

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUALIDADE AMBIENTAL
MESTRADO EM MEIO AMBIENTE E QUALIDADE AMBIENTAL

FERNANDA OLIVEIRA DE MESQUITA

**APLICAÇÃO DE HEMICELULOSES CATIÔNICAS SINTETIZADAS A
PARTIR DE HEMICELULOSES EXTRAÍDAS DE HOLOCELULOSES
OBTIDAS POR DIFERENTES
MÉTODOS DE DESLIGNIFICAÇÃO DA PALHA DE MILHO, COMO
COAGULANTE EM TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LATICÍNIO**

UBERLÂNDIA

2023

FERNANDA OLIVEIRA DE MESQUITA

**APLICAÇÃO DE HEMICELULOSES CATIÔNICAS SINTETIZADAS A
PARTIR DE HEMICELULOSES EXTRAÍDAS DE HOLOCELULOSES
OBTIDAS POR DIFERENTES
MÉTODOS DE DESLIGNIFICAÇÃO DA PALHA DE MILHO, COMO
COAGULANTE EM TRATAMENTO DE EFLUENTE DE LATICÍNIO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de
Uberlândia, como parte das exigências do Programa
de Pós-graduação em Qualidade Ambiental –
Mestrado, e área de concentração em Meio
Ambiente e Qualidade Ambiental, para a obtenção
do título de Mestre.

Orientador:

Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral

Coorientador:

Prof. Dra. Sheila Cristina Canobre

Prof. Dra. Sueli Moura Bertolino

UBERLÂNDIA

2023

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

M582a
2023

Mesquita, Fernanda Oliveira de, 1992-
Aplicação de hemiceluloses catiônicas sintetizadas a partir de hemiceluloses
extraídas de holoceluloses obtidas por diferentes métodos de deslignificação da
palha de milho, como coagulante em tratamento de efluente de laticínio [recurso
eletrônico] / Fernanda Oliveira de Mesquita. - 2023.

Orientador: Fábio Augusto do Amaral.

Coorientadora: Sueli Moura Bertolino.

Coorientadora: Sheila Cristina Canobre.

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

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.7112>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Qualidade ambiental. I. Amaral, Fábio Augusto do, 1974- (Orient.). II.
Bertolino, Sueli Moura, 1977-, (Coorient.). III. Canobre, Sheila Cristina, 1974-,
(Coorient.). IV. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-
Graduação em Qualidade Ambiental. V. Título.

CDU: 574

Glória Aparecida
Bibliotecária Documentalista - CRB-6/2047



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



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Qualidade Ambiental (PPGMQ)			
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 11/2023, PPGMQ			
Data:	18 de agosto 2023	Hora de início:	08:00	Hora de encerramento: 11:20
Matrícula da Discente:	12112MQA007			
Nome da Discente:	Fernanda Oliveira de Mesquita			
Título do Trabalho:	Aplicação de hemiceluloses catiônicas sintetizadas a partir de hemiceluloses extraídas de holoceluloses obtidas por diferentes métodos de deslignificação da palha de milho, como coagulante em tratamento de efluente de laticínio.			
Área de concentração:	Meio Ambiente e Qualidade Ambiental			
Linha de pesquisa:	Processos Ambientais			
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Investigação de coagulantes obtidos de fontes renováveis aplicados ao tratamento de efluente industrial			

Reuniu-se por meio de web conferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Qualidade Ambiental (PPGMQ), assim composta: Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral (Orientador); Prof. Dr. Daniel Pasquini (UFU); e Prof. Dr. José Pedro Thompson Júnior (USF).

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

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

Aprovada

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

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

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



Documento assinado eletronicamente por **Fábio Augusto do Amaral, Professor(a) do Magistério Superior**, em 18/08/2023, às 11:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Pasquini, Professor(a) do Magistério Superior**, em 18/08/2023, às 11:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **José Pedro Thompson Junior, Usuário Externo**, em 25/08/2023, às 17:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4700189** e o código CRC **832FE0DB**.

RESUMO

A biorrefinaria da biomassa lignocelulósica palha de milho foi investigada neste trabalho. A palha de milho é um resíduo da agroindústria com potencial para ser aproveitado e valorado na biorrefinaria e economia circular. Nesse resíduo, a biomassa lignocelulósica apresenta celulose, lignina e hemiceluloses, estruturas macromoleculares que podem ser aproveitadas e valoradas utilizando o conceito de biorrefinaria. As hemiceluloses extraídas da palha de milho podem ser utilizadas, quando cationizadas, como coagulante orgânico natural no tratamento de águas e efluentes. O objetivo deste trabalho foi investigar dois processos de síntese das hemiceluloses catiônicas (HC), ambas extraídas da palha de milho, e aplicá-las como coagulante primário no tratamento de efluente sintético de laticínio (ESL). A extração das hemiceluloses naturais (HN) ocorreu por duas estratégias de deslignificação: oxidação com clorito de sódio (HN CL) e com peróxido de hidrogênio (HN PER), com 80% de redução de tempo de síntese e 86,34% de custo, ambos métodos seguidos de cationização com cloreto de 2,3-epoxi-propil-trimetil-amônio (ETA) para obtenção de HC CL-ETA e HC PER-ETA, respectivamente. Os espectros de FT-IR das HCs mostraram aumento da intensidade da banda de grupamentos metila ($-\text{CH}_3$), em 1480 cm^{-1} , forte indicativo da cationização. Os GS de $0,39 \pm 0,01$ para HC CL-ETA e $0,34 \pm 0,01$ para HC PER-ETA, foram suficientes para aumentar a solubilidade em água. A eficiência dos coagulantes foi testada em *jar test*, para dosagens de 6,25 a 50 ppm e pH de coagulação de 5 a 11. Os diagramas de coagulação gerados pelo método de interpolação espacial do modelo adaptado de regressão *Kriging* mostraram condições de máximo desempenho no tratamento físico-químico com HC CL-ETA e HC PER-ETA, respectivamente, de 18,75 ppm em pH 11 e 12,5 ppm em pH 10, com remoções de turbidez, cor verdadeira e DQO de 83,74%/ 73,61%, 93,33%/ 84,91% e 55,67%/ 64,90%. Ambas as hemiceluloses catiônicas possuíram elevada performance em pH básicos/neutro. A obtenção de hemiceluloses catiônicas que utiliza o peróxido de hidrogênio como oxidante, foi mais simplificada, rápida e de eficácia comprovada. Com uma visão geral dos diagramas de coagulação, pôde ser visto que as hemiceluloses catiônicas performam bem em pHs mais básicos, mas também pode proporcionar bons resultados em pHs mais próximos ao pH natural do efluente sintético de laticínio (7,92).

PALAVRAS-CHAVE: biorrefinaria, resíduo agroindustrial palha de milho, coagulante orgânico natural, tratamento físico-químico.

ABSTRACT

The corn straw lignocellulosic biomass biorefinery was investigated in this project. Corn straw is an agribusiness residue with the potential to be used and valued in biorefineries and the circular economy. In this residue, the lignocellulosic biomass contains cellulose, lignin and hemicelluloses, macromolecular structures that can be used and valued using the concept of biorefinery. The hemicelluloses extracted from corn straw can be used, when cationized, as a natural organic coagulant in the treatment of water and effluents. The objective of this project was to investigate two synthesis processes of cationic hemicelluloses (CH), both extracted from corn straw, and to apply them as a primary coagulant in the treatment of synthetic dairy effluent (SDE). The extraction of natural hemicelluloses (NH) occurred by two delignification strategies: oxidation with sodium chlorite (NH CHL) and with hydrogen peroxide (NH PER), with 80% reduction in synthesis time and 86.34% in cost, both methods followed by cationization with 2,3-epoxy-propyl-trimethyl-ammonium chloride (ETA) to obtain CH CHL-ETA and CH PER-ETA, respectively. The FT-IR spectra of the CHs showed an increase in the intensity of the methyl groups band ($-\text{CH}_3$), at 1480 cm^{-1} , strongly indicative of cationization. The DS of 0.39 ± 0.01 for CH CHL-ETA and 0.34 ± 0.01 for CH PER-ETA were sufficient to increase the solubility in water. The efficiency of the coagulants was tested in jar test, for dosages from 6.25 to 50 ppm and coagulation pH from 5 up to 11. The coagulation diagrams generated by the spatial interpolation method of the adapted Kriging regression model showed conditions of maximum performance in the treatment physical-chemical with CH CHL-ETA and HC PER-ETA, respectively, of 18.75 ppm at pH 11 and 12.5 ppm at pH 10, with removal of turbidity, true color and COD of 83.74%/ 73.61% 93.33%/ 84.91% and 55.67%/ 64.90%. Both cationic hemicelluloses showed high performance at basic/neutral pH. Obtaining cationic hemicelluloses using hydrogen peroxide as an oxidant was simpler, faster and had proven effectiveness. With an overview of the coagulation diagrams, it could be seen that cationic hemicelluloses perform well at more basic pHs, but can also provide good results at pHs closer to the natural pH of the synthetic dairy effluente (7.92).

KEYWORDS: biorefinery, agroindustrial corn straw residue, natural organic coagulant, physical-chemical treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Parede celular vegetal e seus componentes.....	17
Figura 2: (a) Configuração de ligação alfa e beta na molécula de glicose e (b) polímero de celulose.....	18
Figura 3: Fórmula estrutural parcial da molécula de hemicelulose de xilana.....	19
Figura 4: Monômeros que compõem as hemiceluloses	19
Figura 5: Mecanismo de cationização de hemiceluloses com o agente cationizante ETA	20
Figura 6: Estruturas químicas dos agentes cationizantes ETA, CHMAC e CHPTAC ...	21
Figura 7: Fluxograma da obtenção de hemicelulose catiônica pelo processo CL-ETA.	28
Figura 8: Fluxograma da obtenção de hemicelulose catiônica pelos Processos PER-ETA	31
Figura 9: Espectros de Infravermelho (FT-IR) de (a) hemiceluloses naturais HN CL e HN PER (b) molécula parcial de hemicelulose (c) hemiceluloses naturais HN CL e Hemiceluloses Catiônicas HC CL-ETA (d) hemiceluloses naturais HN PER e Hemiceluloses Catiônicas HC PER-ETA e (e) molécula parcial de hemicelulose catiônica	39
Figura 10: Ensaio de <i>Jar Test</i> usando hemiceluloses catiônicas como coagulante em efluente sintético de laticínio	44
Figura 11: Diagramas de coagulação tendo como variável resposta a remoção de turbidez aplicando como coagulante A) HC CL-ETA e B) HC PER-ETA.....	45
Figura 12: Fotos dos flocos formados pela coagulação/floculação em <i>Jar Test</i> utilizando os coagulantes HC CL-ETA e HC PER-ETA obtendo (A) flocos menores e (B) flocos maiores.....	46
Figura 13: Diagramas de coagulação tendo como variável resposta remoção de cor verdadeira aplicando como coagulante C) HC CL-ETA e D) HC PER-ETA	47
Figura 14: Diagramas de coagulação tendo como variável resposta remoção de DQO aplicando como coagulante E) HC CL-ETA e F) HC PER-ETA.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Pesquisas realizadas pelo grupo de pesquisadores do LAETE utilizando coagulantes alternativos no tratamento de efluentes.....	10
Tabela 2. Composição da biomassa lignocelulósica de diferentes fontes.	17
Tabela 3. Produções de leite no Brasil e em Minas Gerais nos anos de 2011 a 2021	26
Tabela 4: Valores típicos dos parâmetros do efluente de laticínio	26
Tabela 5. Componentes do efluente sintético de laticínio.	35
Tabela 6: Informações nutricionais do leite em pó integral utilizado no efluente sintético de laticínio.....	35
Tabela 7: Parâmetros analisados para caracterização físico-química do efluente bruto e tratado	36
Tabela 8: Etapas sequenciais adotadas na realização dos ensaios em <i>Jar Test</i>	36
Tabela 9: Descrição das atribuições das bandas dos espectros de FTIR das hemiceluloses naturais e hemiceluloses catiônicas HC CL-ETA e HC PER-ETA	40
Tabela 10: Porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtida na análise elementar das hemiceluloses naturais e hemiceluloses catiônicas.....	41
Tabela 11: Valores dos Graus de Substituição (GS) obtidos pela Equação I	42
Tabela 12: Valores de p-valor dos Testes de Shapiro-Wilk, Levene e Tukey para os dados de Grau de Substituição das amostras HC CL-ETA e HC PER-ETA.....	42
Tabela 13: Parâmetros de caracterização do efluente sintético de laticínio	43
Tabela 14: Melhores pontos experimentais de remoção de turbidez, cor verdadeira e DQO utilizando os coagulantes HC CL-ETA e HC PER-ETA analisando os parâmetros individualmente.	49
Tabela 15: Melhores pontos experimentais de remoção de turbidez, cor verdadeira e DQO utilizando os coagulantes HC CL-ETA e HC PER-ETA analisando os parâmetros combinados	49

LISTA DE ABREVIACÕES

AE: Análise Elementar

ATR: Reflectância Total Atenuada

CHPTAC: 3-cloro-2-hidroxi-propil-trimetilamônio

COT: Carbono Orgânico Total

DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio

DMAE: Departamento Municipal de Água e Esgoto

DQO: Demanda Química de Oxigênio

ESL: Efluente sintético de laticínio

ETA: Cloreto de 2,3-epoxi-propil-trimetil-amônio

FR-IR: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

GMIT: Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo

GS: Grau de Substituição

HC: Hemicelulose Catiônica

HN: Hemicelulose Natural

HCN: Hemicelulose Catiônica Neutra

HN CL: hemicelulose natural obtida com oxidação por Clorito de Sódio no processo de deslignificação

HN PER: hemicelulose natural obtida com oxidação por Peróxido de Hidrogênio no processo de deslignificação

HC CL-ETA: hemiceluloses catiônicas obtidas com oxidação por Clorito de Sódio no processo de deslignificação e cationização com o agente cationizante ETA

HC PER-ETA: hemiceluloses catiônicas obtidas com oxidação por Peróxido de Hidrogênio no processo de deslignificação e cationização com o agente cationizante ETA

LAETE: Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes

LAFOT-CM: Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais

pH: Potencial Hidrogeniônico

PIB: Produto Interno Bruto

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
2. OBJETIVO GERAL.....	14
2.1. Objetivos específicos	14
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
3.1. Agronegócio e geração de resíduos	15
3.2. Biomassa como fonte de celulose, lignina e hemiceluloses.....	16
3.3. Cationização.....	20
3.4. Processo de coagulação	21
3.5. Paralelo entre os coagulantes inorgânicos e coagulantes naturais	22
3.6. Aplicação de coagulantes naturais e sua eficiência	23
3.7. Efluente de laticínio.....	25
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	27
4.1. Síntese das hemiceluloses catiônicas pelo Processo CL-ETA.....	27
4.1.1. Preparação da palha de milho	27
4.1.2. Síntese das hemiceluloses catiônicas (HC) pelo Processo CL-ETA.....	28
4.1.2.1. Obtenção de holocelulose nos Processos CL-ETA	29
4.1.2.2. Extração de hemiceluloses no processo CL-ETA	29
4.1.2.3. Cationização das hemiceluloses no processo CL-ETA	29
4.1.3. Síntese das hemiceluloses catiônicas (HC) pelo processo PER-ETA.....	30
4.1.3.1. Obtenção de holocelulose no processo PER-ETA	32
4.1.3.2. Extração de hemiceluloses no processos PER-ETA	32
4.1.3.3. Cationização das hemiceluloses no processo PER-ETA.....	32
4.3. Caracterizações das hemiceluloses e hemiceluloses catiônicas dos Processos CL-ETA e PER-ETA.....	33
4.3.1. Caracterização Espectroscópica de Infravermelho com Transformada de Fourier (FR-IR)	33
4.3.2. Determinação do grau de substituição (GS) por Análise elementar (AE).....	34
4.4. Testes de tratabilidade do efluente sintético de laticínio	34
4.5. Estabelecimento dos diagramas de coagulação	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1. Análise de redução de tempo e de custo na etapa de obtenção de holocelulose pelos processos CL-ETA e PER-ETA.....	38

5.2. Caracterização das hemiceluloses naturais e hemiceluloses catiônicas	38
5.2.1. Caracterização Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FR-IR)	38
5.3. Caracterização das hemiceluloses naturais e hemiceluloses catiônicas por Análise Elementar (AE) e determinação do Grau de Substituição (GS)	41
5.4. Tratamento físico-químico de efluente sintético de laticínio utilizando HC CL-ETA e HC PER-ETA	43
5.4.1. Estabelecimento dos Diagramas de coagulação	44
5.5. Mecanismo de coagulação	50
6. CONCLUSÕES	50
REFERÊNCIAS	52

1. INTRODUÇÃO

O agronegócio é um setor da economia com considerável participação na produção econômica do Brasil e do mundo, integrando com expressividade ao Produto Interno Bruto (PIB), mesmo em situações de crise financeira. A produção agrícola além de produzir insumos para produção de alimentos, energia e matéria-prima, gera resíduos que precisam ser acondicionados de forma correta e sustentável, o que não acontece, na maioria dos casos.

