



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA**



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**HEMICELULOSES CATIÔNICAS SINTETIZADAS A PARTIR DO SABUGO
DE MILHO POR PROCESSO OXIORGANOSSOLVE PARA APLICAÇÃO NO
TRATAMENTO DE ÁGUA**

ANA GABRIELA TOMÉ ALVES

Uberlândia – MG

2024

ANA GABRIELA TOMÉ ALVES

**HEMICELULOSES CATIÔNICAS SINTETIZADAS A PARTIR DO SABUGO
DE MILHO POR PROCESSO OXIORGANOSSOLVE PARA APLICAÇÃO NO
TRATAMENTO DE ÁGUA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de
Uberlândia como parte dos requisitos necessários do
Programa de Pós-graduação em Engenharia
Química para obtenção do título de “Mestre”.

Linha de pesquisa: Engenharia Ambiental

Orientadora: Profa. Dra. Miriam M. Resende
Co-orientador: Prof. Dr. Fábio A. do Amaral

UBERLÂNDIA – MG

2024

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

A474
2024

Alves, Ana Gabriela Tomé, 1996-
Hemiceluloses catiônicas sintetizadas a partir do
sabugo de milho por processo oxiorganossolve para
aplicação no tratamento de água [recurso eletrônico] /
Ana Gabriela Tomé Alves. - 2024.

Orientadora: Miriam Maria de Resende.
Coorientador: Fábio Augusto do Amaral.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2024.477>
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química. I. Resende, Miriam Maria de,
1971-, (Orient.). II. Amaral, Fábio Augusto do, 1974-,
(Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia.
Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG,
CEP 38400-902

Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Mestrado Acadêmico, 5/2024, PPGEQ				
Data:	15 de julho de 2024	Hora de início:	8:30	Hora de encerramento:	12:00
Matrícula do Discente:	12222EQU003				
Nome do Discente:	Ana Gabriela Tomé Alves				
Título do Trabalho:	Hemiceluloses catiônicas sintetizadas a partir de sabugo de milho por processo oxiorganossolve para aplicação no tratamento de água				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Engenharia Ambiental				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Reaproveitamento de resíduos sólidos				
ODS-ONU:	ODS 3 - Saúde e bem-estar e ODS 6 - Água potável e saneamento				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Doutora: Amanda Carmelo da Rocha - PPD/FEQUI/UFU e Professores Doutores: Carla da Silva Meireles - DCN/UFES, Sueli Moura Bertolino - ICIAG/UFU, Fábio Augusto do Amaral - IQ/UFU, coorientador, e Miriam Maria de Resende - PPGEQ/UFU, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Prof^a Dr^a Miriam Maria de Resende, 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, a 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 **Miriam Maria de Resende, Professor(a) do Magistério Superior**, em 17/07/2024, às 16:24, 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 **Amanda Carmelo da Rocha, Usuário Externo**, em 17/07/2024, às 16:48, 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 **Carla da Silva Meireles, Usuário Externo**, em 17/07/2024, às 16:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fabio Augusto do Amaral, Professor(a) do Magistério Superior**, em 17/07/2024, às 18:18, 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 **5537261** e o código CRC **138C243F**.

AGRADECIMENTOS

Ao longo do caminho muitos foram os desafios encontrados e mesmo que em vários momentos tenha existido a dúvida sobre as direções a serem tomadas a certeza que me guia é o sonho de contribuir para um mundo melhor por meio da educação e da ciência. Esse sonho foi alimentado pelo apoio de pessoas que são a minha fortaleza, assim, agradeço a minha família, especialmente minha mãe e meu pai que são meus alicerces, ao meu querido companheiro que não me deixou desistir nos dias mais difíceis, aos meus orientadores e professores pelo suporte e por acreditaram no meu potencial, especialmente ao Prof. Dr. Fábio A. Amaral e à Profa. Dr^a Miriam M. Resende.

Acreditar na ciência num país repleto de desigualdades é também acreditar num ideal e ser parte da construção disso. Aos laboratórios da Universidade Federal de Uberlândia os quais forneceram condições para que esta pesquisa fosse realizada o meu mais sincero agradecimento, destacando o Laboratório de Análises Eletroquímicas e Tratamento de Efluentes (LAETE), Núcleo de processos Biotecnológicos (NUCBIO), Laboratório de Reciclagem de Polímeros (LABREPOL) e à Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM) de Universidade Federal de Uberlândia da Universidade Federal de Uberlândia.

Aos pesquisadores que contribuíram para o desenvolvimento da minha pesquisa em trocas de experiências, acolhimento, incentivo e abertura de seus laboratórios, minha eterna gratidão, também por isto, acredito na construção coletiva de uma universidade democrática, diversa, ampla que se estabelece na visão colaborativa.

Ser a primeira mulher da família a se graduar e obter título de mestre traz consigo a jornada de outras mulheres que lutaram para que meu espaço fosse conquistado e garantido. Como dito por Angela Davis *“Você tem que agir como se fosse possível transformar radicalmente o mundo, e você tem que fazer isso o tempo todo”*.

*“Nasci sujeito como os outros a erros e a defeitos,
Mas nunca ao erro de querer compreender só com a inteligência (...)”*

Adaptado de Fernando Pessoa

RESUMO

Os polímeros advêm, em sua maioria, do petróleo e a biorrefinaria de resíduos agrícolas surge como aliada para a transição dessa matriz. O sabugo de milho (SM) é uma biomassa lignocelulósica que pode ser fragmentada em lignina, celulose e hemiceluloses, biopolímeros que podem ser refinados para agregação de valor. O objetivo principal deste trabalho foi a valoração do resíduo agroindustrial, SM, para síntese de hemiceluloses catiônicas (HC) para aplicação como floculante polimérico de base natural no tratamento físico-químico de água. A etapa inicial, deslignificação, ocorreu pelo método OxiOrganossolve, em um sistema aberto com uso de solução alcoólica básica (EtOH) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Já a cationização das hemiceluloses ocorreu com cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio (CHMAC) ou cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA) como agentes eterificantes. O método NREL/TP-510-42618 foi utilizado para análise do teor de lignina, ácidos e açúcares da polpa celulósica, os polímeros foram caracterizados por FT-IR, viscosidade e massa molar viscosimétrica. Já a extensão da eterificação das HC foi avaliada pelo grau de substituição (GS) definido como o número médio de grupos hidroxila substituídos em uma unidade de anidroxilose. Todas as hemiceluloses naturais e cationizadas foram caracterizadas por FT-IR, viscosidade e massa molecular viscosimétrica. Na etapa de aplicação das HC no tratamento de água foram avaliadas o efeito de três HCs com diferentes GS (0,25, 0,59 e 0,81) quanto à eficiência de remoção de turbidez (ERT) por meio de diagramas de coagulação em diferentes dosagens e pH. Medidas de potencial zeta foram realizadas para inferir sobre o mecanismo de coagulação enquanto a análise morfológica dos flocos foi utilizada para avaliação da distribuição do tamanho de partículas (DTP). Por meio dos resultados obtidos na etapa de deslignificação foi estabelecido a condição reacional, solução alcoólica básica 10% de NaOH, relação volumétrica de 1:1 (EtOH/H₂O₂), para 10% de SM com eficiência de deslignificação de $91,49 \pm 0,53\%$. O FT-IR das frações poliméricas apresentou comportamento característico, no entanto, foi possível identificar a geração de carbonila na celulose e hemiceluloses devido à quebra de grupos fenólicos presentes na lignina. Na etapa de cationização foram obtidos HC com GS 0,08 a 0,59 (CHMAC) e 0,07 a 0,55 (ETA) contendo grupos quaternários de amônio. A análise de ácidos e açúcares mostrou que a xilose foi o componente predominante, seguido da arabinose. Foi observado a degradação dos polímeros de hemicelulose durante a eterificação nas maiores condições alcalinas por meio da massa molar viscosimétrica. Na etapa de aplicação das HC no tratamento de água as HC com GS 0,81 não promoveram floculação, enquanto as HC com GS 0,59 promoveram ERT superiores a 90 % nas menores dosagens avaliadas (0,5 – 1,5 ppm) em uma ampla faixa de pH, já as maiores dosagens promoveram floculação apenas na faixa de pH básica. As HC com GS 0,25 promoveram ERT superiores a 90 % predominantemente nas maiores dosagens investigadas (3 - 5,5 ppm) em uma ampla faixa de pH. Os dados de potencial zeta permitiram sugerir que o mecanismo de coagulação pelo qual as HC atuam é por adsorção e formação de pontes, enquanto pela análise da morfologia dos flocos e DTP obteve-se maior diâmetro de floco para HC GS 0,25 na ordem de 1,25 mm no tempo final de floculação. Portanto, as maiores vantagens de aplicação do método OxiOrganossolve são: curto tempo de reação e uso de reagentes menos tóxicos que os convencionais. Para cationização o CHMAC apresentou-se vantajoso em relação ao ETA devido ao menor custo e menor periculosidade, viabilizando a obtenção de HC que foram aplicadas no tratamento de água obtendo eficiências de remoção de turbidez na ordem de 99%.

Palavras-chave: Resíduo agroindustrial; Deslignificação; Biorrefinaria; Floculante polimérico de base natural; Tratamento físico-químico.

ABSTRACT

Polymers come mostly from petroleum, and the biorefinery of agricultural waste emerges as an ally for the transition of this matrix. Corncob (CC) is a lignocellulosic biomass that can be fragmented into lignin, cellulose and hemicelluloses, biopolymers that can be refined to add value. The main objective of this work was to value the agro-industrial waste, CC, for the synthesis of cationic hemicelluloses (CH) for application as a natural-based polymeric flocculant in the physicochemical treatment of water. The initial step, delignification, occurred by the OxiOrganosolve method, in an open system using basic alcoholic solution (EtOH) and hydrogen peroxide (H_2O_2). The cationization of hemicelluloses occurred with (3-Chloro-2-hydroxypropyl) trimethylammonium chloride (CHMAC) or 2,3-epoxypropyl trimethylammonium chloride (ETA) as etherifying agents. The NREL/TP-510-42618 method was used to analyze the lignin, acid and sugar content of the cellulose pulp, and the polymers were characterized by FT-IR, viscosity and viscosimetric molecular mass. The extent of CH etherification was evaluated by the degree of substitution (DS) defined as the average number of hydroxyl groups substituted in an anhydroxylose unit. All natural and cationized hemicelluloses were characterized by FT-IR, viscosity and viscosimetric molecular mass. In the application stage of CH in water treatment, the effect of three CHs with different GS (0.25, 0.59 and 0.81) on the turbidity removal efficiency (TRE) was evaluated by means of coagulation diagrams at different dosages and pH. Zeta potential measurements were performed to infer the coagulation mechanism while the morphological analysis of the flocs was used to evaluate the particle size distribution (PSD). Through the results obtained in the delignification stage, the reaction condition was established, basic alcoholic solution 10% NaOH, volumetric ratio of 1:1 (EtOH/ H_2O_2), for 10% CC with delignification efficiency of $91.49 \pm 0.43\%$. The FT-IR of the polymeric fractions showed characteristic behavior; however, it was possible to identify the generation of carbonyl in cellulose and hemicelluloses due to the breakdown of phenolic groups present in lignin. In the cationization step, CH with GS 0.08 to 0.59 (CHMAC) and 0.07 to 0.55 (ETA) containing quaternary ammonium groups were obtained. The analysis of acids and sugars showed that xylose was the predominant component, followed by arabinose. The degradation of hemicellulose polymers was observed during etherification in the most alkaline conditions through the viscosimetric molar mass. In the step of application of CH in water treatment, CH with GS 0.81 did not promote flocculation, while CH with GS 0.59 promoted TRE higher than 90% in the lowest doses evaluated (0.5 - 1.5 ppm) in a wide pH range, while the highest doses promoted flocculation only in the basic pH range. The CH with GS 0.25 promoted TRE higher than 90% predominantly at the highest doses investigated (3 - 5.5 ppm) in a wide pH range. The zeta potential data suggested that the coagulation mechanism by which the CH act is by adsorption and bridge formation, while the analysis of the morphology of the flocs and DTP showed a larger floc diameter for CH GS 0.25 in the order of 1.25 mm at the final flocculation time. Therefore, the greatest advantages of applying the OxiOrganosolve method are: short reaction time and use of less toxic reagents than conventional ones. For cationization, CHMAC proved to be advantageous in relation to ETA due to its lower cost and lower hazard, enabling the production of CH that were applied in water treatment, obtaining turbidity removal efficiencies in the order of 99%.

Keywords: Agroindustrial waste; Delignification; Biorefinery; Natural-based polymeric flocculant; Physicochemical treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma geral das fases de estudo para obtenção e aplicação de materiais.....	22
Figura 2: Estrutura biomassa lignocelulósica.....	25
Figura 3: Segmentação do sabugo de milho.....	28
Figura 4: Fluxograma das etapas de deslignificação pelo método OxiOrganossolve para o sabugo de milho.....	36
Figura 5: Gráfico de Pareto na etapa preliminar de deslignificação.	50
Figura 6: Eficiência de deslignificação para os pontos experimentais do planejamento estatístico 2 ³	51
Figura 7: Fotos ilustrativas do aspecto visual das polpas celulósicas obtidas na deslignificação do sabugo de milho por meio dos ensaios PCC.....	55
Figura 8: Gráfico de Pareto para etapa de PCC visando a deslignificação.	56
Figura 9: Gráfico de pareto para variável resposta temperatura máxima durante deslignificação OxiOrganossolve.	57
Figura 10: Gráfico de superfície de resposta para temperatura máxima durante deslignificação OxiOrganossolve.	58
Figura 11: Monitoramento da temperatura ao longo do processo de deslignificação OxiOrganossolve para os pontos experimentos do PCC.	58
Figura 12: Gráfico de superfície para PCC deslignificação do sabugo de milho.	59
Figura 13: Eficiência de deslignificação em função: (a) dos pontos amostrais do planejamento composto central (b) da relação Et/H ₂ O ₂	61
Figura 14: Avaliação do volume de solução para deslignificação.	62
Figura 15: Avaliação do efeito da granulometria na deslignificação.....	63
Figura 16: Espectro de FT-IR da lignina obtida por precipitação ácida.	64
Figura 17: Espectro de FT-IR da celulose extraída por NaOH 17,5%.....	65
Figura 18: Espectro de FT-IR das hemiceluloses extraídas por NaOH 17,5% e precipitação com álcool 96%.	65
Figura 19: Fluxograma geral para deslignificação OxiOrganossolve e extração da lignina, celulose e hemiceluloses.....	69
Figura 20: Esquema reacional das hemiceluloses com os dois agentes eterificantes ETA e CHMAC.	73
Figura 21: Gráfico de Pareto para cationização com CHMAC.....	83

Figura 22: Gráfico de superfície GS para cationização das hemiceluloses com CHMAC.....	84
Figura 23: Gráfico de Pareto para GS com agente eterificante ETA.	86
Figura 24: Gráfico de superfície de resposta para GS das HC utilizando ETA como agente eterificante.	86
Figura 25: Gráfico de pareto para massa molar viscosimétrica para o agente eterificante. CHMAC.	89
Figura 26: Gráfico de superfície para massa molar viscosimétrica para o agente eterificante CHMAC.	90
Figura 27: Gráfico de Pareto massa molar viscosimétrica para agente eterificante ETA.....	91
Figura 28: Gráfico de Superfície massa molar viscosimétrica média utilizando agente eterificante ETA.	92
Figura 29: FT-IR das hemiceluloses catiônicas obtidas por meio da reação de eterificação com CHMAC.	93
Figura 30: FT-IR das hemiceluloses catiônicas obtidas por meio da reação de eterificação com ETA.	94
Figura 31: Representação esquemática da dupla camada elétrica nas vizinhanças de uma interface sólido-líquido.....	98
Figura 32: Esquematização do aparato experimental em bancada para aquisição de imagens da floculação.....	111
Figura 33: Diagramas de coagulação para ensaios de tratabilidade com 15 min de sedimentação para GS (a) 0,25, (b) 0,59 e (c) 0,81.	114
Figura 34: Diagramas de coagulação para ensaios de tratabilidade com 30 min de sedimentação para GS (a) 0,25, (b) 0,59 e (c) 0,81.	115
Figura 35: Diagramas de coagulação para ensaios de tratabilidade com 45 min de sedimentação para GS (a) 0,25, (b) 0,59 e (c) 0,81.	117
Figura 36: Distribuição do tamanho de partículas para floculação com HC GS 0,25 e HC GS 0,59.	122

LISTA DE FIGURAS APÊNDICE

Figura A.1: Desejabilidade e valores preditos de deslignificação	150
Figura C.1: Desejabilidade razões molares para otimização do GS com CHMAC.....	155
Figura C.2: Condições de desejabilidade ETA.	156
Figura C.3: Desejabilidade para massa molar para reação de eterificação com CHMA	158
Figura C.4: Desejabilidade massa molar para reação de eterificação com ETA ..	159

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição estrutural dos materiais lignocelulósicos.....	25
Tabela 2: Composição química de resíduos agroindustriais.	27
Tabela 3: Métodos de pré-tratamento do material lignocelulósico.	31
Tabela 4: Métodos de deslignificação organossolve, oxidativo e OxiOrganossolve.	34
Tabela 5: Planejamento Fatorial 2^3 para análise preliminar do processo de deslignificação utilizando 10 g do sabugo de milho.....	37
Tabela 6: Valores decodificados e suas respectivas relações utilizadas na etapa de deslignificação no planejamento 2^3	38
Tabela 7: PCC do método OxiOrganossolve para deslignificação do sabugo de milho (k= Concentração solução alcoólica básica, Volume de etanol (EtOH) e Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) para análise de regressão e superfície de resposta.....	39
Tabela 8: Valores decodificados e suas respectivas relações utilizadas na etapa de deslignificação no PCC para 10 g de sabugo de milho.	40
Tabela 9: Fatores de conversão para os componentes que compõe as frações de celulose e hemiceluloses.	44
Tabela 10: Caracterização dos polímeros estruturais do sabugo de milho.....	48
Tabela 11: Resultados obtidos nos ensaios de deslignificação 2^3	49
Tabela 12: Resultados obtidos de deslignificação OxiOrganossolve do sabugo de milho para o PCC.....	54
Tabela 13: Teste de Scott-Knott para ensaios deslignificação OxiOrganossolve.	61
Tabela 14: Efeito da granulometria na deslignificação OxiOrganossolve do SM.	63
Tabela 15: Principais bandas identificadas para os polímeros lignina, celulose e hemiceluloses.	66
Tabela 16: Viscosidade e massa molar viscosimétrica da celulose e hemiceluloses extraídas pelo método OxiOrganossolve.	67
Tabela 17: Levantamento bibliográfico de reações de eterificação para obtenção de hemiceluloses catiônicas.....	72
Tabela 18: PCC para etapa de cationização com CHMAC e os respectivos valores decodificados e suas relações para 0,5 g de HM.	77
Tabela 19: PCC para etapa de cationização com ETA e os respectivos valores decodificados e suas relações para 0,5 g de HM.	78

Tabela 20: Grau de substituição das hemiceluloses catiônicas obtidas por reação de eterificação utilizando CHMAC e ETA como agentes eterificantes.....	82
Tabela 21: Variação da massa molar viscosimétrica média obtida nas reações de cationização em função dos agentes eterificantes.	88
Tabela 22 : Expressões de diâmetro equivalente para determinação do tamanho de um agregado	103
Tabela 23: Levantamento bibliográfico dos principais flocculantes poliméricos de base natural aplicados no tratamento físico-químico de água ou efluente	105
Tabela 24: Levantamento bibliográfico do uso de hemiceluloses catiônicas no tratamento de efluentes.....	108
Tabela 25: Caracterização analítica da água bruta antes da realização dos ensaios de tratabilidade, seguindo procedimentos descritos em Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (SMEWW), 23ª edição 2017.....	110
Tabela 26: Parâmetros adotados na realização dos ensaios para construção dos diagramas de coagulação.	110
Tabela 27: Configurações da câmera fotográfica para aquisição de imagens dos flocos formados durante a floculação.....	112
Tabela 28: Valores de potencial zeta das HC e da associação entre HC e água.	119

LISTA DE TABELAS APÊNDICES

Tabela A.1: ANOVA para etapa preliminar do método de deslignificação.....	148
Tabela A.2: Efeitos estimados para etapa preliminar do método de deslignificação.....	148
Tabela A.3: Análise de Variância para deslignificação PCC.	148
Tabela A.4: Análise dos efeitos para PCC deslignificação.	149
Tabela A.5: Análise de Variância para temperatura máxima PCC.	149
Tabela A.6: Análise dos efeitos para PCC deslignificação.	149
Tabela C.1: ANOVA para cationização das hemiceluloses com CHMAC.	154
Tabela C.2: Efeitos estimados da cationização das hemiceluloses com CHMAC.....	154
Tabela C.3: ANOVA cationização ETA.	155
Tabela C.4: Análise dos efeitos ETA.	156
Tabela C.5: ANOVA CHMAC Massa Molar.	157
Tabela C.6: Análise dos efeitos CHMAC Massa molar.....	157
Tabela C.7: ANOVA Massa molar ETA.	158
Tabela C.8: Análise dos efeitos massa molar ETA.....	159

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ANOVA - Análise de variância
ATR - Reflectância Total Atenuada
CE - Celulose
CHMAC - 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio
CLAE - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento
CTSP - polissacarídeos catiônicos de semente de tamarindo
CUEN - Cuproetilenodiamina
DBO - demanda bioquímica e oxigênio (DBO)
DMC - [2-(methacryloyloxy) ethyl] trimethylammonium chloride
DMSO - Dimetilsulfóxido
DQO - demanda química de oxigênio (DQO)
DTP - Distribuição do tamanho de partículas
EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ERT - Eficiência de remoção de turbidez
ETA - cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio
EtOH - Etanol
FT-IR - espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier
GP - Grau de polimerização
GS - Grau de substituição
GTMAC - glycidyltrimethylammonium chloride
H₂O₂ - Peróxido de Hidrogênio
HC - Hemiceluloses Catiônicas
HM - Hemiceluloses
HMR - Hidroximetilfurfural
IHP - *Inner Helmholtz Plane*
IPEA - Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
MSR - Metodologia de superfície de resposta
MMv_m - massa molecular viscosimétrica média
NaOH - Hidróxido de sódio
(η_r) - viscosidade relativa

(η_{sp}) - viscosidade específica

[η] - viscosidade intrínseca

ODS - Objetivos de desenvolvimento sustentável

OHP - *Outer Helmholtz Plane*

ONU - Organização das Nações Unidas

PAM - poliacrilamida

PCC - Planejamento composto central

PEI - polietilenoimina

PHAA - Peróxido de hidrogênio e ácido acético

PIB - Produto interno bruto

SM - Sabugo de milho

SMEWW - *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*

TSG - Tanino catiônico

USDA - Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	17
CAPÍTULO II – OBJETIVOS	21
FLUXOGRAMA GERAL DA PESQUISA	22
CAPÍTULO III – DESLIGNIFICAÇÃO OXIORGANOSSOLVE DO SABUGO DE MILHO	23
1.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DA ETAPA DE DESLIGNIFICAÇÃO BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	23
1.1. Produção agrícola do milho e resíduos agroindustriais	23
1.2. Biomassa lignocelulósica: celulose, hemiceluloses e lignina.....	24
1.3. Hemiceluloses extraídas do sabugo de milho	27
1.4. Biorrefinaria a partir de resíduos agroindustriais	28
1.5. Métodos de deslignificação da biomassa lignocelulósica	29
2. MATERIAL E MÉTODOS DA ETAPA DE DESLIGNIFICAÇÃO OXIORGANOSSOLVE.....	36
2.1. Método de deslignificação do sabugo de milho pelo método OxiOrganossolve	36
2.2. Planejamento Fatorial 2^k para identificação das variáveis significativas e suas interações	37
2.3. Planejamento Composto Central (PCC) para otimização do método de deslignificação a partir da análise de regressão e superfície de resposta	38
2.4. Caracterização da biomassa e polpa celulósica obtida com os ensaios de deslignificação OxiOrganossolve	41
2.4.1. Determinação do teor de lignina insolúvel e solúvel presente na polpa celulósica	41
2.4.2. Determinação dos carboidratos estruturais da biomassa lignocelulósica por CLAE	42
2.4.3. Determinação do teor de celulose e hemicelulose.....	43
2.5. Obtenção das frações de celulose, hemiceluloses e lignina	44

2.6.	Análise do efeito da granulometria do sabugo de milho na eficiência de deslignificação	45
2.7.	Determinação da massa molar viscosimétrica média para celulose e hemiceluloses	45
2.8.	Cálculo do rendimento das frações poliméricas	47
2.9.	Análise estatística dos resultados obtidos na etapa de deslignificação	47
3.RESULTADOS E DISCUSSÃO DA DESLIGNIFICAÇÃO DO SABUGO DE MILHO PELO MÉTODO OXIORGANOSOLVE		48
3.1.	Caracterização do sabugo de milho	48
3.2.	Deslignificação etapa preliminar para análise dos efeitos das variáveis	49
3.3.	Planejamento Composto Central para deslignificação do sabugo de milho.....	53
3.4.	Análise volumétrica relação EtOH/H ₂ O ₂ 1:1	62
3.5.	Efeito da granulometria na deslignificação OxiOrganossolve	62
3.6.	Caracterização espectroscópica das frações poliméricas obtidas por FT-IR.....	64
3.7.	Caracterização das frações poliméricas celulose e hemiceluloses por viscosidade e massa molar viscosimétrica	67
3.8.	Rendimento das frações poliméricas obtidas.....	68
4.CONCLUSÃO PARCIAL ETAPA DA ETAPA DE DESLIGNIFICAÇÃO PELO MÉTODO OXIORGANOSOLVE.....		68
CAPÍTULO IV – CATIONIZAÇÃO DAS HEMICELULOSES		70
1.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA CATIONIZAÇÃO DAS HEMICELULOSES		70
1.1.	Biorrefinaria de hemiceluloses	70
1.2.	Modificações das hemiceluloses	70
1.3.	Reação de cationização de hemiceluloses com uso dos agentes eterificantes CHMAC e ETA	73
2.MATERIAIS E MÉTODOS DA ETAPA DE CATIONIZAÇÃO DAS HEMICELULOSES EXTRAÍDAS DO SABUGO DE MILHO.....		76
2.1.	Cationização das hemiceluloses	76

2.2.	Planejamento Composto Central (PCC) para cationização das hemiceluloses	76
2.3.	Determinação do grau de substituição (GS) das hemiceluloses catiônicas por análise elementar	79
2.4.	Caracterização espectroscópica das frações poliméricas por Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR).....	79
2.5.	Determinação da massa molar viscosimétrica média das hemiceluloses e seus derivados catiônicos	79
2.6.	Determinação do potencial zeta das hemiceluloses catiônicas e dos ensaios de floculação.....	80
2.7.	Análise estatística dos resultados obtidos na etapa de cationização.....	81
3.RESULTADOS E DISCUSSÃO DA CATIONIZAÇÃO DAS HEMICELULOSES		81
3.1.	Análise estatística do GS para o agente eterificante CHMAC	82
3.2.	Análise estatística do GS para o agente eterificante ETA	85
3.6.	Caracterização espectroscópica das hemiceluloses catiônicas obtidas pela reação de eterificação das HC por FT-IR.....	93
4.CONCLUSÕES PARCIAIS ETAPA DE CATIONIZAÇÃO DAS HEMICELULOSES		95
CAPÍTULO V – APLICAÇÃO DAS HEMICELULOSES CATIÔNICAS COMO FLOCULANTE POLIMÉRICO DE BASE NATURAL APLICADO NO TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE ÁGUA.....		
1.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA FLOCULANTES POLIMÉRICOS DE BASE NATURAL E TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES.....		97
1.1.	Tratamento de água para abastecimento e diagramas de coagulação.....	97
1.2.	Avaliação morfológica dos flocos	102
1.3.	Floculantes poliméricos de base natural aplicados ao tratamento de efluentes ou água	103
1.4.	Hemiceluloses catiônicas aplicadas no tratamento de efluentes ou água.....	107

**2.MATERIAIS E MÉTODOS PARA APLICAÇÃO DAS HEMICELULOSES
CATIÔNICAS COMO FLOCULANTE POLIMÉRICO DE BASE NATURAL NO
TRATAMENTO DE ÁGUA..... 109**

- 2.1. Estabelecimento dos diagramas de coagulação/floculação para tratamento de água
109
- 2.2. Avaliação da formação de flocos por análise de imagens digitais 111
- 2.3. Processamento e análise das imagens digitais..... 112
- 2.4. Diâmetro de feret (dF), dimensão fractal (Df) e distribuição total de partículas
(DTP) 112
- 2.5. Estudo do potencial zeta da água em conjunto com as HC 113

**3.RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS ENSAIOS DE TRATABILIDADE DA
ÁGUA 113**

- 3.1. Ensaios de tratabilidade para estabelecimento dos diagramas de coagulação.... 113
- 3.2. Análise do potencial zeta..... 119
- 3.3. Análise da morfologia dos flocos 121

**4.CONCLUSÕES PARCIAIS DA APLICAÇÃO DAS HC COMO
FLOCULANTE POLIMÉRICO DE BASE NATURAL NO TRATAMENTO DE ÁGUA
125**

CONCLUSÕES 126

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 128

**APENDICÊ A - CÁLCULO PARA CONVERSÃO DE RAZÃO MOLAR PARA
VOLUME DE CHMAC OU ETA E MASSA DE NAOH..... 128**

**APENDICÊ B – DADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA DA ETAPA DE
DESLIGNIFICAÇÃO OXIORGANOSSOLVE..... 148**

**APENDICÊ C – DADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA DA ETAPA DE
CATIONIZAÇÃO DAS HEMICELULOSES 151**

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

Segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) o Brasil destaca-se por ser um dos maiores exportadores de alimentos do mundo e esta produtividade resulta numa alta demanda de métodos para gestão de resíduos, estima-se que a produção agrícola mundial seja da ordem de 7,26 Gt, e que o volume de resíduos secos vegetal atinja o equivalente a 140 Gt, fazendo com que essa enorme quantidade de resíduos se torne um agravante ambiental (EMBRAPA, 2020).

Nesse contexto, os resíduos agroindustriais, são em sua maioria biomassa lignocelulósica, majoritariamente constituída por estruturas entrelaçadas de celulose, hemiceluloses e lignina, frações poliméricas que por meio da biorrefinaria podem ser transformadas em produtos com valor agregado. Entretanto, a conversão de lignocelulósicos em biomateriais não ocorre diretamente, assim, tecnologias de pré-tratamento são aplicadas para fracionar a biomassa lignocelulósica para agregação de valor e obtenção de materiais como, biocombustíveis, poliésteres, bio-óleo, bioplásticos, tecidos, papel, espessantes, adoçantes (xilitol), entre outros. Atualmente na agroindústria, estes resíduos são utilizados em caldeiras como geradores de energia (Yuan *et al.*, 2021, Hernández-Guzmán *et al.*, 2016, Jazini *et al.*, 2017; Vallejos; Area, 2017; Baruah *et al.*, 2018; Kawaguchi *et al.*, 2016; Rawindran *et al.*, 2024; Rawindran *et al.*, 2021; Rawindran *et al.*, 2016).

Desta maneira, o interesse em aproveitar a biomassa como matéria-prima lignocelulósica é mais que necessário para a produção de uma nova geração de biocombustíveis, biomateriais e produtos com valor agregado a longo prazo em substituição aos derivados petrolíferos, por isto, estão cada vez mais presentes nas discussões econômicas, políticas e científicas. No entanto, para que este cenário seja possível é necessário avanços tecnológicos para uma matriz mais sustentável e diversa a curto, médio e longo prazo. Pensando nisso, o reaproveitamento de resíduos agroindustriais é uma das oportunidades para um cenário de destaque na busca pela sustentabilidade.

Existem na literatura diversos métodos de pré-tratamento os quais envolvem princípios químicos, físicos e/ou biológicos. Segundo Ek, Gellerstedt e Henriksson (2009) a polpa celulósica pode ser convertida em diversos produtos, o objetivo do pré-tratamento deve variar em relação à destinação de seus constituintes, mesmo assim, de maneira geral visa quebrar a ligação da lignina para acesso à celulose e hemiceluloses.

Segundo Fengel e Wegener (1989) o pré-tratamento deve remover totalmente a lignina, por meio de quebra de ligações químicas, sem ataque químico aos polissacarídeos, no entanto, não há nenhum método que consiga satisfazer totalmente esses requisitos, sendo três requisitos importantes: 1) mínimo resíduo de lignina na polpa celulósica (holocelulose); 2) mínima perda de polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) e 3) mínima degradação oxidativa e/ou hidrolítica da celulose.

Para isso os setores buscam constantemente novos métodos, que considerem os princípios da sustentabilidade, para aprimorar os sistemas de extração das frações poliméricas visando maior rendimento da etapa de extração, menor custo de operação e manutenção, maior velocidade de operação e, principalmente menor degradação das estruturas químicas das cadeias poliméricas da celulose e hemiceluloses (Rawindran *et al.*, 2024; Velvizhi *et al.*, 2022; Sidana; Yadav, 2022).

Nesse contexto, o enfoque principal desta pesquisa foi o estabelecimento de um novo método de deslignificação a partir do uso sinérgico entre etanol (70%), hidróxido de sódio (NaOH), e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) denominado como OxiOrganossolve, visando o desenvolvimento de uma metodologia rápida e com menos gasto de reagentes. Assim, alinhado com o princípio da química verde (reagentes químicos menos tóxicos e agressivos), oferecendo menor impacto ambiental alinhado com as ODS 9 (Indústria, Inovação e Infraestrutura) e ODS 12 (Consumo e Produção Responsáveis), para a extração de hemiceluloses que por meio da biorrefinaria foram cationizadas para síntese de um floculante polimérico de base natural.

