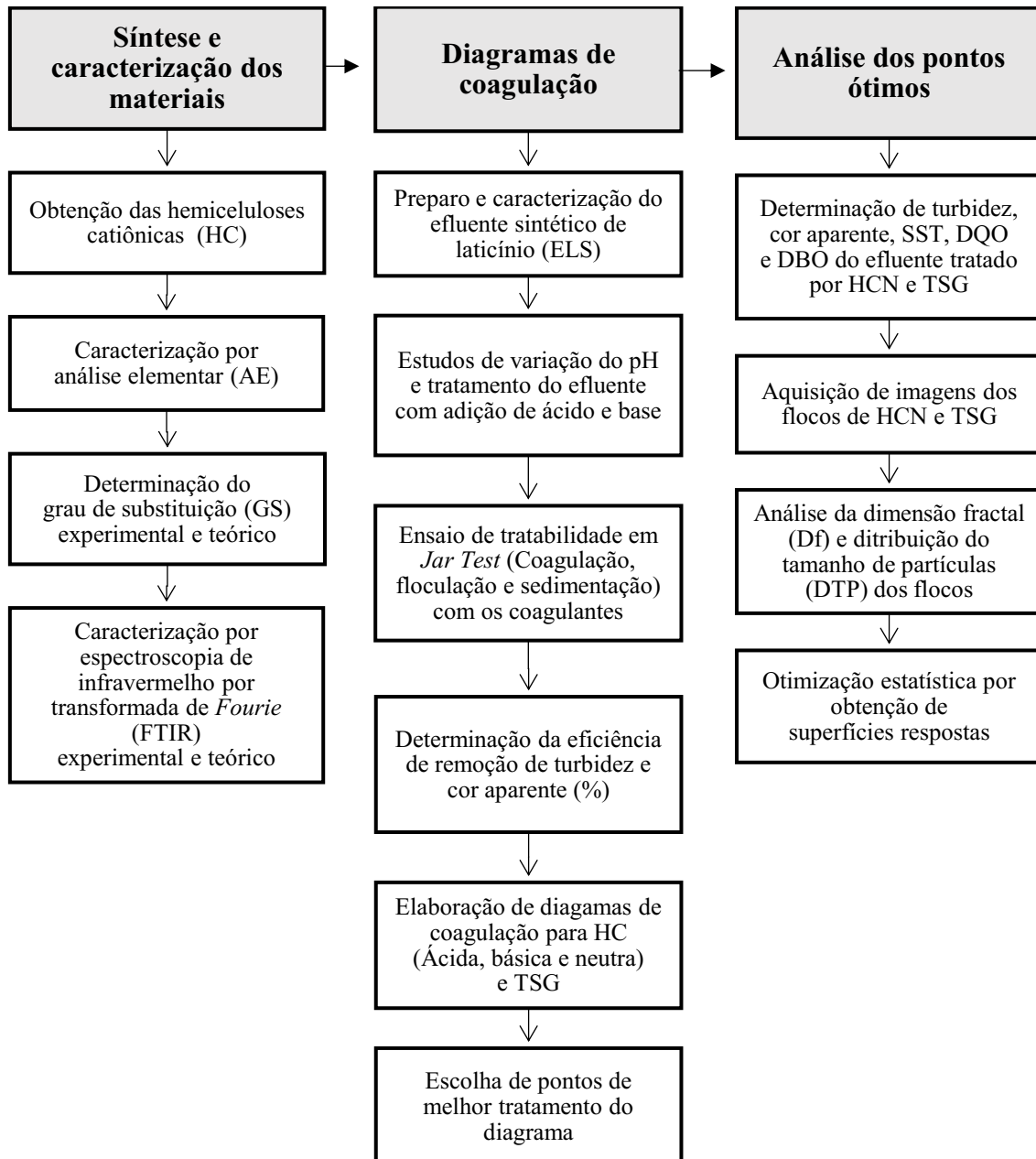
A partir da sequência de estudos em relação às hemiceluloses catiônicas aplicadas ao tratamento de efluentes, este trabalho foi desenvolvido visando dar seguimento na avaliação da

capacidade da HC atuar como coagulante primário no tratamento de um efluente industrial, assim como o tanino catiônico, demonstrando sua eficiência em desestabilizar partículas coloidais, removendo turbidez e matéria orgânica de modo semelhante aos coagulantes inorgânicos e orgânicos comerciais.

4 METODOLOGIA

A seguir serão apresentados os equipamentos, programas computacionais, materiais e metodologias que foram utilizadas para a execução desta pesquisa. A Figura 18 contém resumidamente as 03 etapas que foram desenvolvidas para alcançar os objetivos propostos para geração dos resultados deste trabalho.

Figura 18 – Fluxograma geral das etapas propostas no presente estudo



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

4.1 Síntese de hemiceluloses catiônicas (HC)

Neste trabalho, a síntese das hemiceluloses catiônicas (HC) ocorreu a partir de resíduo agroindustrial de cascas de amendoim, onde o processo ocorreu em três fases, sendo elas: (a) Extração de holoceluloses (HO); (b) Extração de hemiceluloses naturais (HN); e (c) Cationização das hemiceluloses naturais para obtenção das hemiceluloses catiônicas (HC). A seguir cada uma dessas etapas é apresentada.

(a) Extração de Holoceluloses: Seguiu-se a metodologia do clorito de sódio ácido (NaClO_2) descrita por Vieira et al. (2007). Em cada síntese, utilizou-se 15,0 g de cascas de amendoim, as quais foram trituradas em liquidificador e posteriormente peneiradas automaticamente (granulometria entre 1,00 mm a 0,50 mm, Tyler/Mesh 32). As cascas foram misturadas com água destilada em um Erlenmeyer de 500 mL na proporção 1:20 (g mL^{-1}) e aquecidas a 75°C por 30 min. Em seguida, adicionou-se ácido acético concentrado (CH_3COOH) e clorito de sódio ácido ao sistema numa proporção 1:1,5 (mL g^{-1}) e mantidos sob agitação por 1 hora. Tal processo foi repetido por mais três vezes e a cada 1 hora, totalizando 4 horas. Em seguida, a mistura reacional foi resfriada a cerca de 5°C em um banho de gelo durante 20 min e filtrada (coador comercial de *nylon*). Neste momento, o resíduo fibroso de holocelulose foi lavado com sucessivas passagens de água destilada a 5°C , até retirada do líquido amarelado e obtenção de um resíduo fibroso com coloração esbranquiçada. O material sólido foi levado para secagem em estufa a 75°C por 6 horas. Esse procedimento foi realizado 47 vezes, utilizando um total 705,0 g de cascas de amendoim. As imagens do procedimento experimental são demonstradas na Figura 19.

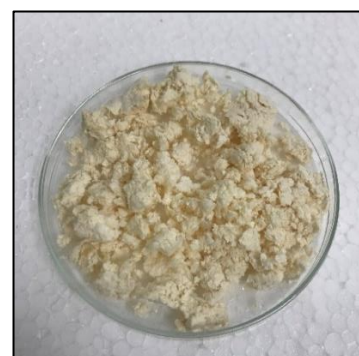
Figura 19 – Imagens do processo de extração da holocelulose pelo método do clorito ácido) aparato experimental de síntese durante o procedimento reacional; b) filtração do resíduo fibroso; c) material final seco.



a)



b)

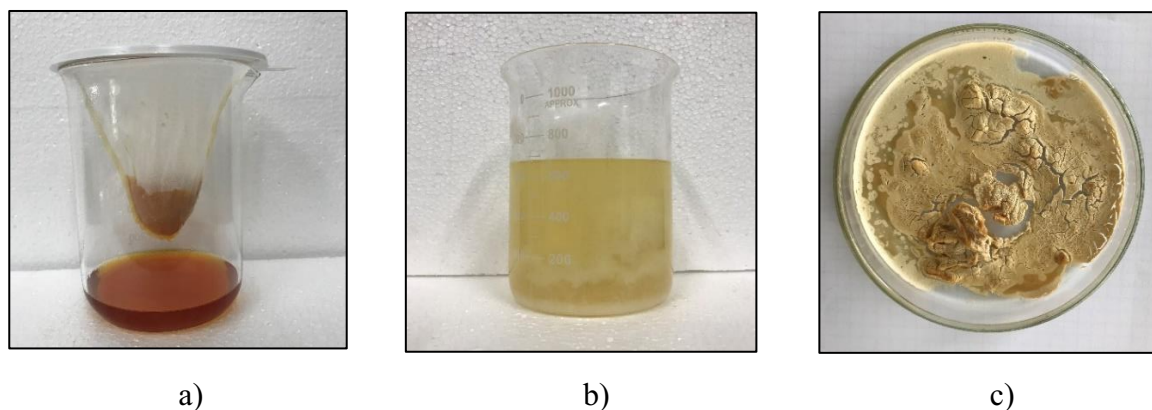


c)

Fonte: Acervo da autora (2021).

(b) Extração de hemiceluloses: Para isolamento das hemiceluloses naturais, seguiu-se o procedimento estabelecido por Moraes, Rosa e Marconcini (2010), em que para cada síntese uma solução de NaOH 17,5% (m/v) foi adicionada a 6,0 g holoceluloses naturais em proporção de 15:1 (mL g⁻¹). O material foi então deixado em repouso por 2 minutos, triturado por 8 minutos e a mistura filtrada (coador comercial de *nylon*) para a separação das celuloses (resíduo fibroso) das hemiceluloses (parte líquida). Uma solução (Cerca de 1000 mL) de ácido acético (CH₃COOH)/etanol (C₂H₅OH) 1:1 (v/v) foi adicionada a esta parte líquida até a precipitação do material que, após 12 horas, foi centrifugado a 2500 rpm por 3 minutos. A parte pastosa foi transferida para uma placa de vidro e seca em estufa a 75 °C por 6 horas. Após esse procedimento, foram obtidas as hemiceluloses naturais, as quais foram trituradas em liquidificador para obtenção de parcelas menores e posteriormente estavam aptas para serem cationizadas. Esse procedimento foi realizado 64 vezes. O procedimento descrito pode ser observado na Figura 20.

Figura 20 – Procedimento de extração de hemiceluloses naturais: a) separação da celulose (resíduo fibroso) e hemicelulose (Resíduo Líquido) por adição de NaOH 17,5% (m/v) a holocelulose; b) precipitação com ácido acético (CH₃COOH)/etanol (C₂H₅OH); c) material final seco.



Fonte: Acervo da autora (2021).

(c) Cationização das hemiceluloses naturais: Para a obtenção dos derivados catiônicos, foi realizado o procedimento adaptado de Ren et al. (2006), Ren et al. (2007a), Landim et al. (2013), Ribeiro (2017) e Ribeiro et al. (2017b), onde a cationização das hemiceluloses naturais foi realizada pela reação que ocorre com a adição de um agente cationizante, o cloreto de 2,3-epoxi-propil-trimetil-amônio (ETA) por reação de eterificação das funções hidroxilas em meio alcalino, o que resulta na quaternização do polissacarídeo.

Uma solução 10% (m/v) contendo 6,0 g de hemiceluloses Naturais para cada síntese, foi mantida em agitação a 60°C por 30 minutos. Posteriormente, 8,4g de NaOH foram adicionadas ao meio reacional e mantidas em agitação por 20 minutos. Após decorrido esse tempo, adicionou-se 40,8 mL de ETA e novamente o meio reacional foi mantido em agitação por 20 minutos. Posteriormente, 13,2 g de NaOH foram adicionadas e o meio foi mantido em agitação a 60 °C por 05 horas. A mistura resultante foi resfriada em banho de gelo 5°C e neutralizada com solução de ácido clorídrico concentrado (HCl). Então, as hemiceluloses catiônicas foram precipitadas com cerca de 3000 mL de etanol (98%). Após 24 horas, o sobrenadante foi retirado lentamente e o material sólido precipitado, foi seco em estufa a 75°C por 6 horas e, então, as hemiceluloses catiônicas foram armazenadas em um recipiente de vidro e prontas para utilização. Esse procedimento foi realizado 16 vezes. Para a realização de todos os ensaios contidos neste trabalho foram sintetizadas um total de 70 g de hemiceluloses catiônicas. O resumo do processo pode ser observado na Figura 21.

Figura 21 – Processo de cationização das hemiceluloses Naturais: a) meio reacional
adição de NaOH e ETA; b) precipitação das hemiceluloses catiônicas com etanol (98%);

c) material final seco



a)



b)



c)

Fonte: Acervo da autora (2021).

4.2 Preparação de solução coagulante de hemiceluloses catiônicas (HC)

A solução coagulante de hemiceluloses catiônicas foi preparada em 10% (m/V). Esses fatores foram escolhidos visando manter o mesmo padrão da aplicação da solução de Tanfloc SG 10% (v/v), coagulante comercial. Sendo assim, 50 g de HC foram dissolvidas em 500mL de água destilada, denominando-a HCN (hemiceluloses catiônicas neutra) 10%, a mesma proporção foi mantida para o preparo das HCA (hemiceluloses catiônicas ácidas) - HC ácida 10 % (dissolvida em HCl 0,5 mol L⁻¹) e HCB (hemiceluloses catiônicas básicas) - HC básica 10 % (dissolvida em NaOH 0,5 mol L⁻¹).

4.3 Preparação de solução de coagulante TANFLOC SG 10% (TSG)

Visando realizar um estudo da atuação de um coagulante orgânico comercial, assim como comparar a sua eficiência com as hemiceluloses catiônicas no tratamento de um efluente sintético de laticínio, escolheu-se utilizar os coagulantes Taninos catiônicos oriundos das cascas da Acácia negra. Logo, o coagulante utilizado neste trabalho foi o Tanfloc do tipo SG (TSG), sendo ele cedido pela empresa TANAC S/A. A solução é armazenada em um frasco de polietileno estando concentrada, com coloração marrom escura, viscosidade (25° Copo Ford nº4) de no máximo $50 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e pH variando entre 1,3 a 2,3. O Tanfloc SG concentrado (100%) possui teor de não voláteis entre 30-34%, considerou-se a média de 32% para a presença de tanino catiônico nesta solução. Como a solução foi diluída para 10%, o teor final considerado apenas de tanino é de 3,2%.

O Tanfloc SG utilizado em todos os ensaios foi preparado a 10% (V/V), visando melhores condições de uso devido à sua viscosidade e recomendações da empresa. Logo, 50mL de Tanfloc SG foram adicionados em um balão volumétrico, o qual foi completado com água destilada até volume de 500mL, resultando assim no Tanfloc SG 10%.

4.4 Caracterização estrutural e espectroscópica dos materiais

Com o objetivo de verificar as características dos materiais sintetizados, como presença de ligações específicas, as amostras foram separadas após secagem e analisadas por: Espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) e análise elementar.

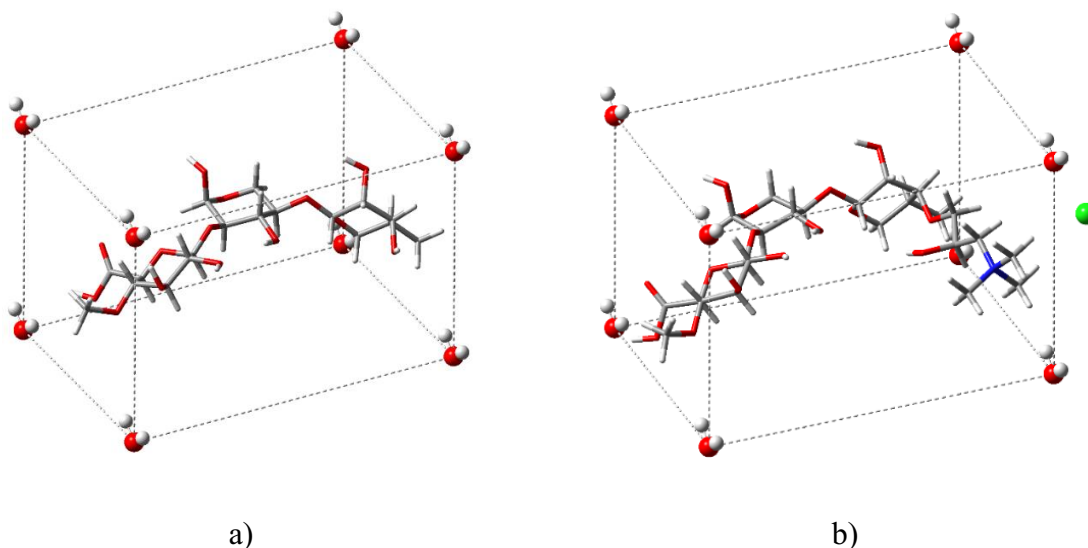
4.4.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR)

Para a identificação dos principais grupos funcionais indicativos do processo de cationização das HC e TSG (presença de amina), foi realizada uma caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR). Utilizou-se um espectrofotômetro FT-IR *Frontier Single Range – 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.

4.4.2 Estudo espectroscópico teórico das estruturas das hemiceluloses catiônicas

Um estudo colaborativo a respeito das estruturas das hemiceluloses naturais e cationizadas foi realizado com o auxílio da química computacional. Todos os cálculos foram feitos com o *software gaussian16* (FRISCH et al., 2016). Inicialmente, realizou-se a otimização e análise vibracional das estruturas, caracterizando o ponto estacionário como mínimo local utilizando o nível B3LYP/6-311G (d,p), com inclusão do solvente implícito (SMD) nessa primeira etapa. Em seguida, fez-se a inclusão explícita de água. Para isso, as moléculas de água foram posicionadas de forma a gerar um bloco retangular (15,0 Å de comprimento, com 10 Å de largura e altura) em torno do ETA, de forma similar à solvatação cúbica (PORTO; SANTANA; MORGON, 2020). Esse sistema foi otimizado em duas etapas. A primeira etapa aplicou um campo de força UFF (RAPPÉ et al., 1992) até atingir a convergência. A segunda etapa partiu das estruturas obtidas com o campo de força e otimizou o sistema com B3LYP/6-311G(d,p). Posteriormente, foi feita a análise vibracional gerando os espectros de infravermelho de interesse. A Figura 22 apresenta o sistema inicial de solvatação com a estrutura otimizada do ETA.

Figura 22 – Representação da: a) HN e b) HC com oito moléculas de água posicionadas de forma a gerarem um bloco retangular de $(15 \times 10 \times 10 \text{ \AA})^2$.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

² As linhas tracejadas são imaginárias para facilitar a visualização do bloco retangular, devido ao posicionamento das moléculas de água.

4.4.3 Análise elementar e grau de substituição (GS)

As amostras de hemiceluloses catiônicas foram secas a 60 °C por 24 horas e levadas para o analisador elementar (equipamento *Perkin Elmer*, modelo Série II 2400) instalado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química – UFU. O aparelho permite a determinação da porcentagem em massa de Carbono (C), Hidrogênio (H) e Nitrogênio (N) em amostras sólidas e líquidas, com precisão de aproximadamente 0,5%. A análise foi realizada para todos os materiais obtidos no processo: as cascas de amendoim (CA), holoceluloses (HO), hemiceluloses Naturais (HN), hemiceluloses catiônicas (HC) e do Tanfloc SG (TSG) em pó.

Em seguida, para gerar indícios do processo de substituição de ETA e criação de cargas na estrutura das hemiceluloses, o grau de substituição foi calculado pela quantidade de Nitrogênio e Carbono de acordo com a Equação 3 (RIBEIRO et al., 2017a; YANG et al., 2007; REN et al., 2007b).

De acordo com Martin et al. (2007), a casca do amendoim possui como principal açúcar, a xilana. Dessa forma, a hemicelulose da casca do amendoim pode conter, predominantemente, duas hidroxilas por unidade de xilose disponíveis para serem eterificadas. Deste modo, de acordo com Ribeiro et al. (2017), para o cálculo da razão molar, considera-se que a hemicelulose seja constituída apenas de xilose (MM=132), isto é, o cálculo leva em consideração apenas uma estrutura de xilose.

$$GS = \frac{60 * \%N}{14 * \%C - 72 * \%N} \quad (3)$$

Onde:

%N = se refere à 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;

72 = massa molar de carbonos acoplados ao grupo substituinte catiônico (nitrogênio quaternário).

4.5 Ensaios de tratabilidade do efluente sintético de laticínio

4.5.1 Preparação do efluente sintético de laticínio

Devido à grande variabilidade das características do efluente gerado na indústria de laticínios e difícil acesso às empresas, optou-se para esse primeiro estudo com as HC como

coagulante primário, por utilizar um efluente sintético de laticínios (ESL), obtendo assim melhor controle sobre o processo inicial estudado, além de permitir maior replicabilidade e comparação nos ensaios, principalmente para a elaboração de diagramas de coagulação. Ademais, ressalta-se que o efluente manteve um padrão de preparo, o qual foi sintetizado, armazenado em caixa d'água em temperatura ambiente ($23 \pm 2,0$ °C) e utilizado sempre no prazo de 24 horas, conforme demonstrado na Figura 23.

Figura 23 – Preparo e armazenamento do Efluente Sintético de Laticínio utilizado nos ensaios de *Jar Test*.



Fonte: Acervo da autora (2021).

O ESL foi preparado seguindo a formulação adaptada de Muniz, Borges e Silva (2020a), sendo diluído neste trabalho em duas vezes em relação à receita original, visando obter uma turbidez na faixa de 500 a 600 UNT. Essa formulação utilizada pelos referidos autores caracteriza a água residuária de laticínios, que não possui em sua composição o soro proveniente da fabricação de queijo. Sendo assim, para as sínteses do efluente, 100 litros de água destilada foram armazenados em uma caixa d'água de 240 litros. Em seguida, coletou-se 20 litros da água armazenada e dissolveu-se individualmente cada reagente listado na Tabela 10, na ordem. O volume foi despejado na caixa d'água e, assim, obteve-se o efluente final, o qual foi utilizado nos ensaios de *Jar Test*. Esse procedimento foi repetido cerca de 08 vezes para a realização de todos os ensaios contidos nesta pesquisa.

Tabela 10 – Descrição dos reagentes utilizados para preparação do Efluente Sintético de Laticínio (ELS).

Reagentes	Massa utilizada (g)	Fórmula Molecular	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Código	Lote	Marca
Sulfato de magnésio (Heptahidratado)	24,00	MgSO ₄ .7H ₂ O	246,48	282	903528	VETEC
Cloreto de cálcio (Dihidratado)	1,44	CaCl ₂ .2H ₂ O	147,01	119	1102578	VETEC
D(+)-glicose	0,10	C ₆ H ₁₂ O ₆	180,16	221	910972	VETEC
Cloreto de amônio	23,33	NH ₄ Cl	53,5	C-0660	135	CINÉTICA
Hidrogeno	62,40	NaHCO ₃	-	-	04/09	PACHÁ
Carbonato de sódio						
Fosfato de sódio Dibásico (Heptahidratado)	36,00	Na ₂ HPO ₄ .7H ₂ O	268,07	-	09/0050	PRÓQUIMIOS
Uréia	108,00	CH ₄ N ₂ O	60,06	284	1006625	VETEC
Sulfato de manganês (monohidratado)	0,96	MnSO ₄ .H ₂ O	169,01	398	90618	ISOFAR
Leite em pó	57,60	-	-	-	197M1	AURORA
Sulfato de ferro(II) (Heptahidratado)	0,48	FeSO ₄ .7H ₂ O	278,02	119	36032	VETEC

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

A composição do leite em pó integral utilizado é apresentada na Tabela 11, constando informações retiradas da embalagem do produto comercial.

Tabela 11 – Composição do leite em pó comercial utilizado para preparação do efluente sintético

Porção de 25 g		VD(%)*
Valor energético	124 kcal = 521 kJ	6
Carboidratos	9,5 g	3
Proteínas	6,6 g	9
Gorduras totais	6,6 g	12
Gorduras saturadas	4,3 g	20
Gorduras trans	0 g	**
Fibra alimentar	0 g	0
Sódio	93 mg	4
Cálcio	190 mg	19
Vitamina A	90 µg	15
Vitamina D	0,8 µg	16

*VD(%): percentual de valores diários é um número em percentual que indica o quanto o produto apresenta de energia e nutrientes em relação a uma dieta de 2000 cal.

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

4.5.2 Caracterização analítica do efluente bruto e tratado

Após síntese do efluente de laticínio, ele passou pela caracterização analítica antes e após o tratamento, onde foram aferidos oito parâmetros de qualidade, em triplicata, conforme os procedimentos descritos no *Standard methods for the examination of water and wastewater (SMEWW)*, da 23ª edição de 2017 (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2017). Estes parâmetros de controle foram adotados visando conhecimento inicial das características do efluente bruto e para verificar as melhores condições de dosagem de coagulante e pH de coagulação após tratamento. A Tabela 12 apresenta de forma objetiva os parâmetros analisados, o princípio dos métodos adotados e o equipamento principal utilizado para cada parâmetro analisado.

Tabela 12 – Métodos analíticos adotados para determinação de parâmetros físico-químicos do efluente bruto de laticínio e tratado, seguindo *standard methods for the examination of water and wastewater (SMEWW)*, da 23ª edição de 2017.

Parâmetro Analisado	Equipamento utilizado	Princípio do método	Procedimento SMEWW, 23ª ed.
pH	phmetro Hanna instruments® Edge	Método eletrométrico	(4500 H ⁺ B)
Turbidez (UNT)	Turbidímetro Ap 2000 Policontrol	Nefolométrico	(2130 B)
Cor aparente (uC)	Colorímetro modelo Policontrol	Fotocolorimétrico	(2120 C)
Sólidos Suspensos Totais (mg g⁻¹)	Estufa	Gravimétrico	(2540 D)
Demanda Química de Oxigênio (mgO₂ L⁻¹)	Bloco digestor Espectrofotômetro	Refluxo Fechado Colorimétrico	(5220 D)
Demanda Bioquímica de Oxigênio (mgO₂ L⁻¹)	Oxítóp IS6	Respirométrico	(5210 D)
Alcalinidade (mg CaCO₃ L⁻¹)	Bureta e Erlenmeyer	Titulométrico	(2320 B)

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

4.5.3 Ensaio de Tratabilidade: Coagulação/floculação e sedimentação

Os ensaios de tratamento físico-químico foram simulados no Laboratório de Saneamento (LABSAN/UFU) no equipamento de bancada *Jar Test* (Nova Ética modelo 218), o qual possui um painel de digital para o ajuste da rotação das paletas para coagulação e floculação,

conforme demonstrado na Figura 24.

Figura 24 – Aparato experimental *Jar Test* utilizado na realização de ensaios de tratabilidade do efluente sintético de laticínio (ELS) para elaboração do diagrama de coagulação dos coagulantes HCN 10% e TSG 10%.



Fonte: Acervo da autora (2021).

Para as hemiceluloses catiônicas, primeiramente elaborou-se diagramas de coagulação para três tipos de HC (Ácida, Básica e Neutra). Esses ensaios foram realizados em jarros de 200mL, conforme Figura 25, visando um estudo inicial do material sintetizado para a escolha da HC que seria utilizada em escala maior. O material foi dissolvido em 10% (m/v) em três meios eletrolíticos distintos: HCl 0,5 mol L⁻¹ (**HCA - Ácida**), H₂O destilada (**HCN - Neutra**), NaOH 0,5 mol L⁻¹ (**HCB - Básica**). Os ensaios foram realizados para as dosagens de 100, 200, 400, 600, 700 e 900 ppm em pH 6, 7, 8, e 9 e 11, totalizando uma combinação de 30 pontos que foram interpolados para obtenção dos três diagramas de coagulação em relação à eficiência de remoção de turbidez (%).

Em seguida, selecionou-se a HCN 10 % (m/v) para prosseguir com os ensaios em jarros de 2000 mL. Realizou-se um total de 24 ensaios, para variações de 4 dosagens: 200, 400, 600 e 900 ppm. Já para a obtenção do diagrama de coagulação do TSG 10%, foram realizados um total de 48 ensaios, para variação de 8 dosagens de TSG 10% (m/v): 100; 200, 300, 400, 500, 600 e 700 e 900 ppm. Para cada batelada com 6 jarros, manteve-se a dosagem do coagulante em todos os jarros, variando apenas o pH através da adição de HCl (2 mol L⁻¹) como acidificante, ou NaOH (2 mol L⁻¹) como alcalinizante, em volumes distintos para a obtenção dos valores de pH desejados, realizando uma varredura de pH 5, 6, 7, 8, e 9 e 11. Esses valores

foram escolhidos para avaliar a ação dos coagulantes em um ponto mais ácido, faixas mais próximas do neutro e um ponto de extremo básico.

Figura 25 – *Jar Test* utilizado nos ensaios de tratabilidade do efluente sintético de laticínio em jarros de 200mL com as hemiceluloses catiônicas (ácida, básica e neutra).



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Todos os ensaios de tratabilidade e diagramas de coagulação seguiram as condições padrões estabelecidas para a execução dos ensaios, demonstradas na Tabela 13, sendo as seguintes: gradiente médio de mistura rápida (G_{mr}) de 600s^{-1} (250 rpm), tempo de mistura rápida (T_{mr}) de 30s, Gradiente médio de floculação (G_f) de 20s^{-1} (35 rpm) e tempo de floculação (T_f) de 15 minutos. Essas condições foram pré-estabelecidas de acordo com estudos anteriores do grupo de pesquisa.

Tabela 13 – Parâmetros físicos adotados na realização dos ensaios para construção dos diagramas de coagulação.

ETAPA	PARÂMETROS FÍSICOS	VALORES
Mistura Rápida	Tempo de mistura rápida (T_{mr})	30 s
	Gradiente de mistura rápida (G_{mr})	600 s^{-1} (250 rpm)
Floculação	Tempo de floculação (T_f)	15 min
	Gradiente de floculação (G_f)	20 s^{-1} (30 rpm)
Sedimentação	Velocidade de sedimentação 1 (V_{s1})	15 min ($0,47\text{ cm min}^{-1}$)
	Velocidade de sedimentação 2 (V_{s2})	30 min ($0,23\text{ cm min}^{-1}$)

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

A realização dos ensaios em *Jar Test* seguiu os seguintes passos:

- a) Coletou-se 2000 mL de efluente sintético de laticínio contidos no reservatório de armazenamento com um auxílio de um bquer, mediu-se o volume em uma proveta e adicionou-se o volume de 2 L em cada um dos 6 jarros acoplados ao *Jar Test*;
- b) Inicialmente o efluente possui pH de 7,95. Logo, para atingir os pH desejados, adicionou-se os volumes distintos de acidificante HCl (2 mol L^{-1}), para a obtenção de pH na faixa de 5 e 6; e alcalinizante NaOH (2 mol L^{-1}), para obtenção da faixa de pH 8, 9 e 11, nas 6 cubetas traseiras do equipamento;
- c) Adicionou-se volumes de solução de coagulante correspondentes às dosagens em ppm de cada coagulante, nas 6 cubetas frontais do *Jar Test*;
- d) Abaixou-se as paletas de rotação do equipamento e o ligou. Ao iniciar a rotação no Gradiente de mistura rápida de 600 s^{-1} (250 rpm), adicionou-se as soluções de acidificante e alcalinizante aos jarros, homogeneizando o efluente antes da adição do coagulante por 5 s;
- e) Após o tempo de homogeneização, adicionou-se as dosagens de coagulante aos jarros, com o Gradiente de mistura rápida de 600 s^{-1} (250 rpm), contabilizou-se o Tempo de Mistura Rápida de 30 segundos. Ao final da **mistura rápida**, as amostras dos 6 jarros foram coletadas por meio de tubos coletores conectados a mangueiras localizados a 7,0cm da lâmina superficial do efluente contido no jarro, visando assim aferir o pH de coagulação em cada variação realizada;
- f) Iniciou-se então a **mistura lenta**, a rotação do *Jar Test* foi reduzida para o valor correspondente ao gradiente de floculação de 20 s^{-1} , durante Tempo de floculação de 15 minutos;
- g) Ao final da floculação, o aparelho foi desligado, as paletas foram erguidas e o cronômetro iniciado, visando realizar as coletas de amostras nos tempos preestabelecidos, sendo tempo de sedimentação em 15 e 30 min., valores esses correspondentes às velocidades de sedimentação $V_{S1} = 0,47 \text{ cm min}^{-1}$, $V_{S2} = 0,23 \text{ cm min}^{-1}$. A velocidade de sedimentação foi calculada pela razão entre a altura da lâmina da superfície do efluente (7,0 cm) e a Tempo de sedimentação adotado;
 - i. Primeiramente, foram coletadas as amostras de todos os jarros que representam a primeira velocidade de sedimentação ($V_{S1} = 0,47 \text{ cm min}^{-1}$), após decorrido o tempo de sedimentação (T_s) de 15 min.;
 - ii. Com T_s de 30 min, foram coletadas as amostras que representam a segunda velocidade de sedimentação ($V_{S2} = 0,23 \text{ cm min}^{-1}$).

h) Para cada tempo de sedimentação, aferiu-se a cor aparente remanescente (uC) e a turbidez remanescente (UNT), visando calcular a porcentagem de remoção (%) dessas características do efluente.

A determinação da eficiência de remoção (%) para todos os parâmetros analisados após ensaios de tratamento foi calculada conforme a Equação 4.

$$E(\%) = \left(\frac{V_i - V_f}{V_f} \right) \times 100 \quad (4)$$

Sendo:

E = eficiência de remoção, em %;

V_i = valor remanescente inicial;

V_f = valor remanescente final.

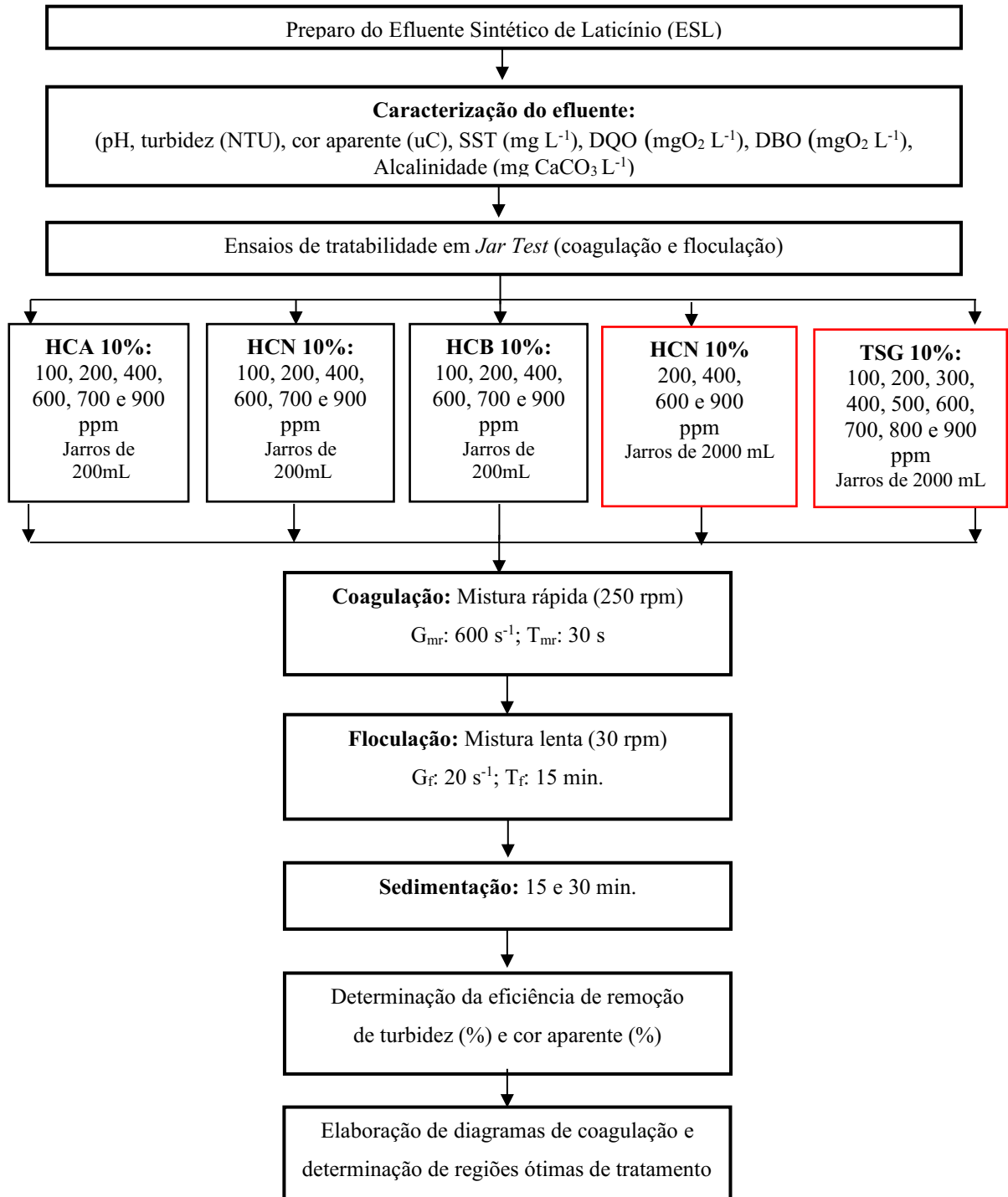
A determinação da Demanda química de oxigênio foi realizada pelo método de refluxo fechado por meio da digestão por 2 horas das amostras (2,5 mL) em solução catalizadora (3,5 mL) e digestora (1,5 mL) e sua remoção. As leituras de absorvância foram feitas em Espectrofotômetro visível (Hach DR 5000). Calculou-se a DQO conforme Equação 5, obtida por meio da elaboração da curva de calibração, construída segundo metodologia 5220 D de SMEWW, 23^a Edição.

$$DQO \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = 2555,4 * (\text{ABS}) - 58,59 \quad (5)$$

A determinação da Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) de 5 dias a 20°C seguiu o procedimento respirométrico com frascos de *Oxitop Hach*, sendo realizada após determinação da DQO, uma vez que é necessária sua determinação para verificar qual volume de diluição deveria ser utilizado. Ademais, como o efluente é sintético, utilizou-se 2 mL do sobrenadante de uma solução contendo combinação de culturas microbianas (Inóculo para sementes de DBO *Polyseed HACH, International Laboratory Supply - InterLab*) para proporcionar o consumo da matéria orgânica presente nas amostras, sendo também realizado um branco para determinar a DBO da semente e, posteriormente, descontar o valor da DBO de cada amostra.