A produção de milho contribui com uma importante parcela da agroindústria, e o Brasil é o terceiro maior produtor desta *commodity* (qualquer bem em estado bruto, de origem agropecuária ou de extração mineral ou vegetal, produzido em larga escala mundial e com características físicas homogêneas, seja qual for a sua origem, destinado ao comércio externo), mantendo-se atrás dos Estados Unidos e China, totalizando uma área de cultivo de 22 milhões de hectares distribuídos em diversas regiões do país e uma produção, na safra 2022/23, de 125 milhões de toneladas. Além disso, o consumo mundial representou o montante de 1.144,63 milhões de toneladas em 2020 (CONAB, 2023; Kreter; Souza Júnior, 2020)

Com relação à produção de resíduos agroindustriais, Vaz Junior (2020) estima que a produção de resíduos de biomassa vegetal seja cerca de 20 vezes maior que a produção agrícola. Esses dados mostram que o volume de resíduos gerados é um problema ambiental e que, fazendo o uso de estratégias e tecnologias adequadas, esses rejeitos podem ser tratados e aproveitados.

Dando enfoque à produção de milho, dentre os resíduos do beneficiamento desse grão, tem-se a palha do milho com uma composição química em porcentagem (m/m) de aproximadamente 51% de celulose, 31% de hemiceluloses e 17% de lignina (Demirbaş, 2001), materiais que podem ser aproveitados agregando valor e utilidade a eles. A palha de milho é uma boa fonte de hemiceluloses comparado a outras fonte com altas porcentagens de hemiceluloses (Demirbaş, 2001; Vassilev *et al.*, 2012), pois é um resíduo também com uma boa quantidade desse composto e com um maior volume disponível devido à alta produção desse grão no Brasil.

As hemiceluloses podem ser extraídas de diferentes matérias-primas, incluindo resíduos de milho e outros rejeitos agrícolas e utilizada em diferentes aplicações como: adsorvente para remoção de metais na água (Wu *et al.*, 2021), obtenção do xilitol (adoçante comercial) (Abdul 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 coagulante para tratamento de efluentes (Pacheco *et al.*, 2022), entre outras possibilidades.

As hemiceluloses catiônicas podem ser utilizadas como coagulante natural no tratamento de efluentes por apresentarem elevada solubilidade em água, com percentual de mais de 90% (Alves, 2018), tornando um importante polieletrólito (Landim *et al.*, 2013; Ren *et al.*, 2006). Polieletrólitos são polímeros que contêm grupos ionizáveis que se dissociam em solução, resultando em cargas elétricas no polímero, essas que podem interagir com outras cargas elétricas presentes na solução, levando à formação de complexos poliméricos, com a vantagem de proporcionar o aumento e densidade de flocos formados (Pacheco, 1970). Além de grande eficiência, os coagulantes naturais apresentam também como vantagens a segurança para a saúde humana e a biodegradabilidade (Jagaba *et al.*, 2020).

Os processos de síntese de hemiceluloses catiônicas são investigados com objetivo de aumento na eficiência de cationização, diminuição dos custos pela utilização de menos reagentes ou reagentes mais baratos e menos gasto de energia e ainda minimização da toxicidade do processo. A metodologia de síntese de hemiceluloses catiônicas por oxidação por clorito de sódio mostrou-se eficiente, como revela os trabalhos de Landim *et al.* (2013), Ribeiro *et al.* (2016), Castro (2020) e Pacheco *et al.* (2022), mesmo sendo um processo com gasto alto de energia, por isso, pretende-se utilizar uma metodologia da síntese de hemiceluloses catiônicas a partir de um processo com menor gasto de energia, onde a oxidação é feita por peróxido de hidrogênio (Barbedi *et al.*, 2023), e aplicá-la.

O presente trabalho é consequência e continuidade dos trabalhos, dispostos na Tabela 1, produzidos pelo grupo de projeto de pesquisa dos alunos do Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes (LAETE) utilizando coagulantes alternativos no tratamento de efluentes.

Tabela 1. Pesquisas realizadas pelo grupo de pesquisadores do LAETE utilizando coagulantes alternativos no tratamento de efluentes.

Trabalhos Publicados	Natureza da pesquisa	Coagulante	Efluente	Obtenção da Hemicelulose	Agente cationizante	Título
Thompson Júnior (2013)	Dissertação	Tanino	De lavanderia industrial	-	-	Investigação da flotação por ar dissolvido no tratamento de efluentes de lavanderia

						industrial utilizando coagulante de fonte renovável: Tanino
Costa (2013)	Dissertação	Tanino e associações com coagulante inorgânico sulfato de alumínio, aluminato de sódio e HC da palha de milho	De lavanderia industrial	Oxidação por cloreto de sódio em solução ácida	ETA	Investigação de diagramas de coagulação utilizando coagulantes e auxiliares de coagulação de fontes renováveis
Ribeiro <i>et al.</i> (2016)	Artigo	HC de palha de milho associada com Tanino	De lavanderia industrial	Oxidação por clorito de sódio em solução ácida	ETA	Utilização de Hemiceluloses Catiônicas, obtidas a partir do aproveitamento da palha de milho, associadas com tanino para o tratamento de efluentes de lavanderia industrial
Ribeiro (2017)	Tese	HC e sulfato de acetato de celulose (SAC) de casca de amendoim, tanino catiônico e poliacrilami das	De biodiesel em escala laboratorial e industrial	Oxidação por clorito de sódio em solução ácida	ETA	Lignocelulósicos nos processos de purificação de biodiesel por via úmida utilizando floculantes de fontes renováveis e processo de separação com membranas de celulose regenerada.
Ribeiro <i>et al.</i> (2017)	Artigo	HC e sulfato de acetato de celulose (SAC) de casca de amendoim, tanino catiônico e poliacrilami das	De biodiesel em escala laboratorial e industrial	Oxidação por clorito de sódio em solução ácida	ETA	Polymeric polyelectrolytes obtained from renewable sources for biodiesel wastewater treatment by dual- flocculation
Resende (2018)	Trabalho de conclusão de Curso	Tanino e Sulfato de alumínio	De lavanderia industrial	-	-	Uso do tanino associado ao sulfato de alumínio como coagulantes para o tratamento de efluente de lavanderia industrial

Castro <i>et al.</i> (2019)	Capítulo de livro	HC de casca de amendoim associada com Tanino	Industrial de produção de alimentos	Oxidação por clorito de sódio em solução ácida	ETA	Aplicação de coagulantes orgânicos catiônicos sintetizados por indução de micro-ondas para o tratamento de efluentes industriais
Rozeno (2019)	Trabalho de conclusão de Curso	Tanino, HC de casca de amendoim poliacrilami da aniônica e o sulfato de acetato de celulose (SAC)	De processamento de alimentos	Oxidação por clorito de sódio em solução ácida	ETA	Investigação do uso de flocculantes de fontes renováveis para o tratamento físico-químico de efluente industrial de processamento de milho
Castro (2020)	Trabalho de conclusão de Curso	Tanino e HC da casca do amendoim	Industrial de produção de alimentos	Oxidação por clorito de sódio em solução ácida e HC por micro-ondas	ETA	Síntese de hemiceluloses catiônicas por indução de micro-ondas para utilização como coagulante em tratamento de efluentes industriais
Pacheco <i>et al.</i> (2022)	Artigo	Tanino e HC da casca do amendoim	Sintético de laticínio	Oxidação por clorito de sódio em solução ácida	ETA	Performance of cationic hemicelluloses arising from peanut shell residue from agroindustry in application as primary coagulant in physical-chemical treatment of dairy wastewater
Alves <i>et al.</i> (2022)	Artigo	Tanino e HC da casca do amendoim	Industrial de produção de alimentos	Oxidação por clorito de sódio em solução ácida	ETA	Investigation of new natural coagulant - cationic hemicellulose associated with cationic tannin - for coagulation/dissolved air flotation (C/DAF) in the treatment of industrial effluent
Alves (2022)	Trabalho de conclusão de Curso	Tanino e HC da casca do amendoim	Sintético de laticínio	Oxidação por clorito de sódio em solução ácida	ETA	Investigação de hemicelulose catiônica - sintetizada a partir do resíduo agroindustrial casca de amendoim - como coagulante

Fonte: A autora.

Pelos motivos expostos, o trabalho visa comparar dois processos de extração de holocelulose, seguido de extração alcalina das hemiceluloses e posterior síntese das HC com o cationizante ETA, variando dois métodos de deslignificação. Os materiais obtidos foram analisados através de caracterizações e do tratamento físico-químico em ensaio de *Jar Test*. O estudo avança em aplicar um novo método de deslignificação da palha do milho para posterior isolamento das hemiceluloses e cationização das (Barbedi *et al.*, 2023), método até então não aplicado para tratamento de efluentes.

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral foi investigar dois processos de extração de holocelulose, seguido de extração alcalina das hemiceluloses e posterior síntese das HC com o cationizante ETA, extraídas a partir da palha de milho, e aplicá-las como agente coagulante primário no tratamento de efluente sintético de laticínio (ESL).

2.1. Objetivos específicos

- a) Sintetizar e caracterizar as hemiceluloses catiônicas obtidas a partir da deslignificação pelo método da oxidação por clorito de sódio, seguidas de extração alcalina e cationização com o agente cationizante ETA;
- b) Sintetizar e caracterizar as hemiceluloses catiônicas obtidas a partir da deslignificação pelo método da oxidação por peróxido de hidrogênio, seguidas de extração alcalina e cationização com o agente cationizante ETA;
- c) Aplicar as hemiceluloses catiônicas sintetizadas como coagulante primário em efluente sintético de laticínio;
- d) Comparar a eficiência de remoção de parâmetros físico-químico do efluente sintético de laticínio por meio de coagulantes de hemiceluloses catiônicas.
- e) Avaliar redução de tempo e custo da etapa de obtenção da holocelulose comparando os dois métodos de deslignificação.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Agronegócio e geração de resíduos

O agronegócio é um setor de grande importância na economia brasileira, representando grande parte do PIB do país, e mesmo em momentos de crise econômica é uma fatia da economia que consegue manter bons resultados. O PIB do agronegócio brasileiro aumentou expressivamente ao longo de 2020 e 2021 e no cenário de pandemia, acumulou avanços recordes, como no ano de 2021 que chegou a 26,6% do PIB, de acordo com cálculos do Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (CEPEA), da Esalq/USP, realizados em parceria com a Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA) (CEPEA, 2022).

Neste setor, segundo o Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA), destaca-se a produção de milho, uma vez que o Brasil é o terceiro maior produtor desta *commodity*, estando atrás apenas dos Estados Unidos e China (Kreter; Souza Júnior, 2020).

Com grandes produções de insumos, consequentemente há uma grande geração de resíduos, e para dimensionar essa relação, o autor Vaz Júnior (2020) estima que a produção agrícola mundial seja entorno de 7,26 Gt, e que o volume de resíduos secos de biomassa vegetal chegue ao equivalente a 140 Gt. Esses dados mostram que o volume de resíduos gerados é um problema ambiental e que, utilizando de estratégias e tecnologias adequadas esses rejeitos podem ser tratados e aproveitados.

A geração de resíduos é proveniente de desperdícios e perdas ao longo do processo de produção, e em geral esses produtos não apresentam valor agregado. Os resíduos acarretam em perda de biomassa e nutrientes, aumentam o potencial poluidor do agronegócio, aumentando os custos com tratamento, transporte e disposição final desses materiais, tendo influência até no produto final da produção agropecuária (Rosa *et al.*, 2011).

Para que os desperdícios sejam amenizados, a valoração dos resíduos, ou seja, destinações úteis e sustentáveis desses rejeitos estão sendo estudadas e aplicadas. Um exemplo é a biorrefinaria, que visa a utilização total destes resíduos como matéria-prima (Leistriz *et al.*, 2007).

O conceito de biorrefinaria é o aproveitamento máximo dos produtos, reduzindo desperdício, emissões e agregando valor aos resíduos. A biorrefinaria pode gerar alimentos, produtos químicos, biomateriais e energia, e como exemplo a celulose,

hemiceluloses, lignina, pectina, taninos, amido, ácidos graxos, colágeno, quitosana, corantes naturais e outros (Fernando *et al.*, 2006; Rosa *et al.*, 2011).

Outro conceito que tem sido amplamente discutido é a economia circular, que é uma solução para reduzir o desperdício e maximizar o uso eficiente dos recursos naturais (Abdalla; Carlos; Sampaio, 2018). Na agricultura, os rejeitos de milho são exemplos de materiais que podem ser reaproveitados na economia circular. Segundo Vieira Júnior *et al.* (2020) a utilização do sabugo do milho para geração de energia pode ajudar a reduzir a dependência de combustíveis fósseis e diminuir as emissões de gases de efeito estufa.

Além disso, a palha do milho também pode ser utilizada na produção de bioplásticos. Castro (2019) mostrou que a produção de bioplásticos pode ser uma alternativa sustentável aos plásticos convencionais, reduzindo a dependência de fontes não renováveis e diminuindo a quantidade de resíduos plásticos no meio ambiente.

A palha do milho também pode ser transformada em biochar, um tipo de carvão vegetal que pode ser utilizado como adsorvente de íons metálicos e metaloides e de herbicidas (Schmidt *et al.*, 2021; Zarate, 2017).

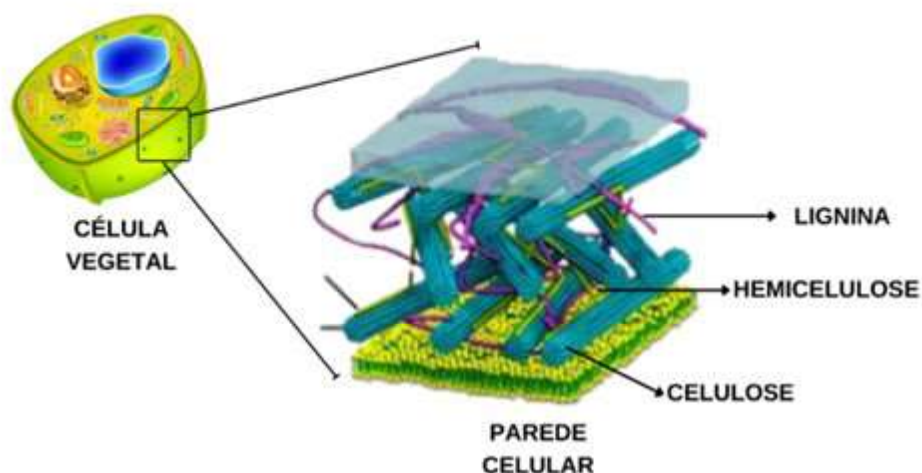
Esses exemplos mostram como a economia circular pode ser aplicada na agricultura, maximizando o uso eficiente dos recursos e reduzindo o impacto ambiental da produção agrícola. A utilização da palha do milho como fonte de energia renovável, matéria-prima para a produção de bioplásticos e adsorventes são exemplos de alternativas sustentáveis e eficientes para a gestão dos resíduos agrícolas.

Nesta perspectiva, aproveitar a palha do milho para obter hemiceluloses catiônicas e utilizá-las como coagulante primário ou auxiliar de coagulação é também uma das formas de agregar valor à biomassa lignocelulósica, assim como mostram os estudos de Pacheco *et al.* (2022), Castro (2020), Ribeiro *et al.* (2016) e Landim *et al.* (2013).

3.2. Biomassa como fonte de celulose, lignina e hemiceluloses

A parede celular é composta por celulose, hemiceluloses e lignina (biomassa lignocelulósica) (Figura 1) e a proporção desses compostos é variável dependendo da fonte da biomassa, como pode ser observado na Tabela 2 (Azadi *et al.*, 2013; Vassilev *et al.*, 2012).

Figura 1: Parede celular vegetal e seus componentes.



Fonte: A autora.

Tabela 2. Composição da biomassa lignocelulósica de diferentes fontes.

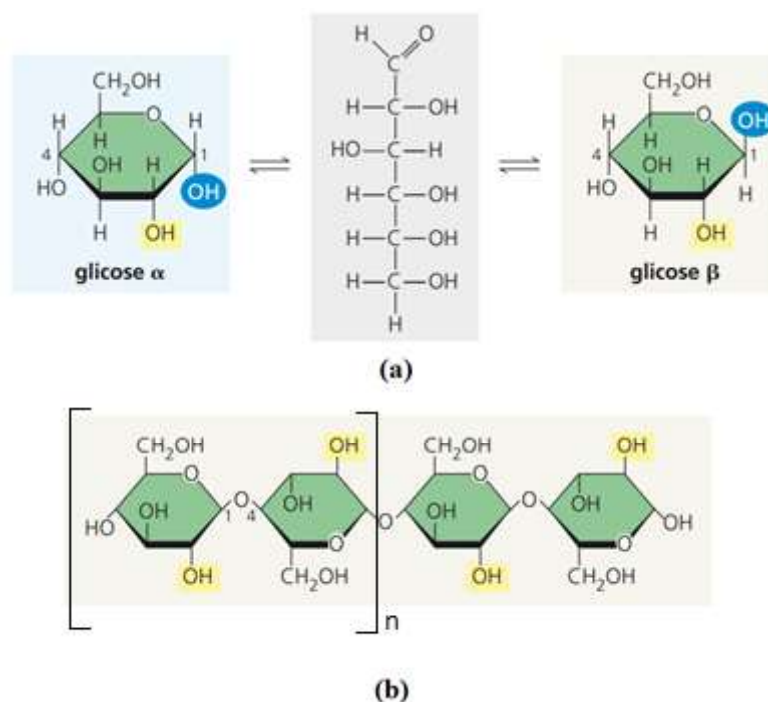
Espécie	Hemicelulosas (%)	Celulose (%)	Lignina (%%)
Sabugo de milho	32,32	52,49	15,19
Palha de milho	30,88	51,53	17,59
Grão de milho	54,50	27,30	18,20
Palha de trigo	45,20	33,82	20,98
Palha de aveia	33,40	44,80	21,80
Palha de arroz	32,80	52,30	14,40
Talo de algodão	18,40	66,20	15,40
Talo de tabaco	28,89	44,32	26,79
Talo de girassol	12,30	71,6	16,10
Casca de avelã	30,29	26,70	43,01
Casca de amêndoa	28,90	50,7	20,4
Casca de coco	27,80	40,3	31,9
Casca de amendoim	22,10	42,2	35,7
Casca de arroz	31,60	43,8	24,6
Casca de semente de girassol	28,00	56,5	15,5
Casca de árvore (súber)	30,28	25,59	44,13
Eucalipto	15,40	52,7	31,9
Pinus	23,50	48,1	28,4
Madeira de lei	32,26	45,85	21,89
Cortiça	24,82	42,68	32,50

Fonte: Demirbaş (2001) e Vassilev *et al.* (2012).