A associação entre o método oxidativo e organossolve é recente na literatura e seus mecanismos de atuação não são completamente conhecidos. Wu *et al.*, 2024 investigaram a oxidação em fase organossolve do sabugo de milho à pressão e temperatura ambiente, utilizando etanol com teores de Fe²⁺ (FeSO₄.7H₂O) e diferentes concentrações de H₂O₂ a 90 rpm por 24 h. De acordo com os autores a associação poderia efetivamente liberar H⁺ e OH⁻ que induzem a quebra das ligações químicas entre lignina e polpa celulósica.

Ademais, não existem relatos na literatura de utilização do método OxiOrganossolve proposto nesta pesquisa, sendo o principal avanço do trabalho desenvolvido, resultando no depósito de pedido de patente. Como outrora citado, a deslignificação ou pré-tratamentos visam a extração das frações poliméricas presentes na biomassa lignocelulósica, obtendo assim, estes carboidratos (celulose e hemiceluloses) ou lignina que por meio da biorrefinaria podem ser valorados (Jiang *et al.*, 2020, Mohite *et al.*, 2022).

Recentemente os flocculantes poliméricos de base natural têm emergido como uma tecnologia promissora no setor de saneamento a partir do uso de polímeros orgânicos extraídos de fontes naturais para o tratamento de efluentes ou água. Em geral, os flocculantes poliméricos obtidos a partir de resíduos da biomassa possuem como maior vantagem sua biodegradabilidade, baixa toxicidade, baixa corrosividade sobre o sistema de distribuição, redução do volume de lodo formado com potencial uso na fertilização de solos com custos de tratamento e manuseio reduzidos (Choy *et al.*, 2014, Kurniawan *et al.*, 2020).

A modificação de polímeros naturais de elevado peso molecular e alta densidade de carga, principalmente catiônicas, têm sido estudados como uma alternativa para produção de flocculantes orgânicos. A eficiência de um processo de floculação é influenciada pelas propriedades do flocculante, como densidade de carga, áreas superficiais, potencial zeta, entre outros (Vuoti, Narasimha, Reinikainen, 2018).

O uso de hemiceluloses catiônicas (HC) no tratamento de efluentes, teve início como auxiliar de coagulação no tratamento de águas residuárias (Landim *et al.*, 2013), recentemente, o uso como coagulante primário foi impulsionado no tratamento de efluente sintético de laticínio (Pacheco *et al.*, 2022, Tomé *et al.*, 2023). É válido ressaltar que os estudos até então seguiram o mesmo método de extração e síntese das hemiceluloses catiônicas, a partir do método clorito-ácido para deslignificação, com uso do clorito de sódio em associação com o ácido acético, e uso do *cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio* (ETA) como agente etericante para cationização das hemiceluloses obtendo HC com grau de substituição (GS) $0,41 \pm 0,06$.

Dentro disso, Zhou *et al.* (2015) observaram que a quantidade de grupos amina e o pH da suspensão influencia em diversas cargas superficiais com diferentes potenciais zeta já que os grupos amina podem atuar como aceitadores de prótons devido ao par livre de elétrons no átomo de nitrogênio, portanto, em pH ácido ocorre protonação e em pH básico desprotonação.

A partir do levantamento bibliográfico foi identificado que as HC atuavam como coagulante/flocculante predominantemente em regiões de pH básico, desta forma, aliado ao fato da protonação ou desprotonação ocorrer em função do pH, alguns questionamentos foram levantados, norteadoras deste trabalho, como:

- 1) as HC sintetizadas e aplicadas até então como flocculante polimérico de base natural estariam com excesso de carga?
- 2) HC com menor ou maior grau de substituição promoveria também coagulação/floculação?

3) o mecanismo de coagulação das HC ocorreria por adsorção e neutralização de cargas?

Nesse sentido, criou-se a motivação para a parte desta pesquisa que visa a aplicação das HC como coagulante primário, investigando a atuação de HC com diferentes graus de substituição, ou seja, com diferentes densidades de cargas. Por isto, a segunda etapa desta pesquisa foi direcionada para investigar a atuação de dois agentes eterificantes, o ETA (já comumente utilizado) e em contrapartida o *3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio* (CHMAC), reagente com menor custo e menor periculosidade, para a obtenção de HCs com diferentes GS.

Por fim, a última etapa da pesquisa teve enfoque na investigação da atuação de três HC com diferentes GS no tratamento de água por meio de diagramas de coagulação. Os ensaios foram realizados em *jartest* tendo como variável resposta a eficiência de remoção de turbidez, como também, a avaliação da morfologia dos flocos por meio da distribuição do diâmetro de partículas e potencial zeta.

CAPÍTULO II – OBJETIVOS

O objetivo principal desta pesquisa foi a valoração do resíduo agroindustrial, sabugo de milho, para extração das hemiceluloses, seguida de síntese de hemiceluloses catiônicas (HC) para aplicação como floculante polimérico de base natural para tratamento de água de abastecimento.

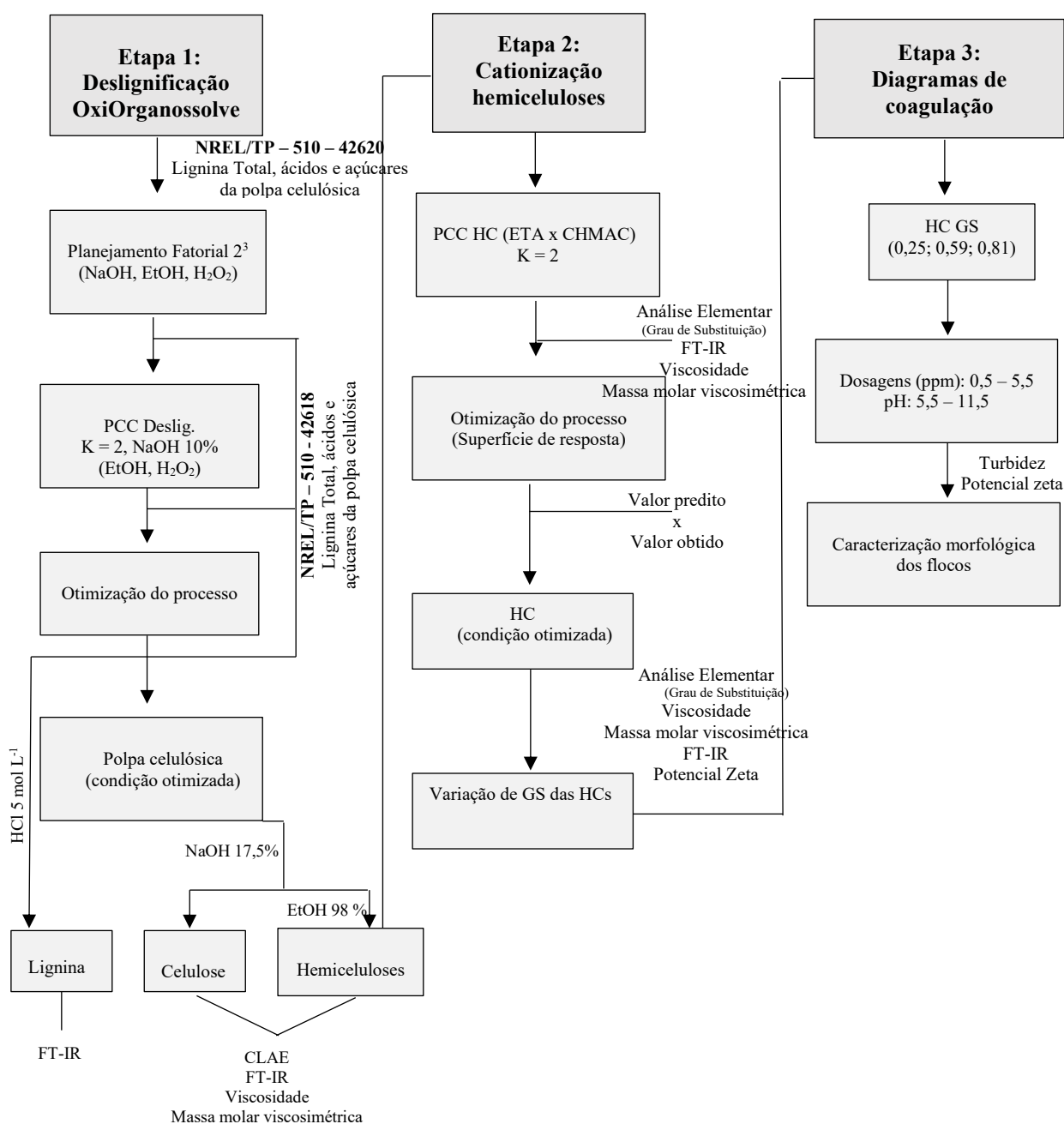
Para isto, os objetivos específicos foram:

- Extrair e caracterizar as hemiceluloses do sabugo de milho, estabelecendo condições experimentais ótimas pelo método OxiOrganossolve para deslignificação;
- Sintetizar hemiceluloses catiônicas com diferentes GS pela reação de eterificação para cationização das hemiceluloses pelo uso de dois agentes eterificantes 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio (CHMAC) e cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA);
- Avaliar o processo de coagulação/floculação utilizando as HC com diferentes graus de substituição no tratamento da água superficial doce.

FLUXOGRAMA GERAL DA PESQUISA

A pesquisa foi desenvolvida em três etapas, apresentadas na Figura 1 em um fluxo geral, as etapas um e dois correspondem à otimização do processo de biorrefinaria do sabugo de milho, iniciando pela etapa de deslignificação da biomassa pelo método OxiOrganossolve e a funcionalização das hemiceluloses (cationização), enquanto a etapa 3 refere-se à aplicação no tratamento de água.

Figura 1: Fluxograma geral das fases de estudo para obtenção e aplicação de materiais.



CAPÍTULO III – DESLIGNIFICAÇÃO OXIORGANOSSOLVE DO SABUGO DE MILHO

1. Revisão Bibliográfica da etapa de deslignificação biomassa lignocelulósica

1.1. Produção agrícola do milho e resíduos agroindustriais

A safra global de milho 2023/24 segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) deve ultrapassar os 1,22 bilhão de toneladas. Atualmente, os Estados Unidos seguido da China e Brasil são os maiores produtores de milho, sendo o Brasil em 2023 responsável pela colheita de 118,5 milhões de toneladas. Segundo a EMBRAPA o milho é a segunda principal cultura brasileira entre os grãos, estando atrás apenas da soja. Para 2023/24 a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) prevê uma produção total de 114,1 milhões de toneladas, com decréscimo em relação à safra anterior.

Segundo a CONAB atualmente no país existem 20.837,6 mil hectares de terras destinadas ao cultivo e colheita de milho, com uma produtividade média de 5.478 kg/ha. A primeira safra 2023/24 atualmente representa uma produção de 114.144,3 mil toneladas, devido às instabilidades climáticas principalmente no sul do país ocasionadas pelo *El nino* há uma redução de produtividade de 13,8%.

Conforme o Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA), no primeiro semestre de 2024 o agronegócio já corresponde em 23,8% do produto interno bruto (PIB) brasileiro, além disso, corresponde a 47,06% de participação monetária nas exportações do país.

Nesse sentido, a produção agroindustrial no país tem grande destaque econômico, tecnológico e científico, assim, tendo em vista a busca por uma produção que aplique os princípios da sustentabilidade é desejado o maior índice de aproveitamento das etapas de produção, por isto, os resíduos agroindustriais têm se destacado cada vez mais por sua enorme gama de destinação.

A Organização das Nações Unidas (ONU) destaca em sua Agenda 2030 que para o desenvolvimento sustentável é necessário a garantia de padrões sustentáveis de produção e consumo, especificamente, voltado para a redução de geração de resíduos recomendando estratégias de economia circular para prevenção, redução, reciclagem e/ou reutilização dos resíduos. A União Europeia também estabeleceu uma comissão a fim de traçar estratégias de bioeconomia a fim de promover exponencialmente ações que visem a economia circular e biorrefinaria.

Segundo Kour *et al.* 2023 as indústrias de base agrícola geram anualmente cerca de 1,3 bilhões de toneladas de resíduos e sua maior fração é eliminada por incineração ou aterro. Ademais, Capanoglu *et al.* (2022) destaca que a pegada de carbono associada a estes resíduos agroindustriais que são manejados incorretamente é equivalente a uma acumulação anual de 3,3 bilhões de toneladas de CO₂ na atmosfera, representando para o setor agroindustrial um impacto ambiental a ser mitigado.

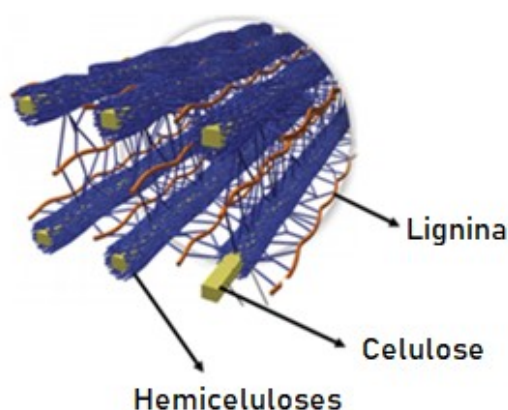
Segundo Prado-Acebo *et al.* (2024) os resíduos agroindustriais podem ser classificados em resíduos agrícolas (quando gerados dentro da propriedade rural) ou resíduos industriais (fora da propriedade destinado a produção de grãos e demais produtos). Os resíduos do campo são aqueles gerados antes ou durante a colheita, como folhas, caules, cachos, enquanto os resíduos do processo industrial são gerados após, em geral cascas, raízes, borras, entre outros. No entanto, essa superprodução de resíduos apresenta um potencial ainda pouco explorado de multivalorização, podendo ser aproveitados para produção de uma gama de produtos incluindo biocombustíveis, biofertilizantes, biogás, biopolímeros, entre outros.

Nesse sentido, os resíduos agroindustriais são constituídos principalmente por um material denominado como biomassa lignocelulósica, ou seja, celulose e hemiceluloses interligados por lignina e outros constituintes como proteínas, cinzas, ácidos orgânicos e materiais não estruturais (Prado-Acebo *et al.*, 2024, Radionova *et al.*, 2022). Dos resíduos do milho, o sabugo localiza-se na parte central das espigas, onde os grãos ficam presos. É o rejeito que se obtém após a espiga ser debulhada para a retirada dos grãos de milho (Silva, 2018).

1.2. Biomassa lignocelulósica: celulose, hemiceluloses e lignina

A estrutura dos materiais lignocelulósicos é constituída por uma parede celular formada por biopolímeros, estes são: celulose, hemicelulose e lignina, assim como ilustrado na Figura 2 e apresentado na Tabela 1.

Figura 2: Estrutura biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de Pacheco, 2021.

Tabela 1: Composição estrutural dos materiais lignocelulósicos.

	Lignina	Celulose	Hemiceluloses
	Fenilpropanóides:		• Hexoses;
		• D -anidroglucopirranose	• Pentoses
Estrutura	• Coniferil (G);	• celobiose dissacarídica	• Ácidos urônicos
Química	• Sinapil (S);		
	• p – cumaril (H)		
	• β -O-4;	• Ligação glicosídicas β -1,4	• Ligação
Ligações	• 5-5 ou ligação <u>bifenil</u> ;	• Redes de ligação de hidrogênio.	glicosídicas β -1,4;
entre as	• β -5;		• Ligação glicosídica
unidades	• α -O-4;		glicosídicas β -
	• Entre outras.		1,2,3,6.
Grau	-	100-10000	<200
polimérico			
Estrutura	Amorfa	Cristalina e amorfa	Amorfa

Fonte: Linger *et al.*, (2014); Sethupathy *et al.*, 2022; Parthasarathi *et al.*, 2011; Banu *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2021.

A lignina é um polímero heterogêneo aromático, amorfo que confere características de resistência mecânica, hidrofobicidade e indigestibilidade às paredes das células vegetais. Sua

estrutura se dá por compostos fenólicos e não fenólicos, no entanto é constituído principalmente por unidades fenilpropanóides (p-cumaril (H), sinapil (S), coniferil (G)) (Sindhu *et al.*, 2016).

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

A celulose é um polímero formado pela ligação de unidades de glicose, em geral, as cadeias lineares de celulose contêm 500-14.000 unidades variando em função da origem vegetal. Possui uma propriedade estável devido à sua alta cristalinidade e feixes bem ordenados de cadeia polimérica, no entanto, várias regiões destas cadeias dispostas de maneira menos organizada dão origem à região amorfa da celulose (Saini; Saini; Tewari, 2015, Sidana; Yadav, 2022).

Apesar das moléculas de celulose consistirem em unidades de D -anidroglicopirranose ligadas covalentemente por ligações glicosídicas, a celobiose dissacarídica é a unidade básica de repetição, ou seja, o monômero da celulose. Cada unidade de D -anidroglicopirranose tem três grupos hidroxila altamente reativos formando as redes de ligações de hidrogênio. As fibras de celulose são cobertas com uma matriz composta por lignina e hemicelulose (Wang *et al.*, 2021).

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

Deste modo, os resíduos agroindustriais lignocelulósicos constituem-se como uma grande fonte de recursos para obtenção de compostos de grande valor agregado. Além disso, possuem composição química variada. Na Tabela 2 estão apresentados os principais resíduos do setor e suas composições em % do peso com relação a matéria seca, o sabugo de milho,

biomassa utilizada na pesquisa, possui teores de lignina variando entre 14 a 18%, celulose entre 40 a 45% enquanto hemiceluloses 31 a 39%.

Tabela 2: Composição química de resíduos agroindustriais.

MATERIAL	LIGNINA	CELULOSE	HEMICELULOSES	CINZAS
Sabugo de milho	14 - 18	40 - 45	31 - 39	-
Gramíneas	10-30	25-40	25-50	-
Casca de madeira	30-55	22-40	20-38	0,8
Caule do milho	3-5	39-47	26-31	12-16
Palha de trigo	13-15	37-41	27-32	11-14
Palha de milho	7-21	38-40	28-35	3,6-7,0
Bagaço de cana	23-32	32-48	19-24	1,5-5
Palha de arroz	12-14	28-36	23-28	14-20
Casca de amendoim	40-45	20-30	10-15	-

Fonte: Kucharska, 2020; Kuhad; Singh, 1993; Reddy; Yang, 2005; Saini, 2024.

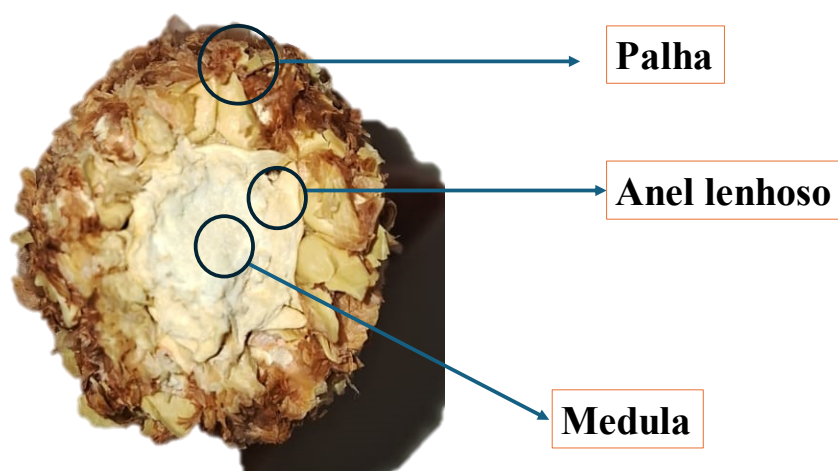
1.3. Hemiceluloses extraídas do sabugo de milho

Na Figura 3 está apresentado o sabugo do milho que é composto por três frações de tecido: palha, anel lenhoso e medula. A parte externa, palha, é leve e rígida e sua estrutura é enrugada, a parte central, anel lenhoso, é uma estrutura lignificada e muito rígida como um xilema lenhoso, já a parte interna, medula, é extremamente leve e sua estrutura é esponjosa. O joio, o anel lenhoso e a medula representam, no geral, 21,1%, 77,5% e 1,4% com base no peso seco em estufa, respectivamente (Kucharska, 2020; Takada, Niu e Saka, 2018).

Muitas espécies de milho em seu sabugo são compostas de hemiceluloses em teores próximos à celulose ou algumas vezes superior. Takada, Niu e Saka (2018) realizaram em seu

estudo a caracterização das frações teciduais do sabugo de milho (*Zea mays*) os autores relatam que as hemiceluloses são o componente principal em todas as frações do sabugo, principalmente no anel lenhoso correspondendo a 46,9%, sendo na palha do sabugo 41,4% e na medula 39,9%, o que coloca o sabugo de milho como uma fonte promissora para os derivados hemicelulósicos, enquanto a composição de celulose foi: 36,3% (palha), 31,6% (anel lenhoso) e 34,8% (medula).

Figura 3: Segmentação do sabugo de milho.



Fonte: A Autora (2024).

As hemiceluloses extraídas do sabugo de milho apresentam, em geral, uma estrutura química formada por ácido 4-O-metil-D-glucurônico, L-arabinose e D-xilose, na proporção 2:7:19 (Silva *et al.*, 1998). Arai *et al.* 2019 em seu estudo caracterizou o sabugo de milho e relatou a presença 29,9% xilana, 3,4% arabinano, 15,3% lignina total.

Takada, Niu e Saka (2018) relatam que no anel lenhoso há maiores concentrações de xilose, enquanto os teores de arabinose e galactose são menores, assim, para a fração da palha foi detectado 75,5% de xilose, 16,4% arabinose, 1,9% de ácido glucurônico e 2,8% de ácido acético, já para a fração do anel foi encontrado 89,8% de xilose, 8,0% de xilose, 0,4% de ácido glucurônico e 4,7% de ácido acético, enquanto na medula foi caracterizado 76,6% de xilose, 17,0% de arabinose, 1,0% de ácido glucurônico e 4,4% ácido acético.

1.4. Biorrefinaria a partir de resíduos agroindustriais

Segundo Shah *et al.*, (2022), a biorrefinaria é composta por vários processos que produzem uma gama de produtos valiosos a partir de biomassa e resíduos sólidos usando

processos de conversão. As operações da biorrefinaria geram resíduos mínimos, reduzindo assim a pressão sobre o meio ambiente e os serviços ecossistêmicos, por isso, a abordagem é considerada sustentável (Rawindran *et al.*, 2024).

Neste contexto, as biorrefinarias convertem a biomassa lignocelulósica em uma ampla gama de produtos para diversas necessidades do mercado por meio da alta integração de processos e baixa produção de resíduos. Alguns dos produtos que podem ser produzidos por biorrefinação incluem xilitol, usado como adoçante e também na fabricação de gomas de mascar (Vallejos; Area, 2017), goma xantana, usado como agente espessante e estabilizador em alimentos e medicamentos (Jazini *et al.*, 2017), biocombustíveis (Baruah *et al.*, 2018), ácidos orgânicos (por exemplo, cítrico acético, benzóico, láctico e succínico), enzimas microbianas (por exemplo, amilase, celulase, pectinase, xilanase, mananase), blocos de construção para polímeros de base biológica (por exemplo, fenilpropanóides, polihidroxialcanoatos) entre outros produtos e subprodutos (Kawaguchi *et al.*, 2016; Rawindran *et al.*, 2024).

Segundo Banu *et al.* (2021) as biorrefinarias de biomassa lignocelulósica devem integrar duas etapas principais no processo: 1) fracionamento de lignina, celulose e hemiceluloses usando tecnologias de pré-tratamento sustentáveis e de baixo custo e; 2) biorrefinação integrada para conversão das frações individuais em produtos com valor agregado.

1.5. Métodos de deslignificação da biomassa lignocelulósica

Para obter as frações poliméricas de lignina, celulose e hemiceluloses do material lignocelulósico é necessário realizar um pré-tratamento o qual possui objetivo principal, quebrar a ligação da lignina para obter acesso a polpa celulósica constituída de celulose e hemiceluloses (Fengel; Wegener, 1989, Velvizhi *et al.*, 2022).

Deste modo, o método de deslignificação utilizado para obter hemiceluloses que foram cationizadas para aplicação no tratamento de efluentes utilizado pelos autores Landim *et al.* (2013), Ribeiro *et al.* (2016) e (2017), Alves *et al.* (2022), Pacheco *et al.* (2022) e Tomé *et al.* (2023) foi a oxidação por clorito-ácido com uso de clorito de sódio e ácido acético.

A oxidação pelo método clorito-ácido utilizando uma solução mista de ácido acético e clorito de sódio em condições amenas tem sido considerada um dos métodos mais bem estabelecidos para remoção de lignina (Nan *et al.*, 2018). A solução acidificada de clorito de sódio dissocia-se em ânion cloro altamente reativo (ClO_2^-) e ânion cloreto (Cl^-) que removem seletivamente a lignina. No entanto, em alguns casos também podem afetar os polissacarídeos

(celulose e hemiceluloses) durante o processo, o que pode ser um inconveniente quando estes são desejáveis.

No entanto, segundo Berni, Bajay e Gorla (2010) o uso de métodos oxidativos com uso de reagentes químicos a base de cloro é desincentivado, na Convenção de Estocolmo em 2001 foi defendido o seu banimento em todos os países devido à uma série de reações que liberam compostos organoclorados para atmosfera. Atualmente a maior parte dos processos industriais utilizam processos totalmente livre de cloro substituindo-o por oxigênio, peróxido de hidrogênio ou ozônio.

Ademais, alguns métodos podem solubilizar a lignina, outros hidrolisar a fração de hemicelulose completamente. Desta forma, existem várias metodologias e seu uso deve variar de acordo com a finalidade desejada, uma vez que também alguns deles podem degradar total ou parcialmente partes dos componentes (Sidana; Yadav, 2022). Na Tabela 3 está apresentado a classificação dos métodos e suas respectivas vantagens e desvantagens.

Sendo assim, existem os métodos físicos tais como o emprego de micro-ondas, ultrassom, extrusão, moagem, entre outros, que podem reduzir o tamanho da partícula e diminuir o grau de polimerização e cristalinidade. Métodos físico-químicos ou apenas químicos tais como explosões de: vapor, amônia, CO₂, meio ácido ou alcalino, entre outros, assim como existem os métodos biológicos, como pré-tratamentos com emprego de bactérias, fungos e enzimas (Radionova *et al.*, 2022; Velvizhi *et al.*, 2022).

Ademais, existem outros métodos, ou associação destes, o método mais comumente utilizado na indústria de celulose é a polpação *Kraft* devido, principalmente, a elevada eficiência de deslignificação resultando em uma popa celulósica de fácil embranquecimento. O método atua no material solubilizando a lignina, por meio do licor de cozimento à base de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio (Almeida, 2014).

Valim *et al.* (2017) utilizaram o método oxidativo básico como alternativa menos agressiva e livre de enxofre quando comparado a polpação *kraft*. A condição experimentalmente identificada como a mais adequada para o processo de deslignificação foi de 25°C com 4,5% (v/v) de H₂O₂, oxidando 54% da lignina total.

Tabela 3: Métodos de pré-tratamento do material lignocelulósico.

Método	Condições	Vantagens	Desvantagem	Referência
MÉTODO FÍSICO				
Moagem	As variáveis dependem do tipo de moedor. Variam entre frequência de moagem 60-330 rpm, diâmetro dos grânulos 6-25mm e tempo de moagem de até 23h	1. Operação simples; 2. Livre do uso de produtos químicos.	1. Processo demorado; 2. Alto consumo de energia; 3. Necessário tratamento secundário.	Rajaonarivony <i>et al.</i> , 2021 Mayer-Laigle <i>et al.</i> , 2018
Micro-ondas	Frequência 2450 MHz, 200–600 W, 6–10 min	1. Baixo tempo de operação; 2. Baixo custo operacional; 3. Baixo consumo de reagentes (caso utilize).	1. Alto investimento inicial; 2. Possível necessidade de associação com reagentes (ácido, básico, orgânico);	Kumar <i>et al.</i> , 2017 Radionova <i>et al.</i> , (2022) Sidana & Yadav (2022)
Ultrassom	Frequência de 10 a 100 kHz	1. Baixo tempo de operação; 2. Baixo custo operacional	1. Alto investimento inicial; 2. Possível necessidade de associação com reagentes (ácido, básico, orgânico);	Kumar <i>et al.</i> , 2017 Radionova <i>et al.</i> , (2022) Sidana & Yadav (2022)
Autohidrólise (explosão de vapor)	Temperatura 190–270 °C, tempo de residência 1–10 min, pressão 15–32 bar;	1. Operação simples; 2. Livre do uso de produtos químicos.	1. Alto custo do processo; 2. Diminuição do tamanho das partículas	Pielhop <i>et al.</i> , 2016 Rajaonarivony <i>et al.</i> , 2021
MÉTODO QUÍMICO				
Meio ácido	Ácidos diluídos ou concentrados (H ₂ SO ₄ , HCl, H ₃ PO ₄ , HNO ₃ , CH ₃ COOH) 0,2–30% p/p, 130–210 °C, 7–185 min, 2,02–10,13 bar	1. Operação simples; 2. Baixo custo;	1. Requer neutralização; 2. Formação de subprodutos na degradação da lignina 3. Condições de operação severa.	Sidana & Yadav (2022) Badal <i>et al.</i> , 2005 Solarte-Toro <i>et al.</i> , 2019
Meio alcalino	Bases (NaOH, KOH, Ca(OH) ₂ , NH ₄ OH) 1–1,5% p/p, 20–121°C, 1–144 h	1. Operação simples; 2. Baixo custo; 3. Bom rendimento de hemiceluloses.	1. É necessário lavagem da fração sólida; 2. É necessário neutralização; 3. Condições de operação severa.	Baruah <i>et al.</i> , 2018 Radionova <i>et al.</i> , (2022) Sidana & Yadav (2022)

Meio orgânico	Solventes orgânicos (etanol, metanol, dietilenoglicol, acetona, butanol, ácido acético, glicerol) 50–80% v/v, +/- catalisador externo, 160–220 °C, 15–60 min.	1. Maior viabilidade de obter lignina pura; 2. Relativamente rápido	1. Alto custo dos solventes; 2. Dificuldade operacional. 3. Necessidade de reciclagem dos solventes.	Kumar <i>et al.</i> , 2017 Radionova <i>et al.</i> , (2022) Sidana & Yadav (2022)
Oxidação úmida	Água + Na ₂ CO ₃ , 120–195 °C, pressão 12 bar, 10–30 min	1. Baixa demanda de energia (processo exotérmico); 2. Processo simples; 3. Processo rápido;	1. Alto custo de oxigênio; 2. Alto custo operacional	Kumar <i>et al.</i> , 2017 Radionova <i>et al.</i> , (2022) Sidana & Yadav (2022)
Líquidos iônicos	1-hexil-3-metilimidazólio trifluorometanossulfonato, 1,3 - dimetilimidazólio metilsulfato e Metilsulfato de 1-butil-3-metilimidazólio 90–130°C, 1–24 h	1. Condições de reação brandas; 2. Não há geração de produtos tóxicos;	1. Alto custo dos solventes; 2. Dificuldade com operação de substâncias viscosas;	Yoo <i>et al.</i> , 2017 Radionova <i>et al.</i> , (2022) Sidana & Yadav (2022)
MÉTODO BIOLÓGICO				
Meio microbiano	1. Fungos: Phanerochaete chrysosporium. Serpula lacrymans, etc; 2. Bactérias: Bacillus circulans, Sphingomonas paucimobilis, etc.	1. Baixo consumo de energia; 2. Condições de reações moderadas; 3. Não geração de produtos tóxicos.	1. Degradação da lignina e hemicelulose; 2. Processo demorado	Radionova <i>et al.</i> , (2022) Sidana & Yadav (2022)

Thomsen, Thygesen e Thomsen (2008) utilizaram um sistema composto por três reatores para tratamento hidrotérmico da palha do trigo. A primeira etapa do reator foi a pré-imersão a 80 °C, a segunda extração de hemiceluloses a 170-180 °C. Na terceira etapa a água adicionada passou em contracorrente à palha. Nessas condições, a maior parte da lignina foi retida na fração de fibra, o que resultou em um resíduo rico em lignina com alta energia de combustão. Os autores observaram que a adição de água teve efeito positivo na extração das hemiceluloses devido à redução da degradação da xilose e arabinose.

Na Tabela 4 está apresentado os métodos de deslignificação organossolve, oxidativo e OxiOrganossolve. O método organossolve emprega solventes orgânicos (álcoois, cetonas, ácidos orgânicos e ésteres) e possui boa solubilidade seletiva da lignina (Li *et al.*, 2018). No geral, o método organossolve solubiliza a lignina e/ou hemiceluloses na fase líquida e resulta em uma fração sólida rica em celulose.

As condições operacionais e atuação na deslignificação irá variar em função do solvente utilizado, porém o processo depende inicialmente da quebra de lignina antes de solubilizá-la. Em meio alcalino, a quebra das ligações β -éter é predominante (Rabelo *et al.*, 2023), já a hidrólise de ligações α -éter também poderá ocorrer em menor extensão se estiverem presentes unidades aromáticas da lignina contendo grupos fenólicos livres (Brogdon; Dimmel, 1996).

O método oxidativo com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) alcalino baseia-se nas reações químicas em que o agente oxidante (H_2O_2) dissocia-se no meio alcalino resultando no ânion hidroperóxido (HOO^-), o qual reage com o H_2O_2 excedente levando a formação do superóxido (O_2^-) e radical hidroxila (OH). Os radicais superóxido e hidroxila podem combinar-se e gerar água e oxigênio que atuam na oxidação de ligações moleculares da lignina (Dutra *et al.*, 2017; Gould, 1985).

Tabela 4: Métodos de deslignificação organossolve, oxidativo e OxiOrganossolve.

