



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

Ana Gabriela Tomé Alves

**INVESTIGAÇÃO DE HEMICELULOSE CATIÔNICA -
SINTETIZADA A PARTIR DO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL CASCA
DE AMENDOIM - COMO COAGULANTE NATURAL NO
TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL DE LATICÍNIO**

Uberlândia

2022

Ana Gabriela Tomé Alves

**INVESTIGAÇÃO DE HEMICELULOSE CATIÔNICA -
SINTETIZADA A PARTIR DO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL CASCA
DE AMENDOIM - COMO COAGULANTE NATURAL NO
TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL DE LATICÍNIO**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Professor Dr. Fábio
Augusto do Amaral do Instituto de
Química da Universidade Federal de
Uberlândia – IQUFU – para finalização do
curso de Engenharia Ambiental e
Sanitária.

Uberlândia

2022

*“You may say I’m a dreamer,
but I’m not the only one!”*

John Lennon

AGRADECIMENTOS

“Nenhum homem é uma ilha” - como já dizia o poeta inglês John Donne. Ao finalizar a graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária não só percebo, mas também levo como aprendizado para as futuras jornadas, a importância das pessoas que caminham ao nosso lado e tornam o processo mais leve em seus múltiplos aspectos.

Agradeço à minha família (Zeila Tomé Alves, Henri Vieira Alves, Pedro Henrique Tomé Alves, Maria Divina Tomé e Dorecilia Dias dos Santos) por todo apoio, com total certeza essa conquista é de vocês também. Ao Jhonathan Silva meu companheiro de vida que me fortaleceu em todos os momentos.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral por ter me dado a oportunidade de conhecer a iniciação científica logo no segundo período e ter transformado toda a minha experiência universitária a partir disto. Sou imensamente grata pela amizade que construímos ao longo desses anos e por todo incentivo, conselhos e suporte. Caminhar com você ao lado foi fundamental durante a graduação.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes (LAETE/UFU), em especial à Sheila C. Canobre por todo suporte e incentivo; à Ingrid Pacheco, Janna N. S. Castro e Amanda B. Freitas pela amizade e auxílio nas atividades de laboratório e à Elaine Mundim Ribeiro pelo compartilhamento de conhecimento e ensinamentos das práticas laboratoriais.

Ao Marcelo Lima pelo companheirismo e amizade durante a graduação e à Débora Camilo pela amizade que se fortaleceu a partir dos desafios de uma disciplina. Agradeço a Prof. Bruna F. F. Oliveira que como coordenadora do curso não mediu esforços para que eu pudesse alcançar meus objetivos quanto ao tempo de formação com a grade sanitária. À Sueli Bertolino pelos ensinamentos, acolhimento durante a graduação e pelo desenvolvimento do projeto “Ambientar-se”. À Samara Carbone pela disposição em ajudar e pelo desenvolvimento da Mostra Ecofalante de cinema ambiental e do *podcast* “AMBCast: O meio ambiente em nosso meio”.

Agradeço à Universidade Federal de Uberlândia (UFU), ao Instituto de Ciências Agrárias (ICIAG), ao Instituto de Química (IQ), à Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação (PROPP-UFU) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq) pelas bolsas de Iniciação Científica que foram fundamentais para minha permanência na universidade.

RESUMO

A produção agroindustrial destaca-se como uma das principais atividades econômicas do país por visar a produção de alimentos, fibras, entre outros produtos essenciais para a sociedade. Recentemente, uma das preocupações do setor é a geração de resíduos, no entanto, a maior parte dos seus resíduos é considerada um recurso para agregação de valor onde a biorrefinaria se estabelece. Neste contexto, o resíduo constituído de biomassa lignocelulósica (abundante no setor) é composto pelas principais frações poliméricas: lignina, hemicelulose e celulose. Dessa forma, o objetivo principal desta pesquisa foi a partir da casca de amendoim (resíduo agroindustrial) extrair e cationizar a hemicelulose para aplicação como coagulante natural no tratamento de efluente sintético de laticínio tendo como métodos de separação sólido-líquido comparativo a sedimentação e flotação por ar dissolvido (FAD). Ademais, foi confrontada a eficiência apresentada pela HC com um coagulante comercial estabelecido na literatura, o Tanfloc SG (TSG), um polímero composto por tanino catiônico adquirido da empresa TANAC Brasil S/A. Inicialmente foi realizado a síntese da HC, pela reação de eterificação em meio alcalino com cloreto de 2,3-epoxi-propil-trimetil-amônio (ETA). A caracterização do material obtido foi realizada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise elementar (AE) e grau de substituição (GS). Os coagulantes (TSG e HC) foram testados por meio ensaios de *jar test*, variando o pH de coagulação de 4 a 11 e em dosagens de 50 a 500 ppm. Os ensaios geraram diagramas de coagulação pelo método de interpolação espacial de modelo regressão Kringing. A análise da morfologia dos flocos foi realizada por meio da aplicação do método não intrusivo de captura de imagens e obtido a distribuição do tamanho de partículas (DTP) e dimensão fractal (Df). Quanto à caracterização da HC foi observado aumento da intensidade da banda de grupamentos metila (-CH₃), em 1480 cm⁻¹, um forte indicativo da cationização. A análise elementar resultou num GS de 0,38 (±0,05), próximo aos dados da literatura. A condição com melhor desempenho no tratamento físico-químico de efluente sintético de laticínio para a sedimentação, foi de 100 ppm para o TSG em pH 8, enquanto para a HC foi 50 ppm em pH 11, as eficiências de remoção de turbidez, cor verdadeira e demanda química de oxigênio, para o TSG/HC foram, respectivamente: 96.31% / 84.74%, 92.58% / 98.75% e 84.53% / 99.89%. Quanto a morfologia dos flocos, para a HC a alteração de dosagem pouco alterou a distribuição do tamanho de partículas, mantendo-se uniforme, enquanto para o TSG a variação das dosagens resultou em diferentes DTP. Em relação a Df, o TSG apresentou pequena variação entre as dosagens, de 1,72 a 1,86, enquanto para HC houve maior variação do Df entre as dosagens sendo de 1,58 a 1,83 quando comparado ao TSG, deste modo, comprovou-se a formação de flocos menores e menos densos para HC com diâmetros de 0,022mm a 1,20 mm, justificando a sedimentação mais lenta e flocos em dispersão, enquanto para TSG obteve-se 0,022 a 3,28 mm mais propensos a sedimentação. A condição de melhor desempenho no tratamento físico-químico de efluente sintético de laticínio para flotação por ar dissolvido, permaneceu nas mesmas condições de dosagem e pH para ambos os coagulantes, assim como apresentado na sedimentação. As eficiências de remoção de turbidez, cor verdadeira e demanda química de oxigênio, para o TSG/HC foram, respectivamente: 98,69 / 87,48%, 98,75% / 99,37% e 87,46% / 93,38%, deste modo, sugere-se a aplicação da FAD como método de separação sólido-líquido por oferecer grandes vantagens operacionais como redução do tempo de operação e espaço na planta de tratamento de efluentes industriais.

Palavras-chave: biorrefinaria, coagulante natural, tratamento físico-químico

ABSTRACT

Agro-industrial production stands out as one of the main economic activities in the country for aiming at the production of food, fibers, among other essential products for society. Recently, one of the concerns of the sector is the generation of waste, however, most of its waste is considered a resource for adding value where the biorefinery is established. In this context, the residue consisting of lignocellulosic biomass (abundant in the sector) is composed of the main polymeric fractions: lignin, hemicellulose and cellulose. Thus, the main objective of this research was to extract and cationize hemicellulose from peanut husks (agro-industrial residue) for application as a natural coagulant in the treatment of synthetic dairy effluent, using sedimentation and flotation as comparative solid-liquid separation methods. dissolved air (FAD). Furthermore, the efficiency presented by HC was compared with a commercial coagulant established in the literature, Tanfloc SG (TSG), a polymer composed of cationic tannin purchased from the company TANAC Brasil S/A. Initially, the synthesis of HC was carried out by the etherification reaction in an alkaline medium with 2,3-epoxy-propyl-trimethyl-ammonium chloride (ETA). The characterization of the material obtained was performed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), elemental analysis (AE) and degree of substitution (GS). The coagulants (TSG and HC) were tested by jar test, varying the coagulation pH from 4 to 11 and in dosages from 50 to 500 ppm. The assays generated clotting diagrams by the spatial interpolation method of the Kringing regression model. The morphology analysis of the flocs was performed using the non-intrusive method of image capture and the particle size distribution (DTP) and fractal dimension (Df) were obtained. As for the characterization of HC, an increase in the intensity of the band of methyl groups (-CH₃) was observed at 1480 cm⁻¹, a strong indication of cationization. The elemental analysis resulted in a GS of 0.38 (±0.05), close to the literature data. The condition with the best performance in the physical-chemical treatment of synthetic dairy effluent for sedimentation was 100 ppm for TSG at pH 8, while for HC it was 50 ppm at pH 11, turbidity removal efficiencies, true color and chemical oxygen demand for TSG/HC were, respectively: 96.31% / 84.74%, 92.58% / 98.75% and 84.53% / 99.89%. As for the morphology of the flocs, for HC, the dosage change did little to change the particle size distribution, remaining uniform, while for TSG, the dosage variation resulted in different DTP. In relation to Df, the TSG presented a small variation between the dosages, from 1.72 to 1.86, while for HC there was a greater variation of the Df between the dosages, from 1.58 to 1.83 when compared to the TSG, thus, the formation of smaller and less dense flocs was confirmed for HC with diameters of 0.022mm to 1.20 mm, justifying the slower sedimentation and dispersed flocs, while for TSG it was obtained 0.022 to 3.28 mm more prone to sedimentation. The best performance condition in the physical-chemical treatment of synthetic dairy effluent for dissolved air flotation remained at the same dosage and pH conditions for both coagulants, as presented in the sedimentation. The efficiencies of removal of turbidity, true color and chemical oxygen demand, for the TSG/HC were, respectively: 98.69 / 87.48%, 98.75% / 99.37% and 87.46% / 93.38% of this Therefore, the application of FAD as a solid-liquid separation method is suggested as it offers great operational advantages such as reduced operating time and space in the industrial effluent treatment plant.

Keywords: biorefinery, natural coagulant, physicochemical treatment

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Série histórica referente ao cultivo de amendoim quanto às variáveis: (a) área plantada e (b) produção.	17
Figura 2: Estimativa de produção de casca de amendoim.	18
Figura 3: Estrutura lignocelulósica.	19
Figura 4: Diagrama esquemático da biorrefinaria a partir de materiais lignocelulósicos.....	22
Figura 5: Representação esquemática da dupla camada elétrica nas vizinhanças de uma interface sólido-líquido.....	23
Figura 6: Representação do aspecto visual da Holocelulose, Hemiceluloses Naturais e Catiônicas.	31
Figura 7: Fluxograma do processo de isolamento das hemiceluloses e celulose estabelecidos por VIEIRA <i>et al.</i> , (2007), MORAIS, ROSA e MARCONCINI (2010).	32
Figura 8: Representação esquemática da reação de quaternização (cationização) das hemiceluloses extraídas da casca de amendoim segundo metodologia de Landim <i>et al.</i> , (2013).	33
Figura 9: Fluxograma do processo de cationização estabelecidos por LANDIM <i>et al.</i> , (2013).	33
Figura 10: Representação esquemática da rota de tratamento físico-químico para tratamento do efluente sintético de laticínio.....	37
Figura 11: Esquematização do aparato experimental em bancada para aquisição de imagens da floculação.....	39
Figura 12: Espectros de Infravermelho (FT-IR) das hemiceluloses natural (HN) e catiônica (HC).....	41
Figura 13: Micrografias eletrônicas de varredura de (a) TSG 2 μ (b) TSG 5 μ e c) HC 2 μ e d) HC 5 μ	44
Figura 14: Ilustração dos ensaios de <i>jar test</i> para construção dos diagramas de coagulação para a) TSG e b) HC.....	45
Figura 15: Diagramas de coagulação tendo como variável resposta remoção de turbidez aplicando como coagulante a) TSG e b) HC.	46
Figura 16: Diagramas de coagulação tendo como variável resposta remoção de verdadeira aplicando como coagulante a) e b) TSG e c) e d) HC.	48
Figura 17: Diagramas de coagulação tendo como variável resposta remoção de DQO aplicando como coagulante a) e b) TSG e c) e d) HC.....	49

Figura 18: Distribuição do tamanho de partículas para: a) TSG e b) HC na dosagem de 50 ppm	53
Figura 19: Distribuição do tamanho de partículas para: a) TSG e b) HC na dosagem de 100 ppm	54
Figura 20: Distribuição do tamanho de partículas para: a) TSG e b) HC na dosagem de 200 ppm	55
Figura 21: Distribuição do tamanho de partículas para: a) TSG e b) HC na dosagem de 300 ppm	56
Figura 22: Distribuição do tamanho de partículas para: a) TSG e b) HC na dosagem de 400 ppm	57
Figura 23: Dimensão fractal nos tempos de floculação para: a) TSG e b) HC	58
Figura 24: Eficiência de remoção de turbidez, cor e DQO para TSG e HC nas condições ótimas	61
Figura 25: Imagem ilustrativa dos ensaios de FAD para a) TSG e b) HC	62
Figura 26: Eficiência de remoção de turbidez, cor e DQO na flotação por ar dissolvido para os coagulantes a) TSG e b) HC	62
Figura 27: Comparativo da eficiência de remoção de DQO, cor verdadeira e turbidez entre FAD e sedimentação para os coagulantes: a) TSG e b) HC	63
Figura 28: Mecanismo de interação bolha-partícula por <i>entrapment</i> e <i>attachment</i>	65

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Estudos do grupo de pesquisa do LAETE (Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes) utilizando coagulantes alternativos no tratamento de efluentes.....	15
Tabela 2: Composição estrutural dos materiais lignocelulósicos.....	19
Tabela 3: Composição química de resíduos agroindustriais.	21
Tabela 4 : Expressões de diâmetro equivalente para determinação do tamanho de um agregado	30
Tabela 5: Descrição dos reagentes utilizados para preparação do Efluente Sintético de Laticínio (ELS).	35
Tabela 6: Composição do leite em pó comercial utilizado na preparação do efluente sintético.	35
Tabela 7: Métodos analíticos para caracterização físico-química do efluente bruto e tratado, seguindo <i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i> (SMWW), da 23ª edição de 2017	36
Tabela 8: Parâmetros físicos adotados na realização dos ensaios para construção dos diagramas de coagulação	36
Tabela 9: Configurações da câmera fotográfica para aquisição de imagens dos flocos formados durante a floculação.....	40
Tabela 10: Descrição das principais atribuições das bandas dos espectros de FT-IR.....	42
Tabela 11: Grau de substituição obtidos por análise elementar das hemiceluloses catiônicas	43
Tabela 12: Parâmetros de caracterização do efluente sintético de laticínio seguindo procedimentos descritos no <i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i> (SMWW), da 23ª edição de 2017	45
Tabela 13: Referências bibliográficas de aplicação das hemiceluloses catiônicas como auxiliar de coagulação ou coagulante primário no tratamento de efluentes	51
Tabela 14: Principais estudos que utilizam a hemicelulose como material adsorvente	59

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. Resíduo da agroindústria: casca de amendoim.....	17
2.2. Resíduos lignocelulósicos, celulose, hemicelulose e lignina	18
2.3. Biorrefinaria a partir de resíduos agroindustriais	21
2.4. Tratamento físico-químico de efluentes industriais.....	22
2.5. Etapa de separação sólido-líquido por flotação por ar dissolvido no tratamento de efluentes industriais	27
2.6. Avaliação morfológica dos flocos por dimensão fractal e distribuição do tamanho de partícula no tratamento de efluentes industriais.....	29
3. OBJETIVO.....	30
4. METODOLOGIA.....	31
4.1. Método para isolamento das hemiceluloses naturais a partir da resíduo lignocelulósico.....	31
4.2. Síntese convencional do derivado de hemicelulose catiônica (HC).....	32
4.3. Caracterização espectroscópica por infravermelho (FT-IR) das HC.....	34
4.4. Determinação do grau de substituição (GS) das HC por análise elementar	34
4.5. Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)...	34
4.6. Ensaio de tratabilidade do efluente sintético de laticínio (ESL).....	35
4.7. Elaboração dos diagramas de coagulação	39
4.8. Acompanhamento de formação de flocos por análise de imagens digitais	39
4.81. Processamento e análise das imagens	40
4.82. Diâmetro de feret (dF), dimensão fractal (Df) e distribuição total de partículas (DTP)	40
5. RESULTADOS	41

5.1.	Caracterização espectroscópica das hemiceluloses e hemiceluloses catiônicas por espectroscopia de infravermelho ft-ir	41
5.2.	Determinação do GS das Hemiceluloses Catiônicas	43
5.3.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	44
5.4.	Tratamento físico-químico de efluente sintético de laticínio utilizando TSG e HC	45
5.5.	Diagramas de coagulação para efluente sintético de laticínio aplicando os coagulantes TSG e HC	46
5.6.	Distribuição do tamanho de partículas (DTP) durante 15 min de floculação aplicando TSG e HC	53
5.7.	Dimensão fractal nos tempos de floculação para o TSG e HC	58
5.8.	Mecanismos de coagulação	59
5.9.	Separação sólido-líquido por flotação por ar dissolvido (FAD) após coagulação com TSG e HC	60
5.10.	Mecanismo de interação bolha-partícula na flotação por ar dissolvido	65
6.	CONCLUSÕES	66
	REFERÊNCIAS	69

1. INTRODUÇÃO

A produção agroindustrial destaca-se como uma das principais atividades econômicas do país, principalmente por visar a produção de alimentos, fibras, bioenergia, entre outros produtos e subprodutos essenciais para a sociedade. Neste contexto, o Produto Interno Bruto (PIB) do agronegócio brasileiro aumentou expressivamente ao longo de 2020, mesmo em contexto de pandemia, e acumulou avanço recorde alcançando participação de 26,6% no PIB brasileiro. Já em 2021 a participação representou 28% de acordo com cálculos do Cepea (Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada), da Esalq/USP, realizados em parceria com a CNA (Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil). Em valores monetários, o PIB do País totalizou R\$ 7,45 trilhões em 2020, e o PIB do agronegócio chegou a quase R\$ 2 trilhões.

Recentemente, uma das preocupações do setor agroindustrial é a geração de resíduos. Para se ter uma ideia da dimensão de tal atividade, segundo dados da EMBRAPA (2020) estima-se que a produção agrícola mundial seja da ordem de 7,26 Gt, e que o volume de resíduos secos vegetal atinja o equivalente a 140 Gt, fazendo com que essa enorme quantidade de resíduos se torne um agravante ambiental.

Segundo Gil *et al.*, (2015) e Awasthi *et al.*, (2022), os setores de agricultura e processamento agroalimentar são os maiores produtores de resíduos, estima-se que aproximadamente 30% da produção global de alimentos é perdida e incluem principalmente resíduos lignocelulósicos. Sendo assim, tendo em vista a pressão cada vez mais crescente para uma **produção agrícola sustentável**, é necessária uma **mudança de paradigma que abranja os aspectos econômicos, ambientais, tecnológicos e sociais**. Portanto, criou-se um desafio fundamental a ser equacionado no setor: a gestão sustentável a longo prazo.

A grande *'vantagem'* do setor agrícola é que a **maior parte dos seus resíduos é considerada um recurso para agregação de valor**, deste modo, a utilização adequada abre a possibilidade de **integrar o setor agrícola à economia circular** e impulsionar o mercado no cenário internacional. Ademais, pesquisas indicam que a **produção agrícola mundial deve aumentar em 70% até 2050** para atender a demanda por alimentos, o que implica no aumento proporcional da geração de resíduos, assim como, o **aumento em torno de 50% no consumo de água global** (Aznar-Sánchez *et al.*, 2020).

Nesse contexto, a economia circular (EC) representa uma estratégia promissora para reduzir os impactos ambientais negativos das atividades agrícolas ao mesmo tempo que melhora o desempenho econômico (Kuisma & Kahiluoto, 2017). A fundação Ellen MacArthur (EMF, 2013) define EC como “um sistema econômico de ciclos fechados em que matérias-primas,

componentes e produtos mantêm sua qualidade e valor pelo maior tempo possível, além disso os sistemas são alimentados por fontes de energia renovável”. Esse modelo alternativo de produção e consumo visa dissociar o desenvolvimento econômico da dinâmica linear de extração, uso e descarte de recursos finitos. Deste modo, a destinação de resíduos de processos agroindustriais torna-se um elemento diferencial competitivo para as futuras gerações.

Os resíduos agrícolas de matriz lignocelulósica são constituídos por celulose, hemicelulose e lignina e cada um desses componentes podem ser utilizados como produtos com valor agregado. A celulose e a hemicelulose podem ser hidrolisadas em glicose e outros açúcares monoméricos que consistem na melhor fonte de carbono para fermentação microbiana. A lignina também pode ser utilizada para a produção de diversos produtos químicos de importância industrial ou como fonte de energia térmica quando queimada (Wainaina *et al.*, 2020; Ravindran *et al.*, 2021). A hemicelulose pode ser utilizada como adsorvente para remoção de metais na água (WU *et al.*, 2021), obtenção do xilitol, adoçante comercial (Manaf *et al.*, 2018), obtenção de açúcares (Serna-Loaiza *et al.*, 2021), síntese de hidrogéis (Chen *et al.*, 2020), produção de etanol (Menon *et al.*, 2010), aplicação como auxiliar de coagulação para tratamento de efluentes (Ribeiro *et al.*, 2017) e como coagulante primário (Pacheco *et al.*, 2022), entre diversas outras possibilidades. Sendo assim, a biorrefinaria fornece um espectro de compostos comercializáveis que permitem a utilização completa, bem como a recuperação de recursos desses resíduos.

Deste modo, segundo Shah *et al.*, (2022), a biorrefinaria é composta por vários processos que produzem uma gama de produtos valiosos a partir de biomassa e resíduos sólidos usando processos de conversão. As operações da biorrefinaria geram resíduos mínimos, reduzindo assim a pressão sobre o meio ambiente e os serviços ecossistêmicos, por isso, a abordagem é considerada sustentável.

Segundo CASTRO & JÚNIOR (2010) essas frações (celulose, hemicelulose e lignina) são responsáveis por 97-99% de toda massa seca dos materiais, sendo que, internamente, as fibras da **fração celulósica**, são um polissacarídeo composto por glicose, dispostas como espirais, proporcionando força ao material. Esta fração encontra-se envolvida pela **lignina**, polímero aromático heterogêneo formado por ligações éter biologicamente estáveis (Ramos, 2003), cuja conformação aumenta a resistência da estrutura a ataques químicos e enzimáticos.

Já a fração de **hemicelulose**, atua como um elo químico entre a celulose e a lignina, apresentando natureza heteropolissacarídica ramificada, formada, principalmente, por blocos de construção de pentoses (**xilose, raminose e arabinose**), hexoses (**glicose, manose e**

galactose), ácidos urônicos (**ácidos 4-O-metilglucurônico e galacturônico**) e **radicais acetila** (CASTRO & JÚNIOR 2010; Ramos, 2003). Segundo SILVA *et al.*, (2009), a hemicelulose é hidrofílica e contém considerável grau de ramificação entre suas cadeias, com natureza altamente amorfa.

Ademais, ainda conforme SILVA *et al.*, (2009), em virtude da estrutura complexa das fibras vegetais e da integração das estruturas poliméricas ao nível de macromoléculas individuais, existem muitas dificuldades na separação dos constituintes minoritários em frações discretas. Durante o processo de polpação, por exemplo, a hemicelulose, dependendo do processo empregado, é completa ou parcialmente degradada junto com a matriz de lignina (Thomsen *et al.*, 2008). Neste sentido, é preciso ter claro quais os métodos a ser utilizado para a separação completa ou parcial entre a lignina, celulose e hemicelulose.

Como supracitado, os derivados dos resíduos lignocelulósicos possuem uma infinidade de aplicações possíveis. Sendo assim, o enfoque deste trabalho alia a premissa da biorrefinaria aplicada à resíduos agroindustriais, por meio da síntese de hemiceluloses catiônicas (HC), visando a aplicação como coagulante natural para tratamento físico-químico de água e efluentes.

Isto se deu a partir de estudos prévios, tais como de Ang & Mohammad (2020) e Owodunni & Ismail (2021). Os autores destacam a crescente demanda por água, e conseqüentemente o aumento do consumo de produtos químicos e tecnologias para o tratamento de águas e efluentes. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), em 2017, cerca de 2 bilhões de pessoas no mundo consumiram água de mananciais poluídos com graxa, metais, efluentes e fezes. Ademais, segundo a Organização das Nações Unidas (ONU, 2019) cerca de 80% dos efluentes ainda vão para os cursos d'água sem tratamento adequado alterando o equilíbrio ecológico e poluindo os recursos hídricos cada vez mais. Nesse contexto, quando o efluente é despejado no meio ambiente sem tratamento, pode acarretar doenças infecciosas que são transmitidas pela água, tais como: vômitos, diarreia, cólera, febre tifoide, disenteria, gastroenterite, infecções por vermes, vírus da hepatite e tracoma (Gerba & Pepper, 2019).

Nesse sentido, a coagulação é um dos processos mais antigo e consolidado para tratamento de água e efluentes, e vem sendo abordado por diversos pesquisadores. Estima-se que o mercado global de coagulantes e floculantes atinja US\$ 6,01 bilhões até 2022 (US\$ 4,35 bilhões em 2016), observando uma taxa de crescimento anual composta de 5,9% entre 2017 e 2022 (Marketsand Markets Research Private Ltd., 2017). Esses números indicam que o interesse e a importância da coagulação devem crescer significativamente nos próximos anos.

Dessa forma, o interesse no processo de coagulação, tem impulsionado a exploração de uma nova geração de coagulantes com melhor desempenho e eficiência. Isso inclui a busca por **coagulantes naturais** como alternativa aos de base química visando o desenvolvimento sustentável e a redução dos impactos na saúde e ecossistemas. Os coagulantes químicos convencionais, possuem amplas deficiências tais como: efeitos nocivos para a saúde humana, geração de grandes volumes de lodo, alteração do pH, geração de derivados não biodegradáveis alterando o equilíbrio ecológico, riscos neurológicos além de serem cancerígenos, entre outros aspectos (James & O’Mella, 1982; HAO *et al.*, 2007; RUDEN, 2004; Oladoja, 2015; Owodunni & Ismail, 2021; Ang & Mohammad, 2020).

Deste modo, este trabalho propõe a aplicação da HC, material estudado pelo grupo de pesquisa, como coagulante primário em efluente sintético de laticínio (ESL), comparado ao uso do Tanfloc SG (TSG), coagulante natural catiônico comercial produzido a partir da *Acácia Negra*. Na etapa posterior ao tratamento, como método de separação sólido-líquido, foi avaliado a sedimentação e a flotação por ar dissolvido (FAD), assim como, visa a investigação das características morfológicas dos flocos formados no tratamento do efluente.