A celulose é o componente orgânico em maior quantidade no planeta Terra, sendo o principal componente da parede celular das plantas, com produção, por ano, de cerca de 100 bilhões de toneladas, mostrando ser um material abundante. Essa molécula

é um polímero formado por unidades de glicose, com ligações glicosídicas do tipo β (1 $\rightarrow$ 4), conferindo uma configuração linear a molécula, como visto na Figura 2. Apesar da celulose ser formada por unidades de glicose, seu monômero é a celobiose (dímero de glicose, como representado na Figura 2) Na molécula de celulose, as ligações de hidrogênio entre hidroxilas interagem com outras cadeias dessa mesma molécula, formando estruturas de nanofibrilas, microfibrilas e macrofibrilas, dando resistência à parede celular (Campbell; Reece, 2006).

Figura 2: (a) Configuração de ligação alfa e beta na molécula de glicose e (b) polímero de celulose.



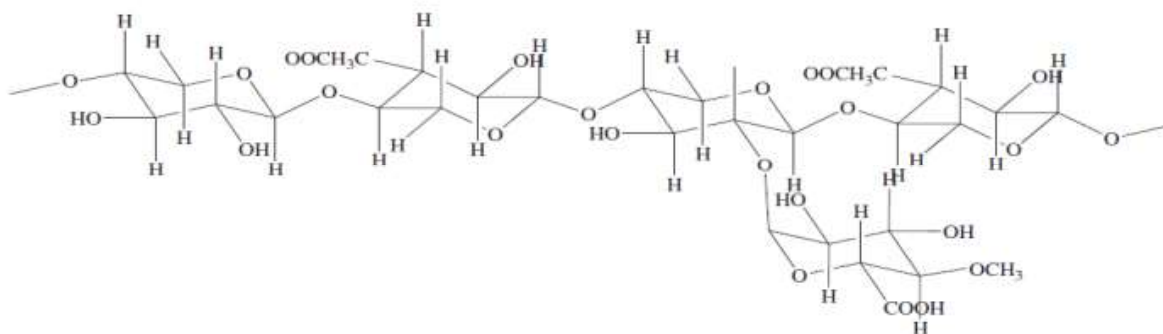
Fonte: adaptado de Campbell e Reece (2006).

Segundo Azadi *et al.* (2013), a lignina é uma macromolécula amorfa reticulada, que varia sua concentração na parede celular de acordo com a profundidade da camada, quanto mais externa, mais lignina, e mais interna há menos desse material. A lignina externa serve para manter as células vizinhas unidas e a interna confere rigidez à parede celular através da ligação da celulose e hemiceluloses. Essa molécula oferece características como resistência à deterioração e ataques biológicos, absorção de raios ultravioletas e impermeabilidade à água.

As hemiceluloses são polímeros de cadeias altamente ramificadas constituídas por pentoses, como a D-xilose e L-arabinose, e por hexoses como D-manose, D-galactose e D-glucose, com a polimerização de 50 a 200 unidades, características e

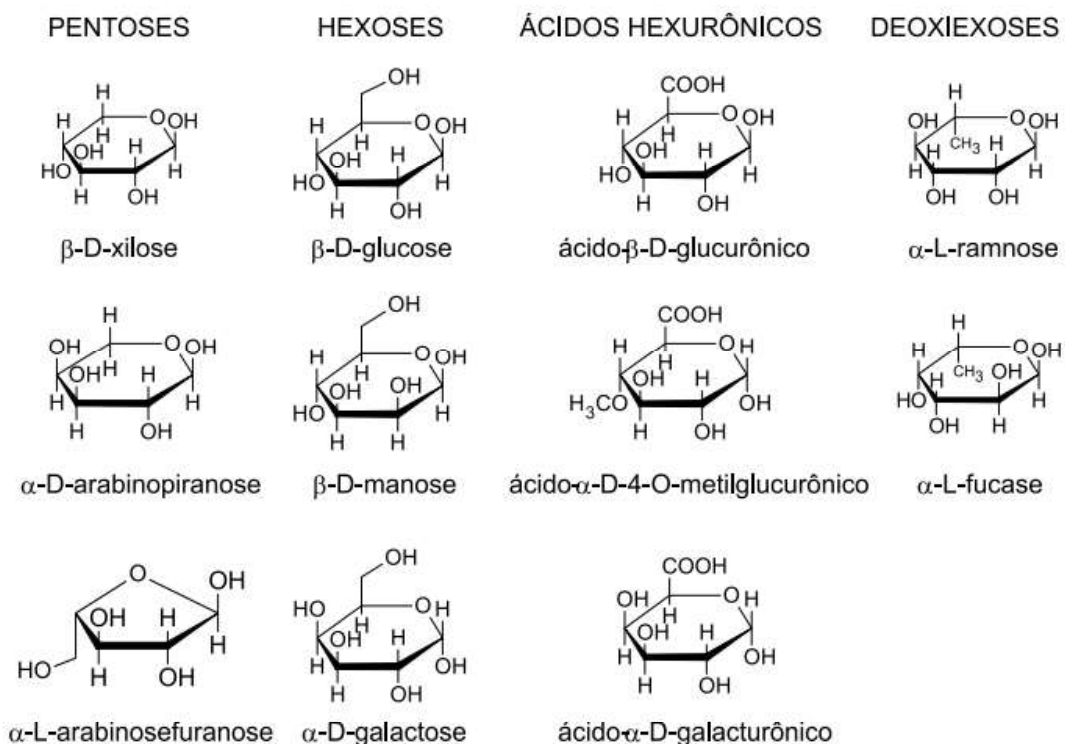
componentes observados na Figura 3 e Figura 4. As hemiceluloses têm o papel de ligar a lignina e a celulose (Holtzaple, 1993 apud Saini, Saini E Tewari, 2015).

Figura 3: Fórmula estrutural parcial da molécula de hemicelulose de xilana.



Fonte: Moraes, Nascimento e Melo (2005).

Figura 4: Monômeros que compõem as hemiceluloses.



Fonte: Moraes, Nascimento e Melo (2005).

Na palha de milho, a xilana é o principal tipo de poliose, predominando as unidades de β -D-xilose, representada na Figura 4. Essa composição da palha de milho

faz com que as hemiceluloses possuam, em geral, duas hidroxilas por unidade de β -D-xilose, disponíveis para serem substituídas por um grupamento cationizante (Gáspár; Kálmán; Réczey, 2007; Souza, 2012).

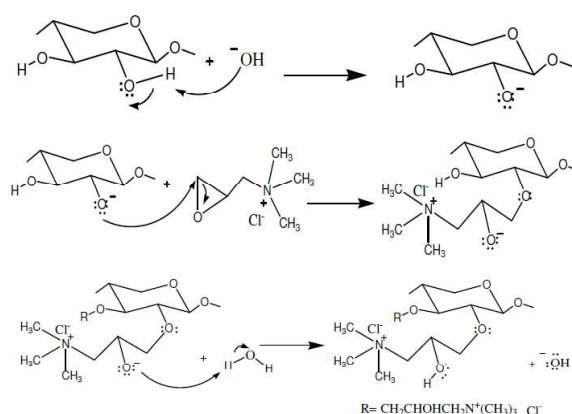
As hemiceluloses têm uma capacidade de reação elevada devido às suas cadeias laterais que conferem uma conformação espacial propícia para interações (Sun; Lawther; Banks, 1996).

A estrutura polimérica desses compostos, principalmente com ramificações, os torna bons candidatos à síntese de coagulantes naturais pois favorecem transformações por meio de reações simples deixando-os mais solúveis, e os sítios de ligação que interagem se assemelham a polieletrólitos sintéticos, tendo como vantagem sua possibilidade de biodegradabilidade (Costa, 2013).

A alta solubilidade em água também contribui para que polieletrólitos sejam utilizados no tratamento de efluentes, principalmente com a quaternização dos grupos hidroxila das hemiceluloses, que a deixa mais hidrofílica, portanto, mais solúvel, fator imprescindível para preparo de polieletrólitos (Ren *et al.*, 2009).

3.3. Cationização

A cationização é a incorporação de grupos catiônicos em uma molécula, e nas hemiceluloses há a adição de um grupamento amina terciária na molécula, como mostrado na Figura 5. Figura 5: Mecanismo de cationização de hemiceluloses com o agente cationizante ETA.



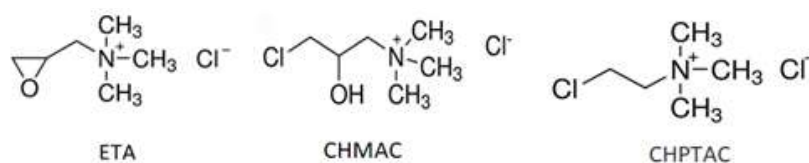
Fonte: Souza (2012).

Diversos trabalhos, assim como o presente estudo, utilizaram como técnica de cationização o emprego do agente cationizante cloreto de 2,3-epoxi-propil-trimetil-

amônio (ETA) e o hidróxido de sódio (NaOH) como catalizador no sistema aquoso, e comprovaram a eficácia do método caracterizando o material com diversas análises, como o FT-IR e o estudo do grau de substituição (Alves *et al.*, 2022; Bigand *et al.*, 2011, 2013; Landim *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2011; Pacheco *et al.*, 2022; Ribeiro *et al.*, 2016; Shen *et al.*, 2015).

Outros agentes cationizantes podem ser utilizados na cationização de hemiceluloses, como cloreto de 3-cloro-2-hidroxi-propil-trimetilamônio (CHMAC) (Antal; Ebringerová; Šimkovic, 1984) e clorito de 3-cloro-2-hidroxi-propil-trimetilamônio (CHPTAC) (Correia *et al.*, 2021). Como observado na Figura 6 todos esses compostos possuem o grupamento amina terciária.

Figura 6: Estruturas químicas dos agentes cationizantes ETA, CHMAC e CHPTAC



Fonte: A autora.

3.4. Processo de coagulação

Coagulação é o processo pelo qual acontece a desestabilização de uma determinada suspensão, ou seja, a coagulação serve para superar os fatores que promovem a estabilidade de um sistema, e para coloides a estabilidade significa a capacidade das partículas em se manterem separadas, ou seja, em um estado disperso (Bratby, 2016).

A floculação pode muitas vezes ter o conceito confundido com o da coagulação, mas esse processo só acontece quando a coagulação, ou seja, a desestabilização acontece. A floculação é a colisão e agregação entre as partículas, causadas por forças hidráulicas ou de agitação, formando flocos (Ravina; Monamarco, 1993).

Segundo Di Bernardo *et al.* (2005) a coagulação acontece por meio de quatro mecanismos: compressão da dupla camada elétrica; adsorção e neutralização de cargas; adsorção e formação de pontes e varredura.

O processo de compressão da dupla camada elétrica está relacionado com a grande quantidade de um eletrólito e não necessariamente com a interação com a partícula coloidal, pois não haverá adsorção na mesma. A grande quantidade do eletrólito causará a coagulação pois diminuirá o diâmetro de influência das partículas, aproximando-as e provocando a coagulação por causa da compressão da camada difusa.

No mecanismo de adsorção e neutralização de cargas o coagulante deve ter carga oposta da partícula coloidal, com isso a adsorção das partículas causa a neutralização de cargas permitindo a formação de flocos estáveis.

O mecanismo de adsorção e formação de pontes envolve partículas que possuem grandes cadeias moleculares, que irão servir de ponte entre a superfície e outras partículas. Esse mecanismo é usualmente utilizado em conjunto com a adsorção e neutralização de cargas para que os flocos sedimentem mais rápido.

No mecanismo de varredura, grandes doses de coagulantes são aplicadas. As partículas são varridas da fase contínua pois tornam-se parte dos flocos formados. Esses flocos são maiores e sedimentam mais facilmente que no mecanismo de adsorção e neutralização de cargas.

3.5. Paralelo entre os coagulantes inorgânicos e coagulantes naturais

Existem diversos coagulantes que são usados no tratamento de água e efluentes, e são em sua maioria coagulantes metálicos, sendo que cada um tem suas vantagens e desvantagens (Pavanelli, 2003). Os coagulantes mais comumente utilizados são o sulfato de alumínio, policloreto de alumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso, dentre outros.

- Vantagens: são coagulantes mais utilizados devido à sua eficácia em remover partículas suspensas e substâncias orgânicas da água e efluentes, baixo custo, ampla faixa de pH, efetivo na remoção de sólidos suspensos e fósforo (Bondy, 2016).
- Desvantagens: pode aumentar o teor de metais na água, o que pode ser tóxico para os organismos aquáticos e afetar a qualidade da água potável (Di Bernardo; Paz, 2008; Gensemer; Playle, 1999), pode estar associado a problemas de saúde, como Alzheimer, perda de capacidade cognitiva e demência (Bondy, 2010, 2016; Gauthier *et al.*, 2000; Rondeau *et al.*, 2009), geração de grandes volumes de lodo (Bongiovani *et al.*, 2010), pode ser caro e difícil de manusear, corrosivo e prejudicial a infraestrutura da estação de tratamento e saúde dos operadores, como o cloreto férrico (Cavalcanti, 2016).

Em contrapartida, os coagulantes orgânicos naturais ou também nomeados polieletrólitos utilizados no tratamento de efluentes são principalmente polissacarídeos ou proteínas (Lima *et al.*, 2020), e assim como os coagulantes inorgânicos possuem vantagens e desvantagens, como as enumeradas a seguir.

Vantagens:

- A capacidade de ser utilizado em concentrações menores do que os coagulantes inorgânicos, reduzindo a quantidade de lodo gerado no processo de tratamento, chegando a apenas 20 a 30% do que é gerado pelos coagulantes metálicos, como os sais de alumínio (Choy *et al.*, 2014; Graham *et al.*, 2008; Kurniawan *et al.*, 2020).
- É possível fazer o aproveitamento do subproduto, o lodo gerado no processo, pois esse resíduo é biodegradável e não é tóxico (Michelan *et al.*, 2021; Silva, 2011) podendo ser utilizado como fertilizante e condicionador de solo na agricultura, melhorando as condições físicas e químicas (Muniz; Borges; Silva, 2020), utilizado também na produção de cerâmica, ou acondicionamento em aterros sanitários (Cunha *et al.*, 2019).

Desvantagens:

- Pode adicionar matéria orgânica no efluente (Baptista *et al.*, 2017; Hariz Amran *et al.*, 2018).

Os coagulantes orgânicos também podem ser aplicados em associação com coagulantes inorgânicos, aumentando a eficiência do tratamento e reduzindo os impactos já mencionados (Landim *et al.*, 2013; Lima *et al.*, 2020).

Os resíduos agroindustriais têm potenciais para serem aproveitados como coagulantes naturais, pois geram resíduos como sementes, cascas, caules, casca da semente, e partes das frutas, que são ricos em celulose e hemicelulose e que muitas vezes são descartados de forma inadequada e que poderiam ser beneficiados (Ribeiro *et al.*, 2016; Santos *et al.*, 2021). Muitos produtos têm potencial como coagulantes e estão sendo fonte de pesquisa pelo mundo como frutas (banana, maracujá, manga e laranja), amendoim, mandioca, quiabo, cactos, dentre outros (Lima *et al.*, 2020; Santos *et al.*, 2021).

3.6. Aplicação de coagulantes naturais e sua eficiência

Os coagulantes orgânicos têm sido alvo de pesquisa nos últimos anos, devido a sua eficiência, biodegradabilidade e sustentabilidade (vantagens econômicas, ambientais e sociais). Landim *et al.* (2013) fizeram um estudo para extrair hemiceluloses da palha do milho, e usaram como reagente quaternizante o cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA).

Essas hemiceluloses catiônicas foram utilizadas para o tratamento de efluente coletado do Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE) e sua eficiência foi comparada com o coagulante comercial Acripol C10[®]. O melhor resultado obtido foi da associação de HC (10 mg L⁻¹) com cloreto férrico (200 mg L⁻¹). A redução de cor e turbidez foi de 37 e 39 % respectivamente. Essa resposta foi melhor que a alcançada com o tratamento com cloreto férrico isolado e melhor ou igual a obtida pela utilização do Acripol C10[®].

A palha de milho também foi usada como material para obtenção de coagulante de fonte natural por Ribeiro *et al.* (2016). A cationização também foi feita com ETA e o efluente a ser tratado foi proveniente de lavanderia industrial. O ensaio foi feito realizando a associação das hemiceluloses catiônicas e o tanino Tanfloc SL, obtido pela empresa TANAC S.A. Essa combinação resultou em remoção de turbidez maior que 95% em toda a faixa de pH estudada, incluindo regiões alcalinas, mostrando que seria desnecessário regular pH previamente para um tratamento eficiente.