PRINCÍPIO	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	RESULTADOS	REFERÊNCIA
Organossolve	γ -Valerolactona /Água + H_2SO_4 Tempo (min): 40-140 Temperatura ($^{\circ}\text{C}$): 130-180 Sistema: Fechado	96%	González <i>et al.</i> , 2023
Organossolve	2-fenoxietanol + MIBK (derivado da acetona) + água + H_2SO_4 Tempo (min): 60 - 300 Temperatura ($^{\circ}\text{C}$): 110 - 150 Sistema: Fechado	> 99%	Zhang <i>et al.</i> , 2023
Oxidativo-ácido	H_2O_2 + CH_3COOH + H_2SO_4 Tempo (min): 120 Temperatura ($^{\circ}\text{C}$): 60 - 80 Sistema: Fechado	96%	Wen <i>et al.</i> , 2023
Oxidativo-ácido	H_2O_2 + acetato de etila + H_2SO_4 Tempo (dias): 2 - 3 Temperatura ($^{\circ}\text{C}$): ambiente Sistema: Fechado	97,2%	Wen <i>et al.</i> , 2022
Oxidativo-básico	H_2O_2 + NaOH Tempo (min): 180 Temperatura ($^{\circ}\text{C}$):	92,2%	Wang <i>et al.</i> , 2023
OxiOrganossolve	Reator: Sim H_2O_2 + NaOH + Na_2SiO_3 + DTPA Tempo (min): 60 Temperatura ($^{\circ}\text{C}$): 90 Sistema: Fechado	70%	Huang <i>et al.</i> , 2022
OxiOrganossolve	Acetona + Água + O_2 Tempo (min): 60 - 120 Temperatura ($^{\circ}\text{C}$): 150 - 175 Sistema: Fechado	97%	Kalogiannis <i>et al.</i> , 2020
OxiOrganossolve	H_2O_2 + NaOH (em solução a 20%), Na_2SiO_3 , DTPA, álcool etílico absoluto + Água Tempo (min): 60	80%	Huang <i>et al.</i> , 2020

Huang *et al.* (2020) em seu estudo propuseram o método peróxido de hidrogênio modificado, o licor de pré-tratamento foi preparado dissolvendo NaOH, Na₂SiO₃, ácido dietilenotriaminopentacético, H₂O₂ e etanol em água deionizada, em que suas concentrações finais foram 2,2% em peso, 0,4% em peso e 0,1% em peso, 0–3% em peso e 1-3% em peso, respectivamente. O licor foi então derramado em um béquer de 1 L contendo 20 g de peso seco de bambu na proporção de sólido para líquido de 1:10 (p:v) e depois agitado vigorosamente por 2 min. A mistura foi então colocada em um frasco de vidro pressurizado de 350 mL e selado com uma tampa de rosca. Os frascos foram então colocados em banho-maria com temperatura variando de 40 a 100 °C, e mantidos por 60 min. Ao final, o sólido e o líquido pré-tratados foram separados com um saco de pano e o sólido foi lavado substancialmente com água até que os efluentes tivessem pH neutro. Os resultados revelaram que uma remoção máxima de lignina de até 79,25% poderia ser alcançada a 100 °C.

González *et al.* (2023) investigaram a deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar por um sistema solvente composto de γ -Valerolactona (GVL)/água e baixa concentração de ácido sulfúrico (AS), considerando como variáveis temperatura, tempo de reação, GVL e concentração de AS no licor. Os autores aplicaram tratamentos com pontos extremos a 130–180 °C, 40–140 min, 43–77% em peso de GVL e 0–0,01 M de ácido sulfúrico, respectivamente, obteve-se deslignificação de 75% a 96% para bagaço de cana.

Wen *et al.* (2023) pesquisaram a associação entre peróxido de hidrogênio e ácido acético (PHAA), num sistema oxidativo ácido, a deslignificação com 60% de PHAA a 80 °C pode remover 81,9% de lignina da madeira de choupo. Enquanto Kalogiannis *et al.* (2020) investigaram o sistema OxiOrganossolve livre de ácido, 50 g de biomassa e a mistura solvente orgânico/água (na proporção de sólido para líquido de 1:10) foram adicionados ao reator autoclave que foi pressurizado com 100% de O₂ e depois aquecido até a temperatura desejada. As temperaturas de reação estudadas variaram entre 150 e 175 °C, enquanto os tempos de reação foram de 60 e 120 min, além disso, foi variado o tipo de solvente, sendo acetona, etanol e tetrahidrofurano em soluções 50/50 p/p com água obtendo eficiência máxima de deslignificação de 97%.

É válido ressaltar que a reação OxiOrganossolve para deslignificação da biomassa é um estudo recente e seus mecanismos de atuação ainda não são completamente conhecidos, variando em relação ao tipo de fase solvente como também o meio, ácido ou básico. Ademais,

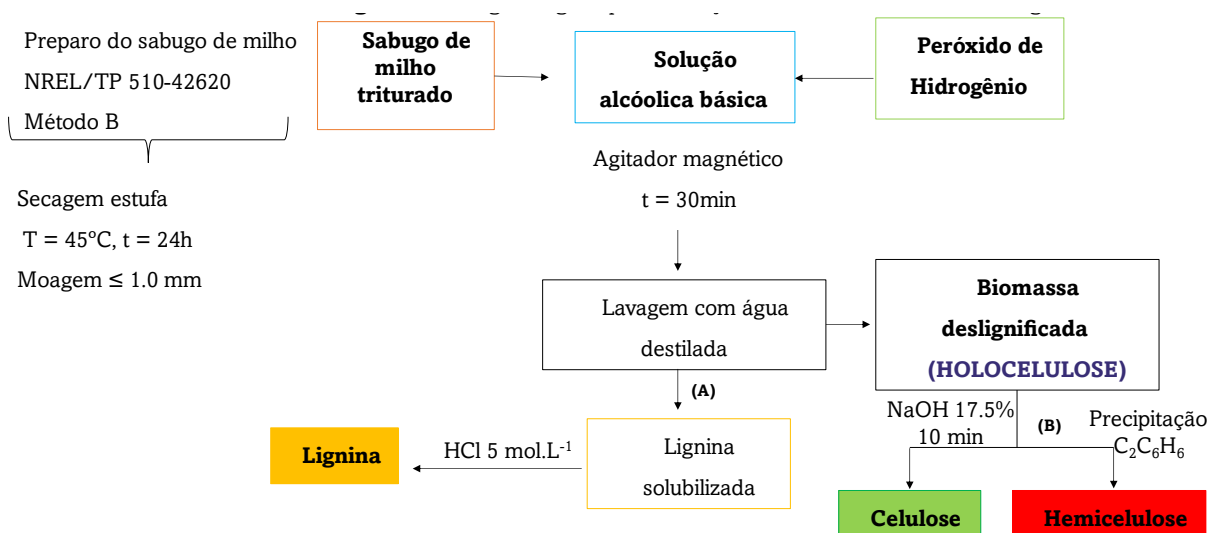
o método investigado na presente pesquisa visa o estabelecimento de um sistema de baixo custo, em sistema aberto para escala de bancada, num curto período.

2. Material e métodos da etapa de deslignificação OxiOrganossolve

2.1. Método de deslignificação do sabugo de milho pelo método OxiOrganossolve

O método OxiOrganossolve investigado uniu os princípios oxidativo (por meio do uso do peróxido de hidrogênio) e organossolve (por meio do uso do etanol), em meio alcalino para realização da oxidação em fase organossolve. O procedimento utilizado está ilustrado na Figura 4.

Figura 4: Fluxograma das etapas de deslignificação pelo método OxiOrganossolve para o sabugo de milho.



Fonte: A autora, (2024).

Desta maneira, o sabugo de milho foi inicialmente seco e triturado em moinho de facas conforme instrução NREL/TP 510-42620 (Hames *et al.*, 2008) a fim de obter material sem umidade e granulometria menor a 1 mm. Em seguida, a solução alcóolica básica foi preparada conforme detalhado na Tabela 5 e Tabela 6, sendo o mesmo recipiente (bécher) de preparo da solução utilizado para procedimento de deslignificação. Após completa dissolução do NaOH em álcool etílico, o sabugo de milho triturado foi adicionado ao mesmo tempo que o peróxido de hidrogênio (50%, 200 volumes) e cronometrado o tempo de 30 min. Ademais, ao decorrer da reação o sistema foi submetido a agitação branda (agitador magnético), além disso, foi

monitorado a temperatura, ao final, a biomassa deslignificada (polpa celulósica) foi lavada com 500 mL de água destilada em filtro de *nylon*.

2.2. Planejamento Fatorial 2^k para identificação das variáveis significativas e suas interações

Para avaliação preliminar do método de deslignificação OxiOrganossolve a fim de identificar as variáveis significativas e suas interações foi realizado um planejamento fatorial 2^k , sendo, k igual a 3, correspondente a **concentração de NaOH da solução alcoólica básica (%)**, **volume de álcool etílico (EtOH- mL)** e **volume de peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 50% - mL)**, conforme apresentado na Tabela 5 para 10 g de sabugo de milho com granulometria menor que 1mm. A variável resposta para análise estatística foi a eficiência de deslignificação, mas, também foi monitorado a temperatura durante a reação e rendimento a partir da relação de biomassa inicial e biomassa deslignificada.

Tabela 5: Planejamento Fatorial 2^3 para análise preliminar do processo de deslignificação utilizando 10 g do sabugo de milho.

VARIÁVEIS CODIFICADAS			VARIÁVEIS DECODIFICADAS		
A	B	C	[NaOH] (%)	EtOH (mL)	H ₂ O ₂ (mL)
-1	-1	-1	5	50	50
1	-1	-1	10	50	50
-1	1	-1	5	100	50
1	1	-1	10	100	50
-1	-1	1	5	50	100
1	-1	1	10	50	100
-1	1	1	5	100	100
1	1	1	10	100	100

As Equações 1 e 2 apresentam o cálculo de decodificação utilizado.

$$A = \frac{[Var] - 7,5}{2,5} \quad \text{Equação 1}$$

$$B, C = \frac{[Var] - 75}{25} \quad \text{Equação 2}$$

O planejamento foi proposto de forma que a relação biomassa/solução, ou seja, concentração de sólidos obtivessem valores máximos de 10%, assim como, a concentração da solução alcoólica básica. A concentração de H₂O₂ em cada ponto experimental seguiu conforme apresentado na Tabela 6 para 10 g de sabugo de milho.

Tabela 6: Valores decodificados e suas respectivas relações utilizadas na etapa de deslignificação no planejamento 2³.

EtOH (mL)	NaOH (g)	H ₂ O ₂ (mL)	[H ₂ O ₂] %	[Biomassa/Sol.] %
50,00	2,50	50,00	25,00	10,00
50,00	5,00	50,00	25,00	10,00
100,00	5,00	50,00	16,67	6,67
100,00	10,00	50,00	16,67	6,67
50,00	2,50	100,00	33,33	6,67
50,00	5,00	100,00	33,33	6,67
100,00	5,00	100,00	25,00	5,00
100,00	10,00	100,00	25,00	5,00

2.3. Planejamento Composto Central (PCC) para otimização do método de deslignificação a partir da análise de regressão e superfície de resposta

Após análise preliminar 2^k foi realizado um planejamento composto central (PCC) com quatro repetições no ponto central, considerando as variáveis volume de solução alcoólica básica (EtOH), NaOH 10% e volume de H₂O₂, conforme apresentado na Tabela 7 para 10 g de sabugo de milho. A variável resposta para análise estatística foi o percentual de lignina

remanescente na polpa celulósica, no entanto, da mesma forma, também foi monitorado a temperatura durante a reação e o rendimento a partir da relação de biomassa inicial e biomassa deslignificada.

Tabela 7: PCC do método OxiOrganossolve para deslignificação do sabugo de milho (k= Concentração solução alcoólica básica, Volume de etanol (**EtOH**) e Peróxido de Hidrogênio (**H₂O₂**) para análise de regressão e superfície de resposta.

VARIÁVEIS CODIFICADAS		VARIÁVEIS DECODIFICADAS	
A	B	EtOH (mL)	H ₂ O ₂ (mL)
-1	-1	50,00	50,00
-1	1	50,00	100,00
1	-1	150,00	50,00
1	1	150,00	100,00
-1,4142	0	29,29	75,00
1,4142	0	170,71	75,00
0	-1,4142	100,00	39,65
0	1,4142	100,00	110,35
0	0	100,00	75,00
0	0	100,00	75,00
0	0	100,00	75,00
0	0	100,00	75,00

A Equação 3 e 4 foram utilizada para decodificação das variáveis A e B. Na Tabela 8 está apresentado os valores utilizados na deslignificação e suas relações para 10 g de sabugo de milho.

$$A = \frac{[Var] - 100}{50} \quad \text{Equação 3}$$

$$B = \frac{[Var] - 75}{25} \quad \text{Equação 4}$$

Tabela 8: Valores decodificados e suas respectivas relações utilizadas na etapa de deslignificação no PCC para 10 g de sabugo de milho.

EtOH (mL)	H₂O₂ (mL)	[H₂O₂] (%)	[Biomassa/Sol.] (%)
50,00	50,00	25,00	10,00
50,00	100,00	33,33	6,67
150,00	50,00	12,50	5,00
150,00	100,00	20,00	4,00
29,29	75,00	36,00	9,59
170,71	75,00	15,30	4,07
100,00	39,65	14,20	7,16
100,00	110,35	26,20	4,75
100,00	75,00	21,40	5,71
100,00	75,00	21,40	5,71
100,00	75,00	21,40	5,71
100,00	75,00	21,40	5,71

2.4. Caracterização da biomassa e polpa celulósica obtida com os ensaios de deslignificação OxiOrganossolve

2.4.1. Determinação do teor de lignina insolúvel e solúvel presente na polpa celulósica

Para análise do teor de lignina total presente no sabugo de milho como também nos materiais pré-tratados, foi utilizado método conforme NREL/TP-510-42618/2012 para determinação dos teores de lignina insolúvel, para lignina solúvel em ácido foi utilizado método conforme Goldschimid (1971). Deste modo, inicialmente 0,713 g de amostra triturada (seca em estufa T = 105°C por 12h) foi adicionada ao almofariz com 10,7mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 72% (d=1.6338 g mL⁻¹, 20 °C, 24 N) resfriado previamente em geladeira a 5 °C. O sistema foi agitado vigorosamente por um período de 2 h até completo desfibramento da biomassa, em seguida, a solução 72% de H₂SO₄ foi diluída para uma concentração de 3%, o conteúdo foi transferido para um frasco autoclavável (500 mL) e levado à autoclave por 1 h (T=121°C). Em seguida, a solução foi resfriada até equilíbrio com a temperatura ambiente e filtrada à vácuo com kitassato e funil de placa porosa (porosidade média ASTM 4), o qual foi previamente mantido em estufa a uma temperatura de 105 °C por 4 h e armazenado em dessecador até uso.

O conteúdo do frasco foi transferido para o filtro com agitação constante, na metade da operação foi recolhido alíquota de 50 mL do filtrado para determinação de lignina solúvel e análise de teor de açúcares por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), o material foi armazenado em frasco protegido da luz e em geladeira e utilizado em até 4 h para análise de lignina solúvel e 48 h para teores de açúcares. Após transferido todo conteúdo do balão, este foi lavado com água destilada, assim como o precipitado retido no filtro, até atingir pH próximo ao neutro. Em seguida, o filtro foi levado a estufa (T=105°C por 16 h), ao ser retirado foi mantido em dessecador até equilíbrio com a temperatura ambiente e posteriormente pesado em balança analítica. O teor de lignina Klason foi determinado por meio da Equação 5.

$$T \text{ lig. insol.} = \frac{M_{fL} - M_f}{M_a} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Sendo:

$T \text{ lig. insol.}$ = Teor de lignina insolúvel Klason, %;

M_{fL} = Massa do funil final (funil + lignina precipitada), g;

M_f = Massa do funil inicial, g;

M_a = Massa da amostra, g;

Para determinação do teor de lignina solúvel a alíquota do filtrado foi avaliada por espectroscopia na região UV-VIS de 215 nm e 280 nm conforme proposto por Goldschimid (1971). A amostra foi diluída até que o valor de absorbância fosse menor que 1,0 em ambos os comprimentos de ondas. A absorbância em 280nm é uma correção para concentração de furfural, deste modo, a Equação 6 foi obtida por meio da resolução conjunta da Equação 7 e Equação 8.

$$T \text{ Lig. sol} = \frac{((4.53 \times A_{215}) - A_{280})}{300} \quad \text{Equação 6}$$

$$A_{280} = 0,68_{CD} + 18_{CL} \quad \text{Equação 7}$$

$$A_{215} = 0,15_{CD} + 70_{CL} \quad \text{Equação 8}$$

Sendo:

$T \text{ Lig. sol}$ = teor de lignina solúvel em meio ácido (g L^{-1});

A_{215} = valor da absorbância em 215 nm;

A_{280} = valor da absorbância em 280 nm;

CD = concentração de carboidratos (g L^{-1});

CL = concentração de lignina solúvel (g L^{-1}).

Os valores de 0,68 e 0,15 são a absorbância molar dos produtos de decomposição de carboidratos em 280 nm e 215 nm, respectivamente. Os valores de 18 e 70 são absorbância molar de lignina solúvel nos mesmos respectivos comprimentos de ondas. Para cálculo do teor de lignina total ($T \text{ lig. total}$) foi utilizado a Equação 9, correspondendo ao somatório dos teores de lignina insolúvel e solúvel em ácido.

$$T \text{ lig. total} = T \text{ lig. insol.} + T \text{ Lig. sol} \quad \text{Equação 9}$$

2.4.2. Determinação dos carboidratos estruturais da biomassa lignocelulósica por CLAE

O procedimento descrito no item anterior para análise dos teores de lignina foi adotado como método de hidrólise para derivatização dos açúcares, deste modo, uma alíquota do filtrado foi mantida em geladeira e protegida da luz e utilizada em até 48 h. A quantificação dos ácidos orgânicos e dos açúcares foi obtida por meio da cromatografia líquida de alto desempenho

(CLAE). Foi utilizado um cromatógrafo Shimadzu modelo LC-20A Promience, equipado com coluna SUPELCOGEL C-610 (Cat# 59320-U) para ácido acético e açúcares (celobiose, glicose, xilose e arabinose) e DISCOVERY ® HS C-18 (Cat# 568523-U) para furfural e hidroximetilfurfural.

As amostras para leituras foram filtradas em filtro de seringa (porosidade 0,22 µm) e injetadas no equipamento. As leituras de açúcares foram determinadas por um detector de índice de refração e os ácidos orgânicos por um detector ultravioleta no comprimento de onda de 210 nm e para furfural e hidroximetilfurfural 280 nm. A fase móvel utilizada foi uma solução de ácido sulfúrico 5 mmol L⁻¹ para C-610, vazão 0,5 mL min⁻¹, temperatura do forno foi 32 °C e volume de injeção 20 µL, para C-18 a fase móvel utilizada foi 0,01% H₂SO₄/CH₃OH (85/15) vazão 1,0 mL min⁻¹, temperatura 30 °C e volume de injeção 20 µL. Os cromatogramas para cada composto foram convertidos para concentrações em g L⁻¹ por meio de curvas de calibração previamente estabelecidas.

2.4.3. Determinação do teor de celulose e hemicelulose

Após quantificação das concentrações dos açúcares, anteriormente citada, os teores de celulose e hemiceluloses foram determinados conforme NREL/TP-510-42618/2012, a Equação 10 foi utilizada para determinar a concentração (g L⁻¹) de celulose ou hemiceluloses, e Equação 11 para converter em percentual conforme fatores de conversão apresentados na Tabela 9.

$$C_f = \sum_i F_i \times C_i$$

Equação
10

Sendo:

C_f = concentração de celulose ou hemiceluloses, g.L⁻¹;

F_i = fator de conversão do componente i;

C_i = concentração do componente, g.L⁻¹.

$$P_f = \frac{(C_f \times V)}{m} \times 100$$

Equação
11

Sendo:

P_f = percentual de celulose ou hemiceluloses, %;

C_f = concentração de celulose ou hemiceluloses, g L⁻¹;

V = volume final do hidrolisado, L;

m = massa da biomassa utilizada para hidrólise, g.

Tabela 9: Fatores de conversão para os componentes que compõe as frações de celulose e hemiceluloses.

Celulose		Hemiceluloses	
Componente	Fator de conversão	Componente	Fator de conversão
Celobiose	0,95	Xilose	0,88
Glicose	0,90	Arabinose	0,90
Hidroximetilfurfural	1,20	Ácido Acético	0,72
		Furfural	1,37

2.5. Obtenção das frações de celulose, hemiceluloses e lignina

Após etapa de deslignificação o produto resultante, polpa celulósica, foi fragmentado para obtenção dos polímeros hemiceluloses e celuloses conforme procedimento adaptado descrito em T 203 cm-99, deste modo, 5 g de biomassa foi imergida em 75 mL de NaOH (17,5%) e macerada em almofariz por 10 min, em seguida o conjunto foi levado ao filtro de *nylon* para separação da fração sólida e líquida, à fração líquida foi adicionado 1 L de álcool etílico (98%) para precipitação das hemiceluloses, as quais, após 24 h, foram filtradas em um filtro de *nylon* e seca em estufa a 50 °C por 12 h. Já a fração sólida correspondente a celulose, foi neutralizada com uso de HCl 2,5 mol L⁻¹, lavada com água destilada e seca em estufa a 50 °C por 12 h. A lignina foi obtida por meio da precipitação ácida com uso de HCl 5 mol L⁻¹ a partir do licor obtido no pré-tratamento e centrifugada a 500 rpm por 30 min, em seguida foi lavada com água destilada até neutralização e seca em estufa a 50 °C por 12 h.

2.6. Análise do efeito da granulometria do sabugo de milho na eficiência de deslignificação

Para análise da granulometria do sabugo de milho para deslignificação OxiOrganossolve foi inicialmente triturado em moinho de facas e peneirado nas malhas: *mesh* 16 (1 mm), *mesh* 20 (0,84 mm) e *mesh* 100 (0,149 mm). Para obter frações maiores que 1 mm foi coletado o que ficou retido no *mesh* 16, enquanto para frações entre 1 mm e 0,84 mm foi coletado o SM que passou no *mesh* 16 mas ficou retido no *mesh* 20. Por fim, para avaliar a granulometria entre 0,84 mm e 0,149 mm foi coletado o SM que passou no *mesh* 20 mas ficou retido no *mesh* 325.

2.7. Determinação da massa molar viscosimétrica média para celulose e hemiceluloses

Para análise de viscosidade da celulose foi utilizado metodologia descrito na Norma ABTCP C26-1996. Deste modo, as viscosidades intrínsecas das soluções de biomassa deslignificada foram obtidas por medidas do tempo de escoamento do solvente e das soluções em um viscosímetro *Cannon-Fenske*. O sistema solvente usado foi o Hidróxido de bis(etilenodiamino)cobre (II), também conhecido como Cuproetilenodiamina (CUEN). O viscosímetro foi mergulhado e fixado em uma cuba de vidro, com água, acoplada a um banho termostatzado na temperatura de 25 °C ($\pm 0,1$).

As soluções foram preparadas adicionando-se 0,125 g de biomassa deslignificada a uma mistura contendo 12,5 mL de água destilada e 12,5 mL de CUEN o sistema foi mantido vedado e em seguida ficou em agitação por 2 h, em seguida, 10 mL desta solução foi adicionada ao viscosímetro e aguardou 5 min para que a temperatura estabiliza-se, então, o nível do solvente foi elevado à marca superior usando um pipetador e o tempo de escoamento do foi medido, o mesmo procedimento foi realizado contendo apenas o solvente CUEN. Para análise da viscosidade das hemiceluloses naturais também foi utilizado CUEN como solvente e o procedimento descrito por ABTCP C26-1996 para preparo das amostras.

A viscosidade relativa (η_r) é definida a partir da Equação 12, a Equação 13 refere-se à viscosidade específica (η_{sp}), enquanto a Equação 14 a viscosidade intrínseca ($[\eta]$), sendo η viscosidade da solução e η_0 viscosidade do solvente.

$$\eta r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad \text{Equação 12}$$

$$\eta sp = \eta r - 1 \quad \text{Equação 13}$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta sp}{c} \quad \text{Equação 14}$$

Neste trabalho, a viscosidade intrínseca foi determinada a partir da equação de Solomon e Ciuta pelo método do ponto único conforme Equação 15.

$$[\eta] = \sqrt{[2 (\eta sp - \ln(\eta r))]/C} \quad \text{Equação 15}$$

No qual C é a concentração da solução celulósica = 0,005 g mL⁻¹.

Ao contrário das determinações por extrapolação gráfica, o método do ponto único independe do valor das constantes, o que é uma vantagem, considerando também a rapidez em processos. Com a obtenção da viscosidade intrínseca $[\eta]$ foi possível determinar o grau de polimerização da celulose (GP) e, de posse deste valor, a massa molecular viscosimétrica média (MM_{vm}) deste polímero foi determinada.

Assim, o grau de polimerização de uma macromolécula de celulose refere-se ao número de unidades repetitivas presentes nesta. Ademais, a massa molar da celulose é obtida pela multiplicação da massa de uma unidade monomérica de celulose pelo GP. O grau de polimerização e a massa molar viscosimétrica média foram obtidos a partir da Equação 16 e Equação 17.

$$GP^{0.905} = 0.75 \cdot [\eta] \quad \text{Equação 16}$$

$$M_v = 162 \cdot GP \quad \text{Equação 17}$$

Para hemiceluloses foram utilizadas a equação de Mark-Houwink (Equação 18) a partir das constantes determinadas por Koshijima; Timell; Zinbo, 1965, sendo K 0,022 e a igual a 0,72.

$$[\eta] = K M^a \quad \text{Equação 18}$$

2.8. Cálculo do rendimento das frações poliméricas

Para cálculo do rendimento das frações extraídas de lignina, celulose e hemiceluloses foi utilizado a Equação 19.

$$R(\%) = \left(\frac{M_i - M_f}{M_i} \right) \times 100 \quad \text{Equação 19}$$

Em que:

$R(\%)$ = Rendimento da fração polimérica (%);

M_i = Massa inicial (g);

M_f = Massa final (g).

2.9. Análise estatística dos resultados obtidos na etapa de deslignificação

A análise estatística foi realizada inicialmente para avaliar o efeito das variáveis: concentração de NaOH, volume de solução alcoólica básica e peróxido de hidrogênio num planejamento fatorial em dois níveis, com 95% de confiança. Em seguida, foi realizado planejamento composto central (PCC) para análise de superfície de resposta considerando as variáveis volume de solução alcoólica básica e peróxido de hidrogênio, os testes foram realizados para 95% de confiança.

A metodologia de superfície de resposta (MSR), oferece grandes vantagens operacionais diminuindo o tempo, recurso e materiais necessários para identificação da condição otimizada e vem sendo muito utilizada na literatura (Bezerra *et al.*, 2008). Deste modo, o efeito dos fatores de processos e suas interações na deslignificação da biomassa foram investigados por MSR utilizando o delineamento experimental por PCC com quatro repetições no ponto central. A otimização foi obtida a partir do modelo de segunda ordem que descreve os efeitos das variáveis independentes na variável resposta, conforme Equação 20.

$$Y_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_{ij} x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad \text{Equação 20}$$

Onde, Y_i representa a variável resposta; x representa a variável independente; β_0 é o termo constante; β_i , β_{ii} , β_{ij} são coeficientes de regressão dos parâmetros lineares, de interação e quadráticos, respectivamente; e k é o número de variáveis. Os coeficientes β foram calculados

usando o método dos mínimos quadrados utilizando os softwares Statistica e R, todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Quando avaliado a diferença significativa entre as médias obtidas foi realizado teste Scott-knott, ($\alpha = 0,05$).

3. Resultados e Discussão da deslignificação do sabugo de milho pelo método OxiOrganossolve

3.1. Caracterização do sabugo de milho

O sabugo de milho foi caracterizado a fim de obter os teores de lignina solúvel, insolúvel e total, celulose e hemiceluloses, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 10. Deste modo, os teores de lignina solúvel correspondem a 3,37%, lignina insolúvel 12,09% e lignina total 15,46%, celulose 44,14% e hemiceluloses 38,89%. Quanto a hemicelulose, foi constado predominância de xilose ($0,64 \text{ g L}^{-1}$) e arabinose ($0,084 \text{ g L}^{-1}$).

Tabela 10: Caracterização dos polímeros estruturais do sabugo de milho.

COMPOSTO	CONCENTRAÇÃO NO SABUGO DE MILHO
Lignina solúvel (%)	3,37
Lignina insolúvel (%)	12,09
Lignina Total (%)	15,46
Celobiose (g L^{-1})	0,07482
Glicose (g L^{-1})	0,7725
HMF (g L^{-1})	Não detectado
Celulose (%)	44,14%
Xilose (g L^{-1})	0,6399
Arabinose (g L^{-1})	0,08368
Ácido Acético (g L^{-1})	0,05351
Furfural (g L^{-1})	Não detectado
Hemiceluloses (%)	38,89%

Segundo Silva *et al.* (1998) as hemiceluloses extraídas do sabugo de milho apresentam, em geral, uma estrutura química formada por ácido 4-O-metil-D-glucorônico, L-arabinose e D-xilose, na proporção 2:7:19, nesta pesquisa não foi possível a caracterização do ácido 4-O-metil-D-glucorônico, no entanto, a relação entre arabinose e xilose obtida foi aproximadamente 1:8.

3.2.Deslignificação etapa preliminar para análise dos efeitos das variáveis

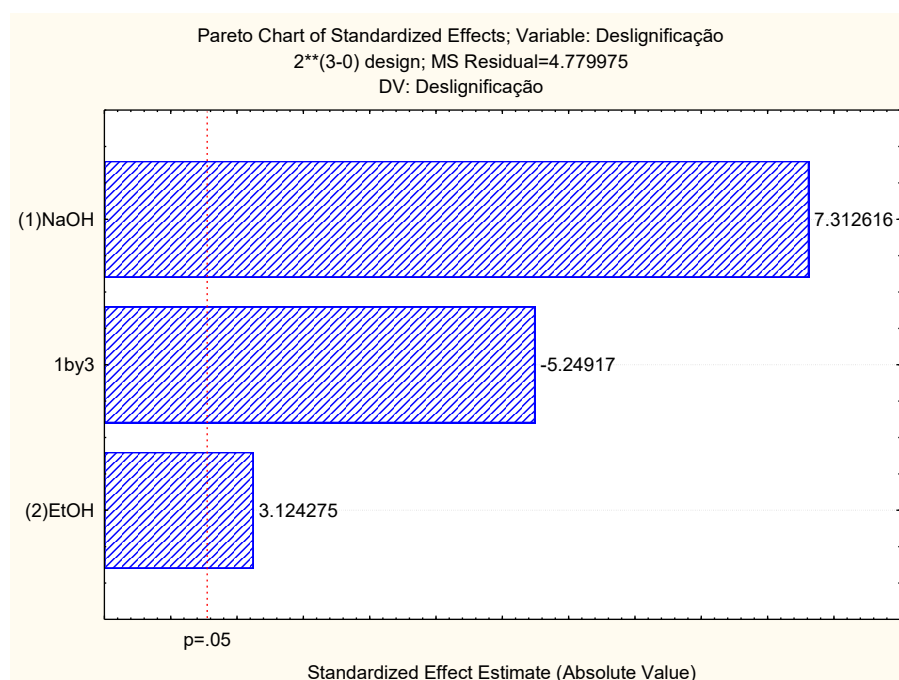
O planejamento fatorial em dois níveis (2^k) foi utilizado como etapa preliminar a fim de avaliar os efeitos das variáveis: NaOH (5% e 10%), etanol 70% (50 e 100 mL) e peróxido de Hidrogênio (50 e 100 mL). Na Tabela 11 está apresentado a sumarização dos resultados obtidos após a realização da deslignificação OxiOrganossolve e obtenção da polpa celulósica, a qual foi caracterizada para quantificação do teor de lignina remanescente e percentuais de celulose (CE) e hemiceluloses (HM), da mesma forma foi realizado com o sabugo de milho sem nenhum tratamento. No Apêndice A, Tabela A.1, está apresentado os dados referentes à análise estatística, análise de variância (ANOVA) e na Tabela A.2 a análise dos efeitos das variáveis (NaOH, EtOH e H_2O_2) na eficiência de deslignificação para nível de confiança de 95%, com R igual a 0,9780.

Tabela 11: Resultados obtidos nos ensaios de deslignificação 2^3 .

NaOH %	EtOH (mL)	H ₂ O ₂ (mL)	Lignina %	Relação Et/Per	Deslignificaçã %	CE %	HM %	Balanço Total
5	50	50	6,66	1	69,29	50,97	43,25	100,88
10	50	50	1,84	1	91,49	56,49	43,835	102,17
5	100	50	5,48	2	74,73	49,61	40,95	96,04
10	100	50	1,87	2	91,37	59,49	37,36	98,73
5	50	100	4,99	0,5	76,97	55,03	40,04	100,07

10	50	100	4,53	0,5	78,83	50,72	42,01	97,25
5	100	100	3,76	1	82,64	55,40	40,62	99,79
10	100	100	2,79	1	87,16	52,50	40,17	95,46

Figura 5: Gráfico de Pareto na etapa preliminar de deslignificação.