Um resumo de toda metodologia do ensaio de jarros empregada no trabalho desde a etapa de preparação do efluente é apresentado na Figura 26.

Figura 26 – Fluxograma da metodologia utilizada para os ensaios e análises da tratabilidade do efluente sintético de laticínio utilizando os coagulantes TSG, HCA, HCN e HCB 10%.



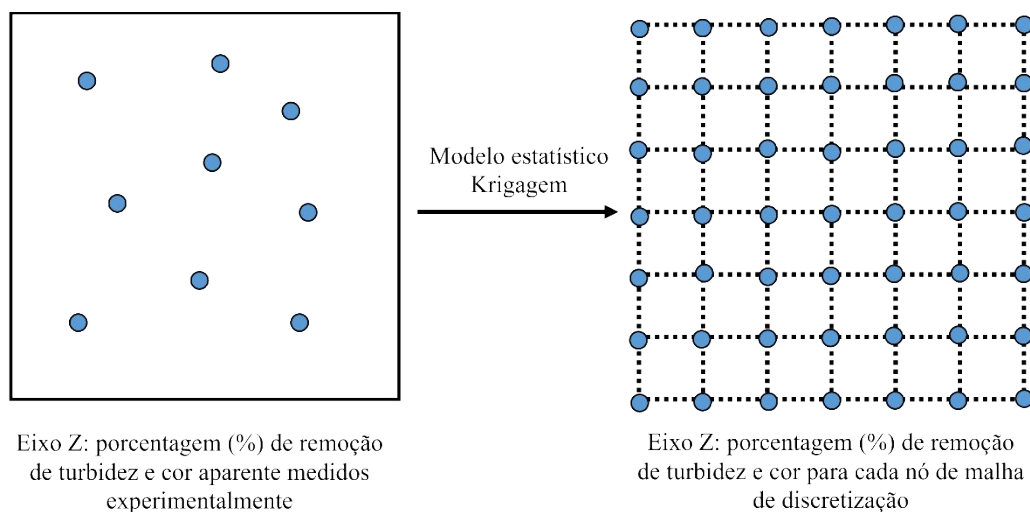
Fonte: Elaborado pela autora (2021).

4.6 Determinação das condições ótimas por diagramas de coagulação

Os registros das leituras de pH de coagulação, dosagem de coagulante e os respectivos percentuais de remoção cor aparente foram tabulados em planilhas eletrônicas no *Microsoft Excel* e, posteriormente, transferidos para o programa computacional *Surfer 16* (SURFER, 2016), para a interpolação dos dados amostrados em laboratório, visando a estimativa de percentuais em pontos não amostrados e, assim, sendo possível traçar as curvas de mesma eficiência de remoção pelo denominado diagrama de coagulação.

Foi selecionado o método de regressão de *Kriging* (Krigagem) como modelo matemático para a interpolação espacial e estimativa dos percentuais médios de remoção de turbidez e cor aparente, apresentando-se como uma representação por isolinhas, representando as curvas de nível de percentual de remoção. Neste estudo, utilizou-se a Krigagem Ordinária, assim, a estimativa para determinar um valor médio em uma região não amostrada é feita a partir de pontos vizinhos. A Figura 27 ilustra a estimativa de percentuais de remoção de cor para cada nó contido na malha de discretização após a interpolação de resultados obtidos experimentalmente.

Figura 27 – Demonstração da interpolação de dados experimentais e nós de uma malha de discretização antes e após a aplicação do método *kriging*.



Fonte: Adaptado pela autora de Oliveira (2018).

4.7 Medição do volume de lodo e caracterização por EDS/MEV

Após a sedimentação no próprio jarro do *Jar Test* aferição de turbidez e cor, para os pontos ótimos selecionados, aferiu-se o volume de lodo (mL L^{-1}), onde misturou-se novamente a solução do jarro e transferiu-se 1 litro da mesma para um *Cone Imhoff*® e aferiu-se o valor após 30 min. de sedimentação, procedimento realizado seguindo a metodologia adotada por Rozeno (2019). Ressalta-se que a medição realizada neste trabalho é volumétrica (volume/volume), apenas com o intuito de um indicativo de lodo formado após a separação sólido-líquido. Já para a medição por gravimetria (massa/volume), necessita-se da realização de outros métodos, como o denominado índice volumétrico de lodo (IVL), no qual considera-se também a massa seca medida por determinação de sólidos suspensos totais. O lodo formado foi seco a 80°C por 24 horas, macerado e levado à caracterização dos elementos por espectroscopia de energia dispersiva de Raio-X (EDS) acoplado à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em equipamento detector por microanálise (marca *Oxford*, modelo INCA X-ACT).

4.8 Potencial Zeta

O potencial zeta é um parâmetro que mede a carga das partículas em suspensão. O potencial zeta (mV) das suspensões de hemiceluloses catiônicas foi medido usando um equipamento *Zetasizer Nano ZS* (*Malvern*). O pH (4, 6, 8 e 10) das suspensões foi previamente ajustado pela adição de soluções de HCl ou NaOH. Todos os resultados foram expressos em triplicata.

4.9 Análises estatísticas

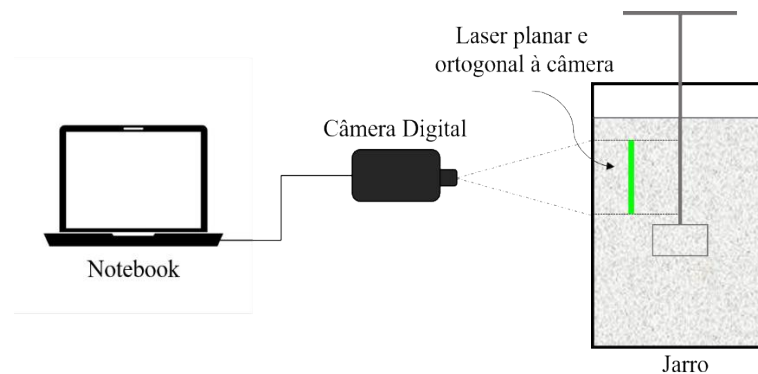
O tratamento estatístico dos resultados obtidos nesta pesquisa foi desenvolvido utilizando o programa computacional *Sisvar 5.6* (FERREIRA, 2019) e *Rbio* (BHERING, 2017). Para a verificação da existência de diferenças significativas entre diferentes tratamentos, aplicou-se a análise de variância (ANOVA). Quando identificado a ocorrência de diferença significativa entre tratamentos, aplicou-se o teste de comparações múltiplas de *Scott-Knot*, com nível de significância de 5% e confiança 95% para as duas análises.

4.10 Acompanhamento de formação de flocos por análise de imagens digitais

Com o intuito de ter indícios do tamanho dos flocos formados para HCN e TSG com o efluente analisado, iniciou-se neste trabalho um estudo prévio para 01 (um) ponto ótimo de cada coagulante. Os ensaios para o acompanhamento da formação de flocos em função do

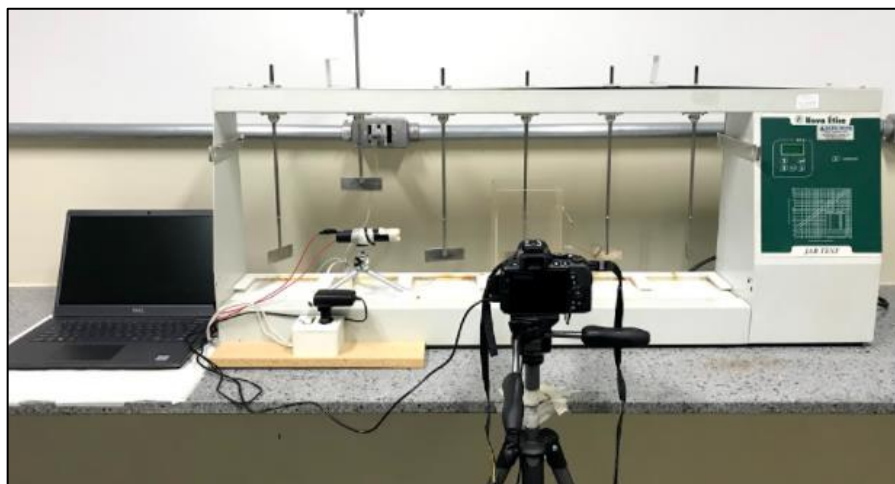
tempo de floculação foram realizados em *Jar Test* acoplado a um sistema de captura de imagens (Câmera digital Nikon D5600 DSLR) não destrutivo e não intrusivo. A metodologia utilizada foi adaptada de Moruzzi (2005), Moruzzi e Reali (2007) e Oliveira *et al.* (2015). O sistema de captura de imagens consistia em um plano de luz gerado por um laser incidindo sobre o jarro, utilizando uma câmera digital. O laser utilizado possuía potência de 98000 mW, comprimento de onda de 532 nm e 2 mm de espessura. A câmera foi posicionada a cerca de 50 cm do jarro e o laser à 10 cm. As imagens foram obtidas por meio do software *Camera Control Pro 2*, conforme ilustrado na Figura 28, seguida da captura das imagens dos flocos utilizando uma câmera fotográfica digital. As instalações experimentais são demonstradas na Figura 29.

Figura 28 – Esquemática do aparato experimental em bancada para aquisição de imagens da floculação.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Figura 29 – Instalação experimental para aquisição de imagens digitais em escala de bancada, composto de equipamento *Jar Test* para a realização dos ensaios de coagulação/floculação, laser, câmera Nikon D5600 e computador.

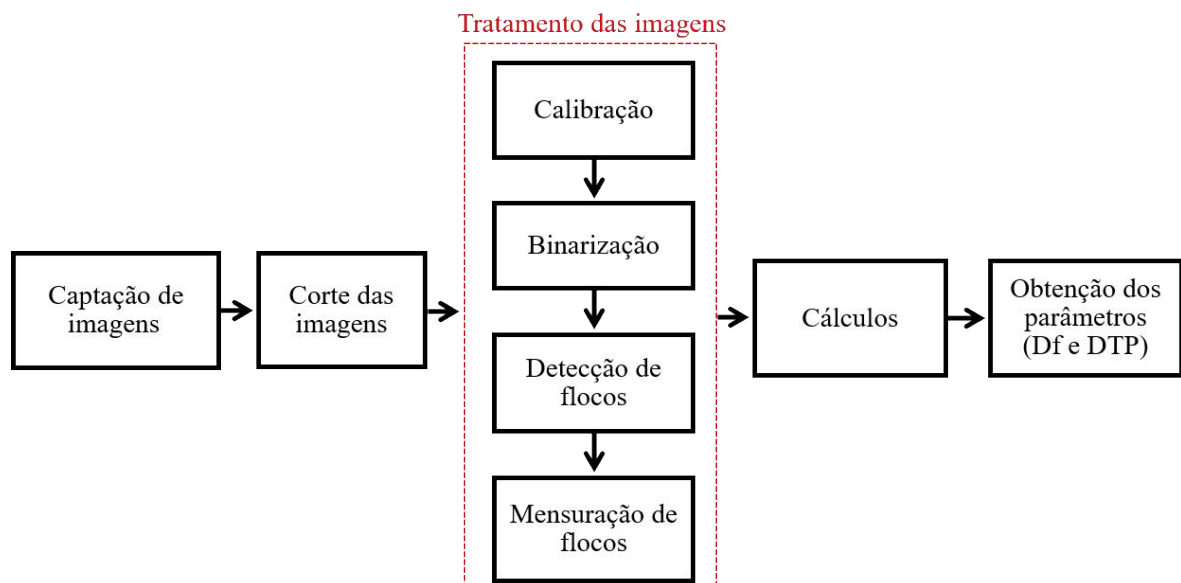


Fonte: Acervo da autora (2021).

4.10.1 Processamento e análise das imagens

Durante a floculação foram captadas 30 imagens (3 cliques, 10 imagens por clique) em cada um dos seguintes tempos: 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 min., totalizando 240 imagens por ensaio. As imagens foram obtidas em sala fechada sem qualquer interferência de luz no ambiente e, após devido tratamento, foram utilizadas para a obtenção dos parâmetros de interesse. As etapas envolvidas no processamento e análise das imagens são apresentadas no esquema da Figura 30, sendo composto pelas seguintes etapas: calibração, binarização, detecção e mensuração dos flocos.

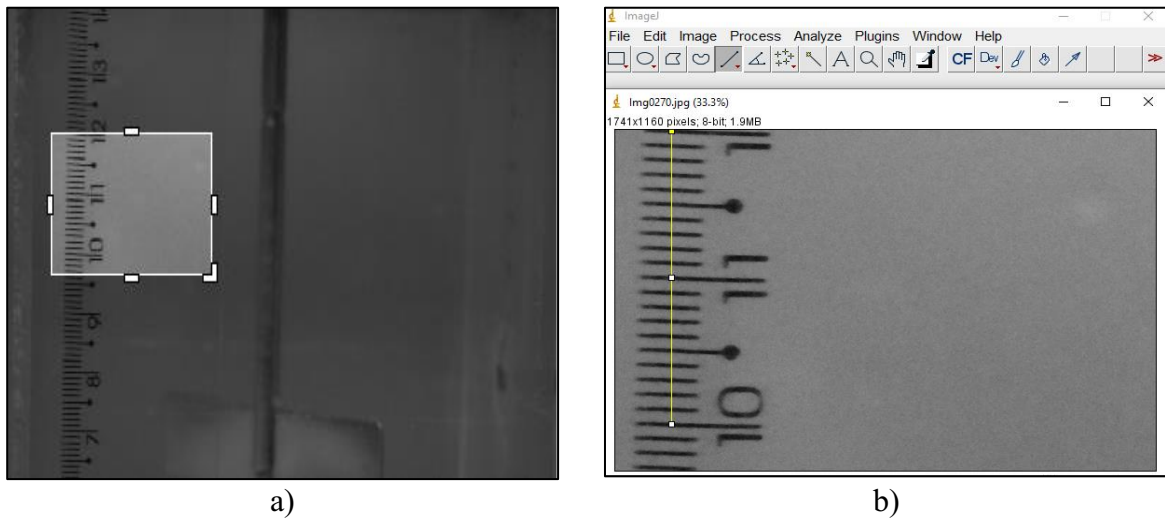
Figura 30 – Fases envolvidas no processamento e análise de imagens digitais dos flocos.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

A etapa de calibração foi realizada antes de iniciar a primeira mensuração. Obteve-se a aquisição de uma imagem com as mesmas definições na câmera que seriam utilizadas para a captura das imagens dos flocos, de uma régua graduada em centímetros como referência. A imagem da régua foi inserida no *software* e realizado a calibração, podendo assim transformar a unidade de *pixel* em mm (Figura 31). Todos os ensaios foram realizados com os equipamentos posicionados no mesmo lugar, de forma a garantir a mesma calibração.

Figura 31 – Abertura do arquivo imagem da régua utilizada como sistema de referência de medida: a) imagem inicial obtida, destacando a área a ser cortada; b) imagem cortada de forma idêntica à medida das imagens a serem analisadas.

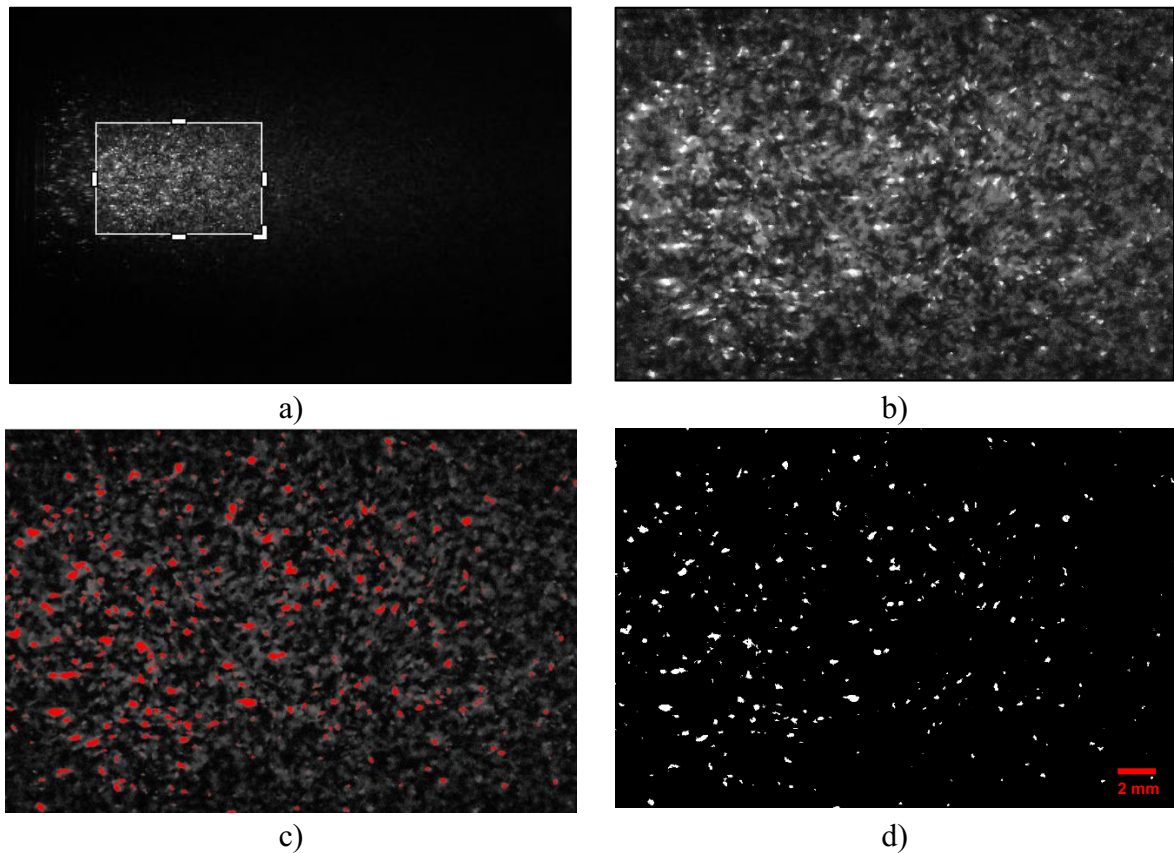


Fonte: Elaborado pela autora (2021).

As imagens, inclusive a de calibração, foram cortadas nas mesmas dimensões (1740 x 1160 pixels) e posição utilizando-se o *software JPEGcrops*. A Figura 32 (a) ilustra uma das imagens antes do tratamento, destacando a área a ser cortada e efetivamente utilizada nas análises. Já a Figura 32 (b) apresenta a mesma imagem após ser cortada. Depois de serem cortadas, realizou-se o tratamento das imagens utilizando o *software ImageJ 1.52*, primeiramente retirando os flocos que não estavam no plano do laser, Figura 32 (c).

A etapa de binarização (Figura 32 (d)) tinha por objetivo destacar os flocos que estavam mais iluminados, portanto aqueles que se encontravam no plano de luz criado pelo laser. Para isso, as imagens foram convertidas em 8 bit (preto e branco). O limiar de binarização, que varia de 0 a 255 tonalidades de cinza, foi determinado para cada grupo de imagens obtidas em cada ensaio. Após a binarização, realizou-se a detecção de feições e obtenção dos parâmetros de caracterização dos flocos, sendo obtidos os seguintes: área superficial, perímetro e eixos maior e menor da elipse de melhor ajuste do floco.

Figura 32 – Exemplo de: a) imagem inicial obtida, destacando a área a ser cortada; b) imagem cortada; c) imagem após subtração de *backgrounds*; d) Imagem final após binarização pronta para mensuração de área pelo *software ImageJ 1.52*.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

4.10.2. Determinação da dimensão fractal e DTP

Os parâmetros diâmetro de Feret (d_F), Distribuição total de partículas (DTP) e dimensão fractal (D_f) foram determinados a partir dos dados obtidos das imagens para cada um dos tempos de aquisição durante a floculação (30 imagens por avaliação). O diâmetro de Feret (d_F) representa o diâmetro de um objeto circular de área superficial do objeto irregular. Isto é, corresponde à média da distância entre duas linhas paralelas tangentes à projeção do floco, equivalente ao diâmetro de um círculo com mesma área superficial e foi determinado pela mostrado na Equação 6 (JUNKER, 2006).

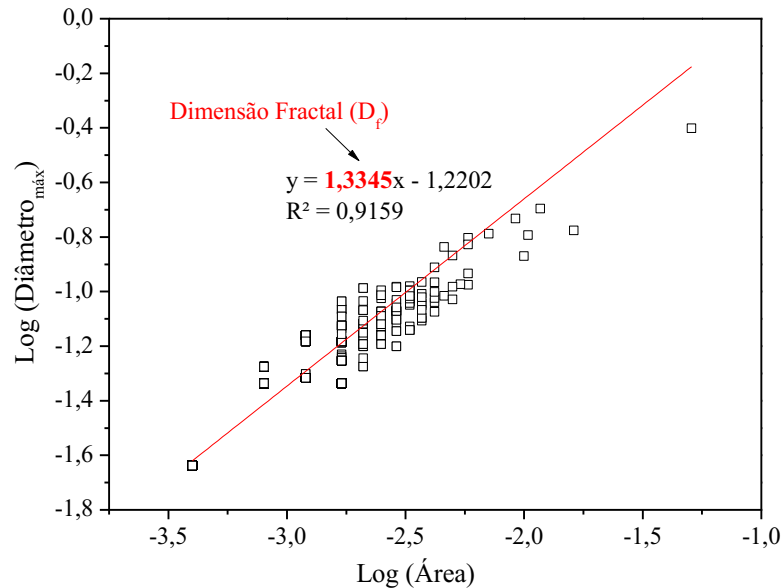
$$D_f = \left(\frac{4 \cdot A_i}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Em que:

A_i é a área do objeto irregular.

A dimensão fractal (D_f) foi determinada pela construção de um gráfico log-log entre a área projetada (A_s) e o diâmetro máximo ($D_{\text{máx}}$), sendo a dimensão fractal a declividade da reta de tendência ajustada. O processo para a determinação da dimensão fractal é apresentado na Figura 33.

Figura 33 – Determinação da dimensão fractal para o tempo de 30 min de floculação na aplicação de 400 ppm de HCN 10% a pH 9,00.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Já DTP foi determinada a partir da distribuição de frequência dos diâmetros equivalentes, no qual foram determinadas 10 classes de tamanho. Devido ao pequeno número de flocos maiores que 0,36 mm e menores que 0,235 mm (maior floco encontrado nos ensaios de HCN), a última classe de tamanho foi construída com uma amplitude maior que as demais, visto que caso todas as classes apresentassem a mesma amplitude, as seis últimas classes apresentariam frequência relativa próximo de zero.

4.11 Planejamento estatístico do tipo composto central

Após conclusão dos diagramas de coagulação, seguiu-se para um planejamento estatístico do tipo composto central. No projeto experimental, o efeito do coagulante HCN e TSG 10%, foi aferido em relação à remoção de turbidez, cor Aparente e DQO, sendo esses parâmetros avaliados variando a concentração de coagulante (dosagem) em diferentes pHs determinados pela atuação da melhor região encontrados nos diagramas de coagulação. Logo, um planejamento de composto central (CCD) foi usado para otimizar esses fatores, visto que

inclui as seguintes vantagens: a interação entre os fatores em estudo e desenvolvimento de modelos matemáticos empíricos que fornece condições de otimização, ou seja, encontrar os valores das variáveis que irá gerar a melhor resposta desejada.

O projeto do CCD consistiu em um fatorial 2^2 , mais 04 pontos axiais e 01 ponto central com repetição, totalizando 10 testes usando o *Software Statistica 10* (STATSOFT, 2011). Os níveis máximo e mínimo de fatores foram escolhidos com base em valores que apresentaram melhor faixa de remoção do diagrama de coagulação para o coagulante. O valor de α foi calculado em função do número de variáveis independentes ($k = 2$), usando a Equação 7.

$$\alpha = (2^k)^{1/4} = 1,414 \quad (7)$$

Onde α são os valores dos pontos axiais e k é o número de variáveis.

A Tabela 14 e Tabela 15 contêm os níveis dos fatores estudados no projeto CCD com as respectivas codificações: HCN 10% (350 (-1) e 550 (+1) ppm); pH (7,0 (-1) e 9,0(+1)). Do mesmo modo para dosagem de TSG 10% (350 (-1) e 550 (+1) ppm); pH (6,0 (-1) e 7,5(+1)), porém com outra faixa de pH.

Tabela 14 – Níveis codificados e reais das variáveis independentes no CCD para a otimização das condições de tratamento do efluente utilizando o HCN 10 %.

Níveis das variáveis					
Variáveis Independentes	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
pH	9,91	7,0	8,5	9,0	7,08
Dosagem de HCN 10% (ppm)	308	350	450	550	591

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Tabela 15 – Níveis codificados e reais das variáveis independentes no CCD para a otimização das condições de tratamento do efluente utilizando o Tanfloc SG 10 %.

Níveis das variáveis					
Variáveis Independentes	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
pH	5,58	6,0	7,0	7,5	8,08
Dosagem de TSG 10% (ppm)	308	350	450	550	591


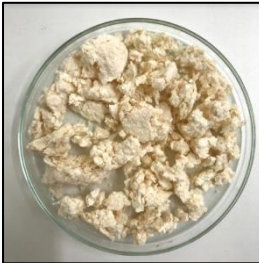


Fonte: Elaborado pela autora (2021).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Rendimento da Síntese de hemiceluloses catiônicas (HC)

Na Figura 34 são apresentados os resultados do rendimento médio das sínteses das hemiceluloses catiônicas obtidas neste trabalho, tanto em relação a cada etapa quanto ao rendimento total do produto final. Pode-se verificar que o maior rendimento ocorre na última fase, referente à cationização das hemiceluloses 86,29% ($\pm 4,16$). Já o rendimento total do processo obtido, considerando a casca de amendoim até sua chegada à HC, é em média 10,06% ($\pm 0,49$). Na presente pesquisa, utilizou-se uma massa total de 705,0 g de cascas de amendoim para a obtenção de 70 g de HC.

Figura 34 – Aspecto físico das Cascas de Amendoim (CA), Holoceluloses (HO), hemiceluloses Naturais (HN) e hemiceluloses catiônicas (HC), seguido das médias de rendimento por etapa de síntese até obtenção do produto final.

Cascas de amendoim	Holoceluloses	Holoceluloses Naturais	hemiceluloses catiônicas
			
Rendimento por etapa (%):	56,71 ($\pm 2,27$)	24,46 ($\pm 3,36$)	86,29 ($\pm 4,16$)
	Rendimento total (%):		10,06 ($\pm 0,49$) *

* Rendimento calculado partindo de 51,46 g de cascas de amendoim, obtendo-se 5,18 ($\pm 0,25$) g de hemicelulose catiônica.

Fonte: Acervo da autora (2021).

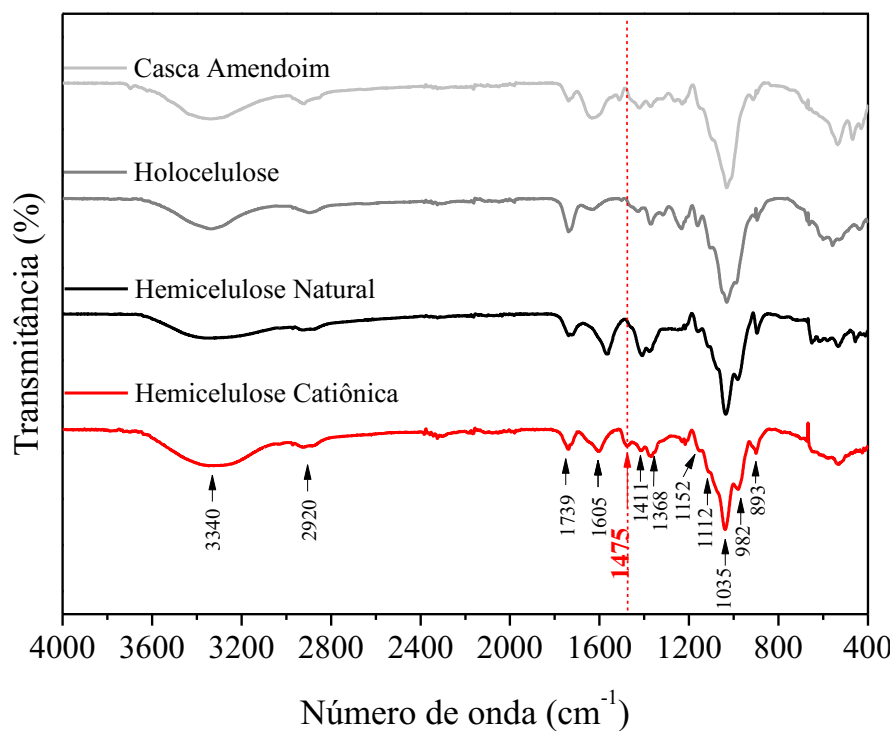
5.2 Caracterização dos materiais por espectroscopia de infravermelho (FTIR)

5.2.1 Caracterização espectroscópica das hemiceluloses catiônicas (HC) por FTIR em relação ao seu precursor

A espectrometria no infravermelho se baseia na análise da absorção da radiação de diferentes frequências, onde a espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) fornece evidências da presença de grupos funcionais na estrutura de substâncias, podendo ser usada para identificar um composto ou investigar sua composição química. Logo, com o intuito de ter indícios sobre a cationização no processo reacional da hemicelulose natural,

realizou-se o acompanhamento por infravermelho. Na Figura 35, são apresentados os espectros dos materiais desde a matéria-prima utilizada (cascas de amendoim) até o produto final (hemiceluloses catiônicas). Em complemento, na Tabela 16, destaca-se as principais atribuições das bandas vibracionais, observadas nos espectros de cada material, em que o **estiramento** se refere à alteração do comprimento da ligação, enquanto a **deformação angular** fundamenta-se na alteração do ângulo da ligação.

Figura 35 – Espectro das Cascas de Amendoim (CA), Holoceluloses (HO), hemiceluloses Naturais (HN) e hemiceluloses catiônicas (HC).



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Nota-se que os quatro espectros de FTIR mostraram-se semelhantes, indicando que a estrutura básica das hemiceluloses não foi modificada até a síntese do produto final das hemiceluloses catiônicas. Verifica-se um mesmo perfil do espectro da casca de amendoim e hemiceluloses com os espectros apresentados na literatura (WANG et al., 2016; YU et al., 2020). Portanto, para analisar os espectros, dividiu-se em três regiões, que serão explicadas a seguir.

Tabela 16 – Descrição das atribuições das bandas dos espectros de FTIR das Cascas de Amendoim (CA), Holoceluloses (HO), hemiceluloses Naturais (HN) e hemiceluloses catiônicas (HC).

Atribuições	Comprimento de onda (cm ⁻¹)			
	CA	HO	HN	HC
Estiramento O–H	3336	3335	3338	3340
Estiramento C–H	2925	2893	2905	2920
Estiramento C–H	2882	2882	2882	2882
Estiramento C=O (referente ao ácido Glucurônico)	1734	1737	1738	1739
Deformação angular de H–O–H (água absorvida)	1625	1626	1572	1605
Deformação angular de CH ₂	1424	1430	1413	1411
Deformação angular de C–H (carbono sp ³)	-	-	-	1475
Deformação angular de O-H	1371	1370	1369	1368
Estiramento C–O–C (grupo éter) e deformação angular de C–OH (álcoois primários)	1158	1158	1157	1152
Estiramento C–C	1106	1107	1116	1112
Estiramento C–O–C (grupo éter) e deformação angular C–OH (álcoois primários)	1030	1031	1034	1035
Deformação angular C–OH (álcoois primários)	-	987	981	982
Deformação C–O de anéis e ligações β-glicosídicas	911	893	894	893

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

A primeira região abordada contém uma banda bem definida (3340 cm⁻¹) referente ao estiramento de grupos hidroxilas (-OH), os quais estão presentes nas macromoléculas contidas nas cascas do amendoim, como lignina, celulose e hemicelulose. Nota-se, também, estiramentos em 2920 e 2882 cm⁻¹ de C-H de carbonos sp³ presentes em todas as estruturas.

A segunda região contém a banda vibracional de 1739 cm⁻¹, característica do estiramento (C=O) dos grupos carboxila referentes à presença do ácido glucurônico (KAČURÁKOVÁ et al., 1994), um ácido carboxílico normalmente presente nas hemiceluloses de plantas do tipo eudicotiledôneas, como é o caso do amendoim. Quando as hemiceluloses Naturais não possuem esse ácido como ramificação, o espectro de IR apresenta apenas uma banda nessa região, já quando existe a ocorrência de duas bandas próximas, sugere-se a presença do mesmo (KAČURÁKOVÁ et al., 1994). Logo, especula-se que as hemiceluloses extraídas das cascas do amendoim são do tipo Xiloglucanos (XyG) como, por exemplo, xilanas

ligadas entre si, que possuem em suas estruturas o substituinte ácido 4-O-metil-glucurônico (KAČURÁKOVÁ et al., 1994). Além disso, a banda seguinte corresponde a uma vibração de deformação angular da água (H-O-H) em 1605 cm^{-1} .

A terceira região contém os picos entre 1500 a 800 cm^{-1} . Observa-se em 1475 cm^{-1} o primeiro estiramento referente a deformações angulares de ligações C-H, sendo uma banda de baixa intensidade, mas com maior aumento visível apenas no espectro da hemicelulose Catiônica, demonstrando o mais forte indício da cationização. As vibrações em 1411 e 1368 cm^{-1} estão associados com as deformações angulares de $-\text{CH}_2$ e $-\text{OH}$, respectivamente. O estiramento característico do grupo éter (C-O-C) é observado em 1152 e 1112 cm^{-1} , com contribuição do estiramento de álcoois primários (C-OH) e de ligações entre carbonos (C-C). Ademais, a banda com maior intensidade em 1035 é referente ao conjunto de deformações angulares de éter com álcoois primários (C-OH), os quais são aparentes também em 982 cm^{-1} . A banda de 893 cm^{-1} refere-se à deformação do anel associada com a ligação entre os anéis de xilana (C-O-C), denominadas como ligações β -glicosídicas (WANG et al., 2016; YU et al., 2020).