A casca de amendoim também foi alvo de estudos conduzidos por Castro (2020) e Pacheco *et al.* (2022). Ambos utilizaram o ETA na cationização das hemiceluloses. Castro (2020) visou tratar um efluente industrial com a associação de HC e tanino, e, com isso obteve remoção de turbidez maior que 80%, tanto em meio neutro quanto em meio ácido. O meio neutro apresentou maior eficiência, 86% de remoção de turbidez. Já HC com Tanino em meio ácido apresentou 83% de eficiência e uma geração de lodo menor.

Pacheco *et al.* (2022) investigaram as HCs provenientes da casca de amendoim como coagulante primário no tratamento físico-químico de efluente sintético de laticínio em comparação com o tratamento utilizando o Tanino Tanfloc SG da empresa TANAC S.A, que é um coagulante natural comercial, já difundido no mercado. Neste trabalho, os autores utilizaram de imagens digitais para quantificar o formato e tamanho dos flocos formados pelas HC e estabeleceram as condições ótimas de dosagens de coagulante x pH a partir de diagramas de coagulação. O ponto ótimo para o tratamento com hemiceluloses catiônicas neutras (HCN) e do Tanino a 400 ppm foi em pH de coagulação 9,00 e 7,38, respectivamente. Neste trabalho as variáveis investigadas foram turbidez, cor, sólidos solúveis totais (SST), demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Ambos os tratamentos tiveram uma remoção de turbidez maior que 94%, a cor teve uma remoção de 56,72 e 65,21%, os sólidos solúveis totais de 79,76 e 97,22%; remoção de 47,83 e 62,50% de DQO e 73,93 e

62,39% de DBO para HC e tanino, respectivamente. O estudo de Pacheco *et al.* (2022) foi de grande contribuição para os testes de coagulação com hemiceluloses catiônicas pois comprovou que as HC podem ser utilizadas como coagulantes primários.

O autor Girardi (2009) utilizou a Quitosana comercial em pó, a semente da moringa e o tanino Tanfloc SG. Esse estudo tinha como propósito tratar a vinhaça, diminuindo o volume de lodo, eliminando seu caráter poluente para utilização como fertilizante ou na produção de biogás. A melhor utilização desses materiais no estudo foram Tanfloc comercial a 10%, quitosana em pó mais solução HCl 1% em agitação 3 horas e o filtrado das sementes de moringa triturada, 5 g, em 100 mL água. Quitosana obteve melhor remoção de DQO (45%), o tanino melhor remoção de cor e turbidez (91% e 98% respectivamente) e a moringa gerou menos lodo.

Materiais já processados, como o amido de milho e a fécula de batata também podem ser utilizados como coagulantes. Sartor (2021) utilizou essas matérias-primas associadas a cationização realizadas através da esterificação no amido, realizado com o uso do reagente cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio (CHPTAC) e tratados com etanol 25% para tratar água bruta. Foram obtidos resultados como boa remoção de turbidez e cor e flocos de tamanho suficiente para remoção em filtração. Nesse trabalho foi observado que é preciso 10 vezes mais coagulante natural que sulfato de alumínio para um resultado satisfatório.

Ferreira (2012) utilizou o Tanino Biosugar e sementes de moringa em água com concentração de 20 g/L para investigar o tratamento de efluente de laticínio e estudou faixas de pH, tanino, moringa e Tanino + moringa. A melhor condição de tratamento dentro das faixas estudadas foi em pH igual a 5, concentração de extrato de Moringa oleifera igual a 20 mg/L e concentração de derivado de tanino igual a 50 mg/L, gerando reduções de 89,0 % para turbidez, 42,6% para DQO e 24,2% para carbono orgânico total (COT).

3.7. Efluente de laticínio

A indústria de laticínios tem grande expressão no Brasil, com produção de leite maior que 20 bilhões de litros por ano, estando entre um dos maiores produtores do mundo, e o estado de Minas Gerais é o maior produtor desse insumo no país com mais de 20% da produção total (IBGE, 2022). As produções de leite no Brasil e no estado de Minas Gerais, de 2012 a 2022, estão dispostas na

Tabela 3.

Tabela 3. Produções de leite no Brasil e em Minas Gerais nos anos de 2011 a 2021

Ano	Brasil (mil litros)	Minas Gerais (mil litros)
2012	22.338.333	5.546.817
2013	23.552.830	6.171.001
2014	24.747.038	6.589.511
2015	24.062.308	6.442.432
2016	23.169.654	6.106.296
2017	24.333.511	5.990.229
2018	24.457.864	6.072.010
2019	25.011.825	6.285.198
2020	25.641.262	6.516.917
2021	25.079.338	6.192.034
2022	23.918.221	5.874.440

Fonte: IBGE (2022).

Um grande volume de água é necessário para o beneficiamento do leite, cerca de 2,5 litros para cada litro de leite produzido. Essa proporção faz com que a indústria de laticínios seja uma das principais fontes de efluentes industriais. Esses efluentes possuem alta carga orgânica, ou seja, alta DBO e DQO devido à alta concentração de lipídios, carboidratos e proteínas (Villa; Silva; Nogueira, 2007).

A caracterização do efluente de laticínios pode variar dependendo de diversos fatores, como o tipo de produto processado e as práticas de produção adotadas. No entanto, na Tabela 4 estão dispostos os valores típicos de parâmetros encontrados nesse tipo de efluente, com base em estudos encontrados na literatura.

Tabela 4: Valores típicos dos parâmetros do efluente de laticínio

Parâmetro	Valor típico
pH	5,3-9,4
Temperatura	12-40 °C
DQO	500-4500 mg/L
Sólidos Suspensos Totais (SST)	135-8500 mg/L
Nitrogênio Total (NT)	15-180 mg/L
Fósforo Total (PT)	20-250 mg/L
Gorduras e Óleos	35-500 mg/L
Carboidratos	252-31 mg/L
Amônia	10-100 mg/L
Sódio	60-807 mg/L
Cloretos	48-469 mg/L
Cálcio	57-112 mg/L
Magnésio	22-49 mg/L
Potássio	11-160 mg/L

Fonte: Adaptado de Henares (2015)

Quando não é feito o tratamento adequado desse efluente antes de lançar nos corpos d'água, pode causar um grande impacto ambiental nesse ecossistema. Como consequência do lançamento inadequado do efluente de laticínio tem-se: (a) o aumento de matéria orgânica, elevando a população de micro-organismos aeróbios, provocando anaerobiose; (b) aumento da turbidez devido aos sólidos em suspensão; (c) com a presença de nitrogênio e fósforo no efluente, poderá ser acarretado um processo de eutrofização (Pokrywiecki *et al.*, 2013).

De acordo com Villa, Silva e Nogueira (2007), o tratamento biológico é o mais utilizado para tratar o efluente de laticínio, porém essa etapa pode apresentar dificuldades práticas, pois a eficiência do processo dependerá de uma população microbiana diversificada e estável, da interação entre os diversos microrganismos presentes no meio, do pH e da temperatura entre outros fatores, que nem sempre são controlados com facilidade. Outra problemática encontrada é a alta carga orgânica desse rejeito. O pré-tratamento pode diminuir a DQO, permitindo o prosseguimento do tratamento biológico.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Síntese das hemiceluloses catiônicas pelo Processo CL-ETA

Para a síntese de hemicelulose catiônica foram utilizados dois processos distintos, que foram nomeados como Processo CL-ETA e PER-ETA.

Processo CL-ETA: Oxidação por Clorito de Sódio no processo de deslignificação, extração alcalina das hemiceluloses e cationização com o agente cationizante ETA

Processo PER-ETA: Oxidação por Peróxido de Hidrogênio no processo de deslignificação, extração alcalina das hemiceluloses e cationização com o agente cationizante ETA.

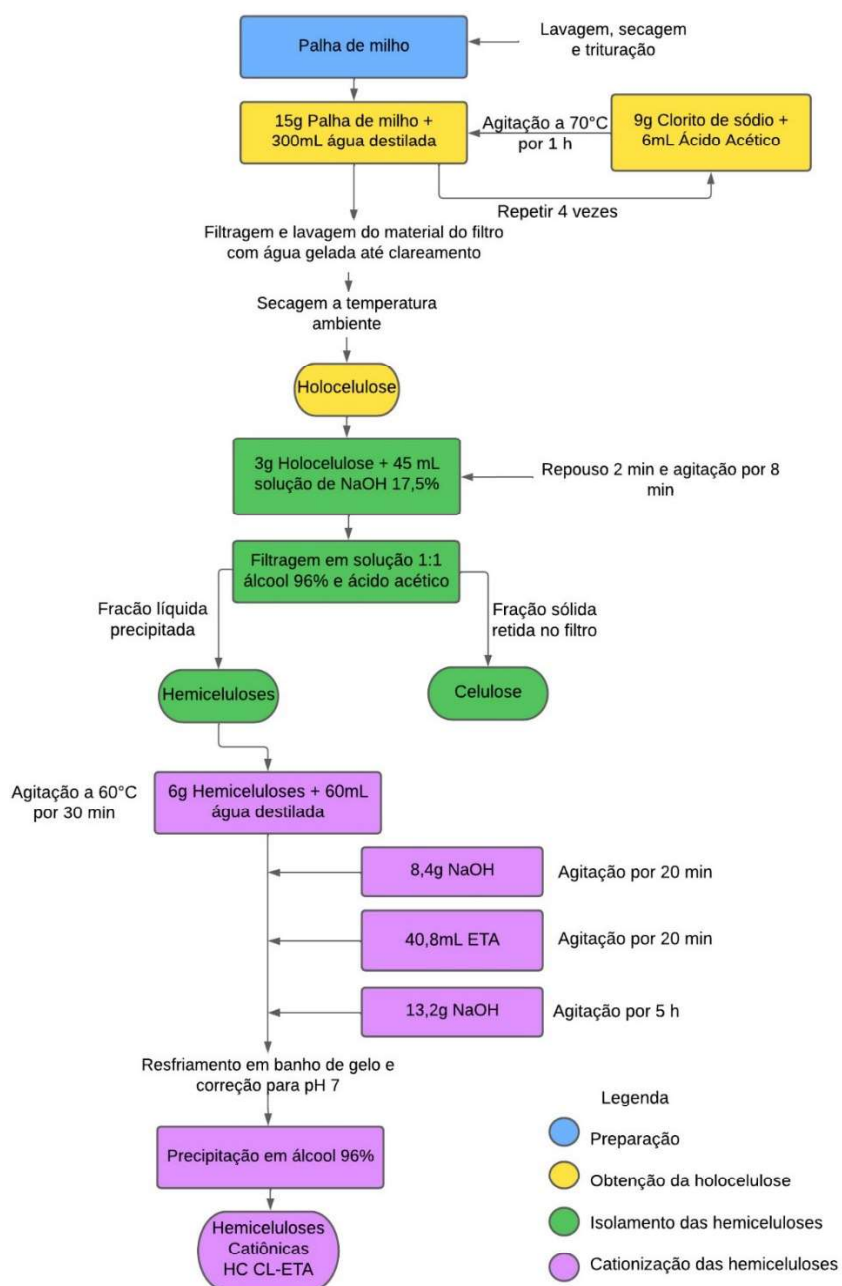
4.1.1. Preparação da palha de milho

A palha de milho utilizada para obtenção da hemicelulose catiônica pelos Processos CL-ETA e PER-ETA foi preparada de acordo com Ribeiro *et al.* (2016). A palha de milho foi lavada com água destilada e seca em estufa a 50°C por 24 horas. Após a secagem a palha de milho foi triturada.

4.1.2. Síntese das hemiceluloses catiônicas (HC) pelo Processo CL-ETA

A síntese das hemiceluloses catiônicas (HC) pelo Processo CL-ETA ocorreu em três etapas: obtenção de holocelulose, extração de hemicelulose e cationização das hemiceluloses, como está apresentada na Figura 7.

Figura 7: Fluxograma da obtenção de hemicelulose catiônica pelo processo CL-ETA.



Fonte: A autora.

4.1.2.1. Obtenção de holocelulose nos Processos CL-ETA

A obtenção de holocelulose no processo CL-ETA seguiu a metodologia de Vieira *et al.* (2007), onde 15 g de palha de milho foram misturadas com 300 mL de água destilada e aquecidas a 70 °C por 30 min. Em seguida, adicionou-se 6 mL de ácido acético P.A. e 9 g de clorito de sódio P.A. ao sistema e mantidos sob agitação por 1 h. Essa adição foi repetida mais três vezes a cada uma hora, totalizando 4 h.

A mistura foi resfriada em banho de gelo e posteriormente filtrada. As fibras retidas no filtro foram lavadas com água destilada gelada até que o ficassem esbranquiçadas. O material sólido, a holocelulose, foi transferido para uma placa de Petri® e deixado para secar em temperatura ambiente.

O tempo total da obtenção de holocelulose pelo processo CL-ETA foi de 5 horas.

4.1.2.2. Extração de hemiceluloses no processo CL-ETA

A obtenção de hemiceluloses no processo CL-ETA seguiu a metodologia adaptada de Moraes, Rosa e Marconcini (2010). Em uma porção de 3 g de holocelulose foi adicionado 45 mL de solução de NaOH 17,5% (m/v). O material foi deixado em repouso por 2 min, agitado por 8 min e a mistura filtrada para separação das celulosas (resíduo fibroso) das hemiceluloses (parte líquida). Uma solução de ácido acético e etanol 1:1 (v/v) foi adicionada à parte líquida para precipitar as hemiceluloses, e após 12 horas o sobrenadante foi separado do precipitado, e as hemiceluloses foram filtradas em uma bomba a vácuo. O que foi retido no filtro foi colocado em uma placa de Petri® para secagem em temperatura ambiente.

4.1.2.3. Cationização das hemiceluloses no processo CL-ETA

Para a obtenção dos derivados catiônicos no processo CL-ETA foi realizado o procedimento adaptado de Landim *et al.* (2013) e Ribeiro *et al.* (2017), onde 6g das hemiceluloses foram trituradas e colocadas em um Erlenmeyer com 60 mL de água destilada.

Essa mistura foi colocada em banho-maria, agitada e mantida a 60 °C por 30 minutos. Posteriormente foi adicionado 8,4 g de hidróxido de sódio, após uma pausa de 20 minutos foi colocado 40,8 mL do agente cationizante cloreto de 2,3-epoxi-propil-trimetil-amônio (ETA) e foi dado um intervalo de 20 minutos. Decorrido esse tempo foi

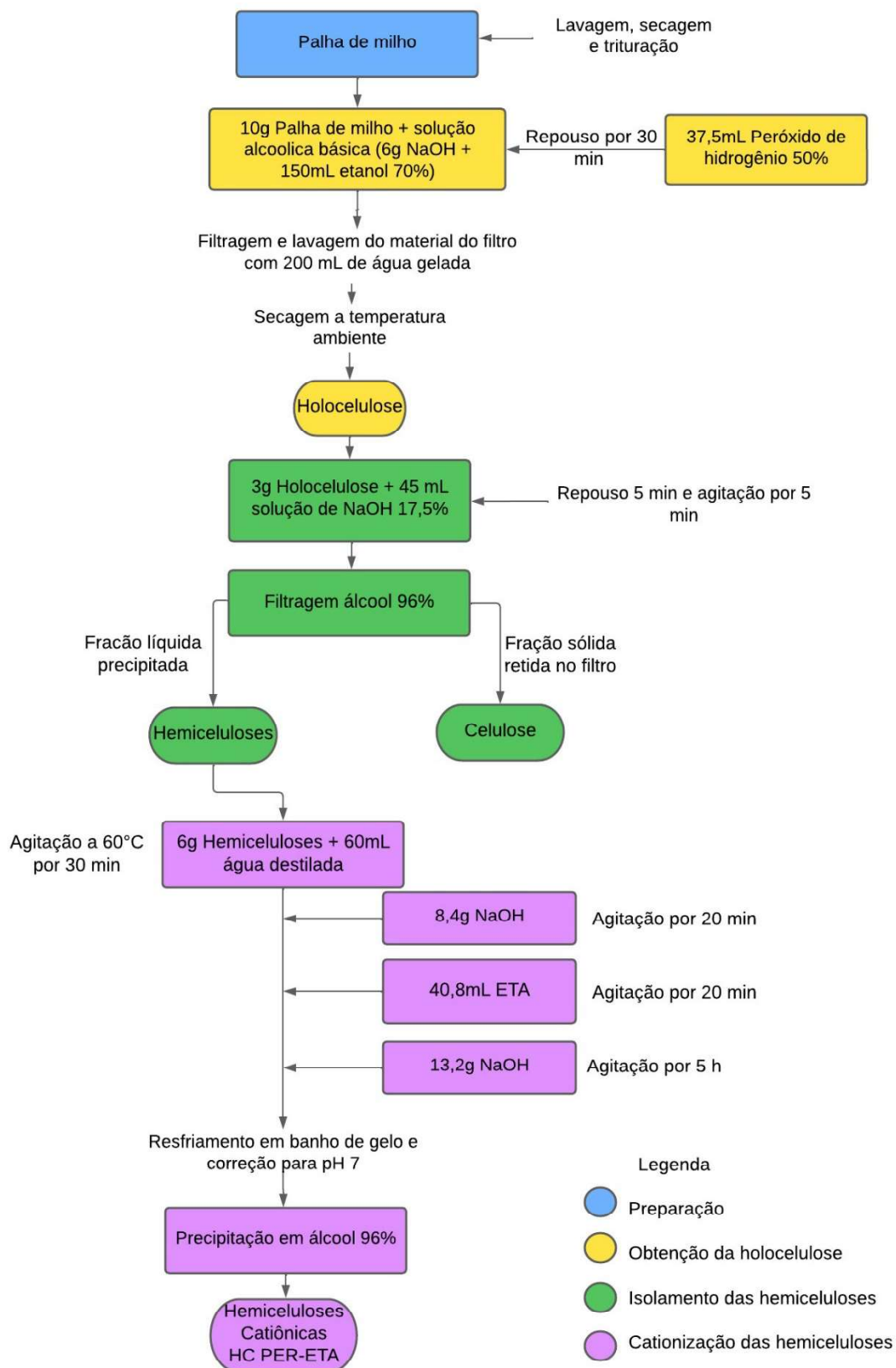
adicionado 13,2 g de hidróxido de sódio e a mistura ficou em agitação e temperatura de 60 °C por mais 5 horas.