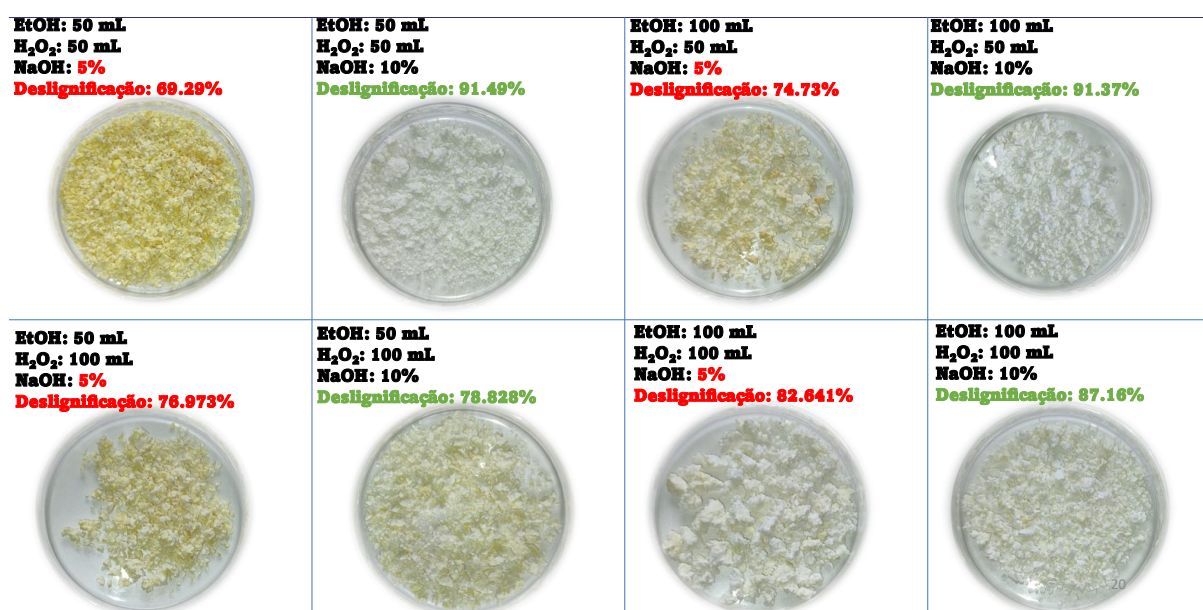


Observa-se por meio da Figura 5 que as variáveis NaOH, volume de solução alcoólica básica e a interação entre NaOH (1) e Peróxido de Hidrogênio (3) tiveram efeitos significativos na variável resposta (eficiência de deslignificação). A Figura 6 ilustra o aspecto visual dos pontos experimentais. Nesta etapa, o maior percentual de celulose correspondeu ao menor percentual de hemiceluloses, obtido para o ensaio utilizando volume de solução alcoólica (EtOH) básica 100 mL, concentração de NaOH 10% e volume de H₂O₂ 50 mL, resultando em 59,49% de celulose e 37,36% de hemiceluloses.

Já o maior percentual de hemiceluloses foi obtido para condições de deslignificação OxiOrganossolve, volume de EtOH 50 mL, concentração de NaOH 10% e volume de H₂O₂ 50 mL resultando em 56,49% de celulose e 43,84% de hemiceluloses. Observa-se que a menor

concentração de hemiceluloses ocorreu para condições de maiores volume de EtOH, possivelmente porque o método organossolve possui boa solubilidade seletiva da lignina solubilizando-a muitas vezes juntamente com as hemiceluloses na fase líquida e resulta em uma fração sólida de celulose (Lin *et al.*, 2023).

Figura 6: Eficiência de deslignificação para os pontos experimentais do planejamento estatístico 2³.



Fonte: A Autora, (2024).

A interação entre NaOH e H₂O₂ é relatada na literatura devido as reações que ocorrem durante o processo de oxidação em meio básico. Deste modo, os três componentes da biomassa (lignina, celulose e hemiceluloses) estão ligados entre si por meio de ligações químicas que formam um composto heterogêneo. As interações de hidrogênio são responsáveis por ligar as frações de polissacarídeos umas às outras, assim como fazem com a lignina. As ligações do tipo éter também desempenham essa função. Essas interações de hidrogênio não são consideradas fortes porque a maioria dos monômeros de hemiceluloses não possui um álcool primário externo ligado ao anel piranósido, exceto, por exemplo, por glucomananas. As ligações éster são responsáveis por manter a fração hemicelulósica ligada à lignina (Gould 1985).

A utilização de H₂O₂ para o pré-tratamento de biomassa lignocelulósica é baseada nas reações químicas que este agente oxidante sofre no meio líquido alcalino. Sua dissociação gera o ânion hidroperóxido (HOO⁻) através da Eq. (1).



Em meio alcalino, o ânion hidroperóxido pode reagir com H_2O_2 , levando à formação de superóxido (O_2^-) e radical (OH), conforme expresso na Eq. (2).



Na ausência de outros reagentes, os radicais superóxido e hidroxila podem se combinar e gerar oxigênio e água, como na Eq. (3).



Portanto, a equação geral da decomposição do H_2O_2 em meio alcalino pode ser resumida na Eq. (4).



Da eq. (4) é obtido que a quantidade máxima de O_2 , que pode evoluir de uma solução alcalina de H_2O_2 é igual a metade da quantidade molar de H_2O_2 originalmente presente. Se outros compostos/reagentes estão presentes que podem reagir com OH e/ou O^- em competição com a reação (3), o rendimento observado de O_2 será reduzido.

Quando o H_2O_2 se decompõe em condições alcalinas na presença de um substrato contendo lignina, menos do que a quantidade teórica de O_2 é desenvolvido, indicando que pelo menos alguns dos intermediários reativos formados na reação de decomposição foram incorporados em produtos de lignina oxidada. O fato de que a extensão da deslignificação é máxima em cerca de pH 11,5 sugere fortemente que esses intermediários são gerados pelo menos em parte via reação (2), uma vez que esta reação é conhecida por ser fortemente dependente do pH, com um ótimo em pH 11,6, corroborando os dados obtidos e análise estatística indicando a interação significativa entre H_2O_2 e NaOH .

Ademais com o monitoramento do pH durante a etapa de deslignificação OxiOrganossolve ocorreu que ao preparar a solução alcoólica básica mesmo que obtivesse pH 12 ou 13, ao adicionar o volume de H_2O_2 e sabugo de milho, o pH em todos os experimentos reduzia para 11. O monitoramento do pH foi realizado por meio de fitas de indicador de pH

portanto não foi possível avaliar variações em casas decimais, no entanto, observa-se que o pH tende a deslocar para próximo do pH ótimo (11,6).

Embora um mecanismo envolvendo a reação (2) pudesse explicar a aparente dependência do pH na reação de deslignificação por peróxido alcalino, não explica a observação de que a taxa de evolução de O_2 , é fortemente dependente da quantidade de biomassa presente na mistura de reação, essa dependência sugere a presença de outra via de decomposição do H_2O_2 . Além disso, o método investigado OxiOrganossolve ocorre a oxidação alcalina em fase organossolve, portanto, os mecanismos de reação carecem de maior compreensão e investigação, mesmo assim, é observado que a concentração de NaOH é o fator mais significativo na deslignificação do SM.

Deste modo, foi fixado a concentração de NaOH em 10% para o preparo da solução alcoólica básica (EtOH), para oxidação em fase organossolve, com isto, deu prosseguimento para etapa de planejamento composto central considerando apenas os volumes de etanol e peróxido de hidrogênio.

3.3. Planejamento Composto Central para deslignificação do sabugo de milho

Para etapa PCC a concentração de NaOH foi fixada em 10%, também foi variado os volumes máximos e mínimos de solução alcoólica básica (50 e 150 mL) e peróxido de hidrogênio (50 e 100 mL), uma vez que na etapa preliminar foi identificado maior influência do etanol na reação. Além disso, o etanol atua como agente de controle da reação para um sistema aberto sem controle de pressão, ou seja, um inibidor da reação.

Isto porque o peróxido de hidrogênio por ser um agente oxidante potente, sem o uso do etanol associado ao NaOH, libera grandes concentrações de gases já na presença do etanol a temperatura da reação diminui, bem como, a liberação de gases, viabilizando a deslignificação em sistema aberto, para escala de bancada. Na Tabela 12 está apresentado uma sumarização dos resultados obtidos, enquanto a Figura 7 ilustra o aspecto visual da polpa celulósica.

Tabela 12: Resultados obtidos de deslignificação OxiOrganossolve do sabugo de milho para o PCC.

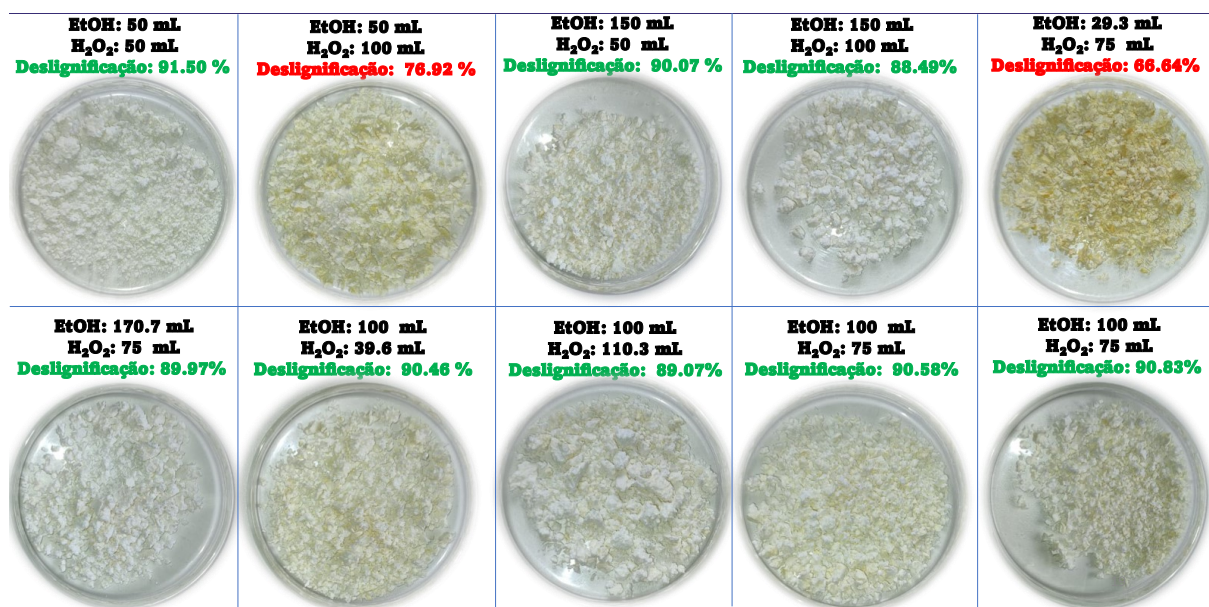
EtOH (mL)	H₂O₂ (mL)	Lignina total %	Relação Et/Per	Deslignificação %	CE %	HM %	Balanço de massa
50,00	50,00	1,84	1,00	91,49	56,49	43,83	102,17
50,00	100,00	4,53	0,50	76,92	50,72	42,01	97,25
150,00	50,00	2,13	3,00	90,07	36,96	27,20	66,29
150,00	100,00	1,87	1,50	88,49	50,68	37,11	89,67
29,29	75,00	7,24	0,39	66,64	51,49	38,67	97,39
170,71	75,00	2,17	2,28	89,97	51,59	36,22	89,99
100,00	39,64	2,21	2,52	91,46	47,70	37,70	87,61
100,00	110,35	1,99	0,91	89,07	57,21	36,07	95,27
100,00	75,00	2,03	1,33	90,66	46,89	36,64	85,56
100,00	75,00	2,06	1,33	90,50	47,69	37,13	86,88
100,00	75,00	1,99	1,33	90,80	47,95	36,98	86,92
100,00	75,00	1,98	1,33	90,86	48,31	37,37	87,66

Nesta etapa, o maior percentual de celulose obtido correspondeu ao ensaio em que foi utilizado volume de solução alcoólica básica 100 mL, concentração de NaOH 10% e volume de peróxido de hidrogênio 110,35 mL, resultando em 57,21% de celulose e 36,07% de hemiceluloses para uma eficiência de deslignificação de 89,07%.

Já o maior percentual de hemiceluloses foi obtido para condições de deslignificação com uso de 50 mL solução alcoólica básica, concentração de NaOH 10% e volume de H₂O₂ 50 mL resultando em 56,49% de celulose e 43,84% de hemiceluloses para uma eficiência de deslignificação de 91,49%. Os menores percentuais de celulose e hemiceluloses foram obtidos para condição de pré-tratamento utilizando 150 mL de solução alcoólica básica, NaOH 10% e

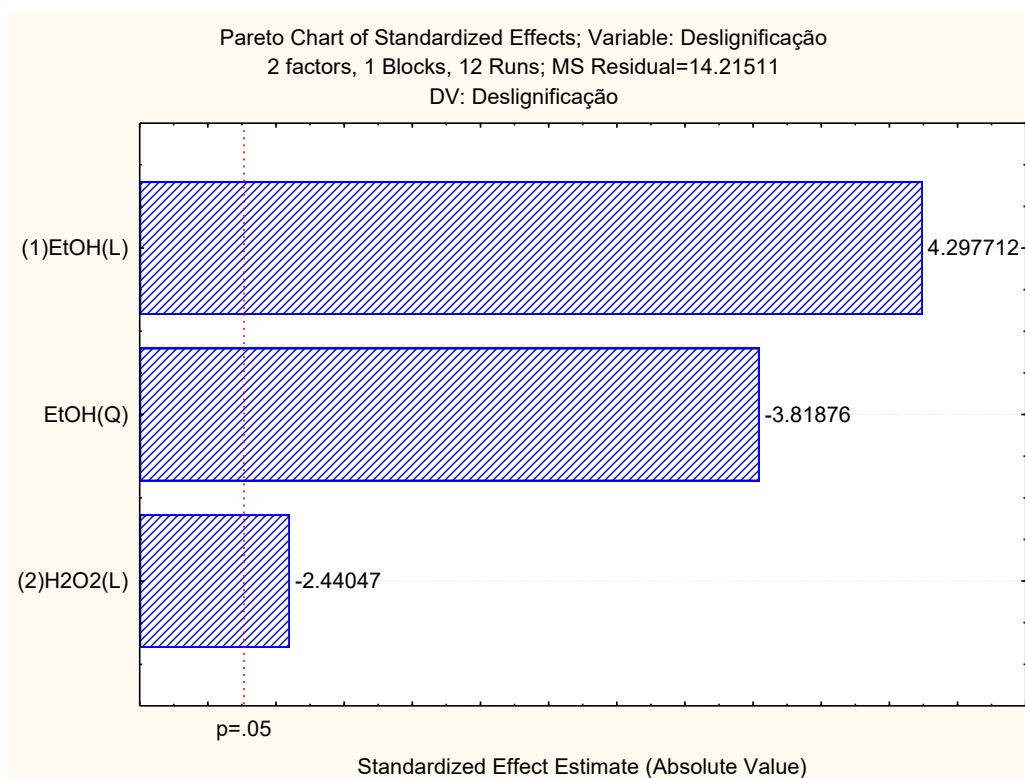
volume de H_2O_2 50 mL, e mesmo resultando em uma eficiência de deslignificação de 90,07% resultou em maior degradação dos açúcares.

Figura 7: Fotos ilustrativas do aspecto visual das polpas celulósicas obtidas na deslignificação do sabugo de milho por meio dos ensaios PCC.



Por meio dos resultados obtidos de eficiência de deslignificação do sabugo de milho foi realizado o teste estatístico ANOVA para análise de variância e análise dos efeitos, apresentados na Tabela A.3 e A.4 do Apêndice A. A partir disto, foi observado que o EtOH e H_2O_2 em suas relações lineares, e o EtOH e sua relação quadrática apresentaram efeitos significativos na variável resposta (eficiência de deslignificação) para um nível de confiança de 95%, com $R = 0,8298$. A Figura 8 está apresentado o gráfico de pareto para as variáveis investigadas no PCC, volume de solução alcoólica básica (EtOH) e H_2O_2 .

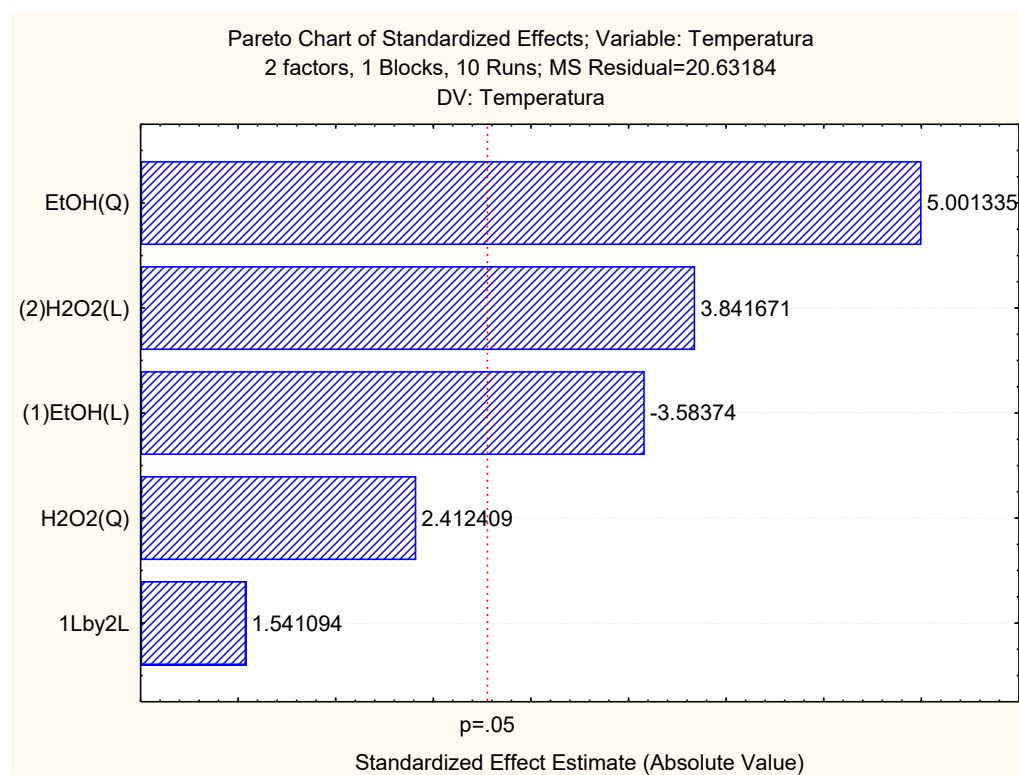
Figura 8: Gráfico de Pareto para etapa de PCC visando a deslignificação.



Embora a atuação das variáveis careça de mais discussão, o etanol teve um papel importante como inibidor da velocidade e temperatura da reação, altamente exotérmica, papel este fundamental para o controle da temperatura e pressão em um sistema aberto, ademais, por meio do gráfico de pareto é possível observar que muito ou pouco volume de solução alcoólica básica reduz a eficiência de deslignificação, já para o H_2O_2 com o aumento de seu volume foi obtido menores eficiência de deslignificação.

Com o monitoramento da temperatura ao longo do processo de deslignificação OxiOrganossolve foi analisado o efeito das variáveis EtOH e H_2O_2 considerando a temperatura máxima obtida durante os 30 min, para um nível de confiança de 95% obteve-se R igual a 0,93229 (Tabela A.5 e Tabela A.6 Apêndice A), na Figura 9 está apresentado o gráfico de Pareto, assim, o EtOH tanto em sua relação linear e quadrática, como também, o H_2O_2 em sua relação linear apresentaram-se significativos.

Figura 9: Gráfico de pareto para variável resposta temperatura máxima durante deslignificação OxiOrganossolve.



Além disso, foi realizado ensaio utilizando água no lugar do etanol para preparo da solução básica utilizando 10% de NaOH, 50 mL de água e 50 mL de peróxido de hidrogênio, em 3 minutos de reação a temperatura alcançou 85 °C e a produção de gás foi em excesso, não sendo possível realizar o procedimento em sistema aberto. Desta forma, o método de deslignificação utilizando peróxido de hidrogênio alcalino necessita ser realizado em sistema pressurizado para controle de pressão e temperatura, assim, o uso do etanol traz a possibilidade da deslignificação oxidativa com H₂O₂ ocorrer em sistema aberto para uma escala de bancada, na Figura 10 está apresentado a superfície de resposta obtida para temperatura máxima de reação, enquanto a Figura 11 está apresentado a temperatura durante os 30 min de reação.

Figura 10: Gráfico de superfície de resposta para temperatura máxima durante deslignificação OxiOrganossolve.

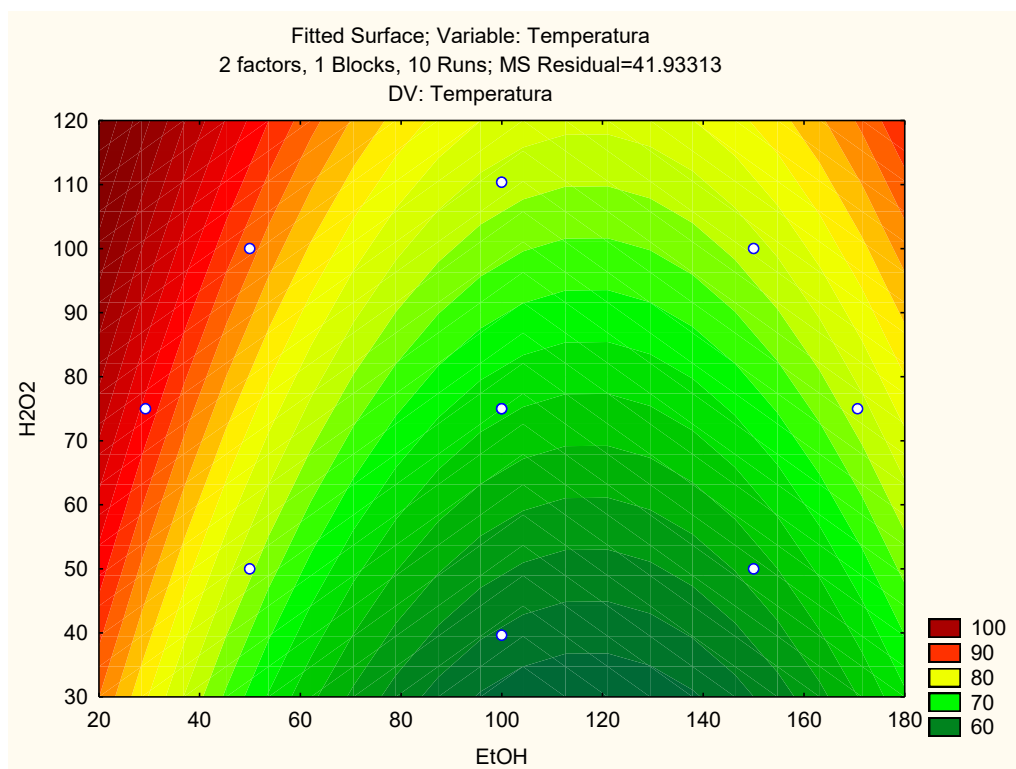
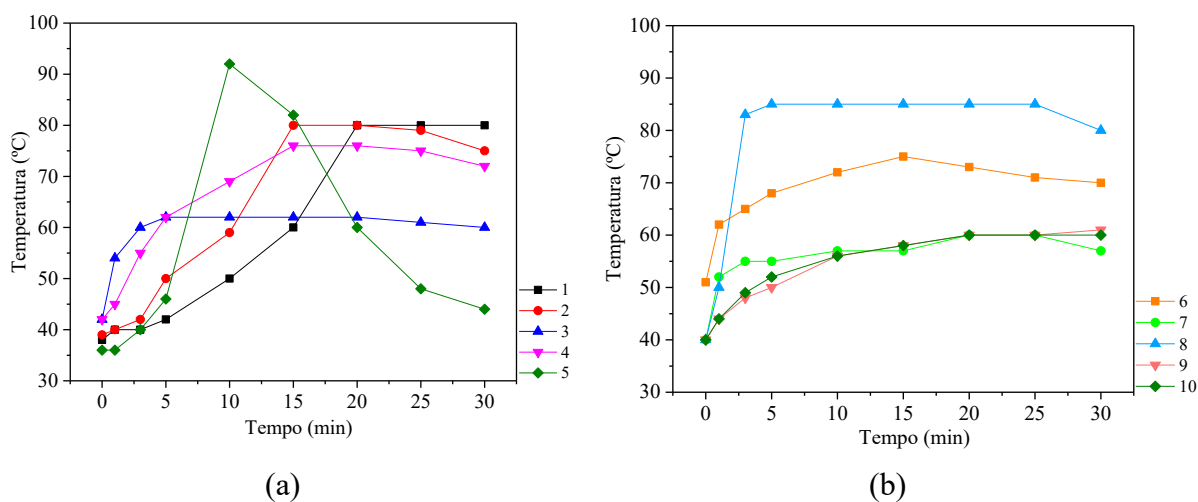


Figura 11: Monitoramento da temperatura ao longo do processo de deslignificação OxiOrganossolve para os pontos experimentais do PCC.

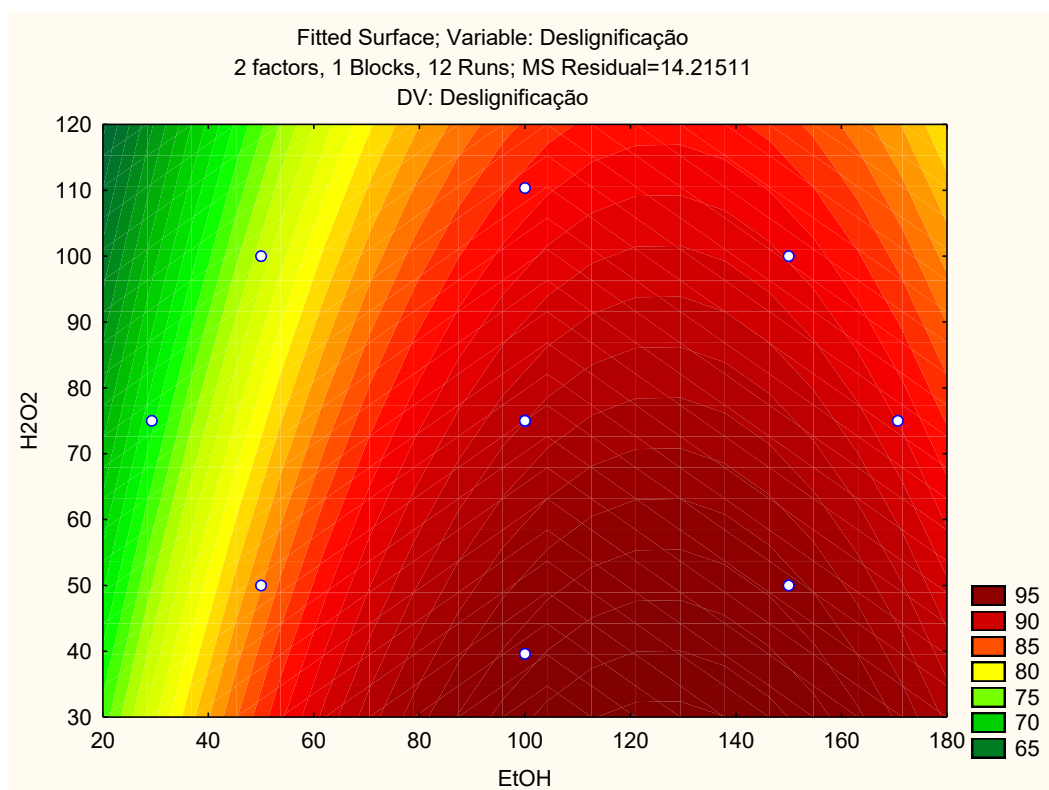


Observa-se por meio da Figura 11 uma variação de temperatura ao longo do tempo de reação em todos os ensaios, destacando o experimento 5 em que foi utilizado 75 mL de peróxido de hidrogênio e 29,3 mL de solução alcoólica básica 10% atingindo a maior temperatura registrada (92 °C), com uma relação volumétrica EtOH/H₂O₂ de aproximadamente 0,4.

Agwu *et al.* (2024) em seu estudo de deslignificação da madeira de pinho utilizando método organossolve observaram que à medida que a temperatura aumentou de 150 °C para 200 °C o rendimento da polpa diminuiu, no entanto, a eficiência de deslignificação aumentou, os autores relataram que a composição química das polpas foram influenciadas pela temperatura não sendo desejável a degradação dos açúcares presentes na celulose e hemiceluloses, na presente pesquisa não foi possível correlacionar diretamente o efeito da temperatura com as variáveis de reação (volume de solução alcoólica básica e volume de peróxido de hidrogênio) uma vez que o procedimento ocorreu em sistema aberto, portanto, a temperatura foi obtida pela própria reação que é exotérmica.

Foi utilizado a metodologia de superfície de resposta para a deslignificação do sabugo de milho visando a otimização do método, de modo a obter as condições de desejabilidade, otimizadas para os parâmetros observados, condição de maior deslignificação. Na Figura 12 está o gráfico de superfície de resposta para deslignificação considerando o volume de EtOH e H₂O₂.

Figura 12: Gráfico de superfície para PCC deslignificação do sabugo de milho.



Com isto, os modelos obtidos foram os apresentados a seguir.

MODELO COMPLETO

$$z = 88,226 + 0,377 x - 0,00219 x^2 - 0,459 y + 0,000623 y^2 + 0,00236 x y$$

MODELO REDUZIDO

$$z = 67,013 + 0,561 x - 0,00223 x^2 - 0,130 y$$

Sendo:

z = eficiência de deslignificação (%);

y = Volume de peróxido de hidrogênio (mL);

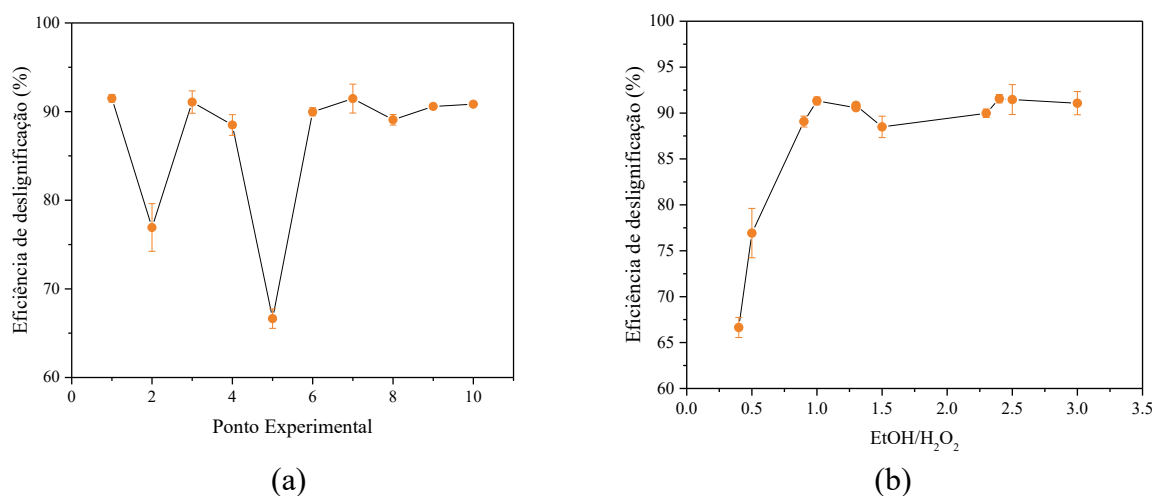
x = Volume de solução alcoólica básica (mL).

Huang *et al.* (2020) verificaram ao investigar a associação entre H_2O_2 , NaOH, Na_2SiO_3 , ácido dietilenotriaminopentacético e etanol em água DI, que a remoção de lignina não pode ser melhorada pela introdução de mais H_2O_2 no sistema de reação, existindo um limiar de peróxido de hidrogênio, já que quase a mesma extensão de deslignificação foi observada o aumento da concentração de H_2O_2 de 7% em peso não resultou em maiores eficiências. Na presente pesquisa, também existiu um limiar para influência do H_2O_2 , como observado na Figura 8 e Figura 12 que aumentar o volume de H_2O_2 diminui a eficiência de deslignificação, ou seja o aumento de H_2O_2 exerce influência negativa na variável resposta enquanto para o EtOH muito ou pouco volume reduz a eficiência de deslignificação.

No Apêndice A (Figura A.1) está apresentado os dados estatísticos para determinação das condições de desejabilidade sendo volume de EtOH 135,36 mL e H_2O_2 de 57,32 mL, que resultariam no máximo de eficiência de deslignificação segundo modelagem estatística.

No entanto, ao avaliar os resultados obtidos, conforme apresentado na Figura 13 (a), obteve-se eficiências de deslignificação bem próximas, superiores a 88%, exceto para as condições experimentais dos pontos 2 e 5, estes pontos indicaram a existência de um limiar para relação volumétrica entre EtOH e H_2O_2 , conforme apresentado na Figura 13 (b).

Figura 13: Eficiência de deslignificação em função: (a) dos pontos amostrais do planejamento composto central (b) da relação Et/H₂O₂.



Portanto, o teste Scott-Knott foi realizado a fim de identificar se havia diferença significativa estatisticamente ou não entre as médias obtidas pelos ensaios de deslignificação, dados apresentado na Tabela 13 com nível de confiança de 95%, deste modo, obteve-se que os ensaios realizados, exceto nos pontos amostrais 2 e 5 apresentaram eficiência de deslignificação estatisticamente iguais, com variação de $88,49 \pm 1,27$ % a $91,50 \pm 0,53$ % de eficiência.

Tabela 13: Teste de Scott-Knott para ensaios deslignificação OxiOrganossolve.

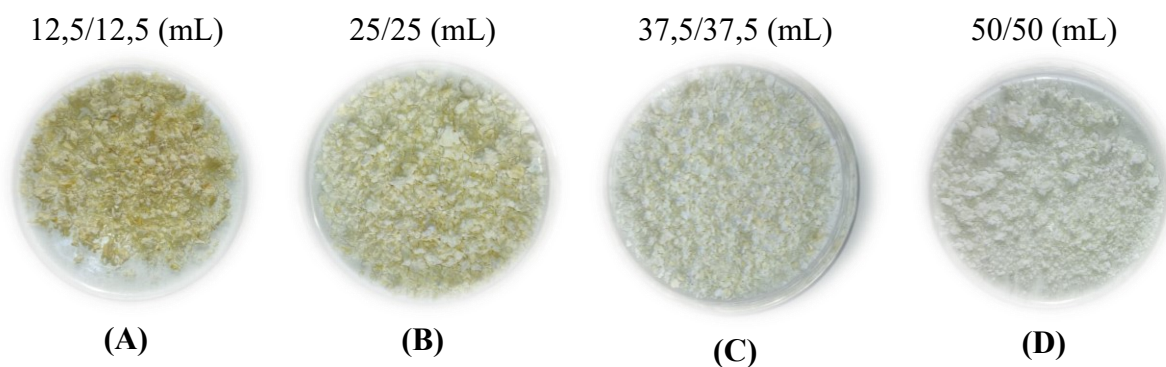
ENSAIOS	GRUPOS	MEDIAS EF, DESLIGNIFICAÇÃO
1	A	91,49
2	B	76,92
3	A	91,07
4	A	88,49
5	C	66,64
6	A	89,97
7	A	91,46
8	A	89,07
9, 10, 11 e 12	A	90,70

Com isto, foi fixado a relação volumétrica EtOH/H₂O₂ igual 1:1 (50:50 mL) em que obteve 91,5% de deslignificação (melhor desempenho numérico e menor consumo de reagentes) e investigado volumes menores, mantendo a relação 1:1.