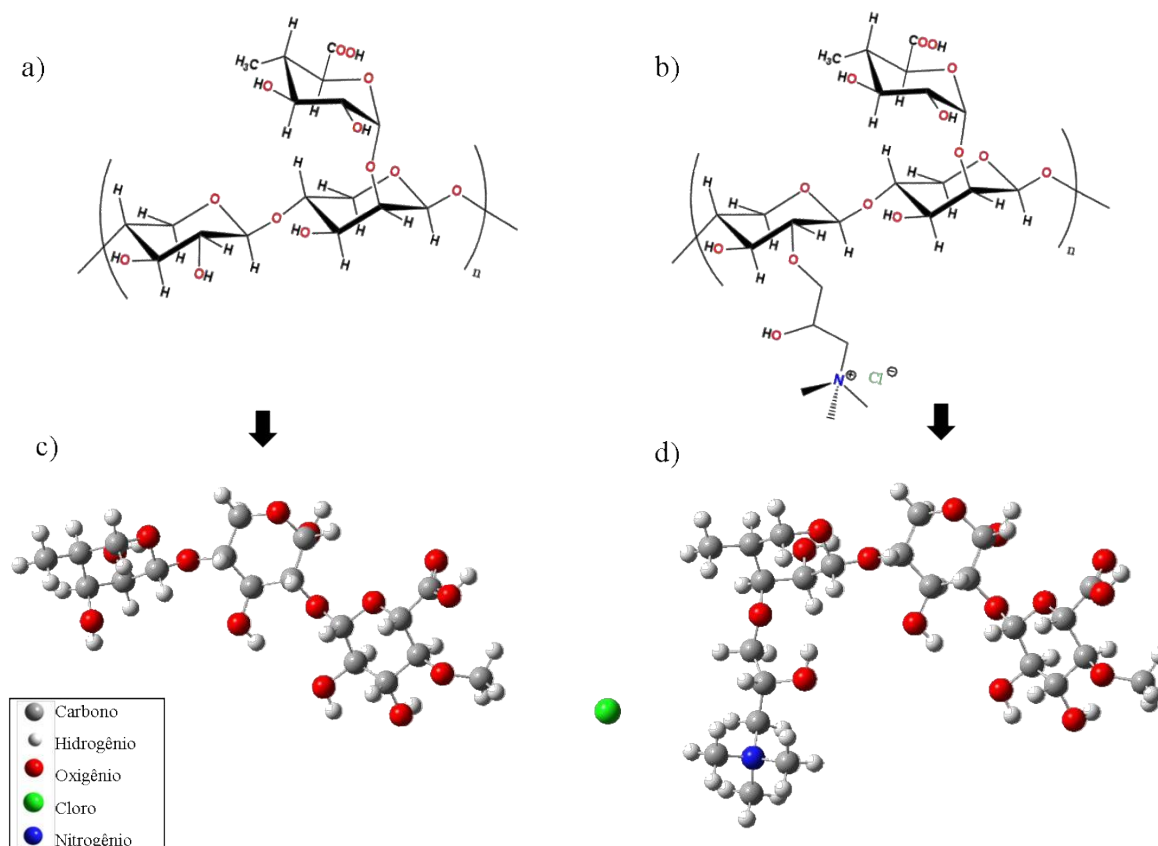
A cationização das hemiceluloses é comumente indicada por aparecimento de uma banda em 1404 cm^{-1} (PAL; MAL; SINGH, 2005) e pelo aumento da intensidade de determinadas bandas, como em 1030 - 1160 cm^{-1} do éter (REN et al., 2006; PENG et al., 2011). Portanto, nota-se semelhanças dos espectros deste trabalho com a literatura, tendo apenas um pequeno deslocamento, visto que é observado o aumento de intensidade principalmente na banda de 1475 cm^{-1} , a qual caracteriza deformações angulares de ligações (C-H) referentes ao grupamento metila ($-\text{CH}_3$), confirmando a inserção do reagente cationizante, ETA, por meio da análise de FTIR, ao comparar a HN com a HC. Ou seja, essa modificação no espectro é o indicativo mais forte que a cadeia lateral catiônica ($-\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$) foi ligada à estrutura química das hemiceluloses.

Já as vibrações de ligações C-N, que geralmente aparecem no comprimento de onda na faixa de 1240 a 1030 cm^{-1} , provenientes da amina quaternária presente no ETA, não são facilmente visíveis no espectro, pois elas possuem baixa intensidade e são sobrepostas por outras vibrações como, por exemplo, as de estiramentos da função éter (C-O-C), ligações entre carbonos (C-C) e deformações angulares de álcoois primários (C-OH), que estão presentes nas hemiceluloses. Portanto, visando ter maior entendimento sobre a cationização nesta estrutura, seguiu-se para um estudo de química teórica sobre as estruturas desses polissacarídeos.

5.2.2 Estudo espectroscópico teórico das estruturas das hemiceluloses catiônicas

As Xilanas (estruturas monoméricas das hemiceluloses catiônicas) possuem diversas conformações, em decorrência das posições dos ciclos e as posições das hidroxilas, ora no plano do ciclo, ora perpendicular ao ciclo (ZHOU et al., 2017). Por causa disso, utilizou-se a conformação mais estável apresentada na literatura (PAYAL et al., 2012). Ademais, a estrutura utilizada é tipo Xiloglucanos (XyG), com o substituinte ácido 4-O-metil-glucurônico (KAČURÁKOVÁ et al., 1994). A partir dessa estrutura, fez-se a otimização no nível de cálculo teórico deste trabalho, conforme demonstrado na Figura 36(c), onde todas as frequências encontradas foram positivas, caracterizando o ponto estacionário como mínimo local, sendo uma estrutura da Xilana confiável. Assim, fez-se a adição do agente cationizante ETA, obtendo a hemicelulose Catiônica, apresentada na Figura 36(d), que por sua vez não apresenta mudanças de torção na estrutura em relação à HN. Logo, o ETA não apresenta influência na mudança de conformação da HN.

Figura 36 – Representação da estrutura do monômero de: (a) hemicelulose natural; (b) hemicelulose catiônica com uma substituição de ETA; (c) hemicelulose natural para cálculo teórico; (d) hemicelulose catiônica com uma substituição de ETA para cálculo teórico.

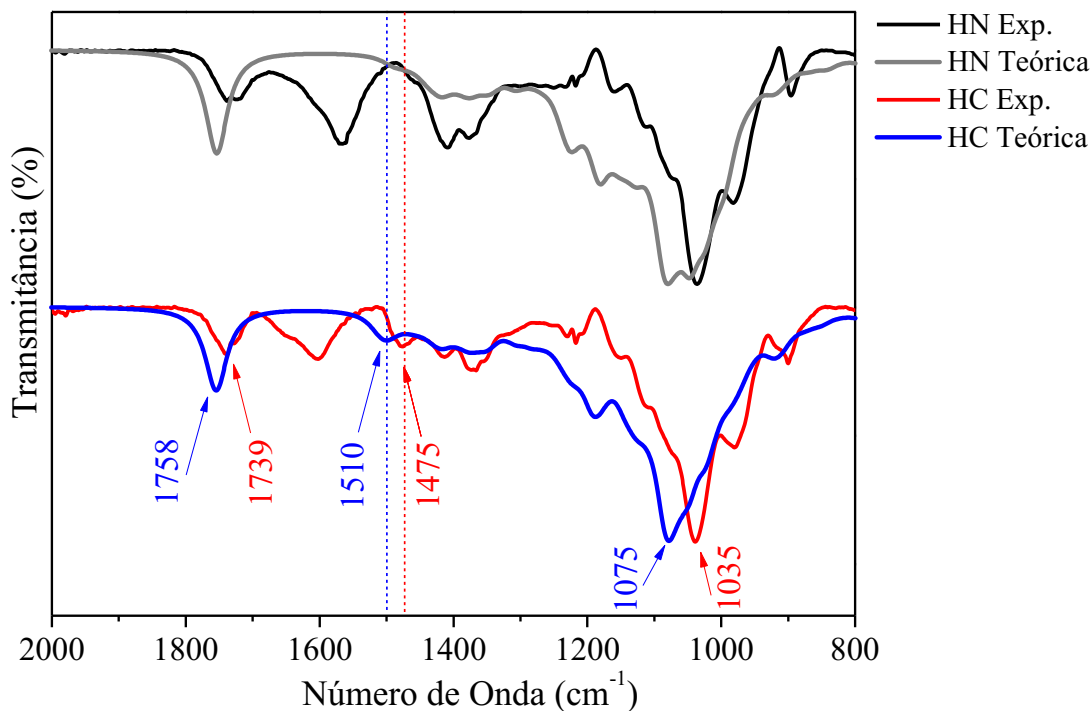


Como comentado no tópico anterior, no espectro de infravermelho, a região de aparecimento da banda relacionada à cationização é uma região complexa com envolvimento de deformação angular de C–H, O–H, logo torna-se difícil a conclusão sobre o sucesso da reação de eterificação que gera a inserção do ETA na estrutura da HN. De modo a recorrer ao espectro de infravermelho teórico, apontando especificamente as vibrações envolvidas, interpretar melhor a cationização e localizar a vibração referente à ligação C-N, realizou-se a comparação espectros teóricos e experimentais da HN e HC, demonstrada na Figura 37, com uma amplificação na região compreendida entre 800 até 2000 cm^{-1} .

Verifica-se a presença das mesmas bandas, entre o espectro teórico/experimental, com um pequeno deslocamento, destacando-se as três principais. A banda de 1758 cm^{-1} refere-se a um estiramento de alta intensidade do grupo carboxila do ácido glucurônico, indicando assim a presença do mesmo na estrutura das hemiceluloses. A deformação angular presente em 1600 cm^{-1} não é encontrada no espectro teórico devido à inclusão do solvente ser implícita, ou seja, não possuir moléculas de água na modelagem do sistema.

Pelo espectro teórico de infravermelho (Figura 37), verifica-se também o aumento da intensidade da banda em 1510 cm^{-1} , associado à deformação angular específica de CH_3 que está ligada ao nitrogênio do ETA. Isso justifica o fato de ser um aumento visível no espectro experimental, sendo o mais forte indício da cationização, suposta quando analisado o espectro experimental. Ademais, nota-se um aumento próximo de intensidade em 1075 cm^{-1} , referente ao grupo éter do ETA em conjunto com deformações angulares de C-H.

Figura 37 – Comparação entre os espectros teóricos e experimentais (sem a inclusão de moléculas de água) da hemicelulose natural e hemicelulose cationizada.

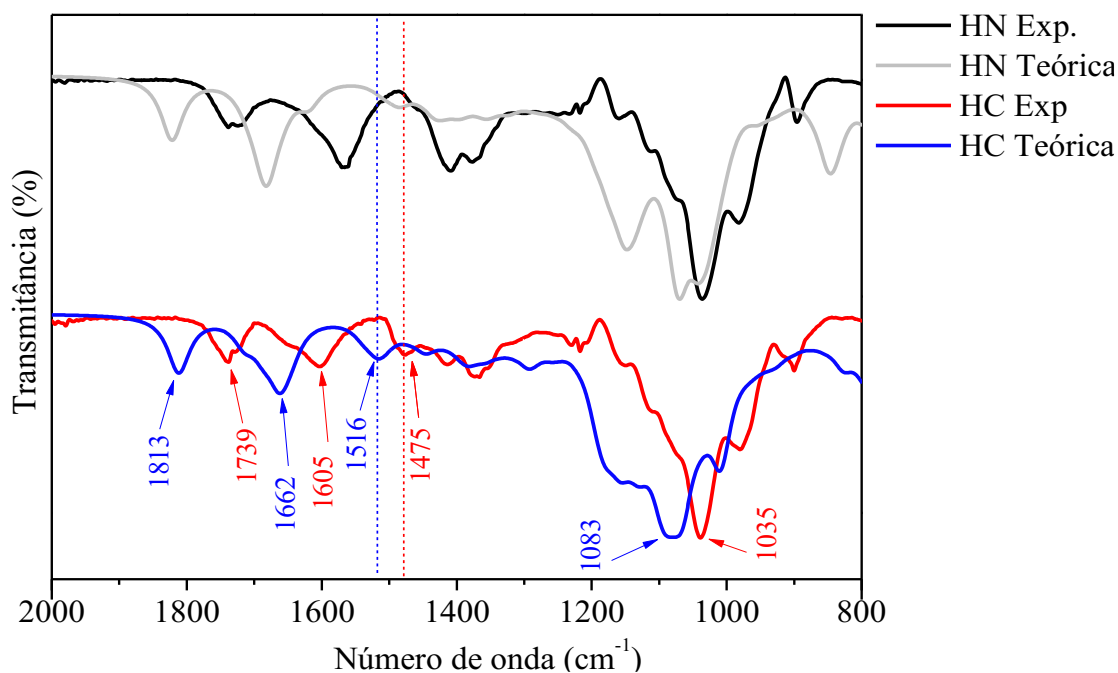


Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Ao analisar as frequências da estrutura da Figura 36(d), visualizou-se o estiramento C–N ocorrendo em 1231 cm^{-1} , porém associado com deformações angulares de C–H e C–OH, presente tanto na HN quanto na HC, que por serem de maior intensidade, sobressaem-se em relação às ligações C–N, em consequência, essa banda não é visível nos espectros. Dessa forma, seria difícil atribuir a cationização relacionada à banda de estiramento C–N apenas com o espectro experimental e observando somente as variações dos espectros experimentais de HN e HC.

A fim de melhorar a descrição das condições experimentais, na simulação adicionou-se as moléculas de água. Dessa forma, caracterizou-se o efeito solvente, já que a reação foi realizada majoritariamente em água e posteriormente a caracterização da HC e HN no estado sólido. Contudo, na literatura, apesar de a HC e HN estarem no estado sólido, apresentam água de hidratação, ou seja, há interação intermolecular entre o xylanos e a água. A Figura 38 representa o espectro de infravermelho da hemicelulose natural e catiônica com as águas de hidratação.

Figura 38 – Comparação entre os espectros teóricos e experimentais (com inclusão das moléculas de água) da hemicelulose natural e hemicelulose cationizada.

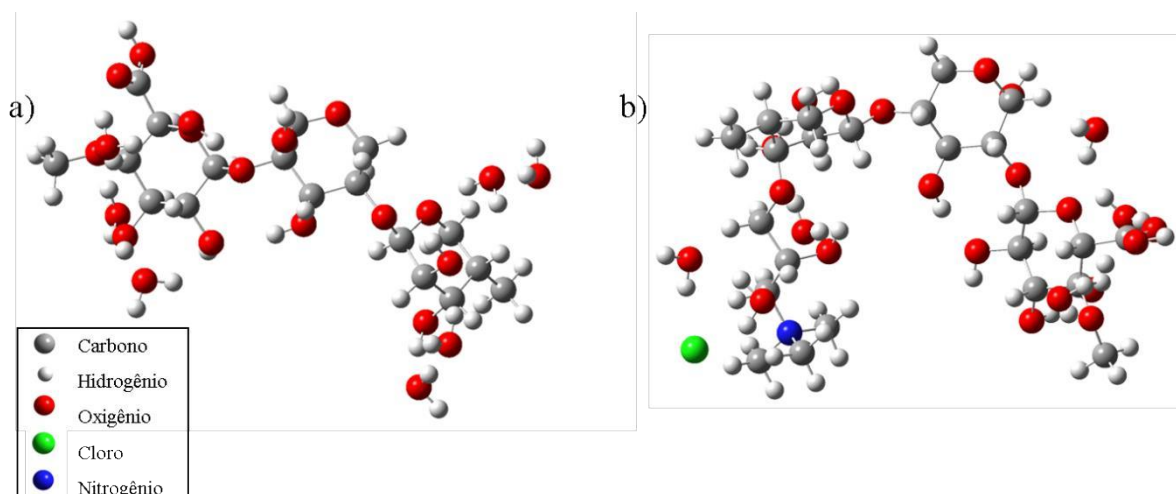


Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Ao analisar a banda de água em 1605 cm^{-1} , observa-se que a intensidade da banda de HN é maior que a intensidade da banda de HC. Essa banda, que não aparecia anteriormente nos espectros teóricos (Figura 37), está presente na nova descrição do sistema, com a inclusão das águas de hidratação. Apesar de as bandas estarem deslocadas em relação ao espectro teórico/experimental, observa-se o mesmo comportamento de diminuição da intensidade da banda de água da HN para HC. Sugere-se que esse efeito pode ser justificado pela estabilização das moléculas de água pelo grupo ETA adicionado. Pela estrutura encontrada, verifica-se que o cloreto (Cl^-) do ETA é preponderante nesse caso, já que é formado interações de duas moléculas de água com o ânion.

A Figura 39 representa a estrutura otimizada da HC e HN com inclusão das moléculas de hidratação, na qual é possível observar as interações das moléculas de água com o cloreto, que pode justificar a diminuição da banda de água (1605 cm^{-1}) no espectro de infravermelho (Figura 38).

Figura 39 – Representação das estruturas otimizadas da HC e HN com as águas de hidratação, no nível B3LYP/6-311G (d,p).



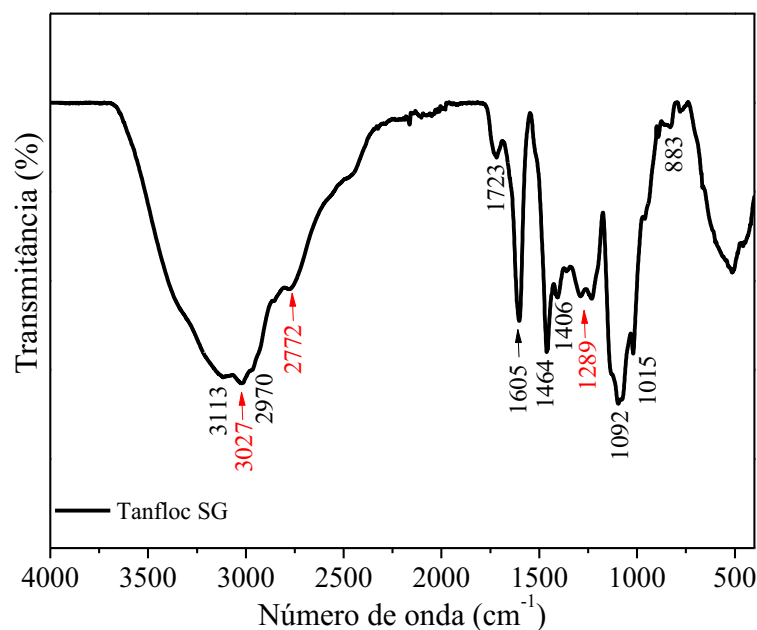
Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Portanto, o espectro teórico apresentou indicações bastante semelhantes de cationização ao espectro experimental, ressaltando a semelhança teórico/experimental, assim como apresentou o estiramento das ligações C–N, dificilmente atribuído experimentalmente, já que não possui mudanças visuais aparentes e justifica a diminuição da intensidade da banda de água (1605 cm^{-1}) entre a HC e HN.

5.2.3 Caracterização espectroscópica dos Tanfloc SG por FTIR

Com o intuito verificar as evidências da presença de grupos funcionais presentes na estrutura do tanino catiônico, o qual também apresenta nitrogênio em sua estrutura, também foi realizado o acompanhamento por infravermelho. A Figura 40 e Tabela 17 apresentam, na sequência, o espectro de FTIR e atribuições dos comprimentos de onda do material Tanfloc SG comercial obtido na forma de sólida em pó para realização desta análise.

Figura 40 – Espectro de FTIR do coagulante comercial Tanfloc SG composto por tanino catiônico.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Tabela 17 – Descrição das atribuições das bandas dos espectros de FTIR do tanino catiônico.

Atribuições	Comprimento de onda (cm ⁻¹)
	Tanfloc SG
Estiramento O-H	3113
Estiramento O-H e N-H	3027
Estiramento C-H	2960
Estiramento N-H	2772
Estiramento C=O	1723
Deformação angular de H-O-H (água absorvida)	1605
Deformação angular de CH ₃	1462
Deformação angular de CH ₃	1405
Estiramentos C-O e C-N	1293
Deformação angular C-OH (álcoois primários)	1099
Anel benzênico	1016
Anel benzênico	826
Vibração C=C	777

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

5.3 Caracterização dos materiais por Análise Elementar

5.3.1 Determinação do grau de substituição das HC por análise elementar

A casca do amendoim possui como principal açúcar a xilana, fazendo com que as hemiceluloses naturais provenientes desse composto apresentem duas hidroxilas por unidade de xilose disponíveis para serem eterificadas (MARTIN et al., 2007). Nota-se que as cascas de amendoim utilizadas neste trabalho possuem % N de 0,58 ($\pm 0,05$), o qual pode ser proveniente do nitrogênio do solo onde os amendoins foram plantados, assim como informado na literatura (XU et al., 2015; SATHE, ADIVAREAR, PANDIT, 2021). Seguindo assim, as holoceluloses e hemiceluloses naturais também apresentaram 0,20 ($\pm 0,02$) e 0,02 ($\pm 0,01$) desse elemento, respectivamente. No entanto, após a cationização das hemiceluloses, o material passou a ter 1,92 ($\pm 0,09$) %N, demonstrando assim a incorporação do agente cationizante ETA, conforme Tabela 18.

Tabela 18 – Dados referentes à Análise Elementar da hemicelulose Catiônica e seus precursores.

Amostra	%C	%H	%N
Cascas de Amendoim	47,00 ($\pm 0,31$)	6,24 ($\pm 0,06$)	0,58 ($\pm 0,05$)
Holoceluloses	42,34 ($\pm 0,24$)	6,31 ($\pm 0,04$)	0,20 ($\pm 0,02$)
hemicelulose Natural	34,33 ($\pm 0,02$)	5,74 ($\pm 0,05$)	0,02 ($\pm 0,01$)
hemicelulose Catiônica	35,59 ($\pm 2,16$)	6,53 ($\pm 0,46$)	1,93 ($\pm 0,09$)

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Em seguida, calculou-se o grau de substituição (SG) dos hidrogênios disponíveis na molécula de hemicelulose por grupamentos amino, os resultados e comparação com a literatura estão apresentados na Tabela 19. Sendo assim, de acordo com Ribeiro et al. (2017a), para o cálculo da razão molar, considera-se que as hemiceluloses sejam constituídas de xilose (MM=132). Nota-se a obtenção de um GS de 0,320 ($\pm 0,01$), valor próximo aos resultados encontrados pelos autores Ren et al. (2006), Landim et al. (2013), Ribeiro et al. (2017a), Ribeiro (2017) e Castro (2020).

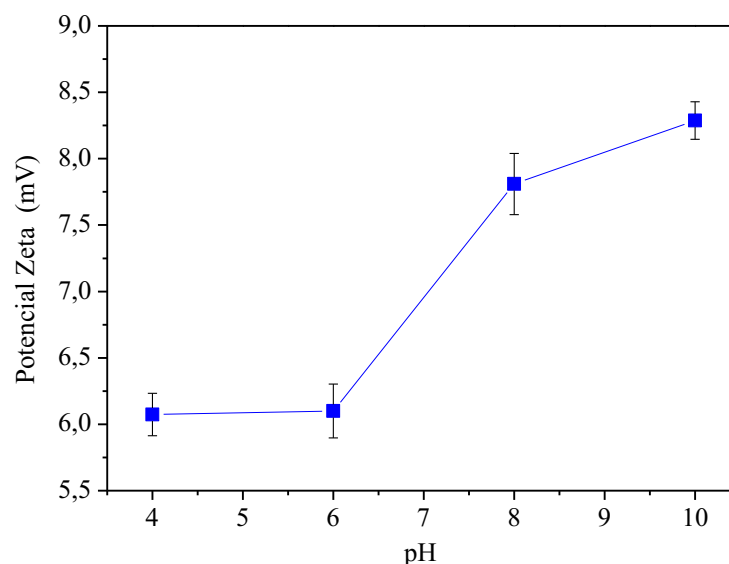
Tabela 19 – Resultados de Grau de Substituição obtidos a partir da análise elementar das hemiceluloses catiônicas.

Referência	Fonte	Grau de Substituição (GS)
Ren et al. (2006)	Bagaço de cana	0,540
Landim et al. (2013)	Cascas de milho	0,430
Ribeiro et al. (2017a)	Cascas de milho	0,520
Ribeiro (2017)	Casca de amendoim	0,410
Castro (2020)	Casca de amendoim	0,295
Este estudo	Casca de amendoim	0,320 ($\pm 0,01$)

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Em complemento ao estudo sobre a cationização das estruturas das hemiceluloses catiônicas, realizou-se também um estudo do Potencial Zeta das HC dissolvidas em diferentes meios aquosos (ácido, básico e neutro), os resultados são mostrados na Figura 41.

Figura 41 – Potencial Zeta das hemiceluloses catiônicas em diferentes pH (4,00, 6,00, 8,00 e 10,00).



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

A carga superficial foi positiva em toda a faixa de pH avaliada (4,6, 8 e 10), correspondendo em **+6,07($\pm 0,16$)**, **+6,10($\pm 0,20$)**, **+7,81($\pm 0,23$)** e **+8,03($\pm 0,141$)**, aumentando conforme aumentava-se o pH. A carga positiva aparentemente ocorre devido à inserção do agente cationizante ETA, confirmando mais um indício da cationização. Portanto, tem-se indícios que a atuação dos coagulantes poliméricos HC está associada aos mecanismos de

coagulação/floculação de adsorção e neutralização de carga, assim como adsorção e formação de pontes, semelhantes à atuação dos polímeros de taninos catiônicos. No entanto, o estudo dos mecanismos de coagulação/floculação depende de vários parâmetros que não foram considerados neste trabalho, dessa forma, não foi possível aprofundar o estudo sobre essa questão apenas com esses dados informados. Porém, a apresentação destes dados pode auxiliar trabalhos futuros.

5.3.2 Análise Elementar do Tanfloc SG

A Tabela 20 refere-se à análise elementar do Tanfloc SG, demonstrando as porcentagens de Carbono (C), Hidrogênio (H) e Nitrogênio (N) presentes na estrutura desse material, que é constituído de tanino catiônico derivado das cascas da Acácia negra.

Tabela 20 – Dados referentes à Análise Elementar do Tanfloc SG.

Amostra	%C	%H	%N
Tanfloc SG	40,81	6,39	6,56
Tanfloc SG	37,77	6,10	6,07
Média	39,29 ($\pm 1,52$)	6,25 ($\pm 0,15$)	6,32 ($\pm 0,25$)

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Nota-se que o material possui maior %C em 39,29 ($\pm 1,52$), os quais estão presentes nos anéis benzênicos, %H em 6,25 ($\pm 0,15$), presentes como radicais fenólicos com ligações -OH e ligados aos carbonos dos anéis com ligações C-H. Já a %N é 6,32 ($\pm 0,25$), demonstrando a presença do elemento do grupo amino (-NH₂), o qual determina o caráter catiônico do coagulante.

5.4 Caracterização do efluente sintético de laticínio

Na Tabela 21, é listado a média dos valores dos parâmetros de caracterização do efluente sintético de laticínio (ESL), os quais foram adotados como padrões de comparação para a análise da eficiência de remoção dos parâmetros analisados, após o tratamento físico-químico utilizando os coagulantes: HCN, HCA, HCB e TSG.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 21, o ESL caracteriza-se como um efluente bruto de média ou alta carga de matéria orgânica, apresentando uma DQO e DBO com valores médios de 1202,02 mg O₂ L⁻¹ e 780,00 mg O₂ L⁻¹, respectivamente. De acordo com a classificação informada por Cavalcanti (2016), uma DQO entre 500 a 2000 mg O₂ L⁻¹ e DBO de 100 a 1000 mg O₂ L⁻¹ são consideradas médias em um efluente industrial. Já para Metcalf e

Eddy (2016), o efluente pode ser considerado de alta carga quando apresenta uma DBO próxima de 400 mg O₂ L⁻¹ e DQO de 1016 mg O₂ L⁻¹.

A biodegradabilidade e tratabilidade de um efluente pode ser prevista em função da magnitude da relação DQO/DBO₅. Essa razão para o ESL é de 1,54 (DQO/DBO = 1201,02/780), indicando que o efluente é composto por elevada fração biodegradável e pode ser recomendado receber tratamento biológico. Geralmente, após passar por tratamento biológico, a relação DQO/DBO do efluente poderá ter sua fração biodegradável consumida e a fração inerte permanece. Nesse caso, a realização de um tratamento físico-químico é recomendada para remoção dos constituintes não biodegradáveis remanescentes (METCALF; EDDY, 2016).

Tabela 21 – Média e desvio padrão dos parâmetros de caracterização das 08 amostras preparadas em dias diferentes do efluente sintético de laticínio (ESL) antes da realização dos ensaios de tratabilidade, seguindo *Standard methods for the examination of water and wastewater* (SMEWW), da 23^a edição de 2017 e Normas Técnicas (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Parâmetros analisados	Média / Desvio Padrão
pH	7,95 (± 0,20)
Turbidez (UNT)	553,00 (± 10,18)
Temperatura (°C)	23,1 (± 2,40)
Cor visual	Branco
Cor Aparente (uC)	115,33 (± 6,61)
Sólidos Suspensos Totais (mg L ⁻¹)	336,00 (± 5,18)
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	1201,02 (± 119,36)
DBO (mg O ₂ L ⁻¹)	780,00 (± 35,00)
Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	552,19 (± 1,32)

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Na Tabela 22, são apresentados exemplos das características físico-químicas dos efluentes de indústrias de laticínios (sintéticos e reais) citadas na literatura, como: DBO, DQO, pH e turbidez. Nos estudos de Loloie et al. (2014), Muniz, Borges e Silva (2020a) e Pereira et al. (2020), preparou-se efluentes em laboratório simulando os constituintes do líquido. Já no trabalho de Justina et al. (2018), Favaretto et al. (2015), Alvim e Marques (2019), amostras de efluente bruto foram coletadas diretamente em uma indústria de laticínios real, cujo processo

de tratamento é composto por uma etapa de peneiramento, seguida de um tanque de equalização. Pode-se notar valores distintos para os diferentes parâmetros, principalmente para DQO e turbidez.

Tabela 22 – Características físico-químicas de efluentes lácteos sintéticos e reais relatados na literatura.

Parâmetro	Sintético		Real			
	Lolei et al. (2014)	Muniz, Borges e Silva (2020a)	Pereira et al. (2020)	Favaretto et al. (2015)	Justina et al. (2018)	Alvim e Marques (2019)
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	-	1283,30	4590,0	1136,00	-	-
DQO (mg L ⁻¹)	3200,00	3037,50	7653,8	2497,00	8242,60	485,00
pH	7,50	7,50	6,00	-	7,50	5,20
turbidez (UNT)	97,00	698,00	498,00	-	763,84	711,00

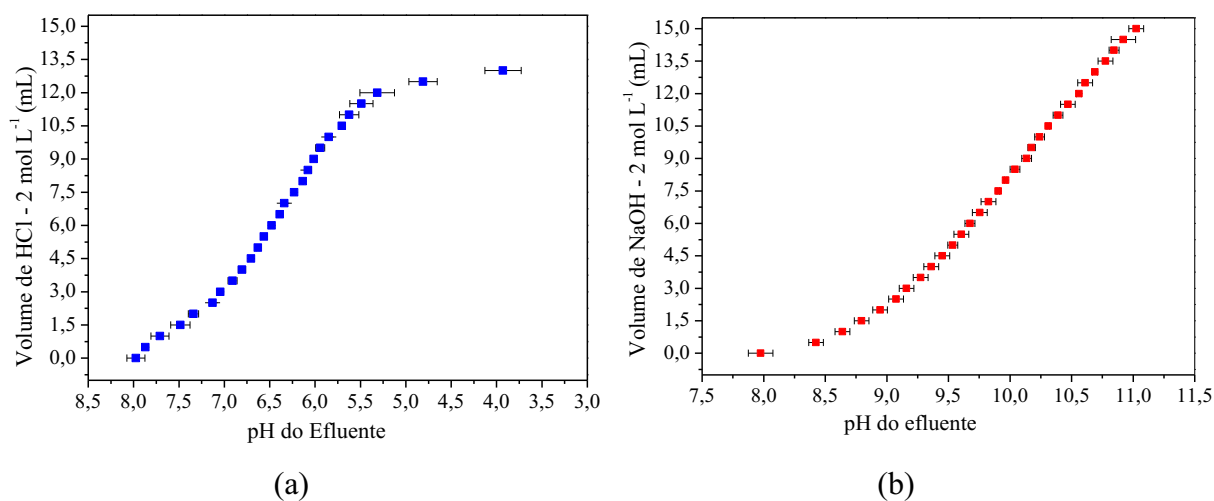
Fonte: Elaborada pela autora (2021).

No entanto, mesmo com a indicação de um tratamento biológico para o efluente analisado, no presente estudo, optou-se em tratá-lo com métodos físico-químicos, devido às suas características de alta turbidez, presença de sólidos suspensos totais e alta carga orgânica. Cabe ressaltar que a premissa inicial do projeto foi analisar a eficiência do novo coagulante sintetizado.

5.4.1 Estudo da variação do pH efluente com adição de acidificante e alcalinizante

Para controlar o volume de acidificante e alcalinizante que deveria ser adicionado em cada jarro e seu efeito para o ajuste do pH, primeiramente realizou-se um estudo, em triplicata, apenas com adição de base ou ácido ao efluente e mediu-se o pH, os resultados são demonstrados na Figura 42. Em 2000 mL de efluente com pH inicial 7,97 ($\pm 0,1$), adicionou-se pausadamente a cada alteração de pH, 0,5 mL de HCl 2 mol L⁻¹ até a chegada em pH 3,92 ($\pm 0,20$), conforme pode ser visto na Figura 42(a), onde nota-se alta sensibilidade para chegada em pH próximo a 4,5, pois o mesmo é alterado rapidamente quando se encontra em pH 4,81, decaindo para 3,93. O mesmo procedimento foi realizado para o estudo da adição de volume de NaOH 2 mol L⁻¹, conforme observado na Figura 42(b), o pH foi controlado de 7,97 ($\pm 0,1$) até 11,02 ($\pm 0,06$).

Figura 42 – Variação do pH do efluente sintético de laticínio conforme: (a) adição de HCl 2 mol L⁻¹; (b) adição de NaOH 2 mol L⁻¹ para um volume de 2000 mL de efluente.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Portanto, com o ajuste polinomial dos pontos apresentados na Figura 42, obtiveram-se as Equações 8 e 9, as quais foram utilizadas para estimar as dosagens de ácido ou base para o correto acondicionamento de ajuste de pH do efluente de estudo, o qual apresenta uma alta alcalinidade ($552,19 \pm 1,32 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$). Os coeficientes de determinação (R^2) encontrados foram 0,9566 e 0,9954, respectivamente.

$$V_{\text{HCl}} = 1,0878 \cdot (\text{pH}_{\text{desej}})^2 - 15,28 \cdot (\text{pH}_{\text{desej}}) + 51,976 \quad (8)$$

$$V_{\text{NaOH}} = -0,5217 \cdot (\text{pH}_{\text{desej}})^2 + 2,3458 \cdot (\text{pH}_{\text{desej}}) + 13,247 \quad (9)$$

Em que:

V_{HCl} = Volume de HCl a ser adicionado

V_{NaOH} = Volume de NaOH a ser adicionado

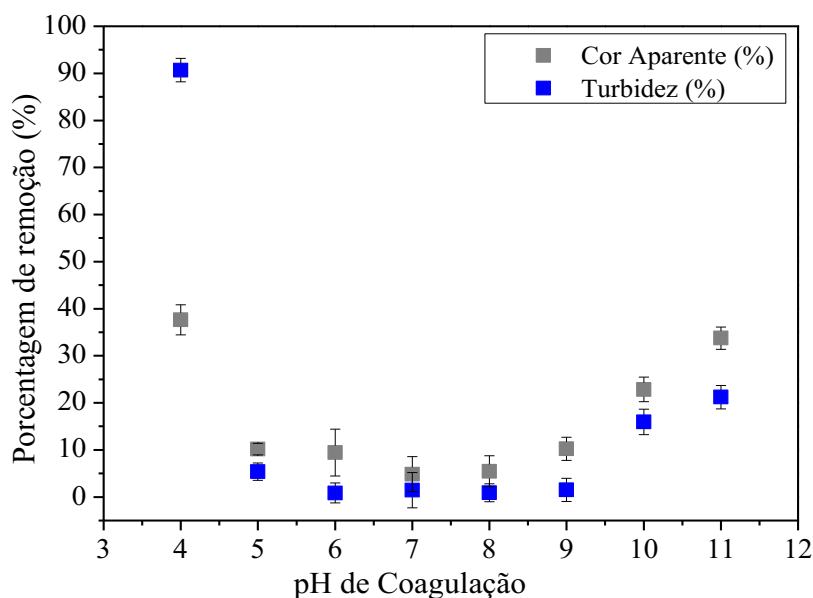
pH_{desej} = pH desejado

5.4.2 Ensaio de tratabilidade com adição de acidificante e alcalinizante

Com o objetivo de avaliar a formação de flocos, remoção de turbidez e cor aparente no efluente sintético de laticínio apenas com a adição de acidificante e alcalinidade, realizou-se ensaios em *Jar Test* para jarros de 2000 mL, em triplicata, nos pHs (4,5,6,7,8,9,10 e 11). Pode-se verificar que, em pH menor ou igual a 4, ocorre formação de flocos, apenas com a adição de HCl 2 mol L⁻¹, resultando em uma remoção de 90,67 e 37,65% de turbidez e cor aparente, respectivamente. Por isso, nesse pH, não se pode ter conclusões consistentes em relação à

coagulação e floculação ser proveniente da ação dos coagulantes utilizados. Além disso, em pH 10 e 11, nota-se também uma pequena alteração na remoção dos parâmetros avaliados, com valores de remoção próximos a 15,97 e 21,20% de turbidez e 22,84 e 33,74 de cor aparente, com a adição de NaOH 2 mol L⁻¹, conforme apresentado figura 43.