A mistura foi resfriada em banho de gelo e foi neutralizada com ácido clorídrico 37% (v/v) até o pH 7. A solução foi vertida em um béquer contendo de etanol (96%) e após 24 horas o sobrenadante foi separado do precipitado (hemiceluloses catiônicas), e as HC's foram filtradas em uma bomba a vácuo. O que foi retido no filtro foi colocado em uma placa de Petri para secagem em temperatura ambiente.

4.1.3. Síntese das hemiceluloses catiônicas (HC) pelo processo PER-ETA

A síntese das hemiceluloses catiônicas pelo processo PER-ETA ocorreu em três etapas: obtenção de holocelulose, extração das hemiceluloses e cationização das hemiceluloses, como está apresentada na Figura 8.

Figura 8: Fluxograma da obtenção de hemicelulose catiônica pelos Processos PER-ETA.



Fonte: A autora.

4.1.3.1. Obtenção de holocelulose no processo PER-ETA

A obtenção de holocelulose no processo PER-ETA seguiu a metodologia de Barbedi *et al.* (2023) onde 10 g de palha de milho previamente tratada e triturada foi adicionada a uma solução alcoólica básica cuja composição era 6 g de hidróxido de sódio e 150 mL de etanol 70%. A este sistema, posteriormente, foi adicionado 37,5 mL de peróxido de hidrogênio 50% (v/v) e deixado em temperatura ambiente para reação durante o período de 30 min. Em seguida, o material foi filtrado e lavado com 200 mL de água gelada, obtendo um material fibroso esbranquiçado, a holocelulose.

O tempo total da obtenção de holocelulose pelo processo PER-ETA foi de 1 hora.

4.1.3.2. Extração de hemiceluloses no processos PER-ETA

A extração de hemiceluloses no processo PER-ETA seguiu a metodologia adaptada de Moraes, Rosa e Marconcini (2010). Em 3g de holocelulose foi adicionado 45 mL hidróxido de sódio 17,5% (m/v), o qual foi deixado reagir por um período de 5 minutos em repouso e mais 5 minutos sob agitação, e posteriormente filtrado. O resíduo sólido obtido foi a celulose, e o líquido obtido da filtração, que corresponde as hemiceluloses solubilizadas, foi precipitada utilizando etanol 96%.

4.1.3.3. Cationização das hemiceluloses no processo PER-ETA

A cationização no processo PER-ETA seguiu a metodologia adaptada de Landin *et al.* (2013) e Ribeiro *et al.* (2017), assim como no processo CL-ETA (Item 4.1.2.3).

4.2. Análise de redução de tempo e de custo na etapa de obtenção de holocelulose pelos processos CL-ETA e PER-ETA

Para análise da redução de tempo, em porcentagem, para a realização da etapa de obtenção de holocelulose, foi considerado o tempo total dessa etapa e utilizada a Equação I.

$$RT (\%) = \left[1 - \left(\frac{T_{PER-ETA}}{T_{CL-ETA}} \right) \right] \times 100 \quad \text{Equação I}$$

Na qual:

RT: Redução de tempo

$T_{PER-ETA}$: Tempo para realização da etapa de obtenção de holocelulose pelo processo PER-ETA

T_{CL-ETA} : Tempo para realização da etapa de obtenção de holocelulose pelo processo CL-ETA

Para análise da redução de custo, em porcentagem, para a realização da etapa de obtenção de holocelulose, foi considerado o gasto de energia elétrica do aquecedor e agitador magnético baseado no consumo do aparelho e na tarifa no estado de Minas Gerais em 2023, e no gasto de reagentes baseado nos valores de mercado no ano citado, e utilizada a Equação II.

$$RC (\%) = \left[1 - \left(\frac{C_{PER-ETA}}{C_{CL-ETA}} \right) \right] \times 100 \quad \text{Equação II}$$

Na qual:

RC: Redução de custo

$C_{PER-ETA}$: Custo para realização da etapa de obtenção de holocelulose pelo processo PER-ETA

C_{CL-ETA} : Custo para realização da etapa de obtenção de holocelulose pelo processo CL-ETA

4.3.Caracterizações das hemiceluloses e hemiceluloses catiônicas dos Processos CL-ETA e PER-ETA

Os materiais obtidos nas sínteses de hemiceluloses catiônicas pelos Processos CL-ETA e PER-ETA foram analisados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FR-IR) e Determinação do Grau de Substituição (GS) por Análise Elementar.

4.3.1. Caracterização Espectroscópica de Infravermelho com Transformada de Fourier (FR-IR)

Para a identificação dos principais grupos funcionais indicativos do processo de cationização das HC foi realizada uma caracterização por espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FR-IR).

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 400 cm^{-1} .

As medidas das amostras foram realizadas no estado sólido, com a utilização do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante. O espectrofotômetro utilizado pertence ao Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo

(GMIT) localizado no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) do Instituto de Química da UFU.

A análise foi feita nas hemiceluloses naturais e nas HC obtidas nos métodos CL-ETA e PER-ETA.

4.3.2. Determinação do grau de substituição (GS) por Análise elementar (AE)

As amostras de hemiceluloses naturais e hemiceluloses catiônicas foram secas a 60 °C por 24 horas e levadas para o analisador elementar, um equipamento EA 1110-CHNS/O da CE Instruments, instalado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química – UFU. O aparelho permite a determinação da porcentagem em massa de Carbono (C), Hidrogênio (H) e Nitrogênio (N) em amostras sólidas e líquidas, com precisão de aproximadamente 0,5%. A análise foi realizada para os materiais hemiceluloses naturais e hemiceluloses catiônicas, obtidos pelos dois processos oxidativos.

Em seguida, para gerar indícios do processo de substituição dos agentes cationizantes e criação de cargas na estrutura das hemiceluloses, o grau de substituição (GS) (adimensional) foi calculado pela quantidade de Nitrogênio e Carbono de acordo com a Equação III. Para o cálculo da razão molar, considera-se que a hemicelulose seja teoricamente constituída apenas de xilose (Ren *et al.*, 2006; Ribeiro *et al.*, 2017).

$$GS = \frac{60 * \%N}{14 * \%C - 72 * \%N} \quad \text{Equação III}$$

Na qual:

%N = se refere à porcentagem de nitrogênio determinado por análise elementar;

%C = porcentagem de carbono determinado por análise elementar;

60 = massa molar de carbonos da molécula de xilose;

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

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

4.4. Testes de tratabilidade do efluente sintético de laticínio

O efluente sintético de laticínio foi escolhido para os testes de tratabilidade, pois suas características e componentes podem ser fixadas, enquanto o efluente que vem da indústria tem sua composição variável. Com as condições fixas, as variáveis de

interesse são somente as do estudo do coagulante de hemicelulose catiônica (Pacheco *et al.*, 2022).

Para a formulação do efluente sintético de laticínio Alves (2022) propõe que em 100 L de água destilada, dissolva-se os componentes da Tabela 5.

Tabela 5. Componentes do efluente sintético de laticínio.

Reagentes	Massa utilizada (g)	Fórmula Molecular	Massa Molar (g mol ⁻¹)
Sulfato de Magnésio (Heptahidratado)	4,8	MgSO ₄ .7H ₂ O	246,48
Cloretode Cálcio (Dihidratado)	0,288	CaCl ₂ .2H ₂ O	147,01
D(+) Glicose	0,02	C ₆ H ₁₂ O ₆	180,16
Cloreto de Amônio	4,66	NH ₄ Cl	53,50
Hidrogeno Carbonato de sódio	12,48	NaHCO ₃	-
Fosfato de Sódio Dibásico (Heptahidratado)	7,2	Na ₂ HPO ₄ .7H ₂ O	268,07
Uréia	21,6	CH ₄ N ₂ O	60,06
Sulfato de Manganês (Monohidratado)	0,192	MnSO ₄ .H ₂ O	169,01
Leite em pó	11,52	-	-
Sulfato de Ferro (II) (Heptahidratado)	0,096	FeSO ₄ .7H ₂ O	278,02

Fonte: Alves (2022).

A composição do leite em pó integral utilizado no efluente sintético de laticínio é apresentada na

Tabela 6, constando informações retiradas da embalagem do produto.

Tabela 6: Informações nutricionais do leite em pó integral utilizado no efluente sintético de laticínio

	Porção de 25 g
Valor energético	131 kcal = 550 kJ
Carboidratos	10 g
Proteínas	7,0 g
Gorduras totais	7,0 g
Gorduras saturadas	5,0 g
Gorduras trans	0 g
Fibra alimentar	0 g
Sódio	124 mg
Cálcio	235 mg

O efluente sintético de laticínio foi caracterizado antes e após o tratamento por quatro parâmetros em triplicata segundo os procedimentos descritos no *Standard*

Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMWW), da 23ª edição de 2017 (Rice; Baird, 2017). Estes parâmetros de controle foram adotados como padrões de comparação para a análise da eficiência do tratamento e determinação da eficiência de remoção após o uso dos coagulantes. Na Tabela 7 estão dispostos os parâmetros analisados no ESL bruto e tratado.

Tabela 7: Parâmetros analisados para caracterização físico-química do efluente bruto e tratado.

Parâmetro	Princípio do método	Procedimento SMWW, 23ª Ed.
pH	Método eletrométrico	(4500 H+ B)
Turbidez (UNT)	Nefelométrico	(2130 B)
Cor Verdadeira (mg Pt L ⁻¹)	Colorimétrico	(2120 C)
Demanda Química de Oxigênio (mgO ₂ L ⁻¹)	Refluxo Fechado Colorimétrico	(5220 D)

Os testes de tratabilidade em *Jar Test* 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: Etapas sequenciais adotadas na realização dos ensaios em *Jar Test*.

Etapas	Parâmetros Físicos	Valores
	Tempo de mistura rápida (Tmr)	30 s
Mistura Rápida	Gradiente de mistura rápida (Gmr) 600 s ⁻¹ (250 rpm)	600 s ⁻¹ (250 rpm)
	Tempo de floculação (Tf)	15 min
Floculação	Gradiente de floculação (Gf)	20 s ⁻¹ (30 rpm)
Sedimentação	Tempo de sedimentação	30 min

O ensaio de *Jar Test*, foi realizado no Laboratório de Saneamento (LABSAN/UFU) utilizando um *jar test* (Nova Ética modelo 218), consistiu em adicionar 2L de efluente em cada jarro que teve o pH ajustado com ácido ou base de acordo com o pH desejado. Com as pás do *Jar Test* em rotação compatível à mistura rápida, descrita na Tabela 8, o coagulante de HC a 10% (m/v) foi adicionado. Após 30 segundos dessa etapa, a rotação das pás foi ajustada para a etapa de floculação, e uma alíquota da solução (efluente + coagulante) foi coletada para fazer a medição do pH de

coagulação. Após 15 minutos de floculação, as pás do *Jar Test* foram desligadas para começar a etapa de sedimentação, que durou 30 minutos.

Com a realização das etapas descritas na Tabela 8, uma amostra de efluente tratado foi coletado de cada jarro, para que fosse realizado os testes de turbidez, cor verdadeira e DQO.

As leituras de DQO e cor verdadeira foram feitas em espectrofotômetro nos comprimentos de onda de 600 nm e 465 nm respectivamente, e foram obtidas leituras em absorbância.

Para converter as medidas de DQO para $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, foram construídas curvas de calibração, segundo metodologia 5220 D do SMWW, 23ª Edição (RICE; BAIRD, 2017). A curva alta (Equação IV) foi aplicada para valores de DQO de 100 a 1000 $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ e curva baixa ((Equação V) para valores de DQO menores que 100 $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$.

$$DQO (\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}) = \frac{ABS}{0,00045} + 0,00251 \quad \text{Equação IV}$$

$$R=0,9980$$

$$DQO (\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}) = \frac{ABS}{0,00038} - 0,00157 \quad \text{Equação V}$$

$$R=0,9879$$

Para converter as medidas de cor verdadeira para mg Pt L^{-1} , foi construída uma curva de calibração (Equação VI), segundo metodologia 2120 – C do SMWW, 23ª Edição (RICE; BAIRD, 2017).

$$Cor \text{ verdadeira } (\text{mg Pt L}^{-1}) = \frac{ABS}{0,00017} - 0,00126 \quad \text{Equação VI}$$

$$R=0,9988$$

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

$$E(\%) = \left(\frac{V_i - V_f}{V_i} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação VII}$$

Na qual:

E = eficiência de remoção, em %;

V_i = valor inicial;

V_f = valor remanescente final

4.5. Estabelecimento dos diagramas de coagulação

Para estabelecer os diagramas de coagulação, foram variadas as concentrações das hemiceluloses catiônicas e pH do efluente, testados em ensaio de *Jar Test*.

Os pontos utilizados foram as dosagens do coagulante de 6,25; 12,5; 18,75; 25; 37,5 e 50 ppm, variando em pHs de 6; 7; 8; 9; 10 e 11, totalizando 36 pontos.

Os diagramas de coagulação foram obtidos por interpolação espacial a partir do modelo adaptado de regressão de *Kriging* no *software Surfer* 16 (2016). Esse método estima os valores de pontos não amostrados, a partir de pontos amostrais, sendo baseado na premissa de que pontos próximos são mais parecidos que pontos afastados, criando assim curvas que possuem a mesma resposta de remoção em um gráfico que relaciona o pH com a dosagem do coagulante.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise de redução de tempo e de custo na etapa de obtenção de holocelulose pelos processos CL-ETA e PER-ETA

Utilizando o tempo total da etapa de obtenção de holocelulose pelos processos CL-ETA e PER-ETA na Equação I, que foram, respectivamente, 5 horas e 1 hora, foi obtida uma redução de tempo para a realização do experimento de 80%. Para a redução de custo, foi utilizada a Equação II, tendo como resultado uma redução de custo de 86,34%, levando em conta os parâmetros analisados.

Os resultados de redução de tempo e custo acima de 80% justificam a proposição e a aplicação do novo método de deslignificação da biomassa lignocelulósica, além de ser um avanço para aplicar o método em escala industrial.

5.2. Caracterização das hemiceluloses naturais e hemiceluloses catiônicas

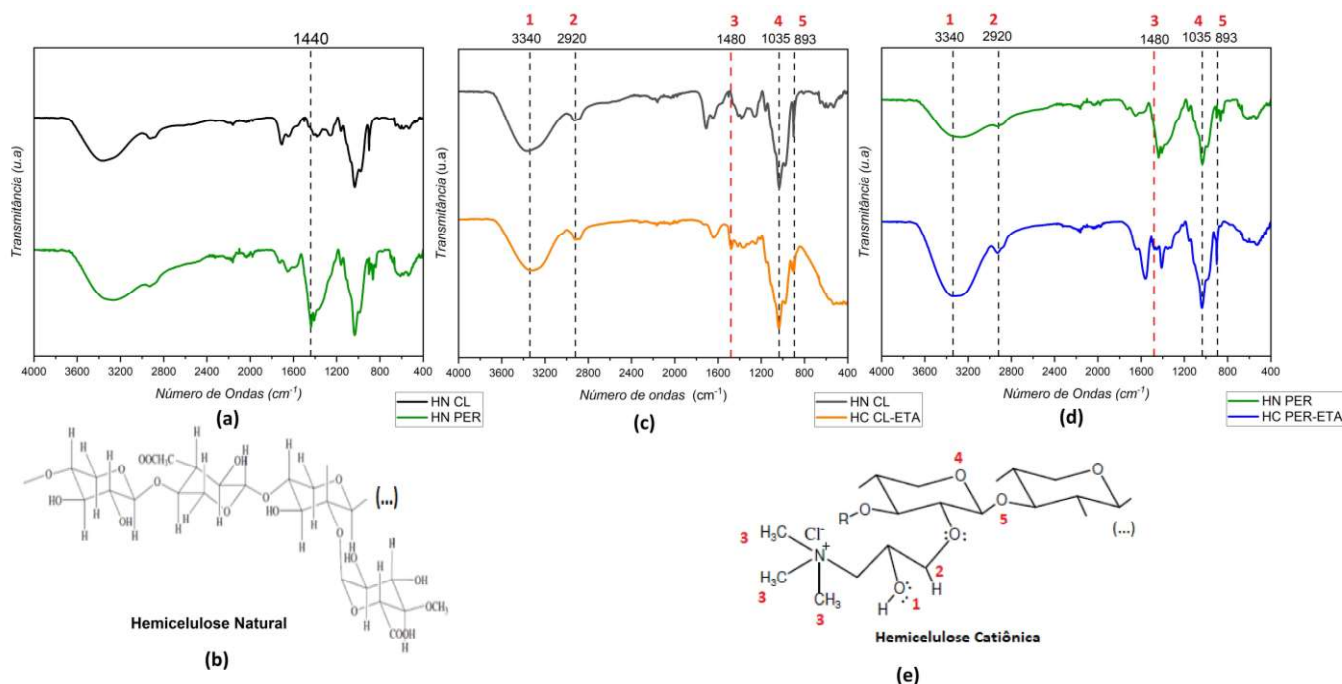
5.2.1. Caracterização Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FR-IR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) fornece evidências de grupos funcionais e composição estrutural das moléculas analisadas, por isso foi utilizada para estudar indícios de cationização nas moléculas de hemiceluloses.