3.4. Análise volumétrica relação EtOH/H₂O₂ 1:1

Na Figura 14 está apresentado visualmente os ensaios para investigação do volumétrica entre EtOH/H₂O₂ até o limiar de 12,5/12,5 (mL). Para o ensaio (A) foi obtido uma eficiência de deslignificação de $55,37 \pm 0,81$ %, ensaio (B) $79,38 \pm 0,56$ %, ensaio (C) $85,55 \pm 0,77$ % enquanto o ensaio (D) $91,50 \pm 0,43$ %, portanto, 50/50 mL permaneceu sendo a condição de reação para obter eficiência de deslignificação acima de 89%. Deste modo, as demais etapas desta pesquisa ocorreram para condição de deslignificação utilizando 50 mL de solução alcoólica básica (10% NaOH) e 50 mL de peróxido de hidrogênio.

Figura 14: Avaliação do volume de solução para deslignificação.



3.5. Efeito da granulometria na deslignificação OxiOrganossolve

O sabugo de milho foi triturado e fracionado para obter SM com granulometrias: *i*) maiores que 1 mm; *ii*) entre 1 mm e 0,84 mm, e; *iii*) 0,84 mm a 0,149 mm, a fim de investigar o efeito da granulometria na eficiência sobre o processo de deslignificação. Os resultados obtidos estão ilustrados por meio da Figura 15 e Tabela 14.

Figura 15: Avaliação do efeito da granulometria na deslignificação.

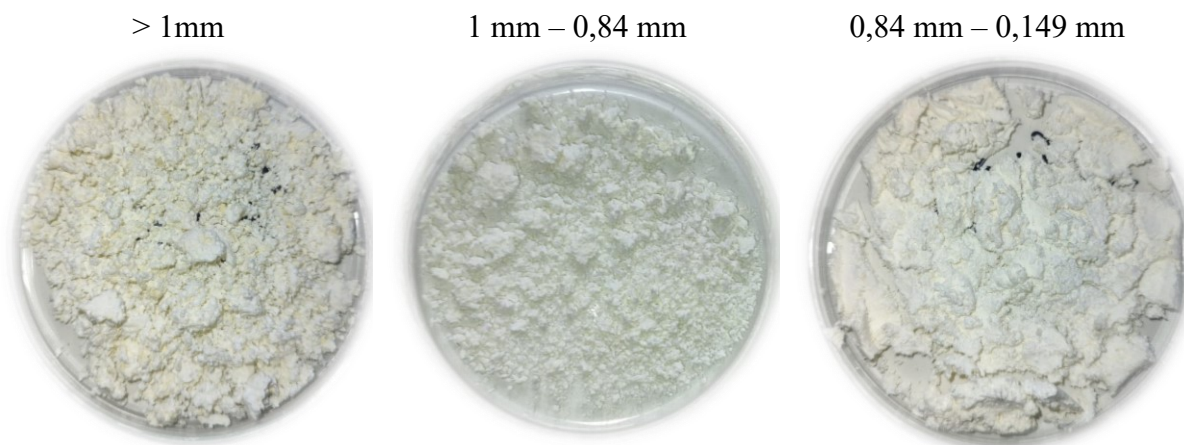


Tabela 14: Efeito da granulometria na deslignificação OxiOrganossolve do SM.

VARIÁVEL	< 1 mm	1 – 0.84 mm	0.84 – 0.149 mm
Remoção de lignina	$88,31 \pm 0,98 \%$	$91,77 \pm 0,64 \%$	$92,95 \pm 0,62 \%$
Celulose	57,14%	56,49%	51,88%
Hemicelulose	41,31%	43,83%	40,31%
Rendimento	$67,13\% \pm 1,32 \%$	$66,85 \pm 0,99 \%$	$60,67 \pm 1,03 \%$

Para a deslignificação com sabugo de milho com granulometria maior que 1mm observa-se que houve uma remoção de lignina de $88,31 \pm 0,98 \%$ e rendimento de $67,13 \pm 1,32 \%$, já para a fração entre 1 mm e 0,84 mm a eficiência de deslignificação foi de $91,77 \pm 0,64 \%$ e rendimento $66,85 \pm 0,99 \%$, enquanto para a menor granulometria avaliada (0,84 mm a 0,149 mm) a eficiência de deslignificação foi a maior obtida, $92,95 \pm 0,62 \%$, no entanto, o rendimento foi $60,67 \pm 1,03 \%$ sendo substancialmente menor. Os efeitos da granulometria na deslignificação encontrados na literatura, em sua maioria, referem-se para aplicação em hidrólise enzimática.

Durante o pré-tratamento, uma diminuição do tamanho das partículas envolve maior rendimento de hidrólise da lignocelulose, no entanto, a redução do tamanho superior a 0.4 mm

(malha #40) tem pouco efeito na taxa de hidrolisado (Bhutto *et al.*, 2017). Foi encontrado por De La Rubia *et al.* (2011) que a redução excessiva do tamanho da biomassa pode reduzir o desempenho de etapas adicionais. Dessa forma, a otimização do tamanho das partículas lignocelulósicas é essencial para alcançar alta conversão de açúcares e baixo custo de produção (Kapoor *et al.*, 2019). Mesmo que o presente estudo não objetive a aplicação supracitada observa-se um fator importante que é o melhor acesso à biomassa.

3.6. Caracterização espectroscópica das frações poliméricas obtidas por FT-IR

Na Figura 16, 17 e 18 estão apresentados os gráficos obtidos por meio das análises de FT-IR da lignina, celulose e hemicelulose, respectivamente, como também o aspecto visual dos biopolímeros, após extração da condição otimizada (50 mL solução alcoólica básica 10% NaOH, 50 mL H₂O₂ em 10 g de SM) enquanto na Tabela 15 está a sumarização das principais bandas atribuídas.

Figura 16: Espectro de FT-IR da lignina obtida por precipitação ácida.

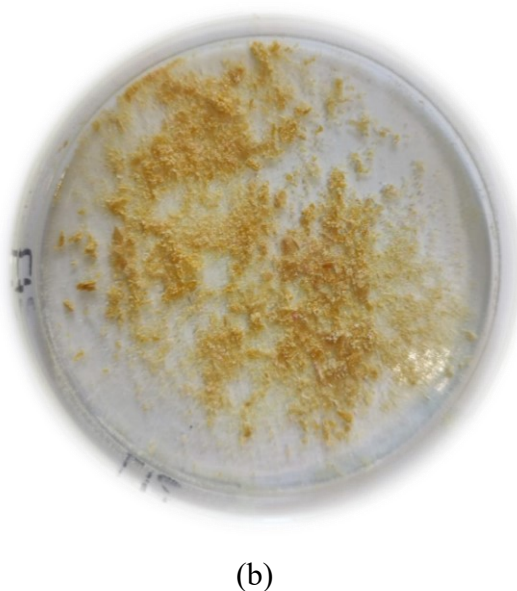
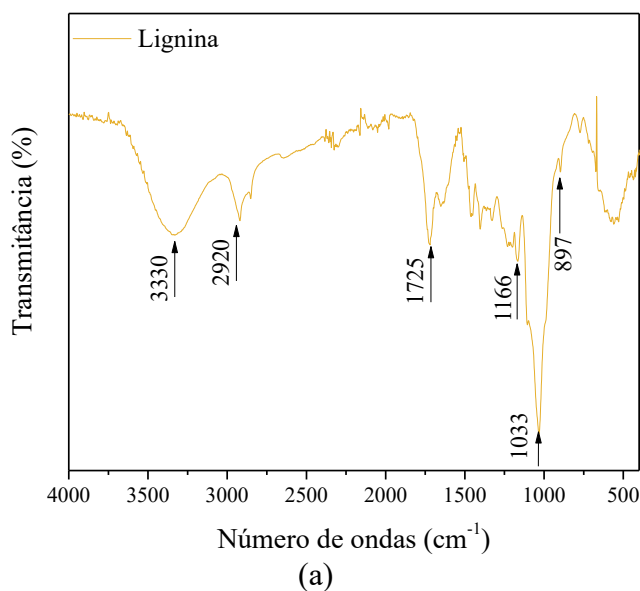
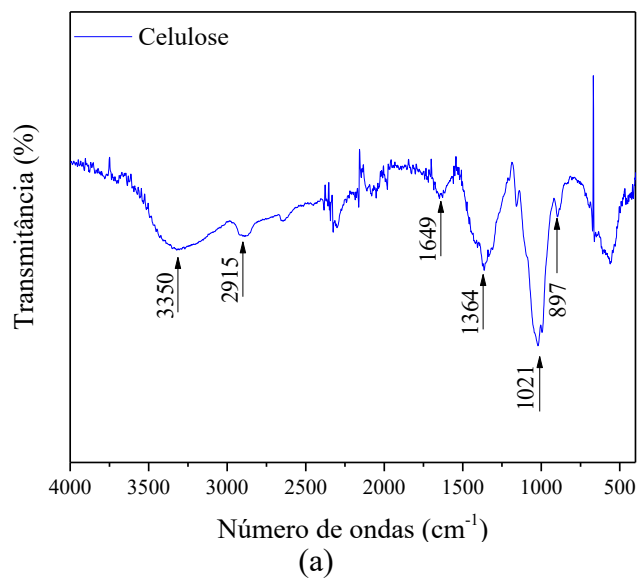
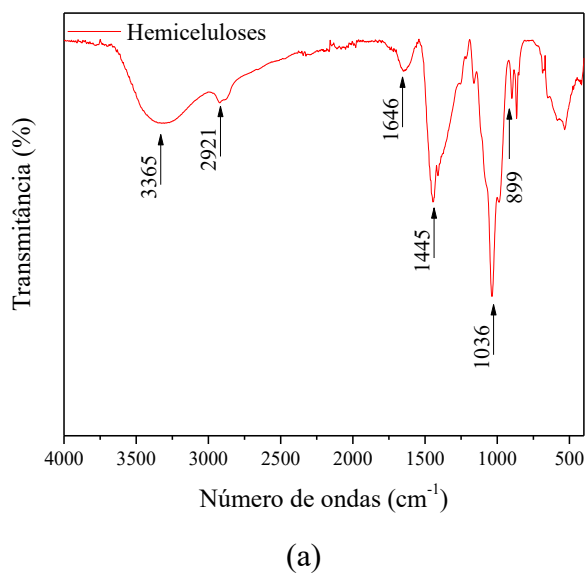


Figura 17: Espectro de FT-IR da celulose extraída por NaOH 17,5%.



(b)

Figura 18: Espectro de FT-IR das hemiceluloses extraídas por NaOH 17,5% e precipitação com álcool 96%.



(b)

Tabela 15: Principais bandas identificadas para os polímeros lignina, celulose e hemiceluloses.

Atribuições	Lignina	Celulose	Hemiceluloses	Hemiceluloses
				Pacheco <i>et al.</i> 2022
O-H alongamento	3330	3350	3365	3340
C-H alongamento	2920	2915	2921	2920
C=O alongamento	1725	1649	1646	1739
CH ₂ deformação angular adjacente à carbonila	-	1364	1445	-
C-O-C alongamento (ether group)	1033	1021	1036	1035
C-O deformação de anéis e ligações β -glicosídicas	897	897	899	893

Deste modo, o estiramento de grupos hidroxila (OH) e estiramento C-H são bandas bem definidas nos gráficos de FT-IR dos biopolímeros, pois estão presentes em macromoléculas de biomassa lignocelulósica (celulose, lignina e hemicelulose) (Pacheco *et al.*, 2022). Pode ser observado em todos os espectros uma banda intensa na região (1033 cm^{-1} a 1021 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, que caracteriza uma deformação C-O, denominada de ligação β -glicosídica (Wang *et al.*, 2016; Yu *et al.*, 2020). Ademais, observa-se a presença de bandas de estiramentos do grupo éter (C-O-C), ligações entre carbonos e deformações angulares de álcoois primários (Tomé *et al.*, 2023; Pacheco *et al.*, 2022).

O espectro da lignina mostrado na Figura 16 apresenta um perfil típico, mantendo as intensidades das bandas características da lignina, localizadas em aproximadamente 1725 cm^{-1} atribuída aos estiramentos C=O de ácidos ou ésteres não conjugados com anéis aromáticos, 1725 cm^{-1} e 897 cm^{-1} atribuída ao estiramento C-O de anéis guaiacilas (Ribeiro, 2013). Além disso, o espectro da lignina apresentou-se similar ao espectro das hemiceluloses, diferenciando principalmente pela ausência de carbonilas.

No espectro da celulose (Figura 17) e hemiceluloses (Figura 18) há uma banda vibracional destacada com pico bem pronunciado, 1364 cm^{-1} (celulose) e 1445 cm^{-1}

(hemiceluloses) relacionado a carbonila. Fengel e Wegener (1989) apresentaram que nos processos de oxidação, utilizando oxigênio ou peróxido de hidrogênio, os grupos fenólicos, especialmente os aromáticos, são transformados em aldeídos e carbonilas, incluindo a conversão em quinonas e a destruição do anel aromático em grupos carboxílicos em condições mais severas.

3.7. Caracterização das frações poliméricas celulose e hemiceluloses por viscosidade e massa molar viscosimétrica

A análise de viscosidade foi realizada com as frações poliméricas celulose e hemiceluloses extraídas a partir da condição otimizada (50 mL solução alcoólica básica 10% NaOH, 50 mL H₂O₂ em 10 g de SM) a fim de determinar a massa molar viscosimétrica, apresentado na Tabela 16.

Tabela 16: Viscosidade e massa molar viscosimétrica da celulose e hemiceluloses extraídas pelo método OxiOrganossolve.

Material	η_r	η_{sp}	$[\eta]$	GP	M_v
Celulose	3,4760	2,4760	313,6990	417,3729	67.614,41
	$\pm 0,0008$	$\pm 0,0008$	$\pm 0,0768$	$\pm 0,1129$	$\pm 18,30$
Hemiceluloses	1,2005	0,2005	37,6007	-	30.275,08
	$\pm 0,0062$	$\pm 0,0062$	$\pm 1,0989$		$\pm 29,06$

A celulose apresentou grau de polimerização (GP) $417,37 \pm 0,11$ e massa molar viscosimétrica $67.614,41 \pm 18,30 \text{ g mol}^{-1}$ enquanto para as hemiceluloses, por este método, não é possível calcular o GP, entretanto, foi obtido para o solvente CUEN (50%) uma massa molar viscosimétrica $30.275,08 \pm 29,06 \text{ g mol}^{-1}$. Koshijima *et al.* (1965) em seu estudo de caracterização de xilanas de madeiras (*Populus tremuloides*) utilizando CUEN como solvente obteve uma massa molar viscosimétrica de $31.500 \text{ g mol}^{-1}$ próximo ao obtido na presente pesquisa. É válido ressaltar que a massa molar viscosimétrica é influenciada por fatores como:

sistema polímero/solvente, temperatura, fonte da biomassa utilizada, entre outros que podem resultar em valores não tão precisos.

3.8. Rendimento das frações poliméricas obtidas

O rendimento das frações poliméricas foi calculado para a condição ótima estabelecida, assim, a polpa celulósica (holocelulose) resultante após deslignificação de 10 g de sabugo de milho teve rendimento igual a $66,41 \pm 2,43\%$. A fração líquida resultante da etapa de deslignificação possui lignina solubilizada a qual foi precipitada com adição de HCl 5 mol L⁻¹ e centrifugada resultando num rendimento de $9,89 \pm 0,79\%$. O SM utilizado foi caracterizado por teores de lignina total representado 15,46%, desta forma, 63,97% da lignina presente no SM foi recuperada.

À polpa celulósica foi adicionado NaOH 17,5% obtendo uma fração líquida a qual foi adicionado álcool 96% para precipitação das hemiceluloses e a fração sólida neutralizada correspondendo a celulose, nisto, a celulose teve rendimento correspondente a $50,35 \pm 2,75\%$ e as hemiceluloses $51,43 \pm 3,93\%$ em relação a polpa celulósica.

Além disso, a caracterização estrutural do SM apresentada anteriormente mostra que em sua composição há 38,89% de hemiceluloses, portanto, foi recuperado 87,82% de HM presentes no sabugo de milho. Já a celulose compõe 44,14% do SM, assim, foi recuperado 75,75% da celulose do SM.

Ademais, Tomé *et al.* (2023) ao utilizar o método clorito-ácido para deslignificação da casca de amendoim obteve um rendimento de hemiceluloses de $14,08 \pm 1,16\%$ em relação a biomassa, enquanto nesta pesquisa $25,71 \pm 3,93\%$, portanto, mesmo havendo degradação das hemiceluloses o método OxiOrganossolve para deslignificação do sabugo de milho teve boa eficiência quando comparado a outros métodos.

4. Conclusão parcial etapa da etapa de deslignificação pelo método OxiOrganossolve

Para o método OxiOrganossolve para etapa de deslignificação do sabugo de milho foi possível estabelecer que:

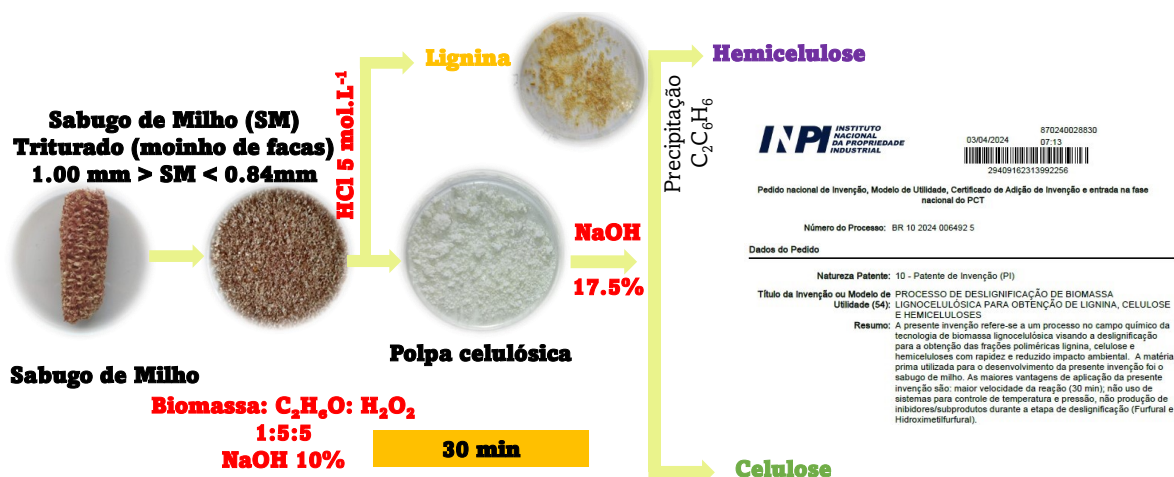
- Na etapa preliminar, delineada estatisticamente por um planejamento fatorial com dois níveis considerando três variáveis, concentração de NaOH, volume de etanol

e volume de peróxido de hidrogênio, a concentração de NaOH apresentou-se como o fator mais significativo para eficiência de deslignificação, resultando em melhores desempenhos em 10%;

- O método OxiOrganossolve promoveu uma eficiência de deslignificação máxima de 91,5% em 30 minutos, em sistema aberto;
- Os percentuais de celulose e hemiceluloses obtidos na polpa celulósica foram 56,49% e 43,83%, respectivamente;
- Com o planejamento composto central foi possível delimitar uma relação volumétrica etanol: H_2O_2 num intervalo de 0,9 a 1,5 para eficiências de deslignificação superior a 88%.
- A granulometria da biomassa influenciou na eficiência de deslignificação sendo ideal no intervalo menor que 1 mm e maior que 0,84 mm, uma vez que houve também maior rendimento da polpa celulósica;
- O método OxiOrganossolve resultou em formação de carbonilas nas estruturas da celulose e hemiceluloses;
- Com o método OxiOrganossolve para deslignificação do sabugo de milho foi possível obter $25,71 \pm 3,93\%$ de hemiceluloses representando 87,82% de eficiência de recuperação desta fração polimérica.

Com as condições experimentais otimizadas, foi submetido pedido de patente (BR 10 2024 006492 5) tendo como fluxograma geral de extração apresentado na Figura 19.

Figura 19: Fluxograma geral para deslignificação OxiOrganossolve e extração da lignina, celulose e hemiceluloses.



CAPÍTULO IV – CATIONIZAÇÃO DAS HEMICELULOSES

1. Revisão bibliográfica cationização das hemiceluloses

1.1. Biorrefinaria de hemiceluloses

As hemiceluloses são o segundo biopolímero mais abundante na parede celular dos materiais celulósicos e segundo Rao *et al.* (2023) sua produção anual, no setor industrial de celulose, é de aproximadamente 60 bilhões de toneladas com grande interesse comercial (Liu *et al.*, 2011). Nesse contexto, a biorrefinaria de hemiceluloses eficiente deve ser capaz de pré-extrair e isolar as hemiceluloses da biomassa, aumentando assim a utilização da biomassa. A complexa estrutura da parede celular da biomassa lignocelulósica confere às células resistência mecânica e rigidez, mas torna os materiais lignocelulósicos inerentemente recalcitrantes aos tratamentos químicos e enzimáticos durante o fracionamento da biomassa, devido a principalmente ligações carboidrato-lignina (Rao *et al.*, 2023).

Na literatura é encontrado várias modificações de hemiceluloses por meio de processos de hidrólise total ou parcial, oxidação, redução, eterificação ou esterificação etc., visando a biorrefinaria para aplicações alimentícias, médicas, energéticas, entre outros. Deste modo, as modificações químicas são uma importante estratégia para obter propriedades desejáveis e melhorar a compatibilidade de aplicações, tornando o material por exemplo, solúvel, catiônico ou aniônico, filme polimérico ou hidrogel (Antal; Ebringrova, 1991; Ren *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2022).

1.2. Modificações das hemiceluloses

Conforme Rao *et al.*, (2023) hemiceluloses é um polímero altamente funcionalizado que contém muitos grupos hidroxilas nas posições C-2, C-3 e/ou C-6, de acordo com cada tipo de hemicelulose. Os grupos hidroxilas são frequentemente aproveitadas como sítios reativos para a maioria das modificações químicas, sendo dividido em duas categorias a depender da localização do sítio reativo, substituição de grupos hidroxila e abertura de anel de unidades monossacarídicas.

A reação de eterificação das hemiceluloses pode ser por metilação, carboximetilação, quaternização e benzilação, os grupos hidroxila livres das unidades monossacarídicas podem

reagir com um reagente eterificante na presença de um catalisador tal como hidróxido de sódio. Segundo Jincy e Femina (2024) a reação de eterificação envolve a substituição do grupo hidroxila ($-OH$) na molécula de hemicelulose por um grupo éter ($-OR$). Vários agentes eterificantes, tipicamente epóxidos, sulfonatos de alquila e halogenetos de alquila, são empregados para sintetizar éteres de hemicelulose, com base na funcionalidade desejada do produto alvo (Ren *et al.*, 2008, Ren *et al.*, 2007, Rao *et al.*, 2023).

A eterificação da hemicelulose modifica várias propriedades, incluindo hidrofobicidade, atividade superficial, densidade de carga, etc. A hemicelulose catiônica é um importante derivado amplamente utilizado em aditivos para fabricação de papel, floclulantes e filmes compostos. As HC podem ser sintetizada usando 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamônio (CHMAC), *glycidyltrimethylammonium chloride* (GTMAC), *[2-(methacryloyloxy) ethyl] trimethylammonium chloride* (DMC), ou cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA) como agente eterificante em um sistema heterogêneo ou homogêneo (Liu *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2021; Chen *et al.*, 2018; Ren *et al.*, 2008, Ren *et al.*, 2007, Rao *et al.*, 2023; Kisonen *et al.*, 2014).

Na Tabela 17 está apresentado um levantamento bibliográfico identificando o agente eterificante, catalisador e meio reacional utilizado, como também, o grau de substituição (GS) obtido pelos autores. Segundo Ren *et al.*, (2006) o qual investigaram a cationização das hemiceluloses obtidas do bagaço da cana de açúcar utilizando ambos os agentes eterificantes (CHMAC e ETA) o valor máximo de GS possível seria 2,0, com base na suposição que todas as hemiceluloses seriam convertidas em hemiceluloses di-eterificadas, válido ressaltar que o GS é definido como o número médio de hidroxilas substituídas por uma unidade de anhidroxilose.

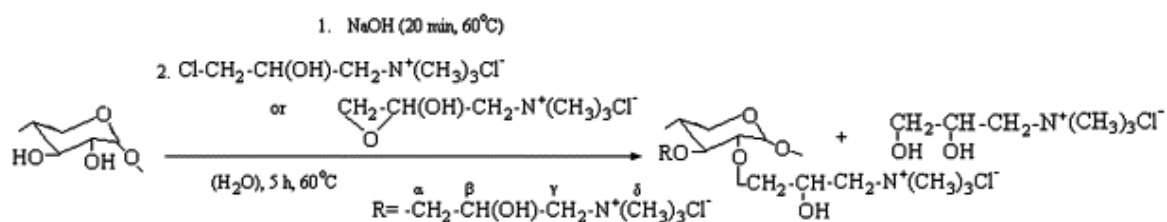
Deste modo, Ren *et al.*, (2006) variaram as razões molares de agente eterificante para unidades de anhidroxilose em hemiceluloses e hidróxido de sódio para agente eterificante de 0,5 a 3,0 e de 0,1 a 2,0, respectivamente, a fim de obter derivados de hemicelulose com diferentes valores de GS, na Figura 20 está apresentado o esquema reacional elaborado pelos autores. A espécie reativa em ambos os casos é o epóxido, para o CHMAC é formado *in situ* a partir do CHMAC pela aplicação de uma quantidade estequiométrica de uma base. A reação principal é a eterificação das hemiceluloses, mas também se forma algum diol como resultado da reação secundária. Para o CHMAC foi obtido GS entre 0,10 e 0,28 enquanto para o ETA 0,05 a 0,53, as reações ocorreram por 5 h a 60 °C.

Tabela 17: Levantamento bibliográfico de reações de eterificação para obtenção de hemiceluloses catiônicas.

Hemiceluloses	Fonte	Catalisador	Meio reacional	Agente Eterificante	GS	Referência
Hemiceluloses	Bagaço de cana de açúcar	Hidróxido de sódio	Água	CHMAC ¹	0,072 – 0,19	Ren <i>et al.</i> , 2007
Hemiceluloses	Bagaço de cana de açúcar	Hidróxido de sódio	Água	CHMAC ¹	0,10 – 0,28	Ren <i>et al.</i> , 2006
Hemiceluloses	Bagaço de cana de açúcar	Hidróxido de sódio	Água	ETA ²	0,05 – 0,53	Ren <i>et al.</i> , 2006
Hemiceluloses	Bagaço de cana de açúcar	Hidróxido de sódio	Água	ETA ²	0,14 – 0,33	Ren <i>et al.</i> , 2007
Glucomanananas	Madeira macia	Titisol de hidróxido de sódio	THF ou DMSO	ETA ²	0,023 – 0,89	Kisonen <i>et al.</i> (2014)
Xilana	Madeira de faia	Hidróxido de sódio	Água	DMC ³	0,74	Chen <i>et al.</i> , 2018
Hemiceluloses	Licor <i>kraft</i>	Hidróxido de sódio	Água	GTMAC ⁴	0,02 – 0,14	Liu <i>et al.</i> , 2011

(1) - (3-Chloro-2-hydroxypropyl) trimethylammonium chloride, (2) - cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio, (3) - [2-(methacryloyloxy) ethyl] trimethylammonium chloride, (4) - glycidyltrimethylammonium chloride.

Figura 20: Esquema reacional das hemiceluloses com os dois agentes eterificantes ETA e CHMAC.



Fonte: Ren *et al.*, (2006)

Chen *et al.* (2018) utilizaram o DMC para cationização da xilana extraída da madeira de faia, os autores caracterizaram as HC por meio da densidade de carga e o GS foi calculado apenas para a condição otimizada, obtendo 0,74 em aproximadamente 4 h de reação a 80 °C em ambiente com nitrogênio.

Liu *et al.* (2011) investigaram a cationização de hemiceluloses recuperadas do licor da polpação *kraft* considerando as variáveis 1) teor de água; 2) temperatura de reação; 3) tempo de reação; 4) razão molar de GTMAC para hemiceluloses; 5) dosagem de NaOH, apesar dos autores apresentarem o valor de GS a discussão se deu principalmente em relação a densidade de carga, as condições otimizadas para a modificação catiônica das hemiceluloses foram: 35% de teor de água, 5% de hidróxido de sódio (ambos com base na massa de hemiceluloses), razão de 1 (mol) GTMAC/hemiceluloses, 65 °C e tempo de reação de 4 h obtendo HC com GS de 0,14.

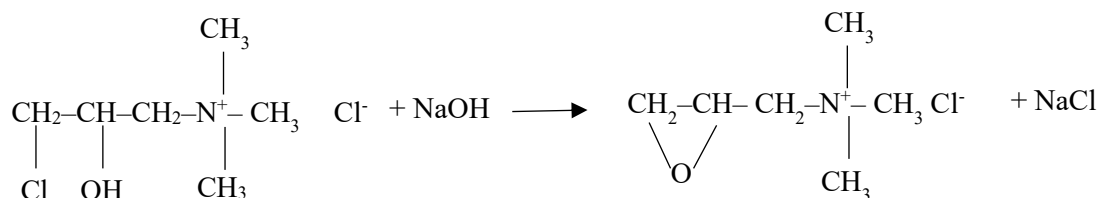
Deste modo, as reações de eterificação para obter hemiceluloses catiônicas variam em função do agente eterificante utilizado, nesta pesquisa deu-se enfoque para a investigação do CHMAC e ETA em mesma condição de síntese.

1.3.Reação de cationização de hemiceluloses com uso dos agentes eterificantes CHMAC e ETA

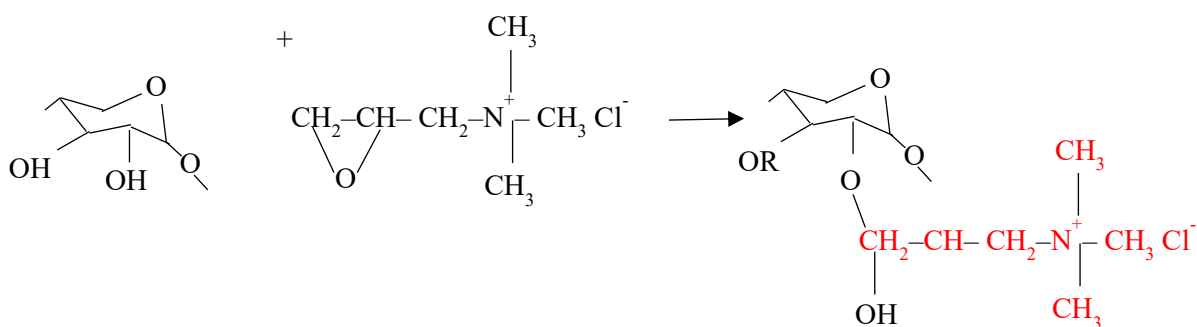
A reação de eterificação utilizando o CHMAC como agente eterificante segue princípios típicos, ou seja, é iniciado pela ativação por alcalinização para gerar alta reatividade nucleofílica e aumentar a acessibilidade da estrutura hemicelulósica, principalmente das amostras insolúveis em água, além disso é necessário a formação do epóxido a partir da adição do NaOH. Em seguida ocorre a etapa de quaternização conferindo caráter catiônico

à estrutura das HM, a seguir está o esquema reacional conforme apresentado por Ren *et al.* (2007).

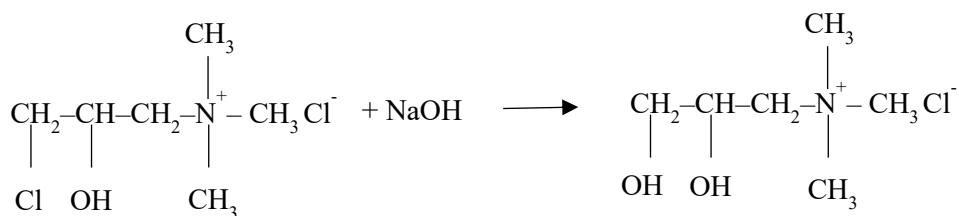
➤ **Primeiro passo é o CHMAC tornar-se um epóxido.**



➤ **Segundo passo é reação das hemiceluloses com o epóxido.**

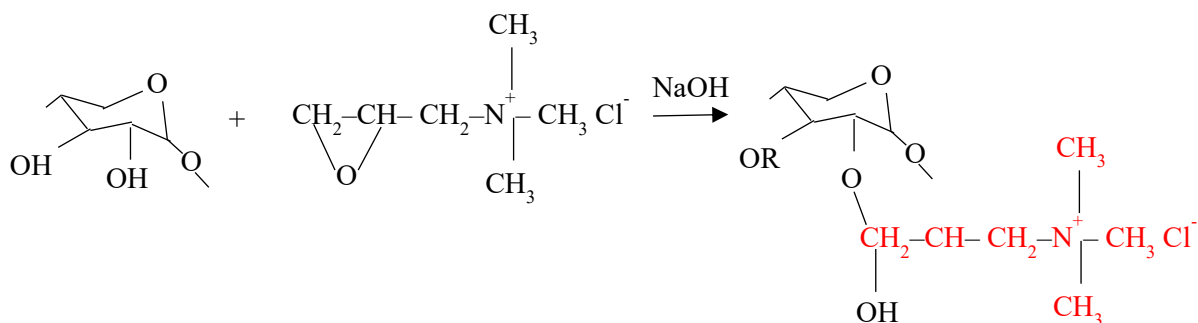


➤ **Reação secundária (formação de diol).**

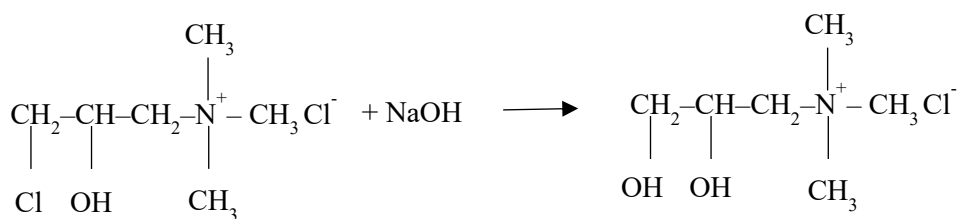


Já a reação de eterificação utilizando o ETA o próprio agente eterificante é um epóxido portanto, a reação é iniciada pela ativação por alcalinização para gerar reatividade nucleofílica e aumentar a acessibilidade da ultraestrutura hemicelulósica, seguida da etapa de quaternização conferindo caráter catiônico à estrutura das HM, a seguir está o esquema reacional conforme apresentado por Ren *et al.* (2007a).