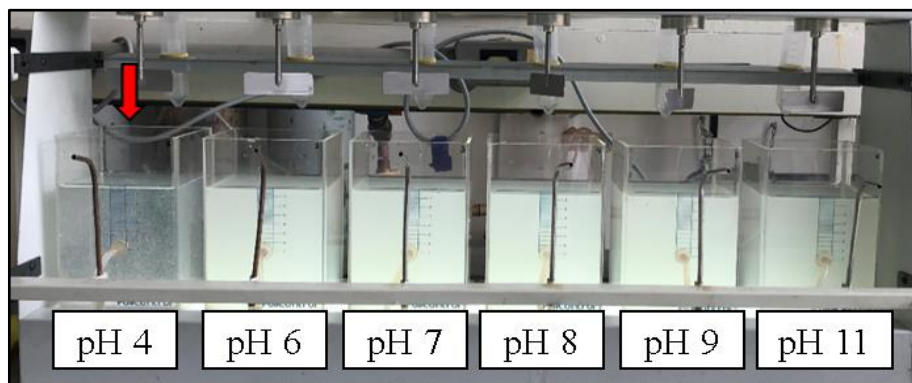
Figura 43 – Variação de cor Aparente e turbidez (%) do efluente sintético de laticínio com adição apenas de acidificante e alcalinizante.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Portanto, verifica-se na figura 43 que a faixa que tem menor influência em relação à coagulação e remoção de turbidez e cor com uso de acidificante e alcalinizante está entre 6 e 9, ou seja, essa é a faixa onde pode-se analisar a ação real dos coagulantes, sem que tenha interferências significativas do HCl e do NaOH. Na figura 44, pode-se notar de forma visual a formação de flocos e remoção de turbidez, onde a coloração branca do efluente passa a ter aspecto translúcido no jarro com pH 4, fato esse que não ocorre nos outros pHs.

Figura 44 – Imagens da alteração do efluente sintético de laticínio em pHs distintos com adição de acidificante e alcalinizade.

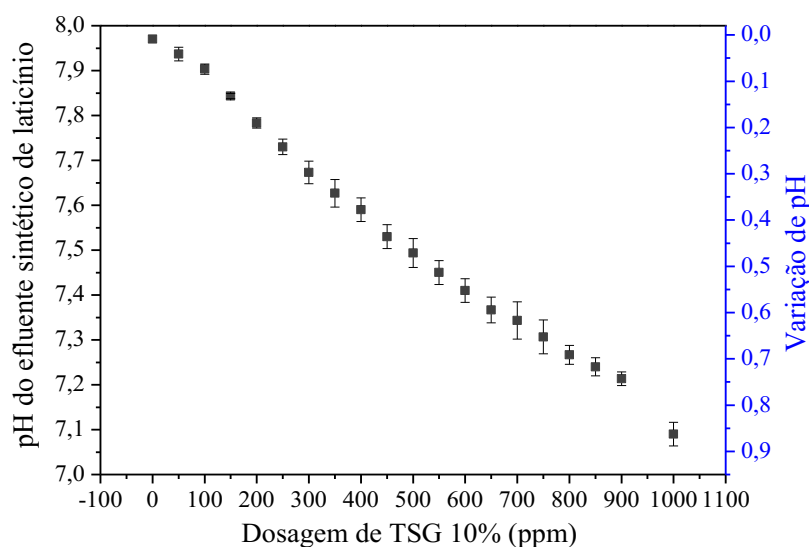


Fonte: Elaborado pela autora (2021).

5.4.3 Variação do pH da efluente por adição do coagulante TSG 10%

Para que fosse possível realizar a varredura do pH de 5 a 11 representados no diagrama de coagulação, verificou-se antes o comportamento do pH do efluente sintético de laticínio com a adição de TSG 10%, o qual é um coagulante de caráter ácido ($\text{pH} = 1,75 \pm 0,76$). A variação de dosagem foi analisada de 50 a 1000 ppm (equivalentes aos volumes de 1,00 a 20,00 mL) em 1000 mL de efluente, conforme Figura 45. Verificou-se que para o rejeito líquido estudado, o coagulante proporcionou um decaimento de $7,95 (\pm 0,08)$ a $7,09 (\pm 0,03)$ na dosagem aplicada, isso representa uma variação total de pH de 0,88, consumindo a alcalinidade do efluente conforme aumenta-se a dosagem.

Figura 45 – Variação do pH do efluente sintético de laticínio conforme adição de TSG 10%.



Fonte: elaborado pela autora (2021).

Com a linearização dos pontos apresentados na Figura 45, obteve-se as Equações 10 e 11, facilitando assim a previsão da alteração do pH de acordo com a dosagem de coagulante para a elaboração dos diagramas de coagulação. Os coeficientes de determinação (R^2) encontrados foram 0,9926 e 0,9926.

$$\Delta\text{pH} = 0,0009.(D_{\text{TSG}}) + 0,015 \quad (10)$$

$$\text{pH}_{\text{desej}} = -0,0009.(D_{\text{TSG}}) + 7,955 \quad (11)$$

Em que:

ΔpH = variação de pH;

D_{TSG} = dosagem de TSG adicionada, ppm;

pH_{desej} = pH desejado

5.4.4 Estudo da variação do pH do efluente com adição de hemiceluloses catiônicas (ácida, básica e neutra)

Os ensaios de tratabilidade do efluente sintético de laticínio com as hemiceluloses catiônicas (HC) aplicadas como coagulantes primários foram dissolvidos em 10% (m/V) para três meios eletrolíticos distintos: HCl 0,5 mol L⁻¹ (**HC ácida - Protonada**); H₂O destilada (**HC neutra**); e NaOH 0,5 mol L⁻¹ (**HC básica - Desprotonada**), onde os valores de pH final das soluções estão demonstrados na Tabela 23.

Tabela 23 – Valores de pH das soluções de HC dissolvidas em meio ácido, básico e neutro, utilizadas nos ensaios de tratabilidade.

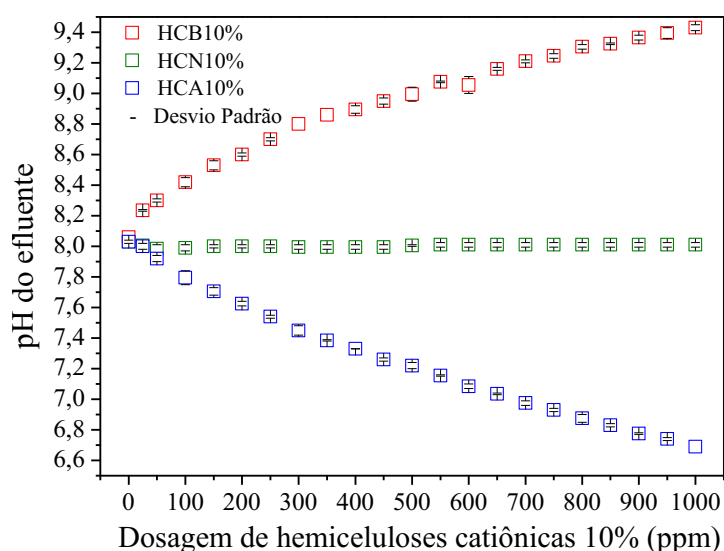
hemiceluloses catiônicas	pH da solução
HC ácida 10% (HCA)	0,67 (± 0,08)
HC neutra 10% (HCN)	7,31 (± 0,16)
HC básica 10% (HCB)	11,31 (± 0,15)

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Na Figura 46, pode-se observar os resultados obtidos, conforme a adição de dosagens das HC 10% variando de 50 a 1000 ppm em um volume de 200 mL de efluente. Nota-se que, para a HCA 10%, ocorre uma variação de 8,02 (± 0,01) para 6,69 (± 0,01) ao final do processo, onde iniciou-se a formação de pequenos flocos visíveis na dosagem de 250 ppm. Para a HCB 10%, uma alteração de 8,02 (± 0,01) para 9,43 (± 0,02). Já para a HCN 10%, não ocorreu

mudanças significativas no valor do pH do efluente, promovendo a formação de flocos visíveis na dosagem de 300 ppm. Esse ensaio foi essencial para verificar que, independentemente do meio eletrolítico que a HC foi dissolvida, ela promoveu floculação ao efluente, gerando indícios da ocorrência da separação de fases dos poluentes presentes no efluente, inclusive com o uso da HCN, a qual não teve influência da adição de um meio ácido ou básico, podendo assim avaliar o material em sua forma pura, destacando-se também uma vantagem importante, pois promove facilidade na realização do ajuste do pH do efluente.

Figura 46 – Variação do pH do efluente sintético de laticínio conforme adição de três tipos de hemiceluloses catiônicas: ácida, neutra e básica.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Com a linearização dos pontos apresentados na Figura 46, obteve-se as Equações 12 e 13, facilitando assim a previsão da alteração do pH de acordo com a dosagem de coagulante para a elaboração dos diagramas de coagulação. Os coeficientes de determinação (R^2) encontrados foram 0,9978 e 0,9876.

$$\text{pH}_{\text{desej}} = +7,0 \cdot 10^{-7} \cdot (D_{\text{HCA}})^2 - 0,0019 \cdot (D_{\text{HCA}}) + 8,0068 \quad (12)$$

$$\text{pH}_{\text{desej}} = -1,0 \cdot 10^{-6} \cdot (D_{\text{HCB}})^2 + 0,0022 \cdot (D_{\text{HCB}}) + 8,1744 \quad (13)$$

Em que;

D_{HCA} = dosagem de HCA adicionada, ppm;

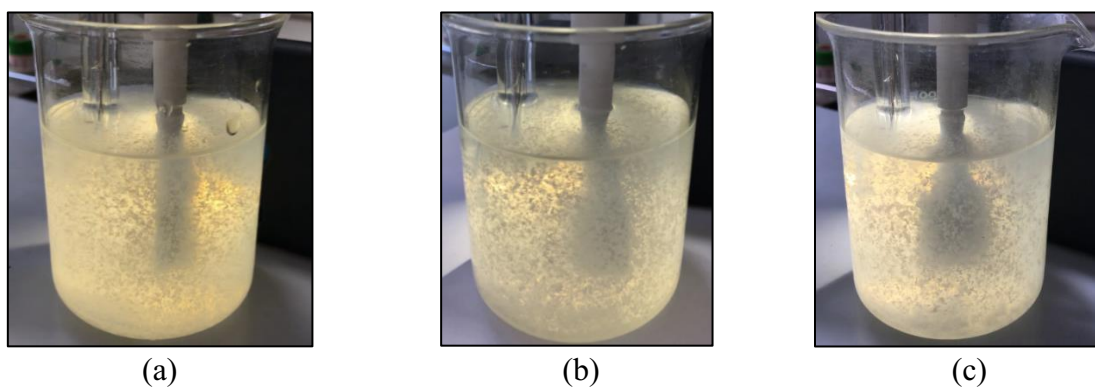
D_{HCB} = dosagem de HCB adicionada, ppm;

pH_{desej} = pH desejado.

Ao aplicar os três tipos de HC como coagulante primário, notou-se que interação do coagulante com as partículas dissolvidas no efluente sintético de laticínio foi efetiva, sendo comprovada com a formação de flocos, conforme Figura 47. Em dosagens anteriores a 300 ppm, o tamanho dos flocos para todos os sistemas foi pouco visível, fator esse que pode estar relacionado à baixa dosagem e às condições prévias do ensaio. No entanto, com o aumento na quantidade de HC, notou-se uma maior incorporação das partículas suspensas no floco e, consequentemente, no aumento do tamanho dos flocos.

Figura 47 – Ilustração da formação de flocos na dosagem de 700 ppm no efluente sintético de laticínio conforme adição de três tipos de hemiceluloses catiônicas:

(a) ácida, (b) neutra e (c) básica.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

5.5 Ensaios de tratabilidade do efluente: determinação das condições ótimas por diagramas de Coagulação

Os ensaios de coagulação/floculação foram realizados de forma a verificar e comparar o efeito que diferentes dosagens dos coagulantes exerciam sobre a eficiência na remoção de turbidez e cor aparente do efluente sintético de laticínio, de forma a determinar a concentração e pH de coagulação mais apropriado para o uso dos dois coagulantes estudados (TSG e HC).

Os diagramas de coagulação foram plotados para os coagulantes testados, utilizando o método de *Kriging* para interpolação dos pontos. No eixo das abscissas, encontram-se os valores de pH de coagulação aferidos após 30 segundos de mistura rápida (250 rpm) e, no eixo das ordenadas, encontram-se as concentrações em ppm. As curvas indicam pontos de isoeficiências para a remoção de turbidez e cor aparente (%). Uma escala de cores foi utilizada para simplificar a visualização, sendo que nas áreas em **Azul claro e branco estão os valores mais altos de eficiência** de remoção de turbidez e cor aparente, já as regiões de coloração **azul escuro representam baixos valores de remoção**.

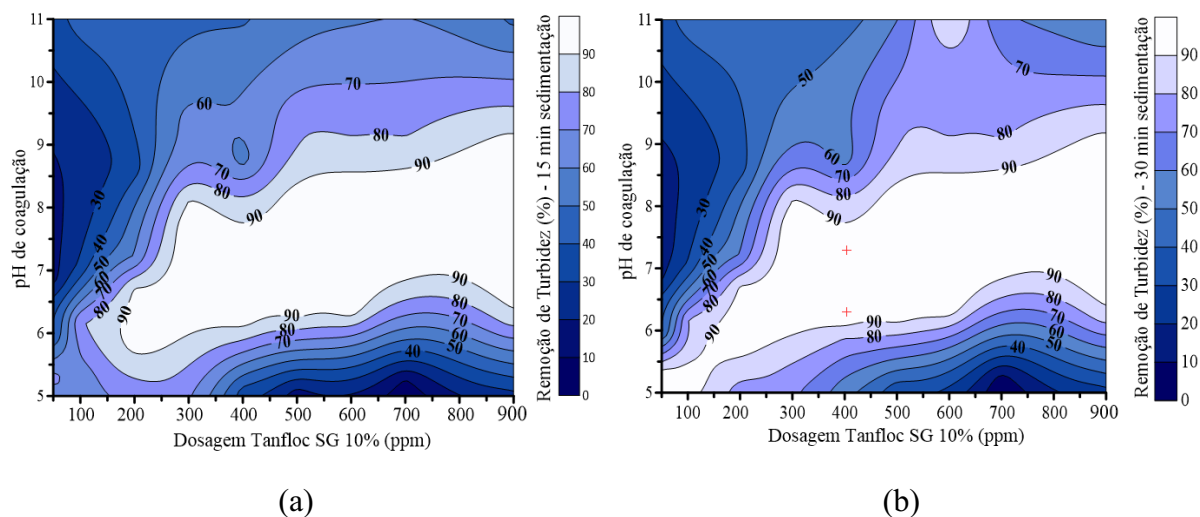
5.5.1 Coagulante: Tanfloc SG (TSG)

Na Figura 48, é apresentado o diagrama de coagulação construído a partir de 54 resultados de percentuais de remoção de turbidez aparente para dois tempos e velocidades de sedimentação, de **15 min. ($0,47 \text{ cm min}^{-1}$)** e **30 min. ($0,23 \text{ cm min}^{-1}$)**, em função do par de valores de pH de coagulação e dosagem de Tanfloc SG 10% (v/v). No maior tempo de sedimentação, tem-se maiores porcentagens de remoção. Para analisar a superfície, separou-se quatro regiões do diagrama da Figura 48 (b), que serão explicadas a seguir.

Na primeira região tem-se que, conforme o crescimento de pH 7 a 11, predomina-se remoções de 10 a 60%, crescente conforme dosou-se de 50 a 400 ppm. A segunda compreende o pH de 9 a 11, associado às dosagens de 400 a 700 ppm com um intervalo de 60% a 80% de remoção. A terceira região está entre pH 5 a 6 nas dosagens de 200 a 900 ppm, com remoções entre 10 a 80%. A quarta contempla a região principal, com uma faixa ampla de remoções superiores a 90%, entre pH 6 e 8, para as dosagens de 300 a 900 ppm, demonstrando que o pH é bastante influente na atuação do Tanfloc SG no efluente estudado, principalmente em pH próximo ao neutro.

Figura 48 – Diagramas de coagulação para o Tanfloc SG 10% em termos de percentual de remoção de turbidez para dois tempos de sedimentação: a) 15 min. e b) 30 min.

(G_{mr} de 600 s^{-1} (250 rpm) com T_{mr} de 30 s e G_f de 20 s^{-1} (30 rpm) com T_f de 15 min).



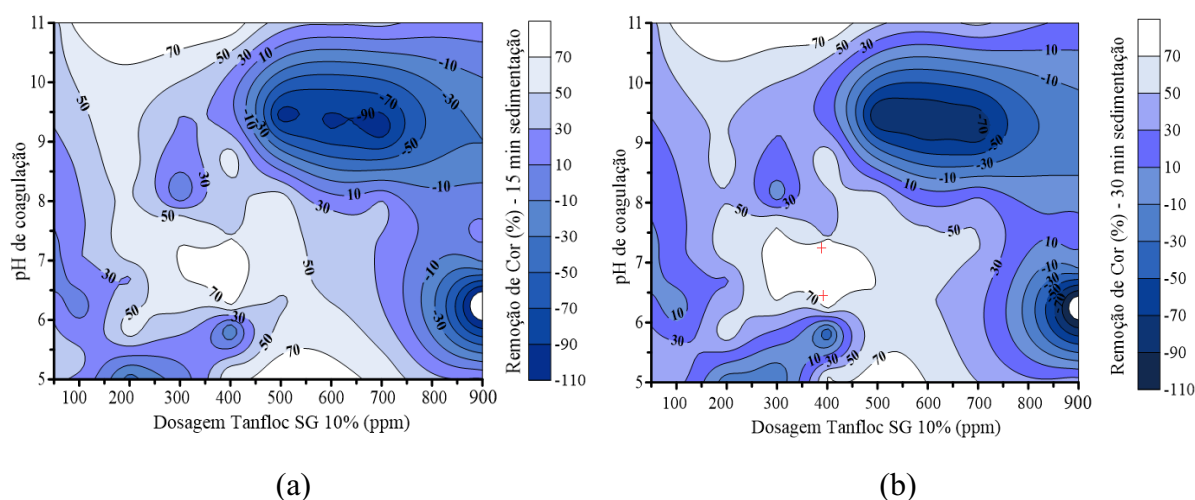
Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Em complemento da análise de turbidez, os diagramas para remoção de cor aparente para os mesmos tempos de sedimentação são demonstrados na Figura 49. Nota-se uma região predominante de remoções, que variam de 50 a 83% na faixa de pH de 6 a 7,5 para dosagens compreendidas entre 250 e 500 ppm após 30 minutos de decantação por gravidade (Figura

49(b)). Ademais, ressalta-se que em dosagens de 500 a 900 ppm ocorreram adições de 10 a 70% (demonstrada em valores negativos) de cor aparente de acordo com a combinação com pH entre 8,5 até 10,5, apresentando visualmente uma coloração marrom no efluente tratado, sendo esse um fator importante para a escolha dos melhores pontos de remoção de cor aparente associados com remoção de turbidez, evitando-se assim a seleção de dosagens mais elevadas.

Figura 49 – Diagramas de coagulação para o Tanfloc SG 10% em termos de percentual de remoção de cor Aparente para dois tempos de sedimentação: a) 15 min. e b) 30 min.

(G_{mr} de 600 s^{-1} (250 rpm) com T_{mr} de 30 s e G_f de 20 s^{-1} (30 rpm) com T_f de 15 min).



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Para conclusão dos pontos ótimos das combinações avaliadas, selecionou-se a melhor região dos diagramas de coagulação com 30 minutos de sedimentação, cujas condições químicas resultaram em maiores percentuais de remoção de turbidez e cor aparente, sendo a região compreendida na faixa de pH 6 a 7,5 em dosagens de 300 a 600 ppm. Na Tabela 24, informa-se os seis pontos experimentais quanto ao pH de coagulação, dosagem de Tanfloc SG e remoções dos parâmetros citados, onde destaca-se em vermelho os dois melhores, priorizando a menor dosagem.

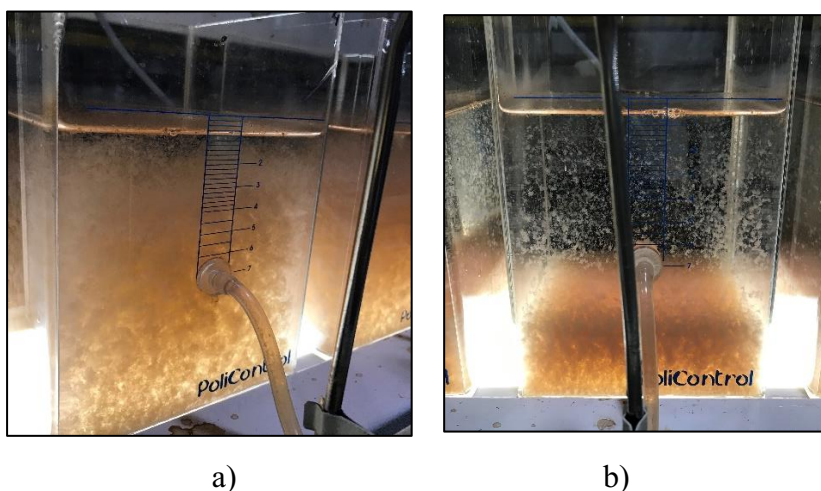
Tabela 24 – Pontos experimentais resultantes em melhores remoções de turbidez e cor aparente selecionados do diagrama de coagulação do Tanfloc SG aplicado ao efluente sintético de laticínios (turbidez inicial = 553,00 UNT; cor aparente inicial = 115,00 uC).

Ponto	pH de coagulação	Tanfloc SG 10% (ppm)	Remoção de turbidez (%)	Remoção de cor aparente (%)
1	6,40	300	97,05 ($\pm 1,98$)	72,79 ($\pm 0,59$)
2	7,67	300	98,11 ($\pm 2,32$)	68,70 ($\pm 2,06$)
3	6,28	400	98,85 ($\pm 1,97$)	82,69 ($\pm 3,04$)
4	7,38	400	96,58 ($\pm 2,08$)	82,04 ($\pm 4,56$)
5	6,32	500	98,23 ($\pm 0,68$)	69,24 ($\pm 4,09$)
6	7,48	500	99,63 ($\pm 0,76$)	61,88 ($\pm 3,66$)

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Portanto, o Tanfloc SG apresentou eficiência de remoção de turbidez do efluente sintético de laticínio, o qual possui uma turbidez de 553 ($\pm 10,18$) UNT, tornando-se o parâmetro de maior relevância para a indicação dos melhores pontos de tratamento para este estudo, com atuação predominante em pH próximo ao neutro. Na Figura 50 pode-se visualizar a formação de flocos durante o ensaio de tratabilidade com 400 ppm de Tanfloc SG a pH 6,28.

Figura 50 – Ensaio de tratabilidade do efluente sintético de laticínio na dosagem de 400 ppm e pH 6,28: a) formação de flocos durante a mistura lenta; b) sedimentação e formação de lodo.



Fonte: Acervo da autora (2021).

A turbidez tem sido estudada como um dos principais parâmetros prévios de comparação de eficiência após o tratamento físico-químico. Ribeiro et al. (2017a) obteve 82% de remoção do parâmetro em um efluente de lavanderia industrial, quando aplicado

3000 mg L⁻¹ em pH 5. Justina et al. (2018) removeu 92% em um efluente de laticínios, com dosagem 600 mg L⁻¹ na faixa de pH 6 a 10. Muniz, Borges e Silva (2020b) chegaram em remoções de 95,8% ao aplicar 775,8 mg L⁻¹ tanino de *G. ulmifolia* a pH 5 em um efluente sintético de laticínio.

No estudo de Wolf e colaboradores (2015), ao aplicarem o Tanfloc SG no tratamento de efluentes lácteos (109 UNT e pH 6,8) por sedimentação, observaram remoções acima de 90% de turbidez com a aplicação de 20 ppm em pH 6,00, onde o valor de pH para atuação do coagulante encontra-se em concordância com os resultados encontrados neste trabalho. Além disso, conforme Pedroso et al. (2012), o Tanfloc é um polímero orgânico catiônico de baixo peso molecular, atuando principalmente em sistemas de partículas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre essas partículas, sendo esse processo responsável pela formação de flocos.

5.5.2 Hemiceluloses catiônicas em diferentes meios eletrolíticos

Conhecendo-se as faixas de coagulação do Tanfloc SG aplicadas ao efluente sintético de laticínio, procurou-se efetuar as mesmas condições para o estudo das hemiceluloses catiônicas, variando primeiro as forças iônicas da HC, para aplicá-la como coagulante primário, o que avança em relação ao trabalho de Ribeiro et al. (2017b), por promover condições que permitissem a não necessidade de associação da HC com o tanino catiônico, premissa inicial deste trabalho.

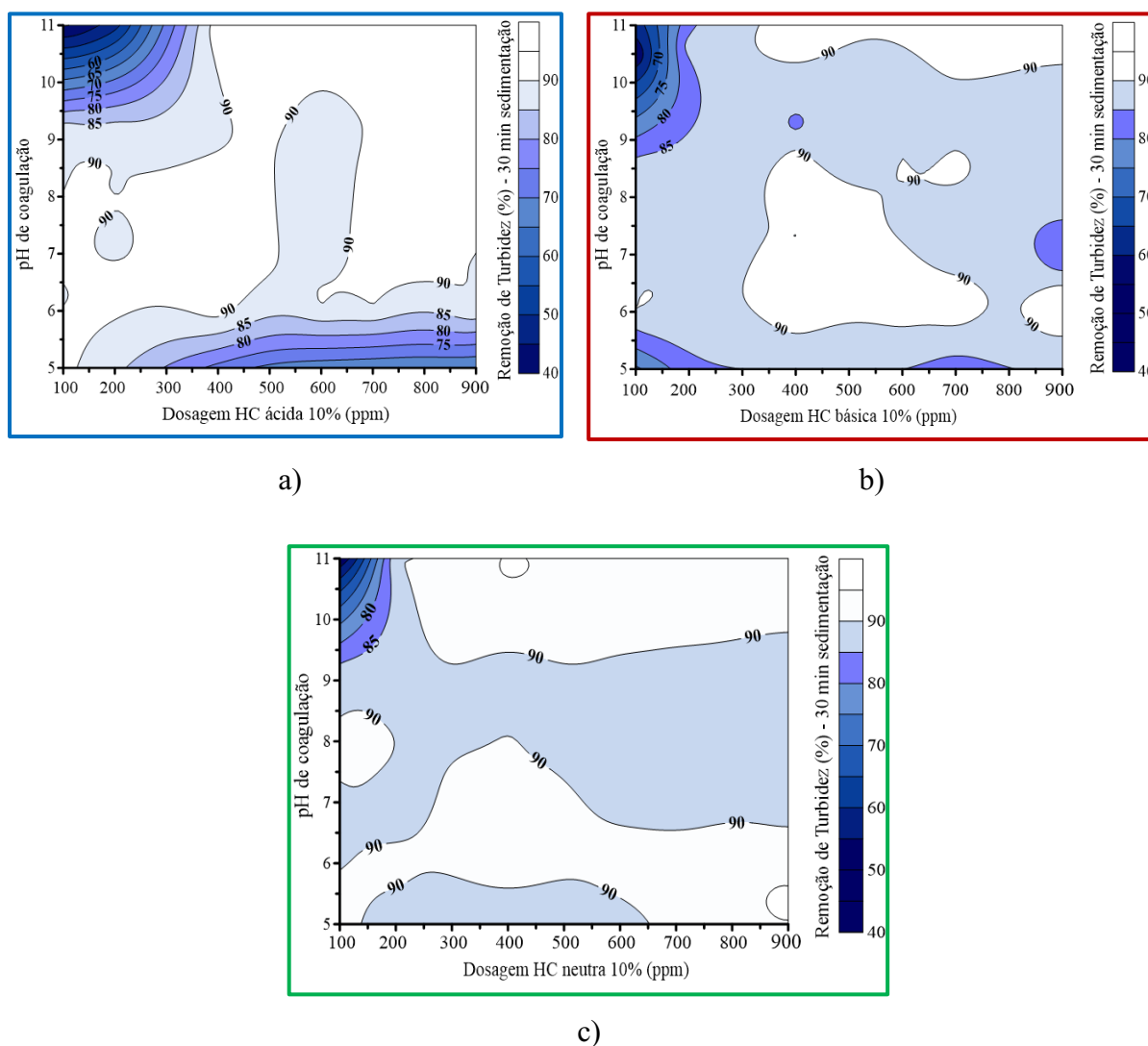
Dessa forma, o mesmo procedimento realizado para o Tanfloc SG 10% foi realizado para as hemiceluloses catiônicas dissolvidas em 10% (m/V) em três meios eletrolíticos distintos: HCl 0,5 mol L⁻¹ (**HCA**), H₂O destilada (**HCN**) e NaOH 0,5 mol L⁻¹ (**HCB**). No entanto, os diagramas de coagulação apresentados a seguir (Figura 51) foram elaborados com 36 pontos em jarros de 200 mL. Varreu-se uma faixa de pH de 5 a 11 em dosagens de 100 a 900 ppm, sendo os valores de remoção de turbidez aferidos após 30 min. de sedimentação.

Em relação à remoção de turbidez, nota-se que os três diagramas (HC ácida, básica e neutra) apresentaram uma região espaçosa de percentual de remoção de turbidez com valores superiores a 80%; verifica-se que a HC ácida 10% (Figura 51(a)) removeu 80% de turbidez na faixa de pH entre 5,5 a 9,5 para as dosagens de 100 a 900 ppm, ampliando a faixa de pH em doses superiores a 400 ppm. Enquanto a HC básica 10% (Figura 51(b)) apresentou uma região mais extensa para esse mesmo percentual em pH 5,5 a 11 nas dosagens de 200 a 900 ppm.

Já a HC neutra 10% (Figura 51 (c)) mostrou-se como o coagulante que proporcionou a maior região de remoção, com valores superiores a 85% em toda a faixa de pH e dosagens do

diagrama, obtendo pontos com menores remoções apenas em pH superior a 10 e conjuntos a dosagens inferiores a 200 ppm.

Figura 51 – Diagramas de coagulação para o HC em termos de percentual de remoção de turbidez e cor Aparente para o tempo de sedimentação de 30 min: a) HC ácida 10%; b) HC básica 10%; c) HC neutra 10%.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

A partir dos dados obtidos, realizou-se o teste de variância (ANOVA), com intervalo de 95% de confiança para as eficiências de remoção de turbidez (%), utilizando-se os grupos de coagulantes (HCA, HCB e HCN), dosagem (100 a 900 ppm) e pH (6 a 11). A Tabela 25 apresenta os dados da ANOVA, no qual conclui-se que existe diferença significativa em pelo menos uma das médias dos tratamentos ($p = 0,000 < 0,05$). Logo, estatisticamente existe diferença significativa entre os tratamentos, com 95% de confiança.

Tabela 25 – Teste de ANOVA realizado para comparação entre a eficiência de remoção de turbidez dos ensaios dos três grupos de HC (ácida, básica e neutra).

Tratamentos	Graus de	Soma de	Quadrado	Estat. F	P-valor
	Liberdade	Quadrados	Médio		
Coagulantes	2	151,47	75,73	1386,10	0,0000
Dosagem	5	3929,18	785,84	14382,74	0,0000
pH	4	3049,63	762,41	13953,94	0,0000
Coagulante*Dosagem	10	729,56	72,96	1335,27	0,0000
Coagulante*pH	8	1162,20	145,28	2658,90	0,0000
Dosagem*pH	20	14822,58	741,13	13564,50	0,0000
Coagulante*Dosagem*pH	40	3102,36	77,56	1419,52	0,0000
Resíduos	180	9,83	0,05		0,0000
Total	269	26956,81			
CV (%)	0,27				
Média geral (%)	88,0981			numero de observações: 270	

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

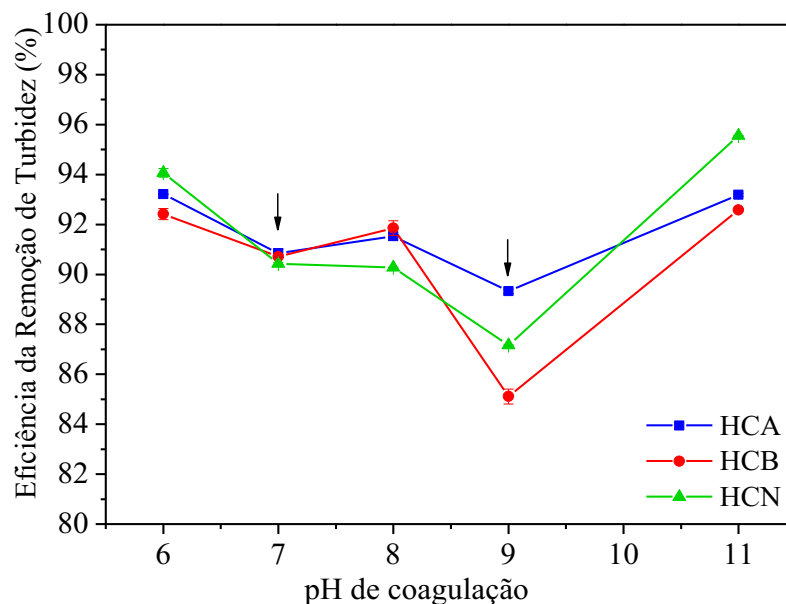
Para a verificação de quais médias diferem entre si, aplicou-se o teste de comparação múltipla de *Scott-Knott* (1974). Ressalta-se que o CV = 0,27 é um valor baixo, dessa forma, qualquer variação na remoção média acusará diferença estatística. Ademais, uma única combinação entre os 270 tratamentos não apresentou diferença significativa para os três tipos de HC, sendo o ponto de 400 ppm a pH 7,00 ($p = 0,0840 > 0,05$). Já para os outros pontos de mesma dosagem, nota-se que a HCN difere da HCA e HCB para pH 6 e 8. Por fim, em pH 9 e 11 ocorre diferença significativa nos tratamentos, conforme Tabela 26 e Figura 52.

Tabela 26 – Teste de comparações múltiplas de *Scott-Knott* (1974) para a eficiência de remoção de turbidez em relação à variável resposta tipo de coagulante sobre o nível de dosagem a 400 ppm e variação de pH, com intervalo de 95% de confiança.