Na Figura 9 estão dispostos os espectros de FT-IR das hemiceluloses naturais (HN CL e HN PER) comparadas entre si (Figura 9 a) e em comparação com as hemiceluloses catiônicas (HC CL-ETA e HC PER ETA) (Figura 9 c e d), e a molécula parcial de hemicelulose catiônica com as ligações numeradas (Figura 9 e). Em complemento à Figura 9, estão apresentadas na Tabela 9 as atribuições das bandas

vibracionais observadas nos materiais estudados, em trabalhos anteriores, e o descrito na literatura.

Figura 9: Espectros de Infravermelho (FT-IR) de (a) hemiceluloses naturais HN CL e HN PER (b) molécula parcial de hemicelulose (c) hemiceluloses naturais HN CL e Hemiceluloses Catiônicas HC CL-ETA (d) hemiceluloses naturais HN PER e Hemiceluloses Catiônicas HC PER-ETA e (e) molécula parcial de hemicelulose catiônica.



Fonte: A autora.

Quando observada a Figura 9 é notado que as estrutura componentes das hemiceluloses, em geral, foram mantidas ao longo do processo de síntese das hemiceluloses catiônicas, e isso foi destacado nos tracejados verticais dos gráficos c e d que marcam os números de ondas 3340, 2920, 1035 e 893 cm^{-1} , esses que sinalizam atribuições presentes tanto nas moléculas de hemiceluloses naturais quanto nas catiônicas. Tais atribuições estão descritas na Tabela 9.

A conformação dos gráficos de FT-IR são compatíveis com os resultados obtidos por Ribeiro *et al.* (2016), que também obtiveram hemiceluloses catiônicas a partir da palha do milho.

Tabela 9: Descrição das atribuições das bandas dos espectros de FTIR das hemiceluloses naturais e hemiceluloses catiônicas HC CL-ETA e HC PER ETA

Atribuições		Comprimento de onda (cm ⁻¹)						
		Espectro descrito na literatura	HN CL	HC CL-ETA	HN PER	HC PER-ETA	HC Pacheco <i>et al</i> 2022.	HC Alves 2022
1	Estiramento O-H	3400-3300*	3360	3330	3300	3300	3340	3370
2	Estiramento C-H	3300-2750*	2915	2915	2912	2917	2920	2888
3	Deformação angular C-H	1465-1370*	-	1480	-	1480	1475	1480
4	Estiramento C-O-C (grupo éter)	1050-1000*	1038	1035	1030	1035	1035	1044
5	Deformação C-O de aneis e ligação β-glicosídicas	893**	900	918	893	893	893	902

*Pavia *et al.* (2015)

**Wang *et al.* (2016) e Yu *et al.* (2020)

Analisando o gráfico exposto na Figura 9 a, observa-se na banda vibracional destacada de 1440 cm⁻¹ que na curva de HN PER há uma maior presença de ligações O-H do ácido carboxílico (Pavia *et al.*, 2015), se comparado com a curva de HN CL. Esse resultado pode indicar que o processo de obtenção da HN CL foi mais agressivo que o processo de obtenção HN PER, o que é confirmado pela metodologia, fazendo com que as hemiceluloses naturais perdessem alguns componentes de sua estrutura, porém mantendo sua estrutura básica, o que pôde ser observado também no trabalho de Ge *et al.* (2018).

O estiramento de grupos hidroxila (OH) e estiramento C-H são bandas bem definidas nos gráficos de FT-IR das hemiceluloses naturais e catiônicas (Figura 9 c e d), pois estão presentes em macromoléculas presentes na biomassa lignocelulósica (celulose, lignina e hemicelulose) (Pacheco *et al.*, 2022), e essas ligações podem ser confirmadas pela estrutura da molécula apresentada na estrutura parcial da hemiceluloses (Figura 9 b). As regiões que foram encontrados os estiramentos descritos estão compatíveis com o exposto por Pavia *et al.* (2015).

Pode ser observado em todas as curvas uma banda intensa na região demarcada de 1035 cm^{-1} que representa o estiramento de éter com álcoois primários (C-OH), e uma banda na região de 893 cm^{-1} , menos intensa, mas evidente, tanto nas hemiceluloses naturais quanto nas catiônicas, que caracteriza uma deformação C-O entre os anéis de xilana, denominada de ligação β -glicosídica (Wang *et al.*, 2016; Yu *et al.*, 2020).

No número de onda 1480 cm^{-1} , demarcado por um tracejado vertical vermelho, pode ser observado uma pequena deformação nas curvas de FT-IR das amostras de HC CL-ETA e HC PER-ETA, o que não pode ser observado nas hemiceluloses naturais HN CL e HN PER. Nessa região descrita são caracterizadas deformações angulares de ligações (C-H) referentes ao grupamento metila ($-\text{CH}_3$) que compõe o agente cationizante ETA, sendo um indicativo da cationização na molécula.

As vibrações de ligações C-N das moléculas, que indicariam a inserção do grupamento amina nas hemiceluloses (grupamento presente no cationizantes ETA) são dificilmente visíveis nas curvas de FT-IR, pois elas aparecem na faixa de 1240 a 1030 cm^{-1} e são de baixa intensidade e são sobrepostas pela presença de outras ligações como estiramentos da grupo éter (C-O-C), ligações entre carbonos e deformações angulares de álcoois primários, ligações essas que estão presentes naturalmente nas hemiceluloses (Alves, 2022; Pacheco *et al.*, 2022).

Visto isso, viu-se necessário a caracterização das amostras de hemiceluloses naturais e catiônicas por análise elementar para corroborar os resultados.

5.3. Caracterização das hemiceluloses naturais e hemiceluloses catiônicas por Análise Elementar (AE) e determinação do Grau de Substituição (GS)

Para obter indícios da cationização das hemiceluloses catiônicas, a análise elementar foi realizada para determinar o grau de substituição dos grupamentos amina na estrutura das hemiceluloses.

Os dados médios da análise elementar e do GS, realizados em triplicata, estão apresentados nas Tabela 10 e Tabela 11.

Tabela 10: Porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtida na análise elementar das hemiceluloses naturais e hemiceluloses catiônicas.

Elemento	HN CL	HN PER	HC CL-ETA	HC PER-ETA
Carbono (%)	37,60 ($\pm 0,30$)	26,07 ($\pm 0,57$)	39,01 ($\pm 0,30$)	38,59 ($\pm 0,70$)
Hidrogênio (%)	6,56 ($\pm 0,07$)	4,77 (0,08)	7,70 ($\pm 0,38$)	7,64 ($\pm 0,28$)
Nitrogênio (%)	0	0	2,43 ($\pm 0,05$)	2,19 ($\pm 0,09$)

Na Tabela 10 pode-se observar que nas hemiceluloses naturais HN CL e HN PER não possuem nitrogênio na molécula, somente carbono e hidrogênio, o que era esperado, como mostra a estrutura da molécula da hemicelulose na Figura 3 (Moraes; Nascimento; Melo, 2005). A presença de nitrogênio pode ser observada na análise elementar das amostras de hemiceluloses catiônicas HC CL-ETA e HC PER-ETA, que é indicativo de que a cationização ocorreu, dado que, nesse processo um grupamento amina é adicionado às hemiceluloses. Esse resultado reforça o que foi apresentado na caracterização por FT-IR.

Tabela 11: Valores dos Graus de Substituição (GS) obtidos pela Equação I

Amostra	Grau de substituição	Teste de comparação de médias*
HC CL-ETA	0,39 ($\pm 0,01$)	a1
HC PER-ETA	0,34 ($\pm 0,03$)	a1

* Teste de Tukey a 5% de significância - Analisado pelo software Sisvar. Médias seguidas de letras e números iguais não diferem entre si e médias seguidas de letras e números diferentes diferem entre si.

O grau de substituição, que é obtido utilizando os valores da Tabela 10 na Equação I, foi calculado para as hemiceluloses catiônicas HC CL-ETA e HC PER-ETA com valores de 0,39 e 0,34, respectivamente, compatíveis com trabalhos anteriores, como Pacheco *et al.* (2022) que obtiveram um GS de 0,32, Alves (2022) com GS de 0,38, Alves *et al.* (2022) com resultado de 0,41.

Tabela 12: Valores de p-valor dos Testes de Shapiro-Wilk, Levene e Tukey para os dados de Grau de Substituição das amostras HC CL-ETA e HC PER-ETA

	Teste de normalidade – Shapiro-Wilk*	Teste de homogeneidade – Levene**	Teste de comparação de médias – Tukey***
p-valor	0,2010454	0,7247	0,1917

* Se p-valor < 0,05, os dados seguem uma distribuição não normal; se p-valor > 0,05, os dados seguem uma distribuição normal

** Se p-valor < 0,05, os dados seguem uma distribuição não homogênea; se p-valor > 0,05, os dados seguem uma distribuição homogênea

*** Se p-valor < 0,05, há diferença entre as médias; se p-valor > 0,05, não há diferença entre as médias

Os resultados de grau de substituição obtidos foram submetidos a uma comparação de média pelo Teste de Tukey, já que os dados, testados pelo Teste de Shapiro-Wilk, se mostraram normais e por Levene se mostraram homogêneos (Tabela 12). Como visto na Tabela 11, as médias dos valores de GS das amostras HC CL-ETA e

HC PER-ETA não possuem diferença significativa, demonstrando que o meio de obtenção das hemiceluloses não influenciou na eficiência da cationização das hemiceluloses.

Os GSs sendo compatíveis com trabalhos anteriores e obtendo a hemicelulose catiônica HC PER-ETA com o grau de substituição com eficiência de cationização estatisticamente igual à HC obtida pelo método de deslignificação com oxidação por Clorito de Sódio dá indícios que a deslignificação com oxidação por Peróxido de Hidrogênio é eficiente para ser usada para a síntese de hemiceluloses catiônicas.

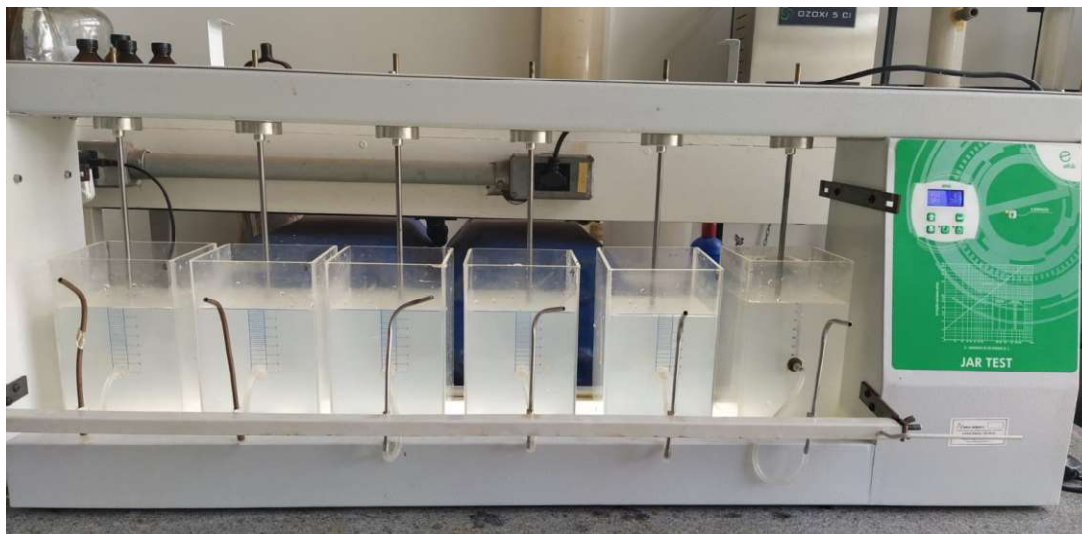
5.4. Tratamento físico-químico de efluente sintético de laticínio utilizando HC CL-ETA e HC PER-ETA

Na Tabela 13 estão apresentados os valores médios obtidos na caracterização do efluente sintético de laticínio bruto, utilizadas como referência para cálculo da eficiência do tratamento e a Figura 10 ilustra como foram feitos os ensaios em *Jar Test* para que fossem construídos os diagramas de coagulação dos parâmetros turbidez, cor e DQO.

Tabela 13: Parâmetros de caracterização do efluente sintético de laticínio.

Parâmetros analisados	Média/Desvio Padrão
pH	7,92
Turbidez (NTU)	157,67 ($\pm 2,87$)
Cor Visual	Branco translúcido
Cor verdadeira (mg Pt L ⁻¹)	176,47 (± 0)
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	150,37 ($\pm 3,39$)

Figura 10: Ensaio de *Jar Test* usando hemiceluloses catiônicas como coagulante em efluente sintético de laticínio.



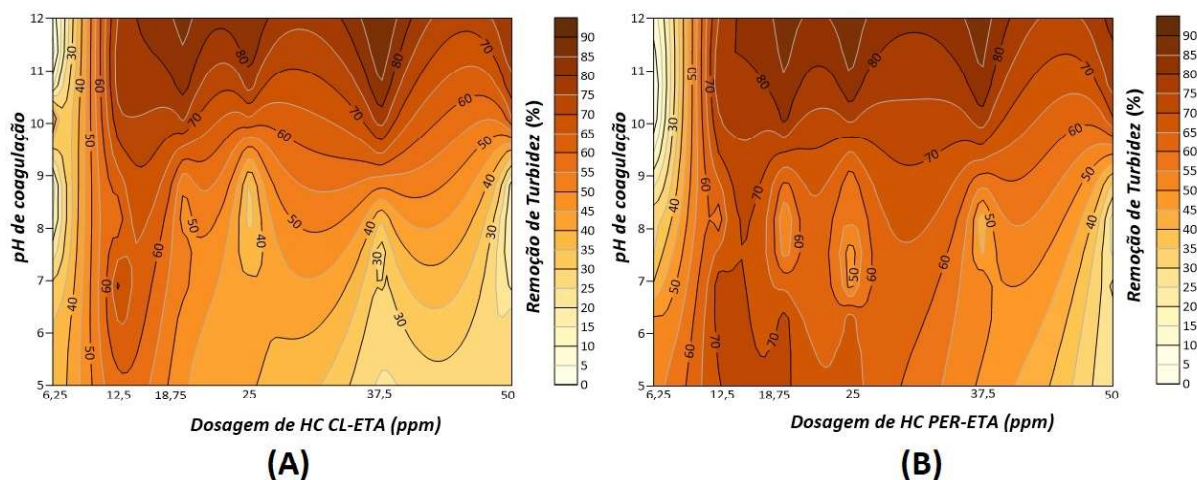
5.4.1. Estabelecimento dos Diagramas de coagulação

Nas Figura 11, 13 e 14 estão apresentados os diagramas de coagulação construídos a partir de 36 pontos amostrais: dosagens do coagulante de 6,25; 12,5; 18,75; 25; 37,5 e 50 ppm, e variação de pH de 6; 7; 8; 9; 10 e 11.

As dosagens a serem testadas foram escolhidas baseadas no ponto de melhor eficiência de atuação das hemiceluloses catiônicas obtida no trabalho de Alves (2022), que foi a de 50 ppm, sendo a menor dentre as aplicadas no tratamento, visto isso, o presente trabalho utilizou dosagens menores de coagulante para investigar a eficiência das HCs em menores concentrações. A variação de pH se baseou nos trabalhos de Alves (2022) e Pacheco *et al* (2022).

As Figura 11, 13 e 14 mostram os diagramas de coagulação, construídos através do modelo de interpolação adaptado de regressão de *Kriging*, para as variáveis turbidez, cor verdadeira e DQO, respectivamente.

Figura 11: Diagramas de coagulação tendo como variável resposta a remoção de turbidez aplicando como coagulante A) HC CL-ETA e B) HC PER-ETA.