➤ Primeiro passo é reação das hemiceluloses com o ETA.



➤ Reação secundária (formação de diol).



Deste modo, observa-se que o NaOH tem importância substancial para os dois agentes eterificantes, como também, há formação secundária de diol a partir da reação entre os agentes eterificantes e o NaOH. Ren *et al.* (2007, 2007a) comentam que os reagentes residuais são removidos com adição de álcool 96% para precipitação e purificação das HC.

2. Materiais e métodos da etapa de cationização das hemiceluloses extraídas do sabugo de milho

As hemiceluloses utilizadas nesta etapa foram obtidas por meio da condição otimizada de deslignificação OxiOrganossolve.

2.1.Cationização das hemiceluloses

Para a etapa de cationização foi utilizado metodologia de Ren *et al.*, (2006), sendo investigado o uso do *3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio* (CHMAC) e *cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio* (ETA) como agente eterificante. Desta forma, uma solução 3,3% (m/v) de hemiceluloses em água destilada foi mantida sob agitação a 60 °C por 20 min. Posteriormente, NaOH foi adicionado ao meio e mantido em agitação por 20 min, com temperatura constante. Após decorrido este tempo CHMAC ou ETA foi adicionado ao meio reacional e mantido em agitação a 60 °C por 5 h. A solução resultante foi resfriada em banho de gelo e neutralizada com HCl 37%. As proporções utilizadas na síntese foram conforme apresentadas na Tabela 18. Por fim, as Hemiceluloses Catiônicas foram precipitadas com álcool etílico 98% e após 24 h filtradas em funil de placa com porosidade média, o material final foi seco em estufa a 60 °C por 12 h.

2.2.Planejamento Composto Central (PCC) para cationização das hemiceluloses

O planejamento estatístico utilizado foi o PCC com k igual a 2, sendo razão molar OH/CHMAC e razão molar NaOH/CHMAC. Segundo Ren *et al.*, (2006), 0,66g de hemiceluloses possuem 0,01 mol de funcionalidade de hidroxila, portanto, para hemiceluloses temos 66g HM/mol de OH, sendo HM correspondente a hemiceluloses. No Apêndice B é apresentado os cálculos utilizados para determinar os valores apresentados na Tabela 18 e 19.

Tabela 18: PCC para etapa de cationização com CHMAC e os respectivos valores decodificados e suas relações para 0,5 g de HM.

VARIÁVEIS CODIFICADAS		VARIÁVEIS DECODIFICADAS			
A	B	A	B	CHMAC (mL)	NaOH (g)
-1	-1	0,75	0,75	0,926	0,170
-1	1	0,75	3,25	0,926	0,739
1	-1	3,25	0,75	4,013	0,739
1	1	3,25	3,25	4,013	3,201
-1,4142	0	0,23	2,00	0,287	0,141
1,41421	0	3,77	2,00	4,653	2,283
0	-1,4142	2,00	0,23	2,470	0,141
0	1,41421	2,00	3,77	2,470	2,283
0	0	2,00	2,00	2,470	1,212
0	0	2,00	2,00	2,470	1,212
0	0	2,00	2,00	2,470	1,212
0	0	2,00	2,00	2,470	1,212

Tabela 19: PCC para etapa de cationização com ETA e os respectivos valores decodificados e suas relações para 0,5 g de HM.

VARIÁVEIS CODIFICADAS		VARIÁVEIS DECODIFICADAS			
A	B	A	B	ETA (mL)	NaOH (g)
-1	-1	0,75	0,75	0,7624	0,170
-1	1	0,75	3,25	0,7624	0,739
1	-1	3,25	0,75	3,304	0,739
1	1	3,25	3,25	3,304	3,200
-1,41421	0	0,23	2,00	0,2361	0,141
1,41421	0	3,77	2,00	3,830	2,283
0	-1,41421	2,00	0,23	2,0331	0,141
0	1,41421	2,00	3,77	2,0331	2,283
0	0	2,00	2,00	2,0331	1,212
0	0	2,00	2,00	2,0331	1,212
0	0	2,00	2,00	2,0331	1,212
0	0	2,00	2,00	2,0331	1,212

A Equação 21 foi utilizada para decodificação, sendo *Var* as variáveis razão molar OH/Eterificante e razão molar NaOH/Eterificante.

$$A, B = \frac{Var - 2}{1,25}$$

Equação 21

2.3.Determinação do grau de substituição (GS) das hemiceluloses catiônicas por análise elementar

As amostras de HC sintetizadas foram previamente lavadas com etanol para remoção de possíveis sais e secas à temperatura de 60 °C, por 12 h. A determinação de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) foi realizada por análise elementar no equipamento EA 1110-CHNS/O da CE Instruments. O grau de substituição (GS) das HC foi calculado utilizando-se as Equação 22.

$$GS_{Hc} = \frac{60 * \%N}{14 * \%C - 72 * \%N} \quad \text{Equação 22}$$

Em que:

%N = porcentagem de nitrogênio determinado por análise elementar;

%C = porcentagem de carbono determinado por análise elementar;

60 = massa molar de carbonos da molécula de xilose;

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

72 = massa molar de carbonos do grupo substituinte catiônico.

2.4.Caracterização espectroscópica das frações poliméricas por Espectroscopia de Infravermelho (FT-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 500 cm⁻¹. As medidas das amostras foram feitas no estado sólido, com a utilização do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante.

2.5. Determinação da massa molar viscosimétrica média das hemiceluloses e seus derivados catiônicos

As viscosidades intrínsecas das soluções de hemiceluloses e HC foram obtidas por medidas do tempo de escoamento do solvente e das soluções em um viscosímetro *Cannon-Fenske*. O sistema solvente usado foi o Hidróxido de bis(etilienodiamino)cobre (II), também

conhecido como Cuproetilenodiamina (CUEN). O viscosímetro foi mergulhado e fixado em uma cuba de vidro, com água, acoplada a um banho termostatzado na temperatura de 25 °C ($\pm 0,1$). As soluções foram preparadas adicionando-se 0,125 g de HM ou HC a uma mistura contendo 12,5 mL de água destilada e 12,5 mL de CUEN o sistema foi mantido vedado e em seguida ficou em agitação por 2 h, em seguida, 10 mL desta solução foi adicionada ao viscosímetro e aguardou 5 min para que a temperatura estabiliza-se, então, o nível do solvente foi elevado à marca superior usando um pipetador e o tempo de escoamento do foi medido, o mesmo procedimento foi realizado contendo apenas o solvente CUEN.

A viscosidade relativa (η_r) é definida a partir da Equação 12, a Equação 13 refere-se à viscosidade específica (η_{sp}), enquanto a Equação 14 a viscosidade intrínseca ($[\eta]$), sendo η viscosidade da solução e η_0 viscosidade do solvente. A viscosidade intrínseca foi determinada a partir da equação de Solomon e Ciuta pelo método do ponto único conforme Equação 15. Foi utilizada a equação de Mark-Houwink (Equação 23) a partir das constantes determinadas por Koshijima; Timell; Zinbo, 1965, sendo K 0,022 e a igual a 0,72. Estas constantes foram utilizadas tanto para hemiceluloses naturais quanto para uma estimativa da variação obtida com a síntese de cationização.

$$[\eta] = K M^a \quad \text{Equação 23}$$

2.6. Determinação do potencial zeta das hemiceluloses catiônicas e dos ensaios de floculação

As hemiceluloses catiônicas foram solubilizadas em água (0,5 g L⁻¹) e agitadas por 48 h a 150 rpm. Os valores do potencial Zeta (mV) das amostras foram obtidos por equipamento Litesizer (Anton Paar Instruments, Anton Paar). Resumidamente, 1 mL de cada lote foi adicionado a uma cubeta ômega e colocado no equipamento. O índice de refração foi modulado de acordo com o solvente da amostra, operando com tensão máxima em 200 V (25 °C, n=3) (Jiang *et al.*, 2014).

2.7. Análise estatística dos resultados obtidos na etapa de cationização

A análise estatística por PCC com quatro repetições no ponto central foi realizada a fim de avaliar o efeito das variáveis: razão molar (A) agente eterificante/OH e (B) NaOH/eterificante, com 95% de confiança. A otimização foi obtida a partir do modelo de segunda ordem que descreve os efeitos das variáveis independentes na variável resposta, conforme Equação 20. Os coeficientes do modelo foram calculados usando o método dos mínimos quadrados utilizando os softwares Statistica e R, todos os ensaios foram realizados em duplicata.

3. Resultados e Discussão da cationização das hemiceluloses

As hemiceluloses extraídas pelo método OxiOrganossolve otimizado foram cationizadas com CHMAC e ETA nas razões molares (A) agente eterificante/OH e (B) NaOH/eterificante, obtendo os graus de substituição apresentados na Tabela 20, sendo:

- O menor GS 0,08 para CHMAC e 0,07 para o ETA, ambos na condição **A** igual 0,23 e **B** igual 2;
- O maior GS obtido foi 0,59 para CHMAC e 0,55 para o ETA, ambos para **A** igual 3,25 e **B** igual a 0,75.

A ativação das hemiceluloses foi realizada por tratamento com NaOH aquoso a 60 °C por 20 min, uma vez que a ativação por alcalinização gera alta reatividade nucleofílica e aumenta a acessibilidade da ultraestrutura do polissacarídeo, principalmente das hemiceluloses que são insolúveis em água, seguida da etapa de eterificação (Ren *et al.*, 2007, 2007a). Portanto, segundo Ren *et al.* (2006) a etapa mais importante na eterificação da hemicelulose é a ativação alcalina com hidróxido de sódio. Ademais, a espécie reativa em todos os casos é o epóxido, em que para o CHMAC é formado *in situ* a partir de uma quantidade estequiométrica de uma base. A reação principal é a eterificação das hemiceluloses, mas também se forma algum diol como resultado da reação secundária.

Tabela 20: Grau de substituição das hemiceluloses catiônicas obtidas por reação de eterificação utilizando CHMAC e ETA como agentes eterificantes.

Experimento	A	B	GS CHMAC	GS ETA
1	0,75	0,75	0,16	0,21
2	0,75	3,25	0,25	0,20
3	3,25	0,75	0,59	0,55
4	3,25	3,25	0,35	0,35
5	0,23	2,00	0,08	0,07
6	3,77	2,00	0,53	0,48
7	2,00	0,23	0,26	0,38
8	2,00	3,77	0,30	0,35
9	2,00	2,00	0,31	0,30
10	2,00	2,00	0,31	0,32
11	2,00	2,00	0,34	0,33
12	2,00	2,00	0,33	0,27

3.1. Análise estatística do GS para o agente eterificante CHMAC

A partir dos resultados apresentados na Tabela 20 foi realizado a análise de variância para nível de confiança de 95%, obtendo R igual a 0,9455 para o CHMAC (Apêndice C, Tabela C.1) e a análise dos efeitos das variáveis (Apêndice C, Tabela C.2) investigadas na etapa de cationização. A partir da análise dos efeitos foi possível identificar que para o CHMAC a variável A (CHMAC/OH) e a interação entre (A) CHMAC/OH e (B) NaOH/CHMAC foram significativas para grau de substituição para nível de confiança de 95%, com R igual a 0,9455, como ilustrado pelo gráfico de Pareto apresentado na Figura 21.

Assim, o aumento da razão molar CHMAC/OH produziu efeito positivo na variável resposta, aumentando o GS, enquanto a interação entre A e B produziu efeito negativo, diminuindo os valores de GS obtidos. Na Figura 22 está o gráfico de superfície para o CHMAC e o modelo completo e reduzido obtido.

Figura 21: Gráfico de Pareto para cationização com CHMAC.

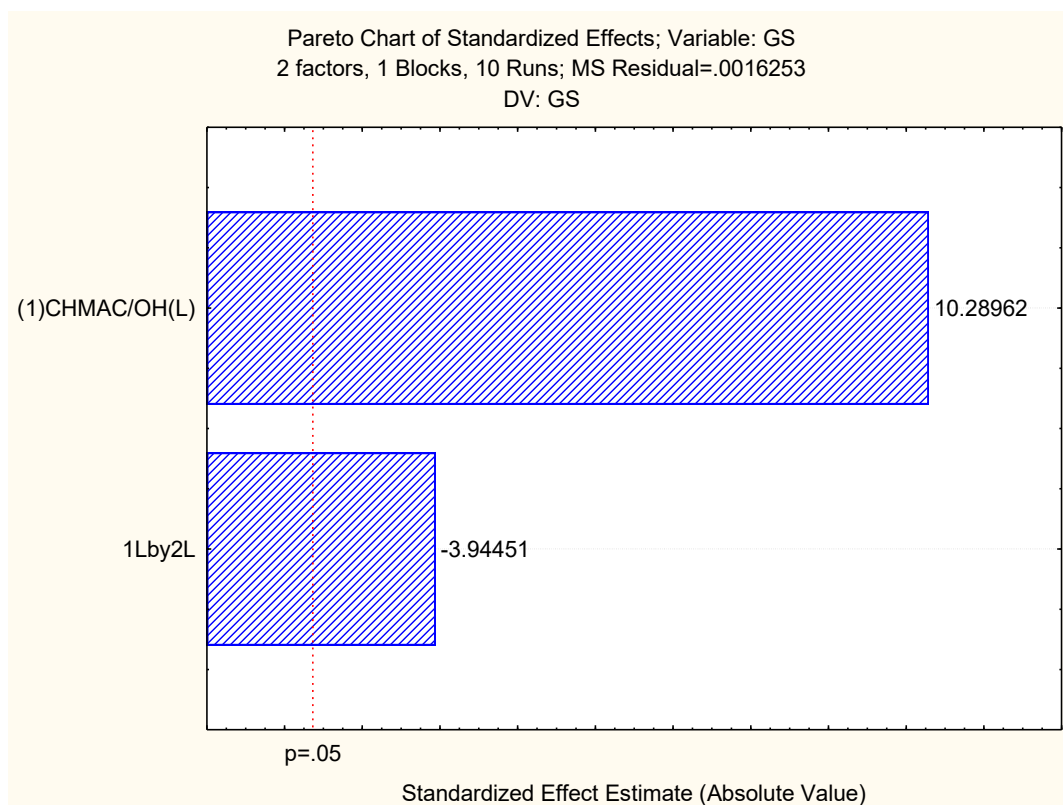
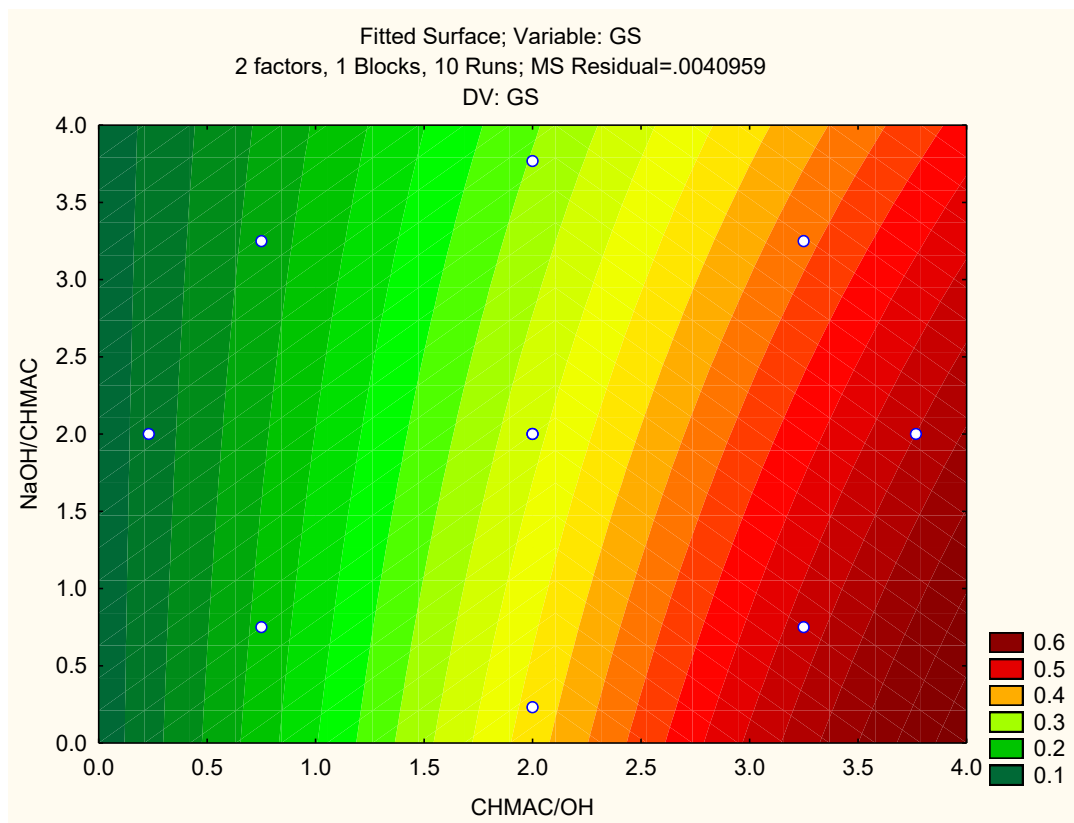


Figura 22: Gráfico de superfície GS para cationização das hemiceluloses com CHMAC.



MODELO COMPLETO

$$z = -0,1209 + 0,2169x + 0,0005484x^2 + 0,1196y - 0,006405y^2 - 0,05088xy$$

MODELO REDUZIDO

$$z = 0,08323 + 0,14046x - 0,01156xy$$

Sendo:

z = grau de substituição;

x = CHMAC/OH;

y = NaOH/CHMAC.

As condições de desejabilidade para obter maior GS estão detalhadas no Apêndice C, Figura C.1, sendo CHMAC/OH (A) 3,7678 e NaOH/CHMAC (B) 0,2322. Pelo software R foi definido os pontos otimizados por meio dos modelos apresentados, sendo A 4,5382 e B 0,6492.

Deste modo, foi calculado o GS predito e realizado a reação de cationização nestas condições e feito análise elementar e cálculo do GS, resultando em 0,69, ao realizar a síntese nessas condições o GS obtido por meio da análise elementar foi 0,81, ademais as condições de desejabilidade e otimizadas foram próximas.

Conforme já citado a espécie reativa epóxido é formado *in situ* pela adição de CHMAC e NaOH, segundo Ren *et al.* (2006) o CHMAC exige uma quantidade equimolar de hidróxido de sódio para transformá-lo em epóxido pela ativação com álcali, possivelmente por isto a condição de otimização apresentou razão molar B (NaOH/CHMAC) 0,65 aproximadamente indicando uma região ótima, conforme Figura 22 indicada pela cor vermelho escuro, abaixo de 1,0.

No entanto, os autores ao investigarem o CHMAC para cationização de hemiceluloses extraídas do bagaço da cana de açúcar na razão molar 1,0 (B) NaOH/CHMAC utilizaram apenas a razão molar (A) CHMAC/OH também igual a 1,0 obtendo um GS de 0,16, sendo o maior GS obtido igual a 0,28 para (A) igual a 1,50 e (B) igual a 1,60. Ademais, foi sugerido a adição de NaOH em duas etapas poderia favorecer maior GS (Ren *et al.*, 2006).

3.2. Análise estatística do GS para o agente eterificante ETA

A partir dos resultados apresentados na Tabela 20 foi realizado a análise de variância para nível de confiança de 95%, obtendo R igual a 0,9679 para o ETA (Apêndice C, Tabela C.3), também foi realizado a análise dos efeitos das variáveis investigadas na etapa de cationização, detalhados no Apêndice C, Tabela C.4. A partir da análise dos efeitos foi possível identificar que para o ETA a variável A (ETA/OH) em sua relação linear, (B) NaOH/ETA em suas relações lineares e quadráticas foram significativas, como também a interação em A e B em suas relações lineares, para grau de substituição nível de confiança de 95%.

O aumento da razão molar ETA/OH em sua relação linear produz efeito positivo no GS, aumentando-o, como também o NaOH/ETA em sua relação quadrática. Enquanto o NaOH/ETA em sua relação linear e a interação entre A e B produz efeito negativo na variável resposta, ou seja, diminui o GS. Na Figura 23 está apresentado o gráfico de Pareto enquanto a Figura 24 está o gráfico de superfície para o ETA e o modelo completo e reduzido obtido.

Figura 23: Gráfico de Pareto para GS com agente eterificante ETA.

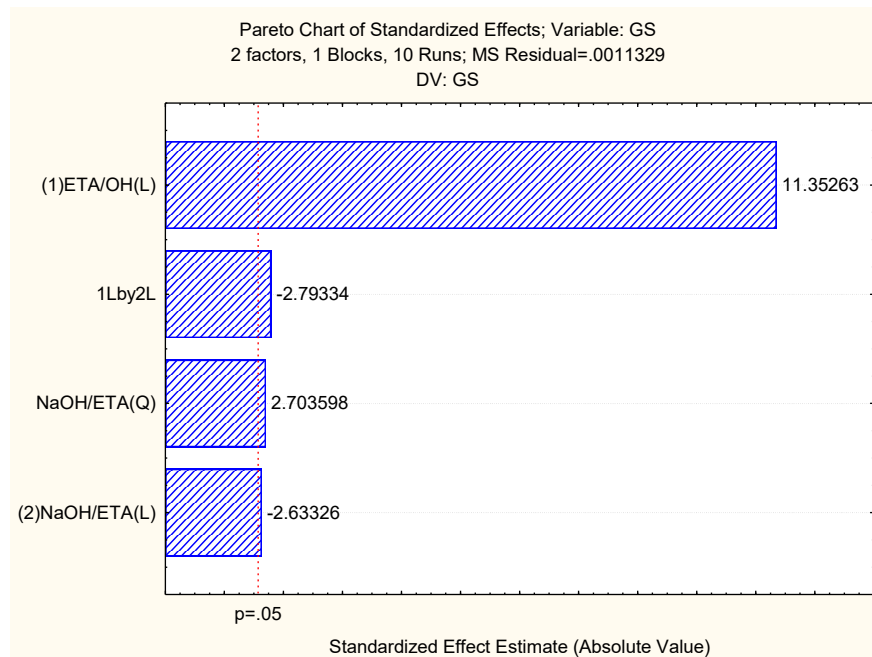
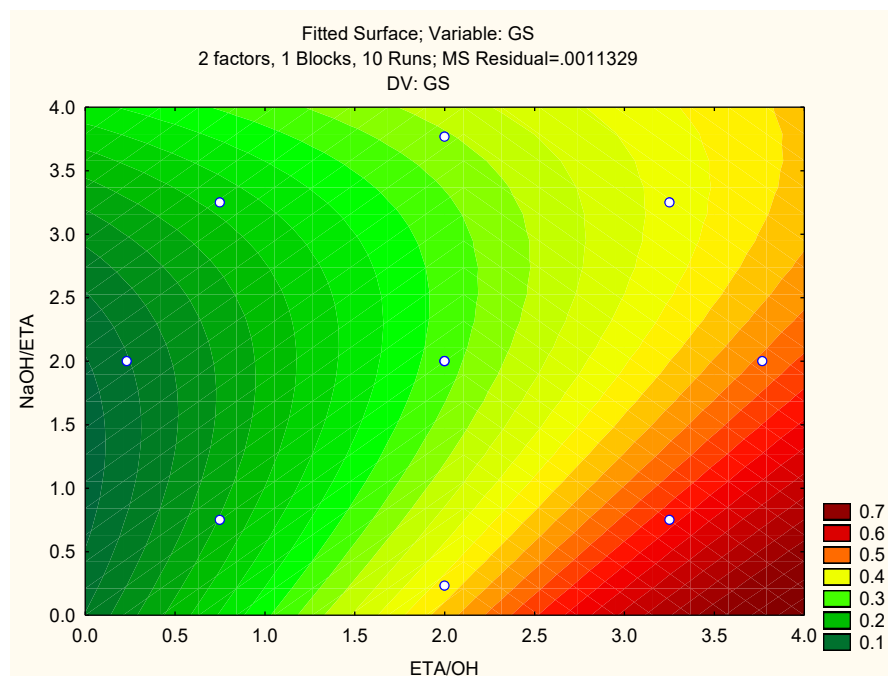


Figura 24: Gráfico de superfície de resposta para GS das HC utilizando ETA como agente eterificante.



MODELO COMPLETO

$$z = 0,06446 + 0,2057x - 0,009360x^2 - 0,04729y + 0,02059y^2 - 0,0301xy$$

MODELO REDUZIDO

$$z = 0,1012 + 0,1682x - 0,06334y$$

Sendo:

z = grau de substituição;

x = ETA/OH;

y = NaOH/ETA.

As condições de desejabilidade (Apêndice C, Figura C.2) para obter maior GS foram ETA/OH (A) 3,7678 e NaOH/ETA (B) 1,1161. Ren *et al.* (2006) comentam que maiores proporções de NaOH/ETA favorece reações secundárias para formação de diol, não desejável, por outro lado, uma certa proporção molar é necessária para ativar as hemiceluloses, e neste caso a hidrólise do reagente deveria ser a mais baixa possível.

Além disso, os autores observaram, como também Antal e Ebringová (1997), que maiores razões ETA/OH aumenta o DS. Os autores supracitados não realizaram análise estatística de seus resultados a fim de determinar condições ótimas para maximizar o GS, ou seja, mais próximo do GS teórico máximo que seria 2,00. Portanto, esta pesquisa avança na busca de condições ótimas para reação de eterificação por meio da estatística utilizando a metodologia de superfície de resposta.

3.3.Determinação da massa molar viscosimétrica média das hemiceluloses catiônicas

O ensaio de viscosidade para cálculo da massa molar viscosimétrica média foi realizado a fim de avaliar o efeito das variáveis de reação na estrutura das hemiceluloses. Na Tabela 21 está apresentado os resultados obtidos por meio dos ensaios de viscosidade para cálculo a massa molar viscosimétrica das HC obtidas por meio das reações de eterificação com CHMAC e ETA e os respectivos GS. Observa-se que para ambos os agentes eterificantes investigados que as condições mais severas de reação, com maior quantidade de NaOH e CHMAC/ETA resultaram em menores massas molares, o que fica mais evidente nas Figuras 26 e 28.

Deste modo, a maior massa molar viscosimétrica média obtida para o CHMAC foi 54638,95 g mol⁻¹ correspondente a condição de menor GS (0,07), A igual 0,23 e B igual 2, enquanto para o ETA foi 63408,45 g mol⁻¹ correspondente a condição de síntese A 0,75 e B também 0,75, e GS 0,21. Já a menor massa molar obtida para o CHMAC foi de 2613,56 g mol⁻¹ em condições de síntese A igual a 2 e B igual a 3,76 com GS 0,30, enquanto para o ETA foi de 7655,31 g mol⁻¹ em condições de síntese A 3,25 e B 3,25 com GS 0,35.

Tabela 21: Variação da massa molar viscosimétrica média obtida nas reações de cationização em função dos agentes eterificantes.

A	B	GS CHMAC	GS ETA	MM CHMAC g mol ⁻¹	MM ETA g mol ⁻¹
0,75	0,75	0,16	0,21	40873,11	63408,45
0,75	3,25	0,25	0,20	38140,20	49055,02
3,25	0,75	0,59	0,55	40963,34	40758,17
3,25	3,25	0,35	0,35	5756,72	7655,31
0,2322	2	0,08	0,07	54638,95	60326,30
3,7678	2	0,53	0,48	5723,22	27762,72
2	0,2322	0,26	0,38	32751,90	52071,35
2	3,7678	0,3	0,35	2613,56	12085,04
2	2	0,31	0,31	18169,05	32911,91
2	2	0,34	0,30	18103,03	32815,54

3.4. Análise estatística da massa molecular viscosimétrica média para o agente eterificante CHMAC

A partir dos resultados apresentados na Tabela 21 foi realizado análise de variância para 95% de confiança obtendo R 0,9006 para o CHMAC, como também foi realizado o estudo do efeito das variáveis e suas interações (Apêndice C, Tabela C.5 e Tabela C.6). Dessa forma, por meio da análise dos efeitos das variáveis, apresentado pelo gráfico de Pareto na Figura 25, é verificado que a variável A em sua relação linear e quadrática, a variável B em sua relação linear e a interação entre A e B em suas relações lineares são significativas para a massa molar viscosimétrica utilizando o CHMAC como agente eterificante.

Ao aumentar a razão molar CHMAC/OH e NaOH/ETA em suas relações lineares diminui a massa molar viscosimétrica, apresentando efeito negativo, enquanto o CHMAC/OH em sua relação quadrática tem efeito positivo, além disso, a interação entre A e B produz efeito negativo na variável resposta avaliada. na Figura 26 está o gráfico de superfície de resposta obtido e os modelos completo e reduzido.

Figura 25: Gráfico de pareto para massa molar viscosimétrica para o agente eterificante. CHMAC.

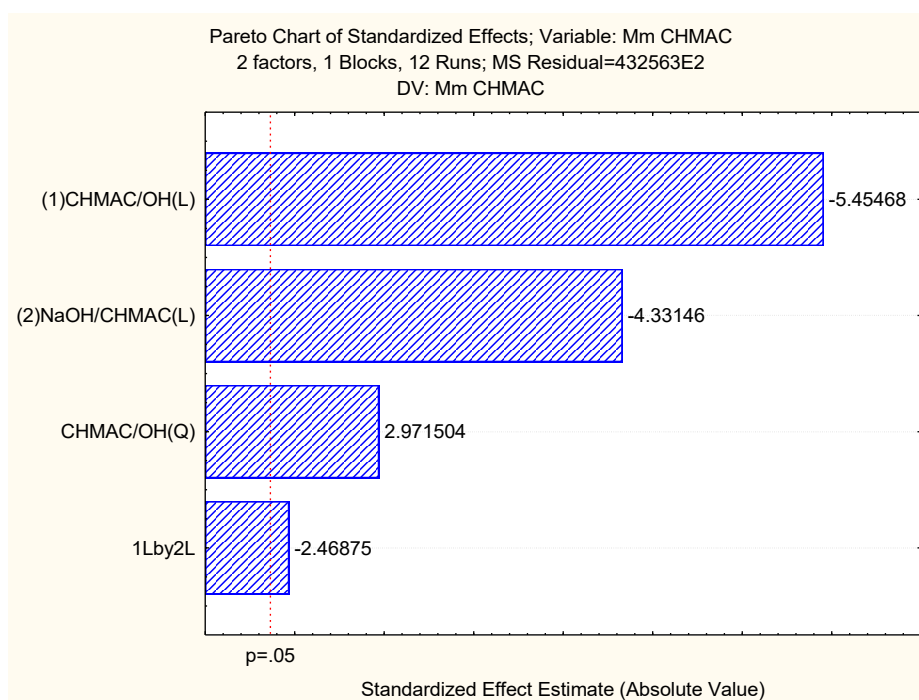
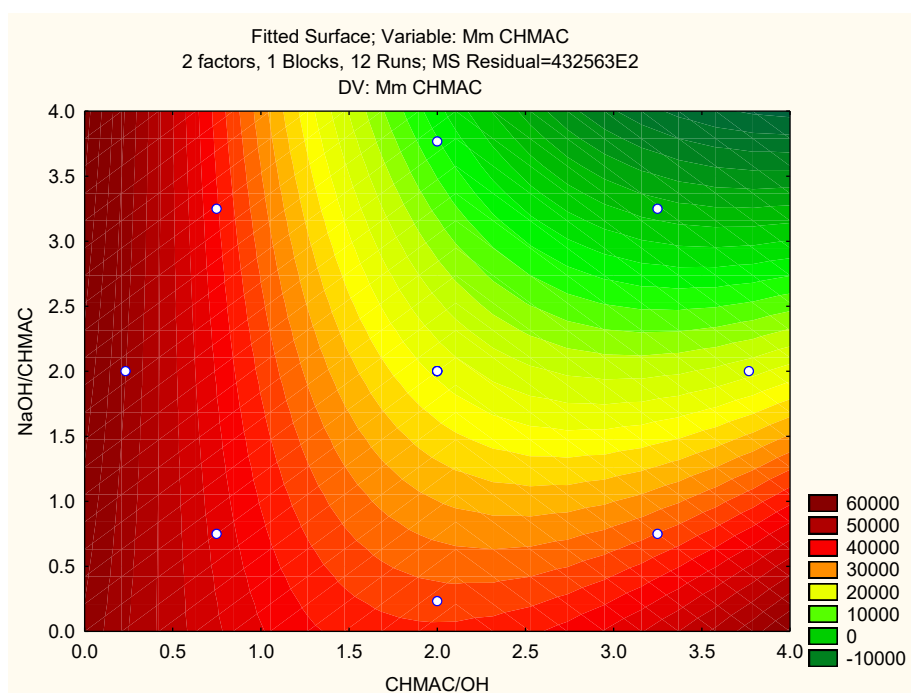


Figura 26: Gráfico de superfície para massa molar viscosimétrica para o agente eterificante CHMAC.



MODELO COMPLETO

$$z = 58198,1855 - 19975,6658x + 5055,0561x^2 - 1881,9084y + 1053,9828y^2 - 5195,7940xy$$

MODELO REDUZIDO

$$z = 54456,5479 - 19132,4808x + 4844,2597x^2 + 2334,0228y - 5195,7940xy$$

Sendo:

z = massa molar viscosimétrica;

x = CHMAC/OH;

y = NaOH/CHMAC.