Tratamentos	pH de coagulação				
	6,00	7,00	8,00	9,00	11,00
	Médias de Eficiência de remoção de turbidez (%)				
HCA	93,21 b	90,85 a	91,52 a	89,32 a	93,18 b
HCB	92,42 b	90,71 a	91,85 a	85,11 c	92,58 c
HCN	94,06 a	90,43 a	90,27 b	87,16 b	95,55 a

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Figura 52 – Eficiências da remoção de turbidez do efluente de laticínio na condição de dosagem 400 ppm de HC com variação de pH de coagulação (turbidez inicial = 553,00 UNT; cor aparente inicial = 115,00 uC).



Fonte: elaborado pela autora (2021).

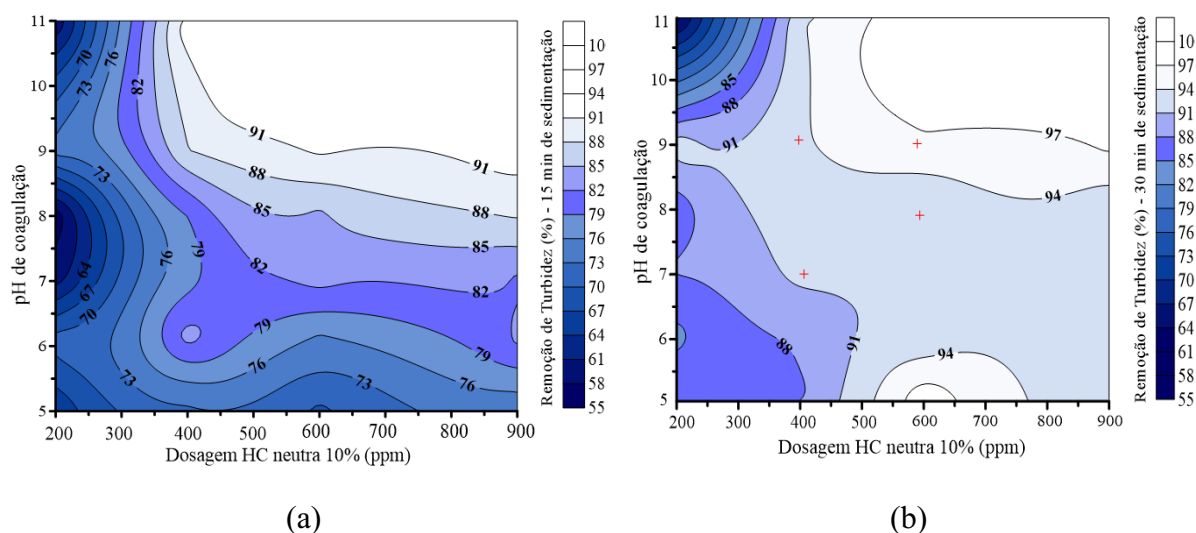
Portanto, nota-se a semelhança de eficiência de remoção de turbidez para as 03 HC, variando de 87,16 a 95,55%, apresentando uma boa capacidade de ação no primeiro estudo. Visando escolher uma condição de HC para prosseguir com os ensaios em jarros de 2 Litros e estudo dos outros parâmetros de tratamento como eficiência da remoção de cor aparente e Demanda Química de Oxigênio, optou-se pela HCN, em decorrência de suas vantagens de eficiência de coagulação e floculação, relacionado ao fato de que a mesma não altera o pH do meio, o que facilita o ajuste de pH do efluente, apresentando-se como uma alternativa mais adequada para este trabalho e futuras aplicações em escala real.

5.5.3 Hemiceluloses catiônicas neutra (HCN)

Na Figura 53, são apresentados os diagramas de coagulação construídos com 24 resultados de percentuais de remoção de turbidez após dosagem de HC neutra 10% (m/V). Constata-se que ocorreu uma ampliação na eficiência do tratamento com o aumento do tempo de sedimentação ao comparar os dois diagramas. Enfoca-se, na região de pH 7 a 11 com dosagens de 400 a 900 ppm, a predominância de remoções de turbidez superiores a 79% no tempo de 15 min. Outrossim, após a sedimentação para 30 minutos, nota-se uma ampliação dessa mesma faixa para remoções com nível acima de 88%, destacando uma melhora visível na atuação de todo o diagrama. Ressalta-se também que a região de pH 8 a 10 em conjunto com

400 a 900 ppm apresentou eficiência de 93 a 99%, indicando que o pH básico é bastante influente para a atuação da HC neutra no efluente estudado.

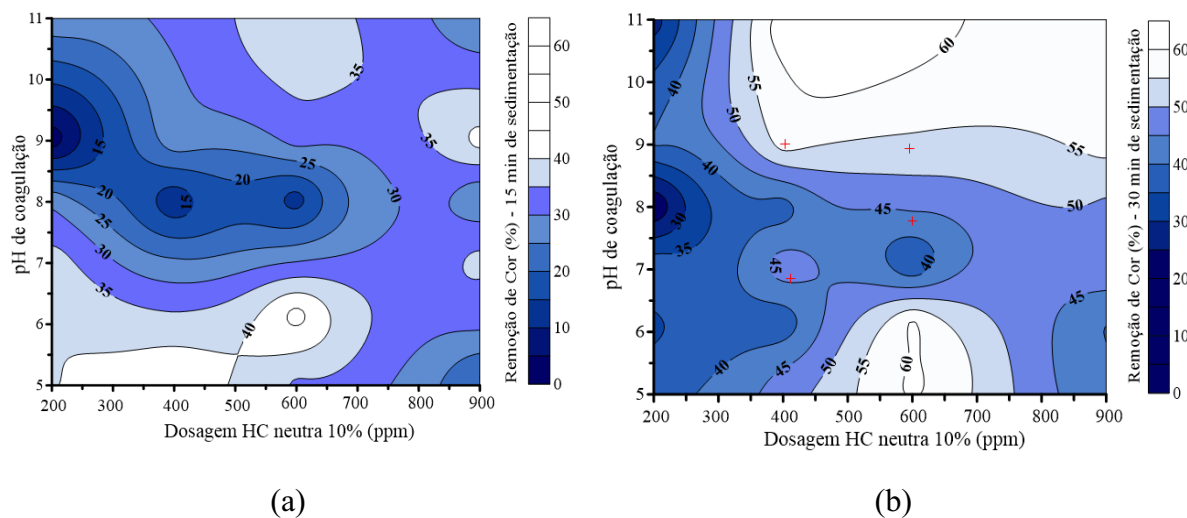
Figura 53 – Diagramas de coagulação para o HC neutra 10% em termos de percentual de remoção de turbidez para dois tempos de sedimentação: a) 15 min e b) 30 min.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Nos diagramas de coagulação para remoção de cor aparente, repara-se desempenhos de 10 a 50% em 15 minutos de sedimentação, conforme Figura 54(a). Em seguida, com o aumento do tempo (Figura 54(b)), as maiores eficiências de 50 a 60% são consequentes da faixa de pH 9 a 11 para dosagens de 300 a 900 ppm. No entanto, ao associar com a melhor região para remoção de turbidez, menores dosagens e meios próximos ao pH do efluente ($7,95 \pm 0,20$), escolheu-se pontos ótimos contidos nas dosagens 400 e 600 ppm de HC neutra 10% em pH 7 a 9, visto que não seria viável manter a realização do tratamento em um pH muito alcalino, mesmo sendo uma região de eficiência. Além disso, destaca-se a vantagem de a HC neutra não promover a adição de cor ao efluente tratado.

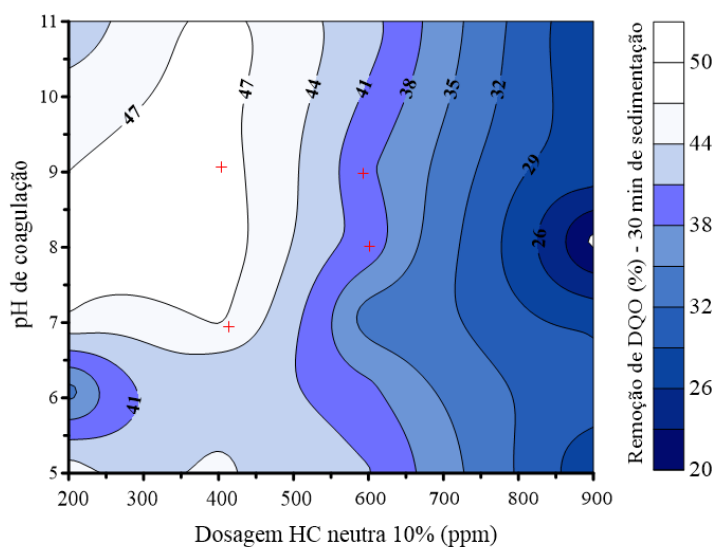
Figura 54 – Diagramas de coagulação para HC neutra 10% em termos de percentual de remoção de cor Aparente para dois tempos de sedimentação: a) 15 min. e b) 30 min.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Com o intuito de verificar a magnitude da eficiência da HC neutra remover matéria orgânica presente no efluente, realizou-se também medidas de DQO em todos os pontos, obtendo-se assim um diagrama para remoção de DQO, conforme Figura 55. Observa-se as maiores remoções entre 47 e 48% ao aplicar-se uma dose de 200 a 400 ppm, mas conforme aumenta-se a dosagem de HC neutra, a eficiência tende a reduzir.

Figura 55 – Diagrama de coagulação para o HC neutra 10% em termos de percentual de remoção de DQO após 30 min. de sedimentação



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Dessa forma, como conclusão dos pontos ótimos presentes nos diagramas de coagulação, listou-se quatro, apresentados na Tabela 27, das quais as condições químicas resultaram nas melhores condições associadas à remoção de turbidez, cor Aparente e DQO, assim como a menor aplicação do coagulante. Assim, para os experimentos futuros de planejamento fatorial, será seguida uma faixa de pH variando de 8 a 9 e dosagens de 400 a 600 ppm, visando a obtenção de um ponto ótimo pela estatística de composto central.

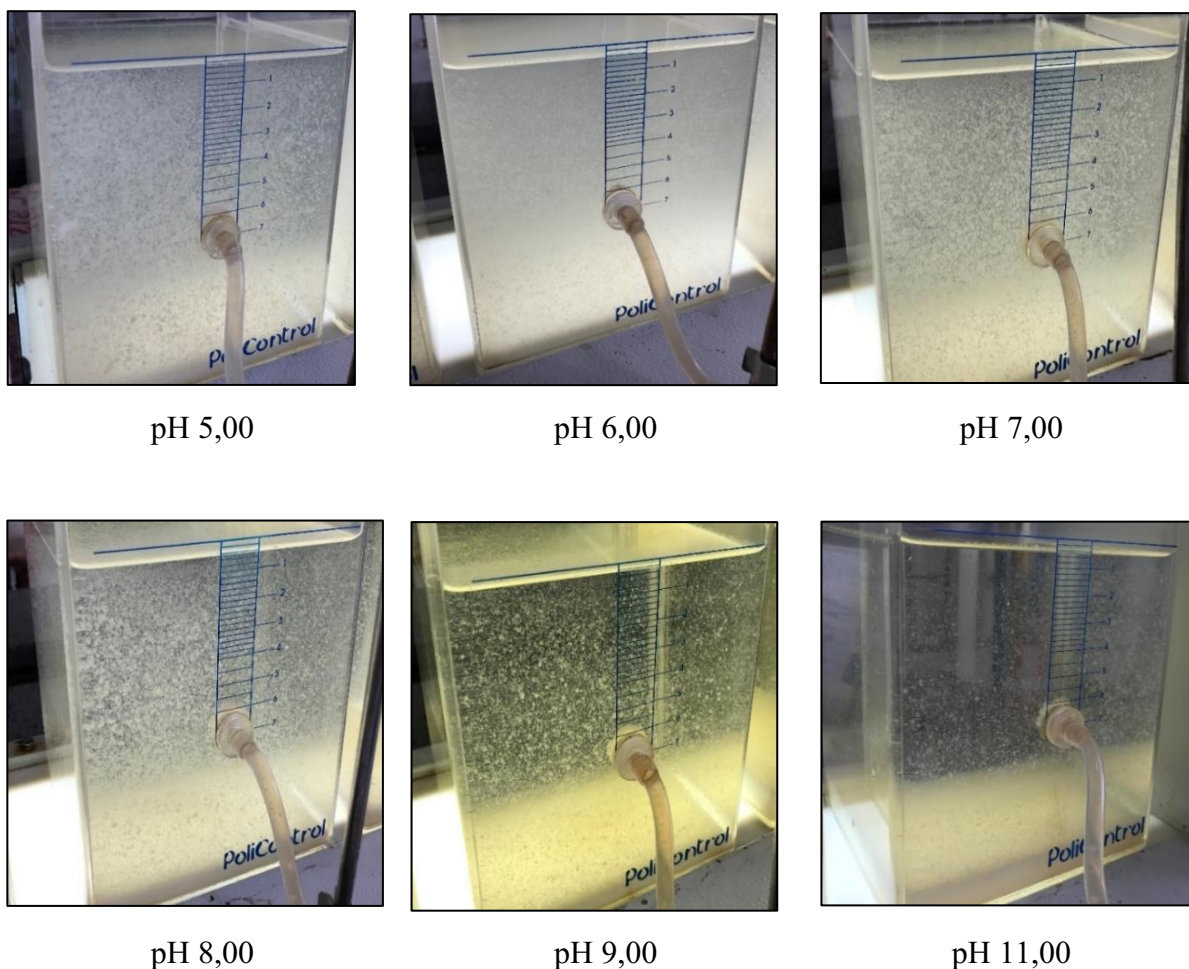
Tabela 27 – Pontos experimentais resultantes em melhores remoções de turbidez e cor aparente selecionados do diagrama de coagulação.

Ponto	pH de coagulação	HC neutra 10% (ppm)	Remoção de turbidez (%)	Remoção de cor Aparente (%)	Remoção de DQO (%)
1	7,08	200	88,92 ($\pm 0,18$)	38,07 ($\pm 0,20$)	46,93 ($\pm 7,24$)
2	9,01	200	92,50 ($\pm 0,19$)	40,56 ($\pm 0,23$)	47,00 ($\pm 2,50$)
3	7,05	400	82,69 ($\pm 2,04$)	98,85 ($\pm 1,08$)	47,48 ($\pm 2,51$)
3	9,00	400	82,04 ($\pm 1,56$)	96,58 ($\pm 0,98$)	47,95 ($\pm 3,16$)
5	8,00	600	69,24 ($\pm 4,09$)	98,23 ($\pm 0,68$)	39,94 ($\pm 3,42$)
6	9,00	600	61,88 ($\pm 3,66$)	99,63 ($\pm 0,76$)	38,36 ($\pm 7,71$)

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Notou-se formação de flocos em todos os ensaios realizados, na Figura 56 demonstram-se os ensaios com 400 ppm para os pHs analisados. Porém é ressaltado que, em meios ácidos e neutros, os flocos apresentaram-se pouco densos, ficando parcialmente suspensos mesmo após 30 minutos de sedimentação, enquanto nos pHs 9 e 11, a sedimentação foi visualmente mais rápida, apresentando poucos flocos suspensos.

Figura 56 – Demonstração dos ensaios realizados quando aplicadas dosagens de 400 ppm ao efluente de laticínio.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

5.6 Caracterização do efluente após condição de tratamentos ótimos

O ESL foi caracterizado após tratamento sob as condições ótimas encontradas neste estudo, onde selecionou-se duas condições para cada coagulante investigado e seguiu-se para a investigação complementar dos seguintes parâmetros: Sólidos Suspensos Totais (SST), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_{5,20}). A dosagem foi de 400 ppm e pH de coagulação 7,00 e 9,00 para HCN, e 6,28 e 7,38 para TSG. Os resultados em relação ao valor remanescente e eficiência de remoção dos parâmetros são mostrados na Tabela 28 e Figura 57, respectivamente.

Tabela 28 – Características do Efluente Sintético de Laticínio após tratamento com HCN e TSG em condições ótimas de dosagem de 400 ppm e pH de coagulação.

Valor remanescente	Efluente	HCN (pH 7,00)	HCN (pH 9,00)*	TSG (pH 6,28)	TSG (pH 7,38)*
Turbidez (UNT)	553,00	45,57 ($\pm 1,32$)	28,77 ($\pm 0,35$)	7,37 ($\pm 0,38$)	6,28 ($\pm 0,22$)
Cor aparente (uC)	115,33	55,33 ($\pm 4,63$)	49,77 ($\pm 0,75$)	35,30 ($\pm 0,44$)	40,00 ($\pm 0,70$)
SST (mg L⁻¹)	336,00	84,33 ($\pm 4,04$)	68,00 ($\pm 6,93$)	6,67 ($\pm 1,15$)	9,33 ($\pm 1,16$)
DQO (mgO₂ L⁻¹)	1201,02	595,65 ($\pm 3,40$)	589,56 ($\pm 4,54$)	492,49 ($\pm 8,60$)	423,71 ($\pm 3,44$)
BDO_{5,20} (mgO₂ L⁻¹)	780,00	276,67 ($\pm 25,17$)	203,33 ($\pm 20,82$)	316,67 ($\pm 15,28$)	293,33 ($\pm 30,55$)
Relação DQO/DBO	1,54	2,15	2,90	1,56	1,44

*Pontos com os melhores resultados de tratamento experimental.

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Nota-se reduções significativas para todos os parâmetros analisados após tratamento nos pontos ótimos de ambos os coagulantes, destacando-se (vermelho) como pontos ótimos para este trabalho a HCN (pH 9,00) com alta eficiência, assim como o TSG (pH 7,38). As remoções de SST, que representam a presença de sólidos em suspensão, proporcionando elevada turbidez ao efluente bruto, foram coerentes, uma vez que para a HCN teve-se um maior residual de turbidez e SST, enquanto o TSG apresenta menores valores de turbidez e SST.

Analisando os resultados referentes à remoção de matéria orgânica do efluente é possível verificar que o tratamento com HCN teve maior capacidade de remoção de DBO (fração de matéria orgânica biodegradável) que o TSG para as condições estudadas. Em oposição, tem-se maior residual de DQO (fração de matéria orgânica não biodegradável) quando aplicado HCN do que TSG. Destacando-se pelo diagrama de coagulação, que quanto maior a dosagem de HC, maior foi o residual de DQO e menor foi a remoção, sugerindo a presença de matéria orgânica na solução aquosa de HCN que possivelmente influencia no maior residual de DQO, quando comparado ao TSG.

Para a obtenção de conclusões mais consistentes em relação ao crescimento de matéria orgânica ao efluente com a utilização de HCN, sugere-se a necessidade de determinar a concentração de carbono orgânico total (COT) e/ou carbono orgânico dissolvido (COD) do coagulante orgânico, assim como ensaios em água desmineralizada, sem a presença do efluente, visando avaliar o efeito apenas do coagulante no valor de DBO e DQO.

Conclusões semelhantes em comparação a outros coagulantes orgânicos, como a *Moringa oleífera* (MO), são também destacadas na literatura com relação à presença de matéria

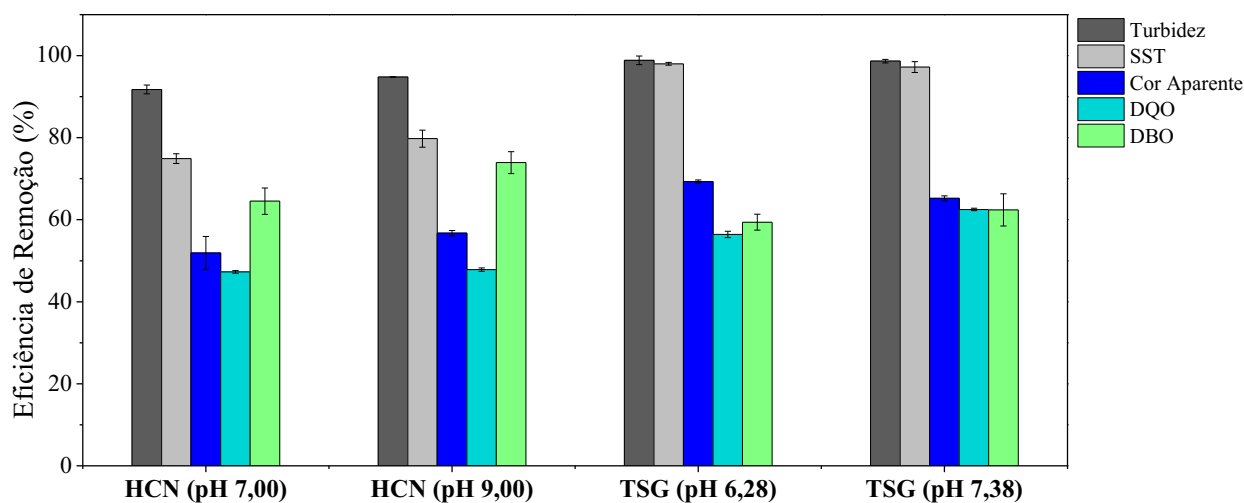
orgânica na solução aquosa de coagulante. Andrade et al. (2021) encontrou 99 mg L⁻¹ de carbono orgânico total (COT) em amostras de água desmineralizada com 600 mg L⁻¹ de MO e estudou a DBO e DQO de acordo com a variação das dosagens de moringa oleífera e Sulfato de alumínio (SA) em água, observando que as concentrações desses parâmetros não se alteraram com o aumento da dosagem de SA, porém constatou-se que o aumento da dosagem de MO refletiu no aumento dos valores de DBO e DQO do meio. Baptista et al. (2017) identificaram a concentração de 5938 mg L⁻¹ de carbono orgânico dissolvido (COD) na solução aquosa (5%) de semente de MO com o óleo previamente removido utilizando hexano como solvente. Kansal e Kumari (2014) aponta que a extração aquosa da semente de MO tem a deficiência de conter tecidos da própria planta que aumenta a carga orgânica e reflete na presença de COD residual.

Houve aumento na biodegradabilidade inicial do efluente, mostrada pela relação DQO/DBO (1,54), já que a adição de coagulante de origem natural pode ter aumentado a matéria orgânica carbonácea, facilitando a degradação por microrganismos ou um posterior tratamento biológico, caso seja necessário.

Favaretto et al. (2015) analisaram a técnica de tratamento de efluentes (tratamento físico-químico e biológico) de empresa de laticínios da região de Passo Fundo/RS e relatam uma eficiência de 68,0; 70,0 e 83,0% de DQO, DBO e sólidos suspensos, respectivamente, cujos valores médios iniciais eram de 2497 (\pm 804 mg L⁻¹), 1136 (\pm 410 mg L⁻¹) e 880 (\pm 425 mg L⁻¹), na sequência, utilizando o coagulante Policloreto de Alumínio (PAC). Assim, conforme os autores supracitados, o laticínio em questão não atinge os níveis estabelecidos pela legislação para lançamento, necessitando de etapa posterior ao tratamento físico-químico, que é o tratamento biológico.

Ademais, sugere-se que a adição de uma etapa posterior de processo unitário, como a filtração, quando utilizado o tratamento com a HCN poderia auxiliar no aumento da eficiente para a obtenção de remoções ainda maiores dos poluentes, uma vez que os sólidos suspensos (flocos pouco densos), que não foram sedimentados no tempo de 30 min., poderiam ser retidos no filtro. Porém, para este estudo, optou-se por analisar a eficiência direta após a sedimentação para avaliar, inicialmente, a ação real da HCN sem interferências.

Figura 57 – Comparação da eficiência de remoção de turbidez, SST, cor aparente, DQO e DBO após tratamento com HCN (400 ppm) e TSG (400 ppm).

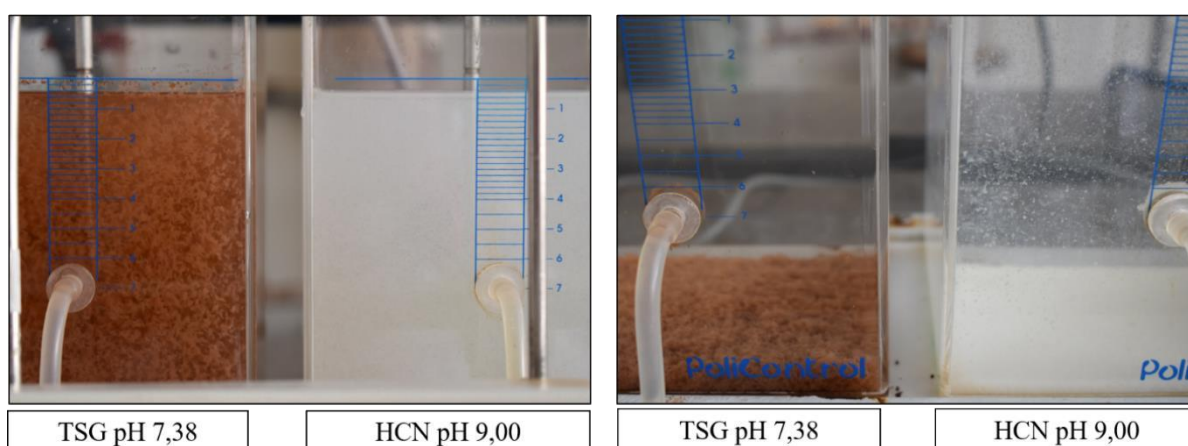


Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Na Figura 58 pode-se observar o tratamento com HCN e TSG no início da floculação e após a sedimentação, sendo foi possível verificar que, qualitativamente, o tratamento com HCN resultou em um efluente tão clarificado quanto o efluente tratado com TSG.

Figura 58 – Tratamentos com dosagem a 400 ppm de TSG de HCN com pH de coagulação 7,38 e 9,00, respectivamente, onde: (a) início da floculação em tempo de 1 min.;

(b) final do ensaio após 30 min. de sedimentação



(a)

(b)

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Realizou-se o teste de ANOVA, no qual foi concluído que existe diferença significativa em pelo menos uma das médias dos tratamentos ($p = 0,000 < 0,05$) com 95% de confiança. O Teste de comparações múltiplas por agrupamento de médias de Scott-Knott (Tabela 29)

demonstrou que os tratamentos são estatisticamente diferentes para a remoção de turbidez (CV = 0,06 %) e cor aparente (CV = 3,40 %). Já para a DQO, formaram-se três grupos onde não existem diferenças significativas para a aplicação de HCN (pH 7,0 e 9,0), e esses se diferem do TSG, onde a mudança de pH 6,28 para 7,38 proporciona aumento na eficiência de remoção. O SST apresentou diferença com a variação de pH para a HCN e em relação ao TSG. No entanto, nota-se que apesar das diferenças estatísticas, os resultados foram promissores para a aplicação das hemiceluloses catiônicas.

Portanto, considerou-se como ponto ótimo a dosagem de 400 ppm de HCN (pH 9), a qual promoveu as melhores associações de remoção de turbidez, cor aparente, SST, DQO e DBO. Já o TSG ocorreu em 400 ppm (pH 7,38).

Tabela 29 – Teste de comparações múltiplas de *Scott-Knott* para a eficiência de remoção de turbidez, cor Aparente, DQO, DBO e SST em relação à variável resposta tipo de coagulante sobre o nível de dosagem a 400 ppm e variação de pH, com intervalo de 95% de confiança.

Tratamento	Eficiência de remoção (%) *				
	turbidez	cor Aparente	DQO	DBO _{5,20}	SST
HCN - pH 7,00	91,76 a	51,88 a	47,29 a	64,53 a	74,90 a
HCN - pH 9,00	94,79 b	56,72 b	47,83 a	73,93 b	79,76 b
TSG - pH 6,28	98,87 c	69,30 c	56,42 b	59,40 a	98,01 c
TSG - pH 7,38	98,67 c	65,21 d	62,50 c	62,39 a	97,22 c
CV (%)	0,06	3,40	0,90	4,66	1,39
Média geral	96,02	60,78	53,51	72,97	87,47

* A mesma letra na mesma coluna indica que não houve diferença significativa ($p > 0,05$) pelo teste de *Scott-Knott*.

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Ribeiro et al. (2017b), ao investigar a aplicação das HC como floculante primário, constatou-se que elas não promoveram floculação do efluente de biodiesel. Porém, ao realizar a associação com tanino catiônico (TC) do tipo Tanfloc SG, em pré-mistura de 50%TC + 50%HC na dose de 860 mg L⁻¹ em pH 8, obtiveram um decaimento da turbidez de um valor inicial maior que 1100 para 27 UNT (cerca de 96% de remoção). Pacheco et al. (2020), ao realizar a aplicação de 75%TC + 25%HC na dosagem de 500 ppm (pH de coagulação 10), chegaram a uma remoção de 100% da turbidez inicial do efluente de processamento de milho, onde as HC aplicaram a faixa de atuação do TC. Castro et al. (2019) também testou os coagulantes de forma associada

em proporção de 75%TC + 25%HC (HCC+Tanino e HCM+Tanino), resultando em uma eficiência de remoção de turbidez superior a 60% em pH 11 para ambos os casos.

Esses estudos corroboram com os resultados obtidos neste trabalho em relação à preferível atuação da HC em meios neutros e básicos, o resumo dessas pesquisas e outras são demonstrados na Tabela 30. Em comparação aos estudos do tratamento físico-químico de efluentes de laticínios com coagulantes orgânicos naturais, destaca-se a aplicação do Tanfloc e do pó de quiabo, com remoções de turbidez iguais ou superiores a 90%, assim como outros parâmetros, demonstrados na Tabela 31. A alta eficiência de remoção de poluentes indica que o HCN pode ter um grande potencial para ser utilizada como coagulante no tratamento de efluentes leiteiros.

Tabela 30 – Comparação da aplicação das hemiceluloses catiônicas ao tratamento de efluentes.

Coagulante	Efluente	Principais resultados de remoção	Referência
Tanfloc SL + Hemicelulose catiônica (Palha de milho)	Efluente de lavanderia industrial	98,2% (turbidez), 99,63% (DQO) em 3000 mg L ⁻¹ (TC) com 3200 mg L ⁻¹ (HC) a pH 2 a 10.	Ribeiro et al. (2017)
Tanfloc SG/ hemicelulose catiônica (Casca de amendoim)	Efluente de biodiesel	96% (turbidez) em 860 mg L ⁻¹ (TC/HC 2:2) a pH 8	Ribeiro et al. (2017)
Tanfloc SG/ hemicelulose catiônica (Casca de amendoim)	Processamento de milho	100 % (turbidez) em 500 ppm TC + HC (3:1) a pH 10	Pacheco et al. (2020)
Tanfloc SG/ hemicelulose catiônica (Casca de amendoim)	Processamento de milho	60% (turbidez) para TC + HC (3:1) a pH 11	Castro et al. (2019)
Hemicelulose Catiônica Neutra (Casca de amendoim)	Efluente sintético de laticínio	93,55% (turbidez), 56,98% (cor) 47,68% (DQO) em 400 mg L ⁻¹ a pH 9	Este Trabalho

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Tabela 31 – Comparação da aplicação de coagulantes orgânicos naturais ao tratamento de efluente sintético de laticínio.

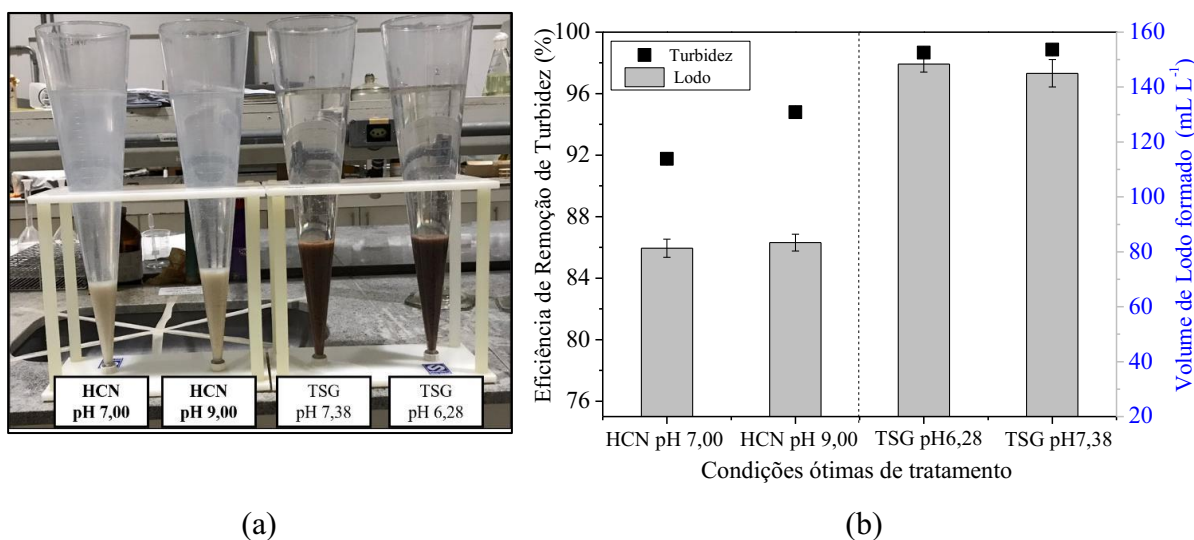
Coagulante	Principais resultados de remoção	Referência
Tanfloc SG	> 90% (turbidez) e 77,28% (DQO) em 20 mg L ⁻¹ a pH 6	Wolf et al. (2015)
Tanfloc	> 85% (cor) e > 90% (turbidez) em 300 mg L ⁻¹ na faixa de pH 6 a 10	Justina et al. (2018)
Pó de quiabo <i>in natura</i>	91,10% (turbidez) e 48,30% (DQO) em 2000 mg L ⁻¹ a pH 9,00	Muniz; Borges; Silva (2020a)
Tanino (G. ulmifolia)	95,8% (turbidez), 76,0% (DQO) em 775,8 mg L ⁻¹ a pH 5	Muniz; Borges; Silva (2020b)
Tanfloc SG	96,58% (turbidez), 82,04% (cor) em 400 mg L ⁻¹ a pH 7,38	Este Trabalho
Hemicelulose catiônica neutra	93,55% (turbidez), 56,98% (cor) 47,68% (DQO) em 400 mg L ⁻¹ a pH 9	Este Trabalho

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

5.6.1 Volume e caracterização do lodo formado

O volume de lodo produzido varia de acordo com o tipo, dosagem do coagulante e pH de coagulação empregado, assim como a carga inicial de poluentes presentes nas águas residuais e a eficiência da coagulação-floculação. Neste estudo, na aplicação de 400 ppm de coagulantes, nota-se a ocorrência de menor formação de volume do lodo de 81,33 (\pm 3,21) e 83,33 (\pm 3,05) mL L⁻¹ para HCN (pH 7,00 e 9,00), em relação ao volume de 148,33 (\pm 2,88) e 145 (\pm 5,00) mL L⁻¹ para TSG (pH 6,28 e 7,38), respectivamente. Então, enfatiza-se que a aplicação da HCN proporcionou um residual de turbidez (UNT) maior e eficiência de remoção menor (%), com presença de flocos menores e mais densos em dispersão, isto é, que não foram sedimentados no tempo de 30 minutos quando comparado à condição de aplicação do TSG, acarretando um menor volume de lodo. Os resultados são mostrados na Figura 59.

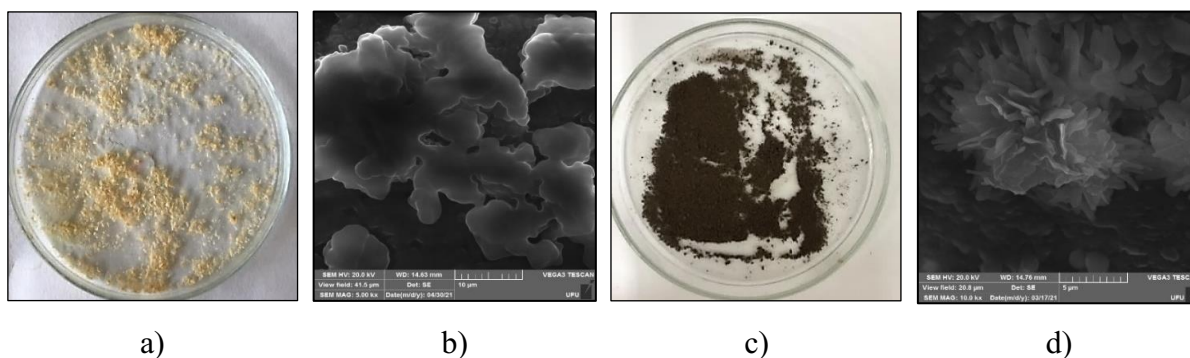
Figura 59 – Condições ótimas de tratamento: a) Mensuração do volume de lodo (mL L^{-1}) gerado após coagulação, floculação e sedimentação. As amostras foram coletadas dos jarros de 2L e deixadas sedimentar por 30 min. em Cone *Imhoff*®; b) Comparação da Eficiência de remoção de turbidez (%) associada ao volume de lodo formado.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Para confirmar a composição e o teor predominantemente orgânico do lodo gerado pela HCN e pelo TSG após tratamento nos dois pontos ótimos escolhidos (Figura 60), realizou-se a espectroscopia de energia dispersiva de Raio-X (EDS) acoplada à microscopia eletrônica de varredura (MEV), um instrumento de análise que permite a aferição da porcentagem de elementos químicos presentes em vários tipos de amostras.