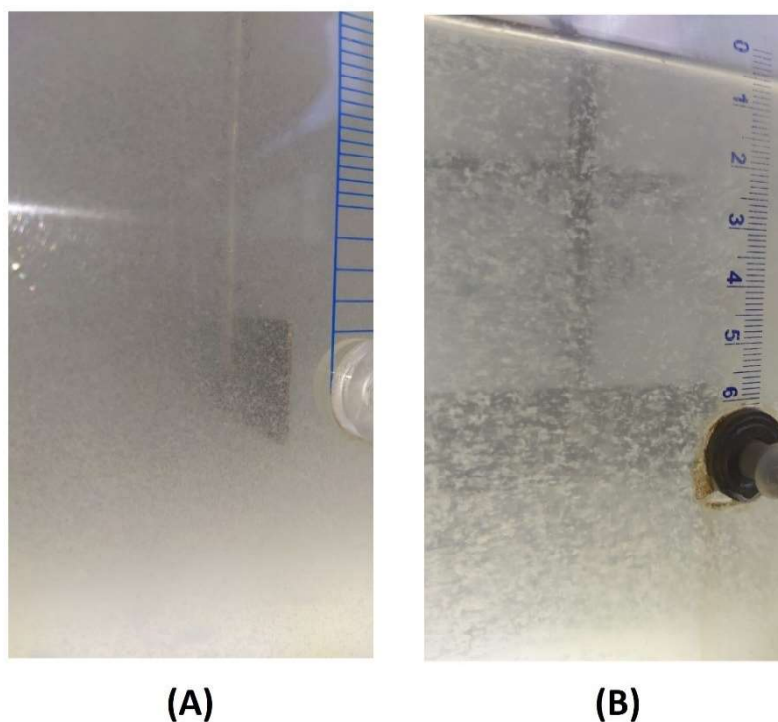


Na Figura 11 os diagramas de coagulação apresentam a variável resposta turbidez, no diagrama (A) mostrando os resultados obtidos com o coagulante HC CL-ETA e no diagrama (B) com o coagulante HC PER-ETA.

Em ambos os diagramas de coagulação pode-se observar que as maiores porcentagens de remoção de turbidez aconteceram nas dosagens maiores que 12,5 ppm e em pHs maiores que 9, obtendo remoções superiores a 80% no pH 11.

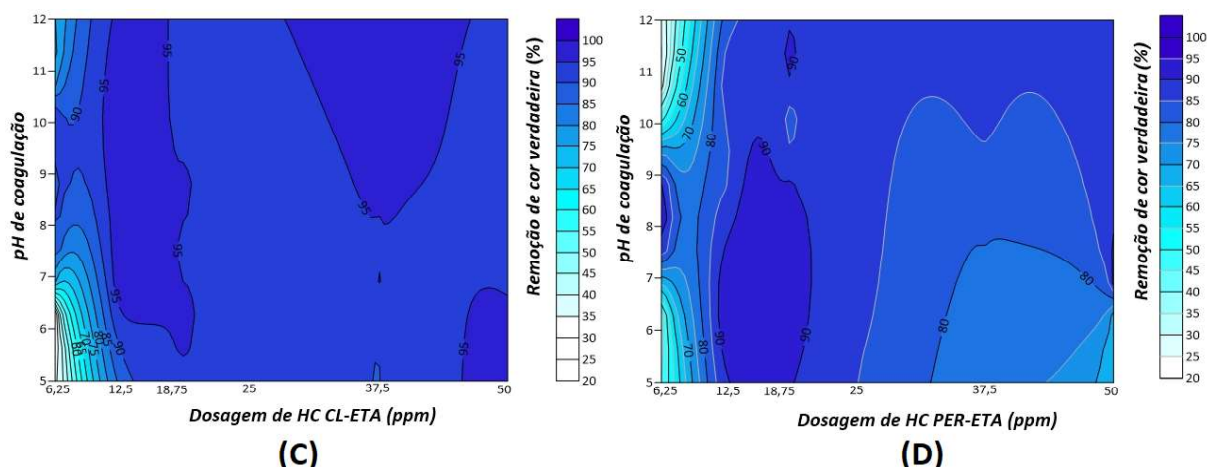
Valores de remoções de turbidez superiores a 60% foram observadas em pHs mais baixos, nas dosagens entre 12,5 e 18,75, alcançando remoções de 60% de turbidez na coagulação com HC CL-ETA e remoções de 70% na coagulação com HC PER-ETA. As remoções obtidas nos pHs mais baixos possuem vantagens operacionais, pois são próximos do pH natural do efluente (7,92) diminuindo gastos com soluções de ajuste de pH.

Figura 12: Fotos dos flocos formados pela coagulação/floculação em *Jar Test* utilizando os coagulantes HC CL-ETA e HC PER-ETA obtendo (A) flocos menores e (B) flocos maiores.



Nos ensaios em *Jar Test* com aplicação dos coagulantes HC CL-ETA e HC PER-ETA foi observado visualmente que ocorreu a coagulação na maioria dos pontos amostrados, exceto nos pontos com a dosagem baixa (6,25 e 12,5 ppm) e pH alto (10 e 11) e nos pontos com a dosagem alta (50 ppm) e pH baixo (5 e 6). Nos pontos amostrais onde houve coagulação foram obtidos dois tipos de flocos após as etapas descritas na Tabela 8 (mistura rápida, floculação e sedimentação), flocos menores e flocos maiores, que foram ilustrados na Figura 12. Os tamanhos dos flocos influenciaram diretamente na remoção de turbidez, pois os flocos menores têm sua sedimentação dificultada, ficando suspensos na solução e aumentando a turbidez (Liu *et al.*, 2011; Bubakova, Pivokonsky e Filip, 2013; Xu *et al.*, 2016 *apud* Pacheco *et al.* 2022).

Figura 13: Diagramas de coagulação tendo como variável resposta remoção de cor verdadeira aplicando como coagulante C) HC CL-ETA e D) HC PER-ETA.

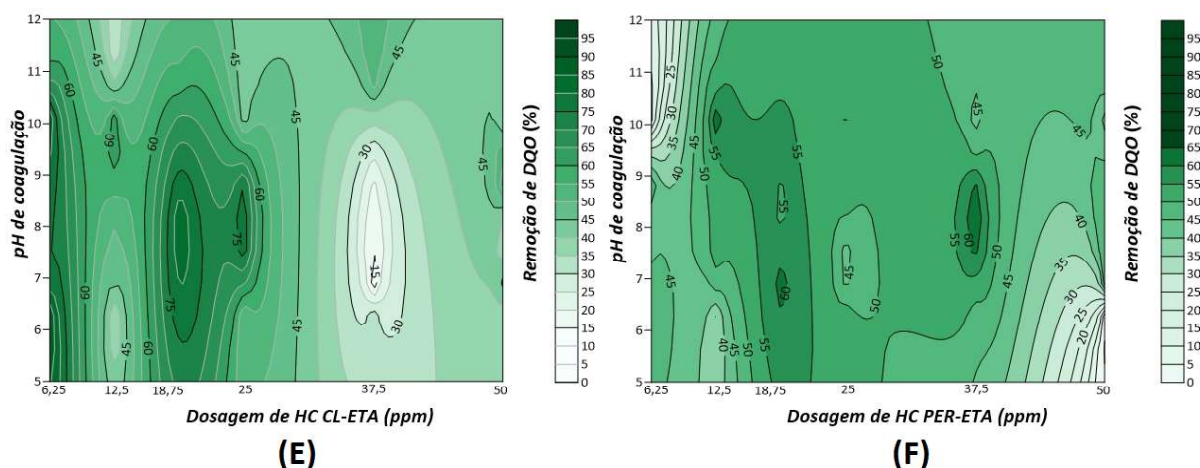


Na Figura 13 os diagramas de coagulação apresentam a variável resposta cor verdadeira, no diagrama (C) mostrando os resultados obtidos com o coagulante HC CL-ETA e no diagrama (D) com o coagulante HC PER-ETA.

Como observado nos diagramas de coagulação, as hemiceluloses catiônicas proporcionaram altas remoções de cor em grande parte da faixa de pH e dosagem dos coagulantes, a mesma resposta foi observada em Alves (2022), que obteve remoções de mais de 80% de cor verdadeira em todas as variações de pH (de 5 a 11) e dosagem das hemiceluloses catiônicas (de 50 a 500 ppm), e no trabalho Pacheco *et al.* (2022) foram utilizadas dosagens de 100 à 900 ppm em um efluente 5 vezes mais concentrado que no trabalho de Alves (2022) e no presente trabalho, também obtendo altas remoções de cor aparente, que em condições de dosagens superiores a 400 ppm e pHs 7 e 9 foram atingidas remoções maiores que 90%, porém com flocos menos densos formados em pHs ácidos/neutros.

No presente trabalho, a diminuição da dosagem de coagulante foi positiva em relação a remoção de cor verdadeira, já que em altas concentrações de hemiceluloses catiônicas, ou seja, uma alta densidade de carga, tenderia a repelir as partículas suspensas, reestabilizando-as no efluente, resultando em uma menor remoção de cor (Kong *et al.*, 2015). Em contrapartida, como visto na Figura 13 nos gráficos C e D, a concentração de 6,25 não foi eficiente na remoção de cor, por não estar em concentração suficiente para remover a cor verdadeira do efluente tratado.

Figura 14: Diagramas de coagulação tendo como variável resposta remoção de DQO aplicando como coagulante E) HC CL-ETA e F) HC PER-ETA.



Na Figura 14 os diagramas de coagulação apresentam a variável resposta DQO, no diagrama (E) mostrando os resultados obtidos com o coagulante HC CL-ETA e no diagrama (F) com o coagulante HC PER-ETA.

Pelos diagramas de coagulação (E) e (F) pode ser observada uma tendência geral, já experimentada por Pacheco et. al. (2022) e Alves (2022) de que a remoção de DQO é inversamente proporcional à dosagem de HC.

No gráfico (E) é possível ver regiões de menor remoção de DQO nas dosagens de 37,5 a 50 ppm e pH de 5 a 9, e maiores remoções nas dosagens de 6,25 a 18,75 nos pHs de 5 a 10.

No gráfico (F) as regiões de menor remoção de DQO foram nas dosagens próximas a 50 ppm e pH de 5 a 7 e 6,25 ppm em pH de 10 a 12, enquanto as de maior remoção foi a região da dosagem de coagulante de 18,75 em pH entre 5 e 10.

Nas Tabela 14 e Tabela 15 estão apresentados os melhores pontos experimentais obtidos nos ensaios de *Jar Test* utilizando os coagulantes HC CL-ETA e HC PER-ETA levando em conta os parâmetros analisados de forma isolada e de forma combinada, respectivamente.

Tabela 14: Melhores pontos experimentais de remoção de turbidez, cor verdadeira e DQO utilizando os coagulantes HC CL-ETA e HC PER-ETA analisando os parâmetros individualmente.

Coagulante	Parâmetro	Dosagem do coagulante (ppm)	pH de coagulação	Remoção (%)
HC CL-ETA	Turbidez	37,5	10,87	86,51
HC PER-ETA		25	10,81	85,51
HC CL-ETA	Cor verdadeira	12,5	7,02	100,00
HC PER-ETA		12,5	6,47	95,28
HC CL-ETA	DQO	6,25	6,27	90,38
HC PER-ETA		12,5	10,03	64,90

Tabela 15: Melhores pontos experimentais de remoção de turbidez, cor verdadeira e DQO utilizando os coagulantes HC CL-ETA e HC PER-ETA analisando os parâmetros combinados.

Coagulante	Dosagem de coagulante (ppm)	pH de coagulação	Remoção de Turbidez (%)	Remoção de cor (%)	Remoção de DQO (%)
HC CL-ETA	18,75	10,94	83,74	93,33	55,67
HC PER-ETA	12,5	10,03	73,61	84,91	64,90

Apesar de terem sido obtidos resultados de remoções de turbidez superiores a 85%, remoções de cor acima de 95% e de DQO acima de 65% (

Tabela 14), os melhores pontos foram selecionados levando em consideração as remoções combinadas dos parâmetros analisados turbidez, cor aparente e DQO. Estes valores estão concordantes com os obtidos por Pacheco (2022), cuja eficiência de remoção com HC foi: 94,79% na turbidez; 56,72% para cor aparente; 47,83% de DQO, e com Alves (2022) que obteve remoção de turbidez de 84,74%, de cor verdadeira de 98,75% e DQO de 99,89%.

5.5. Mecanismo de coagulação

Analisando os resultados obtidos nos ensaios de *Jar Test* com as hemiceluloses HC CL-ETA e HC PER-ETA é possível inferir um possível mecanismo de coagulação predominante das hemiceluloses catiônicas nas dosagens aplicadas.

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), no mecanismo de compressão da dupla camada elétrica é necessária uma grande quantidade de eletrólito diminuir o raio de influência das partículas. O mecanismo de varredura também necessita de grandes quantidades de coagulante para fazer o arraste das partículas. Como foi observado no presente trabalho e nos estudos de Pacheco *et al.* (2022) e Alves (2022) que o aumento da dosagem das hemiceluloses catiônicas não causa melhores remoções, esses mecanismos não se aplicam.

Assim como Alves (2022) havia proposto, o mecanismo de coagulação que mais se aplica às hemiceluloses catiônicas é a adsorção-neutralização, pois a coagulação não ocorreu em dosagens e pHs que houveram excesso de carga, como pH 11 (alta concentração de OH^-) e menores dosagens de HC, como 6,25 ppm (baixa adição de carga positiva) e baixo pH, como pH 6 (alta concentração de H^+) e maiores dosagens de coagulante, como 50 ppm (alta adição de carga positiva), causando um desbalanceamento das cargas, ou seja, não permitindo a neutralização.

6. CONCLUSÕES

A análise de redução de tempo e de custo da etapa de obtenção de holocelulose mostrou que a deslignificação da biomassa lignocelulósica pelo método de oxidação por peróxido de hidrogênio propiciou uma redução de tempo de 80% nessa etapa e de custo de 86,34% em relação a deslignificação por clorito de sódio, justificando a proposição e a aplicação do novo método de deslignificação, fatores importantes para aplicar o método em escala industrial.

Pela análise FT-IR, foi possível obter indícios da cationização devido ao aumento 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 essa banda não apareceu no espectro das HN. A análise elementar corroborou os resultados obtidos no FT-IR pois mostrou que nas hemiceluloses naturais não foi encontrado nitrogênio em sua composição, enquanto nas HCs o nitrogênio foi encontrado, evidenciando a inserção do grupamento amina na molécula. Por meio da análise elementar foi possível quantificar o grau de substituição sendo $0,39 \pm 0,01$ para a amostra HC CL-ETA e $0,34 \pm 0,01$ HC PER-ETA, médias estatisticamente iguais mostrando que o método de deslignificação com o peróxido não afetou a cationização.

Na etapa de aplicação dos coagulantes HC CL-ETA e HC PER-ETA, a condição ótima para o tratamento físico-químico de efluente sintético de laticínio na sedimentação, foi de 18,75 ppm em pH 11 para o HC CL-ETA com remoções de turbidez, cor verdadeira e DQO de 83,74%, 93,33% e 55,67% respectivamente. Já o coagulante HC PER-ETA teve como melhor condição a dosagem de 12,5 ppm em pH 10 com remoções de turbidez, cor verdadeira e DQO de 73,61%, 84,91% e 64,90% respectivamente. Analisando os parâmetros isoladamente, foram obtidas remoções maiores que 85% de turbidez com ambos os coagulantes e remoções de cor maiores que 95%. Com uma visão ampla dos diagramas de coagulação, pôde ser visto que as hemiceluloses catiônicas performam bem em pHs mais básicos, como visto em trabalhos anteriores, mas também pode proporcionar bons resultados em pHs mais próximos ao pH natural do efluente sintético de laticínio.

Em suma, as hemiceluloses catiônicas, extraídas e sintetizadas a partir de um resíduo agroindustrial da palha de milho são uma alternativa promissora para aplicação como coagulante primário, visto que, as HC proporcionaram eficiência na remoção dos parâmetros de tratamento investigados. Além disso, os dados obtidos justificam a proposição do novo método de obtenção de hemiceluloses, que utiliza o peróxido de hidrogênio como oxidante, um método simplificado e rápido, pois ele foi tão eficiente quanto o método de deslignificação a partir do oxidante clorito de sódio.

REFERÊNCIAS

- ABDALLA, F. A.; CARLOS, A.; SAMPAIO, F. Os novos princípios e conceitos inovadores da Economia Circular New Innovative Principles and concepts of the Circular Economy. **Entorno Geográfico**, v. 15, p. 82–102, 2018. DOI: <https://doi.org/10.25100/eg.v0i15.6712>
- ABDUL MANAF, S. F. *et al.* Fractionation of oil palm fronds (OPF) hemicellulose using dilute nitric acid for fermentative production of xylitol. **Industrial Crops and Products**, v. 115, p. 6–15, 1 maio 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.01.067>
- ALVES, A. G. T. **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. Universidade Federal de Uberlândia, p. 1–82, 23 jun. 2022. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/36126>.
- ALVES, A. G. T. *et al.* Investigation of new natural coagulant - cationic hemicellulose associated with cationic tannin - for coagulation/dissolved air flotation (C/DAF) in the treatment of industrial effluent. **Revista Ambiente & Água**, v. 17, n. 4, p. e2824, 29 ago. 2022. DOI: <https://doi.org/10.4136/AMBI-AGUA.2824>.
- ALVES, R. C. **Influência da granulometria do bagaço de cana-de-açúcar na solubilização de hemicelulose e produção de açúcares fermentáveis**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista, p. 1–64, 27 jul. 2018. DOI: <https://doi.org/10.17616/R31NJN39>.
- ANTAL, M.; EBRINGEROVÁ, A.; ŠIMKOVIC, I. New aspects in cationization of lignocellulose materials. II. Distribution of functional groups in lignin, hemicellulose, and cellulose components. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 29, n. 2, p. 643–650, 1 fev. 1984. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1984.070290220>.
- AZADI, P. *et al.* Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 506–523, 1 maio 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.022>.
- BAPTISTA, A. T. A. *et al.* Protein fractionation of seeds of *Moringa oleifera* lam and its application in superficial water treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 180, p. 114–124, 8 jun. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.040>
- BARBEDI, E. B. *et al.* A New Low Temperature Oxidation Pretreatment of Corn Straw for Fermentable Sugars and Ethanol Production. 2023. DOI: <https://doi.org/10.2139/SSRN.4484522>.
- BIGAND, V. *et al.* Cationisation of galactomannan and xylan hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 1, p. 138–148, 22 abr. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.02.005>.