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

PERÍODO	AUTOR (es)	TIPO DE PESQUISA	TÍTULO
2011 - 2013	José P. T. Júnior	Dissertação	Investigação da flotação por ar dissolvido no tratamento de efluentes de lavanderia industrial utilizando coagulante de fonte renovável: Tanino
2011-2013	Talita F. de R. Costa	Dissertação	Investigação de diagramas de coagulação utilizando coagulantes e auxiliares de coagulação de fontes renováveis
2014-2017	Elaine A. M. 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.
2017	Elaine A. M. Ribeiro <i>et al.</i>	Artigo	Polieletrólitos poliméricos obtidos de fontes renováveis para tratamento de efluentes de biodiesel <i>dual-flocculation</i>
2017	Elaine A. M. Ribeiro <i>et al.</i>	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
2017-2018	Mariani de Á. Resende	Trabalho de Conclusão de Curso	Uso do tanino associado ao sulfato de alumínio como coagulantes para o tratamento de efluente de lavanderia industrial

2017-2019	Janna N. S. Castro <i>et al.</i>	Capítulo de livro	Aplicação de coagulantes orgânicos catiônicos sintetizados por indução de micro-ondas para o tratamento de efluentes industriais
2016-2019	Nicolle S. Rozeno	Iniciação científica e Trabalho de Conclusão de Curso	Investigação do uso de flocculantes de fontes renováveis para o tratamento físico-químico de efluente industrial de processamento de milho
2016-2022	Ana G. T. Alves	Iniciação científica	Estratégias de reaproveitamento de biomassas agroindustriais para produção de coagulantes e etanol celulósico, visando a otimização da rota de extração, síntese e aplicação.
2019-2020	Janna N. S. 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
2019-2022	Ingrid da S. Pacheco	Mestrado	Investigação de hemiceluloses catiônicas obtidas de cascas de amendoim como coagulante primário no tratamento físico-químico de efluente sintético de laticínio
2021	Pacheco <i>et al.</i> ,	Artigo	Performance of cationic hemicelluloses arising from peanut shell residue from agroindustry in application as primary coagulant in physical-chemical treatment of dairy wastewater
2022	Alves <i>et al.</i>	Artigo	Investigation of new natural coagulant - cationic hemicellulose associated with cationic tannin - for coagulation/dissolved air flotation (C/DAF) in the treatment of industrial effluent

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

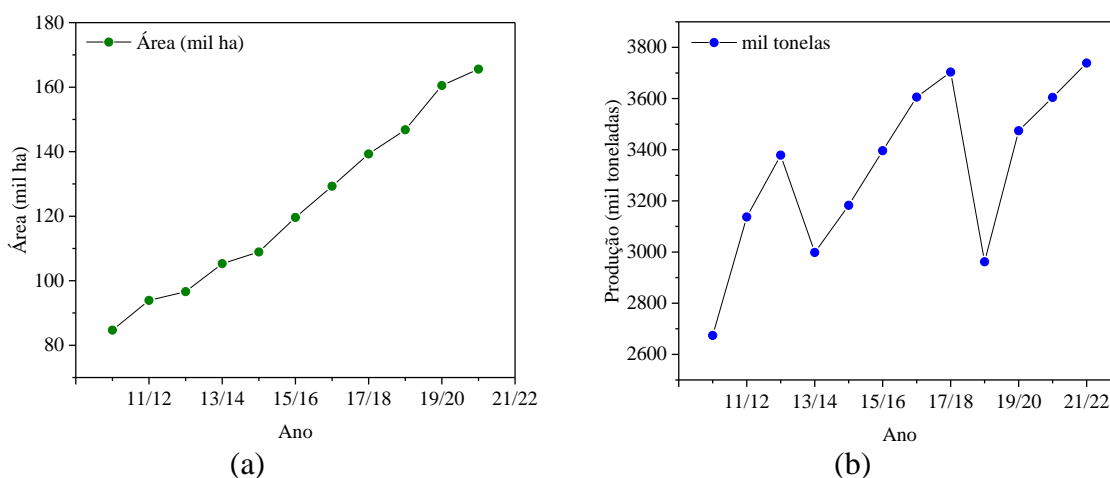
2.1. *Resíduo da agroindústria: casca de amendoim*

Segundo pesquisa da EMBRAPA, o Brasil em cinco anos pode ser o maior exportador de grãos do mundo, isto porque atualmente já ocupa o segundo lugar no ranking, basicamente guiado pela soja e milho, ademais, a produção brasileira de grãos cresceu 210% nos últimos 10 anos, enquanto a produção mundial aumentou 60%. Nesse sentido, o amendoim é uma das mais importantes leguminosas no mundo, com destaque relevante às suas propriedades nutritivas e importante fonte de proteína vegetal e de óleo. A China é o principal país produtor (17,5 mi de toneladas) e consumidor (18,3 mi de toneladas) de amendoim no mundo, representando 38% da produção global, estimada em 46,1 milhões de toneladas em 2020 (USDA-PSD).

O Brasil ocupa atualmente a 12ª posição no *ranking* mundial de maiores produtores de amendoim e vem atingindo níveis recordes de produção. Ademais, os produtores de amendoim no Brasil geraram, em termos reais, R\$ 2,67 bilhões em Valor Bruto da Produção Agrícola (VBPA) em 2020, crescimento de 180% em comparação aos R\$ 950 milhões de 2011, segundo os dados do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

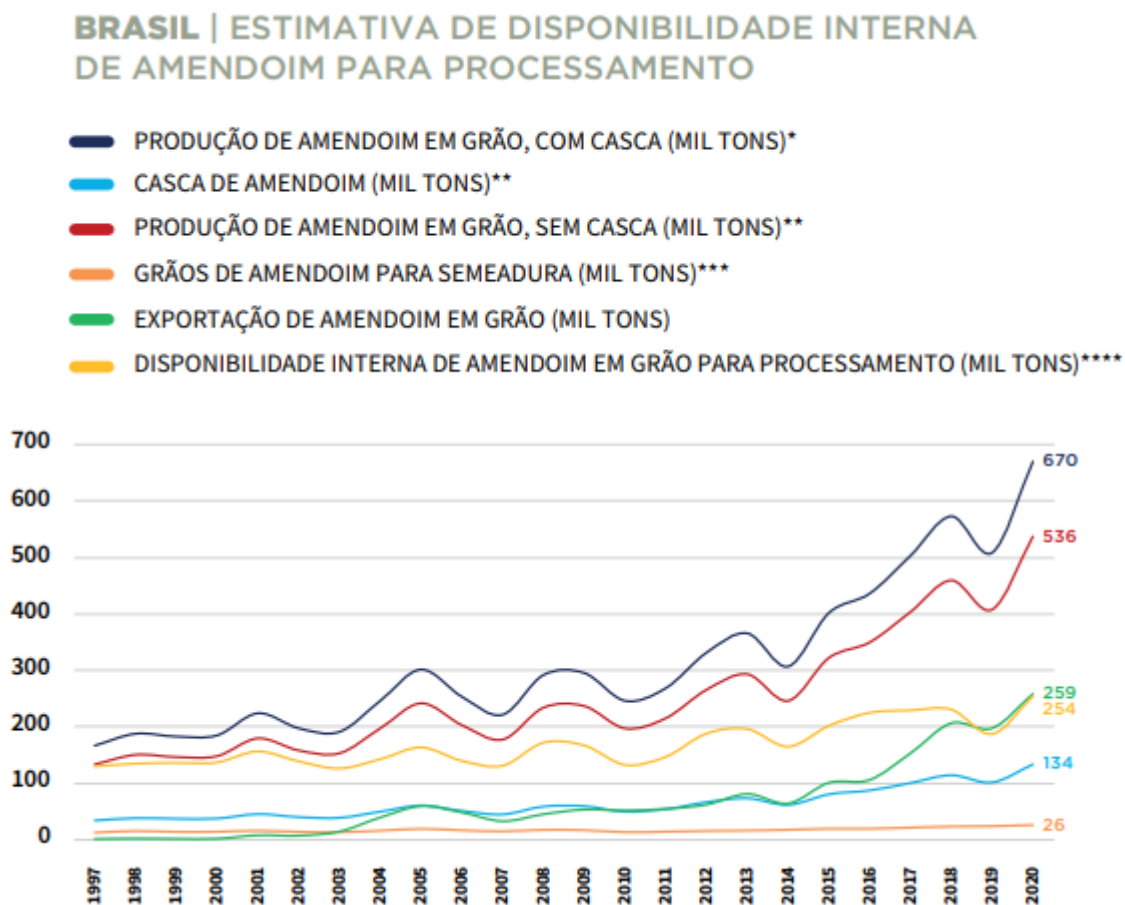
A Figura 1 apresenta a série histórica elaborada pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), período de 2010 a 2021, da área plantada com amendoim (Figura 1-a), em mil hectares, e a produção em mil toneladas (Figura 1-b), observa-se um crescimento exponencial para atender demandas diversas. Neste sentido, a produção agroindustrial tem grande impacto positivo na economia do país, no entanto, como em qualquer atividade, há também a geração de impactos negativos, como em destaque, neste caso, a geração de resíduos.

Figura 1: Série histórica referente ao cultivo de amendoim quanto às variáveis: (a) área plantada e (b) produção.



Fonte: CONAB, 2022.

Figura 2: Estimativa de produção de casca de amendoim.



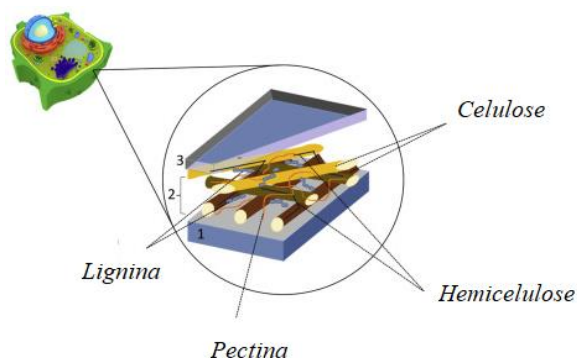
Fonte: FIESP, 2020.

Neste sentido, segundo estudo elaborado pela FIESP (Federação das Indústrias do Estado de São Paulo) em parceria com a ABICAB (Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Amendoim e Balas) estima-se que a produção de casca de amendoim seja da ordem de 134 mil toneladas em 2020, conforme ilustrado na Figura 2.

2.2. *Resíduos lignocelulósicos, celulose, hemicelulose e lignina*

A estrutura dos materiais lignocelulósicos é constituída por uma parede celular formada por múltiplas camadas de biopolímeros, estes são: celulose, hemicelulose e lignina, assim como ilustrado na Figura 3 e a Tabela 2. De acordo com Ribeiro (2017), as cascas de amendoim são constituídas majoritariamente por lignina (de 40% a 45%), celulose (de 20% a 30%), hemiceluloses (de 10% a 15%), apresentando-se como uma interessante fonte de biomassa.

Figura 3: Estrutura lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de Radionova *et al.*, 2022.

Tabela 2: Composição estrutural dos materiais lignocelulósicos.

	Lignina	Celulose	Hemicelulose
Estrutura Química	<p><i>Fenilpropanóides:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>Coniferil (G);</i> • <i>Sinapil (S);</i> • <i>p – cumaril (H)</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>D -anidroglucopiranoose</i> • <i>celobiose dissacarídica</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Hexoses;</i> • <i>Pentoses</i> • <i>Ácidos urônicos</i>
Ligações entre as unidades	<ul style="list-style-type: none"> • β-O-4; • 5-5 ou ligação <u>bifenil</u>; • β-5; • α-O-4. 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Ligação glicosídicas β-1,4</i> • <i>Redes de ligação de hidrogênio.</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Ligação glicosídicas β-1,4;</i> • <i>Ligação glicosídica glicosídicas β-1,2,3,6.</i>
Grau polimérico	4000	100-10000	<200
Estrutura	<i>Cristalina</i>	<i>Cristalina e amorfa</i>	<i>Amorfa</i>
Estrutura química			
Interações	Hidrofóbica	Hidrofílica	Hidrofílica

Fonte: Linger *et al.*, (2014); Sethupathy *et al.*, 2022; Becker & Wittman (2019); Parthasarathi *et al.*, 2011; Banu *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2021; Robak & Balcerk, 2018

A lignina é um polímero heterogêneo aromático, policristalino que possui características de resistência mecânica, hidrofobicidade e indigestibilidade das paredes das células vegetais. Sua estrutura se dá por compostos fenólicos e não fenólicos, no entanto é constituído principalmente por unidades fenilpropanóides (p-cumaril (H), sinapil (S), coniferil

(G)) (Sindhu et al., 2016; Robak & Balcerek, 2018). Embora as unidades de estrutura química dos fenilpropanóides sejam semelhantes, suas diferenças dependem do grau de substituição de grupos funcionais metoxi nos anéis aromáticos (Linger *et al.*, 2014). As ligações presentes na lignina, são C = C e C-C (β -1, β -5, 5-5, entre outras) e ligações éter (COC, β -O-4 e α -O-4, entre outras). Embora existam muitos tipos de ligações químicas na lignina, a maioria delas é dominada apenas por 4 tipos, sendo β -O-4, a ligação mais abundante (50%-70%), 5-5 ou ligação bifenil (3,5 a 25%), β -5 (4 a 10%) e α -O-4 (3 e 5%) (Parthasarathi et al., 2011; Sethupathy et al., 2022).

A celulose é um polímero rígido formado pela ligação de vários monômeros de cadeia longa, em geral, as cadeias lineares de celulose contêm 500-14.000 unidades variando em função da origem vegetal. Possui uma propriedade estável devido à sua alta cristalinidade e feixes bem ordenados de cadeia polimérica, no entanto, várias cadeias de glicose mais curtas dispostas de maneira menos organizada dão origem à região amorfa da celulose (Saini et al., 2015; Robak & Balcerek, 2018; Sidana & Yadav, 2022). Ademais, consiste em unidades de D -anidroglicopiranosose ligadas covalentemente por ligações β -(1,4) glicosídicas com celobiose dissacarídica como unidade básica de repetição. Cada unidade de D -anidroglicopiranosose tem três grupos hidroxila altamente reativos formando as redes de ligações de hidrogênio. Isso garante as microfibrilas de celulose fortemente ligadas. As fibras de celulose são cobertas com uma matriz reticulada composta por lignina e hemicelulose (Wang et al., 2021; Robak & Balcerek, 2018).

As hemiceluloses são a combinação de polissacarídeos compostos por várias hexoses (D-manose, D-galactose, D-ramnose), pentoses (L-arabinose, D-xilose) e ácidos de açúcares, como ácidos urônicos, ácido D-galacturônico, ácido D-glucurônico, ácido 4-O-metil-D-glucurônico), a composição da hemicelulose difere dependendo da fonte (Wang et al., 2021; Robak & Balcerek, 2018). Além disso, não possuem cristalinidade, e seu grau de polimerização é baixo, podendo se deteriorar ainda mais em monossacarídeos. Devido à sua estrutura amorfa e altamente ramificada, a hemicelulose pode ser hidrolisada e processada mais facilmente do que a celulose cristalina, especialmente na presença de ácido (Hasanov *et al.*, 2020).

Deste modo, os resíduos agroindustriais lignocelulósicos constituem-se como uma grande fonte de recursos para obtenção de compostos de grande valor agregado. Além disso, possuem composição química variada. A Tabela 3 apresenta os principais resíduos do setor e suas composições em % do peso com relação a matéria seca.

Tabela 3: Composição química de resíduos agroindustriais.

Material	Lignina	Celulose	Hemicelulose	Cinzas
Gramíneas	10-30	25-40	25-50	-
Casca de madeira	30-55	22-40	20-38	0,8
Pé de milho	3-5	39-47	26-31	12-16
Palha de trigo	13-15	37-41	27-32	11-14
Palha de milho	7-21	38-40	28-35	3,6-7,0
Bagaço de cana	23-32	32-48	19-24	1,5-5
Palha de arroz	12-14	28-36	23-28	14-20
Casca de amendoim	40-45	20-30	10-15	-

Fonte: Kuhad & Singh (1993); Reddy & Yang (2005); Ribeiro (2017) e Saini (2014).

Ademais, a maioria dos vegetais possuem tanino, que tem função de mecanismo de proteção contra organismos patogênicos. Eles 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 (Pacheco 2021; DHIMAN *et al.*, 2013).

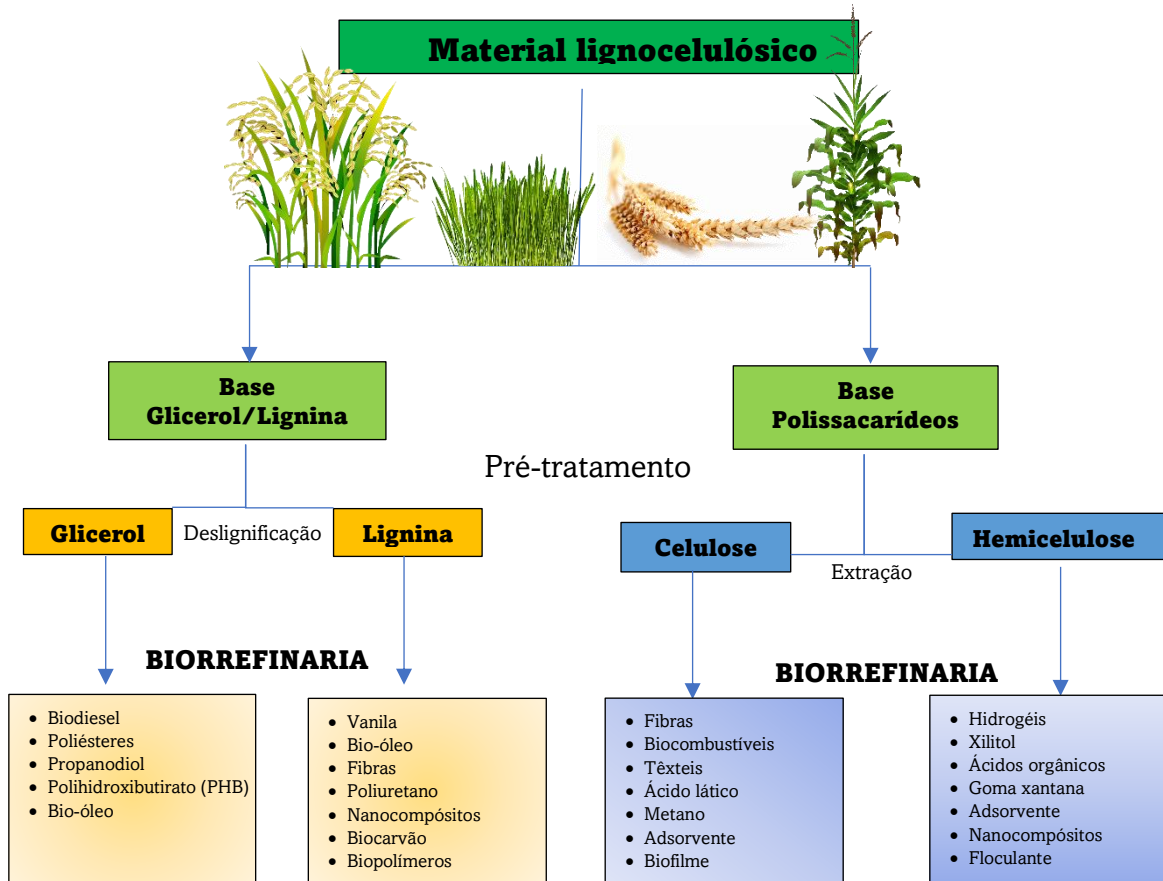
Conforme Mangrich *et al.* (2014), taninos são compostos polifenólicos de origem vegetal, que possuem anéis benzênicos com hidroxilas livres e podem apresentar-se de maneira simples ou ligados a proteínas ou açúcares e possuem massa molecular muito elevada, variando entre 500 e 30000 Dalton. Os taninos, como o extraído da Acácia negra (*Acacia mearnsii*), possuem como principais monômeros isolados a galocatequina e o robinetinidol e são utilizados pela TANAC para síntese do coagulante natural comercial TANFLOC SG e SL. No presente estudo, foi utilizado o TANFLOC SG (TSG) como referência para a atuação da HC no tratamento de efluente.

2.3. Biorrefinaria a partir de resíduos agroindustriais

Neste contexto, as biorrefinarias convertem a biomassa lignocelulósica em uma ampla gama de produtos para diversas necessidades do mercado por meio da *alta* integração de processos e baixa produção de resíduos. Os produtos que podem ser produzidos por biorrefinação incluem xilitol, usado como adoçante e também na fabricação de gomas de mascar (Vallejos & Area, 2017), goma xantana, usado como agente espessante e estabilizador em alimentos e medicamentos (Jazini *et al.*, 2017), biocombustíveis (Radionova *et al.*, 2021), ácidos orgânicos (por exemplo, cítrico acético, benzóico, láctico e succínico), enzimas microbianas (por exemplo, amilase, celulase, pectinase, xilanase, mananase), blocos de construção para polímeros de base biológica (por exemplo, fenilpropanóides, polihidroxialcanoatos) entre outros produtos e subprodutos (Kawaguchi *et al.*, 2016; Ravindran

et al., 2018; Ravindran et al., 2016) . A Figura 4 ilustra o processo de valorização do material lignocelulósico a partir da biorrefinaria.

Figura 4: Diagrama esquemático da biorrefinaria a partir de materiais lignocelulósicos



Fonte: A Autora (2022).

2.4. Tratamento físico-químico de efluentes industriais

Nas últimas décadas vem sendo desenvolvidas tecnologias de tratamento de efluentes para melhor preservar a qualidade dos recursos hídricos e conservar os ecossistemas aquáticos. No geral, o tratamento de efluentes pode ser dividido nas classes: físico (sedimentação, flotação, filtração, membrana, adsorção), químico (coagulação, oxidação, redução catalítica, troca iônica) e biológico (biorreatores, biodegradação microbiana, fitorremediação). Além disso, a aplicação de tecnologias conjuntas com o objetivo de obter melhores parâmetros de qualidade da água é comum, resultando nos seguintes estágios de tratamento: primário, secundário e terciário (Pioltine e Reali, 2015; Ang e Mohammad, 2020).

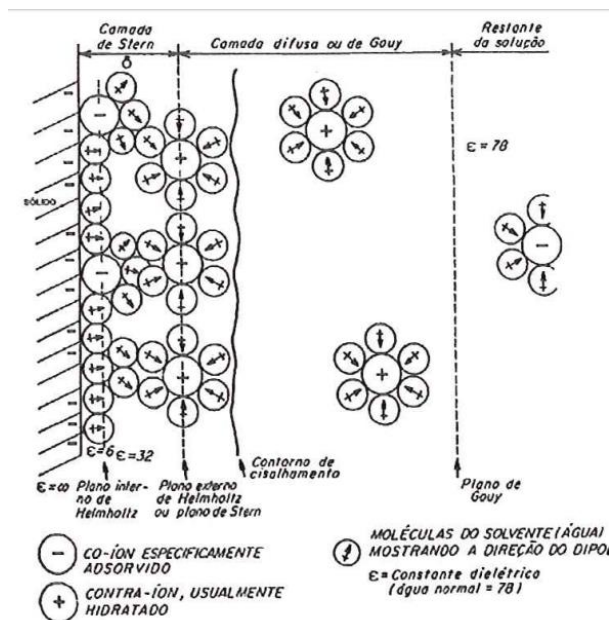
A coagulação é uma das etapas de tratamento mais antigas, mas constantemente é investigada e aprimorada. O processo de coagulação é utilizado com o propósito de aglomerar as partículas coloidais presentes no meio de dispersão, no caso, efluente industrial. Deste modo,

como em geral as partículas coloidais estão carregadas negativamente ocorre repulsão sendo necessário a adição de um aditivo químico para que haja desestabilização das forças ou neutralização das partículas possibilitando a formação de flocos viabilizando o tratamento de efluente, portanto, a remoção das impurezas.

Existem duas formas de estabilidade das partículas coloidais: eletrostática e estérica. A estabilização eletrostática atua na dupla camada elétrica que é um modelo proposto do ambiente iônico na vizinhança de um colóide carregado. Sendo assim, ocorre um balanço de íons de carga contrária. A carga superficial influencia na distribuição espacial de íons uma vez que provoca a atração de íons de cargas opostas e repulsão de íons com carga igual (Di Bernado (2000).

Segundo Di Bernado (2000) a carga superficial em conjunto com o movimento browniano que é movimento aleatório das partículas coloidais devido às forças atuantes, conduz à formação da dupla camada elétrica compostas pelas cargas superficiais e pelo excesso de íons com carga oposta denominados contra-íons que adsorvem na partícula, dessa maneira, o ambiente circundante torna-se eletricamente neutro e mais distante da superfície do colóide e composto por co-íons (mesma carga) distribuídos de uma maneira difusa no meio polar, conforme ilustra a Figura 5.

Figura 5: Representação esquemática da dupla camada elétrica nas vizinhanças de uma interface sólido-líquido



Fonte: Marinelli (1999)

A compreensão da dupla camada elétrica é essencial para aprofundamento do sistema de coagulação, processo determinante nas demais etapas do tratamento de efluente. Um modelo mais simplista trata a dupla camada elétrica como um dispositivo armazenador de cargas,

análogo a um capacitor de placa paralela, o modelo foi proposto em 1853 por Helmholtz. O autor considerou o ordenamento de cargas positivas e negativas de forma rígida nos dois lados da interface, não estendendo as interações mais além, no interior da solução. Este modelo é o mais comparável ao problema clássico de placas paralelas em contato com uma solução, sendo uma superfície e contato metal/solução e outra formada pelos íons de cargas opostas da solução rigidamente ligada ao eletrodo, passando através dos centros destes íons. O Inner Helmholtz Plane (IHP) é o plano que corta o centro das espécies adsorvidas. O Outer Helmholtz Plane (OHP) é o plano que corta os íons positivos em sua posição de maior aproximação (Figura 5).

Este modelo possui, de maneira simplista, dois grandes problemas: 1) não considera as interações que ocorrem além da primeira camada de íons adsorvidos; e 2) não leva em consideração a concentração do eletrólito. Por este motivo, entre 1910 a 1913 Gouy e Chapman propuseram um avanço no modelo outrora proposto, onde o principal avanço foi a denominação da camada difusa, ou seja, consideraram a influência do eletrólito e do potencial aplicado na dupla camada elétrica. Deste modo, a camada não seria compacta, mas teria espessura variável, sendo que os íons podem se mover livremente, denominado “dupla camada difusa” como ilustrado também na Figura 5. A distribuição dos íons na camada difusa depende da flutuação térmica, obedece à lei de distribuição de energia de Boltzmann, à lei eletrostática de Poisson e à lei de Fick.

Em 1924, Stern combinou os modelos de Helmholtz e Gouy-Chapman, considerando que a dupla camada era formada por uma camada compacta próxima ao ‘eletrodo’ e uma camada difusa que se estende até o interior da solução (Figura 5). Fisicamente, o modelo equivale a dois capacitores associados em série, formando pela camada difusa e outro formado pela camada compacta, ou seja, o modelo inclui a camada de solvatação. No entanto, o modelo mais atual foi proposto em 1947 por Grahame, que considera três regiões: 1) região dos íons especificamente adsorvidos (IHP); 2) região dos íons solvatados e não especificamente adsorvidos (OHP) e 3) a região difusa que está fora do OHP, como apresentado na Figura 5.

Segundo Di Bernardo (1993), a camada difusa é resultado da atração de íons positivos, repulsão eletrostática de íons negativos e difusão térmica. Além disso, o potencial elétrico resultante das interações de cargas diminui com o aumento da distância da superfície do colóide denominado Potencial de Nernst. Ademais, existe uma distância mínima entre a superfície e íons de cargas opostas no qual o potencial elétrico decresce linearmente, em seguida, a

diminuição torna-se exponencial, passando pelas fronteiras das camadas compacta e difusa, região a qual o potencial elétrico segundo Lyklema (1978) é chamado de Potencial Zeta.

Segundo Yokosawa (2001) devido às reações de protonação (incorporação de um ou mais prótons – H⁺) e desprotonação (retirada de prótons) de óxidos em soluções aquosas ácidas e básicas, respectivamente, o Potencial Zeta é correlacionado ao pH do meio, à força iônica de suspensão e à espessura da dupla camada elétrica, que depende da concentração de íons adsorvidos.

Segundo Di Bernardo (2000) a coagulação acontece em diferentes mecanismos tais como: compressão da camada difusa, adsorção e neutralização de cargas, varredura, adsorção e formação de pontes. A introdução de **eletrólito indiferente** (que não possua característica de hidrólise ou adsorção) num sistema coloidal irá proporcionar o aumento da densidade de cargas na camada difusa e diminuir a influência de partículas, ocorrendo a **coagulação pela compressão da camada difusa**.

Segundo Oliveira (2018), dois aspectos destacam-se neste mecanismo:

- a) a quantidade de eletrólitos para conseguir a coagulação é, praticamente, independente da concentração de partículas coloidais na água;
- b) independentemente da quantidade de eletrólitos adicionada, a reestabilização dos coloides é impossível, ou seja, as cargas (que passam a ser positivas) não são revertidas.

Já o **mecanismo de adsorção e neutralização de cargas** são resultantes quando espécies químicas que possuem a capacidade de adsorção na superfície coloidal é adicionada. Quando o agente coagulante que possui estas especificidades é adicionado e possui carga contrária (positiva) ocorre a desestabilização do sistema. A adsorção é resultante de interações tais como: ligação de hidrogênio, reações de coordenação, ligação covalente e reações de troca iônica. Neste mecanismo é **possível a reestabilização do sistema por reversão de carga superficial quando ocorre a superdosagem**, uma vez que este mecanismo possui interações mais fracas que a compressão da camada difusa (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Segundo Di Bernardo (2000), as principais diferenças entre o mecanismo de adsorção e neutralização de carga e o de compressão da camada difusa são:

- a) as partículas coloidais são desestabilizadas com **dosagens menores** de coagulantes necessárias para a compressão da camada difusa;
- b) uma **relação estequiométrica é observada entre a razão da concentração de coloides e a quantidade necessária de espécies desestabilizantes por adsorção**;

c) a reversão da carga superficial dos coloides é possível mediante dosagem excessiva de espécies adsorvíveis.