Com isto foi definido as condições de desejabilidade para obter maior massa molar, sendo CHMAC/OH (A) 0,23223 e NaOH/CHMAC (B) 3,7678 (Apêndice C, Figura C.3), condições inversas ao obtido para maior GS, isto porque maior razão molar NaOH/CHMAC resultou em menores valores de massa molar viscosimétrica. Ren *et al.* (2006) em seus resultados obtidos de massa molar pela análise GPC de HC cationizadas por CHMAC mostraram que ocorreu uma degradação substancial dos polímeros de hemicelulose durante a eterificação sob condições alcalinas.

3.5. Análise estatística da massa molecular viscosimétrica média para o agente eterificante ETA

A análise de variância (ANOVA) foi realizada para ETA considerando a variável resposta massa molar viscosimétrica média, para nível de confiança 95% obtendo R igual a 0,981, como também a análise dos efeitos e suas interações (Apêndice C, Tabela C.7 e Tabela C.8).

Por meio do gráfico de Pareto apresentado na Figura 27 é verificado que a variável A em sua relação linear, a variável B em sua relação linear e quadrática e a interação entre A e B em suas relações lineares são significativas para massa molar viscosimétrica média. Ou seja, ao aumentar a razão molar ETA/OH e NaOH/ETA em suas relações lineares diminui a massa molar viscosimétrica, apresentando efeito negativo, enquanto o ETA/OH em sua relação quadrática tem efeito positivo, além disso, a interação entre A e B produz efeito negativo na variável resposta avaliada. A Figura 28 está o gráfico de superfície apresentado para o ETA, como também seu modelo completo e reduzido obtido.

Figura 27: Gráfico de Pareto massa molar viscosimétrica para agente eterificante ETA.

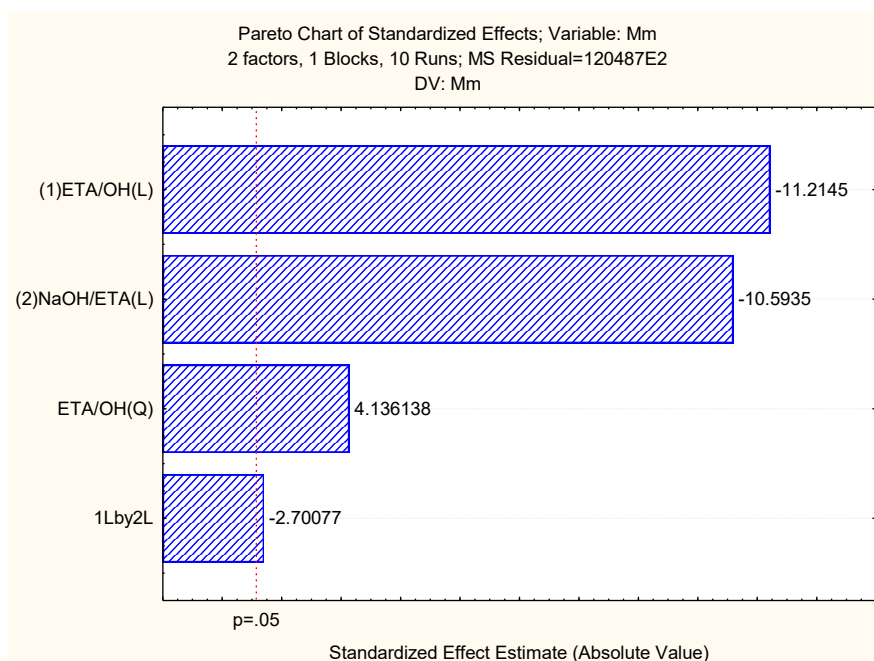
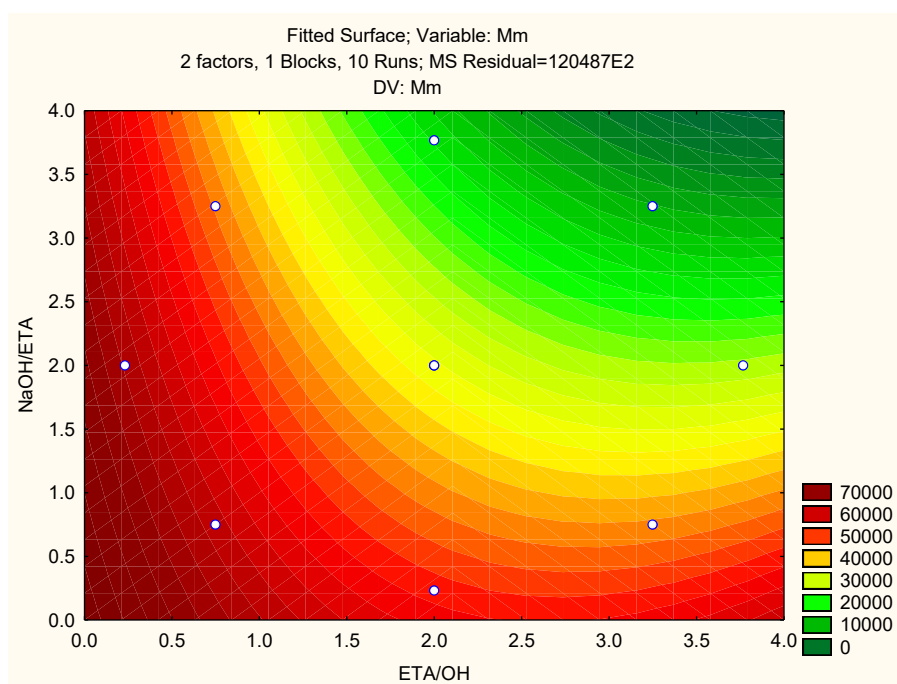


Figura 28: Gráfico de Superfície massa molar viscosimétrica média utilizando agente eterificante ETA.



MODELO COMPLETO:

$$z = 79753,5016 - 20702,7484x + 3923,0984x^2 - 4776,2988y + 93,8925y^2 - 2999,9085xy$$

MODELO REDUZIDO

$$z = 79384,6384 - 20541,7899x + 3882,8587x^2 - 4400,7288y - 2999,9085xy$$

Sendo:

z = massa molar viscosimétrica;

x = ETA/OH;

y = NaOH/ETA.

Com isto as condições ótimas desejadas para maior massa molar foram A 0,23223 e B 2 conforme apresentado na Figura C.4, Apêndice C. Como observado por Ren *et al.* (2006) em seus resultados obtidos de massa molar pela análise de cromatografia de permeação em gel para as HC cationizadas por CHMAC também ocorreu para o ETA em que houve maior degradação substancial dos polímeros de hemicelulose durante a eterificação sob condições alcalinas.

3.6. Caracterização espectroscópica das hemiceluloses catiônicas obtidas pela reação de eterificação das HC por FT-IR

Também foi realizado o FT-IR das hemiceluloses catiônicas obtidas pela variação de agente eterificante/OH e NaOH/agente eterificante, na Figura 29 está apresentado os gráficos obtidos para os ensaios do PCC para o CHMAC, enquanto na Figura 30 para o ETA.

Figura 29: FT-IR das hemiceluloses catiônicas obtidas por meio da reação de eterificação com CHMAC.

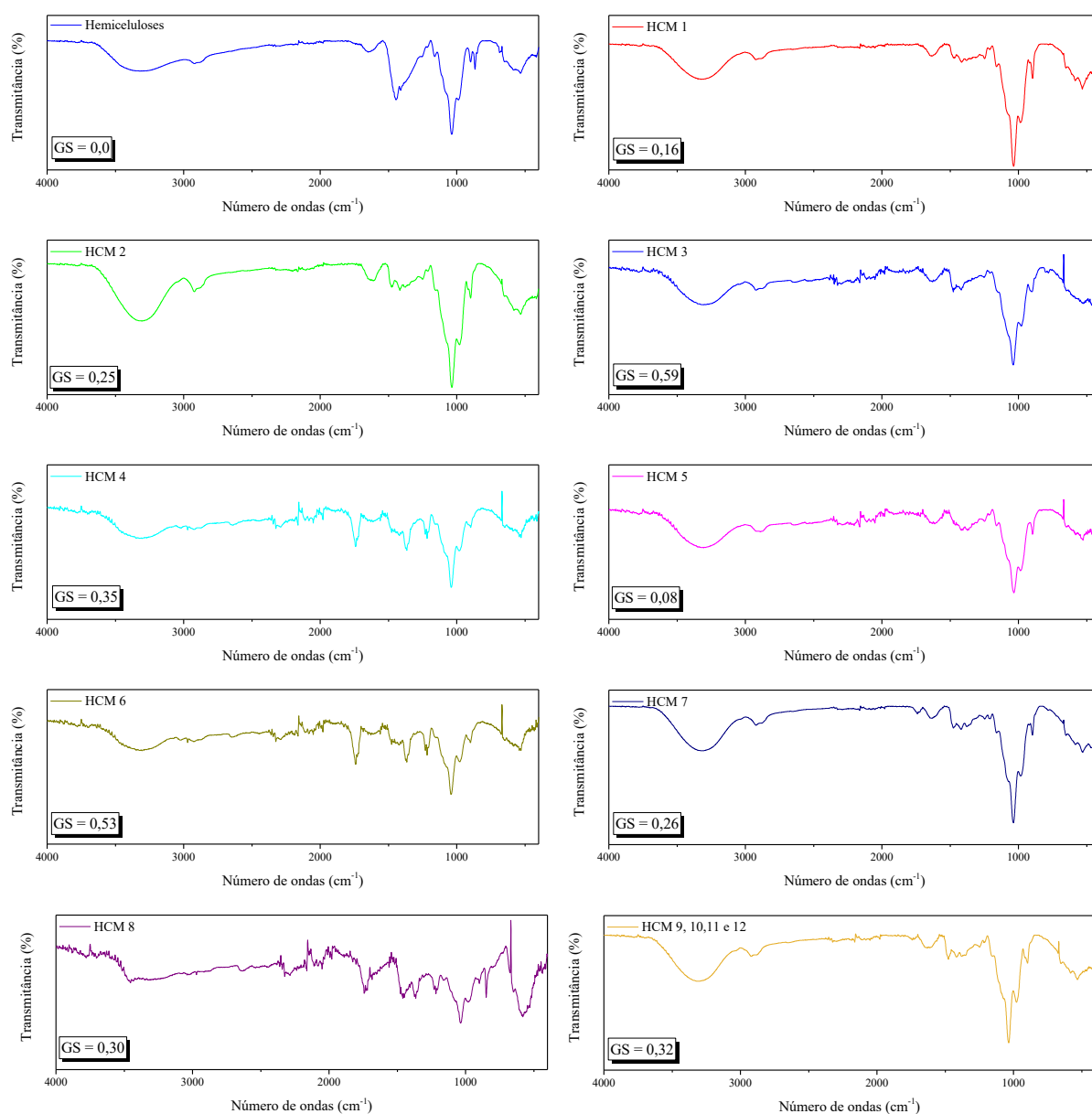
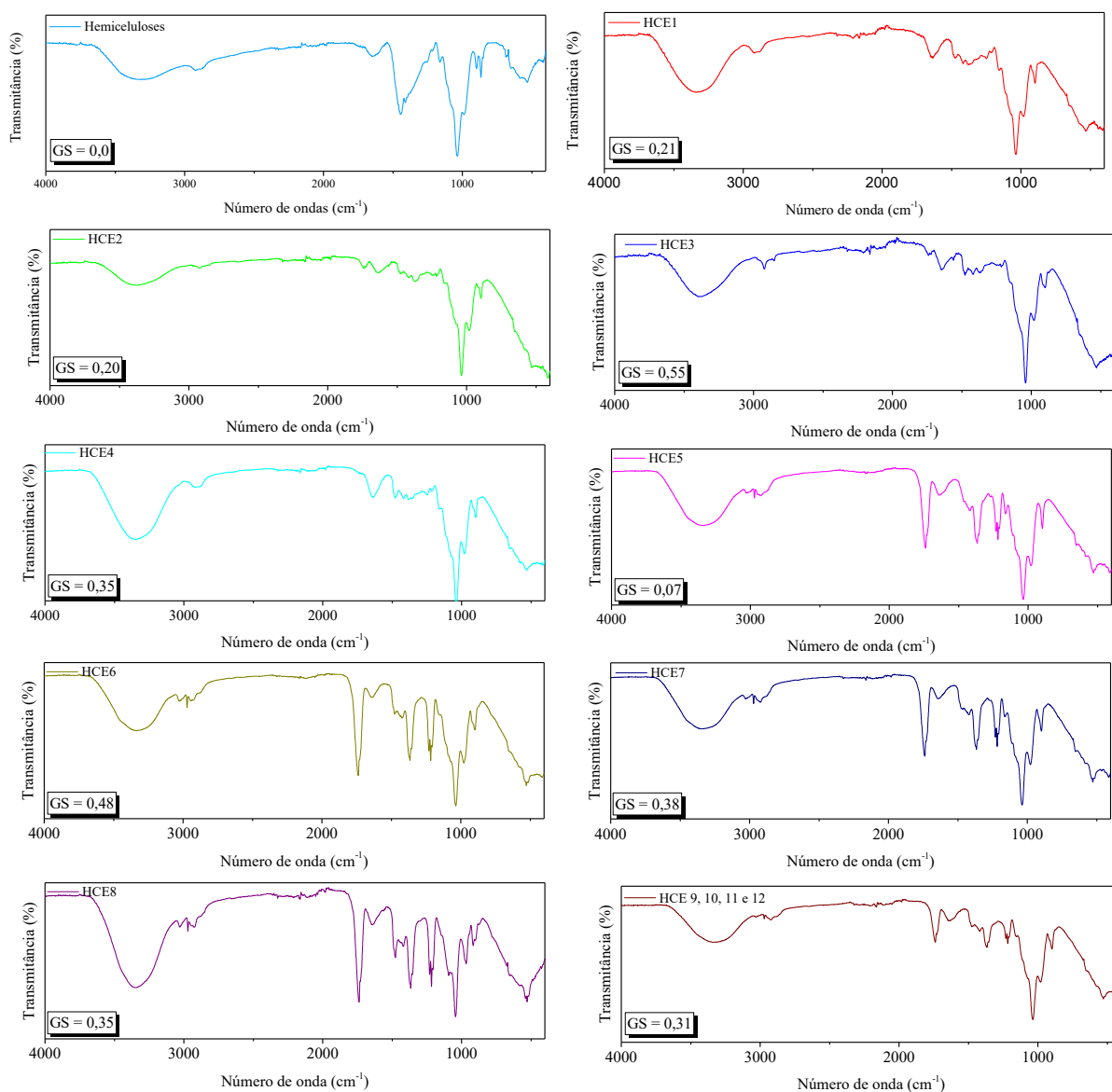


Figura 30: FT-IR das hemiceluloses catiônicas obtidas por meio da reação de eterificação com ETA.



A análise de FT-IR não é quantitativa, mesmo assim, é possível observar o comportamento típico de hemiceluloses catiônicas por meio das Figuras 29 e 30, ademais, a carbonila identificada no espectro das hemiceluloses não foi identificada nas HC indicando que a reação de eterificação modificou a estrutura das hemiceluloses para além da inserção de grupamento amina quaternária.

4. Conclusões parciais etapa de cationização das hemiceluloses

Ao avaliar o efeito da razão molar entre agente eterificante e hidroxilas (A), como também, NaOH agente eterificante (B), no planejamento composto central com mínimo 0,23 e máximo 3,76, obteve-se que:

- Menor GS 0,08 para CHMAC e 0,07 para o ETA, ambos na condição A igual 0,23 e B igual 2;
- Maior GS obtido foi 0,59 para CHMAC e 0,55 para o ETA, ambos para A igual 3,25 e B igual a 0,75;
- Para o CHMAC as variáveis A (CHMAC/OH) em sua relação linear e a interação entre A e B resultaram em efeitos significativos para GS;
- Para o ETA as variáveis A (ETA/OH), B (NaOH/ETA) em suas relações lineares, e NaOH/ETA em sua relação quadrática, como também a interação entre A e B resultaram em efeitos significativos para GS;
- Após modelagem estatística foram obtidos pontos ótimos para maior GS sendo para o CHMAC A igual a 4,54 e B 0,65, enquanto para o ETA A igual 5,21 e B 5,86 resultando em GS ótimo, 0,81 e 0,92, respectivamente;
- A maior massa molar obtida para o CHMAC foi $54638,95 \text{ g mol}^{-1}$ correspondente a condição de menor GS A igual 0,23 e B igual 2;
- A maior massa molar obtida para o ETA foi $63408,45 \text{ g mol}^{-1}$ correspondente a condição de síntese A 0,75 e B também 0,75, e GS 0,21;
- A menor massa molar obtida para o CHMAC foi de $2613,56 \text{ g mol}^{-1}$ em condições de síntese A 2 e B 3,76 com GS 0,30;
- A menor massa molar obtida para o ETA foi de $7655,31 \text{ g mol}^{-1}$ em condições de síntese A 3,25 e B 3,25 com GS 0,35;
- Para o CHMAC as variáveis A (CHMAC/OH) em suas relações linear e quadrática, B (NaOH/CHMAC) em sua relação linear e a interação entre A e B foram significativas para massa molar;
- Para o ETA as variáveis A (ETA/OH) em suas relações linear e quadrática, B (NaOH/ETA) em sua relação linear e a interação entre A e B foram significativas para massa molar;
- De modo geral para ambos os agentes eterificantes quando as razões molares se aproximam de zero maior é a massa molar obtida;

- O CHMAC apresentou-se vantajoso uma vez que resultou em HCs com GS com amplitude de GS similar ao ETA, tendo custo três vezes menor.

Deste modo, para a etapa de aplicação das hemiceluloses catiônicas no tratamento de água foram selecionadas as HCs com GS: 0,25, 0,59 e 0,81, sintetizadas com CHMAC.

CAPÍTULO V – APLICAÇÃO DAS HEMICELULOSES CATIÔNICAS COMO FLOCULANTE POLIMÉRICO DE BASE NATURAL APLICADO NO TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO DE ÁGUA

1. Revisão bibliográfica flocculantes poliméricos de base natural e tratamento de água e efluentes

1.1. Tratamento de água para abastecimento e diagramas de coagulação

No Brasil, os coagulantes que geralmente são utilizados nas estações de tratamento de água/efluente são: o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e cloreto de ferro (FeCl_3) (Heller, 2016; Cavalcanti, 2009) estes, apesar da comprovada eficiência química são compostos inorgânicos e não biodegradáveis, podendo gerar concentrações residuais de alumínio, ferro, sulfato e cloretos, que permanecem na água mesmo após o tratamento e, consequentemente acarretam em problemas de saúde pública e ambiental (Pioltine; Reali, 2015; Ang; Mohammad, 2020).

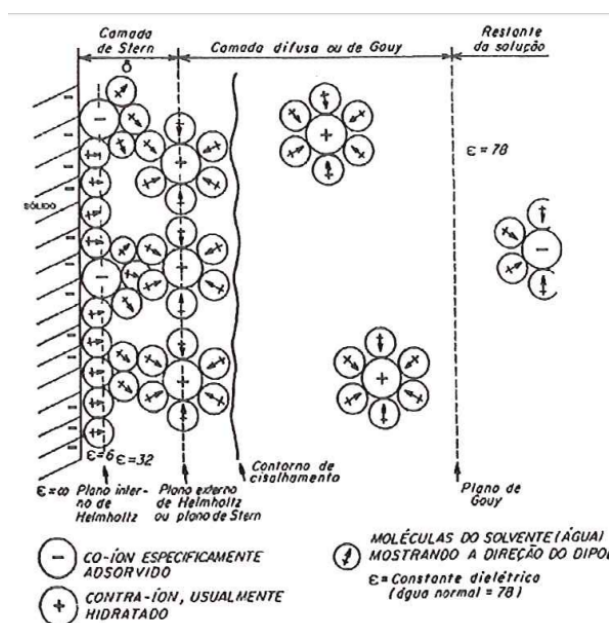
Ademais, estudos relatam que o uso de coagulantes contendo alumínio, em altas concentrações, podem proporcionar danos ao sistema nervoso podendo ocasionar em enfermidades como: Alzheimer, mal de Parkinson e Síndrome de Down (Shak *et al.*, 2015; Silva, 1999; Franco *et al.*, 2017). Nesse contexto, torna-se importante estudos relacionados ao tratamento físico-químico de água, os quais são realizados comumente por coagulação e floculação seguido de uma etapa de separação sólido-líquido, que pode ser feita por sedimentação, flotação ou filtração ou associação destes (Ang; Mohammad, 2020).

O processo de coagulação é utilizado com o propósito de aglomerar as partículas coloidais presentes no meio de dispersão. Deste modo, como em geral as partículas coloidais estão carregadas negativamente ocorre repulsão sendo necessário a adição de um aditivo químico para que haja desestabilização das forças ou neutralização das partículas possibilitando a formação de flocos viabilizando o tratamento de água ou efluentes, ou seja, remoção das impurezas (Pioltine; Reali, 2015; Ang; Mohammad, 2020).

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

Segundo Di Bernado (2000) a carga superficial em conjunto com o movimento browniano que é movimento aleatório das partículas coloidais devido às forças atuantes, conduz à formação da dupla camada elétrica compostas pelas cargas superficiais e pelo excesso de íons com carga oposta denominados contra-íons que adsorvem na partícula, dessa maneira, o ambiente circundante torna-se eletricamente neutro e mais distante da superfície do colóide e composto por co-íons (mesma carga) distribuídos de uma maneira difusa no meio polar, conforme ilustra a Figura 31.

Figura 31: Representação esquemática da dupla camada elétrica nas vizinhanças de uma interface sólido-líquido



Fonte: Marinelli (1999).

A compreensão da dupla camada elétrica é essencial para aprofundamento do sistema de coagulação, processo determinante nas demais etapas do tratamento de água. Um modelo mais simplista trata a dupla camada elétrica como um dispositivo armazenador de cargas, análogo a um capacitor de placa paralela, o modelo foi proposto em 1853 por Helmholtz. O autor considerou o ordenamento de cargas positivas e negativas de forma rígida nos dois lados da interface, não estendendo as interações mais além, no interior da solução. Este modelo é o mais comparável ao problema clássico de placas paralelas em contato com uma solução, sendo uma superfície e contato metal/solução e outra formada pelos íons de cargas opostas da solução rigidamente ligada ao eletrodo, passando através dos centros destes íons. O *Inner Helmholtz*

Plane (IHP) é o plano que corta o centro das espécies adsorvidas. O *Outer Helmholtz Plane* (OHP) é o plano que corta os íons positivos em sua posição de maior aproximação (Figura 31).

Este modelo possui, de maneira simplista, dois grandes problemas: 1) não considera as interações que ocorrem além da primeira camada de íons adsorvidos; e 2) não leva em consideração a concentração do eletrólito. Por este motivo, entre 1910 a 1913 Gouy e Chapman propuseram um avanço no modelo outrora proposto, onde o principal avanço foi a denominação da camada difusa, ou seja, consideraram a influência do eletrólito e do potencial aplicado na dupla camada elétrica. Deste modo, a camada não seria compacta, mas teria espessura variável, sendo que os íons podem se mover livremente, denominado “dupla camada difusa” como ilustrado também na Figura 31. A distribuição dos íons na camada difusa depende da flutuação térmica, obedece à lei de distribuição de energia de Boltzmann, à lei eletrostática de Poisson e à lei de Fick.

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

Segundo Di Bernardo (1993), a camada difusa é resultado da atração de íons positivos, repulsão eletrostática de íons negativos e difusão térmica. Além disso, o potencial elétrico resultante das interações de cargas diminui com o aumento da distância da superfície do colóide denominado Potencial de Nernst. Ademais, existe uma distância mínima entre a superfície e íons de cargas opostas no qual o potencial elétrico decresce linearmente, em seguida, a diminuição torna-se exponencial, passando pelas fronteiras das camadas compacta e difusa, região a qual o potencial elétrico segundo Lyklema (1978) é chamado de Potencial Zeta.

Segundo Yokosawa (1996) devido às reações de protonação (incorporação de um ou mais prótons H^+) e desprotonação (retirada de prótons) de óxidos em soluções aquosas ácidas e básicas, respectivamente, o Potencial Zeta é correlacionado ao pH do meio, à força iônica de suspensão e à espessura da dupla camada elétrica, que depende da concentração de íons adsorvidos.

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

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

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

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

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

- a) as partículas coloidais são desestabilizadas com dosagens menores de coagulantes necessárias para a compressão da camada difusa;
- b) uma relação estequiométrica é observada entre a razão da concentração de coloides e a quantidade necessária de espécies desestabilizantes por adsorção;
- c) a reversão da carga superficial dos coloides é possível mediante dosagem excessiva de espécies adsorvíveis.

O mecanismo de varredura ocorre comumente com coagulantes salinos tais como $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dependendo da quantidade adicionada, do pH e da concentração de íons já presentes na dispersão proporcionando a formação de precipitados tais como o $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$. As partículas coloidais comportam-se como núcleos de condensação para estes

precipitados permitindo a separação sólido-líquido. Neste mecanismo o potencial zeta não corresponde às regiões ótimas de coagulação, dado que o processo independe da neutralização de cargas superficiais (Di Bernardo *et al.*, 2005).

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

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

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

Geralmente o gradiente de velocidade para a etapa de floculação é inferior a 80 s^{-1} que favorece a taxa de colisão efetivando a agregação, possibilitando assim a formação e crescimento dos flocos, removidos posteriormente por sedimentação, filtração ou flotação (Spicer, 1996; Di Bernardo *et al.*, 2005; Voltan, 2007)

Segundo Oliveira (2018) as interações entre as partículas desestabilizadas ocorrem através de três mecanismos: interação pericínética, interação ortocínética e sedimentação diferenciada. As interações pericínéticas (movimento Browniano) ocorrem devido ao movimento errático das partículas causado pela energia térmica. Segundo Bratby, Miller e

Morais (1977), pelo fato de serem efetivadas por energia própria, a agregação de partículas ocorre até um determinado tamanho (da ordem de 0,1 a 1 μm).

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

1.2.Avaliação morfológica dos flocos

Outro parâmetro importante na investigação de tratamento de águas e efluente é a distribuição do tamanho de partículas (DTP) a qual é especialmente importante para definir mecanismos de formação de sistemas de floculação, quantificação de dados e reprodutibilidade dos procedimentos (Oliveira, 2018). Para as HC não há referência na literatura acerca dos mecanismos de coagulação atuante.

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

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

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

sedimentação comparadas ao diâmetro equivalente de uma esfera. Várias expressões podem ser utilizadas para descrição do diâmetro equivalente, conforme apresentado na Tabela 22.

Tabela 22 : Expressões de diâmetro equivalente para determinação do tamanho de um agregado

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

Fonte: Oliveira (2018)

1.3. Floculantes poliméricos de base natural aplicados ao tratamento de efluentes ou água

Segundo Salehizadeh *et al.* (2018) os floculantes podem ser divididos em três grupos: i) floculantes inorgânicos, como alúmen e cloreto de polialumínio; ii) floculantes orgânicos sintéticos, como derivados de poliacrilamida (PAM) e polietilenoimina (PEI), e iii) floculantes poliméricos de base natural ou de ocorrência natural, como quitosana, alginato de sódio, celulose, lignina, tanino e floculantes microbianos (biofloculantes). Além disso, os floculantes de polissacarídeos apresentam vantagens devido características como biodegradabilidade, baixa ou nenhuma toxicidade, geração de lodo biodegradável, entre outros, como também, podem ser modificados quimicamente para melhorar seu desempenho de floculação (Singh *et al.*, 2014).

Ainda conforme Salehizadeh *et al.* (2018) o mecanismo de coagulação principal de floculantes poliméricos de base natural é adsorção e formação de pontes ou neutralização de cargas, a formação de pontes ocorre devido à força de van der Waals, estática, ligações de

hidrogênio ou mesmo reação química entre alguns grupos radicais da molécula do flocculante e a partícula, este mecanismo é comum para polímeros de alto peso molecular.

A Tabela 23 apresenta o levantamento bibliográfico dos flocculantes poliméricos de base natural. Nesse contexto, Ren *et al.* (2016) aplicaram o glucomano konjac (KGM) como flocculante catiônico em suspensão de caulim, os autores avaliaram a influência do grau de substituição (GS) do KGM, concentração de NaCl e valor de pH na taxa de remoção de turbidez do flocculante catiônico. Os resultados demonstraram que o flocculante exibiu excelente capacidade de floculação na presença de sal e uma ampla faixa de pH ($1 < \text{pH} < 9$). Com GS de 0,2, a taxa de remoção de turbidez do flocculante para suspensão de caulim a 0,1% pode atingir mais de 90% em pH 7,0.

Já Hansel *et al.* (2014) aplicaram o amido catiônico para remoção de microalgas, os autores por meio de seus ensaios de floculação mostraram que o amido catiônico é eficaz em baixas dosagens, aproximadamente 0,08 g de amido catiônico para g de biomassa de microalgas, tanto para a fase de crescimento quanto para a fase estacionária da *S. dimorphus*. A reestabilização das células de algas ocorreu em concentrações mais baixas de amido na fase de crescimento do que na fase estacionária. Os testes também indicaram que a floculação foi eficaz com graus de substituição catiônica de 0,14 a 0,64, sem alteração significativa na eficiência da floculação nessa faixa.

Cui *et al.* (2024) aplicaram polissacarídeos catiônicos de semente de tamarindo (CTSPs) em suspensão de caulim, os autores identificaram que a neutralização de carga e os efeitos de bloqueio posicional fizeram com que a floculação mostrasse uma tendência crescente e depois decrescente com o aumento da substituição de CTSPs, enquanto quanto menor o pH, menos flocculante era necessário para atingir o mesmo efeito de floculação. A presença de cargas positivas permitiu que os CTSPs removessem efetivamente águas residuais carregadas negativamente, como suspensões de caulim.

Tabela 23: Levantamento bibliográfico dos principais floculantes poliméricos de base natural aplicados no tratamento físico-químico de água ou efluente

Floculante polimérico de base natural	Matriz de tratamento	Principais resultados	Referência
Glucomanana metacriloiloxietil) trimetil cloreto de amônio	konjac-poli-(2- Suspensão de caulim	90% eficiência de remoção de turbidez com 1 ppm em pH 7	Ren <i>et al.</i> , 2016
Amido catiônico	Microalgas	95% eficiência de remoção de microalgas em dosagens até 10 ppm	Hansel <i>et al.</i> , 2014
Polissacarídeos catiônicos de semente de tamarindo	Suspensão de caulim	> 85% de eficiência de remoção de turbidez com 1 g/L	Cui <i>et al.</i> , 2024
Cloreto de lignina-[(2- (metacriloiloxi)etil)trimetil amônio]	Corantes preto reativo 5 (RB5), laranja reativo 16 (RO16)	Redução RB5: 98%; Redução RO16: 94%	Wang <i>et al.</i> , 2018
Enxerto de quitosana poli(dimetil acrililoxietil benzil cloreto de amônio)	Água residuária oleosas	Redução de turbidez: 98,5%; redução de óleo: 99,6%; redução de DQO: 82,1%; redução de SS: 95,1%	Lu <i>et al.</i> , 2019

Celulose microcristalina enxertada com poli(metil acrilato oxigênio etil trimetil cloreto de amônio)	Suspensão de caulim	Redução da turbidez: 96,90%	Li <i>et al.</i> , 2018
Cloreto de xilano-poli(2-metacrilatoietil) trimetil amônio	Esgoto de fábrica de celulose	Redução de DQO: 61,7%; redução de DBO: 73,5%; redução de lignina: 45,0%; redução de açúcar: 65,7%; redução de turbidez: 94,5%	Chen <i>et al.</i> , 2018
Xilana catiônica (CX)	Corante azo laranja 16	Eficiência de remoção do corante de 97,8% com 100 ppm de CX	Wang <i>et al.</i> , 2015
Xilana catiônica (CX)	Suspensão de caulim e bentonita	CX apresentou adsorção máxima de 4,6 e 1,8 mg/g em partículas de caulim e bentonita na dosagem de CX de 8 mg/g, pH 10, 30 °C e 1 h	Konduri <i>et al.</i> , 2017
Xilano e cloreto de 2-(metacrilato)etil trimetilamônio	Efluente textil	Remoção de 98% de corante obtida por meio da adição de 160 mg L ⁻¹ de copolímero em solução de corante (100 mg L ⁻¹).	Wang <i>et al.</i> , 2015

Wang *et al.* (2015) aplicaram xilano catiônico no efluente de indústria têxtil, os autores avaliaram a aplicação do copolímero de xilana catiônica como floculante para descolorir a água residual simulada de corante azo laranja 16 reativo. Os resultados apresentaram que ao ter uma concentração de 160 mg L^{-1} de xilana–METAC na solução de corante com a concentração de 100 mg L^{-1} , 97,8% do corante pode ser removido.

Já Chen *et al.* (2018) aplicaram xilano catiônico no tratamento de águas residuais os autores obtiveram que o polímero investigado removeu 94,5% da turbidez, 61,7% da demanda química de oxigênio (DQO), 45,0% da lignina, 65,7% do açúcar e 73,5% da demanda biológica de oxigênio (DBO) das águas residuais na concentração de polímero de 500 mg/L.

1.4.Hemiceluloses catiônicas aplicadas no tratamento de efluentes ou água

O uso de hemiceluloses catiônicas (HC) no tratamento de efluentes iniciou-se com a proposição de atuação como auxiliar de coagulação a fim de diminuir o uso de coagulantes inorgânicos no tratamento de águas residuárias, deste modo, como apresentado na Tabela 24, Landim *et al.* (2013) ao aplicar o cloreto de ferro e HC (FeCl_3 200 mg L^{-1} + HC 10 mg L^{-1}) em pH 7,0 obteve eficiência de remoção de turbidez e cor, respectivamente, 94% e 92%, os resultados de remoção foram melhores do que quando usando apenas cloreto férrico. Esses resultados também foram superiores aos da poliacrilamida comercial, na ordem de 32,4% e 38,7%, respectivamente. Os resultados indicaram que a HC apresenta desempenho semelhante ou até superior quando comparadas à ACRIPOL C10® utilizada como auxiliar de coagulação.