Figura 60 – Aspecto visual e microscopia eletrônica de varredura (MEV) do lodo seco formado após o tratamento do efluente sintético de laticínio para: a) 400 ppm de HCN em pH 9,00 e b) 400 ppm de TSG em pH 7,38.



Fonte: Acervo da autora (2021).

Os resultados com o percentual de cada elemento detectado presente no lodo são apresentados na Tabela 32. Para a HCN (pH 9,00), obteve-se maior presença de Carbono ($92,16 \pm 1,13\%$), seguida de Oxigênio ($6,23 \pm 0,91$), Na ($0,53 \pm 0,04$), P ($0,39 \pm 0,02$), entre outros metais. Já para a aplicação de TSG, obteve-se Carbono ($75,36 \pm 4,57$), Oxigênio ($20,31 \pm 4,27$) e de outros elementos.

Tabela 32 – Porcentagem em peso dos elementos presentes no lodo após o tratamento físico-químico do Efluente sintético de Laticínio com os coagulantes hemicelulose Catiônica Neutra (HCN) e Tanfloc SG (TSG).

Elemento	Percentual (%)	
	Tratamento com HCN	Tratamento com TSG
C	92,16 ($\pm 1,13$)	75,36 ($\pm 4,57$)
O	6,23 ($\pm 0,91$)	20,31 ($\pm 4,27$)
Na	0,53 ($\pm 0,04$)	0,93 ($\pm 0,12$)
P	0,39 ($\pm 0,02$)	1,06 ($\pm 0,01$)
Ca	0,27 ($\pm 0,03$)	0,91 ($\pm 0,08$)
Cl	0,26 ($\pm 0,07$)	0,10 ($\pm 0,02$)
Mg	0,24 ($\pm 0,04$)	0,23 ($\pm 0,03$)
S	0,09 ($\pm 0,01$)	0,09 ($\pm 0,08$)
Fe	0,05 ($\pm 0,01$)	0,38 ($\pm 0,02$)
K	0,03 ($\pm 0,01$)	0,07 ($\pm 0,01$)
Al	0,01 ($\pm 0,01$)	0,05 ($\pm 0,01$)

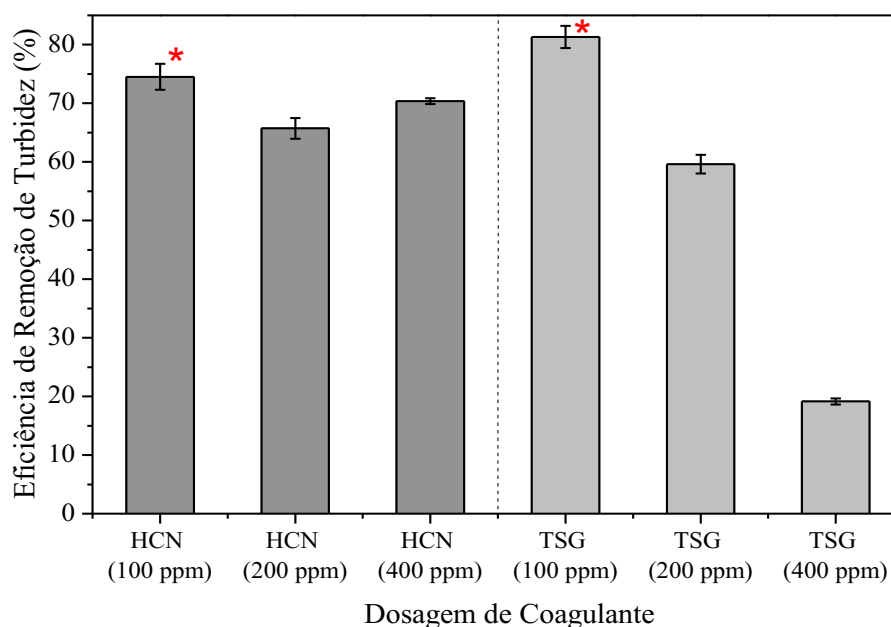
Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Logo, os resultados corroboram com as vantagens do uso e o potencial dos coagulantes orgânicos, como as hemiceluloses catiônicas e Taninos Catiônicos, pois as maiores proporções de elementos presentes no lodo final após secagem foram predominantemente de Carbono. Ademais, esses dados geram indícios para que, após mais estudos posteriores, esse lodo possa ser reaproveitado e ter valor agregado. Portanto, uma alternativa para a disposição final do lodo gerado no tratamento seria aplicá-lo na agricultura como fertilizante e condicionador de solo. Em decorrência de sua possível biodegradabilidade, riqueza em matéria orgânica, macro e micronutrientes, capacidade de melhorar as propriedades físicas e químicas do solo, além de não conter teor predominante de substâncias inorgânicas (por exemplo, alumínio), que se encontram no lodo do uso de coagulantes inorgânicos (CHOY et al., 2014; KURNIAWAN et al., 2020).

5.7 Formação e tamanho de flocos

Devido ao aspecto elevado de turbidez (553 UNT) do efluente concentrado utilizado em toda pesquisa, inicialmente não foi possível captar as imagens de forma nítida para realizar o estudo da dimensão fractal e distribuição do tamanho de partículas com os pontos ótimos obtidos. Dessa forma, como alternativa, realizou-se a diluição do efluente (1:5), o qual passou a ter uma turbidez de 121 ($\pm 1,70$) UNT e pH 7,89 ($\pm 0,05$), manteve-se o pH de coagulação para o TSG de 7,38 e, para HCN, em 9,00, e variou-se as dosagens em 100, 200 e 400 ppm para ambos. Os resultados são mostrados na Figura 61.

Figura 61 – Estudo da eficiência da remoção de turbidez (%) do efluente diluído (1:5) para aplicação de três condições de dosagens de HCN e TSG em pH de coagulação 9,00 e 7,38, respectivamente.



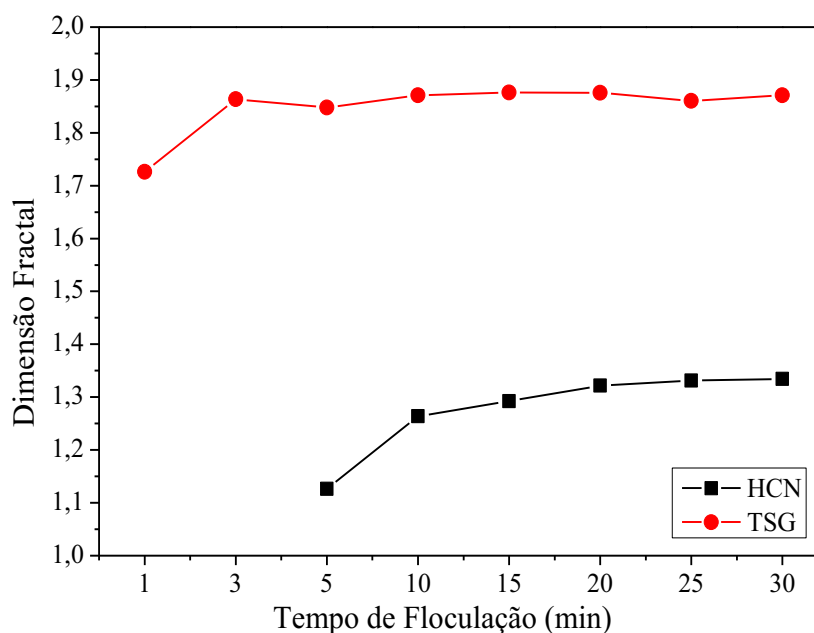
Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Portanto, para prosseguir com os ensaios da formação de flocos por meio de acompanhamento por análise de imagens, selecionou-se a dosagem de coagulantes que gerou maior remoção de turbidez ao efluente, ou seja, nas condições de dosagem de 100 ppm de HCN (pH 9,00) e 100 ppm de TSG (pH 7,38), as quais proporcionaram 74,52 ($\pm 2,22$) e 81,31 ($\pm 1,60$) % de eficiência na remoção de turbidez do efluente, respectivamente. Elas serão informadas a seguir como Ponto 1 e Ponto 4.

5.7.1 Dimensão fractal

A estrutura morfológica dos flocos foi caracterizada utilizando o conceito de dimensão fractal (D_f), que foi calculada em cada um dos tempos de aquisição da imagem, o que possibilitou seu desenvolvimento ao longo do tempo conforme mostrado na Figura 62 para os experimentos selecionados (Ponto 1 e Ponto 4). Observa-se que ocorreu diferenças em relação ao D_f entre dois coagulantes, visto que para a HCN o surgimento dos flocos inicia-se no tempo de 5 min., ocorrendo assim uma variação expressiva para 10 minutos e, após esse tempo, houve uma estabilização quanto às suas propriedades morfológicas, mantendo-se na média de 1.319 ($\pm 0,019$). Já para o TSG, nota-se surgimento de flocos com maior dimensão fractal, proporcionando uma estabilização após o tempo de 10 min, com 1,871 ($\pm 0,001$), indicando que a forma dos flocos já está bem definida após esse tempo.

Figura 62 – Evolução temporal da D_f para aplicação dos coagulantes HCN e TSG no $Gf = 20 \text{ s}^{-1}$ (30 rpm) com duração do $Tf = 30 \text{ min}$.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Autores como Liu et al. (2011), Bubakova, Pivokonsky e Filip (2013) e Xu et al. (2016b) afirmam que agregados com maiores valores de dimensão fractal geralmente possuem estruturas mais compactas, isto é, mais densas e mais próximas da forma circular, ao passo que menores valores de dimensão fractal indicam flocos de estruturas mais lineares, irregulares, altamente ramificadas, contendo espaços (poros) e com menor densidade, dificultado a sedimentabilidade dos mesmos. Essas afirmações encontram-se de acordo com o observado no

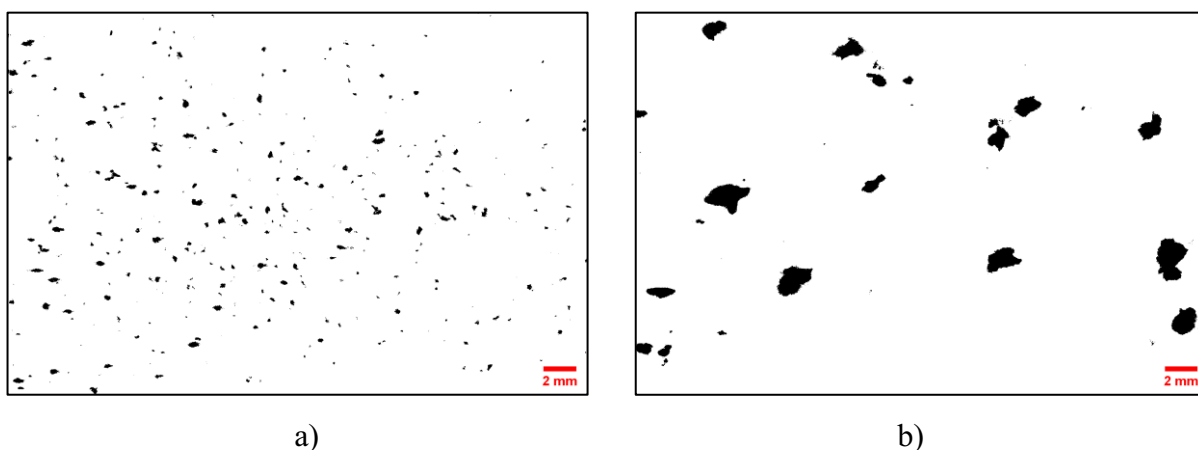
caso das HCN, as quais apresentaram menor D_f em comparação com o TSG, nas condições avaliadas, e apresentaram maior tempo para sedimentação e formação de flocos menores.

No estudo de Gonçalves (2017), foram encontrados valores de D_f de 1,73 e 1,86, quando utilizado coagulantes inorgânicos (Policloreto de Alumínio, cloreto férrico e sulfato de alumínio) em água com turbidez de 6,5 UNT. Também foi observado que a dimensão fractal apresentou alta variação nos primeiros 15 min. de floculação para os três coagulantes.

5.7.2 Distribuição do tamanho de partículas (DTP)

Para cada condição de ensaio (HCN e TSG), elaborou-se limites utilizados em cada uma das 10 classes de tamanho da distribuição de Partículas, uma vez que o limite inferior mínimo, e o superior máximo do diâmetro dos flocos se diferem. Os limites para HCN foram de 0,023 a 0,254 mm e 0,032 a 5,718 mm para TSG. A Figura 63 apresenta a imagem binarizada final dos flocos formados no tempo de 15 minutos de floculação no mesmo corte, onde é evidente a diferença de diâmetro, estrutura e distribuição dos flocos.

Figura 63 – Imagem obtida no $Gf = 20 \text{ s}^{-1}$ (30 rpm) no tempo de 15 min. de floculação para: a) HCN e b) TSG.

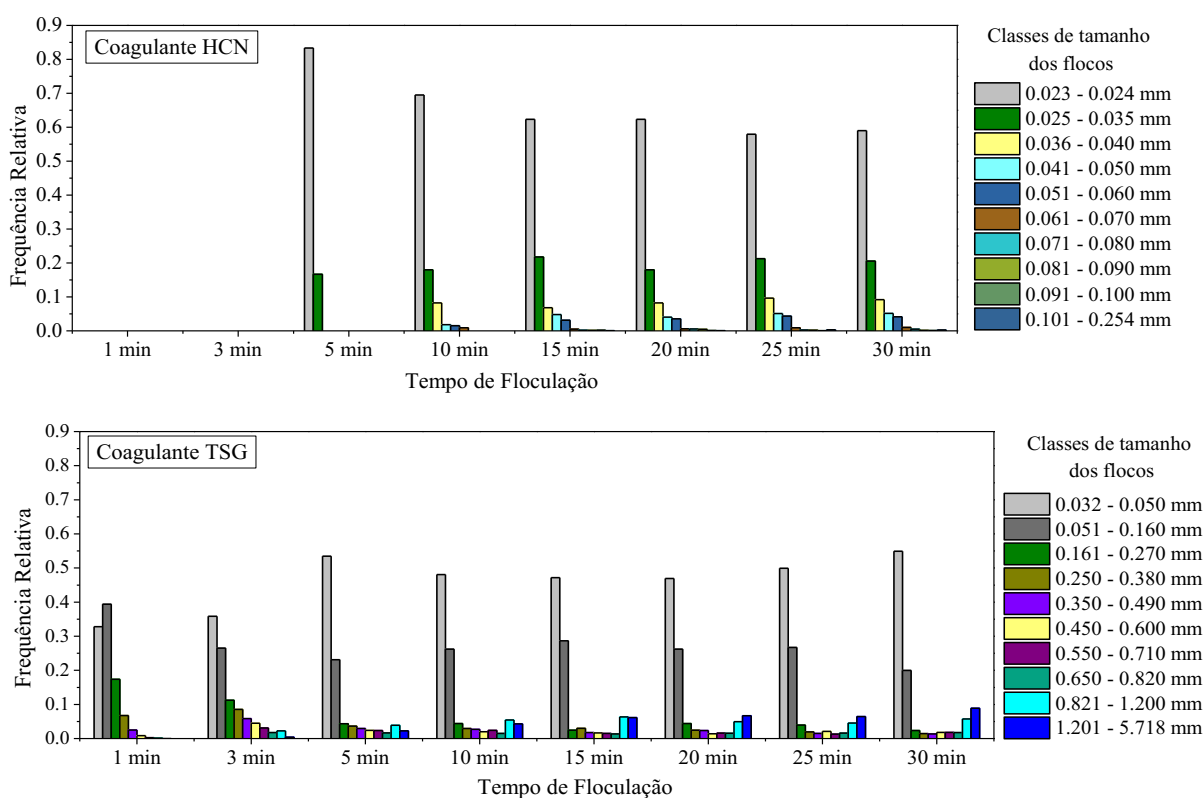


Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Realizado o cálculo dos intervalos de cada classe de tamanho, calculou-se as frequências absoluta e relativa das partículas para cada tempo de floculação, possibilitando a construção dos gráficos de DTP, que são histogramas de frequência relativa da ocorrência dos agregados quanto às faixas de tamanho, apresentados na Figura 64. Ao observar que os resultados referentes à evolução da DTP ao longo do tempo (1 a 30 min.) para as condições de aplicação selecionadas para HCN, nota-se que o início da formação dos flocos foi detectado apenas no tempo de 5 minutos, onde a maioria dos flocos se concentram nas duas primeiras classes, com

flocos pequenos flocos menores que 0,035 mm com uma frequência relativa de 0,85 e 0,15, respectivamente. Após esse tempo, ocorre o crescimento dos flocos e a composição nas demais classes. Em relação ao TSG, nota-se que a formação de flocos é detectada em 1 min. com maior DTP de tamanhos entre 0,032 a 0,116 mm, correspondendo a uma frequência relativa de 0,34 a 0,40, na sequência. Para ambos os casos, a distribuição nos tempos de 15 e 30 minutos é muito similar, indicando a ocorrência do patamar de estabilização.

Figura 64 – DTP com a aplicação dos coagulantes HCN e TSG no $Gf = 20 \text{ s}^{-1}$ (30rpm) com duração do $T_f = 30 \text{ min}$.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

5.8 Otimização Estatística

5.8.1 Planejamento Fatorial (2^2) de composto central dos coagulantes

Com o intuito de obter modelos matemáticos por meio de análise estatística, inserindo combinações que não foram realizadas experimentalmente nos diagramas de coagulação anteriores, planejou-se a aplicação do ensaio do tipo planejamento fatorial de composto central. Os pontos foram escolhidos para a região de melhor eficiência dos diagramas de coagulação. Para variáveis independentes, as dosagens de 350 ppm (como nível mínimo) e 450 ppm (nível central), 550 ppm (nível máximo) e pH (7,0, 8,5 e 9,0) para o coagulante HCN, e pH (6,0, 7,0 e 7,5) para o coagulante TSG. Os resultados obtidos nas corridas experimentais de remoção percentual de turbidez, cor Aparente e Demanda Química de Oxigênio de acordo com o planejamento experimental podem ser visualizados nas Tabelas 33 e 34.

Tabela 33 – Planejamento experimental do CCD em níveis reais e codificados das variáveis independentes e valores de da média de remoção percentual de turbidez, cor Aparente e DQO aplicando o coagulante HCN 10%.

Ensaio	pHs	HCN (ppm)	Porcentagem de remoção (%)		
			Turbidez	Cor aparente	DQO
1	7,00 (-1,0)	350 (-1,0)	91,07	50,73	55,37
2	7,00 (-1,0)	550 (+1,0)	95,71	52,00	45,85
3	9,00 (+1,0)	350 (-1,0)	92,43	61,07	58,54
4	9,00 (+1,0)	550 (+1,0)	98,01	63,90	49,95
5	7,08 (-1,4)	450 (0,0)	94,48	52,13	51,68
6	9,91 (+1,4)	450 (0,0)	97,63	66,40	53,03
7	8,50 (0,0)	308 (-1,4)	95,23	65,97	59,12
8	8,50 (0,0)	591 (+1,4)	96,70	64,17	47,29
9 (C)	8,50 (0,0)	450 (0,0)	96,70	68,30	53,35
10 (C)	8,50 (0,0)	450 (0,0)	96,64	65,33	52,96

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Tabela 34 – Planejamento experimental do CCD em níveis reais e codificados das variáveis independentes e valores da média de remoção percentual de turbidez, cor Aparente e DQO aplicando o coagulante TSG 10%.

Ensaio	pHs	TSG (ppm)	Porcentagem de remoção (%)		
			turbidez	cor Aparente	DQO
1	6,0 (-1,0)	350 (-1,0)	96,54	55,03	63,57
2	6,0 (-1,0)	550 (+1,0)	95,90	23,17	69,31
3	7,5(+1,0)	350 (-1,0)	96,70	54,67	67,05
4	7,5 (+1,0)	550 (+1,0)	98,26	66,00	66,30
5	5,58 (-1,4)	450 (0,0)	71,66	-68,00	53,12
6	8,07 (+1,4)	450 (0,0)	93,13	25,87	57,64
7	7,0 (0,0)	308 (-1,4)	97,65	66,60	68,18
8	7,0 (0,0)	591 (+1,4)	98,79	57,33	64,88
9 (C)	7,0 (0,0)	450 (0,0)	98,65	66,20	68,55
10 (C)	7,0 (0,0)	450 (0,0)	98,39	66,27	65,45

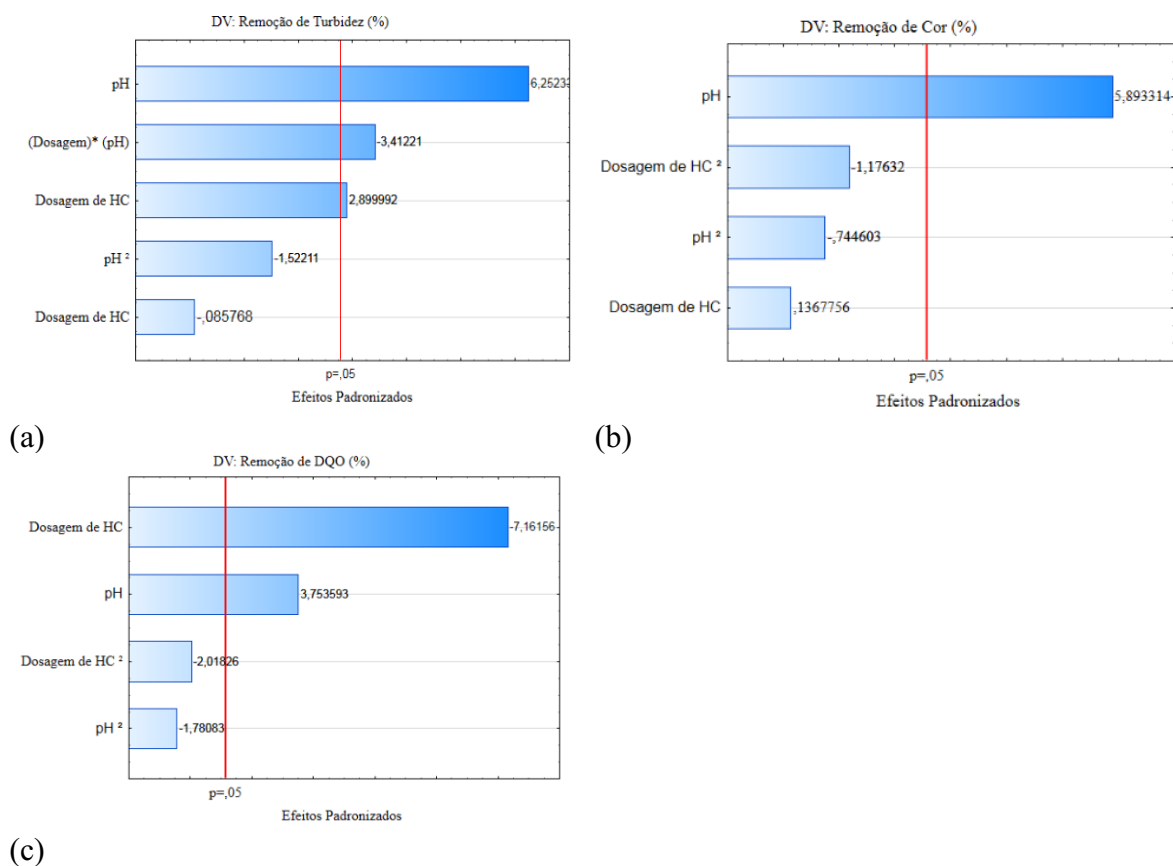
Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Verifica-se que os tratamentos mais eficientes nas remoções dos parâmetros estudados obtidos no planejamento CCD foram nos valores do composto central de ensaio 9 e 10 para ambos os coagulantes, valores esses próximos aos encontrados nos pontos ótimos dos diagramas de coagulação.

5.8.2 Efeito de fatores: Gráficos de Pareto

Os ajustes foram feitos para equação do tipo linear quadrática com associação de dois fatores (Dosagem x pH de coagulação). Primeiro, obteve-se 3 gráficos de Pareto (Figura 65), os quais permitiram verificar quais fatores mais contribuem para as remoções dos poluentes analisados. Quanto maior a barra, maior a contribuição de certo parâmetro, e demonstram-se significativos com 95% de confiança quando ultrapassam o p-valor de 0,5. Os resultados dos gráficos de Pareto para turbidez e cor Aparente corroboraram para indicar que o pH de coagulação é o fator que contribui de forma mais significativa para o aumento da eficiência de remoção. Porém, confirma-se as conclusões dos tópicos anteriores, onde o fator dosagem de HCN é um fator mais influente para remoção de DQO e nota-se que, em dosagens mais baixas, a remoção de DQO é mais elevada (Figura 65(c)).

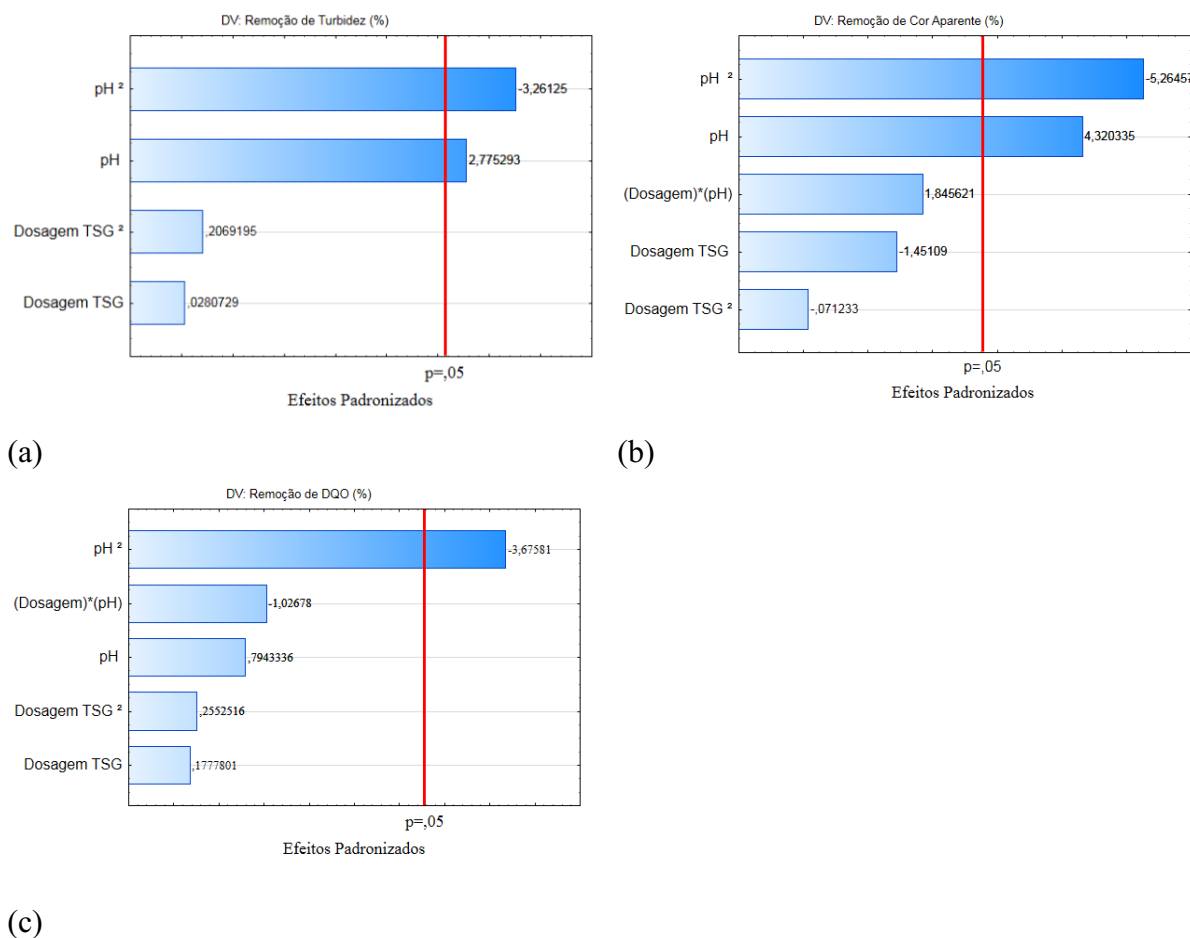
Figura 65 – Gráficos de Pareto para HCN: a) Remoção de turbidez; b) Remoção de cor Aparente; c) Remoção de DQO.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Assim como nos ensaios com HCN, quando aplicado o TSG, os gráficos de efeitos contribuem para indicar que a variação do pH de coagulação é o fator mais influente no tratamento do efluente analisado, conforme demonstrado em Figura 66.

Figura 66 – Gráficos de Pareto para TSG: a) Remoção de turbidez; b) Remoção de cor Aparente; c) Remoção de DQO.

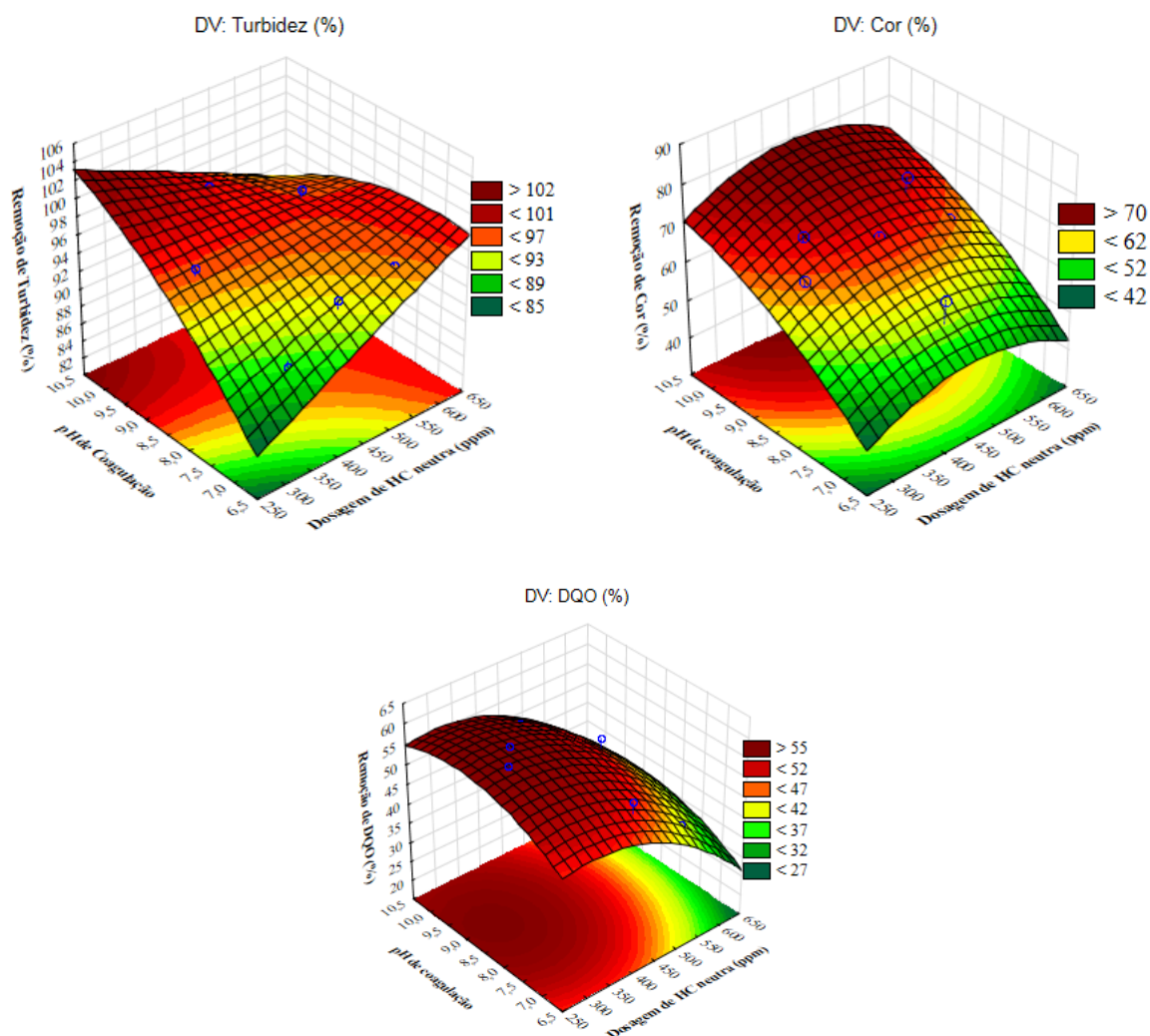


Fonte: Elaborado pela autora (2021).

5.8.3 Modelos matemáticos e superfície resposta

Foram geradas as superfícies de resposta e modelos matemáticos, demonstradas na Figura 67, a fim de obter uma estimativa do desempenho dos coagulantes na remoção da turbidez, cor Aparente e DQO de acordo com a dosagem e pH de coagulação aplicados para cada coagulante.

Figura 67 – Superfícies respostas obtidas com utilização de HCN 10% para remoção de: a) turbidez; b) cor Aparente; c) DQO e; d) Sólidos Totais.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Os resultados apresentados na Figura 67 informam que a eficiência de remoção da turbidez é influenciada pelo pH, onde a melhor condição de remoção encontra-se na faixa de pH (8,5 a 10,0) e para cor Aparente em pH 8,5 a 10,5 em dosagens 250 e 650 ppm. Já para DQO, a faixa de pH se expande entre 6,5 e 10,5 em dosagens 250 a 450 ppm. Os modelos matemáticos encontrados de acordo com cada curva plotada para a remoção dos parâmetros avaliados no planejamento de Composto Central, utilizando as HCN 10% em equações de segunda ordem, estão apresentados nas Equações 14, 15 e 16. Esses modelos foram obtidos a partir de regressões quadráticas dos dados experimentais, onde a sigla Dose refere-se à Dosagem de coagulante em ppm.