O **mecanismo de varredura** ocorre comumente com coagulantes salinos tais como $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dependendo da quantidade adicionada, do pH e da concentração de íons já presentes na dispersão proporcionando a formação de precipitados tais como o $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$. As partículas coloidais comportam-se como núcleos de condensação para estes precipitados permitindo a separação sólido-líquido. **Neste mecanismo o potencial zeta não corresponde às regiões ótimas de coagulação**, dado que o processo independe da neutralização de cargas superficiais (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Por fim, a **adsorção e formação de pontes** ocorre quando o agente coagulante possui **grandes cadeias moleculares**, com a propriedade de apresentar grupos com cargas ao longo da cadeia. Tais compostos são denominados **polieletrólitos** e podem ser classificados como: catiônicos, aniônicos, anfóteros e não iônicos (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). Di Bernardo (2000) também pontua que os polímeros que atuam como agente de coagulação agem a partir da adsorção dos mesmos na superfície do colóide seguido pela redução da carga ou pelo entrelaçamento das partículas pelos polímeros (de massas moleculares maiores).

Para o estabelecimento das regiões de dosagem x pH onde tais mecanismos possam ocorrer, o diagrama de coagulação torna-se uma ferramenta essencial. Por meio da técnica é possível definir o pH de coagulação e a dosagem ideal do agente químico. É utilizado para diversos estudos e objetivos diferentes tais como avaliação de remoção de: cor, turbidez, DBO, DQO. Amirtharajah e Mills (1982) asseguram a importância da construção do diagrama de coagulação para cada efluente de estudo, uma vez que as características da água/efluente são capazes de mudar as condições do mecanismo de coagulação.

Após a coagulação ocorre a floculação que é a agregação das partículas desestabilizadas para formação de flocos. Segundo Di Bernardo (2000), quando ocorre a mistura rápida, o coagulante químico é adicionado sob condições necessárias para sua rápida e uniforme distribuição na massa de água promovendo a coagulação. Isto pode ocorrer em décimos de segundo até cerca de 100 segundos, dependendo das características do efluente. Ao final desta fase, é necessário realizar a mistura lenta (floculação), para que as impurezas se choquem uma com as outras, formando partículas maiores.

Geralmente o gradiente de velocidade para a etapa de floculação é **inferior a 80 s^{-1}** que favorece a taxa de colisão efetivando a agregação, possibilitando assim a formação e

crescimento dos flocos, removidos posteriormente por sedimentação, filtração ou flotação (Spicer, 1996; Di Bernardo, 2005; Voltan, 2007)

Segundo Oliveira (2018) as interações entre as partículas desestabilizadas ocorrem através de três mecanismos: interação pericinética, interação ortocinética e sedimentação diferenciada. As interações pericinéticas (movimento Browniano) ocorrem devido ao movimento errático das partículas causado pela energia térmica. Segundo Bratby, Miller e Morais (1977), pelo fato de serem efetivadas por energia própria, a agregação de partículas ocorre até um determinado tamanho (da ordem de 0,1 a 1 μm).

Este tipo de interação não produz resultados relevantes no processo floculatório, já que as dispersões coloidais apresentam flocos relativamente grandes. Já as interações ortocinéticas são mais efetivas, por serem resultado do encontro das partículas decorrentes do gradiente de velocidade do meio. Por fim, o mecanismo de sedimentação diferenciada correspondente à colisão de partículas com diferentes velocidades de sedimentação, promovendo o aumento do tamanho dos flocos e conseqüentemente, na melhoria da sedimentabilidade (Di Bernardo, 2005; Gregory, 2009).

2.5. Etapa de separação sólido-líquido por flotação por ar dissolvido no tratamento de efluentes industriais

Como já mencionado, após a etapa de coagulação e floculação ocorre a etapa de separação sólido-líquido que depende diretamente da eficiência da etapa da floculação para que haja bom desempenho. A flotação por ar dissolvido (FAD) surge como alternativa à sedimentação, por promover a ascensão das partículas devido à inserção de microbolhas de ar difusos no meio de dispersão, que resulta numa espécie de espuma, lodo de flotação, mistura sólido-líquido rico em sólidos totais ou suspensos (Massi, 2008).

Este fenômeno, segundo Moruzzi (2005) se dá em virtude à tensão superficial do meio de dispersão e ao ângulo de contato entre as bolhas e as partículas no ato de aderência das partículas à bolha. Neste sentido, a distribuição do tamanho de partículas, o diâmetro de microbolhas, as cargas da superfície bolha-partícula, a velocidade de ascensão ou a densidade do conjunto bolha-partícula são parâmetros determinantes no tratamento físico-químico.

Para que a FAD ocorra de maneira eficiente, existem condições e características superficiais e interfaciais do sistema bolha-partícula, que envolvem fenômenos cinéticos composto por diversas etapas. Segundo Moruzzi (2005) a captura do floco depende do fluxo da

área superficial de bolhas disponível, de parâmetros hidrodinâmicos, tais como força gravitacional da partícula, pressão hidrostática e capilaridade, tensão e forças de cisalhamento.

Além disso, existem fatores termodinâmicos associados à interação hidrofóbica entre as bolhas e partículas e de fatores cinéticos como a energia mínima de colisão para destruir a camada líquida de água que antecede a adesão, portanto, **a captura aumenta com a diminuição de bolhas e com o aumento do tamanho das partículas.**

A FAD destaca-se como uma das mais viáveis e difundidas formas de flotação, devido suas inúmeras vantagens. A FAD geralmente emprega **pressões de saturação entre 3 – 6 atm (3,1 – 6,2 Kgf cm⁻²)**, o que gera bolhas de **diâmetro na faixa de 30 – 100 µm**, denominadas de microbolhas (BRATBY, 1977) e muito desejadas em sistemas aos quais se busca maior seletividade na captura.

Os relatos na literatura das suas propriedades, como o comportamento da pressão de saturação sobre o diâmetro das bolhas, auxiliam na escolha da mesma como método de separação. Nessa propriedade ainda foi observado que a tendência natural das bolhas de ar produzidas é de redução do diâmetro com o aumento da pressão de saturação (BURNS, 1997).

A FAD têm sido cada vez mais utilizada no tratamento de efluentes industriais, devido ao melhor desempenho dessa técnica em relação aos sistemas convencionais. Como exemplo, pode-se citar o uso em efluentes dos setores de: laticínio (Muniz *et. al* 2020), têxtil (Prabhakarana; Manikandanbm; Boopathib, 2020), minério (Azevedo; Oliveira; Rubio, 2018), biodiesel (Rattanapan *et al.*, 2011), processamento de carnes (Wasowski (1995), processamento de grãos (Alves *et al.*, 2022), entre diversas outros. Em Uberlândia (MG) algumas multinacionais do setor de processamento de grãos, tabaco e laticínio também empregam a FAD.

A autora Leite (2016) a partir de seus resultados de FAD sugeriu a ocorrência de diferentes mecanismos de interação bolha-partícula, em que a diferenciação destes pode ter origem na composição dos efluentes que geram diferentes flocos no processo de coagulação/floculação e que influenciam na atuação das bolhas de ar da flotação. Neste trabalho, Leite estabelece correlações entre os agregados de partículas formados em efluentes de baixa concentração e alta concentração de sólidos totais com a quantidade de microbolhas formadas em um sistema de FAD de bancada. Tal trabalho serviu de referência para a tese de doutorado de Thompson (2020) em um sistema automatizado.

Os mecanismos de interação propostos por Gochin (1983) e Hendricks (2010) e utilizados por Leite (2016) são: **Entrapment (aprisionamento/acoplamento)** o qual a estrutura

do floco grande e aberto acomoda a nuvem de bolhas de ar injetadas, e *Attachement* (**ligação**) o qual as bolhas interagem/ligam com a superfície de um pequeno floco em um processo de adsorção.

2.6. Avaliação morfológica dos flocos por dimensão fractal e distribuição do tamanho de partícula no tratamento de efluentes industriais

Segundo Oliveira (2018) a dimensão fractal do floco pode ser definida como o grau de compactação, à medida que os flocos colidem e se agregam durante o processo de floculação. Estes podem ser representados por estruturas fractais que representam a forma, porosidade, densidade e crescimento da fração de volume de flocos (Weber-Shirk & Lion, 2015). Diversos são os fatores intrínsecos ao tratamento de efluentes que podem afetar a estrutura fractal, tais como: o gradiente de velocidade, pH da solução, tipo de mecanismo de coagulação predominante, agente coagulante e a dosagem aplicada Moruzzi *et al.*, (2017).

Outro parâmetro importante na investigação de tratamento de águas e efluente é a distribuição do tamanho de partículas (DTP) a qual é especialmente importante para definir mecanismos de formação de sistemas de floculação, quantificação de dados e reprodutibilidade dos procedimentos (Varanda, 1999).

Segundo Xiao *et al.* (2011), a distribuição do **tamanho de partículas** (DTP) baseia-se no número, massa, diâmetro, área superficial e/ou volume das partículas, características estas que podem ser investigadas durante a coagulação, floculação, quebra e refloculação, cuja finalidade é a determinação da estabilidade dos flocos formados. Em geral, o estudo da DTP envolve o uso de imagens das partículas que são computadas e separadas por faixas de tamanho e analisadas com o uso de softwares específicos a fim de auxiliar no estudo da agregação de partículas, dos parâmetros cinéticos da coagulação/floculação (Dutra, 2017; Mendes, 2017).

Os agregados formados possuem tamanho e área irregular, sendo assim, a DTP é uma ferramenta importante para caracterização dos flocos, além disso, é utilizada para otimização dos processos de separação sólido-líquido fornecendo informações essenciais sobre o desempenho de agregação das partículas, além de viabilizar a correlação entre os parâmetros operacionais de floculação como o gradiente de velocidade médio e tempo de exposição dos flocos (Kobler, 1997; Bouyer, 2005).

Dessa forma, as variáveis da DTP podem ser obtidas de forma representativa a partir de modelos matemáticos que relacionam propriedades tais como: perímetro da área projetada, área projetada, diâmetro máximo e mínimo, área superficial, volume, velocidade de sedimentação

comparadas ao diâmetro equivalente de uma esfera. Várias expressões podem ser utilizadas para descrição do diâmetro equivalente, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 : Expressões de diâmetro equivalente para determinação do tamanho de um agregado

Diâmetro equivalente	Expressão	Símbolo
Diâmetro de Feret: diâmetro equivalente a uma circunferência com mesma área de um floco irregular	$d_F = \left(\frac{4 \cdot A_s}{\pi}\right)^{1/2}$	A_s é a área projetada de um floco
Diâmetro médio aritmético da partícula	$d_a = \frac{\sum d_i}{n}$	d_i é o diâmetro da partícula i e n é o número total de partículas
Diâmetro médio de Sauter: quantifica efeitos de transferência de massa	$d_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$	$n_i d_i^3$ é o volume e $n_i d_i^2$ a área
Diâmetro médio volumétrico	$d_{32} = \frac{\left(\sum \frac{6vb}{\pi}\right)^{1/3}}{n}$	V_b é o volume total

Fonte: Oliveira (2018).

Desta forma, o presente trabalho surge como uma consequência dos trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa, Ribeiro *et al.*, (2017), Alves *et al.*, (2018a) e Rozeno *et al.*, (2019), Alves *et al.*, (2022) e Pacheco *et al.*, (2022) que investigaram o uso de hemiceluloses catiônicas como auxiliar de coagulação e como coagulante primário, na etapa de tratamento físico químico e do trabalho realizado por Leite (2016), que sugeriu que a morfologia dos flocos determinará o tipo de interação bolha-partícula, na etapa de separação sólido-líquido por flotação por ar dissolvido (FAD). Para isso, o intuito é aprofundar a compreensão das relações existentes na etapa de coagulação, a partir do uso de imagens digitais e da técnica de construção de diagramas de coagulação.

3. OBJETIVO

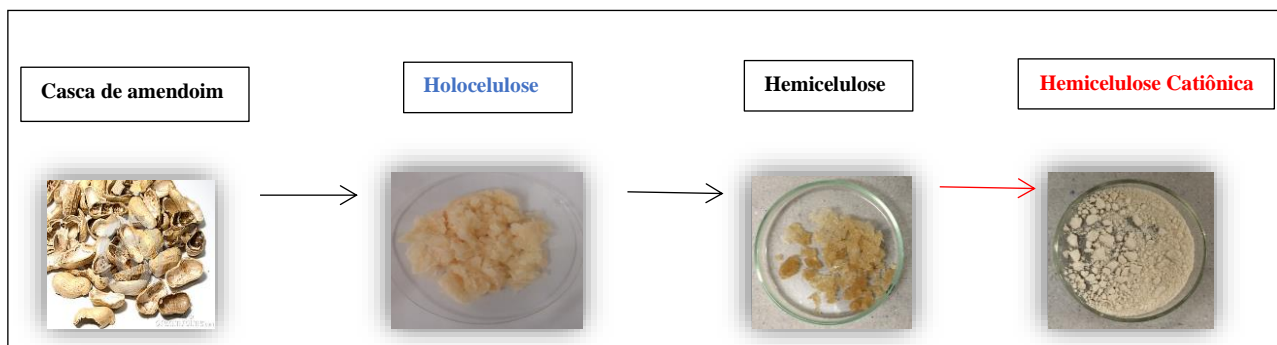
O objetivo principal deste trabalho foi, por meio da biorrefinaria aplicada à resíduos agroindustriais, obter hemiceluloses catiônicas (HC) e aplicar como coagulante natural em comparação com o Tanfloc SG (TSG) coagulante natural catiônico comercial, bem como realizar o estudo morfológico dos flocos formados na coagulação/floculação. Os métodos de separação sólido-líquido empregados também foram comparados no presente trabalho sendo, sedimentação e flotação por ar dissolvido (FAD) no efluente sintético de laticínio.

4. METODOLOGIA

4.1. Método para isolamento das hemiceluloses naturais a partir da resíduo lignocelulósico

A extração das hemiceluloses oriundas do resíduo lignocelulósico foi realizada iniciando pelo método clorito ácido para obtenção da holocelulose, produto resultante da extração da lignina e constituída por celulose e hemiceluloses (A e B) (Vieira *et al.*, 2012). Em seguida é realizado a fragmentação da celulose e hemicelulose empregando NaOH (17,5%), sendo a fração líquida imergida numa solução (1:1) ácido acético e etanol para precipitação das hemiceluloses.

Figura 6: Representação do aspecto visual da Holocelulose, Hemiceluloses Naturais e Catiônicas.



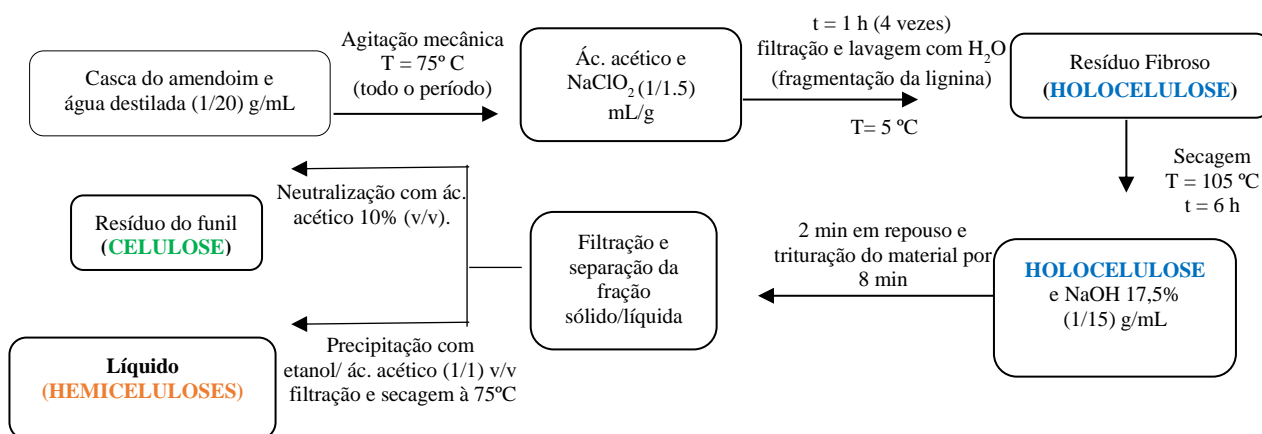
Fonte: A Autora (2019)

Deste modo, as holoceluloses foram extraídas do resíduo agroindustrial lignocelulósico de acordo com o procedimento descrito por Vieira *et al.*, (2012), conforme apresentado na Figura 7, em que o resíduo (casca de amendoim) foi acrescentado em água destilada na proporção 1:20 (g/mL) a 75 °C por 30 min. Ácido acético e clorito de sódio foram adicionados ao sistema numa proporção 1:1,5 (mL/g) e mantidos sob agitação por 1 h com a temperatura inicial (75 °C) constante. Tal processo foi repetido por mais 3 vezes e a cada 1 hora foi adicionado a mesma quantidade desses reagentes ao sistema até um período de digestão de 4 h. Em seguida, a mistura reacional foi resfriada a 10 °C e filtrada com água destilada na temperatura de 5 °C até apresentar coloração esbranquiçada, representando a retirada da lignina do material. O resíduo fibroso obtido é a holocelulose a qual foi seca em estufa a 75 °C por 6 h, a Figura 6 ilustra o aspecto visual do material obtido.

A extração sucessiva com NaOH resulta nas frações de hemiceluloses e celulose a partir da ruptura da holocelulose. A metodologia de separação dos compostos foi realizada segundo procedimento proposto por Moraes, Rosa e Marconcini (2010) conforme apresentado na Figura

7. Sendo assim, para isolamento das hemiceluloses naturais uma solução de NaOH 17,5% (m/v) foi adicionada às holoceluloses em proporção de 15:1 (mL/g). O material foi triturado por 08 min e a mistura filtrada em coador de *nylon* para separação das fases, sendo celuloses que constitui o resíduo fibroso (retido no filtro) enquanto as hemiceluloses a parte líquida. Assim, uma solução etanol/ácido acético 1:1 (v/v) foi adicionada a parte líquida para precipitação das hemiceluloses que, após 12 h, foi filtrada em um funil de placa porosa e seca em estufa a 75 °C por 6 h.

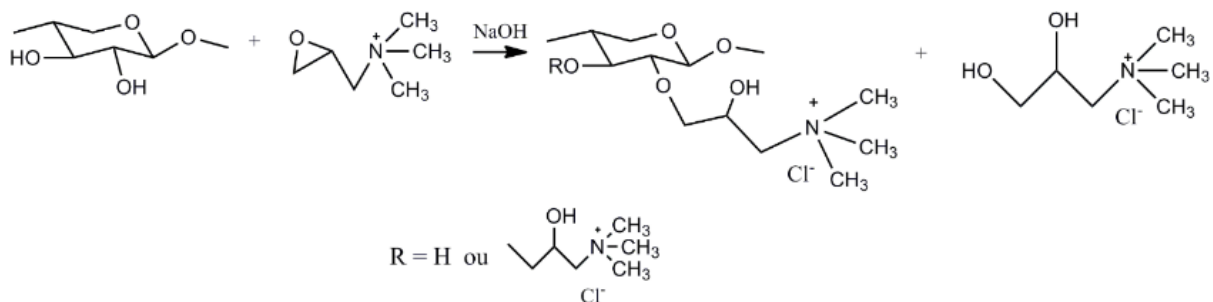
Figura 7: Fluxograma do processo de isolamento das hemiceluloses e celulose estabelecidos por VIEIRA *et al.*, (2007), MORAIS, ROSA e MARCONCINI (2010).



4.2. Síntese convencional do derivado de hemicelulose catiônica (HC)

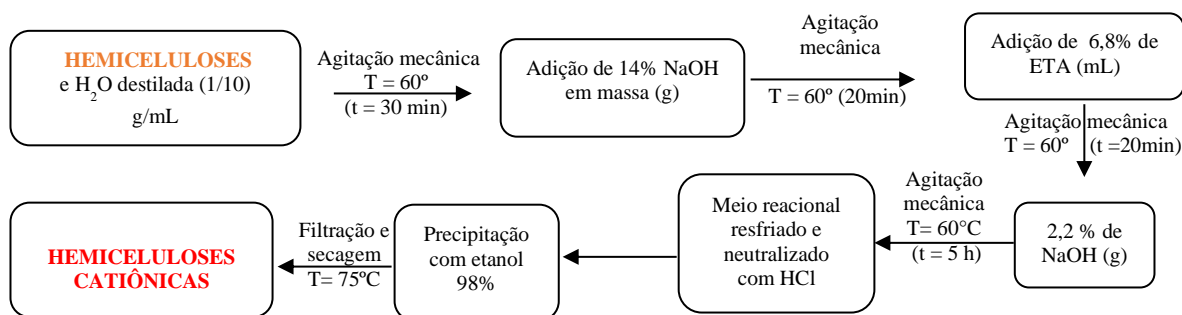
A cationização das hemiceluloses foi realizada pela reação que ocorre entre as hemiceluloses e um agente cationizante 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA) por reação de eterificação das funções hidroxilas em meio alcalino, o que resulta na quaternização do polissacarídeo. A Figura 8 apresenta o mecanismo de reação utilizando ETA como agente eterificante e NaOH para promover o meio alcalino, conforme a metodologia descrita por Landin *et al.*, (2013). Nesta metodologia verifica-se que inicialmente ocorre a desprotonação de grupos hidroxilas dos grupos glicosídicos pela ação do hidróxido de sódio, os oxigênios desprotonados atacam os carbonos menos impedidos do epóxido do ETA dando origem ao composto eterificado. A água, sendo um solvente prótico e polar proporciona a solubilidade das hemiceluloses naturais após a adição do hidróxido de sódio, sendo assim, necessário a precipitação das mesmas uma vez que estão solubilizadas (Ren *et al.*, 2006). A sequência metodológica está apresentada na Figura 9.

Figura 8: Representação esquemática da reação de quaternização (cationização) das hemiceluloses extraídas da casca de amendoim segundo metodologia de Landim *et al.*, (2013).



Fonte: Landim *et al.*, (2013).

Figura 9: Fluxograma do processo de cationização estabelecidos por LANDIM *et al.*, (2013).



Deste modo, inicialmente uma solução 10% (m/v) de hemiceluloses foi mantida sob agitação a 60 °C por 30 min. Posteriormente, NaOH em massa foi adicionado ao meio reacional numa proporção de 14% (m/v) e mantida em agitação por 20 min, mantendo a temperatura inicial constante. Após decorrido este tempo, uma solução de Cloreto de (2,3-Epoxipropil) trimetilamônio 6,8% (v/v) foi adicionada e o meio reacional foi mantido em agitação por 30 min. Novamente, NaOH 2,2% (m/v) foi adicionado em massa e o meio foi mantido em agitação a 60 °C por 5 h. A mistura resultante foi resfriada em banho de gelo e neutralizada com solução de HCl. Então, as Hemiceluloses Catiônicas foram precipitadas com etanol 98% e filtradas em funil de placa porosa, por fim o material final foi seco em estufa a 75 °C por 6 h.

4.3. Caracterização espectroscópica por infravermelho (FT-IR) das HC

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range – MIR da Perkin Elmer, na região compreendida entre 4000 e 200 cm⁻¹. As caracterizações das amostras foram feitas 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. Determinação do grau de substituição (GS) das HC por análise elementar

As amostras de HC sintetizadas foram previamente secas à temperatura de 60 °C, respectivamente. A determinação de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) foi realizada por análise elementar em um equipamento EA 1110-CHNS/O da CE Instruments. O grau de substituição (GS) das HC foi calculado utilizando-se a Equação 1 (Ren *et al.*, 2006).

$$GS = \frac{60 * \%N}{14 * \%C - 72 * \%N} \quad \text{Eq. 1}$$

Na qual:

%N = porcentagem de nitrogênio determinado por análise elementar;

%C = porcentagem de carbono determinado por análise elementar;

60 = massa molar de carbonos da molécula de xilose;

14 = massa molar de nitrogênio presente no grupo substituinte catiônico; e

72 = massa molar de carbonos do grupo substituinte catiônico.

4.5. Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV foram registradas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550 SuperScan, operado a 10 Kv, localizado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ-UFU) em uma amostra de HC com dimensão <149µm. Uma cobertura de ouro com espessura 7nm sob o material foi realizada, utilizando um Sputter Coater, SCD modelo 50, foi aplicada sobre as amostras antes das medidas, foram realizadas ampliações de 10.000 e 25.000 vezes.

4.6. *Ensaio de tratabilidade do efluente sintético de laticínio (ESL)*

O efluente sintético de laticínio (ESL) foi preparado seguindo a formulação adaptada de Pacheco (2020), sendo diluído neste trabalho em cinco vezes em relação ao procedimento original, visando obter uma turbidez na faixa de 100 a 120 NTU para viabilidade de obtenção de imagens digitais para avaliação morfológica dos flocos. Essa formulação (constituintes apresentados na Tabela 5) caracteriza a água residuária de laticínios. Ressalta-se que o efluente manteve um padrão de preparo, o qual foi sintetizado, armazenado em temperatura ambiente ($20 \pm 2,0$ °C) e utilizado sempre no prazo de 24 horas.

Tabela 5: Descrição dos reagentes utilizados para preparação do Efluente Sintético de Laticínio (ELS).

Reagentes	Massa (g)	Fórmula Molecular	Massa molar (g mol^{-1})	Marca
Sulfato de magnésio (Heptahidratado)	4,8	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	246,48	VETEC
Cloretode cálcio (Dihidratado)	0,288	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	147,01	VETEC
D(+)-glicose	0,02	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	180,16	VETEC
Cloreto de amônio	4,66	NH_4Cl	53,5	CINÉTICA
Hidrogeno Carbonato de sódio	12,48	NaHCO_3	-	PACHÁ
Fosfato de sódio Dibásico (Heptahidratado)	7,2	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	268,07	PRÓQUIMIOS
Uréia	21,6	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	60,06	VETEC
Sulfato de manganês (monohidratado)	0,192	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	169,01	ISOFAR
Leite em pó	11,52	-	-	AURORA
Sulfato de ferro (II) (Heptahidratado)	0,096	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	278,02	VETEC

A composição do leite em pó integral utilizado é apresentada na Tabela 6, constando informações retiradas da embalagem do produto comercial.

Tabela 6: Composição do leite em pó comercial utilizado na preparação do efluente sintético.

	Porção de 25 g	VD(%)*
Valor energético	122 kcal = 521 kJ	6
Carboidratos	10 g	3
Proteínas	6,0 g	8
Gorduras totais	6,5 g	12
Gorduras saturadas	4,5 g	20
Gorduras trans	0 g	**
Fibra alimentar	0 g	0
Sódio	115 mg	5
Cálcio	250 mg	25

*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 Kcal.

Após a preparação do efluente, foi realizada a caracterização analítica antes e após o tratamento, por meio de quatro parâmetros, em triplicata, conforme os procedimentos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMWW)*, da 23ª edição de 2017. Estes parâmetros 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 7 apresenta os parâmetros analisados, o princípio dos métodos adotados e o equipamento principal utilizado para cada parâmetro analisado.