BIGAND, V. *et al.* Influence of Liquid or Solid Phase Preparation of Cationic Hemicelluloses on Physical Properties of Paper. **Bioresources**, v. 8, n. 2, p. 2118–2134, 2013. DOI: <https://doi.org/10.15376/biores.8.2.2118-2134>.

BONDY, S. C. The neurotoxicity of environmental aluminum is still an issue. **NeuroToxicology**, v. 31, n. 5, p. 575–581, 1 set. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2010.05.009>.

BONDY, S. C. Low levels of aluminum can lead to behavioral and morphological changes associated with Alzheimer's disease and age-related neurodegeneration. **NeuroToxicology**, v. 52, p. 222–229, 1 jan. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2015.12.002>.

BONGIOVANI, M. C. *et al.* The benefits of using natural coagulants to obtain potable water. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 32, n. 2, p. 167–170, 12 jul. 2010. DOI: <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v32i2.8238>.

BRATBY, J. **Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment - John Bratby - Google Livros**. 3. ed. London: IWA Publishing, 2016. <https://doi.org/10.2166/9781780407500>.

CAMPBELL, N. A.; REECE, J. B. **Biología - Neil A. Campbell, Jane B. Reece - Google Livros**. 7. ed. Editorial Medica Panamericana, 2006.

CASTRO, T. H. M. DE. **Os bioplásticos: impactos ambientais e perspectivas de mercado**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, p. 1–83, 2019. Disponível em: <http://www.ppe.ufrj.br/index.php/pt/publicacoes/dissertacoes/2019/1429-os-bioplasticos-impactos-ambientais-e-perspectivas-de-mercado>.

CASTRO, J. N. DE S. *et al.* Aplicação de coagulantes orgânicos catiônicos sintetizados por indução de micro-ondas para o tratamento de efluentes industriais. Em: **Recursos Hídricos em Foco**. [s.l.] Editora Poisson, 2019. v. 1p. 22–28. DOI: <https://doi.org/10.36229/978-85-7042-188-3.CAP.03>.

CASTRO, J. N. DE S. **Síntese de Hemiceluloses catiônicas por indução de micro-ondas para utilização como coagulante em tratamento de efluentes industriais**. Trabalho de Conclusão de curso. Universidade Federal de Uberlândia, p. 1–76, 13 nov. 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/30605>.

CAVALCANTI, J. E. W. DE A. **Manual de tratamento de efluentes industriais**. 3. ed. São Paulo: Engenho, 2016.

CEPEA. **PIB do Agronegócio Brasileiro. 2022**. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-do-agronegocio-brasileiro.aspx>.

CHEN, T. *et al.* Synthesis and characterization of temperature/pH dual sensitive hemicellulose-based hydrogels from eucalyptus APMP waste liquor. **Carbohydrate Polymers**, v. 247, p. 116717, 1 nov. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116717>.

CHOY, S. Y. *et al.* Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, n. 11, p. 2178–2189, 1 nov. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.JES.2014.09.024>.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO.
ACOMPANHAMENTO DA SAFRA BRASILEIRA 6º LEVANTAMENTO SAFRA 2022/23 GRÃOS. Brasília-DF: , 2023. (Nota técnica). Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos>.

CORREIA, J. *et al.* Surface functionalization of greige cotton knitted fabric through plasma and cationization for dyeing with reactive and acid dyes. **Cellulose**, v. 28, n. 15, p. 9971–9990, 1 out. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04143-8>.

COSTA, T. F. DE R. **Investigação de diagramas de coagulação utilizando coagulantes e auxiliares de coagulação de fontes renováveis**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Uberlândia, p. 1–110, 29 abr. 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17395>.

CUNHA, G. D. DA *et al.* Caracterização e destinação ambientalmente corretas do lodo gerado pelas estações de tratamento de água. **Nature and Conservation**, v. 12, n. 2, p. 19–30, 20 jun. 2019. DOI: <https://doi.org/10.6008/CBPC2318-2881.2019.002.0003>.

DEMIRBAŞ, A. Relationships between lignin contents and heating values of biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 42, n. 2, p. 183–188, 1 jan. 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00050-9).

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2ª ed. RiMa, 2005. v. 1. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522006000200001>.

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

FERNANDO, S. *et al.* Biorefineries: Current Status, Challenges, and Future Direction. **Energy & Fuels**, p. 1727–1737, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef060097w>.

FERREIRA, L. R. P. **Uso de coagulantes naturais como pré-tratamento de efluente de laticínio**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade de São Paulo, p. 1–76, 2012. Disponível em: <https://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/monografias/2012/MEQ12044.pdf>.

GÁSPÁR, M.; KÁLMÁN, G.; RÉCZEY, K. Corn fiber as a raw material for hemicellulose and ethanol production. **Process Biochemistry**, v. 42, n. 7, p. 1135–1139, 1 jul. 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2007.04.003>.

GAUTHIER, E. *et al.* Aluminum Forms in Drinking Water and Risk of Alzheimer's Disease. **Environmental Research**, v. 84, n. 3, p. 234–246, 1 nov. 2000. DOI: <https://doi.org/10.1006/enrs.2000.4101>.

GE, S. *et al.* Hemicellulose structural changes during steam pretreatment and biogradation of *Lentinus edodes*. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 11, n. 6, p. 771–781, 1 set. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2017.12.022>.

GENSEMER, R. W.; PLAYLE, R. C. The Bioavailability and Toxicity of Aluminum in Aquatic Environments. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 29, n. 4, p. 315–450, out. 1999. DOI: <https://doi.org/10.1080/10643389991259245>.

GIRARDI, F. **Tratamento de vinhaça utilizando coagulantes naturais**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos). Universidade Estadual De Maringá, p. 1–116, 2009. Disponível em: <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/bitstream/1/3689/1/000178408.pdf>.

GRAHAM, N. *et al.* Characterisation and coagulation performance of a tannin-based cationic polymer: A preliminary assessment. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 327, n. 1–3, p. 9–16, 15 set. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2008.05.045>.

HARIZ AMRAN, A. *et al.* Effectiveness of Natural Coagulant in Coagulation Process: A Review. **International Journal of Engineering & Technology**, v. 7, n. 3, p. 34–37, 2018. DOI: <https://doi.org/10.14419/ijet.v7i3.9.15269>.

HENARES, J. F. **Caracterização do efluente de laticínio: análise e proposta de tratamento**. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Tecnológica do Paraná, p. 1–51, 29 jun. 2015. Disponível em: https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/6641/2/CM_COEAL_2015_1_06.pdf.

IBGE. **Pesquisa Trimestral do Leite - Séries históricas**. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9209-pesquisa-trimestral-do-leite.html>.

JAGABA, A. H. *et al.* Sustainable use of natural and chemical coagulants for contaminants removal from palm oil mill effluent: A comparative analysis. **Ain Shams Engineering Journal**, v. 11, n. 4, p. 951–960, 1 dez. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.ASEJ.2020.01.018>.

KONG, F. *et al.* Preparation of cationic softwood kraft lignin and its application in dye removal. **European Polymer Journal**, v. 67, p. 335–345, 1 jun. 2015. DOI: <https://doi.org/10.3390/IJERPH17249312>.

KRETER, A. C.; SOUZA JÚNIOR, J. R. DE C. Economia agrícola. **Carta de Conjuntura - Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA)**, v. 48, p. 1–28, 2020. Disponível em: https://www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/conjuntura/190820_cc_44_economia_agricola.pdf.

KURNIAWAN, S. B. *et al.* Challenges and Opportunities of Biocoagulant/Bioflocculant Application for Drinking Water and Wastewater Treatment and Its Potential for Sludge Recovery. **International Journal of Environmental Research and Public Health** 2020, Vol. 17, Page 9312, v. 17, n. 24, p. 9312, 12 dez. 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph17249312>.

LANDIM, A. *et al.* Application of cationic hemicelluloses produced from corn husk as polyelectrolytes in sewage treatment. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 4, p. 468–472, 2013. DOI: <https://doi.org/10.4322/polimeros.2013.054>.

LEISTRITZ, F. L. *et al.* BIOREFINERIES USING AGRICULTURAL RESIDUE FEEDSTOCK IN THE GREAT PLAINS. **Research in Agricultural & Applied Economics**, p. 1–15, 2007. DOI: <https://doi.org/10.22004/AG.ECON.7323>.

LIMA, P. R. *et al.* Os diferentes tipos de coagulantes naturais para o tratamento de água: uma revisão. **Evidência**, v. 20, n. 1, p. 9–12, 17 ago. 2020. DOI: <https://doi.org/10.18593/eba.24704>.

LIU, Z. *et al.* Isolation and cationization of hemicelluloses from pre-hydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp production process. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1789–1796, 1 maio 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.008>.

MENON, V. *et al.* Biocatalytic approach for the utilization of hemicellulose for ethanol production from agricultural residue using thermostable xylanase and thermotolerant yeast. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5366–5373, 1 jul. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.150>.

MICHELAN, D. C. DE G. S. *et al.* Uso do coagulante/floculante emergente à base de moringa no tratamento de água com verificação da composição e toxicidade do lodo produzido: tratamento de água com Moringa e toxicidade do lodo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 26, n. 5, p. 955–963, 8 out. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1590/s1413-415220200314>.

MORAIS, S. A. L. DE; NASCIMENTO, E. A. DO; MELO, D. C. DE. Análise da madeira de Pinus oocarpa parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, v. 29, n. 3, p. 461–470, jun. 2005. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-67622005000300014>.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. DE F.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para Análise Lignocelulósica. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)**, n. Documentos 236, p. 1–54, 2010. <http://www.cnpa.embrapa.br>.

MUNIZ, G. L.; BORGES, A. C.; SILVA, T. C. F. DA. Performance of natural coagulants obtained from agro-industrial wastes in dairy wastewater treatment using dissolved air flotation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 37, p. 101453, 1 out. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101453>.

PACHECO, I. DA S. *et al.* 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. 47, p. 102661, 1 jun. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2022.102661>.

PACHECO, L. A. M. Polieletrólitos como auxiliares de coagulação. **Revista DAE, São Paulo**, v. 102, p. 46–60, 1970. Disponível em: http://revistadae.com.br/artigos/artigo_edicao_102_n_335.pdf.

PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 23 jul. 2003. DOI: <https://doi.org/10.11606/D.18.2001.tde-21012003-084719>.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introdução à Espectroscopia**. 5ª ed. Cengage Learning, 2015.

POKRYWIECKI, T. S. *et al.* Evaluation of treatment process of dairy effluent. **Revista Acadêmica Ciências Agrárias e Ambientais**, v. 11, n. S1, p. 155–161, 2013. DOI: <https://doi.org/10.7213/academica.10.S01.AO18>.

RAVINA, L.; MONAMARCO, N. **Everything you want to know about Coagulation & Flocculation**. 4. ed. Staunton, Virginia: Zeta-Meter, 1993.

REN, J. L. *et al.* Two-step preparation and thermal characterization of cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride hemicellulose polymers from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 11, p. 2579–2587, 1 nov. 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2006.05.008>.

REN, J. L. *et al.* Influence of hemicellulosic derivatives on the sulfate kraft pulp strength. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 2, p. 338–342, 22 jan. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.08.011>.

RESENDE, M. DE Á.. **Uso do tanino associado ao sulfato de alumínio como coagulantes para o tratamento de efluente de lavanderia industrial**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal de Uberlândia, p. 1–60, 8 abr. 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/22069>.

RIBEIRO, E. A. M. *et al.* 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**, v. 40, p. 17–24, 19 ago. 2016. DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20160147>.

RIBEIRO, E. A. M. **Lignocelulósicos nos processos de purificação de biodiesel por via úmida utilizando floculantes de fontes renováveis e processo de separação com membranas de celulose regenerada**. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Uberlândia, p. 1–148, 25 abr. 2017. DOI: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2017.105>.

RIBEIRO, E. A. M. *et al.* Polymeric polyelectrolytes obtained from renewable sources for biodiesel wastewater treatment by dual-flocculation. **Express Polymer Letters**, v. 11, n. 6, p. 504–517, 1 jun. 2017. DOI: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.47>.

RICE, E. W.; BAIRD, R. B. Methods for the Examination of Water and Wastewater. **American Public Health Association, American Water Works**, v. 23, 2017.

RONDEAU, V. *et al.* Aluminum and Silica in Drinking Water and the Risk of Alzheimer's Disease or Cognitive Decline: Findings From 15-Year Follow-up of the PAQUID Cohort. **American Journal of Epidemiology**, v. 169, n. 4, p. 489–496, 15 fev. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1093/aje/kwn348>.

ROSA, M. F. *et al.* **Valorização de resíduos da agroindústria**. II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA. **Anais...Foz do Iguaçu, PR: mar. 2011**. Disponível em: <http://www.sbera.org.br/2sigera/obras/p12.pdf>.

ROZENO, N. S. **Investigação do uso de flocculantes de fontes renováveis para o tratamento físico-químico de efluente industrial de processamento de milho.**

Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal de Uberlândia, p. 1–77, 7 nov. 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/29103>.

SAINI, J. K.; SAINI, R.; TEWARI, L. Lignocellulosic agriculture wastes as biomass feedstocks for second-generation bioethanol production: concepts and recent developments. **3 Biotech**, v. 5, n. 4, p. 337–353, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13205-014-0246-5>.

SANTOS, E. O. dos *et al.* Resíduo da agroindústria como coagulante natural em estação de tratamento de efluente. **Revista Brasileira de Meio Ambiente**, v. 9, n. 2595–4431, p. 189–200, 2021. DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.4558396>.

SARTOR, D. **Preparação de polímeros catiônicos orgânicos a partir do amido de milho e da fécula de batata para utilização no tratamento de água.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental). Universidade Federal de Santa Maria, p. 1–76, 16 nov. 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/handle/1/23556>.

SCHMIDT, C. J. *et al.* Adsorption of atrazine for biochar corn straw in soil columns. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 15, p. e396101522826–e396101522826, 28 nov. 2021. DOI: <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i15.22826>.

SERNA-LOAIZA, S. *et al.* 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, p. 100667, 1 jun. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100667>.

SHEN, J. *et al.* Cationic hemicellulose as a product of dissolving pulp based biorefinery. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 5, p. 1426–1432, 11 fev. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie504363j>.

SILVA, C. A. DA. **Biodegradabilidade do lodo de água para consumo humano formado durante o processo de coagulação/floculação com os coagulantes policloreto de alumínio e moringa oleifera.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual De Maringá, p. 1–90, 2011. Disponível em: <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/handle/1/3711>.

SOUZA, F. R. B. DE. **Síntese e caracterização de hemiceluloses catiônicas a partir do reaproveitamento da palha de milho.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Uberlândia, p. 1–53, 2012. DOI: <https://doi.org/10.14393/ufu.di.2012.289>.

SUN, R.; LAWOTHER, J. M.; BANKS, W. B. Fractional and structural characterization of wheat straw hemiceluloses. **Carbohydrate Polymers**, v. 29, n. 4, p. 325–331, 1 abr. 1996. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(96)00018-5).

SURFER. **Surfer**. Golden: Golden Software, 2016. Disponível em: <https://www.goldensoftware.com/products/surfer/>.

THOMPSON JÚNIOR, J. P. **Investigação da flotação por ar dissolvido no tratamento de efluente de lavanderia industrial utilizando coagulante de fonte**

renovável tanino. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Uberlândia, p. 1–122, 22 fev. 2013. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17398>.

VASSILEV, S. V. *et al.* An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. **Fuel**, v. 94, p. 1–33, 1 abr. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2011.09.030>.

VAZ JÚNIOR, S. Aproveitamento de resíduos agroindustriais Uma abordagem sustentável. **Infoteca-e - EMBRAPA**, v. 31. Embrapa Agroenergia. Documentos, p. 1–26, 2020. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1126255>.

VIEIRA JÚNIOR, C. M. *et al.* Produção e análise do Syngas a partir do sabugo de milho. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 6, p. 33116–33123, 2020. DOI: <https://doi.org/10.34117/bjdv6n6-023>.

VIERA, R. G. P. *et al.* Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 2, p. 182–189, 22 jan. 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2006.05.007>.

VILLA, R. D.; SILVA, M. R. A. DA; NOGUEIRA, R. F. P. Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1799–1803, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000800002>.

WANG, P. *et al.* Adsorption of methylene blue by a low-cost biosorbent: citric acid modified peanut shell. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 22, p. 10261–10269, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1033651>.

WU, Q. *et al.* Comparison of Cd(II) adsorption properties onto cellulose, hemicellulose and lignin extracted from rice bran. **LWT**, v. 144, p. 111230, 1 jun. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111230>.

YU, H. *et al.* Effects of surface modification on heavy metal adsorption performance and stability of peanut shell and its extracts of cellulose, lignin, and hemicellulose. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 21, p. 26502–26510, 1 jul. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/S11356-020-09055-X/METRICS>.

ZARATE, J. I. Z. **Remoção de arsênio de águas naturais utilizando biochar magnetico.** Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual paulista, p. 1–72, 2017. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/151555>.