REMOÇÃO DE TURBIDEZ (%) =

$$-14,573+0,132*(D_{H\text{CN}})-0,000003*(D_{H\text{CN}})^2+17,423*(\text{pH})-0,537*(\text{pH})^2-0,0148*(D_{\text{TSG}})*(\text{pH}) \quad (14)$$

REMOÇÃO DE COR APARENTE (%) =

$$-112,907+0,185*(D_{H\text{CN}})-0,0002*(D_{H\text{CN}})^2+25,655*(\text{pH})-1,082*(\text{pH})^2 \quad (15)$$

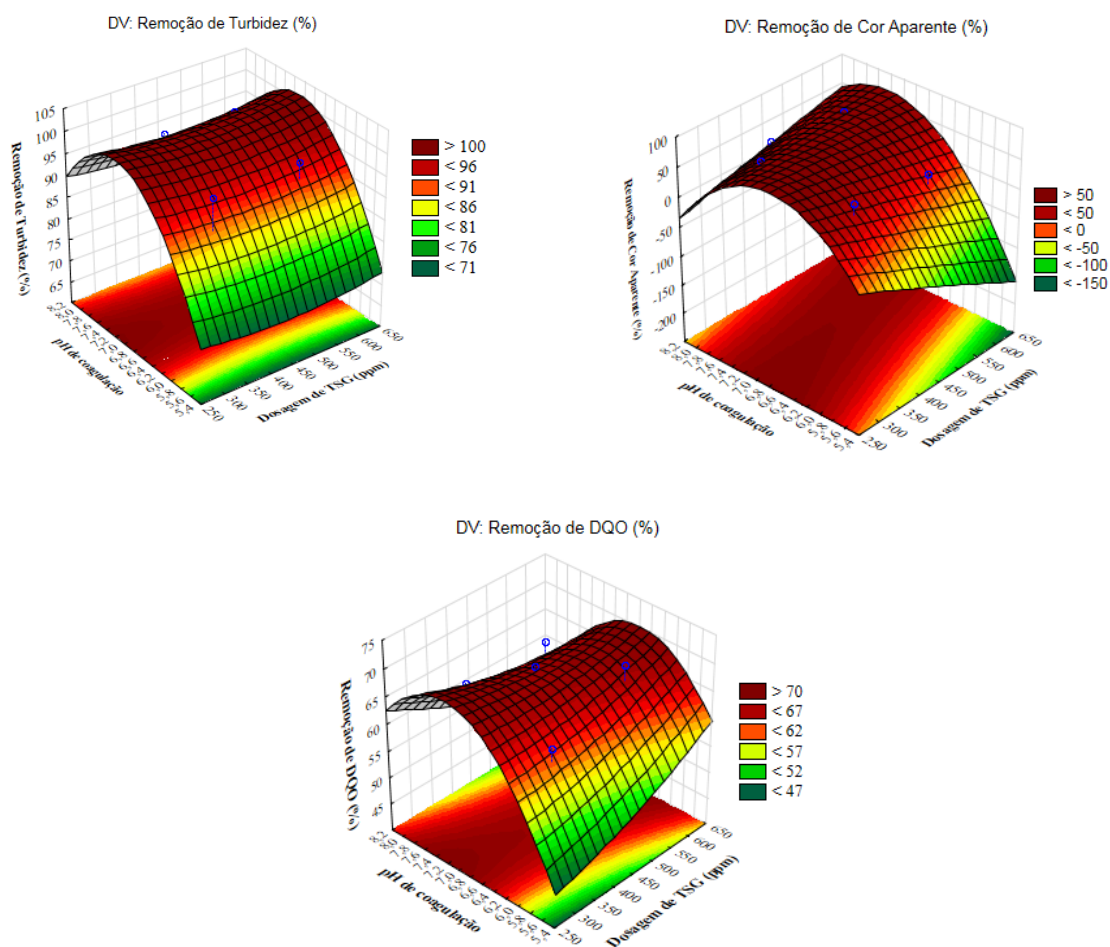
REMOÇÃO DE DQO (%) =

$$-80,445+0,123*(D_{H\text{CN}})-0,0002*(D_{H\text{CN}})^2+26,439*(\text{pH})-1,459*(\text{pH})^2 \quad (16)$$

Já os resultados apresentados na Figura 68 demonstram que a eficiência dos parâmetros na aplicação de TSG é influenciada pelo pH, onde a melhor condição de remoção encontra-se na faixa de pH 6,0 a 8,2 para turbidez, pH 5,8 a 8,2 para cor Aparente e pH 6,2 a 7,6 para DQO na faixa de dosagem 250 e 650 ppm.

Figura 68 – Superfícies respostas com utilização de TSG 10% obtidas para remoção de:

a) turbidez; b) cor Aparente; c) DQO



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Os modelos matemáticos encontrados de acordo com cada curva plotada para a remoção dos parâmetros avaliados no planejamento de Composto Central, utilizando o TSG 10%, em equações de segunda ordem, que estão apresentados nas Equações 17, 18 e 19. Esses modelos foram obtidos a partir de regressões quadráticas dos dados experimentais, onde a sigla Dose, refere-se a Dosagem de coagulante em ppm.

REMOÇÃO DE TURBIDEZ (%) =

$$-385,398-0,0405*(D_{TSG})+0,00004*(D_{TSG})^2+138,943*(pH)-9,770*(pH)^2 \quad (17)$$

REMOÇÃO DE COR APARENTE (%) =

$$-1982,386-1,403*(D_{TSG})-0,00005*(D_{TSG})^2+668,806*(pH)-53,458*(pH)^2+0,200*(D_{TSG})*(pH) \quad (18)$$

REMOÇÃO DE DQO (%) =

$$-347,092+0,119*(D_{TSG})+0,00003*(D_{TSG})^2+112,523*(pH)-7,431*(pH)^2-0,0222*(D_{TSG})*(pH) \quad (19)$$

No ponto ótimo do planejamento CCD, a remoção de turbidez estimada pelo modelo foi de 99,56%, em pH 7,11 na dosagem de 445,05 ppm. Ao passo que as maiores remoções de cor aparente foram notadas com as dosagens mais elevadas estudadas em pH entre 5,5 a 7,5. A indicação do ponto ótimo para esse parâmetro foi em pH 7,27 com dosagem de 542,52 ppm, obtendo assim um máximo de 69,17% de remoção.

Observou-se que os resultados experimentais indicaram remoções de DQO com mínimo de 53,10 e máximo de 69,3%. Sendo que a remoção de DQO máxima, dentro da condição de contorno prevista pelo modelo matemático, indicou pH 6,90 e dose de 446,64 ppm, alcançando assim 67,96%, demonstrando que o pH do meio e dosagens medianas são influentes no controle desse parâmetro. No estudo de Wolf et al. (2015), ao aplicar o Tanfloc SG no tratamento de efluentes lácteos com baixa turbidez (109 UNTN e pH 6,8) por sedimentação, obteve-se que os coagulantes foram capazes de remover 77,28% da DQO, com 20,0 mg L⁻¹ de TSG, em pH 6,00. O valor de pH para atuação do coagulante, encontra-se em concordância com os resultados encontrados nesse trabalho, ocorrendo uma discrepância em relação à dosagem do coagulante, em decorrência das condições iniciais do efluente bruto estudo (553 UNT).

Na obtenção de um modelo de regressão, os coeficientes de ajuste do modelo (R² e R²ajustado) devem ser analisados para verificar qual a porcentagem de representação dos dados pelo modelo plotado. Assim, a calibração dos modelos matemáticos faz-se necessária, isto é, a correlação entre os valores de remoção dos parâmetros obtidos experimentalmente *versus* os valores preditos pelos modelos. Os resultados são apresentados na Tabela 35 juntamente com o resumo dos pontos críticos (Pontos ótimos determinados pela estatística).

Tabela 35 – Pontos críticos para cada parâmetro determinados pela superfície resposta.

Parâmetro	Dosagem (ppm)	pH de coagulação	Remoção esperada (%)	R² (%)	R² ajust. (%)	Remoção no Ponto ótimo experimental (%)
HCN						400 ppm de HCN pH 9,00
Turbidez	548,73	8,65	97,10	93,33	84,98	94,79
Cor aparente	454,51	11,85	71,20	88,71	79,68	52,72
DQO	308,17	9,15	58,74	93,15	87,68	47,83
TSG						400 ppm de TSG pH 7,38
Turbidez	445,05	7,11	99,56	83,13	69,64	98,67
Cor aparente	545,52	7,27	69,17	93,97	86,44	60,78
DQO	446,64	6,90	67,96	84,52	65,17	62,50

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Nota-se que os modelos matemáticos gerados descrevem os resultados observados, conforme o planejamento e o coagulante aplicado. Portanto, a princípio, sugere-se que estes modelos podem ser usados para descrever a remoção de DQO, turbidez, Sólidos Totais e cor aparente do Efluente sintético de laticínio, de acordo com a variação dos níveis de dosagem e de pH. No entanto, deve-se também verificar que a porcentagem restante para cada ajuste informa que outros fatores – que não foram analisados neste trabalho – também podem explicar a eficiência do tratamento.

Portanto, pode-se inferir que, para cada parâmetro, tem-se uma dosagem e pH específico visando o alcance de uma melhor condição de eficiência. Os pontos críticos para o TSG se encontram mais próximos entre si do que os obtidos para HCN, onde nota-se que, para a remoção de DQO com eficiência de 58,74%, é sugerido aplicar uma dosagem de 308,17 ppm em pH (9,15), já para o alcance de uma remoção de turbidez em 97,10%, informa-se o aumento da dosagem para 548,73 ppm em pH 8,65.

6 CONCLUSÃO

Em relação à primeira etapa deste trabalho, que objetivou a síntese e caracterização das hemiceluloses catiônicas (HC), obteve-se um rendimento médio total na proporção ($10,06\% \pm 0,49$) em relação à massa inicial das cascas de amendoim. Pela análise de infravermelho (FTIR), foi possível ter indicativos que a cationização ocorreu devido ao aumento da intensidade da banda (1475 cm^{-1}) de grupamentos metila ($-\text{CH}_3$), demonstrando assim a inserção do agente cationizante (ETA) na estrutura das hemiceluloses naturais (HN). Ademais, o complemento do estudo teórico da estrutura da HC apresentou indicações semelhantes da cationização quando comparado ao experimental, evidenciando uma intensidade (1516 cm^{-1}) de grupamentos metila e ainda detectou, por análise vibracional, o estiramento C-N (1231 cm^{-1}) dificilmente atribuído experimentalmente, em decorrência de sua baixa intensidade camuflada por outras deformações e estiramentos de maior intensidade.

A caracterização da HC por análise elementar constatou a presença de $1,92\%$ ($\pm 0,09$) de Nitrogênio na HC sintetizada, com grau de substituição de $0,32$ ($\pm 0,01$) de ETA, apontando mais um indício da cationização conforme a literatura. Ademais, a análise de potencial zeta indicou que a carga superficial das HC, em toda a faixa de pH avaliada, foi positiva, aumentando conforme aumentava-se o pH. Com esses dados, teve-se indícios que a atuação dos coagulantes poliméricos HC pode estar associada aos mecanismos de coagulação/floculação de adsorção e neutralização de carga, semelhantes à atuação dos polímeros de Taninos Catiônicos. No entanto, necessita-se de um estudo mais aprofundado para conclusões mais consistentes em relação a esse assunto.

As HC dissolvidas em três meios eletrolíticos (ácido, básico e neutro) e aplicadas como coagulante primário apresentam alta eficiência, uma vez que foi evidenciada a formação de flocos, assim como regiões de remoção de turbidez superiores a 80% em todos os casos. No entanto, a hemicelulose catiônica neutra (HCN) sobressaiu-se, visto que não promoveu a alteração no pH do efluente, possibilitando uma facilidade e controle de ajuste do mesmo.

Já na segunda etapa da pesquisa, com o estudo dos diagramas de coagulação, observou-se que a HCN possui uma região ampla de atuação como coagulante do efluente estudado, promovendo eficiências de remoção superiores a 88% (turbidez), associadas a 40% (cor aparente) em pH de coagulação (7 a 11) nas dosagens (400 a 900 ppm), o que demonstra uma atuação mais favorável em pH neutro e básico. Esses resultados indicam sua possível atuação no tratamento de efluentes, assim como o coagulante comercial estudado, onde no diagrama de coagulação do Tanfloc SG (TSG) ocorreram remoções de 90% (turbidez) e 70% (cor aparente), em sua melhor faixa de pH (6 a 7,5) para dosagens (300 a 500 ppm).

Comparando os dois coagulantes utilizados neste estudo, nota-se que ambos apresentaram eficiência de remoção, resultando uma melhor qualidade final ao efluente. O ponto ótimo selecionado experimentalmente ocorreu para HCN (400 ppm) em pH de coagulação (9,00), com eficiências de remoção (%): de 94,79 (turbidez); 56,72 (cor Aparente); 79,76 (SST), 47,83 (COD); 73,93 (DBO_{5,20}). Ressalta-se que, devido à formação de flocos pequenos e mais densos, o acoplamento de uma operação unitária de filtração posterior ao tratamento seria uma alternativa para promover o aumento dessas remoções.

Já o melhor ponto para o TSG encontrou-se em 400 ppm com pH de coagulação (7,38), promovendo eficiências de remoção (%): de 98,67 (turbidez); 65,21 (cor Aparente); 62,50 (SST), 62,50 (COD); 62,39 (DBO_{5,20}). Além disso, o lodo gerado por ambos os coagulantes apresentou uma composição predominantemente orgânica, com alto teor de carbono, contribuindo com as vantagens de biodegradabilidade, facilidade na disposição final, além de indícios como possível potencial de uso como fertilizante.

Com o planejamento estatístico de composto central, indicou-se que, pela relação dos efeitos (dosagem e pH de coagulação), o pH de coagulação é o fator que contribui de forma mais significativa para atuação dos coagulantes no tratamento do efluente estudado neste trabalho. O ponto central experimental em HCN (450 ppm), a pH (8,50), e em TSG (450 ppm), a pH (7,00), contribuiu para as maiores remoções de tratabilidade, comprovando os pontos críticos experimentais de otimização de remoção dos parâmetros (turbidez, cor aparente e DQO), as regiões de pH (9,15 a 11,85) e (6,90 a 7,11) para HCN e TSG, respectivamente.

Na terceira etapa do projeto, a aplicação do método não intrusivo de captura de imagens se mostrou eficaz para a extração de informações prévias sobre as partículas do processo de floculação do efluente com os coagulantes estudados. Observou-se baixa variação para a dimensão fractal (Df), no decorrer do tempo de análise, com tendência de estabilização em valores de 1,319 ($\pm 0,02$) e 1,871 ($\pm 0,001$), para HCN e TSG, respectivamente, após 10 minutos de floculação. Onde a HCN apresentou a formação de flocos detectáveis a partir de 5 minutos de floculação. Comprovou-se, também, a formação de flocos menores para HCN com diâmetros de 0,023 a 0,254 mm, enquanto o TSG apresentou flocos com diâmetros de 0,032 a 5,718 mm.

Portanto, conclui-se que as hemiceluloses catiônicas extraídas e sintetizadas a partir de resíduo agroindustrial de cascas de amendoim são promissoras para a aplicação como coagulantes primários no tratamento físico-químico, visto que apresentaram eficiência de floculação, remoção de turbidez, cor aparente e matéria orgânica, não alterando o pH do efluente e não promovendo adição de cor durante o tratamento do ESL na faixa de dosagem e condições estudadas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito de promover maior eficiência de atuação do coagulante hemicelulose catiônica neutra (HCN) ao efluente analisado neste trabalho, o qual promoveu a formação de flocos com baixa densidade e que necessitam de um tempo de sedimentação mais prolongado, sugere-se algumas possibilidades de estudos futuros:

- Aplicação do coagulante hemicelulose catiônica neutra (HCN) com o processo de separação sólido líquido por flotação por ar dissolvido (FAD), comparando com a sedimentação para a HCN 10% (m/v), com as mesmas condições utilizadas neste trabalho;
- Aplicação de uma etapa de filtração após a realização do ensaio de coagulação/floculação/sedimentação com o coagulante HCN 10% (m/v), visando a remoção dos pequenos flocos que ficam suspensos e necessitam de um tempo de sedimentação maior que 30 min;
- Aplicação de um auxiliar de floculação para a HCN 10% (m/v), o qual poderá contribuir para o aumento do tamanho e densidade dos flocos, promovendo melhor sedimentabilidade;
- Realização do ensaio de DQO da solução de HCN e TSG, visando ter discussões mais conclusivas sobre a relação DQO/DBO;
- Estudo focado na variação do gradiente de velocidade durante a floculação, por meio de imagens digitais, tanto nos pontos ótimos de tratamento quanto em alguns pontos de menor eficiência, avaliando assim o diâmetro fractal e a distribuição total de partículas (DTP), uma vez que a agitação poderá interferir na morfologia e formação dos flocos;
- Aplicação da HCN 10% (m/v) nas mesmas condições utilizadas neste trabalho, porém em um estudo de um efluente real coletado em indústria com características semelhantes ao do efluente sintético de laticínio avaliado nesta pesquisa, visando validar a ação da HCN e verificar se ocorrerá uma mesma tendência de comportamento.

REFERÊNCIAS

- ADEWUYI, A. S.; ADEWUMI, J. R. Optimization of coagulation-flocculation process for the treatment of wastewater using inorganic and three natural coagulants. **Journal of Engineering and Engineering Technology**, Akure, v. 12, n. 2, p. 260-265, 2018. Disponível em: <https://www.futajeet.com/index.php/jeet/article/view/174>. Acesso em: 8 ago. 2021.
- ALLEN, Terence. **Powder sampling and particle size measurement**. Wilmington: Chapman and Hall, 1997.
- ALVES, A. G. T. PACHECO, I. S.; CASTRO, J. N. S.; RIBEIRO, E. A. M.; AMARAL, F. A. Investigação da *dual flocculation* com coagulantes biodegradáveis e separação por flotação por ar dissolvido. In: ENCONTRO NACIONAL DE ESTUDANTES DE ENGENHARIA AMBIENTAL, 17.; FÓRUM LATINO-AMERICANO DE ENGENHARIA E SUSTENTABILIDADE, 5., 2019, João Pessoa. **Anais [...]**. João Pessoa: UFPB, 2019. p. 1-10. Disponível em: <https://www.even3.com.br/anais/eneeamb/162891-aplicacao-de-coagulantes-organicos-cationicos-sintetizados-por-inducao-de-micro-ondas-para-o-tratamento-de-efluen/>. Acesso em: 10 fev. 2020.
- ALVIM, C. S.; MARQUES, R. F. P. V. Avaliação da eficiência de remoção de poluentes de indústria de laticínio por meio de *Jar Test*. **Revista Augustus**, Rio de Janeiro, v. 24, n. 49, p. 209-223, 2019. DOI: <https://doi.org/10.15202/1981896.2019v24n49p209>. Disponível em: <https://revistas.unisuam.edu.br/index.php/revistaagustus/article/view/472>. Acesso em: 13 set. 2021.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 23rd ed. Washington: APHA, 2017.
- AMIRTHARAJAH, A.; MILLS, K. M. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. **Journal-American Water Works Association**, Hoboken, v. 74, n. 4, p. 210-216, 1982. DOI: <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1982.tb04890.x>. Disponível em: <https://awwa.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/j.1551-8833.1982.tb04890.x>. Acesso em: 10 set. 2021.
- ANDRADE, P. V.; PALANCA, C. F.; OLIVEIRA, M. A. C.; ITO, C. Y. K.; REIS, A. G. Use of Moringa oleifera seed as a natural coagulant in domestic wastewater tertiary treatment: Physicochemical, cytotoxicity and bacterial load evaluation. **Journal of Water Process Engineering**, Amsterdam, v. 40, p. 101859, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101859>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214714420307364>. Acesso em: 10 jun. 2021.
- ARBOLEDA, V. J. **Teoría y práctica de la purificación del agua**. Bogotá: ACODAL, 1992.
- ASHOK, P. K.; UPADHYAYA, K. Tannins are Astringent. **Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry**, New Delhi, v. 1, n. 3, p. 45-50, 2012. Disponível em: https://www.phytojournal.com/vol1Issue3/Issue_sept_2012/8.1.pdf. Acesso em: 10 ago. 2021.

- AZZINI, A.; GODOY, I. J.; GERIN, M. A. N. Dimensões das fibras da casca do amendoim. **Bragantia**, Campinas, v. 42, p. 267-270, 1983. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0006-87051983000100027>. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/250023441_Dimensoes_das_fibras_da_casca_do_amendoim. Acesso em: 10 fev. 2020.
- BAPTISTA, A. T. A.; SILVA, M. O.; GOMES, R. G.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, M. F.; VIEIRA, A. M. S. Protein fractionation of seeds of *Moringa oleifera* lam and its application in superficial water treatment. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 180, p. 114-124. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.040>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586617305774>. Acesso em: 15 mar. 2021.
- BARTIKO, D.; DE JULIO, M. Construção e emprego de diagramas de coagulação como ferramenta para o monitoramento contínuo da floculação em águas de abastecimento. **Revista Ambiente & Água**, Taubaté, v. 10, n. 1, p. 71-81, 2015. DOI: <https://doi.org/10.4136/ambiente-agua.1239>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ambiagua/a/ScdmFbTv4RZb3KrbC3YDzRf/abstract/?lang=pt> Acesso em: 10 jan 2021.
- BATTESTIN, V.; MATSUDA, K. L.; MACEDO, A. G. Fontes e aplicações de taninos e tanases em alimentos. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 15, n. 1, p. 63-72, 2004. Disponível em: <http://serv-bib.fcfar.unesp.br/seer/index.php/alimentos/article/view/58/75>. Acesso em: 20 ago. 2021.
- BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; DÁVILA-ACEDO, M. A. Optimization of the synthesis of a new coagulant from a tannin extract. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 186, n. 2-3, p.1704-1712, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.075>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0304389410016559?token=6CA6727601E8F85CEC148729BE7AF787090AE9F5D6D8711D1744C0D73F5C4DB3AA4DCD3DDCF3C307E3C875B9E73E08EB&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114050612>. Acesso em: 10 jan. 2020.
- BHANDARI, V. M.; RANADE, V. V. **Industrial wastewater treatment, recycling and reuse**. Oxônia: Butterworth-Heinemann, 2014.
- BHERING, L. L. Rbio: A tool for biometric and statistical analysis using the R platform. **Crop Breeding and Applied Biotechnology**, Viçosa, MG, v. 17, n.2, p. 187-190, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1590/1984-70332017v17n2s29>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cbab/a/ndxxG8NyDnqfh9vDH48WTrK/abstract/?lang=en>. Acesso em: 15 mar. 2021.
- BIGAND, V.; PINEL, C., PEREZ, D. D. S.; RATABOUL, F.; HUBER, P.; PETIT-CONIL, M. Cationisation of galactomannan and xylan hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 85, n. 1, p. 138-148, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.02.005>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S014486171100110X?token=E0038A4EC967ECD4477D43BA41A3AAD966FA990C03541DA67F00837BB2D53D9237E66C14AF16491D3DEE146B348DDAE5&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114050656>. Acesso em: 22 fev. 2021.

BONDY, S. C. Low levels of aluminum can lead to behavioral and morphological changes associated with Alzheimer's disease and age-related neurodegeneration. **Neurotoxicology**, Little Rock, v. 52, p. 222-229, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2015.12.002>.

Disponível em:

<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0161813X1530036X?token=B841BC0ADB1D71B2F9750751998536B371711DC301EED999CA6C3037E0FE32192E53234E5A7A13CAAEE4C35E7557B128&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114050729>. Acesso em: 10 jan. 2020.

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**, Maringá, v. 32, n. 2, p. 167-170, 2010. DOI: <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v32i2.8238>. Disponível em:

<https://periodicos.uem.br/ojs/index.php/ActaSciTechnol/article/view/8238/8238>. Acesso em: 20 jul. 2020.

BONDY, C. S. The neurotoxicity of environmental aluminum is still an issue.

Neurotoxicology, Little Rock, v. 31, n. 5, p. 575-581, 2010. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.neuro.2010.05.009>. Disponível em:

<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0161813X10000975?token=3B8E76F44DD987689B7609D57BF32BF5293FC76218644A023000C617BA319F0CFB2E35ABECD4F7188899BE6B7EFA40D6&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114205902>. Acesso em: 10 jan. 2020.

BOULAADJOL, S.; ZEMMOURI, H.; BENDJAMA, Z.; DROUICHE, N. A novel use of Moringa oleifera seed powder in enhancing the primary treatment of paper mill effluent.

Chemosphere, Oxford, v. 206, p. 142-149, 2018. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.123>. Disponível em:

<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0045653518307720?token=F86D11D2C377ECF36F19940B335F12DF2DACE0CFB8008B1C3062402E57C515AF6BE885EF7063CF9AEC18F35F8300F132&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114050853>. Acesso em: 10 jan. 2020.

BRANDT, A.; GRÄSVIK, J.; HALLETT, J. P.; WELTON, T. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 15, n. 3, p. 550-583. 2013. DOI: [10.1039/C2GC36364J](https://doi.org/10.1039/C2GC36364J). Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2012/gc/c2gc36364j>. Acesso em: 22 fev. 2021.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L. **Introdução à engenharia ambiental: o desafio do desenvolvimento sustentável**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: Cetesb, 1993.

BRIÃO, V. B. **Estudo de prevenção à poluição de resíduos líquidos em uma indústria de laticínios**. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2000.

BUCKERIDGE, M. S.; SANTOS, W. D.; SOUZA, A. P. As rotas para o etanol celulósico no Brasil. In: CORTEZ, L. A. B. (coord.). **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blucher, 2010.

BUBAKOVA, P.; PIVOKONSKY, M.; FILIP, P. Effect of shear rate on aggregate size and structure in the process of aggregation and at steady state. **Powder Technology**, Lausanne, v. 235, p.540-549, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2012.11.014>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0032591012007632?token=74297697CC9E2EF64A9F9AC3523468FEF225CEE815D4BAD68EE42BB8926F7308F98E196FF3270A9B4B17C382F5ED378F&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114051810>. Acesso em: 10 set. 2021.

BYYLUND, G. **Tetra Pak dairy processing handbook**. Sweden: Tetra Pak Processing System, 1995.

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. *In*: ANDRADE, D. F. (ed.) **Recursos Hídricos em foco**. 1. ed. Belo Horizonte: Editora Poisson, 2019. v. 1, cap. 3, p. 22-28. DOI: [10.36229/978-85-7042-188-3](https://www.poisson.com.br/livros/recursos_hidricos/volume1/recursos_hidricos_em_foco_volumel.pdf). Disponível em: https://www.poisson.com.br/livros/recursos_hidricos/volume1/recursos_hidricos_em_foco_volumel.pdf. Acesso em: 10 fev. 2020.

CASTRO, J. N. S. **Síntese de Hemiceluloses catiônicas por indução de micro-ondas para utilização como coagulante em tratamento de efluentes industriais**. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/30605/5/S%C3%ADnteseDeHemiceluloses.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2021.

CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de efluentes industriais**. São Paulo: Engenho, 2016.

CECHETTI, M. P. **Análise técnica da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de laticínios**. 2012. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Faculdade de Engenharia e Arquitetura, Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2012. Disponível em: <http://usuarios.upf.br/~engeamb/TCCs/2012-2/MATHEUS%20PINTO%20CECHETTI.pdf>. Acesso em: 13 de jun. 2020.

CHOY, S. Y.; PRASAD, K. M. N.; WU, T. Y.; RAGHUNANDAN, M. E.; RAMANAN, R. N. Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification. **Journal of environmental sciences**, Amsterdam, v. 26, n. 11, p. 2178-2189, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.09.024>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S100107421400165X?token=A53866A5AD5E376FE4DBF51802C908F5F10E854120A6C254075ABCD548A3FF1FC9C08FDCAB93B7D374FA834EF19DCD32&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114052043>. Acesso em: 10 jan. 2020.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (SP). **Guia técnico ambiental de produtos lácteos**. São Paulo: CETESB, 2008. (Série P+L). Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/consumosustentavel/wp-content/uploads/sites/20/2013/11/laticinio.pdf>. Acesso em: 15 maio 2021.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (Brasil). **Grãos: safra 2021/22: 4º levantamento.** Brasília, DF: CONAB, 2022. (Acompanhamento da safra brasileira), v. 9, n. 4. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/gaos/boletim-da-safra-de-gaos>. Acesso em: 10 de set. de 2021.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (Brasil). **Safra brasileira de grãos, quarto levantamento**, v.8. n. 4, p. 1-85, 2021. Disponível em: <http://conab.gov.br>. Acesso em: 10 de set. de 2021.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). **Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011.** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasília, DF: CONAMA, 2011. Disponível em: https://www.adasa.df.gov.br/images/stories/anexos/8Legislacao/Res_CONAMA/Resolucao_CONAMA_430_2011.pdf. Acesso em: 13 jun. 2021.

COSTA, T. F. R. **Investigação de diagramas de coagulação utilizando coagulantes e auxiliares de coagulação de fontes renováveis.** 2013. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/17395/1/InvestigacaoDiagramasCoagulacao.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2020.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações.** São Paulo: Edgard Blucher, 2011.

DHIMAN, S.; MUKHERJEE, G.; KUMAR, A.; MUKHERJEE, P.; VEREKAR, S. A.; DESHMUKH, S. K. Fungal Tannase: Recent Advances and Industrial Applications. **Developments in Fungal Biology and Applied Mycology**, New York, v. 2, n. 8, p. 295–313, 2017. DOI: https://doi.org/10.1007/978-981-10-4768-8_16. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-981-10-4768-8_16. Acesso em: 8 ago. 2021.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água.** 2. ed. São Carlos: Rima, 2005. v. 2. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522006000200001>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/tNyfCDcDBYK9VMwXMMQqnJP/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 20 jul. 2020.

DI BERNARDO, L.; PAZ, L. P. S. **Seleção de tecnologias de tratamento de água.** São Carlos: LDIBE, 2008. v. 1.

FARINAS, C. S. A parede celular vegetal e as enzimas envolvidas na sua degradação. São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2011. (Embrapa Instrumentação. Documentos 54). Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/919344/1/DOC542011.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2020.

FAVARETTO, D.; BRIÃO, V.; COLLA, L.; HEMKEMEIER, M. Análise técnica do processo de tratamento de efluentes de empresa de laticínios da região de Passo Fundo/RS. **Revista CIATEC-UPF**, Passo Fundo, v. 7, n. 2, p. 18-30, 2015. DOI: <https://doi.org/10.5335/ciatec.v7i2.3945>. Disponível em: <http://seer.upf.br/index.php/ciatec/article/view/3945/3511>. Acesso em: 13 jun. 2020.

FERREIRA, D. F. SISVAR: a computer analysis system to fixed effects split plot type designs. **Revista Brasileira de Biometria**, Lavras, v. 37, n. 4, p. 529-535, 2019. DOI: <https://doi.org/10.28951/rbb.v37i4.450>. Disponível em: <https://biometria.ufla.br/index.php/BBJ/article/view/450/251>. Acesso em: 15 mar. 2021.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE MINAS GERAIS. **Guia técnico ambiental da indústria de laticínios**. Belo Horizonte: FIEMG/FEAM, 2014.

FONTANELLE, M. N. **Tratamento de efluentes líquidos da indústria de laticínios de Minas Gerais**. Belo Horizonte: UFMG, 2006.

FRIGHETTO, R. T. S.; FRIGHETTO, N.; SCHNEIDER, R. P.; FERNANDES LIMA, P. C. O potencial da espécie *Moringa oleifera* (*Moringaceae*). I. A planta como fonte de coagulante natural no saneamento de águas e como suplemento alimentar. **Revista Fitos**, Jacarepaguá, v. 3, n. 2, p. 78-88. 2007. Disponível em: <https://revistafitos.far.fiocruz.br/index.php/revista-fitos/article/view/76/75>. Acesso em: 15 mar. 2021.

GAUSSIAN 16, REVISION C.01, FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; LI, X.; CARICATO, M.; MARENICH, A. V.; BLOINO, J.; JANESKO, B. G.; GOMPERS, R.; MENNUCCI, B.; HRATCHIAN, H. P.; ORTIZ, J. V.; IZMAYLOV, A. F.; SONNENBERG, J. L.; WILLIAMS-YOUNG, D.; DING, F.; LIPPARINI, F.; EGIDI, F.; GOINGS, J.; PENG, B.; PETRONE, A.; HENDERSON, T.; RANASINGHE, D.; ZAKRZEWSKI, V. G.; GAO, J.; REGA, N.; ZHENG, G.; LIANG, W.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; THROSSELL, K.; MONTGOMERY, J. A., JR.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M. J.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E. N.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KEITH, T. A.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A. P.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; ADAMO, C.; CAMMI, R.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; FARKAS, O.; FORESMAN, J. B.; FOX, D. J. **Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA**, 2016.

GÁSPÁR, M.; KÁLMÁN, G.; RÉCZEY, K. Corn fiber as a raw material for hemicellulose and ethanol production. **Process Biochemistry**, London, v. 42, n. 7, p.1135-1139. 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2007.04.003>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1359511307001109?token=5D40D479E583DF176AFEE899882AA70C6F6449A15A159CA9B2DB5119D8394A47CC22865785FB8C90DBD F357AC665CEEA&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114053104>. Acesso em: 10 jan. 2020.

- GAUTHIER, E.; FORTIER, I.; COURCHESNE, F.; PEPIN, P.; MORTIMER, J.; GAUVREAU, D. Aluminum forms in drinking water and risk of Alzheimer's disease. **Environmental Research**, San Diego, v. 84, n. 3, p. 234-246, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1006/enrs.2000.4101>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S001393510094101X?token=63AE73C2601306C548BC20C271B684F064D55076FA59ACA294803680EDC983EA580824F678DBCC4B7BD4F726C6394E37&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114053126>. Acesso em: 8 ago. 2020.
- GENSEMER, R. W.; PLAYLE, R. C. The bioavailability and toxicity of aluminum in aquatic environments. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, London, v. 29, n. 4, p. 315-450, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1080/10643389991259245>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/10643389991259245?needAccess=true>. Acesso em: 8 ago. 2020.
- GONÇALVES, L. S. M. **Evolução do diâmetro fractal de agregados formados a partir de água com baixa turbidez**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia civil) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/20168>. Acesso em: 15 out. 2021.
- GUERREIRO, M. A. V. **Revestimento de tanino e nanocerâmico como proteção temporária para aço galvanizado e eletrozincado**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/214168>. Acesso em: 20 nov. 2021.
- HAMEED, Y. T.; IDRIS, A.; HUSSAIN, S. A.; ABDULLAH, N. A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater: Chemical composition, performance assessment compared to Polyaluminum chloride, and application in a pilot plant. **Journal of environmental management**, London, v. 184, p. 494-503, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.033>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0301479716308179?token=B3610E163EAA831AF95A47112444C09F06DAF46F4AAAD414E2671B4006A765DD9F39CA981EF1A8D75837AED73166D5EC&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114053324>. Acesso em: 08 ago. 2020.
- HASLAM, E. **Chemistry of vegetable tannins**. New York: Academic Press, 1966.
- HELLER, L.; PÁDUA, V. L. (org.). **Abastecimento de água para consumo humano**. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2016. v. 1- v. 2. (Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos: EESC – USP, 2007.
- IBGE. **Sistema IBGE de Recuperação Automática - SIDRA**. Rio de Janeiro: IBGE, 2019. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/ppm/quadros/brasil/2019>. Acesso em: 17 abr. 2021.

JANCZUKOWICZ, W.; ZIELIŃSKI, M.; DĘBOWSKI, M. Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production. **Bioresource Technology**, Barking, v. 99, n. 10, p. 4199-4205, 2008.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.077>. Disponível em:

<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0960852407007122?token=2E3D120049B3FA7278B887216948BF8E30DE639EAB79AD455D193EC1A699F3FD168ABA46A1EF315205EAD20DBDE02147&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114053417>. Acesso em: 13 jun. 2020.

JAGABA, A. H.; KUTTY, S. R. M.; HAYDER, G., BALOO, L.; GHALEB, A. A. S.; LAWAL, I. M.; ABUBAKAR, S.; AL-DHAWI, B. N.M.Y., ALMAHBASHI, N. M. Y. S.; UMARU, I. Degradation of Cd, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn by Moringa-oleifera, zeolite, ferric-chloride, chitosan and alum in an industrial effluent. **Ain Shams Engineering Journal**, Amsterdam, v. 12, n. 1, p. 57-64, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.asej.2020.06.016>.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2090447920301738?via%3Dihub>. Acesso em: 18 de ago. 2021.

JUNIOR, O. M. C.; BARROS, M. A. S. D.; PEREIRA, N. C. Study on coagulation and flocculation for treating effluents of textile industry. **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá, v. 35, n. 1, p. 83-88, 2013. DOI: <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v35i1.11685>.

Disponível em:

https://periodicos.uem.br/ojs/index.php/ActaSciTechnol/article/view/11685/pdf_1. Acesso em: 22 fev. 2021.

JUNKER, B. Measurement of bubble and pellet size distributions: past and current image analysis technology. **Bioprocess and biosystems engineering**, Berlin, v. 29, n. 3, p. 185-206, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00449-006-0070-3>. Disponível em:

<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s00449-006-0070-3.pdf>. Acesso em: 8 ago. 2020.

JUSTINA, M. D.; KEMPKA, A. P.; SKORONSKI, E. Tecnologias empregadas no tratamento de efluentes de laticínios do vale do rio braço do Norte-SC. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, Maringá, v. 10, n. 3, p. 809-824, 2017. DOI: <https://doi.org/10.17765/2176-9168.2017v10n3p809-824>. Disponível em:

<https://periodicos.unicesumar.edu.br/index.php/rama/article/view/4686/3038>. Acesso em: 10 jan. 2020.