Tabela 7: Métodos analíticos para caracterização físico-química do efluente bruto e tratado, seguindo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMWW)*, da 23ª edição de 2017

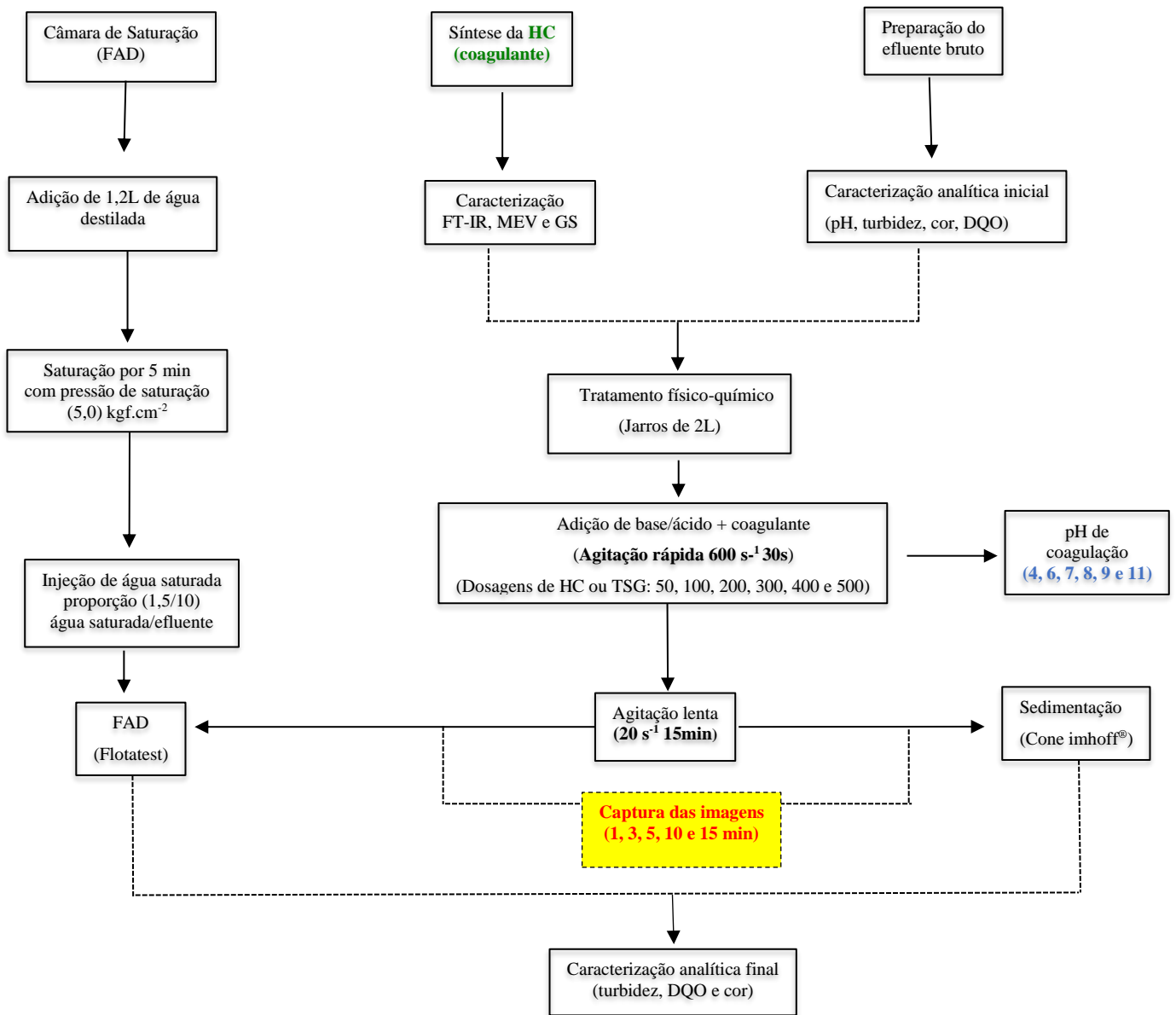
Parâmetro Analisado	Equipamento utilizado	Princípio do método	Procedimento SMWW, 23ª Ed.
pH	pHmetro Hanna instruments® Edge	Método eletrométrico	(4500 H ⁺ B)
Turbidez (UNT)	Turbidímetro Ap 2000 Policontrol	Nefolométrico	(2130 B)
Cor verdadeira (uC)	Espectrofotômetro DR 5000	Colorimétrico	(2120 C)
Demanda Química de Oxigênio total (mgO ₂ L ⁻¹)	Bloco digestor Espectrofotômetro DR 5000	Refluxo Fechado Colorimétrico	(5220 D)

Os ensaios de tratamento físico-químico foram realizados no Laboratório de Saneamento (LABSAN/UFU) utilizando um *jar test* (Nova Ética modelo 218). Todos os ensaios de tratabilidade e diagramas de coagulação seguiram as condições padrões estabelecidas para a execução dos ensaios, apresentadas na Tabela 8. Essas condições foram pré-estabelecidas de acordo com estudos anteriores do grupo de pesquisa.

Tabela 8: 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	Tempo de sedimentação	15 min
Flotação por ar dissolvido	Pressão de saturação	5 kgf/cm ²
	Tempo de saturação	5 min

Figura 10: Representação esquemática da rota de tratamento físico-químico para tratamento do efluente sintético de laticínio



Fonte: A Autora (2022)

A realização dos ensaios em *jar test* seguiu os passos descritos na Figura 10, a partir do uso dos coagulantes TSG e HC (10% (m/v)). Para ajuste do pH foi utilizado HCl (2,5 mol L⁻¹) e NaOH (2,5 mol L⁻¹). A etapa de mistura rápida ocorreu num gradiente de 600 s⁻¹ (250 rpm), num tempo de 30 segundos. Ao final desta etapa, as amostras dos 6 jarros foram coletadas por meio de mangueiras localizados a 7,0 cm da lâmina superficial do efluente contido no jarro, visando assim obter o pH de coagulação em cada variação realizada. Em seguida foi realizada a etapa de mistura lenta (floculação) a 20 s⁻¹ (30 rpm) por 15min. Para os ensaios de sedimentação o efluente teve um tempo de decantação de 15min, já para a FAD assim que finalizado o tempo de floculação foi administrado água saturada numa proporção (1,5/10 – água

saturada/efluente) a uma pressão de 5 kgf/cm². Para determinação do tempo de ascensão foi cronometrado assim que injetado a água saturada no efluente até a ascensão dos flocos, observado visualmente.

Após tratamento foi realizado a caracterização a partir das variáveis: cor verdadeira (uC), turbidez remanescente (NTU) e demanda química de oxigênio (mg L⁻¹).

A determinação da eficiência de remoção (%) para todos os parâmetros analisados após ensaios de tratamento foi calculada conforme a Equação 2.

$$E(\%) = \left(\frac{V_i - V_f}{V_f} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

Sendo:

E = eficiência de remoção, em %;

V_i = valor inicial;

V_f = valor remanescente final.

A DQO foi determinada pelo método de refluxo fechado por meio da digestão por 2 horas das amostras contendo: efluente bruto/tratado (2,5 mL), solução catalizadora (3,5 mL) e solução digestora (1,5 mL). As leituras de absorvância foram feitas em espectrofotômetro (Hach DR 5000) na faixa de 600nm. Calculou-se a DQO conforme Equação 3, obtida por meio da construção da curva de calibração, segundo metodologia 5220 D do SMWW, 23ª Edição.

$$\begin{aligned} \text{DQO (mg L}^{-1}\text{)} &= 2414.9 * (\text{ABS}) - 45.454 \\ \text{R} &= 0.9965 \end{aligned} \quad \text{Eq. 3}$$

A cor verdadeira foi obtida após filtração da amostra em membrana com porosidade de 0,45 µm e utilizado o método colorimétrico a partir das leituras de absorvância feitas em espectrofotômetro (Hach DR 5000) na faixa de 465nm. Calculou-se o parâmetro conforme Equação 4, obtida por meio da construção da curva de calibração, segundo metodologia 2120 – C do SMWW, 23ª Edição.

$$\begin{aligned} \text{Cor Verdadeira (UC)} &= 5931.1(\text{ABS}) - 10.659 \\ \text{R} &= 0.9993 \end{aligned} \quad \text{Eq. 4}$$

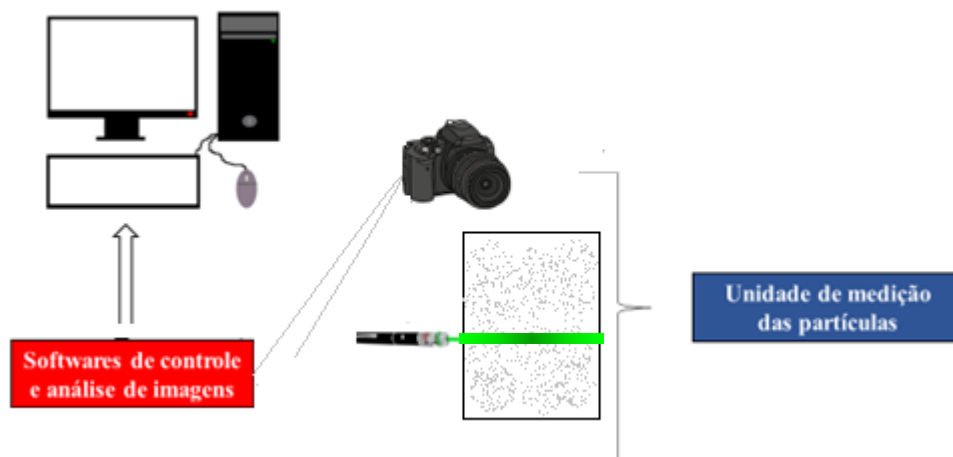
4.7. *Elaboração dos diagramas de coagulação*

Os dados aplicando o TSG e HC nos pHs: 4, 6, 7, 8, 9 e 11 e nas dosagens: 50, 100, 200, 300, 400, 500 e 600^{*}(esta dosagem foi realizada apenas para o TSG), assim como, os percentuais de remoção de turbidez, cor verdadeira e demanda química de oxigênio foram tabulados em planilhas eletrônicas no *Microsoft Excel* e transferidos para o programa computacional *Surfer 16* (SURFER, 2016) com o objetivo de realizar a interpolação dos dados amostrados. 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, cor verdadeira e demanda química de oxigênio.

4.8. *Acompanhamento de formação de flocos por análise de imagens digitais*

Os ensaios de monitoramento 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 conforme descrita por Pacheco (2021) e Oliveira (2018). O sistema de captura de imagens consiste em um plano de luz horizontal gerado por um *laser* (98000 mW, 532 nm e espessura de 2 mm) incidindo sobre o jarro a uma distância de 2cm da parede do jarro. A câmera foi posicionada perpendicularmente ao plano do *laser* aproximadamente à 20 cm do jarro e o laser à 12 cm. A câmera digital (Nikon D5600) foi controlada por meio do software *Camera Control Pro 2*. O aparato experimental está ilustrado na Figura 11, a configuração da câmera está apresentada na Tabela 9.

Figura 11: Esquemática do aparato experimental em bancada para aquisição de imagens da floculação



Fonte: A Autora (2022)

Tabela 9: Configurações da câmera fotográfica para aquisição de imagens dos flocos formados durante a floculação

Parâmetro	Valor utilizado
Abertura do obturador	F/13
Compensação de exposição	+ 2/3EV
Sensibilidade ISO	1/50 sec
Resolução	6000 x 40000 pixels
Frequência de disparo	30 hots

4.81. Processamento e análise das imagens

Durante a floculação foram captadas 30 imagens em cada um dos seguintes tempos: 1, 3, 5, 10, 15 min, totalizando 150 imagens por ensaio. O processo de obtenção de imagens foi realizado em sala fechada sem qualquer interferência de luz no ambiente. A etapa de calibração foi realizada antes de iniciar a primeira mensuração dos flocos a partir de uma imagem (nas mesmas condições de configuração e posição dos ensaios) de uma régua graduada em água no jarro para que fosse utilizada como referência no *software* para transformar o *pixel* em mm.

As imagens, inclusive a de calibração, foram cortadas nas mesmas dimensões e posição utilizando-se o *software JPEG Crops*. A etapa de binarização tem por objetivo destacar os flocos que estão mais iluminados, para isso, as imagens foram convertidas em 8 bit (preto e branco). Após a binarização, foi obtido os parâmetros de caracterização dos flocos: área superficial, perímetro e eixos maior e menor da elipse de melhor ajuste do floco.

4.82. Diâmetro de feret (d_F), dimensão fractal (D_f) e distribuição total de partículas (DTP)

Os parâmetros diâmetro de feret (d_F), distribuição total de partículas (DTP) e dimensão fractal (D_f) foram determinados a partir do tratamento das imagens para cada um dos tempos durante a floculação. O diâmetro de Feret (d_F) representa o diâmetro de um objeto circular de área superficial do objeto irregular, determinado pela mostrado na Equação 5 (JUNKER, 2006).

$$d_F = \left(\frac{4 \cdot A_i}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{Eq.5}$$

Em que:

A_i é a área do objeto irregular.

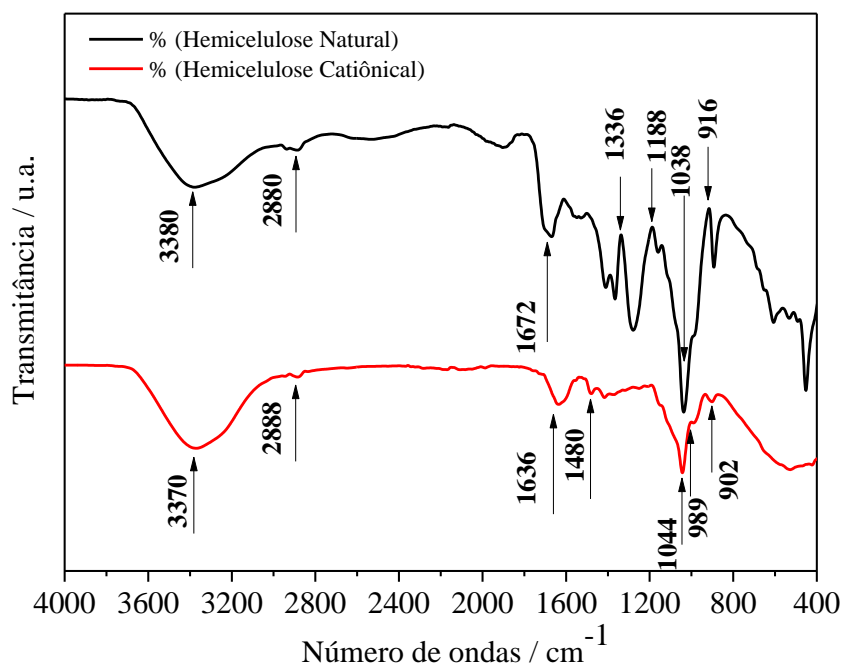
A dimensão fractal (D_f) foi determinada pela construção de um gráfico log-log entre a área projetada (A_s) e o diâmetro máximo ($D_{m\acute{a}x}$), sendo a dimensão fractal o coeficiente angular da reta de tendência ajustada. Já DTP foi determinada a partir da elaboração de um histograma com 10 classes com a frequência equivalente dos diâmetros de feret.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização espectroscópica das Hemiceluloses e Hemiceluloses Catiônicas por Espectroscopia de Infravermelho FT-IR

A fim de identificar as variações dos grupos funcionais durante o processo de cationização das hemiceluloses, medidas de FT-IR foram realizadas. A identificação dos grupamentos das amostras foi realizada comparando o espectro infravermelho de hemiceluloses naturais (HN) e hemiceluloses catiônicas (HC), como apresentado na Figura 12. Na Tabela 10 encontram-se as bandas de absorção na região do infravermelho para a hemicelulose natural e hemiceluloses catiônica.

Figura 12: Espectros de Infravermelho (FT-IR) das hemiceluloses natural (HN) e catiônica (HC).



A partir da Figura 12 foi observado que os espectros de FT-IR, dos dois materiais, mostraram-se semelhantes, apresentando comportamento típico de materiais lignocelulósicos, mais especificamente polissacarídeos, assim como, apresentando nas hemiceluloses caracterizadas por RIBEIRO *et al.* 2017a e Pacheco 2021. A Tabela 10 apresenta as principais

atribuições das bandas vibracionais observadas para este estudo e para as referências utilizadas como ponto de comparação. Estas modificações no espectro é uma indicação de 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 (RIBEIRO *et al.*, 2017).

Tabela 10: Descrição das principais atribuições das bandas dos espectros de FT-IR.

Atribuições	Comprimento de onda (cm^{-1})			
	HN	HC	HC Ribeiro <i>et al.</i> (2017a)	HC Pacheco <i>et al.</i> (2022)
Estiramento O-H	3380	3370	-	3340
Estiramento C-H	2880	2888	2910	2920
Estiramento C=O (ácido glucurônico)	1672	1636	-	1739
Deformação angular H-O-H (água absorvida)	1672	1632	1635	1605
Deformação angular C-H (carbono sp^3)	-	1480	1419	1475
Deformação angular de O-H	1336	1390	-	1368
Estiramento C-C	1188	1192	-	1112
Estiramento C-O-C (grupo éter)	1038	1044	1048	1035
Deformação angular C-OH (álcoois primários)	987	989	1049	982
Deformação C-O de anéis e ligações β - glicosídicas	916	902	908	893

A primeira região identificada contém uma banda bem definida (3370 cm^{-1}) referente ao estiramento de grupos hidroxilas (-OH) os quais, segundo Pacheco (2021) e Ribeiro (2017) estão presentes nas macromoléculas como lignina, celulose e hemicelulose. A banda vibracional 1636 cm^{-1} , é característica do estiramento (C=O) dos grupos carboxila referentes à presença do ácido glucurônico, um ácido carboxílico normalmente presente nas hemiceluloses de plantas do tipo eudicotiledôneas, como é o caso do amendoim (Kačuráková *et al.*, 1994, Pacheco *et al.*, 2022), por este motivo, Pacheco *et al.*, 2022 sugere que as hemiceluloses extraídas da casca do amendoim são do tipo Xiloglucanos (XyG) em que observa-se uma cadeia principal de monossacarídeos de glicose, xilana e manose.

Na região entre 1600 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} é onde encontra-se a maior evidência da modificação da estrutura da hemicelulose. Na estrutura da HC, em 1480 cm^{-1} está presente o estiramento referente a deformações angulares de ligações C-H, sendo uma banda de baixa

intensidade, mas com destaque apenas no espectro da hemicelulose catiônica. Enquanto na estrutura da hemicelulose natural está evidente as bandas 1336 cm^{-1} e 1188 cm^{-1} , referente a deformação angular O-H e estiramento C-C, respectivamente. Por fim, temos a região onde encontra-se a banda de 902 cm^{-1} referente 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, Pacheco *et al.*, 2022).

5.2. Determinação do grau de substituição (GS) das Hemiceluloses Catiônicas

Com o objetivo de obter medidas quantitativas que indiquem a cationização a análise elementar foi realizada para determinar o grau de substituição dos grupamentos amina na estrutura da hemicelulose. A casca do amendoim possui como principal açúcar, a xilana, este fato faz com que esta hemicelulose contenha, majoritariamente, duas hidroxilas por unidade de xilose disponíveis para serem eterificadas MARTIN *et al.*, (2007). 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).

As hemiceluloses catiônicas foram sintetizadas em laboratório a partir da hemicelulose extraída da casca do amendoim. Os dados da análise elementar e o resultado do GS estão apresentados na Tabela 11, realizados em duplicata. A partir da Equação 1, foi possível um GS de 0,380 ($\pm 0,05$) valor próximo aos resultados obtidos por demais autores realizando o mesmo método de síntese.

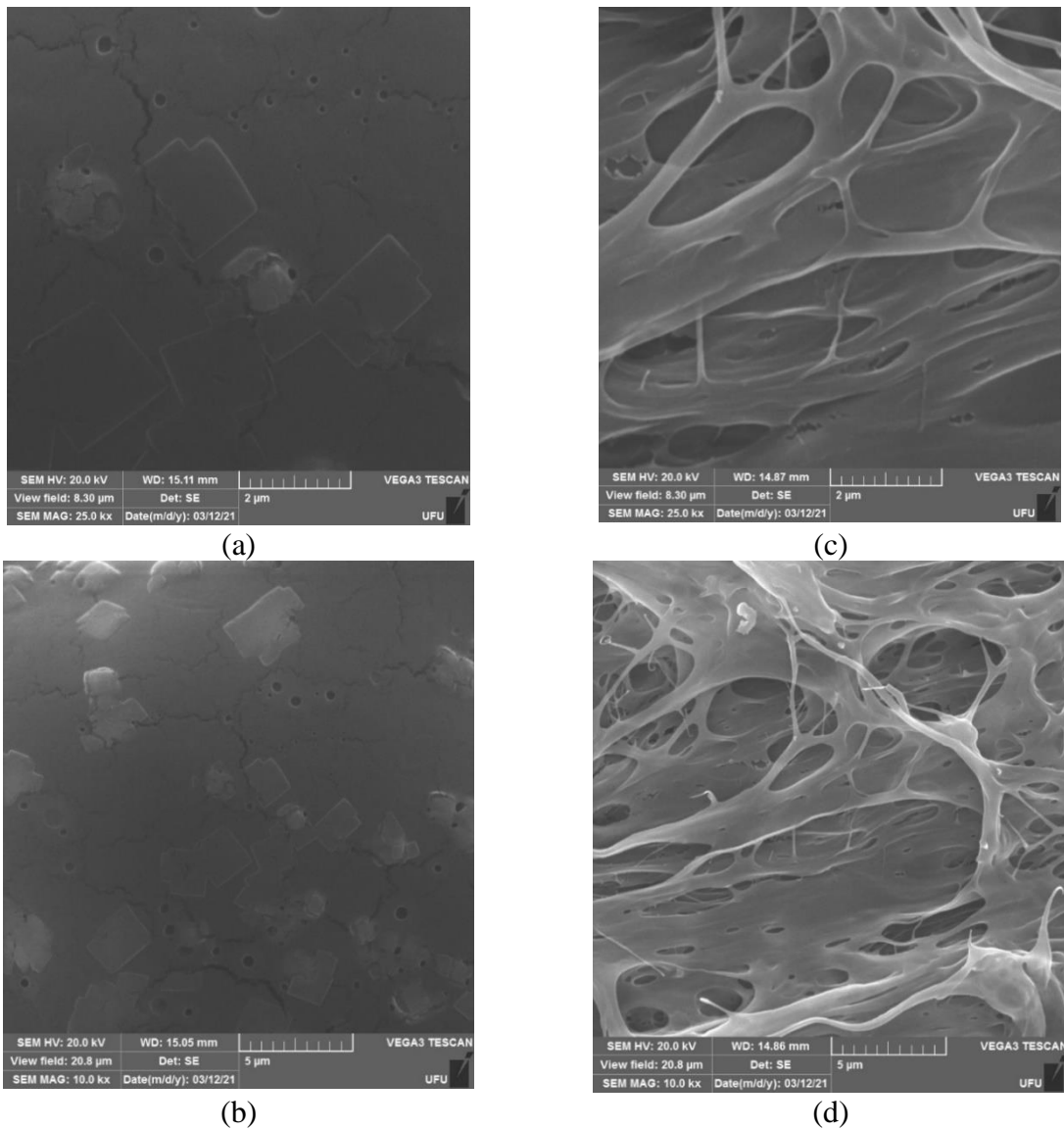
Tabela 11: Grau de substituição obtidos por análise elementar das hemiceluloses catiônicas

Referência	Fonte	Grau de Substituição (GS)
Ren <i>et al.</i> (2006)	Bagaçõ de cana	0,540
Landim <i>et al.</i> (2013)	Palha de milho	0,430
Ribeiro <i>et al.</i> (2017a)	Palha de milho	0,520
Ribeiro (2017)	Casca de amendoim	0,410
Castro (2020)	Casca de amendoim	0,295
Pacheco <i>et al.</i> (2022)	Casca de amendoim	0,320 ($\pm 0,01$)
Alves <i>et al.</i> (2022)	Casca de amendoim	0,410 ($\pm 0,06$)
Este estudo	Casca de amendoim	0,380 ($\pm 0,05$)

5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da hemicelulose catiônica e tanino catiônico

A fim de obter a caracterização morfológica da superfície dos coagulantes utilizados (TSG e HC) visando agregar elementos que fundamentem a proposta de mecanismo de coagulação atuante no tratamento de efluente de laticínio, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na Figura 13. Observa-se que os coagulantes possuem estruturas bem diferentes sendo o TSG próximo a uma figura geométrica retangular com mais porosidade e a HC, um material fibroso com regiões de espaços vazios.

Figura 13: Micrografias eletrônicas de varredura de (a) TSG 2 μ (b) TSG 5 μ e c) HC 2 μ e d) HC 5 μ



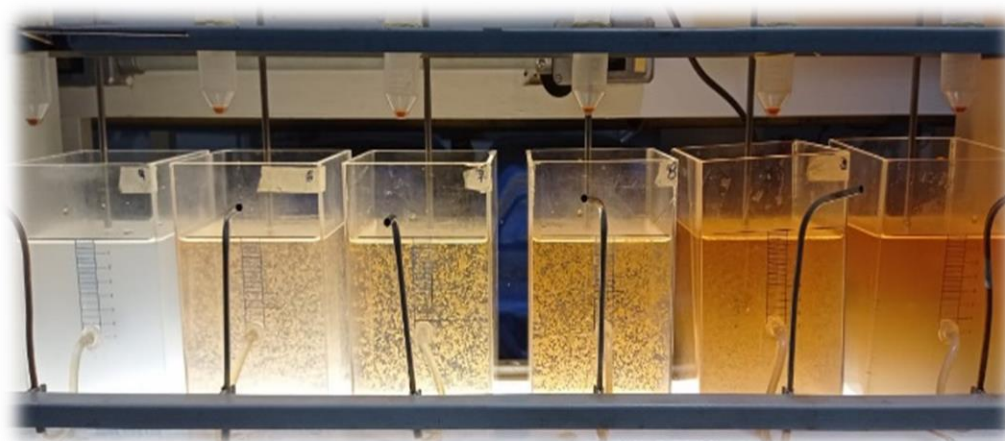
5.4. Tratamento físico-químico de efluente sintético de laticínio utilizando TSG e HC

Na Tabela 12 são apresentados os valores médios obtidos na caracterização do efluente sintético de laticínio bruto, utilizadas como referência para cálculo da eficiência do tratamento. A Figura 14 ilustra a realização dos *jar test* para elaboração dos diagramas de coagulação aplicando o TSG (a) e HC (b) nos pHs: 4, 6, 7, 8, 9 e 11 e nas dosagens: 50, 100, 200, 300, 400, 500 e 600* (esta dosagem foi realizada apenas para o TSG), totalizando 36 ensaios para o TSG e 30 para a HC. Os gradientes de velocidade foram: a) agitação rápida 600 s^{-1} por 30s e b) agitação lenta 20 s^{-1} por 15 min, o tempo de sedimentação foi de 15min.

Tabela 12: Parâmetros de caracterização do efluente sintético de laticínio seguindo procedimentos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMWW), da 23ª edição de 2017

Parâmetros analisados	Média / Desvio Padrão
pH	7,95 ($\pm 0,20$)
Turbidez (UNT)	120,00 ($\pm 12,10$)
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	25,0 ($\pm 2,40$)
Cor visual	Branco
Cor Verdadeira (μC)	96,1 ($\pm 2,00$)
DQO ($\text{mg O}_2\text{ L}^{-1}$)	410 ($\pm 25,17$)

Figura 14: Ilustração dos ensaios de *jar test* para construção dos diagramas de coagulação para a) TSG e b) HC



(a)

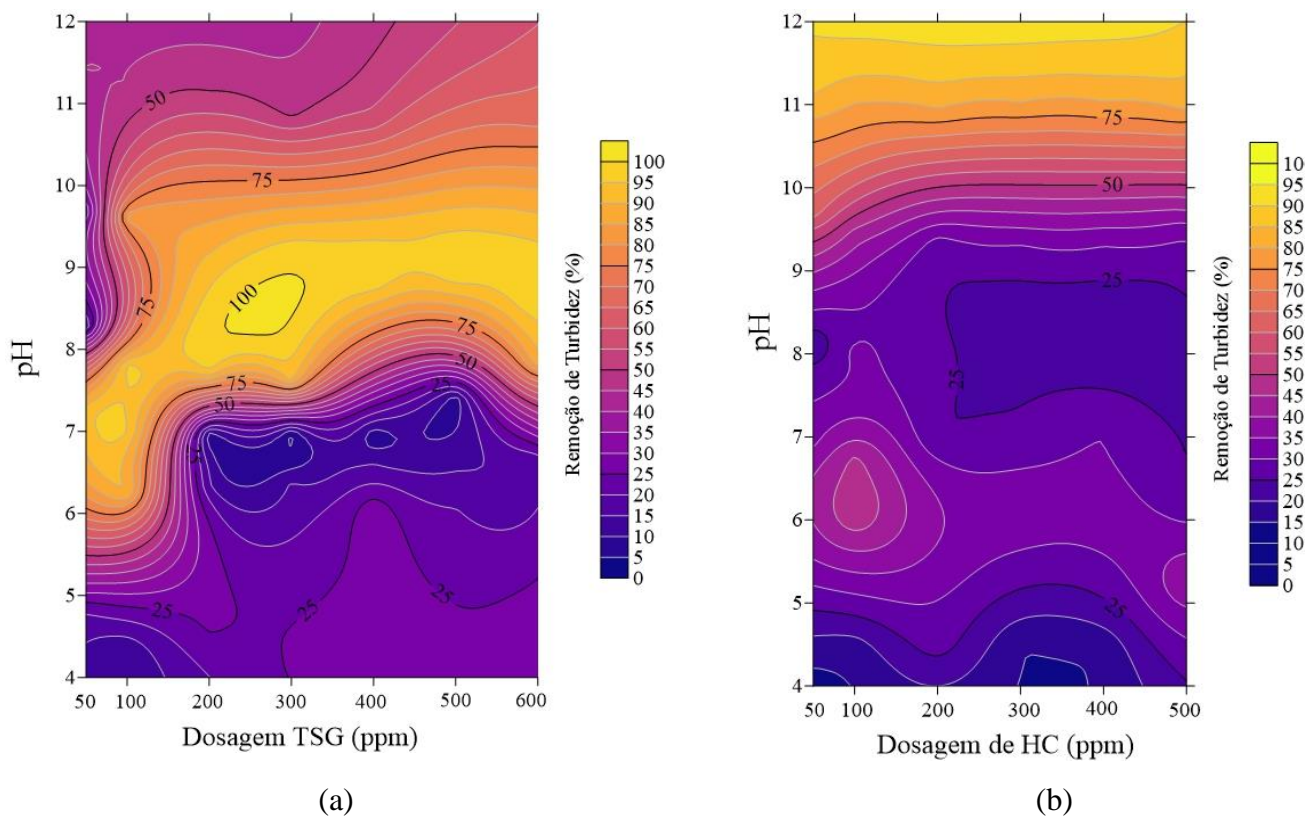


(b)

5.5. Diagramas de coagulação para efluente sintético de laticínio aplicando os coagulantes TSG e HC

A Figura 15 apresenta os diagramas de coagulação construídos a partir de 36 pontos para o TSG e 30 pontos para a HC pelo modelo de regressão de *Kringring* para a variável resposta remoção de turbidez (%).

Figura 15: Diagramas de coagulação tendo como variável resposta remoção de turbidez aplicando como coagulante a) TSG e b) HC.



A atuação do TSG no ELS (Figura 15a) pode ser dividida em duas regiões que correspondem ao intervalo de dosagem:

- 1) 50 a 100 ppm; e
- 2) 100 a 600 ppm.

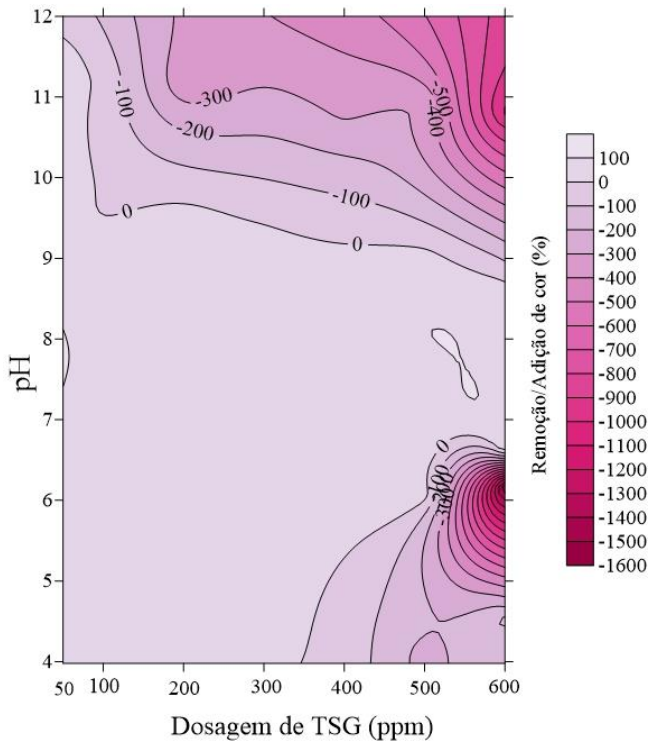
No primeiro caso, observa-se que a coagulação/floculação, quando analisado em relação a remoção de turbidez, teve melhor desempenho na região de pH 6,0 a 8,0 proporcionando eficiências de remoção superiores a 75% nesta faixa. Enquanto no segundo caso, a faixa de pH que resultou uma eficiência de remoção de turbidez superior a 75% foi de 7,5 a 10,0.

No estudo realizado por Pacheco *et al.* (2022) em efluente sintético concentrado (5 vezes ao utilizado neste estudo) foi observado que nas dosagens de 50 a 200 ppm, os melhores resultados de eficiência de remoção de turbidez encontraram-se na faixa de pH e 5,0 a 6,5, enquanto a região de 200 a 900 ppm predominou o pH de 6,0 a 8,5, indicando que o pH é bastante influente na atuação do TSG no efluente estudado.

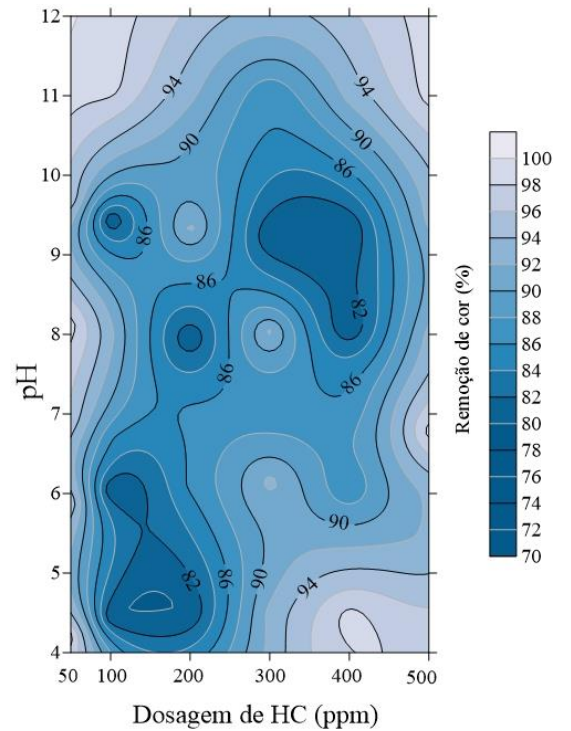
Por outro lado, a atuação da HC no ESL (Figura 15b) evidencia que o coagulante proposto, para todas as dosagens, promoveu remoção de turbidez acima de 75% apenas em pH superior a 10. No estudo realizado por Pacheco *et al.* (2022) foi observado que a HC teve eficiência de remoção de turbidez superior a 75% na região de pH 7 a 11 nas dosagens de 400 a 900 ppm, reforçando que o pH básico é bastante influente para a atuação da HC, sugerindo que estas devam possuir maiores valores de pK_a quando comparados aos do TSG. Tal inferência será investigada por titulação coloidal e potencial zeta posteriormente. Este mesmo comportamento já foi evidenciado por Ribeiro *et al.* (2017a) em trabalho anterior para outro tipo de efluente.

A fim de verificar se ambos os coagulantes promoviam remoção de cor verdadeira, além da turbidez, foram elaborados os diagramas de coagulação apresentados na Figura 16.

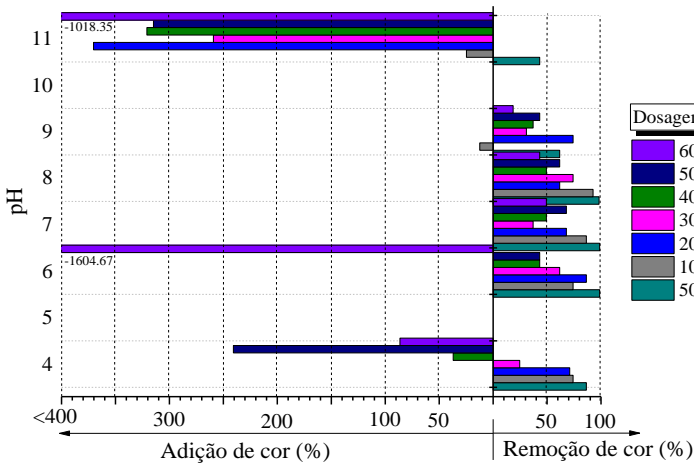
Figura 16: Diagramas de coagulação tendo como variável resposta remoção de verdadeira aplicando como coagulante a) e b) TSG e c) e d) HC.



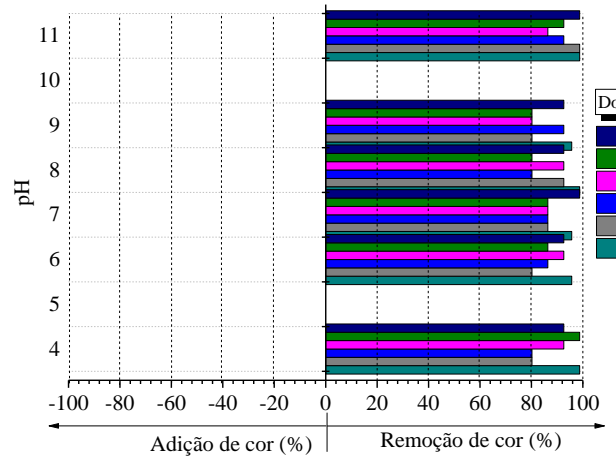
(a)



(c)



(b)



(d)

Quanto ao parâmetro de cor verdadeira, o TSG, conforme apresentado na Figura 16 (a e b), teve sua atuação dividida em três regiões:

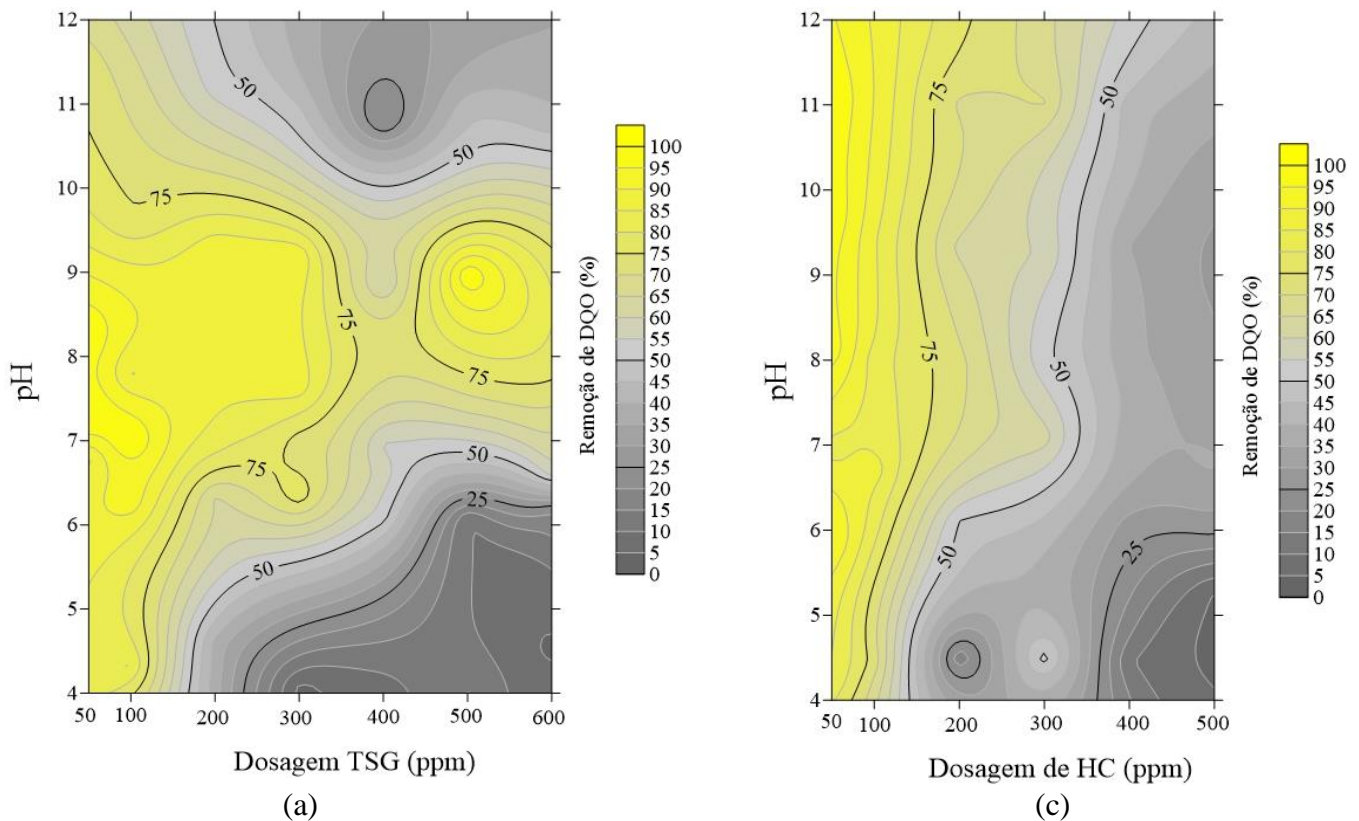
- 1) pH acima de 10, em qualquer dosagem avaliada;
- 2) dosagens acima de 400ppm e intervalo de pH de 4 a 7; ambas as condições resultaram na **adição de cor (valores negativos nas cores mais escuras)**; e

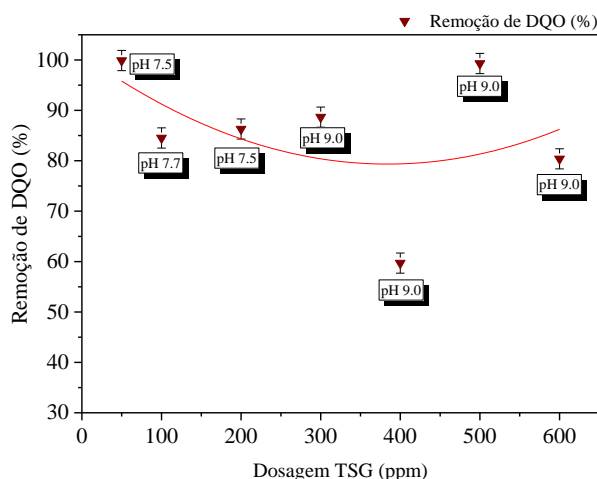
3) Variação de dosagem de 50 a 300 ppm e pH de 4 a 9 promoveu **remoção de cor verdadeira**, indicando que o pH e também a dosagem tem grande influência para o TSG em relação a este parâmetro.

Já a HC promoveu remoção de cor verdadeira em todas as dosagens e pHs investigados, com eficiências de remoção superiores a 80% para todos os casos (as cores mais escuras representam valores positivos de remoção neste caso, Figura 16c). Gauatam *et al.* (2018) demonstraram que a hemicelulose sintetizada por oxidação e acetilação com periodato promove alta eficiência de remoção do corante verde malaquita em soluções aquosas agindo por adsorção e removendo em 16 ciclos 1293,38g g⁻¹.

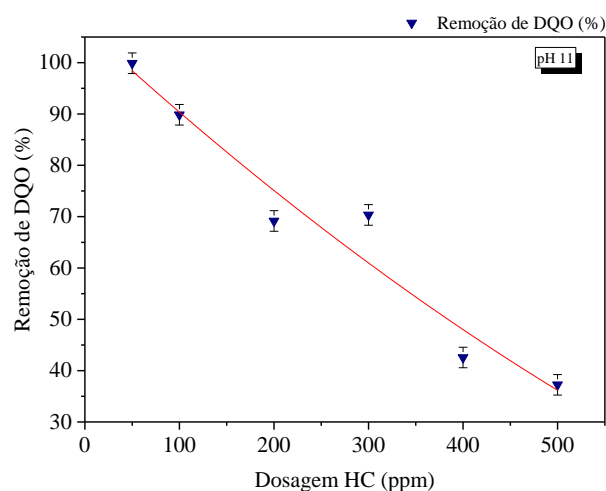
Em complemento às análises de remoção de turbidez e cor, foi realizado diagramas de coagulação para remoção de demanda química de oxigênio apresentado na Figura 17.

Figura 17: Diagramas de coagulação tendo como variável resposta remoção de DQO aplicando como coagulante a) e b) TSG e c) e d) HC.





(b)



(d)

O diagrama de coagulação para o TSG, quando avaliado a remoção de DQO, pode ser dividido em duas regiões:

- 1) dosagens de 50 e 100 ppm;
- 2) dosagens de 100 a 600 ppm.

Na primeira região, o TSG foi capaz de remover mais que 75% de DQO em pH de 4 a 10,5. Já na segunda região, nas dosagens de 100 a 600 ppm houve remoção de DQO acima de 75% apenas na faixa de entre pHs 7,5 e 9,5.

Já a HC comportou-se de maneira inversamente proporcional à eficiência de remoção de DQO à medida que sua dosagem aumentou, ou seja, as menores dosagens resultaram em maior remoção de DQO, como observado na Figura 17 c) e d). O mesmo comportamento foi observado por Pacheco *et al.* (2022) onde obteve-se uma eficiência de remoção de DQO máxima de 47% na dosagem de 400 ppm para o ELS cinco vezes mais concentrado. Evidentemente, tais resultados indicam certa limitação do uso das HCs e carecem de maior análise, porém ressalta-se que mesmo o TSG apresentou oscilações de comportamento para tal parâmetro em maiores dosagens. A tabela 13 apresenta estudos realizados com aplicação da HC no tratamento de efluentes e os principais resultados obtidos pelos autores.

Tabela 13: Referências bibliográficas de aplicação das hemiceluloses catiônicas como auxiliar de coagulação ou coagulante primário no tratamento de efluentes

Composição Coagulante	Dosagem (mg L ⁻¹)	pH	Natureza Efluente	Principais resultados de eficiência de remoção	Referência
Cloreto férrico + Hemicelulose catiônica	FeCl ₃ 200 mg L ⁻¹ + HC10 mg L ⁻¹	7	Doméstico	94% (turbidez) e 92% (cor)	Landim <i>et al.</i> (2013)
Tanfloc SL + Hemicelulose catiônica	TSL 3000 mg L ⁻¹ + HC 3200 mg L ⁻¹	2 - 10	Lavanderia industrial	> 95% (turbidez)	Ribeiro <i>et al.</i> (2016)
Tanfloc SG/ hemicelulose catiônica	3:1 TSG:HC 860 mg L ⁻¹	8	Biodiesel	96% (turbidez)	Ribeiro <i>et al.</i> (2017)
Tanfloc SG/ Hemicelulose catiônica	3:1 TSG:HC 600 mg L ⁻¹	8	Processamento de milho	21% de redução do volume de lodo em relação apenas ao TSG	Rozeno (2019)
Tanfloc SG/ hemicelulose catiônica	3:1	11	Processamento de milho	76% (turbidez)	Castro (2019)
Tanfloc SG/ hemicelulose catiônica	3:1 TSG:HC 200 mg L ⁻¹	10,72	Processamento de grãos	98% (turbidez)	Alves <i>et al.</i> (2022)
Hemicelulose Catiônica	400 mg L ⁻¹	9	Sintético de laticínio	93,55% (turbidez), 56,98% (cor aparente) 47,68% (DQO)	Pacheco <i>et al.</i> (2022)
Hemicelulose Catiônica	50 mg L ⁻¹	11	Sintético de laticínio	84,74% (turbidez) 98.75% (cor verdadeira) 99.89% (DQO)	Este trabalho

Fonte: A Autora (2022)

Landim *et al.* (2013) utilizaram a HC como auxiliar de coagulação para tratamento de esgoto tendo seu desempenho comparado com a poliacrilamida catiônica comercial (ACRIPOL) visando reduzir o consumo de reagentes de base química a partir desta associação. O melhor resultado dos ensaios de *jarrest* foi obtido quando se utilizou hemicelulose catiônica (10mg L⁻¹) como auxiliar de coagulação juntamente com o cloreto férrico, como coagulante principal (200mg L⁻¹) em pH próximo de 7. Os resultados de remoção de cor e turbidez, 37 e 39%, respectivamente, foram melhores do que quando usando apenas cloreto férrico. Esses resultados também foram superiores aos da poliacrilamida comercial, na ordem de 32,4 e

38,7%, respectivamente. Os resultados indicaram que a HC apresenta desempenho semelhante ou até superior quando comparadas à ACRIPOL C10[®].

Ribeiro *et al.* (2017a) utilizaram a palha de milho para obtenção da HC visando o uso associado ao TSG para tratamento de efluente de lavanderia industrial, comparado a ACRIPOL. Os autores verificaram que a atuação do TSG associado a HC (quando aplicados em dosagem de até 200 mg L⁻¹) forneceu remoções de turbidez semelhantes à aplicação somente do TSG, para toda a faixa de pH investigada. Acima desta dosagem de HC (até 3200 mg L⁻¹), um aumento nas remoções de turbidez na região de pHs básicos foi verificado, na qual a atuação do coagulante primário tanino é menos eficiente. Os autores indicaram que possivelmente os mecanismos de coagulação do TSG e HC são diferentes.

Em outro estudo, Ribeiro *et al.* (2017b) utilizaram a HC associada ao TSG para tratamento de efluente de biodiesel sintético. A proporção de 25% (TSG) 75% (HC) resultou em remoção de turbidez de 89,1% e 89,5% para adições de sulfacetato de celulose aniônico (SAC) e ACRIPOL, respectivamente.

Alves *et al.* (2022) utilizaram TSG associado à HC (3:1 v/v) no tratamento de efluente de processamento de grãos. As melhores eficiências de remoção de turbidez, superior a 98%, foram alcançadas com 200 mg L⁻¹ (pH 10,72), 350 mg L⁻¹ (pH 9,72), 500 mg L⁻¹ (pH 9,56) na sedimentação. Os autores verificaram aumento na remoção de turbidez na região de pH básico, no qual a atuação do coagulante TSG é menos eficiente.

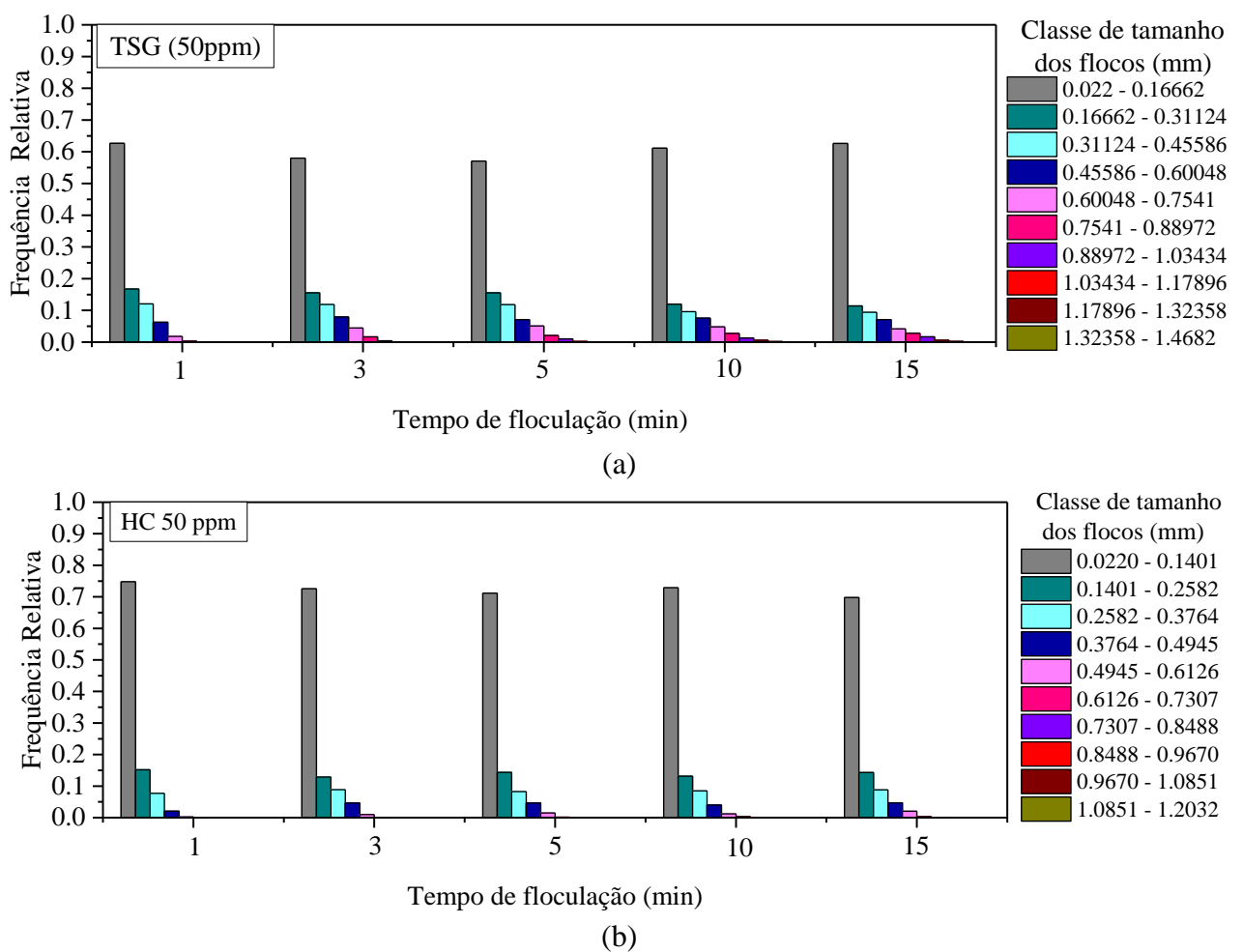
Pacheco *et al.* (2022) investigaram a aplicação das HC e TSG de maneira individual em efluente sintético de laticínio em ensaios de *JarTest* para a confecção do diagrama de coagulação, o pH de coagulação foi variado de 5 a 11 e as dosagens de 100 a 900 ppm. O ponto ótimo selecionado ocorreu na dosagem de 400 ppm (pH de coagulação 9,00 e 7,38), promovendo remoções para HC/TSG, respectivamente, de: 94,79%/98,67% (turbidez); 56,72%/65,21% (cor aparente); 79,76%/97,22% (TSS); 47,83%/62,50% (COD) e 73,93%/62,39% (BOD 5,20). Observa-se com os estudos apresentados a constante de atuação da HC em pH básico e a ampliação da faixa de pH quando associado a outros coagulantes.

Nesse contexto, a condição com melhor desempenho no tratamento físico-químico de efluente sintético de laticínio para a sedimentação, neste estudo, foi de 100 ppm para o TSG em pH 8, enquanto para a HC foi 50 ppm em pH 11, reforçando melhor atuação da HC em região de pH básico onde prevalece cargas OH⁻. As eficiências de remoção de turbidez, cor verdadeira e demanda química de oxigênio, para o TSG/HC foram, respectivamente: 96.31%/84.74%, 92.58%/98.75% e 84.53%/99.89%.

5.6. Distribuição do tamanho de partículas (DTP) durante 15 min de floculação aplicando TSG e HC

A fim de avaliar quantitativamente os flocos formados ao longo da floculação, outro avanço do presente trabalho em relação aos supracitados, foi investigado a DTP dos coagulantes TSG e HC, nos tempos de floculação (min) de 1, 3, 5, 10 e 15, nas dosagens (ppm) de 50, 100, 200, 300 e 400. A Figura 18 apresenta a distribuição do tamanho de partículas para o TSG (a) e HC (b) na dosagem de 50ppm.