JUSTINA, M. D.; MUNIZ, B. R. B.; BRÖRING, M. M.; COSTA, V. J.; SKORONSKI, E. Using vegetable tannin and polyaluminium chloride as coagulants for dairy wastewater treatment: A comparative study. **Journal of Water Process Engineering**, Amsterdam, v. 25, p. 173-181, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.08.001>. Disponível em:

<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S2214714418304549?token=84E0A2187905AF838C764CB271D7F433D2ABC803C232C3F38702243BE7C1161D79D1A57FCCB8EF41462D9BD35C53FD1B&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114053525>. Acesso em: 10 jan. 2020.

KAČURÁKOVÁ, M.; EBRINGEROVA, A.; HIRSCH, J.; HROMADKOVA, Z. Infrared study of arabinoxylans. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 66, n. 3, p. 423-427, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740660323>. Disponível em:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/jsfa.2740660323>. Acesso em: 15 mar. 2021.

KAMIWADA, W. Y.; ANDRADE, P. V.; REIS, A. G. Emprego do cloreto de polialumínio em estudos de tratabilidade de água de abastecimento via coagulação, floculação e sedimentação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 5, p. 667-676, 2020.

DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-4152202020180005>. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/esa/a/8XsyPZ7TtW6wXMP7rZHpgdf/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 20 jul. 2020.

KANSAL, S. K.; KUMARI, A. Potential of *M. oleifera* for the treatment of water and wastewater. **Chemical Reviews**, Washington, v. 114, n. 9, p. 4993-5010, 2014. DOI:

<https://doi.org/10.1021/cr400093w>. Disponível em:

[https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr400093w?casa_token=V_52800-](https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr400093w?casa_token=V_52800-cVYAAAAA:Up8k4Z8cWWtdAUbRWPefs1IITcUZyv1nAO0qbiCRqpPpFyaOV09f3Occe)

[cVYAAAAA:Up8k4Z8cWWtdAUbRWPefs1IITcUZyv1nAO0qbiCRqpPpFyaOV09f3Occe](https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr400093w?casa_token=V_52800-cVYAAAAA:Up8k4Z8cWWtdAUbRWPefs1IITcUZyv1nAO0qbiCRqpPpFyaOV09f3Occe) QIO4zgKV0AlBo2WVAAtBPOE. Acesso em: 15 out. 2021.

KAPSE, G.; PATOLIYA, P.; SAMADDER, S. R. Characterisation of coal washery effluent and optimisation of coagulation behaviour of *Moringa oleifera* seed as a coagulant.

Environmental Monitoring and Assessment, Dordrecht, v. 189, n. 3, p. 1-12, 2017.

DOI: <http://10.1007/s10661-017-5844-3>. Disponível em:

<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s10661-017-5844-3.pdf>. Acesso em: 8 ago 2020.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie**, Weinheim, v. 44, n.22, p. 3358-3393, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>. Disponível em:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/anie.200460587>. Acesso em: 22 fev. 2021.

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

Disponível em: <https://periodicos.furg.br/vetor/article/view/2009/2143>.

Acesso em: 8 ago. 2021.

KRUPIŃSKA, I. Aluminium drinking water treatment residuals and their toxic impact on human health. **Molecules**, Basel, v. 25, n. 3, p. 641, 2020.

DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules25030641>. Disponível em:

<https://www.mdpi.com/1420-3049/25/3/641/htm>. Acesso em: 8 ago. 2020.

KURNIAWAN, S. B.; ABDULLAH, S. R. S.; IMRON, M. F.; SAID, N. S. M.; ISMAIL, N.; HASAN, H. A.; OTHMAN, A. R.; PURWANTI, I. F. Challenges and Opportunities of Biocoagulant/Biofloculant Application for Drinking Water and Wastewater Treatment and Its Potential for Sludge Recovery. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, Basel, v. 17, n. 24, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph17249312>.

Disponível em: <https://www.mdpi.com/1660-4601/17/24/9312/htm>. Acesso em: 10 jan. 2020.

LAMB, L. H.; DECUSATI, O. G. M. Manufacturing process for quaternary ammonium tannate, a vegetable coagulating and flocculating agent. **US Patent**, [s.l.], v. 6, p. 478-986, 2002. Disponível em:

<https://patentimages.storage.googleapis.com/e8/7a/d1/0fa36eccc08a4b/US6478986.pdf>.

Acesso em: 8 ago. 2020.

LANDIM A. S.; RODRIGUES FILHO G.; SOUSA R. M. F.; RIBEIRO E. A. M.; 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. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 23, n. 4, p. 468-472, 2013.

DOI: <https://doi.org/10.4322/polimeros.2013.054>. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/po/a/tn8wHPBRMVP9tvGfNpXNBgJ/?format=pdf&lang=en>. Acesso em: 10 jan. 2020.

LEWIN, M.; GOLDSTEINS. I. S. **Wood structure and composition**. New York: M. Dekke, 1991.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 2. ed. Campinas: Editora Átomo, 2008. 444p.

LIMA, G. J. A. **Uso de polímero natural do quiabo como auxiliar de floculação e filtração em tratamento de água e esgoto**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Disponível em:

http://www.peamb.eng.uerj.br/trabalhosconclusao/2007/GuilhermeJulioMdeAbreuPEAMB_2007.pdf. Acesso em: 8 ago. 2020.

LIMA, P. R.; DE ALMEIDA, I. V.; VICENTINI, V. E. P. Os diferentes tipos de coagulantes naturais para o tratamento de água: uma revisão. **Evidência**, Joaçaba, v. 20, n. 1, p. 1-14, 2020. DOI: <https://doi.org/10.18593/eba.24704>. Disponível em:

<https://portalperiodicos.unoesc.edu.br/evidencia/article/view/24704/14834>. Acesso em: 10 jan. 2020.

LIU, T.; CHEN, Z. L.; YU, W. Z.; SHEN, J. M.; GREGORY, J. Effect of two-stage coagulant addition on coagulation-ultrafiltration process for treatment of humic-rich water. **Water Research**, New York, v. 45, n. 14, p. 4260-4268, 2011.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.037>. Disponível em:

<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0043135411003101?token=C5EA61BEBB0812B9D6A9C20FEC05DC7F69A4B20206D69BC1A8F3BF7086A0142C8E70A2F763C4BD88CEDAAEB6552FAA66&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114054203>. Acesso em: 10 set. 2021.

LOLOEI, M.; ALIDADI, H.; NEKONAM, G.; KOR, Y. Study of the coagulation process in wastewater treatment of dairy industries. **International Journal of Environmental Health Engineering**, Abingdon, v. 3, n. 1, 2014.

DOI: <http://dx.doi.org/10.4103/2277-9183.132684>. Disponível em:

<https://www.ijehe.org/article.asp?issn=22779183;year=2014;volume=3;issue=1;spage=12;epage=12;aulast=Loloei>. Acesso em: 15 mar. 2021.

LOPES, E. C.; SANTOS, S. C.; PINTOR, A. M.; BOAVENTURA, R. A.; BOTELHO, C. M. Evaluation of a tannin-based coagulant on the decolorization of synthetic effluents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 7, n. 3, p. 103125, 2019.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103125>. Disponível em:

<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S2213343719302489?token=8BDB78080EF8EE405C5BC71C633E49C9B1ED9C612BF9324D0455A48A330478739522BA61E8A5031C49458327DBB08606&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114054312>. Acesso em: 22 fev. 2021.

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

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140875>. Disponível em:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720344041?casa_token=29nZIVaByoEAAAAA:cJMEPb2FAF2HLt2pfTbL17PIE_MIZu-

WiyiLyqoMMkQqpVUJcpfeRCPwdM7xmedEG8UUJUnY8w. Acesso em: 8 ago. 2021.

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**, Niterói, v. 6, n. 1, p. 2-15, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20140002>. Disponível em: <http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/v6n1a02.pdf>.

Acesso em: 8 ago. 2020.

MARTIN, C.; ALRIKSSON, B.; SJODE, A.; NILVEBRANT, N-O.; JONSSON, L. J. Dilute sulfuric acid pretreatment of agricultural and agro-industrial residues for ethanol production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Clifton, v. 136-140, p. 339-352, 2007.

DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-60327-181-3_30. Disponível em:

<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F978-1-60327-181-3.pdf>. Acesso em: 22 fev. 2021.

MAT YASIN, N.M.F.; HOSSAIN, M.S.; H.P.S., A.K.; ZULKIFLI, M.; AL-GHEETHI, A.; ASIS, A.J.; YAHAYA, A.N.A. Treatment of palm oil refinery effluent using tannin as a polymeric coagulant: isotherm, kinetics, and thermodynamics analyses. **Polymers**, Basel, v. 12, n. 10, p. 2353, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym12102353>. Disponível em:

<https://www.mdpi.com/2073-4360/12/10/2353/htm>. Acesso em: 10 jan. 2020.

MATHURAM, M.; MEERA, R.; VIJAYARAGHAVAN, G. Application of locally sourced plants as natural coagulants for dye removal from wastewater: A review. **Journal of Material and Environmental Sciences**, Oujda, v. 9, n.7, p. 2058–2070, 2018. Disponível em:

https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol9/vol9_N7/227-JMES-3631-Mathuram.pdf.

Acesso em: 8 ago. 2020.

METCALF, L.; EDDY, H. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**, 5th ed. New York: McGraw-Hill, 2016.

MILLER, R. G.; KOPFLER, F. C.; KELTY, K. C.; STOBBER, J. A.; ULMER, N. S. The occurrence of aluminum in drinking water. **Journal American Water Works Association**, Denver, v. 76, n. 1, p. 84-91, 1984. DOI: <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1984.tb05267.x>.

Disponível em:

<https://www.jstor.org/stable/pdf/41271822.pdf?refreqid=excelsior%3Aa676d6de12387034f45478f28a7f6879>. Acesso em: 8 ago. 2020.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F. R.; MARCONCINI, J. M. **Procedimentos para análise lignocelulósica**, Campina Grande: EMBRAPA Algodão, 2010. (EMBRAPA Algodão. Documentos, 236). Disponível

em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/883400/1/DOC236.pdf>.

Acesso em: 15 mar. 2021.

MORUZZI, R. B.; REALI, M. A. P. Método para determinação de distribuição de tamanho de microbolhas (DTMB) em sistemas flotação (FAD) para tratamento de águas utilizando a análise de imagem digital. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 3, p. 273-283, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522007000300007>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/HWyc9CnK8hFrHKRGnq99Qj/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 15 mar. 2021.

MORUZZI, R. B. **Avaliação da influência da distribuição de Tamanho de Partículas e do binômio velocidade/tempo de detenção na zona de reação no desempenho da flotação com utilização de sonda ultrassônica e técnica de análise por imagem**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-04072007-170028/publico/TESE2005_MORUZZI.pdf. Acesso em: 15 mar. 2021.

MUNIZ, G. L.; BORGES, A. C.; SILVA, T. C. F. Performance of natural coagulants obtained from agro-industrial wastes in dairy wastewater treatment using dissolved air flotation. **Journal of Water Process Engineering**, Amsterdam, v. 37, p. 1-13, 2020a. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101453>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S2214714420303317?token=80C5D2DD7A030E9A4A3B9763BC6DB628A7A1BE8F0016D3A97F3348190463C0A479118A65401A682874F168B248C5A90D&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114045849>. Acesso em: 10 jan. 2020.

MUNIZ, G. L.; BORGES, A. C.; SILVA, T. C. F. Assessment and optimization of the use of a novel natural coagulant (*Guazuma ulmifolia*) for dairy wastewater treatment. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 744, p. 1-11, 2020b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140864>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S004896972034393X?token=CB8A9642D3B98E8E46EFC0FA9FA6396B78FDCDA78AFF852FD42FAF74ECA0395B78670FAEEC9A8623CD3B52F8378EA064&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114045825>. Acesso em: 8 ago. 2020.

NUNES, J. A. **Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais**. 3. ed. Aracaju: Info Graphics Gráfica e Editora Triunfo, 2001.

OLDONI, B.T. **Tanino como alternativa ao uso de coagulantes químicos no tratamento de efluente de laticínio**. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2020. Disponível em: <http://repositorio.uricer.edu.br/bitstream/35974/276/1/Bianca%20Trindade%20Oldoni.pdf>. Acesso em: 13 jun. 2020.

OLIVEIRA, A. L.; MORENO, P.; DA SILVA, P. A. G.; DE JULIO, M.; MORUZZI, R. Effects of the fractal structure and size distribution of flocs on the removal of particulate matter. **Desalination and Water Treatment**, Hopkinton, v. 57, n. 36, p. 1-12, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1081833>. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Rodrigo-Moruzzi/publication/281382431_Effects_of_the_fractal_structure_and_size_distribution_of_flocs_on_the_removal_of_particulate_matter/links/562e302708ae518e3483573d/Effects-of-the-fractal-structure-and-size-distribution-of-flocs-on-the-removal-of-particulate-matter.pdf. Acesso em: 15 mar. 2021.

OLIVEIRA, A. S. **Avaliação da morfologia e da distribuição do tamanho de partículas para pontos distintos do diagrama de coagulação/floculação**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/21559/1/AvaliacaoMorfologiaDistribui%c3%a7%c3%a3o.pdf>. Acesso em: 15 de mar. 2021.

OKOLO, B. I.; NNAJI, P. C.; MENKITI, M. C.; ONUKWULI, O. D. A kinetic investigation of the pulverized okra pod induced coag-flocculation in treatment of paint wastewater. **American Journal of Analytical Chemistry**, Irvine, v. 6, n. 07, p. 610, 2015. DOI: <http://10.4236/ajac.2015.67059>. Disponível em: https://www.scirp.org/pdf/AJAC_2015063014393029.pdf. Acesso em: 10 jan. 2020.

OTHMAN, N.; ABD-RAHIM, N. S.; TUAN-BESAR, S. N. F.; MOHD-ASHARUDDIN, S., KUMAR, V. A Potential Agriculture Waste Material as Coagulant Aid: Cassava Peel. *In*: IOP CONFERENCE Series: materials science and engineering. Bristol: IOP Publishing, 2018. p. 012022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/311/1/012022>. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/311/1/012022/pdf>. Acesso em: 8 ago. 2020.

PACHECO, I. S.; ALVES, A. G. T.; LIMA, M.; FREITAS, A. B.; AMARAL, F. A. Aplicação de coagulante à base de tanino no tratamento de efluente industrial com foco na redução de turbidez. *In*: CONGRESSO VIRTUAL DE ESTUDANTES E PROFISSIONAIS DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA, 1., 2020, Goiânia. **Anais [...]**. Goiânia: Ambiente Virtual, 2020. p. 1-10. DOI: <http://dx.doi.org/10.29327/ConVEPEAS.271412>. Disponível em: <https://even3.blob.core.windows.net/anais/271412.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2021.

PAL, S.; MAL, D.; SINGH, R. P. Cationic starch: an effective flocculating agent. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 59, n. 4, p. 417-423, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.06.047>. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861704004199?casa_token=w1puaQsSw1kAAAAA:7CrU4TvxOw_1_C27qa599YSp7t3vTGEaFMZSrI5A-JRAeXH22DcbQU1nnF1XSQ9vdlA5-c-ZWw. Acesso em: 22 fev. 2021.

PARK, S. J.; SEO, M. K. **Interface Science And Composites**. Amsterdam: Elsevier, 2011.

PAYAL, R. S.; BHARATH, R.; PERIYASAMY, G.; BALASUBRAMANIAN, S. Density functional theory investigations on the structure and dissolution mechanisms for cellobiose and xylan in an ionic liquid: gas phase and cluster calculations. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 116, n. 2, p. 833-40, 2012. DOI:

<https://doi.org/10.1021/jp207989w>. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp207989w>. Acesso em: 15 mar. 2021.

PEDROSO, K.; TAVARES, C. R. G.; JANEIRO, V.; SILVA, T. L. D.; DIAS, P. Z. Avaliação do tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá, Paraná, por processo de coagulação/floculação com Tanfloc SG®. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, Ponta Grossa, v. 4, n. 2, p. 87-98, 2012. Disponível em:

<http://repositorio.uem.br:8080/jspui/bitstream/1/3551/1/000210398.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2021.

PENG, P.; PENG, F.; BIAN, J.; XU, F.; SUN, R. Studies on the starch and hemicelluloses fractionated by graded ethanol precipitation from bamboo *Phyllostachys bambusoides* f. shouzhui Yi. **Journal of agricultural and food chemistry**, Easton, v. 59, n. 6, p. 2680-88, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/jf1045766>. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jf1045766>. Acesso em: 15 mar. 2021.

PEREIRA, JUNIOR, N.; BON, E. P. S.; FERREIRA, M. A. **Tecnologia em bioprocessos**. 1. ed. Rio de Janeiro: UFRJ, 2008. (Séries em Biotecnologia, v.1).

PEREIRA, M. S.; BORGES, A. C.; MUNIZ G. L., HELENO, F. F.; FARONI, L. R. D. Dissolved air flotation optimization for treatment of dairy effluents with organic coagulants. **Journal of Water Process Engineering**, Amsterdam, v. 36, p. 101270, 2020. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101270>. Disponível em:

<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S2214714420301495?token=AE165BCB497F2BEDD7A556E1D6644531E70D276A4F4C7B44D1C39600CF40F189F19E55363E6738FDB4C49D9D80E880AE&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114041318>. Acesso em: 15 mar. 2021.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L (ed.). **Handbook of adhesive technology**. Boca Raton: CRC Press, 2018.

PORTO, C. M.; SANTANA, L. C.; MORGON, N.H. W2SDD theory for computational thermochemistry: study of the addition of hydrogen halide to propene. **Theoretical Chemistry Accounts**, Berlin, v. 139, n. 7, p. 1-9, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00214-020-02630-y>. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s00214-020-02630-y.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2021.

PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F.; RIVAS, J. Cheese whey management: A review. **Journal of Environmental Management**, London, v. 110, p. 48-68, 2012. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.05.018>. Disponível em:

<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0301479712002769?token=B0B199A481C56E855126A316DD1F7E6AADF0DAD4F67343215DB5704157E6885A4449146BBEE8A0BC8E46E1A48E6C275D&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114041218>. Acesso em: 13 jun. 2021.

PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F.; RIVAS, J. Cheese whey wastewater: Characterization and treatment. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 445, p. 385-396, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.038>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0048969712015896?token=8A87D6360F1571308B40030ED0DE297702030FC50B299A4846184BB1F76C22AEF4D0227DB260439E6DA5C5C13D691DB6&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114041151>. Acesso em: 13 jun. 2021.

RAPPÉ, A. K.; CASEWIT, C. J.; COLWELL, K. S.; GODDARD III, W. A.; SKIFF, W. M. A full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 114, n. 25, p. 10024-10035, 1992. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja00051a040>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00051a040>. Acesso em: 15 mar. 2021.

ZETA-METER. **Everything you want to know about Coagulation & Flocculation**. Staunton: Zeta-Meter, Inc., 1993. Disponível em: <http://www.zeta-meter.com/coag.pdf>. Acesso em: 20 jul. 2020.

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**, Essex, v. 91, n. 11, p. 2579-2587, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.05.008>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0141391006001789?token=A933A98712BCA1CC705CAA85864D1BB3D9E4696596008C21ECAE5D29E2435F78E8F3DA730ADE0DBC97E531D4C5C7EEF9&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114041105>. Acesso em: 22 fev. 2021.

REN, J. L.; LIU, C. F.; SUN, R. C.; SHE, D.; LIU, J. C. Preparation and characterization of sugarcane bagasse hemicellulosic derivatives containing quaternary ammonium groups in various media. **E-Polymers**, Berlin, v.7, n. 61, p. 1-9, 2007a. DOI: <https://doi.org/10.1515/epoly.2007.7.1.716>. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/epoly.2007.7.1.716/html>. Acesso em: 22 fev. 2021.

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**, Barking, v. 67, n. 3, p. 347-357, 2007b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.06.002>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0144861706002803?token=642D118757EEF3E9E276BE04A2F876D587D4011B951E08700F4397C946377A6A137486AB462AEED4736209F235707A65&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114041001>. Acesso em: 15 mar. 2021.

REN, P.; NAN, J.; ZHANG, X.; ZHENG, K. Analysis of floc morphology in a continuous-flow flocculation and sedimentation reactor. **Journal of Environmental Sciences**, Los Angeles, v. 52, p. 268-275, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2016.04.007>.

Disponível em:

<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1001074216301152?token=D6CB0152140A8751840008686CD605E429CD4030C09FA39C6B10199A25DB38708D37362F1424035E53AFFFA DD6A470A7&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114040756>. Acesso em: 8 ago. 2020.

RESENDE, M. A. **Uso do tanino associado ao sulfato de alumínio como coagulantes para o tratamento de efluente de lavanderia industrial**. 2018. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

Disponível em:

<https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/22069/5/UsTaninoAssociado.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2020.

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**, São Paulo, v. 40, p. 17-24, 2017a. DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20160147>. Disponível em:

<http://static.sites.s bq.org.br/quimicanova.s bq.org.br/pdf/AR20160110.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2020.

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**, Budapest, v. 11, n. 6, p. 504-507, 2017b. DOI: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.47>. Disponível em: <https://www.proquest.com/docview/1906046861?pq-origsite=gscholar&fromopenview=true>. Acesso em: 10 jan. 2020.

RIBEIRO, E. A. M. **Lignocelulósicos nos processos de purificação de biodiesel por via úmida utilizando flocculantes de fontes renováveis e processo de separação com membranas de celulose regenerada**, 2017. Tese (Doutorado em Biocombustível) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017. Disponível em:

<https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/18660/1/LignocelulosicosProcessosPurificacao.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2020.

RICHTER, C. A. **Água: métodos e tecnologia de tratamento**. São Paulo: Blucher, 2009.

RONDEAU, V.; JACQMIN-GADDA, H.; COMMENGES, D.; HELMER, C.; DARTIGUES, J. F. Aluminum and silica in drinking water and the risk of Alzheimer's disease or cognitive decline: findings from 15-year follow-up of the PAQUID cohort. **American Journal of Epidemiology**, Baltimore, v. 169, n. 4, p. 489-496, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1093/aje/kwn348>. Disponível

em: <https://academic.oup.com/aje/article/169/4/489/119824>. Acesso em: 10 jan. 2020.

ROUX, D. G.; FERREIRA, D.; HUNDT, H. K.; MALAN, E. Structure, stereochemistry, and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application. *In: Applied Polymer Symposia*, New York, n. 28, p. 335-353, 1975. Disponível em: <https://apps.dtic.mil/sti/pdfs/ADA305312.pdf#page=329>. Acesso em: 8 ago. 2020.

ROZENO, N. S. **Investigação do uso de floculantes de fontes renováveis para o tratamento físico-químico de efluente industrial de processamento de milho**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/29103/4/Investiga%0c3%a7%0c3%a3oUsoDe.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2020.

SANTOS, H. R. D.; PRADO, G. S. D.; VIDAL, C. M. D. S.; MORUZZI, R. B.; CAMPOS, J. R. B. Aplicabilidade das técnicas de determinação de tamanho de partículas em sistemas de tratamento de água e esgoto sanitário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 9, n. 4, p. 291-300, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522004000400005>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/3MfptDVypN4Z5WLMCKjX4DN/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 8 ago. 2020.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; GIBELLO-PÉREZ, P. Adsorbent biopolymers from tannin extracts for water treatment. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 168, n.3, p. 1241-1247, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.022>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/epub/10.1080/01904167.2021.1963771?needAccess=true>. Acesso em: 10 jan. 2020.

SATHE, P. S.; ADIVAREKAR, R. V.; PANDIT, A. B. Valorization of peanut shell biochar for soil amendment, **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 45, n. 4, p. 503-521, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1080/01904167.2021.1963771>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/epub/10.1080/01904167.2021.1963771?needAccess=true>. Acesso em: 15 mar. 2021.

SHELLER, H. V.; ULVSKOV, P. Hemicelluloses. **Annual Review Of Plant Biology**, Palo Alto, v. 61, p. 263-289, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-042809-112315>. Disponível em: <https://www.annualreviews.org/doi/pdf/10.1146/annurev-arplant-042809-112315>. Acesso em: 22 fev. 2021.

SILVA, R. R. D.; SIQUEIRA, E. Q. D.; NOGUEIRA, I. D. S. Impactos ambientais de efluentes de laticínios em curso d'água na Bacia do Rio Pomba. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 23, n. 2, p. 217-228, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522018138062>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/SzF6yPQVXyTPZN6kr9Ytmdf/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 13 jun. 2021.

SILVEIRA, T. N.; BARBOSA, M. G. N.; PEQUENO, L. A. B.; DOS SANTOS, W. B.; FERREIRA, W. B. Performance de coagulantes orgânicos e inorgânicos por meio de diagrama de coagulação em águas naturais. **Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais**, Salvador, v. 7, n. 1, p. 16-25, 2019. DOI: <https://doi.org/10.9771/gesta.v7i1.28068>. Disponível em: <https://periodicos.ufba.br/index.php/gesta/article/view/28068/17949>. Acesso em: 20 jul. 2020.

STATSOFT INC. **Statistica (data analysis software system)**, version 10. Tulsa: Statsoft Inc., 2011.

SOUZA, R. P.; GIRARDI, F.; SANTANA, V. S.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; GIMENES, M. L. Vinasse treatment using a vegetable-tannin coagulant and photocatalysis. **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá, v. 35, n. 1, p. 89-95, 2013. DOI: <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v35i1.11011>. Disponível em: https://periodicos.uem.br/ojs/index.php/ActaSciTechnol/article/view/11011/pdf_1. Acesso em: 08 de agosto de 2020.

SOUZA, M. T. F.; AMBROSIO, E.; ALMEIDA, C. A.; SOUZA FREITAS, T. K. F.; SANTOS, L. B.; CINQUE ALMEIDA, V.; GARCIA, J. C. The use of a natural coagulant (*Opuntia ficus-indica*) in the removal for organic materials of textile effluents. **Environmental monitoring and assessment**, [s. l.], v. 186, n. 8, p. 5261-5271, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3775-9>. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s10661-014-3775-9.pdf>. Acesso em: 8 ago. 2020.

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**, Barking, v. 123, p. 396-405, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.01.050>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0144861715000818?token=639A8B10F49F3D2F52CC4F7448CE4C033D5FCE4E3AF25533EE6D95D143E8009468894C4F46EDC4A814565575A7496A4E&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114035814>. Acesso em: 22 fev. 2021.

SUN, R.; LAWATHER, J. M.; BANKS, W. B. Fractional and structural characterization of wheat straw hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 29, n. 4, p. 325-331, 1996. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(96)00018-5). Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0144861796000185?token=C706644C523898DAF883248B11C57F4102835C3ADCD21F2B9CF61BC916115F7C4F4B335437B9324D2DFF7EAAD59542D9&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114035717>. Acesso em: 22 fev. 2021.

SUOPAJÄRVI, T. **Functionalized nanocelluloses in wastewater treatment applications**. 2015. Dissertation (Doctoral Training Committee of Technology and Natural Sciences) - University of Oulu, Oulu, 2015. Disponível em: <http://jultika.oulu.fi/files/isbn9789526207797.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2021.

SURFER versão 16.0.3.330: **surface mapping system**. Golden: Golden Software, 2018. Disponível em: <https://www.goldensoftware.com/products/surfer/trial>. Acesso em: 10 dez. 2021.

TANAC. **Tratamento de água**: uma alternativa sustentável para tratamento de água com agentes floculantes naturais, Montenegro, 2021. Site: TANAC. Disponível em: <https://www.tanac.com.br/produto/tratamento-de-agua/>. Acesso em: 10 abr. 2021.

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**, [s.l.], v. 5, n. 5, p. 673-689, 2008. Disponível em: http://www.nutritime.com.br/arquivos_internos/artigos/068V5N5P673_689_SET2008_.pdf. Acesso em: 22 fev. 2021.

TEBBUTT, T. H. Y. **Principles of water quality control**. 4. ed. Oxford: Pergamon Press, 1998.

THOMPSON JR, J. P. **Investigação da flotação por ar dissolvido no tratamento de efluente de lavanderia industrial utilizando coagulante de fonte renovável: tanino**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/17398/1/InvestigacaoFlotacaoAr.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2020.

TONHATO JUNIOR, A.; HASAN, S.D.M.; SEBASTIEN, N.Y. Optimization of Coagulation/Flocculation Treatment of Brewery Wastewater Employing Organic Flocculant Based of Vegetable Tannin. **Water, Air & Soil Pollution**, [s.l.], v. 230, n. 8, p. 1-18, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4251-5>. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s11270-019-4251-5.pdf>. Acesso em: 22 fev. 2021.

TRAMONTINI, M.; ANGIOLINI, L. **Mannich bases-chemistry and uses**. Boca Raton: CRC Press, 1994.

VAZ, L. G. L.; KLEN, M. R. F.; VEIT, M. T.; SILVA, E. A. D.; BARBIERO, T. A.; BERGAMASCO, R. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Eclética Química**, Araraquara, v. 35, n. 4, p. 45-54, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-46702010000400006>. Disponível em: <http://revista.iq.unesp.br/ojs/index.php/eclética/article/view/227/185>. Acesso em: 22 fev. 2021.

VIDAL-CAMPELLO, J. M. A.; DE SOUZA LIRA, E. B.; MELO JUNIOR, C. A. F.; VEIGA, M. C. M.; DE MELO COSTA, W. Curtimento de pele de peixe utilizando tanino vegetal extraído de eucalipto. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, São José dos Pinhais, v. 4, n. 1, p. 392-401, 2021. DOI: <https://doi.org/10.34188/bjaerv4n1-034>. Disponível em: <https://www.brazilianjournals.com/index.php/BJAER/article/view/23788/19105>. Acesso em: 20 jun. 2021.

VIEIRA, R. G. P.; RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MEIRELES, C. S.; VIEIRA, J. G.; DE OLIVEIRA, G. S. Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 67, n. 2, p. 182-189, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.05.007>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0144861706002487?token=76EE9DD879FB0AB82C0ADB424AB7EF4EB4DC4B3B689301431D1D738696B6096BDE1868480ECF1C28D14CCC357D7F6DD0&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114035343>. Acesso em: 15 mar. 2021.

VISHALI, S.; KARTHIKEYAN, R. Cactus opuntia (ficus-indica): an eco-friendly alternative coagulant in the treatment of paint effluent. **Desalination and Water Treatment**, Hopkinton, v. 56, n. 6, p. 1489-1497, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.945487>. Disponível em: https://www.deswater.com/DWT_abstracts/vol_56_6/56_6_2015_1489.pdf. Acesso em: 08 de agosto de 2020.

VIVIAN, M. A.; GROSSKOPF, E. J.; NUNES, G. C.; ITAKO, A. T.; MODES, K. S. Qualidade e eficiência de produtos naturais no tratamento preservativo das madeiras de Araucaria angustifolia, Eucalyptus viminalis e Pinus taeda. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, Lages, v. 19, n. 1, p. 35-47, 2020. DOI: <https://doi.org/10.5965/223811711912020035>. Disponível em: <https://periodicos.udesc.br/index.php/agroveterinaria/article/view/14720/pdf>. Acesso em: 20 jun. 2021.

VOLTAN, P.E.N. **Avaliação da ruptura e do recrescimento de flocos na eficiência de sedimentação em água com turbidez elevada**. 2007. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-10072007-202831/publico/VoltanDissertacaoMestrado2007.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2021.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos: princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 3. ed. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 2005.

WANG, P.; MA, Q.; HU, D.; WANG, L. Adsorption of methylene blue by a low-cost biosorbent: citric acid modified peanut shell. **Desalination and Water Treatment**, Hopkinton, v. 57, n. 22, p. 10261-10269, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1033651>. Disponível em: https://www.deswater.com/DWT_abstracts/vol_57_22/57_22_2016_10261.pdf. Acesso em: 15 mar. 2021.

WARBY, R. A.; JOHNSON, C. E.; DRISCOLL, C. T. Changes in aluminum concentrations and speciation in lakes across the northeastern US following reductions in acidic deposition. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 42, n. 23, p. 8668-8674, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1021/es801125d>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es801125d>. Acesso em: 08 ago. 2020.

WOLF, G.; SCHNEIDER, R. M.; BONGIOVANI, M. C.; ULIANA, E. M.; DO AMARAL, A. G. Application of coagulation/flocculation process of dairy wastewater from conventional treatment using natural coagulant for reuse. **Chemical Engineering Transactions**, Milano, v. 43, p. 2041-2046, 2015. DOI: <https://doi.org/10.3303/CET1543341>. Disponível em: <https://www.aidic.it/cet/15/43/341.pdf>. Acesso em: 22 fev. 2021.

XIAO, F.; LAM, K. M.; LI, X. Y.; ZHONG, R. S.; ZHANG, X. H. PIV characterisation of flocculation dynamics and floc structure in water treatment. **Colloids and Surfaces a: Physicochemical and engineering aspects**, Amsterdam, v. 379, n. 1-3, p. 27-35, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.11.053>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0927775710006849?token=673AFACD5669067A428B3F3C96E275C2690A94FAA9F658DB69E23F4DFAE371390DCBECB9D8D53E0777B5D67CB0A1CC1F&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114034834>. Acesso em: 08 ago. 2020.

XU, Y.; CHEN, T.; CUI, F.; SHI, W. Effect of reused alum-humic-flocs on coagulation performance and floc characteristics formed by aluminum salt coagulants in humic-acid water. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 287, p. 225-232, 2016a. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.017>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1385894715015600?token=E45C8F02C50CA08A41FC7352D5415FB419D905CF75AFF50E761D56D0A433D5F236D2407C7E15DDF3A6FFAAC6BDCDD4B0&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114034812>. Acesso em: 08 ago. 2020.

XU, Y.; CHEN, T.; LIU, Z.; ZHU, S.; CUI, F.; SHI, W. The impact of recycling alum-humic-floc (AHF) on the removal of natural organic materials (NOM): Behavior of coagulation and adsorption. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 284, p. 1049-1057, 2016b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.069>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1385894715013406?token=E11C8BB79CA6291119921FE300C2E35C647553856C73995B9EE21C275CA20F59ADBC940AAAFE7C8781139ADDEF51C198&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114034747>. Acesso em: 10 set. 2021.

XU, C. Y.; BAI, S. H.; HAO, Y.; RACHAPUTI, R. C.; XU, Z.; WALLACE, H. M., Peanut shell biochar improves soil properties and peanut kernel quality on a red Ferrosol. **Journal of Soils and Sediments**, Berlin, v. 15, n. 11, p. 2220-2231, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1242-z>. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s11368-015-1242-z.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2021.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, Guildford, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S001623610600490X?token=484DD21C0D30005FB0C99CE3ACAC8E212C818BDB74F98FD0DCACB15C575C3C36601DDACA37804DE1A75436A47676CA59&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114034646>. Acesso em: 15 mar. 2021.

YU, H.; WANG, J.; YU, J. X.; WANG, Y.; CHI, R. A. Effects of surface modification on heavy metal adsorption performance and stability of peanut shell and its extracts of cellulose, lignin, and hemicellulose. **Environmental Science and Pollution Research**, [s.l.], v. 27, n. 21, p. 26502-26510, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09055-x>. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s11356-020-09055-x.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2021.

ZHONG, Z-Y.; YANG, Q.; LI, X-M.; LUO, K.; LIU, Y.; ZENGA, G-M. Preparation of peanut hullbased activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 37, n. 1, p. 178-185, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.12.015>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S092666901100478X?token=3DEAE56E03B64A09AC953FD0DB8B4D69036C0194DD8F08157E2383321BE6ADDEB103B986DBD2AD424FE8533B2A5880D6&originRegion=us-east-1&originCreation=20220114034319>. Acesso em: 22 fev. 2021.

ZHOU, X.; LI, W.; MABON, R.; BROADBELT, L. J. A critical review on hemicellulose pyrolysis. **Energy Technology**, Weinheim, v. 5, n. 1, p. 52-79, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/ente.201600327>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/ente.201600327>. Acesso em: 15 mar. 2021.