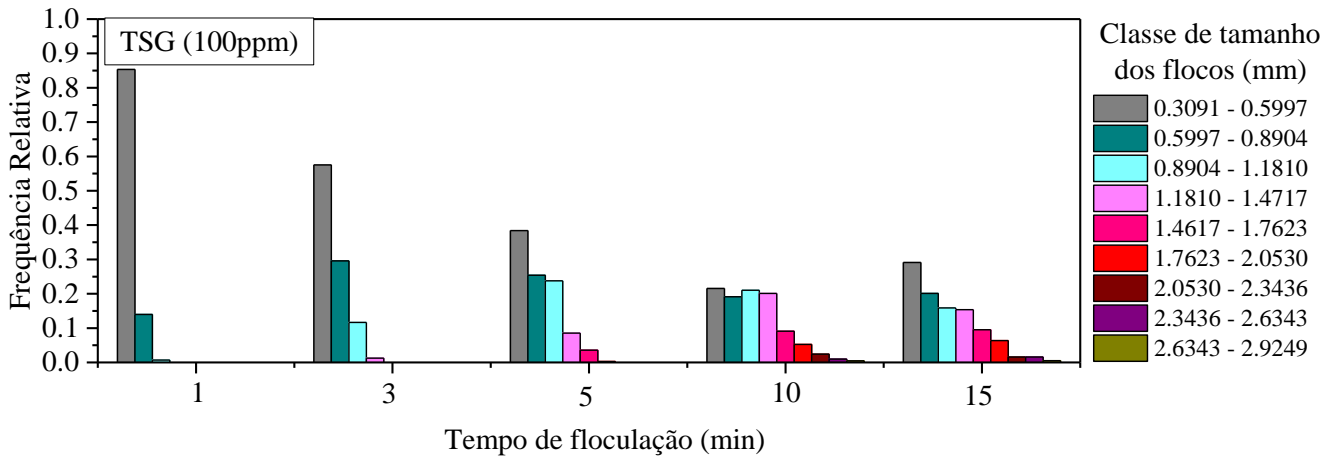
Figura 18: Distribuição do tamanho de partículas para: a) TSG e b) HC na dosagem de 50 ppm



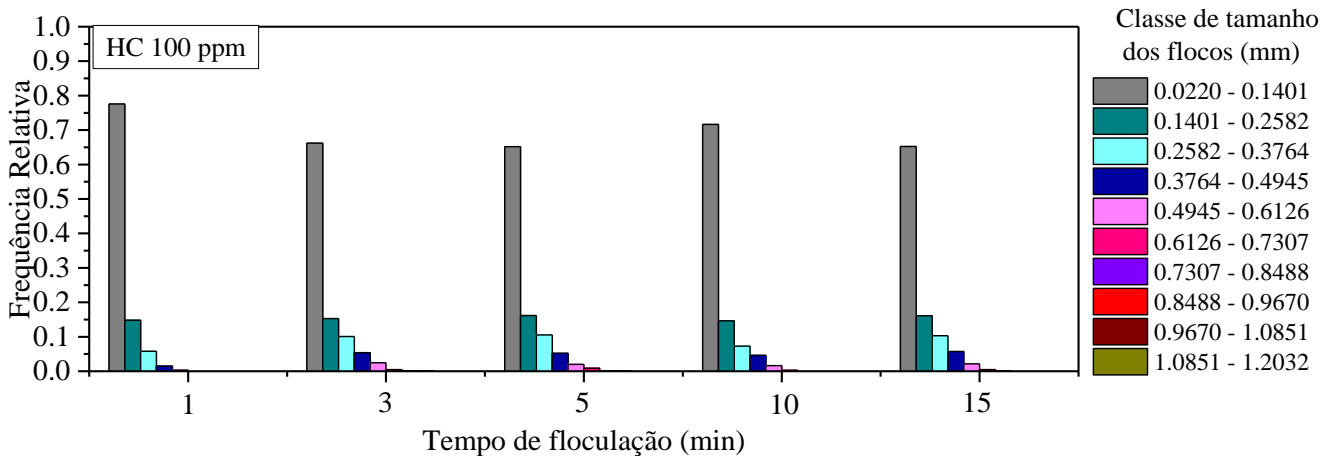
Observa-se, nesta dosagem, que para ambos os coagulantes estudados há predominância de partículas da classe de 0-022 mm a 0.1666 mm (TSG) e 0.1401 (HC). A classe manteve-se constante ao longo da floculação. As demais classes que representam flocos maiores variam ao longo da floculação tendo a melhor distribuição de tamanho de partículas no tempo 15min. Os flocos do TSG ao final da floculação são maiores, alcançando df de 1.46mm enquanto o da HC alcançou 1.20mm. Ademais, no tempo final da floculação o TSG está mais bem distribuído

pelas nove classes enquanto a HC está representada mais evidentemente em 6, indicando uma menor DTP.

Figura 19: Distribuição do tamanho de partículas para: a) TSG e b) HC na dosagem de 100 ppm



(a)

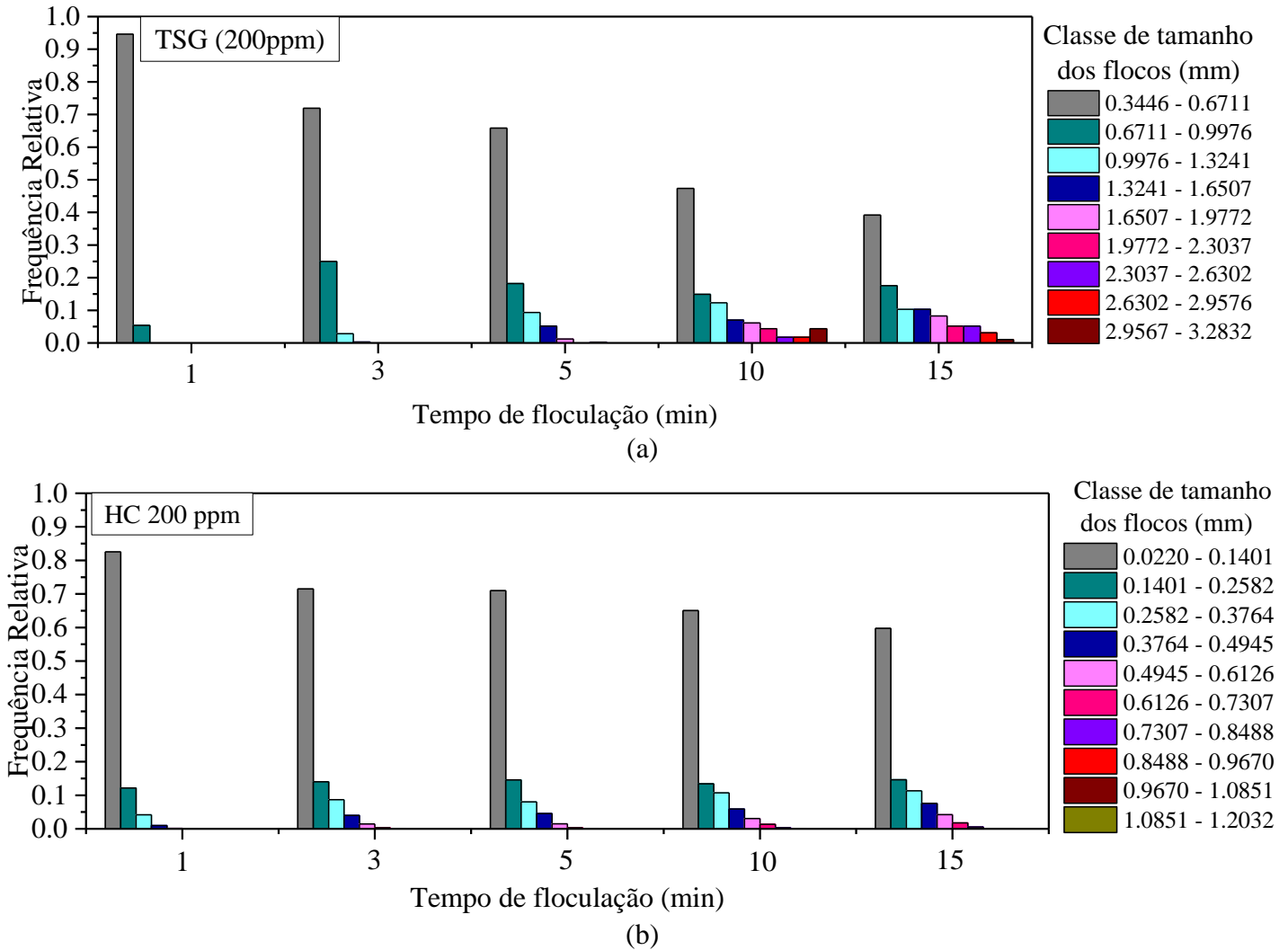


(b)

A Figura 19 apresenta a DTP para o TSG (a) e HC (b) na dosagem de 100 ppm. Os flocos possuem distribuição distintas, sendo maiores para o TSG, alcançando valores da ordem de 2,92 mm enquanto para a HC na ordem de 0,86 mm, menores que o apresentado na dosagem de 50 ppm para HC. Além disso, ao final da floculação a DTP do TSG é mais uniforme entre as classes o que não ocorre com a HC que possui predominância de partículas da primeira classe. Entre o TSG 50 ppm e 100 ppm houve significativas diferenças de tamanho de flocos, resultando em flocos até 2,4x maiores indicando que os houve uma agregação de partículas maior para esta dosagem. Além disso, a melhor DTP para o TSG ocorreu em 10 min, no tempo

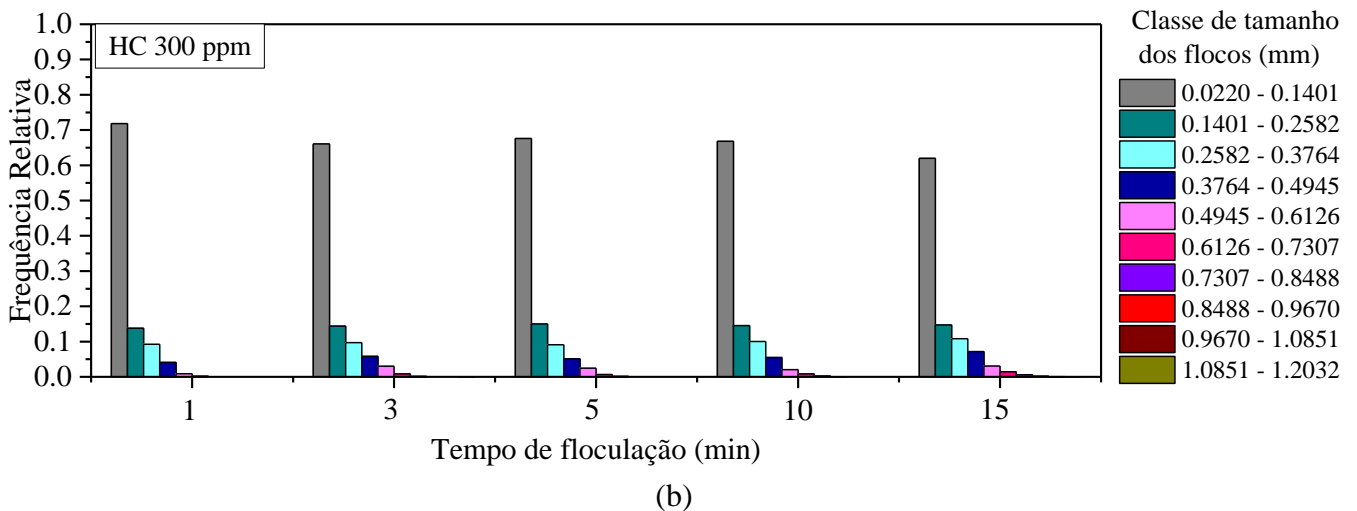
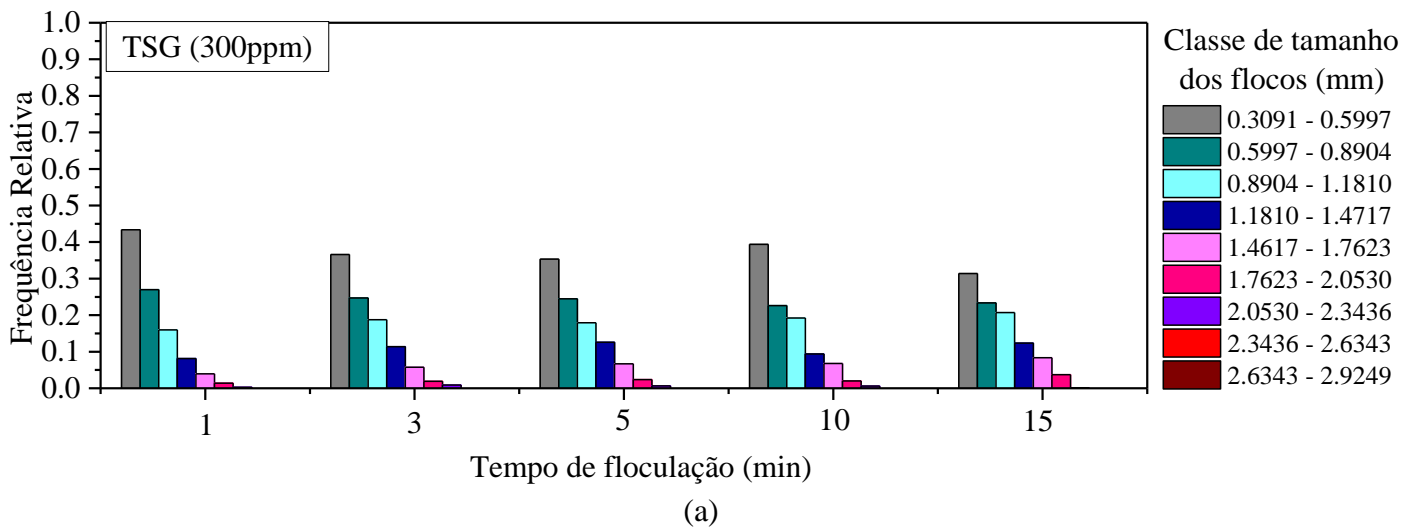
final de floculação 15 min ocorre o aumento da primeira classe que pode ter sido ocasionado pela quebra de partículas, enquanto para a HC a melhor DTP ocorreu em 15 min.

Figura 20: Distribuição do tamanho de partículas para: a) TSG e b) HC na dosagem de 200 ppm



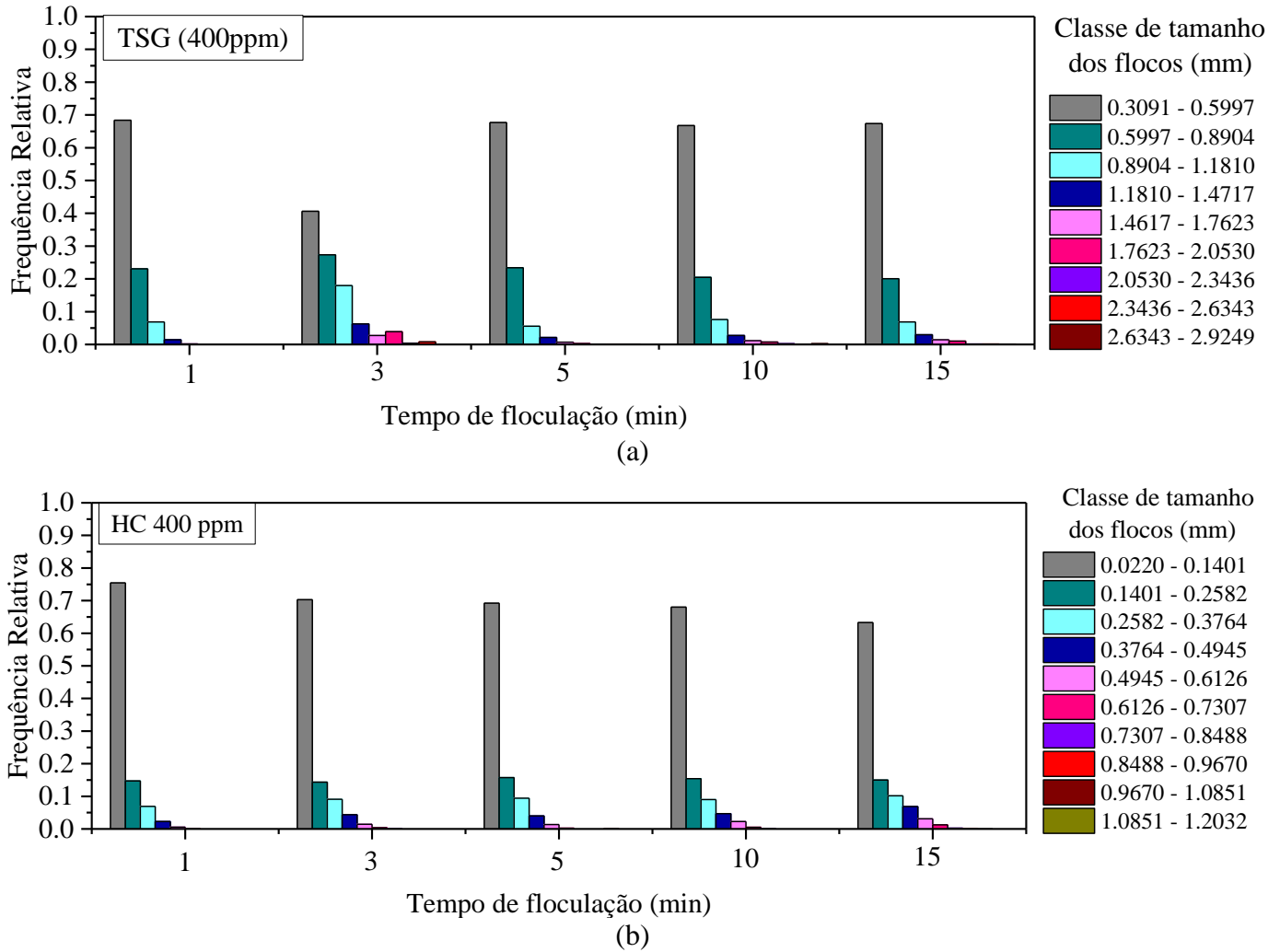
Para a dosagem de 200 ppm, a DTP do TSG (Figura 20a) resultou em flocos da ordem de 3.28mm no último tempo de floculação, valor superior as menores dosagens avaliadas. Observa-se, no entanto, que no tempo de floculação de 10 min ocorreu predominância de flocos maiores, indicando que pode ter ocorrido a ruptura de algumas partículas para o tempo de 15min. A DTP da HC (Figura 20b) no tempo de floculação 15min melhora o desempenho em relação às dosagens de 50ppm e 100ppm uma vez que há a distribuição de 8 classes, mesmo havendo predominância da menor classe, os maiores flocos alcançados são da ordem de 1.15mm, maior que na dosagem de 100ppm. A melhor DTP para o TSG ocorre em 10 min enquanto para a HC em 15min.

Figura 21: Distribuição do tamanho de partículas para: a) TSG e b) HC na dosagem de 300 ppm



Já para a dosagem de 300 ppm, a DTP do TSG (Figura 21a) resultou em flocos da ordem 2.92mm, flocos menores que a dosagem de 200ppm. Observa-se que ao longo da floculação há presença de classes distribuídas logo no primeiro minuto, divergindo das menores classes investigadas. Ademais, ao longo do tempo de floculação essa DTP permanece bem próxima, indicando que não houve crescimento ou quebra de flocos na floculação. Para a HC (Figura 21b) a DTP comportou-se bem similar as menores dosagens investigadas, no entanto, houve a presença de 9 classes, uma a mais que a dosagem de 200ppm, os maiores flocos alcançados são da ordem de 1.20mm.

Figura 22: Distribuição do tamanho de partículas para: a) TSG e b) HC na dosagem de 400 ppm

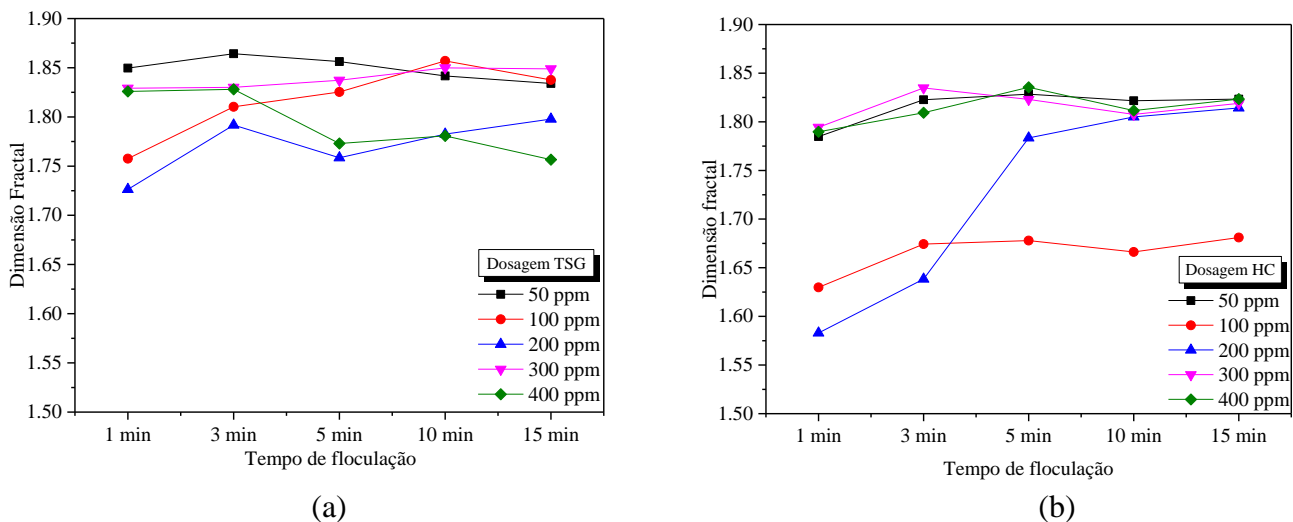


Na dosagem de 400 ppm, a DTP do TSG (Figura 22a) resultou em flocos da ordem 2.92mm similar ao de 300 ppm, no entanto, observa-se que a distribuição de partículas ao longo da floculação oscila, apresentando melhor desempenho no tempo de floculação de 3min, em seguida, há o crescimento de flocos menores e a redução da DTP, indicando possível quebra de partículas. Já para a HC (Figura 22b) o comportamento é similar as demais dosagens, com prevalência da menor classe, no entanto, a DTP reduziu em relação a 300ppm, apresentando 7 classes, os maiores flocos foram da ordem de 1.02mm.

5.7. Dimensão fractal nos tempos de floculação para o TSG e HC

A Figura 23 apresenta os dados referentes a dimensão fractal nos tempos de floculação 1, 3, 5, 10 e 15min, é válido ressaltar que a escala do Df varia de 1 a 2. O TSG (Figura 23a) apresentou pequena variação entre as dosagens, de 1,72 a 1,86. Para a dosagem de 50 ppm, o Df do TSG teve o maior resultado, próximo a 2, enquanto a dosagem de 200 ppm teve menor Df, o que corrobora com a análise de DTP uma vez que a dosagem de 200 ppm resultou na geração de flocos maiores com formato mais alongado e ramificado. Para a dosagem de 100 ppm observa-se ao longo da floculação aumento do Df, já para a dosagem de 400 ppm ocorre o processo inverso, havendo redução do Df ao longo da floculação, ou seja, no do tempo inicial havia predominância de flocos mais circulares e à medida que foi aumentando o tempo de floculação os flocos mostraram-se mais lineares.

Figura 23: Dimensão fractal nos tempos de floculação para: a) TSG e b) HC.



Para a HC (Figura 23b), houve maior variação do Df entre as dosagens sendo de 1.58 a 1.83 quando comparado ao TSG, indicando que esta é mais sensível ao efeito dosagem. As dosagens 50 ppm, 300 ppm e 400 ppm comportaram-se de maneira bem similar ao longo do tempo de floculação, enquanto a dosagem de 100ppm teve menores valores de Df variando pouco ao longo da floculação, a DTP nesta dosagem mostrou a menor formação de flocos para a HC. Já a dosagem de 200 ppm iniciou com menor Df na ordem de 1.58 e alcançou no final da floculação Df próximo a 1.82 indicando que houve compactação ou densificação dos flocos. De acordo com Waite (1999), agregados mais circulares têm uma dimensão fractal maior (mais próxima de 2), como foi o caso do TSG Df, enquanto agregados com estrutura mais solta têm uma dimensão fractal menor (mais próxima de 1). Além disso, X. Li *et al.*, (2008) e T. Li *et al.*, (2006) afirmam que quanto maior a dimensão fractal mais compacto é o floco, ou seja, menos

poroso, indicando uma melhor organização das partículas menores que se aglomeraram para formar esses flocos finais.

5.8. Mecanismos de coagulação

Denominada estabilização estérica resulta na adsorção de polímeros na superfície do colóide, a qual pode interagir das seguintes formas: carga-carga, ligações de hidrogênio, interação de Wan der Waals, ou por combinação destas interações. Segundo Lyklema (1978), em geral o polímero estabelece interações com a superfície do colóide resultando em alguns segmentos de cadeia as quais estarão fixadas à superfície e separadas por alças que se projetam no meio, terminando com caudas no final da cadeia, estando as alças e caudas solvatadas, ou seja, o composto iônico ou polar se dissolve em uma substância polar, sem, no entanto, formar uma nova substância.

Devido a atuação da HC prevalentemente em pH básico onde há excesso de cargas OH^- , neste estudo e nos demais supracitados, e aliado a remoção de cor verdadeira superior a 80% em todos as dosagens avaliadas assim como os resultados de MEV que evidenciam sítios de adsorção nos espaços vazios da fibra, sugere-se que o mecanismo de coagulação pelo qual a HC atua seja por adsorção e neutralização de cargas. A Tabela 14 apresenta estudos em que a hemicelulose foi utilizada como adsorvente para remoção de contaminantes, corroborando com a hipótese.

Tabela 14: Principais estudos que utilizam a hemicelulose como material adsorvente

Autor (a)	Título do trabalho	Poluente estudado
Gautam <i>et al.</i> (2018)	A new hemicellulose-based adsorbent for malachite green	Corante verde malaquita
Wu <i>et al.</i> (2021)	Comparison of Cd (II) adsorption properties onto cellulose, hemicellulose and lignin extracted from rice bran	Cd (II)
Dax <i>et al.</i> (2014)	Cationic hemicellulose-based hydrogels for arsenic and chromium removal from aqueous solutions	Cr As
Ferrari <i>et al.</i> (2014)	Design of renewable poly(amidoamine)/hemicellulose hydrogels for heavy metal adsorption	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}
Peng <i>et al.</i> (2012)	Highly Effective Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Macroporous Xylan-Rich Hemicelluloses-Based Hydrogel	Pd^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}
Song; Chen e Liu (2016)	A lignin-containing hemicellulose-based hydrogel and its adsorption behavior	Corante azul de metileno
Yu <i>et al.</i> 2020	Adsorption performance and stability of the modified straws and their extracts of cellulose, lignin, and hemicellulose for Pb^{2+} : pH effect	Pb^{2+}

Fonte: A Autora (2022)

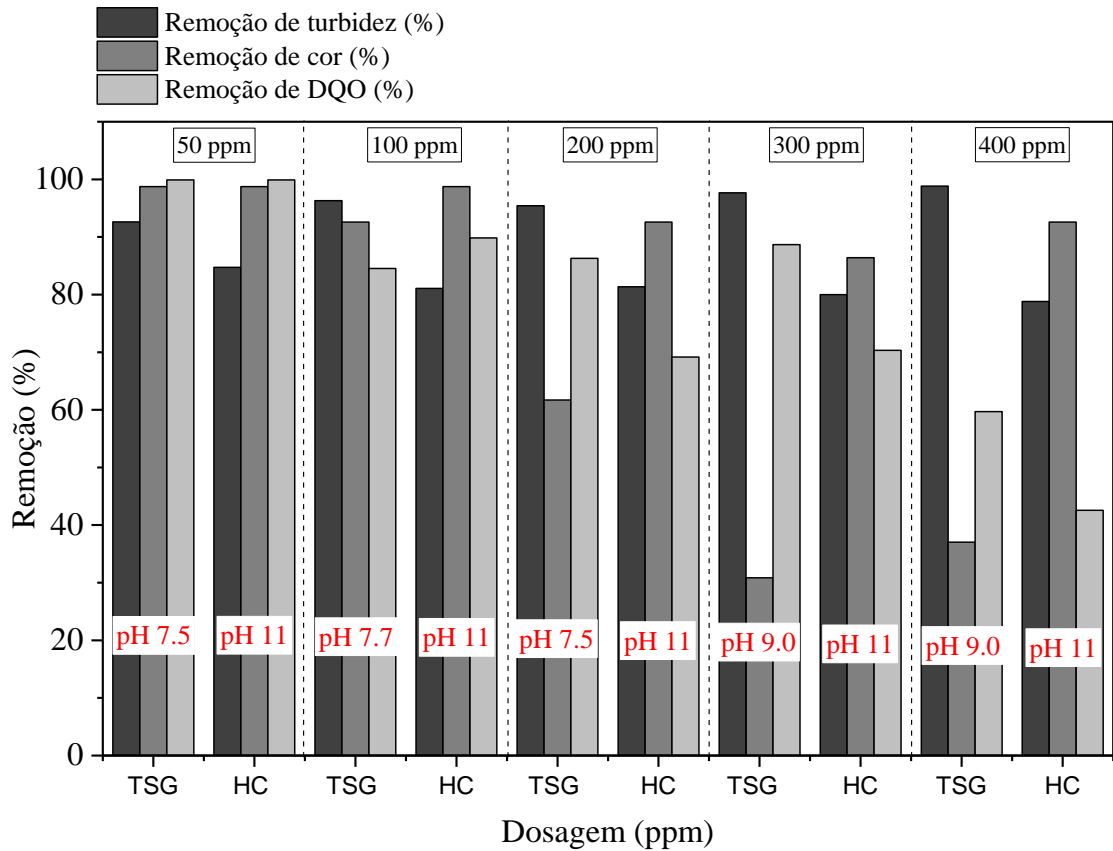
Os autores Costa (2013), Pedroso *et al.* (2012) e Pacheco (2021) sugerem que o mecanismo de coagulação do TSG ocorra por adsorção e neutralização de cargas. No entanto, conforme informado pela TANAC (2021), fabricante do Tanfloc SG ele é um polímero orgânico catiônico de baixa massa molecular, possui 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.

No entanto, não fica claro se o mecanismo atuante é adsorção e neutralização de cargas ou adsorção e formação de pontes, este último ocorre predominantemente em polieletrólitos que podem ser classificados como: catiônicos, aniônicos, anfotéricos e não iônico. Deste modo, sugere-se que para as menores dosagens ocorra o mecanismo de coagulação por adsorção e neutralização de cargas, e para dosagens acima de 200 ppm ocorra a adsorção e formação de pontes, evidenciado pela formação de flocos expansivos nos maiores tempos de floculação como discutido na DTP do TSG para dosagens acima de 200 ppm.

5.8. Separação sólido-líquido por flotação por ar dissolvido (FAD) após coagulação com TSG e HC

Como base nos resultados obtidos por meio dos diagramas de coagulação, tendo como método de separação sólido-líquido a sedimentação, foram selecionadas as dosagens: 50, 100, 200, 300 e 400 ppm e seus respectivos pHs de coagulação para a realização da flotação por ar dissolvido aplicando o TSG e HC. A Figura 24 apresenta também a eficiência de remoção de turbidez, cor verdadeira e DQO na sedimentação.

Figura 24: Eficiência de remoção de turbidez, cor e DQO para TSG e HC



A execução da FAD se deu nas mesmas condições de coagulação e floculação que na sedimentação. Ademais, a água destilada ficou à uma pressão de $5,0 \text{ kgf cm}^{-2}$ na câmara de saturação por 5min, ao final deste processo foi injetado água saturada numa razão 1,5/10 em relação ao efluente no jarro na mesma pressão ($5,0 \text{ kgf cm}^{-2}$). A Figura 25 ilustra a FAD realizada para o TSG (a) e HC (b) totalizando 10 ensaios para o TSG e 10 para a HC. Os gradientes de velocidade foram: a) agitação rápida 600 s^{-1} por 30s e b) agitação lenta 20 s^{-1} por 15 min. A Figura 26 representa graficamente a eficiência de remoção de turbidez, cor verdadeira e DQO para os ensaios realizados em duplicata para FAD.

Figura 25: Imagem ilustrativa dos ensaios de FAD para a) TSG e b) HC

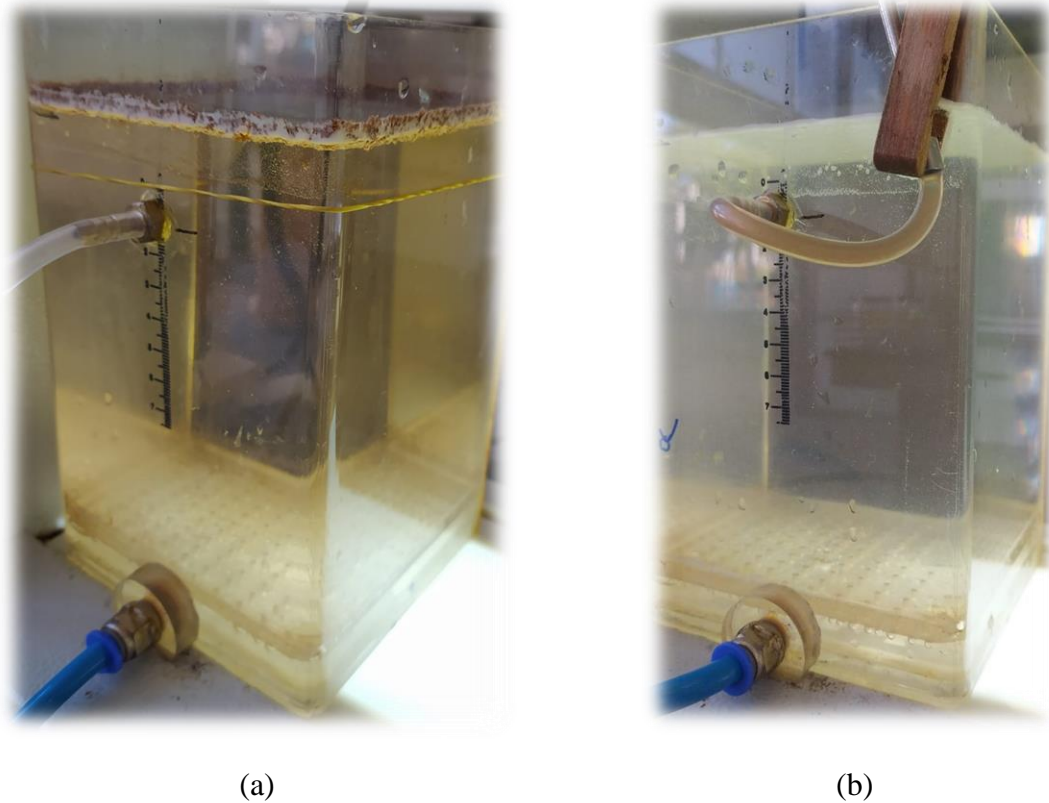
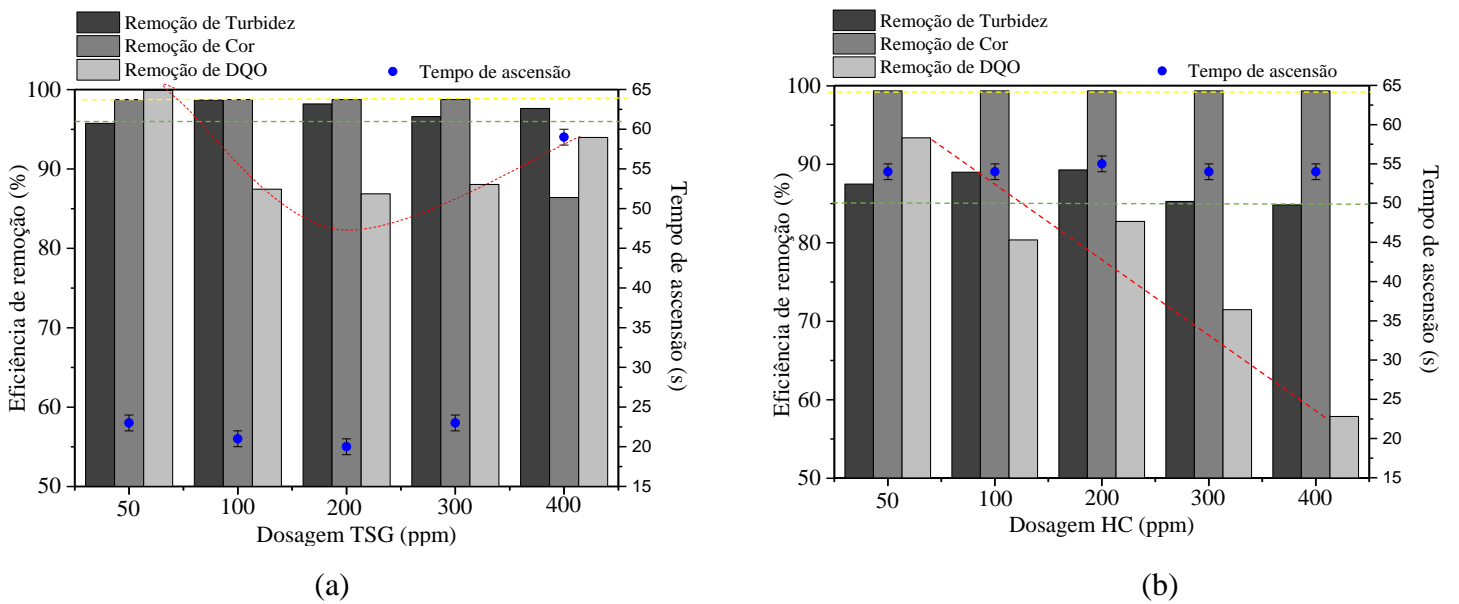


Figura 26: Eficiência de remoção de turbidez, cor e DQO na flotação por ar dissolvido para os coagulantes a) TSG e b) HC

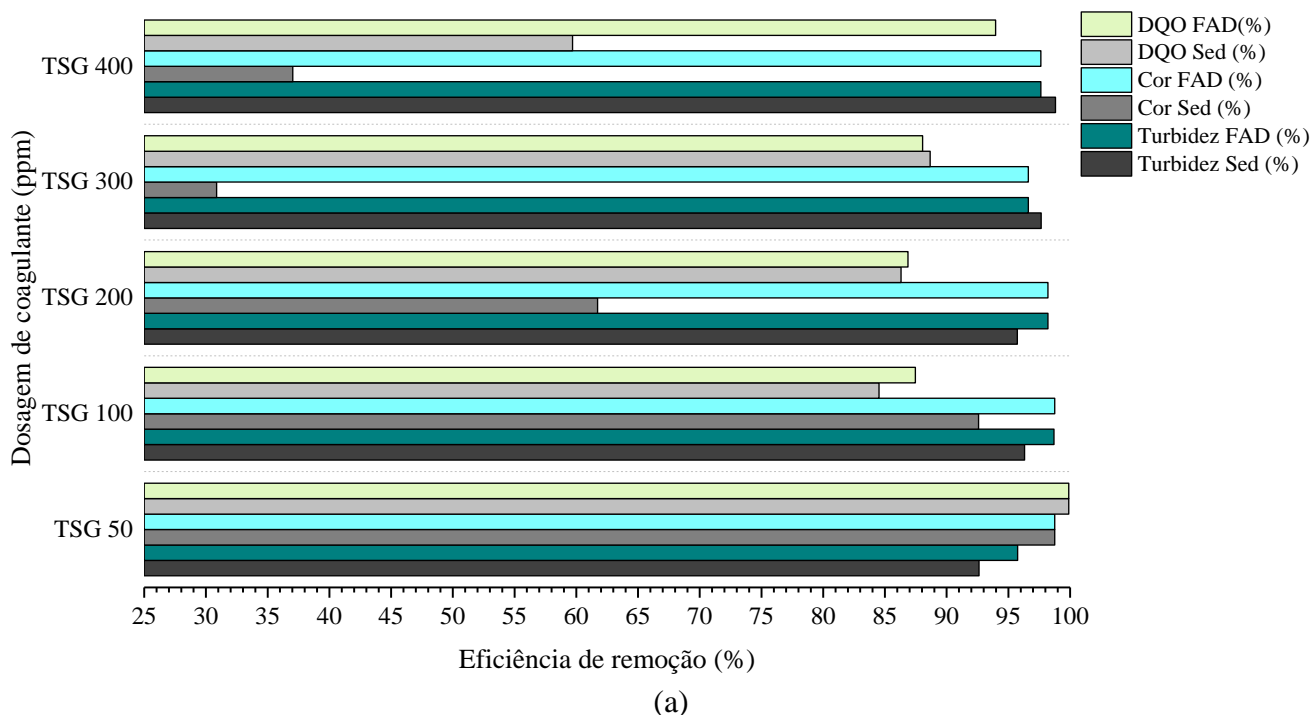


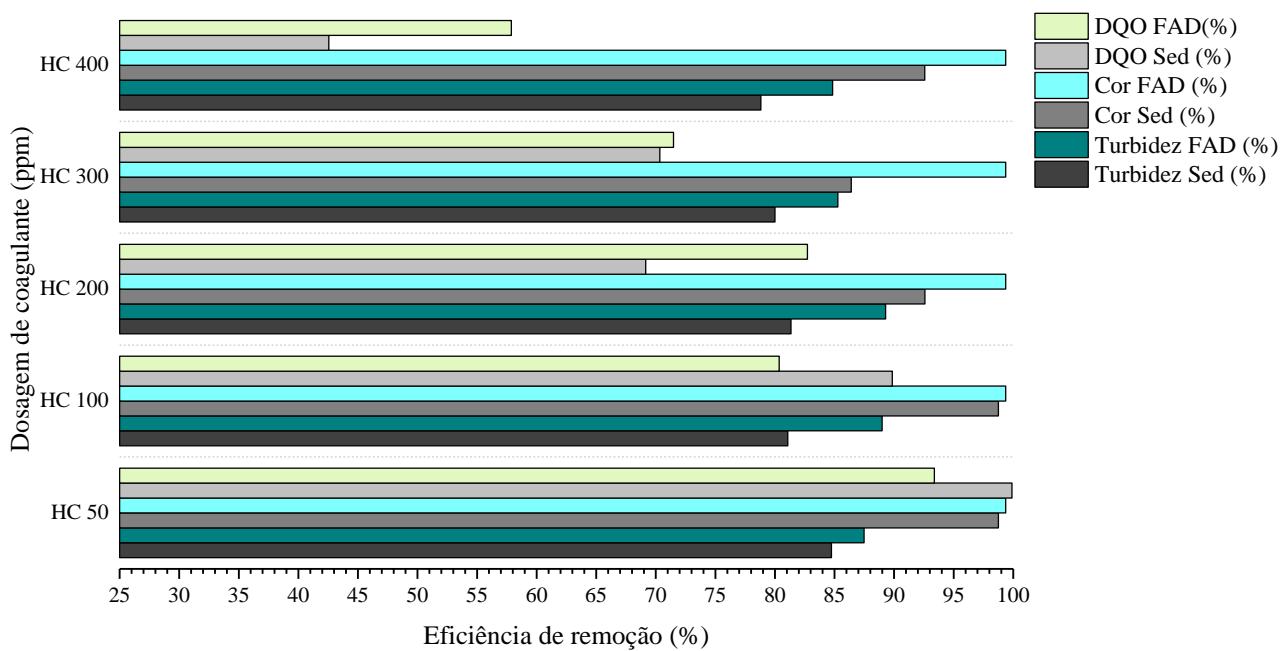
Ao avaliar a atuação da FAD como método de separação sólido-líquido utilizando o coagulante TSG, todas as variações investigadas (50 a 400 ppm) resultaram em eficiências de

remoções de turbidez próximas a 95%, indicado pela linha tracejada em verde na Figura 26(a). Quanto à remoção de cor verdadeira, foi observado um desempenho uniforme do TSG com a variação da dosagem, indicado pela linha tracejada em amarelo. Já ao avaliar a eficiência de remoção de demanda química de oxigênio, linha tracejada em vermelho, o melhor desempenho foi observado nas dosagens de 50 ppm e 400 ppm, mesmo assim, as demais variações alcançaram resultados superiores a 85%. Por fim, o tempo de ascensão, representado em azul na Figura 26 (a), teve pouca variação até 300ppm ficando em torno de 25s, entretanto, na dosagem de 400ppm o tempo de ascensão aproximou-se de 60s.

A atuação da FAD para o coagulante HC, resultou numa eficiência de remoção de turbidez superior a 85% em todas as dosagens investigadas, representado pela linha tracejada em verde na Figura 26 (b). Quanto à eficiência de remoção de cor verdadeira, linha tracejada em amarelo, foi alcançado valores superiores a 98% para todas as variações realizadas. Já ao avaliar a eficiência de remoção de demanda química de oxigênio o melhor desempenho foi observado nas menores dosagens tendo relação inversa com o aumento da concentração de HC, assim como observado na sedimentação. Por fim, o tempo de ascensão manteve-se uniforme próximo a 55s. A Figura 27 apresenta um comparativo entre a FAD e a sedimentação.

Figura 27: Comparativo da eficiência de remoção de DQO, cor verdadeira e turbidez entre FAD e sedimentação para os coagulantes: a) TSG e b) HC





(b)

Quando comparado a sedimentação e FAD para o TSG, como apresentado na Figura 27 (a), as dosagens (ppm) de 50, 100 e 200 tiveram melhor desempenho para remoção de turbidez quando aplicado a FAD como método de separação sólido-líquido. O inverso ocorreu para as dosagens de 300 e 400 ppm onde a sedimentação forneceu melhores resultados. Quanto à remoção de cor verdadeira, a FAD beneficiou o TSG em todas as dosagens, com destaque para 300ppm e 400ppm que na sedimentação tiveram eficiências menores que 40% e com a FAD maiores que 85%, o mesmo ocorreu para a eficiência de remoção de DQO nestas dosagens. Edzwald (2010) num dos mais completos artigos de revisão sobre flotação por ar dissolvido, comenta que a FAD é utilizada como o principal método de clarificação de água potável desde 1920 na Suécia e Finlândia.

Como apresentado na Figura 27(b), ao comparar a sedimentação e FAD para a HC, quanto a eficiência de remoção de turbidez, em todas as dosagens, a FAD forneceu melhor desempenho que a sedimentação, o mesmo ocorreu para remoção de cor verdadeira. No entanto, para a eficiência de remoção de DQO a FAD forneceu melhor desempenho apenas para as dosagens acima de 200ppm, nas menores dosagens a HC atuou melhor para remoção de DQO por sedimentação.

Pereira *et al.* (2020) investigaram a atuação do TSG no tratamento de efluente de laticínio aplicando a flotação por ar dissolvido, o ponto ótimo de tratamento com remoções de turbidez superiores a 90% foi obtido com dosagem de 212,3 mg L⁻¹ em pH 7,6. Já Alves *et al.*

(2022) utilizaram o TSG associado à HC utilizando a FAD como método de separação sólido-líquido, a associação de TSG/CH resultou em valores de eficiência de remoção de turbidez superior a 95% nas dosagens de 350 mg L⁻¹ (pH 9,59) e 500 mg L⁻¹ (pH 7,92).

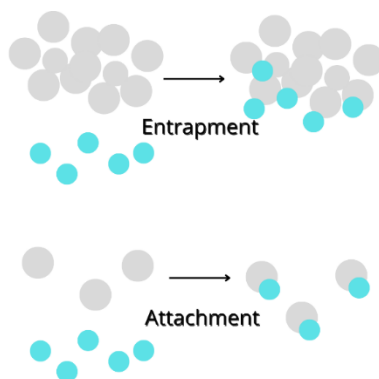
Muniz *et al.* (2020) investigaram o desempenho de coagulantes naturais obtidos de resíduos agroindustriais no tratamento de efluentes de laticínio por flotação por ar dissolvido utilizando sementes maduras de quiabo (*Abelmoschus esculentus*) e maracujá (*Passiflora edulis*). As condições ótimas encontradas para remoção de turbidez e DQO foram: dosagem de quiabo de 2,0 g L⁻¹ em pH 9,00; e dosagem de sementes de maracujá de 1,3 g L⁻¹ em pH 5,00. Quiabo como coagulante reduziu 91,1 % de turbidez e 48,3 % de DQO, enquanto as sementes de maracujá reduziram 91,5 % de turbidez e 50,3 % de DQO.

Nesse contexto, a condição de melhor desempenho no tratamento físico-químico de efluente sintético de laticínio para flotação por ar dissolvido, permaneceu as mesmas condições de dosagem e pH para ambos os coagulantes, assim como apresentado na sedimentação. As eficiências de remoção de turbidez, cor verdadeira e demanda química de oxigênio, para o TSG/HC foram, respectivamente: 98,69/87,48%, 98,75%/99.37% e 87,46%/93.38%, deste modo, sugere-se que a aplicação da FAD como método de separação sólido-líquido devido às vantagens operacionais na estação de tratamento de efluentes.

5.9. Mecanismo de interação bolha-partícula na flotação por ar dissolvido

Os mecanismos de interação possíveis para a interação entre partícula (floco) e bolha para aplicação do TSG e HC são: **Entrapment (aprisionamento/acoplamento)** o qual a estrutura do floco grande e aberto acomoda a nuvem de bolhas de ar injetadas, e **Attachment (ligação)** o qual as bolhas interagem/ligam com a superfície de um pequeno floco em um processo de adsorção (Gochin,1983; Hendricks, 2010).

Figura 28: Mecanismo de interação bolha-partícula por *entrapment* e *attachment*.



Fonte: Adaptado de Leite (2016)

Edzwald (2010) ressalta que como o ar é apolar, supõe-se que os potenciais zeta negativos das bolhas sejam causados por ânions menores que residem na interface bolha-água em uma concentração maior do que cátions hidratados, por exemplo, água destilada ou deionizada em equilíbrio com o ar conteria principalmente os íons de HCO_3^- (tamanho de cerca de 4 Å) e H^+ , na verdade H_3O^+ , (tamanho de 9 Å). Para experimentos com água destilada, as bolhas têm um IEP (ponto isoelétrico, pH da carga líquida) em $\text{pH} < 3$ e potenciais zeta negativos de cerca de -25 mV na faixa de pH de 6 a 8.

Os resultados da avaliação morfológica das partículas formadas pela coagulação/floculação com TSG e HC indicam que os flocos do TSG são maiores e, ao longo do tempo de floculação agregam-se mais, tornando-se expansivos e em algumas dosagens (400ppm) apresenta-se, ao final da floculação, mais alongado e/ou ramificado. Já os flocos formados pela coagulação com HC são menores e com baixa agregação, como demonstrado pela menor dimensão fractal.

Deste modo, sugere-se que o mecanismo de interação bolha-partícula na flotação por ar dissolvido seja diferente entre os coagulantes investigados, evidenciado pela diferença nos tempos de ascensão, sendo para o TSG, predominantemente, em torno de 25s e para a HC 55s. Deste modo, infere-se que prevaleçam a interação bolha-partícula por *entrapment* para o TSG e *attachment* para a HC.

6. CONCLUSÕES

Pela análise FTIR, foi possível obter indícios da cationização devido ao surgimento da intensidade da banda (1480 cm^{-1}) de grupamentos metila ($-\text{CH}_3$), indicando a inserção do agente cationizante (ETA) na estrutura das hemiceluloses naturais (HN) uma vez que este espectro não apareceu nas HN. Por meio da análise elementar foi possível quantificar o grau de substituição sendo $0,38 \pm 0,05$.

Na etapa de aplicação dos coagulantes TSG e HC, a condição ótima para o tratamento físico-químico de efluente sintético de laticínio na sedimentação, foi de 100 ppm para o TSG em pH 8, enquanto para a HC foi 50 ppm em pH 11, reforçando melhor atuação da HC em região de pH básico onde prevalece cargas OH^- . As eficiências de remoção de turbidez, cor verdadeira e demanda química de oxigênio, para o TSG/HC foram, respectivamente: 96.31%/84.74%, 92.58%/98.75% e 84.53%/99.89%.

Avaliando a distribuição do tamanho de partículas do TSG em 50 ppm, a melhor condição de DTP ocorre no tempo final da floculação (15min) onde o TSG está mais bem distribuído pelas classes, assim como ocorre para a HC. Na dosagem de 100 ppm a melhor DTP para o TSG ocorre em 10 minutos, uma vez que no tempo final de floculação ocorre o aumento da primeira classe que pode ter sido ocasionado pela quebra/ruptura de partículas, enquanto para a HC a melhor DTP ocorre em 15min.

Em 200 ppm, para o TSG, ocorre a maior df entre as dosagens investigadas, observa-se, no entanto, que no tempo de floculação de 10 min há predominância de flocos maiores, indicando que pode ter havido ruptura de algumas partículas para o tempo de 15min, deste modo a melhor DTP se dá em 10 min. Já para a HC o comportamento é similar ao observado em 50 ppm, tendo maior DTP em 15min na dosagem de 200 ppm.

Para a dosagem de 300 ppm, observa-se, para o TSG, que ao longo da floculação há presença de classes bem distribuídas logo no primeiro minuto, divergindo das menores classes investigadas. Ademais, ao longo do tempo de floculação essa DTP permanece bem próxima, indicando que não houve crescimento ou quebra de flocos na floculação até 10 min, no tempo final de floculação (15min) ocorre a diminuição de uma classe, indicando possível quebra de partículas. Para a HC, o comportamento manteve-se similar às demais dosagens investigadas.

Por fim, na dosagem de 400 ppm, a DTP do TSG ao longo da floculação oscila apresentando melhor desempenho no tempo de floculação de 3min, nos demais tempos houve aumento das menores classes. Para HC o comportamento seguiu similar às demais dosagens avaliadas. Quanto a dimensão fractal (Df) o TSG apresentou pequena variação entre as dosagens, de 1,72 a 1,86, enquanto para HC houve maior variação do Df entre as dosagens sendo de 1,58 a 1,83 quando comparado ao TSG.

Ademais, a condição de melhor desempenho no tratamento físico-químico de efluente sintético de laticínio tendo como método de separação sólido-líquido a flotação por ar dissolvido, permaneceu, para ambos os coagulantes, as mesmas condições de dosagem e pH que na sedimentação. As eficiências de remoção de turbidez, cor verdadeira e demanda química de oxigênio, para o TSG/HC foram, respectivamente: 98,69/87,48%, 98,75%/99,37% e 87,46%/93,38%, deste modo, sugere-se que a aplicação da FAD como método de separação sólido-líquido devido às vantagens operacionais na estação de tratamento de efluentes, tais como, redução do tempo de operação e espaço na planta de tratamento de efluentes industriais.

Devido a atuação da HC prevalentemente em pH básico onde há excesso de cargas OH^- , neste estudo e como citado por outros autores, e aliado a remoção de cor verdadeira superior

a 80% em todas as dosagens avaliadas assim como os resultados de MEV que evidenciaram sítios de adsorção nos espaços vazios da fibra, sugere-se que o mecanismo de coagulação pelo qual a HC atua seja por adsorção e neutralização de cargas. Já para o TSG sugere-se que para as menores dosagens ocorra o mecanismo de coagulação por adsorção e neutralização de cargas, e para dosagens acima de 200 ppm ocorra a adsorção e formação de pontes, evidenciado pela formação de flocos expansivos nos maiores tempos de floculação como discutido na DTP do TSG para dosagens acima de 200 ppm.

Por fim, em relação ao mecanismo de interação bolha-partícula na flotação por ar dissolvido sugere-se que seja diferente entre os coagulantes TSG e HC, evidenciado pela diferença nos tempos de ascensão, sendo para o TSG, predominantemente, em torno de 25s e para a HC 55s. Deste modo, infere-se que prevaleçam a interação bolha-partícula por *entrapment* para o TSG e *attachment* para a HC.

SUGESTÕES DE ETAPAS FUTURAS:

Visando contribuir com a pesquisa, sugere-se algumas etapas para avanço do tema proposto:

1. Estudo da variação do gradiente de floculação e tempo de floculação, uma vez que foi observado, para o TSG, por meio da análise da morfologia dos flocos a ruptura nos tempos de floculação superiores a 10 min indicado pela alteração na distribuição do tamanho de partículas (DTP);
2. Análise do potencial zeta da HC em meio ácido, básico e neutro em diferentes concentrações de HC;
3. Estudo da capacidade de adsorção na superfície da HC por meio da titulação coloidal e titulação ácido/base com variação da concentração de HC;
4. Estudo da variação da pressão de saturação e tempo de saturação para FAD, uma vez que foi adotado parâmetros fixos com base na literatura;
5. Avaliação da interação da HC com o dicromato de potássio na DQO, o qual resultou em maiores DQOs nas dosagens maiores de HC;
6. Implementação da análise da dimensão das microbolhas formadas na FAD por meio de imagens digitais e microscopia.

REFERÊNCIAS

- ALVES, A.; PACHECO, I.; FREITAS, A. B.; RIBEIRO, E. A.; CANOBRE, S. C.; AMARA, F. Investigation of new natural coagulant – cationic hemicelulose associated with cationic tannin - for coagulation/dissolved air flotation (C/DAF) in the treatment of industrial effluent. **Revista Ambiente & Água**, 2022. Disponível em < <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2824>
- ALVES, A.; CASTRO, J.; RIBEIRO, E.; FILHO, G.; VIOTTO, T CANOBRE, S.; AMARAL, F.; Investigação da atuação das hemicelulosas catiônicas como coagulantes primários no tratamento de efluente industrial”. **23^o congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Foz do Iguaçu, 2018a. Disponível em < <http://cbecimat.com.br/anais/PDF/IVa11-002.pdf>
- AMIRTHARAJAH, A.; MILLS, K. M. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. **Journal American Water Works Association**, v. 74, n. 4, p. 210-216, apr. 1982. Disponível em < <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1982.tb04890.x>
- ANG, W. L., MOHAMMAD, A. W. State of the art and sustainability of natural coagulants in water and wastewater treatment. **Journal of Cleaner Production**. V. 262, 2020, 121267, ISSN 0959-6526. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121267>
- AZEVEDO, A., OLIVEIRA, H.A., RUBIO, J. reatment and water reuse of lead-zinc sulphide ore mill wastewaters by high-rate dissolved air flotation. **Minerals Engineering**, V. 127, 2018, p. 114-121, ISSN 0892-6875. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.07.011>
- AZNAR-S NCHES, J.A.; VELASCO-MUÑOZ, J.F.; LÓPEZ-FELICES, B.; ROMÁN-S NCHES, I.M. An Analysis of Global Research Trends on Greenhouse Technology: Towards a Sustainable Agriculture. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2020**, *17*, 664. Disponível em < <https://doi.org/10.3390/ijerph17020664>
- AWASTHI, M. K., SINDHU, R., SIROHI, R., KUMAR, V., AHLUWALIA, V., BINOD, P., JUNEJA, A., KUMAR, D., YAN, K., ZHANG, S. S. Z., PANDEY, A., TAHERZADEH, M. J. Agricultural waste biorefinery development towards circular bioeconomy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V. 158, ISSN 1364-0321, 2022. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112122>
- BANU, J. R., PREETHI, S. KAVITHA, S., GUNASEKARAN, V. K. T., KARTHIKEYAN, O. P., KUMAR, G. Lignocellulosic biomass based biorefinery: A successful platform towards

circular bioeconomy, Fuel, Volume 302, 2021, 121086, ISSN 0016-2361. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121086>

BARROS, G. S. C., CASTRO, N. R., MACHADO, G. C., ALMEIDA, F. M., SILVA, A. S., FACHINELLO, A. L. F. PIB do agronegócio alcança participação de 26,6% no PIB brasileiro em 2020. **Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada – CEPEA**, 2020. Disponível em < https://cepea.esalq.usp.br/upload/kceditor/files/sut.pib_dez_2020.9mar2021.pdf

BECKER, J., WITTMANN, C. A field of dreams: Lignin valorization into chemicals, materials, fuels, and health-care products. **Biotechnology Advances**. V. 37, Issue 6, 2019, 107360, ISSN 0734-9750. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.02.016>

BOUYER, D. et al. Experimental analysis of floc size distributions in a 1-L jar under different hydrodynamics and physicochemical conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, n. 2, p. 413-428, dec. 2005. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.06.011>

BRATBY, J. R.; MILLER, M. W.; MARAIS, G. R. Design of flocculation systems from batch test data. **Water S.A.**, v. 3, n. 4, p. 173-182, oct. 1977.

BRATBY, J.; MARAIS, G.V.R. Flotation. **Solid/Liquid Separation Equipment Scale-Up**, Upland Press, p. 155–168, 1977.

BURNS, S. E.; YIACOUMI, S.; TSOURIS, C. Microbubbles generation for environmental and industrial separations. **Separation and Purification Technology**. New York: Elsevier, p. 221-232, 1997.

CASTRO, J. N. S. Síntese de Hemiceluloses catiônicas por indução de micro-ondas para utilização como coagulante em tratamento de efluentes industriais. 2020. 76 f. **Trabalho de Conclusão de Curso** (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020. Disponível em < <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/30605>

CASTRO, A. M.; PEREIRA, N. J. Produção, propriedades e aplicação de celulasas na hidrólise de resíduos agroindustriais. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 33, n. 1, p. 181-188, 2010. Disponível em < <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000100031>

COSTA, Talita Ferreira de Rezende. **Investigação de diagramas de coagulação utilizando coagulantes e auxiliares de coagulação de fontes renováveis**. 2013. Dissertação (Mestrado

em Química) – Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2013.

CHEN, T.; LIU, H.; DONG, C.; AN, Y.; LIU, J.; LI, J.; LI, X.; SI, C.; ZHANG, M. Synthesis and characterization of temperature/pH dual sensitive hemicellulose-based hydrogels from eucalyptus APMP waste liquor, **Carbohydrate Polymers**, v. 247, 2020, 116717, ISSN 0144-8617. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116717>

RATTANAPAN, C., SAWAIN, A., SUKSAROJ, T., SUKSAROJ, C. Enhanced efficiency of dissolved air flotation for biodiesel wastewater treatment by acidification and coagulation processes. **Desalination**, v. 280, issues 1–3, 2011, p. 370-377, ISSN 0011-9164, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.018>

DAX, D.; CHÁVEZ, M. S.; XU, C.; WILLFÖR, S.; MENDONÇA, R. T.; SÁNCHEZ, J. Cationic hemicellulose-based hydrogels for arsenic and chromium removal from aqueous solutions, **Carbohydrate Polymers**, Volume 111, 2014, Pages 797-805, ISSN 0144-8617. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.045>

DHIMAN, S. et al. Fungal Tannase: Recent Advances and Industrial Applications. *Developments in Fungal Biology and Applied Mycology*, v. 2, n. 8, p. 295–313, 2013.

DI BERNARDO, A. S. Influência das condições de aplicação de polímeros catiônicos na eficiência da floculação. **Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento)**, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2000. Disponível em < <https://doi.org/10.11606/D.18.2000.tde-02122015-112130>

DI BERNARDO, L. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. V. 1., 1 ed., Rio de Janeiro, **ABES**, 1993.

DI BERNARDO, L.; BOTARI, A.; PAZ, L. P. S. Uso de modelação matemática para projeto de câmaras mecanizadas de floculação em série em estações de tratamento de água. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 1, p. 82-90, jan./mar. 2005. Disponível em < <https://doi.org/10.1590/S1413-41522005000100010>

DUTRA, R. H. A. Obtenção dos parâmetros cinéticos da floculação com utilização de técnica de análise por imagem. 2017. 91 f. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)**, Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017. Disponível em < <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/19959>

EDZWALD, J. K. Dissolved air flotation and me. **Water Research**, Volume 44, Issue 7, 2010, Pages 2077-2106, ISSN 0043-1354. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.12.040>

Ellen MacArthur Foundation. **Towards the Circular Economy: Opportunities for the Consumers Goods Sector**. EMF (2013). Disponível em < www.ellenmacarthurfoundation.org/publications

FERRARI, E.; RANUCCI, E.; EDLUND, U.; ALBERTSSON, A. Design of renewable poly(amidoamine)/hemicellulose hydrogels for heavy metal adsorption. **Journal of applied polymer science**, 2014. Disponível em < <https://doi.org/10.1002/app.41695>

GAUTAM, D.; KUMARI, S.; RAM, B.; CHAUHAN, G. S.; CHAUHAN, K. new hemicellulose-based adsorbent for malachite green, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 6, Issue 4, 2018, Pages 3889-3897, ISSN 2213-3437. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.05.029>

GERBA, C. P., PEPPER, I.L. Chapter 13 - Microbial Contaminants, Editor(s): Mark L. Brusseau, Ian L. Pepper, Charles P. Gerba, **Environmental and Pollution Science** (Third Edition), Academic Press, 2019, Pages 191-217, ISBN 9780128147191. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814719-1.00013-6>

GIL, A., SILES, J. A., SERRANO, A., MARTÍN, M. A. Mixture optimization of anaerobic co-digestion of tomato and cucumber waste. **Environmental Technology**. V. 36, Issue 20, 2015. Disponível em < <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1041425>

GOCHIN, R. J.; SOLARI, J. **THE ROLE OF HYDROPHOBICITY IN DISSOLVED AIR FLOTATION**. *Water Research*. New York: Pergamon Press, v. 17, n. 6, p. 651-657, 1983.

GREGORY, J. Monitoring particle aggregation processes. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 147-148, p. 109-123, mar./jun. 2009. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.003>

HAO, X.K., CHANG, Q., DUAN, L.L., ZHANG, Y.Z. Synergetically acting new flocculants on the basis of starch-graft-poly(acrylamide)-co-sodium xanthate *Starch/Stärke*, 59 (2007), pp. 251-257. Disponível em < <https://doi.org/10.1002/star.200600595>

HASANOV, M., RAUD, T., KIKAS. O papel dos líquidos iônicos na separação da lignina da biomassa lignocelulósica. **Energias**, 13, 2020, p. 4864. Disponível em < <https://doi.org/10.3390/en13184864>

HENDRICK, D. Fundamentals of Water Treatment Unit Processes: Physical, Chemical, and Biological. 1 ed, *Boca Raton: CRC Press*, 2010. p. 156-172.

JAMES, R. C., O'MELLA, C. R. Considering sludge production in the selection of coagulants. **Jornal American Water Works Association**, 80 (6), 1998, p. 43-50. Disponível em < <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1982.tb04875.x>

JAZINI, M. H., FERREYDOUNI, E., KARIMI, K. Produção microbiana de goma xantana a partir de palha de arroz pré-tratada com álcali. **Royal Society of Chemistry**. 2017, Pages 3507-3514, V. 7. Disponível em < <https://doi.org/10.1039/C6RA26185J>

JÚNIOR, S. V. Aproveitamento de resíduos agroindustriais, uma abordagem sustentável. Documentos 31, **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**, Embrapa Agroenergia Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, ISSN 2177-4439, 2020.

JUNKER, B. Measurement of bubble and pellet size distributions: past and current image analysis technology. **Bioprocess and biosystems engineering**, V. 29, N. 3, P. 185-206, SEP. 2006. <https://doi.org/10.1007/s00449-006-0070-3>

KAWAGUCHI, H., HASUNUMA, T., OGINO, C., KONDO, A. Bioprocessing of bio-based chemicals produced from lignocellulosic feedstocks. **Current Opinion in Biotechnology**, V. 42, 2016, Pages 30-39, ISSN 0958-1669 Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2016.02.031>

KOBLER, D.; BOLLER, M. Particle removal in different filtration systems for tertiary wastewater treatment - A comparison. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 4, p. 259-267, dec. 1997. Disponível em < [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00442-3](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00442-3)

KUHAD, R. C., SINGH, A. Biotecnologia de lignocelulose: perspectivas atuais e futuras, revisões críticas em biotecnologia. **Critical Reviews in Biotechnology**. 13:2, 151-172, 1993. Disponível em < <https://doi.org/10.3109/07388559309040630>

KUISMA, M., KAHILUOTO, H. Biotic resource loss beyond food waste: Agriculture leaks worst. **Resources, Conservation and Recycling**, V. 124, 2017, Pages 129-140, ISSN 0921-3449. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.04.008>

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**

– São Carlos, 23, 468– 472, 2013. Disponível em <
<http://Dx.Doi.Org/10.4322/Polimeros.2013.054>

LEITE, C. N. Análise comparativa da etapa de coagulação com Tanino e sua relação com a separação sólido-líquido via FAD de efluentes com diferentes concentrações de sólidos suspensos totais (SST). **Monografia** (Graduação em Química Industrial), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

LINGER, J.G., VARDON, D.R., GUARNIERI, M.T., KARP, E.M., HUNSINGER, G.B., FRANDEN, M.A., JOHNSON, C.W., CHUPKA, G., STRATHMANN, T.J., PIENKOS, P.T., BECKHAM, G.T. Lignin valorization through integrated biological funneling and chemical catalysis. **Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.**, 111 (33) (2014), pp. 12013-12018 Disponível em <
<https://doi.org/10.1073/pnas.1410657111>

LYKEMA, J. Surface chemistry of colloids in connection with stability. In: IVES, S. K. **The scientific basis of flocculation**. P 3 a 36. The Netherlands, SIJHOFF & Noordhoff, 1978.

MANAF, S. F. A.; JAHIM, J. Md.; HARUN, S.; LUTHFI, A. A. I. Fractionation of oil palm fronds (OPF) hemicellulose using dilute nitric acid for fermentative production of xylitol, **Industrial Crops and Products**, v. 115, 2018, p. 6-15, ISSN 0926-6690. Disponível em <
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.01.067>

MANGRICH, A. S. et al. Química verde no tratamento de águas: uso de coagulante derivado de tanino de *Acacia mearnsii*. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 2-15, 2014.

MARILENNI, P. S., Aplicação de amidos catiônicos de milho como auxiliares de floculação no tratamento de água. **Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de materiais)**, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

Marketsand Markets Research Private Ltd. Growth Opportunities and Latent Adjacency in Flocculant and Coagulant Market (2017). Disponível em <
<https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/flocculant-and-coagulant-market-243584994.html>

MASSI, L.; SOUSA, S. R.; LALUCE, C.; JAFELICCI JUNIOR, M. Fundamento e aplicação da flotação como técnica de separação de misturas. **Química Nova na Escola**, n.28, 2008. p. 4. Disponível em< <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc28/05-CCD-7106.pdf>

MENDES, Y. C. Evolução da Distribuição do Tamanho de Partículas na floculação de água de baixa turbidez. 2017. 75 f. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)**, Faculdade de

Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017. Disponível em < <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/19955>

MENON, V.; PRAKASH, G.; PRABHUNE, A.; RAO, M. Biocatalytic approach for the utilization of hemicellulose for ethanol production from agricultural residue using thermostable xylanase and thermotolerant yeast, **Bioresource Technology**, v. 101, Issue 14, 2010, Pages 5366-5373, ISSN 0960-8524. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.150>

MORAIS, J. P. S.; OSA, M. F. R.; MARCONCINI, J. M. Procedimento para Análise Lignocelulósica, **Campina Grande: Embrapa**, 2010. 36 P. Disponível em < <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/883400>

MORUZZI, R. B. Avaliação da influência da Distribuição do Tamanho de Partículas e do binômio de velocidade/tempo de detenção na zona de reação no desempenho da flotação com utilização de sonda ultra-sônica e técnica de análise por imagem. 2005. 240 f. **Tese (Doutorado em Engenharia Civil)**, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005

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**, Volume 37, 2020, 101453, ISSN 2214-7144, Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101453>

OLADOJA, N. A. Headway on natural polymeric coagulants in water and wastewater treatment operations, **Journal of Water Process Engineering**, Volume 6, 2015, Pages 174-192, ISSN 2214-7144. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.04.004>

OLIVEIRA, A. S. Avaliação da morfologia e da distribuição do tamanho de partículas para pontos distintos do diagrama de coagulação/floculação. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)**, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

ONU, Programa de Desenvolvimento das Nações Unidas Objetivo 6: Água Limpa e Saneamento (2019). Disponível em < <https://www.undp.org/content/undp/en/home/sustainable-development-goals/goal-6-clean-water-and-sanitation.html>

ONU, Relatório das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento Mundial da Água 2017: Águas Residuais, o Recurso Inexplorado, WWAP (Programa Mundial de Avaliação da Água das

Nações Unidas, 2017). Disponível em < <http://www.unesco.org/new/en/natural-sciences/environment/water/wwap/wwdr/>

OWODUNNI, A. A., ISMAIL, S. Revolutionary technique for sustainable plant-based green coagulants in industrial wastewater treatment — A review. **Journal of Water Process Engineering**. V. 42, 2021, 102096, ISSN 2214-7144. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102096>

PACHECO, I. S.; ALVES, A. G. T.; SANTANA, L. C.; RIBEIRO, E. A. M.; CANOBRE, S. C.; AMARAL, F. A. Performance of cationic hemicelluloses arising from peanut shell residue from agroindustry in application as primary coagulant in physical-chemical treatment of dairy wastewater. **Journal of Water Process Engineering**. V. 7, 2022, 102661, ISSN 2214-7144. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102661>

PARTHASARATHI, R., ROMERO, R. A., REDONDO, A., GNANAKARAN, S. Estudo teórico das ligações notavelmente diversas em lignina. **J. Física. Química Lett.**, 2 (20) (2011), pág. 2660 – 2666 Disponível em < <https://doi.org/10.1021/jz201201q>

PEDUZZI, P. **Embrapa**: Brasil será maior exportador de grão do mundo. Agência Brasil, 2021. Disponível em < <https://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2021-03/embrapa-brasil-sera-maior-exportador-de-graos-do-mundo-em-cinco-anos>

PEDROSO, K. *et al.* Avaliação do tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá, Paraná, por processo de coagulação/floculação com Tanfloc SG®. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 4, n. 2, pp. 87-98, 2012.

PENG, X. W.; ZHONG, L. X.; REN, J.; SUN, R. Adsorção altamente eficaz de íons de metais pesados em soluções aquosas por hidrogel macroporoso à base de hemiceluloses ricas em xilanas. **Journal Agricultural and food chemistry**. 2012, 60, 15 , 3909. Disponível em < <https://doi.org/10.1021/jf300387q>

PEREIRA, M. S.; BORGES, A. C.; MUNIZ, G. L.; HELENO, F. F.; FARONI, L. R. Dissolved air flotation optimization for treatment of dairy effluents with organic coagulants, **Journal of Water Process Engineering**, Volume 36, 2020, 101270, ISSN 2214-7144, Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101270>

PRABHAKARAN, G., MANIKANDAN, M., BOOPATHI, M. Treatment of textile effluents by using natural coagulants. **Materials Today: Proceedings**, V. 33, Part 7, 2020, p. 3000-3004, ISSN 2214-7853. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.029>

PIOLTINE, A., REALI, M. A. P., Influência do tamanho dos flocos e da concentração de ar dissolvido na eficiência da flotação. **Engenharia Ambiental e Sanitária**, v. 20., nº 3, 513-523. 2015. Disponível em < <https://doi.org/10.1590/S1413-41522015020000090030>

RAJEEV, R., HASSAN, S. S., WILLIAMS, G. A., JAISWAL, A. M. "Uma Revisão sobre Bioconversão de Resíduos Agroindustriais em Enzimas Industrialmente Importantes. **Bioengenharia** 5, no. 4: 93. 2018. Disponível em < <https://doi.org/10.3390/bioengineering5040093>

RAMOS, L. P. A química envolvida no tratamento a vapor de materiais lignocelulósicos. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 26, n. 6, pág. 863-871, dezembro de 2003. Disponível em < <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000600015>

RAVINDRAN, B., KARMEGAM, N., YUVARAJ, A., THANGARAJ, R., CHANG, S. W., ZHANG, Z., AWASTHI, M. K. Cleaner production of agriculturally valuable benignant materials from industry generated bio-wastes: A review. *Bioresource Technology*. V. 320, Part A, 2021, 124281, ISSN 0960-8524. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124281>

RAVINDRAN, R., JAISWAL, A. M. "Produção de Enzimas Microbianas Utilizando Resíduos Lignocelulósicos da Indústria Alimentar como Matéria-prima: Uma Revisão. **Bioengenharia** 3, no. 4: 30. 2016. Disponível em < <https://doi.org/10.3390/bioengineering3040030>

REDDY, N., YANG, Y. Biofibras de subprodutos agrícolas para aplicações industriais. **Trend Biotechnol** 23:22–27, 2005. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2004.11.002>

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. **Polym.Degrad. STABil**, v. 91, p. 2579-2587, 2006. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.05.008>

RIBEIRO, E. A. M.; SOUZA, F. R. B.; AMARAL, F. A.; RODRIGUES FILHO, G.; SOUSA, R. M. F.; VIEIRA, J. G.; COSTA, T. F. R.; THOMPSON JUNIOR, J. P.; 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**, 1–9, 2017a. Disponível em < <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20160147>

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

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. 147 f. **Tese (Doutorado em Biocombustíveis)** - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017. DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2017.105>.

ROBAK, K., BALCEREK M. Revisão da produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual. **Food Technol Biotechnol**. 56 (2), 2018 , pp . 174-187. Disponível em < <https://dx.doi.org/10.17113%2Fftb.56.02.18.5428>

ROBAK, K., BALCEREK, M. Revisão da produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual. **Food Technol Biotechnol**. 56 (2), 2018, pp. 174-187. Disponível em < <https://dx.doi.org/10.17113%2Fftb.56.02.18.5428>

RODIONOVA, M. V., BOZIEVA, A. M., ZHARMUKHAMEDOV, S. K., LEONG, Y. K., LAN, J. C., VEZIROGLU, V., VEZIROGLU, T. N., TOMO, T., CHANG, J., ALLAKHVERDIEV, S. I. A comprehensive review on lignocellulosic biomass biorefinery for sustainable biofuel production. **International Journal of Hydrogen Energy**. V. 47, Issue 3, 2022, Pages 1481-1498, ISSN 0360-3199. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.122>

ROZENO, N. S.; RIBEIRO, E. A. M.; ALVES, A. G. T. ; RODRIGUES FILHO, G. ; CANOBRE, S. C. ; AMARAL, F. A. Uso do tanino como coagulante primário para tratamento de efluente de biodiesel. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, p. 4599-4608, 2019. Disponível em < <http://www.brazilianjournals.com/index.php/BRJD/article/view/1656>

ROZENO, NICOLLE SANTOS. Investigação do uso de flocculantes de fontes renováveis para o tratamento físico-químico de efluente industrial de processamento de milho. 2019. 77 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. Disponível em < <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/29103>

RUDÉN, C. Acrylamide and cancer risk – expert risk assessments and the public debate. **J. Food Chem. Toxicol.**, 42 (2004), pp. 335-349. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.fct.2003.10.017>

SAINI, J. K., SAINI, R., TEWARI, L. Resíduos lignocelulósicos da agricultura como matéria-prima de biomassa para produção de bioetanol de segunda geração: conceitos e desenvolvimentos recentes. **Biotech.** 5, 2015 , pp. 337-353 , 10.1007 / s13205-014-0246-5 . Disponível em < <https://link.springer.com/article/10.1007/s13205-014-0246-5>

SAINI, J. K., SAINI, R., TEWARI, L. Resíduos lignocelulósicos da agricultura como matéria-prima de biomassa para produção de bioetanol de segunda geração: conceitos e desenvolvimentos recentes. **Biotech** 5, 337-353, 2015. Disponível em < <https://doi.org/10.1007/s13205-014-0246-5>

SERNA-LOAIZA, S.; ZIKELI, F.; ADAMCYK, J.; FRIEDL, A. Towards a wheat straw biorefinery: Combination of Organosolv and Liquid Hot Water for the improved production of sugars from hemicellulose and lignin hydrolysis, **Bioresource Technology Reports**, v. 14, 2021, 100667, ISSN 2589-014X. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100667>

SETHUPATHY, S. MORALES, G. M., GAO, L., WANG, H., YANG, B. JIANG, J., SUN, J., ZHU, D. Lignin valorization: Status, challenges and opportunities. **Bioresource Technology**. V. 347, 2022, 126696, ISSN 0960-8524. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126696>

SHAH, A. V., SINGH, A., MOHANTY, S. S., SRIVASTAVA, V. K., VARJANI, S. Organic solid waste: Biorefinery approach as a sustainable strategy in circular bioeconomy. **Bioresource Technology**. 126835, ISSN 0960-8524, 2022. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126835>

SIDANA, A., YADAV, S. K. Recent developments in lignocellulosic biomass pretreatment with a focus on eco-friendly, non-conventional methods. **Journal of Cleaner Production**. V. 335, 2022, 130286, ISSN 0959-6526. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.130286>

SILVA, R. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009 . Disponível em < <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000300010>

SINDHU, R., BINOD, P., PANDEY, A. Biological pretreatment of lignocellulosic biomass – An overview. **Bioresource Technology**. V. 199, 2016, Pages 76-82, ISSN 0960-8524, Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.030>

SONG, X., CHEN, F., LIU, S. A lignin-containing hemicellulose-based hydrogel and its adsorption behavior. **Bioresources**. V. 11 (2), 6378-6392. Disponível em < https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_11_3_6378_Song_Lignin_Hemicellulose_Hydrogel_Adsorption

SPICER, P. T.; PRATSINIS, S. E. Shear-induced flocculation: the evolution of floc structure and the shape of the size distribution at steady state. **Water Research**, v. 30, n. 5, p. 1049-1056, may. 1996. Disponível em < [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00253-7](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00253-7)

THOMSEN, M. H.; THYGESEN A.; THOMSEN A. B. Hydrothermal treatment of wheat straw at pilot plant scale using a three-step reactor system aiming at high hemicellulose recovery, high cellulose digestibility and low lignin hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 99, Issue 10, 2008, p. 4221-4228, ISSN 0960-8524. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.054>

VALLEJOS, M. E., AREA, M. C. Chapter 12 - Xylitol as Bioproduct From the Agro and Forest Biorefinery. **Food Bioconversion, Academic Press**, 2017, Pages 411-432, ISBN 9780128114131. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811413-1.00012-7>

VIEIRA, J. G.; RODRIGUES, G.; MEIRELES, C.; FARIA, F. A. C.; GOMIDE, D.; PASQUINI, D.; CRUZ, S. F.; ASSUNÇÃO, R.; E MOTTA, L. (2012). Synthesis and Characterization of Methylcellulose from Cellulose Extracted from Mango Seeds for Use as a Mortar Additive. **Polímeros**, 22(1), 80-87. Epub February 14, 2012. Disponível em < <http://Dx.Doi.Org/10.1590/S0104-14282012005000011>

VOLTAN, P. E. N. Avaliação da ruptura e do recrescimento de flocos na eficiência de sedimentação em água com turbidez elevada. 2007. 113 f. **Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento)**, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

WAINAINA, S., AWASTHI, M. K., SARSAIYA, S., CHEN, H., SINGH, E., KUMAR, A., RAVINDRAN, B., AWASTHI, S. K., LIU, T., DUAN, Y., KUMAR, S., ZHANG, Z., MOHAMMAD, J. Taherzadeh, Resource recovery and circular economy from organic solid waste using aerobic and anaerobic digestion technologies. **Bioresource Technology**. V. 301,

2020, 122778, ISSN 0960-8524. Disponível em <
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122778>

WANG, F., OUYANG, D., ZHOU, D., PAGE, S. J., LIU, D., ZHAO, D. Biomassa lignocelulósica como matéria-prima e materiais sustentáveis para geração e armazenamento de energia. **J Energ Chem.** 57 (2021), pp. 247-280. Disponível em <
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.060>

WEBER-SHIRK, M. L.; LION, L. W. Fractal models for floc density, sedimentation velocity, and floc volume fraction for high pecllet number reactors. **Environmental Engineering Science**, v. 32, n. 12, p. 978-982, sep. 2015. Disponível em <
<https://doi.org/10.1089/ees.2015.0302>

WU Q.; REN, M.; ZHANG, X.; LI, C.; LI, T.; YANG, Z.; CHEN, Z.; WANG L. Comparison of Cd(II) adsorption properties onto cellulose, hemicellulose and lignin extracted from rice bran, **LWT**, v. 144, 2021, 111230, ISSN 0023-6438. Disponível em <
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111230>

WU, Q.; REN, M.; ZHANG, X.; LI, C.; LI, T.; YANG, Z.; CHEN, Z.; WANG, L. Comparison of Cd(II) adsorption properties onto cellulose, hemicellulose and lignin extracted from rice bran, **LWT**, Volume 144, 2021, 111230, ISSN 0023-6438. Disponível em <
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111230>

WASOWSKI, J. Application of dissolved air flotation for treatment of wastewater from meat processing industry. **Water Science and Technology**, V. 31, Issues 3–4, 1995, Pages 341-344, ISSN 0273-1223. Disponível em < [https://doi.org/10.1016/0273-1223\(95\)00228-F](https://doi.org/10.1016/0273-1223(95)00228-F)

YOKOSOWA, M. M. Atuação de polímeros na estabilização de dispersão de alumina. **Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de materiais)**, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

YU, H.; WANG, J.; YU, J.; WANG, Y.; CHI, R. Adsorption performance and stability of the modified straws and their extracts of cellulose, lignin, and hemicellulose for Pb²⁺: pH effect, **Arabian Journal of Chemistry**, Volume 13, Issue 12, 2020, Pages 9019-9033, ISSN 1878-5352. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.10.024>

ZHANG, X.H.; ZHONG, R.S.; LI, X.Y.; LAM, K.M.; XIAO, F. PIV Characterisation of flocculation dynamics and floc structure in water treatment. **Elsevier. Colloids and surfaces**

a: **physicochem. Eng. Aspects** 379, 27–35. 2011. Disponível em <
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.11.053>