Ribeiro *et al.* (2017) utilizaram a palha de milho para obtenção das HC visando o uso associado ao tanino catiônico (TSG) para tratamento de efluente de lavanderia industrial, comparado a ACRIPOL C10®. Os autores verificaram que a atuação do TSG associado as HC (quando aplicados em dosagem de até 200 mg L^{-1}) forneceu remoções de turbidez semelhantes à aplicação somente do TSG, para toda a faixa de pH investigada. Acima desta dosagem de HC (até 3200 mg L^{-1}), um aumento nas remoções de turbidez na região de pHs básicos foi verificado, na qual a atuação do coagulante primário tanino é menos eficiente. Os autores indicaram que possivelmente os mecanismos de coagulação do TSG e HC são diferentes.

Tabela 24: Levantamento bibliográfico do uso de hemiceluloses catiônicas no tratamento de efluentes.

Coagulante	Dosagem (mg L ⁻¹)	Efluente	Principais resultados	Referência
Cloreto férrico + HC	FeCl ₃ 200 mg L ⁻¹ + HC 10 mg L ⁻¹ (pH 7.0)	Doméstico	94% (turbidez) e 92% (cor)	Landim et al. (2013)
Tanfloc SL + HC	TSL 3000 mg L ⁻¹ + HC 3200 mg L ⁻¹ (pH 10.0)	Lavanderia industrial	> 95% (turbidez)	Ribeiro et al. (2016)
Tanfloc SG/ HC	3:1 TSG:HC 860 mg L ⁻¹ (pH 8.0)	Biodiesel	96% (turbidez)	Ribeiro et al. (2017)
Tanfloc SG/ HC	3:1 TSG:HC (pH 10.7) 200 mg L ⁻¹	Processamento de grãos	98% (turbidez)	Alves et al. (2022)
HC	400 mg L ⁻¹ (pH 11.0)	Sintético laticínio	de 93.55% (turbidez), 56,98% (cor aparente) 47,68% (COD)	Pacheco et al. (2022)
HC	50 mg L ⁻¹ (pH 11.0)	Sintético laticínio	de 84.74% (turbidez) 98.75% (cor verdadeira) 99.89% (COD)	Tomé et al. (2023)

De forma semelhante, Konduri *et al.* (2017) também encontrou o melhor resultado em condições alcalinas (pH 10), ao usar o copolímero catiônico de xilano – METAC (CMX) obtido por reação de copolimerização com cloreto de 2-(metacrililoiloxi etil) trimetilamônio (METAC), os autores não realizaram análise elementar para cálculo do grau de substituição. Deste modo, foi investigado o processo de floculação dos minerais caulim e bentonita, caracterizados por

serem difíceis de sedimentar devido à estrutura, pequeno tamanho de partícula e cargas superficiais. O CMX exibiu um desempenho eficaz na suspensão destes minerais, melhorando a taxa de sedimentação das partículas de caulim (13,4–17,5 mg/h) e bentonita (14,2–19,5 mg/h), aumentando o tamanho dos flocos de 4.6 para 9.6 μm e de 6.2 para 12.5 μm , respectivamente.

Alves *et al.* (2022) utilizaram TSG associado à CH (3:1 v/v) no tratamento de efluente de processamento de grãos obtendo GS de 0,41. As melhores eficiências de remoção de turbidez, superior a 98%, foram alcançadas com 200 mg L⁻¹ (pH 10,72), 350 mg L⁻¹ (pH 9,72), 500 mg L⁻¹ (pH 9,56). Os autores também verificaram aumento na remoção de turbidez na região de pH básico, no qual a atuação do coagulante TSG é menos eficiente.

Pacheco *et al.* (2022) investigaram a aplicação das HCs eterificadas com ETA resultando em GS 0,32, aplicadas no tratamento de efluente de laticínio, o ponto ótimo selecionado ocorreu na dosagem de 400 ppm, pH de coagulação 9,0 promovendo remoções de: 94,79% (turbidez), 56,72% (cor aparente), 79,76% (SST), 47,83% (DQO) e 73,93% (DBO 5,20).

Tomé *et al.* (2023) ao investigar aplicação das HCs eterificadas com ETA obtiveram GS 0,38 aplicadas no tratamento de efluente de laticínio, o desempenho máximo do CH por sedimentação e flotação por ar dissolvido ocorreu em 50 ppm e pH 11 com eficiência de remoção de turbidez, cor verdadeira e demanda química de oxigênio (DQO) de 84,74%/87,48%, 98,75%/99,37% e 99,89%/93,38%.

Nagatomo (2024) ao aplicar HC no tratamento de água proveniente do mesmo manancial investigado nesta pesquisa, no entanto, utilizando o ETA como agente eterificante obteve um GS 0,41, os melhores resultados encontrados foram com dosagem de 3,0 ppm, tempo de sedimentação de 20 minutos e pH de coagulação de 9,16 com remoção de turbidez de 89,2%, e remoção de cor de aparente de 66,3%.

2. Materiais e métodos para aplicação das hemiceluloses catiônicas como floculante polimérico de base natural no tratamento de água

2.1. Estabelecimento dos diagramas de coagulação/floculação para tratamento de água

A água bruta utilizada nesta pesquisa foi coletada no Rio Uberabinha, município de Uberlândia, MG, próxima à cachoeira Sucupira. A caracterização analítica por meio da turbidez, antes e após o tratamento, foi realizada em triplicata. A Tabela 25 apresenta a

caracterização inicial da água bruta, enquanto a Tabela 26 apresenta as condições utilizadas para os ensaios de tratabilidade referentes ao gradiente de velocidade, tempo de coagulação e floculação, estes parâmetros foram adotados de acordo com a NBR 12216/1992.

Tabela 25: Caracterização analítica da água bruta antes da realização dos ensaios de tratabilidade, seguindo procedimentos descritos em Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (SMEWW), 23ª edição 2017.

Parâmetro	Média (erro)
pH	6,51 ($\pm 0,01$)
Turbidez (NTU)	8,50 ($\pm 0,02$)
Cor Aparente (uH)	40,67 ($\pm 0,11$)

Fonte: A Autora (2024).

Os ensaios de tratamento físico-químico foram realizados utilizando um jarrest (Nova Ética modelo 218), para ajuste do pH foi utilizado HCl ($2,5 \text{ mol L}^{-1}$) e NaOH ($2,5 \text{ mol L}^{-1}$). A variação de pH ocorreu para avaliar a atuação em uma ampla faixa sendo: 5,5, 6,5, 7,5, 8,5, 9,5 e 11,5, nas dosagens (ppm): 0,5, 1,5, 2,5, 3,5, 4,5 e 5,5 totalizando 108 ensaios de tratabilidade. Os percentuais de eficiência de remoção de turbidez foram tabulados em planilhas eletrônicas no *Microsoft Excel* e transferidos para o programa computacional *Surfer 16* com o objetivo de realizar a interpolação dos dados amostrados por função de base radial a fim de identificar a região de melhor desempenho das HC.

Tabela 26: Parâmetros adotados na realização dos ensaios para construção dos diagramas de coagulação.

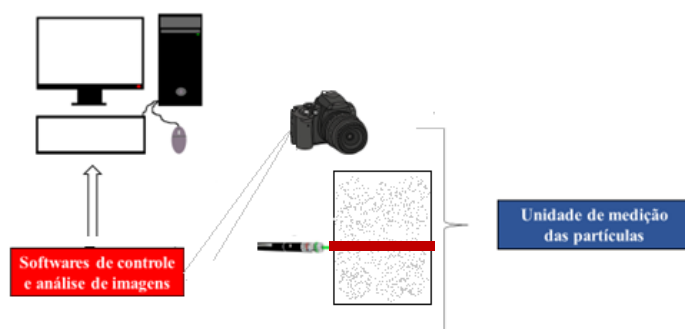
ETAPA	PARÂMETROS FÍSICOS	VALORES
Mistura Rápida (Coagulação)	Tempo de mistura rápida (Tmr)	1 min
	Gradiente de mistura rápida (Gmr)	700 s^{-1}
Mistura lenta	Tempo de floculação (Tf)	7 min

(Floculação)		
	Gradiente de floculação (Gf)	60 s ⁻¹
	Tempo de floculação (Tf)	7 min
	Gradiente de floculação (Gf)	45 s ⁻¹
	Tempo de floculação (Tf)	7 min
	Gradiente de floculação (Gf)	30 s ⁻¹
	Tempo de floculação (Tf)	7 min
	Gradiente de floculação (Gf)	20 s ⁻¹
Sedimentação	Tempo de sedimentação	15, 30 e 45 min

2.2. Avaliação da formação de flocos por análise de imagens digitais

Os ensaios de monitoramento da formação de flocos em função do tempo de floculação foram realizados em *jartest* acoplado a um sistema de captura de imagens (Câmera digital Nikon D5600 DSLR) não destrutivo e não intrusivo. A metodologia utilizada foi conforme descrita por Oliveira (2018). O sistema de captura de imagens consiste em um plano de luz horizontal gerado por um *laser* (98000 mW, 532 nm e espessura de 2 mm) incidindo sobre o jarro a uma distância de 2 cm da parede do jarro. A câmera foi posicionada perpendicularmente ao plano do *laser* aproximadamente à 20 cm do jarro e o laser à 12 cm. A câmera digital (Nikon D5600) foi controlada por meio do software *Camera Control Pro 2*. O aparato experimental está ilustrado na Figura 32, a configuração da câmera está apresentada na Tabela 27.

Figura 32: Esquematização do aparato experimental em bancada para aquisição de imagens da floculação.



Fonte: A Autora, (2024).

Tabela 27: Configurações da câmera fotográfica para aquisição de imagens dos flocos formados durante a floculação.

Parâmetro	Valor utilizado
Abertura do obturador	F/7,1
Velocidade do obturador	1000
Compensação de exposição	+ 2/3 EV
Sensibilidade ISO	1/50 sec
Resolução	6000 x 4000 pixels
Frequência de disparo	15 shots

2.3. Processamento e análise das imagens digitais

Durante a floculação foram captadas 15 imagens em cada um dos seguintes tempos: 1, 3, 7, 10, 14, 17, 21, 24, 28 min, totalizando 135 imagens por ensaio e 1620 capturas durante a pesquisa. O processo de obtenção de imagens foi realizado em sala fechada sem qualquer interferência de luz no ambiente. A etapa de calibração foi realizada antes de iniciar a primeira mensuração dos flocos a partir de uma imagem (nas mesmas condições de configuração e posição dos ensaios) de uma régua graduada em água no jarro para que fosse utilizada como referência no *software* para transformar o *pixel* em mm.

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

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

Os parâmetros diâmetro de feret (d_F), distribuição total de partículas (DTP) e dimensão fractal (D_f) foram determinados a partir do tratamento das imagens para cada um dos tempos durante a floculação. O diâmetro de Feret (d_F) representa o diâmetro de um objeto circular de

área superficial do objeto irregular, determinado pela mostrado na Equação 24 (Junker, 2006).

$$d_F = \left(\frac{4 \cdot A_i}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 24}$$

Em que:

A_i é a área do objeto irregular.

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

2.5. Estudo do potencial zeta da água em conjunto com as HC

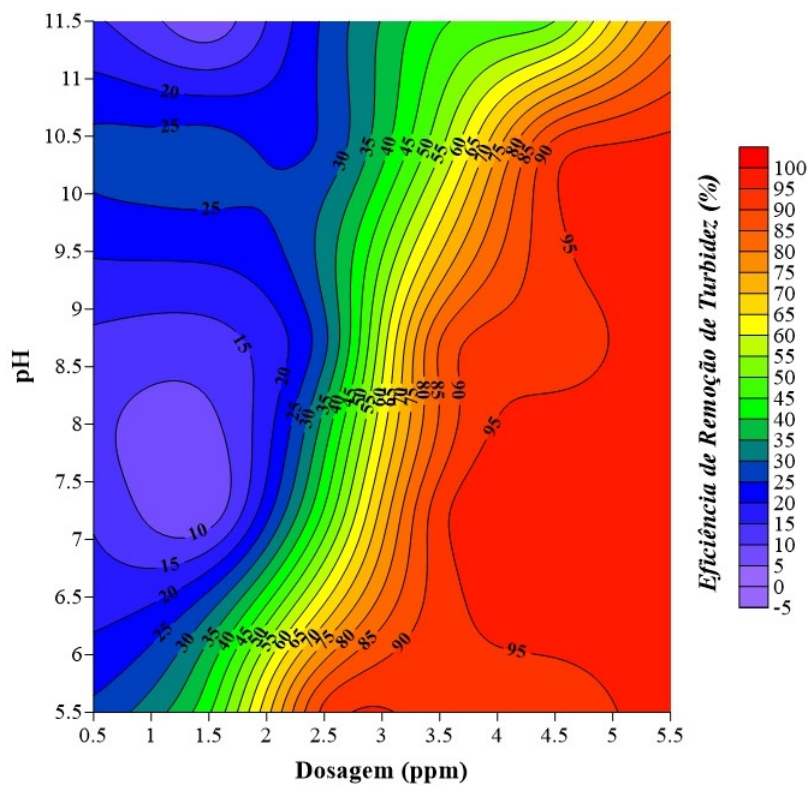
Para medidas de potencial zeta da água bruta em conjunto com as HCs, foram adicionadas as dosagens avaliadas, realizado ajuste de pH e agitado vigorosamente por 1 minuto. Os valores do potencial Zeta (mV) das amostras foram obtidos por equipamento Litesizer (Anton Paar Instruments, Anton Paar, Berlim, Alemanha). Resumidamente, 1 mL de cada lote foi adicionado a uma cubeta ômega e colocado no equipamento. O índice de refração foi modulado de acordo com o solvente da amostra, operando com tensão máxima em 200 V (25 °C, n=3) (Jiang *et al.*, 2014).

3. Resultados e discussão dos ensaios de tratabilidade da água

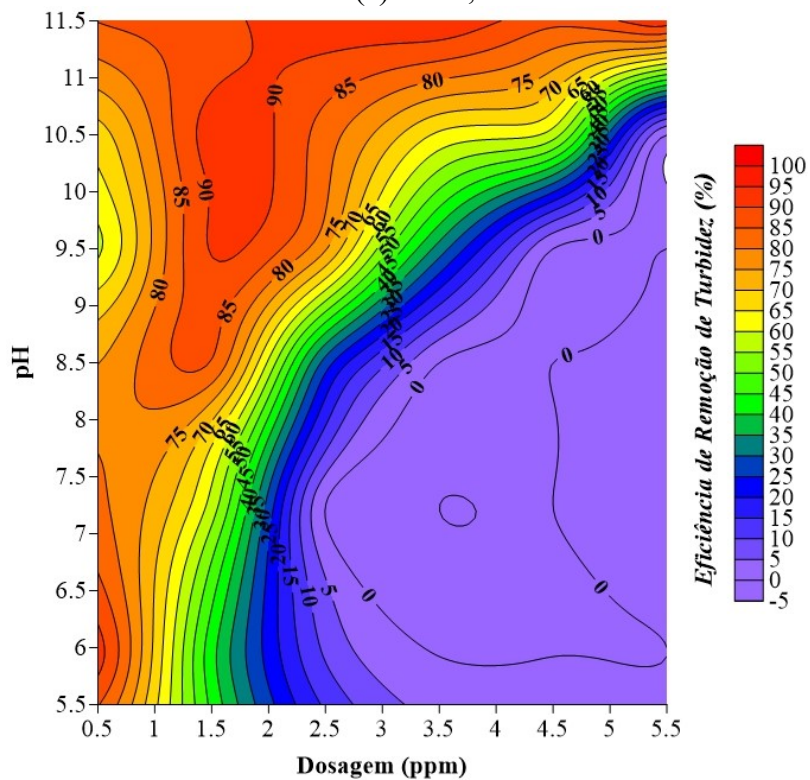
3.1. Ensaios de tratabilidade para estabelecimento dos diagramas de coagulação

Para os ensaios de tratabilidade utilizou-se hemiceluloses catiônicas com GS de 0,25 (a), 0,59 (b), e 0,81 (c) eterificadas com CHMAC, e monitorado a eficiência de remoção de turbidez nos tempos de sedimentação 15, 30 e 45 min, os resultados estão apresentados nas Figura 33, 34 e 35.

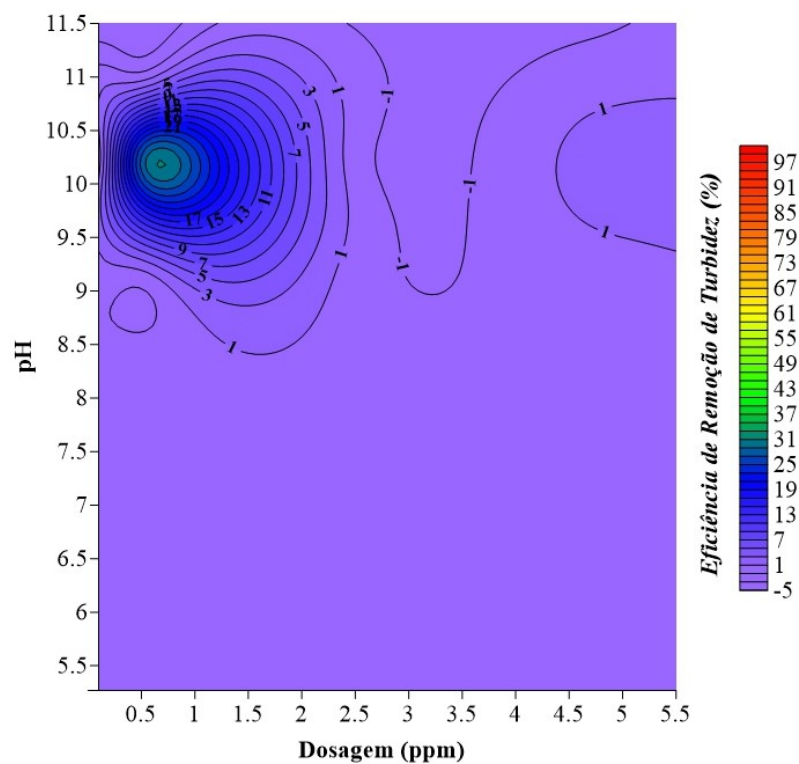
Figura 33: Diagramas de coagulação para ensaios de tratabilidade com 15 min de sedimentação para GS (a) 0,25, (b) 0,59 e (c) 0,81.



(a) GS 0,25

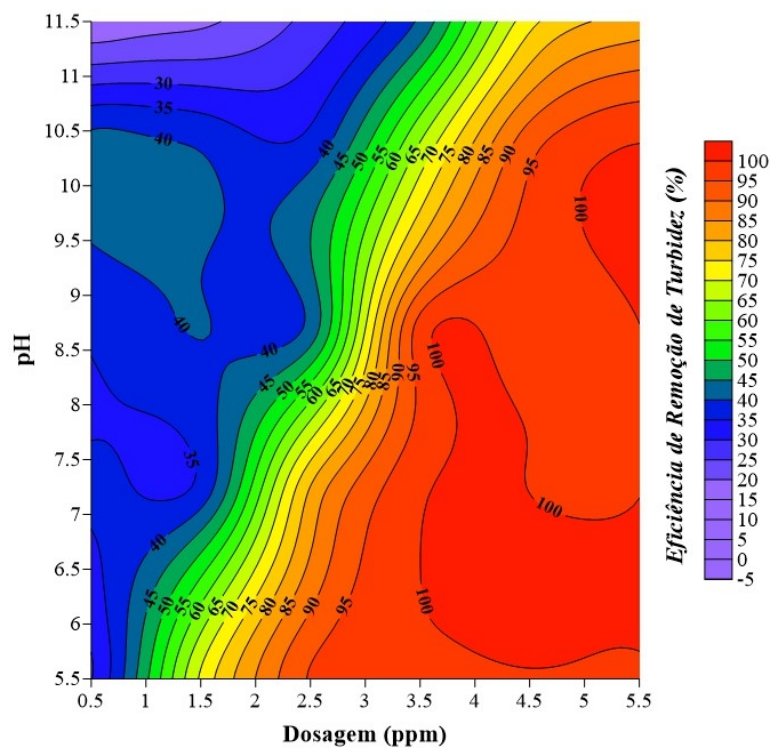


(b) GS 0,59

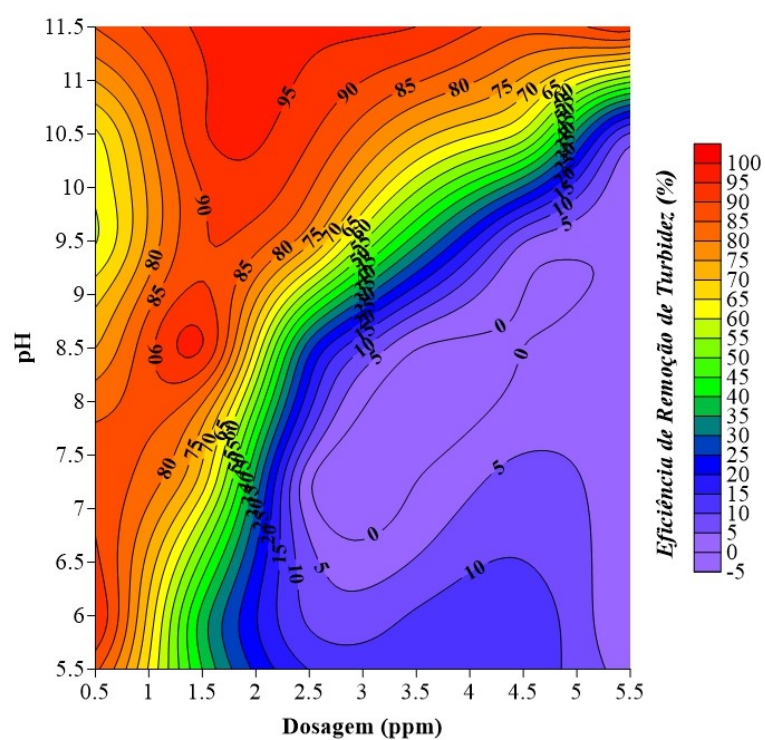


(c) GS 0,81

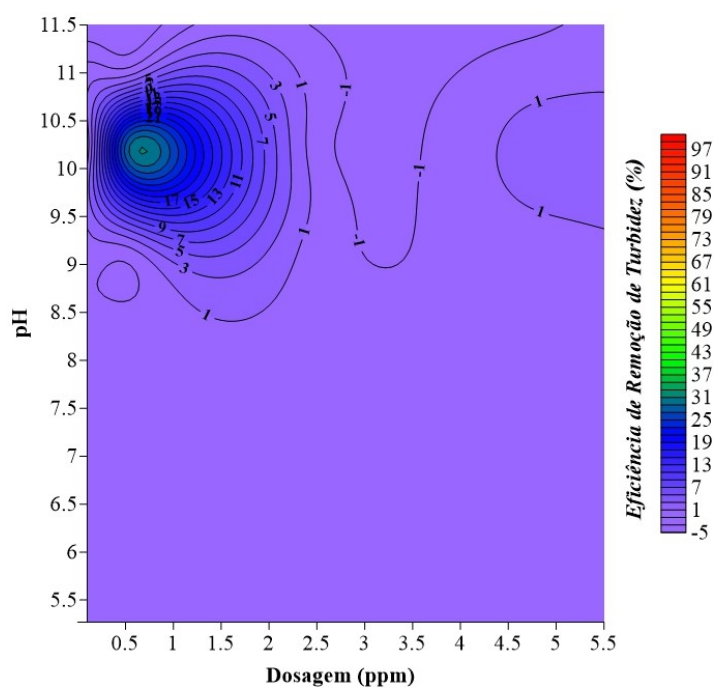
Figura 34: Diagramas de coagulação para ensaios de tratabilidade com 30 min de sedimentação para GS (a) 0,25, (b) 0,59 e (c) 0,81.



(a) GS 0,25

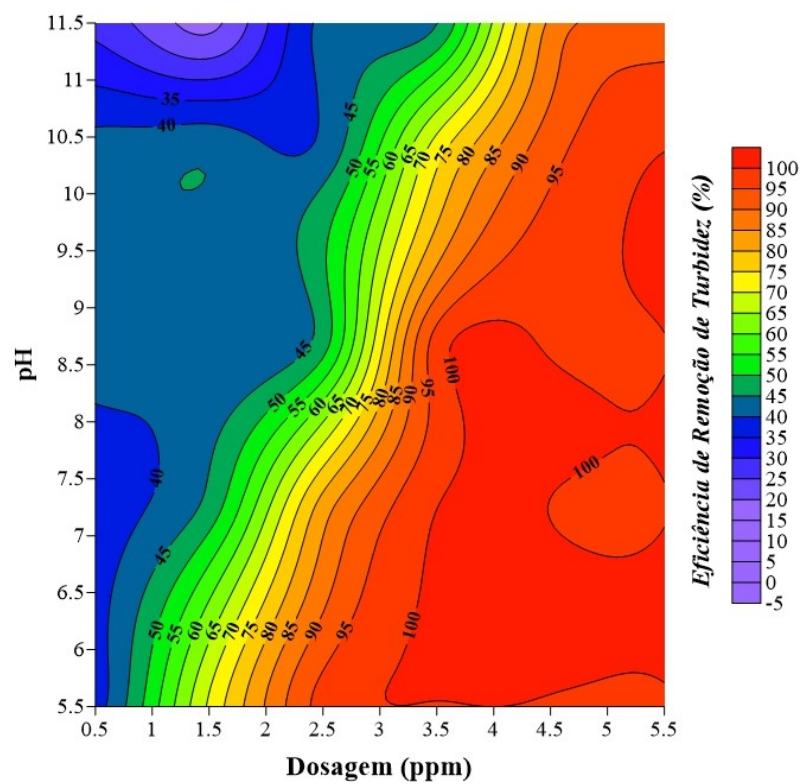


(b) GS 0,59

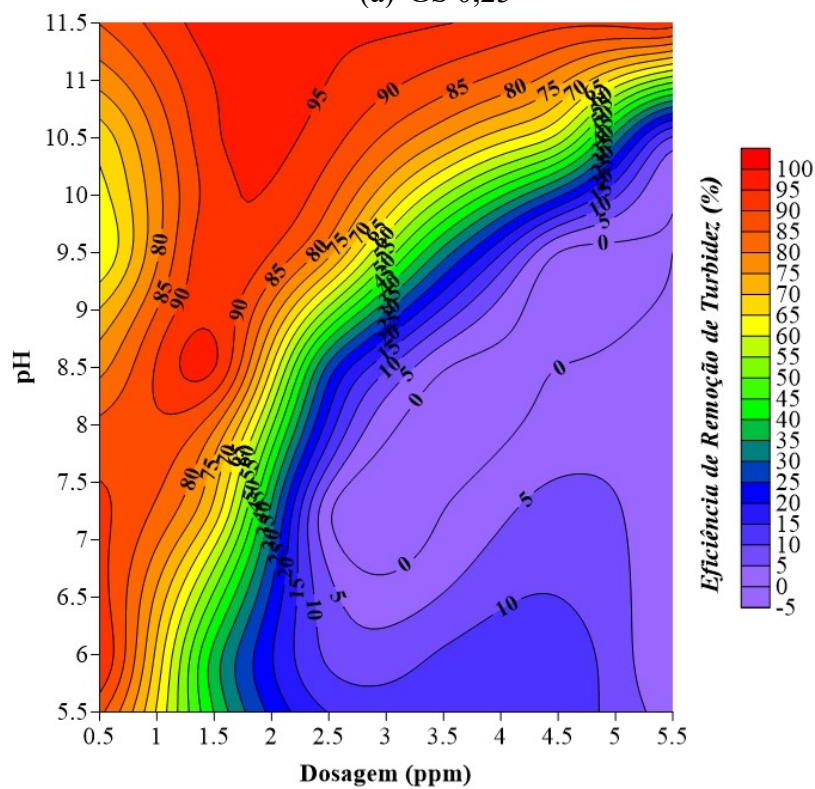


(c) GS 0,81

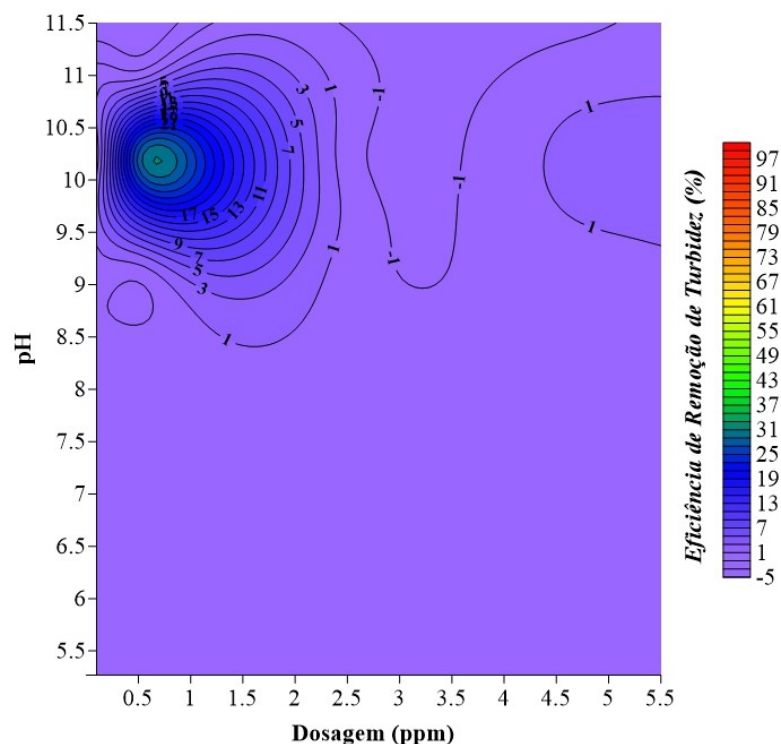
Figura 35: Diagramas de coagulação para ensaios de tratabilidade com 45 min de sedimentação para GS (a) 0,25, (b) 0,59 e (c) 0,81.



(a) GS 0,25



(b) GS 0,59



(c) GS 0,81

Para GS 0,25 é observado que as melhores regiões para eficiência de remoção de turbidez são obtidas nas maiores dosagens em uma ampla faixa de pH, ademais, com 30 min é obtido eficiências próximas a 99%. Já para o GS 0,59 é observado boas eficiências de remoção de turbidez para pequenas dosagens em uma ampla faixa de pH até dosagem de 1,0 ppm, neste GS todas as dosagens investigadas (0,5 a 5,5 ppm) em pH básico (acima de 10,5) obtém-se eficiências superiores a 85%, em 45 min é obtido maiores eficiências próximas a 95%. Já o maior GS avaliado (0,81) não promoveu coagulação/floculação, indicando um limiar de densidade de carga para o tratamento de água.

Ren et al. (2016) no estudo do floculante glucomano konjac catiônico, observaram um fenômeno interessante: conforme o valor de GS aumentava, a eficiência de remoção de turbidez era gradualmente aumentada e então atingia o valor máximo de 90% quando o GS era 0,20. Ao aumentar ainda mais o GS, o desempenho da floculação diminuiu de 90% para GS de 0,20 para 85% para GS igual 0,30, na presente pesquisa o GS 0,81 não promoveu floculação portanto a eficiência de remoção de turbidez foi zero.

Deste modo, até então os resultados obtidos na literatura (Tabela 24) de aplicação das hemiceluloses catiônicas com (GS $0,41 \pm 0,06$) no tratamento de efluentes e mais recentemente

de água indicavam que a presença de hidroxilas era importante para a desestabilização coloidal para promover a coagulação e floculação, no entanto, observa-se com os resultados obtidos com HC (GS 0,25) que as HC promovem coagulação também em pHs ácido/neutro, sendo um avanço da presente pesquisa. Deste modo, com o objetivo de avaliar o possível mecanismo de coagulação por qual as HC atuam foram realizadas medidas de potencial zeta.

3.2. Análise do potencial zeta

Foram realizadas medidas de potencial zeta tanto das HCs com GS 0,25, 0,59 e 0,81, como também foram selecionados pontos de dosagem e pH, descritos na Tabela 28, a fim de avaliar o potencial zeta do sistema em coagulação.

Tabela 28: Valores de potencial zeta das HC e da associação entre HC e água.

Identificação amostra			Potencial Zeta (mV)
Água bruta			-16,4600
GS 0,81			-9,5005
GS 0,59			+ 41,4958
GS 0,25			+ 15,6505
GS 0,59			
Dosagem	pH	Ef. R. Turbidez	Potencial Zeta (mV)
0,5	5,9	94,39	1,0283
1,5	10,4	94,09	-10,6572
2,5	9,5	76,53	10,6004
3,5	7,25	0	15,2093
4,5	5,5	13,95	21,5161
GS 0,25			
0,5	5,5	37,83	-17,8065
1,5	7,25	46,89	-14,2518
2,5	8,5	47,71	-13,4541
3,5	9,5	72,51	-8,4899
4,5	11,5	86,15	-18,5593
2,5	11,5	41,85	-13,9957

A Tabela 28 apresenta os resultados obtidos, a água bruta apresentou potencial zeta negativo - 16,46 mV, devido à presença de matéria orgânica, minerais, entre outros elementos, as HC com GS 0,25 apresentaram potencial zeta positivo + 15,65 mV, GS 0,59 também apresentaram potencial zeta positivo + 41,49, enquanto o GS 0,81 apresentou potencial zeta negativo - 9,50 mV, no entanto, foi possível verificar que as HCs com GS 0,81 não foram completamente solubilizadas em água, sendo uma possível justificativa para o potencial zeta negativo, a ocorrência do fenômeno carece maior compreensão, sendo necessário a análise do potencial zeta com uso do Dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente a fim de verificar se haveria modificação do potencial zeta, uma vez que o DMSO atua como solvente para as hemiceluloses, ademais, também é necessário um estudo mais aprofundado de solubilidade.

Conforme Di Bernardo (2000) o processo de coagulação acontece em diferentes mecanismos tais como: compressão da camada difusa, adsorção e neutralização de cargas, varredura, adsorção e formação de pontes. Pelos resultados observados nos diagramas de coagulação/floculação e potencial zeta obtidos ainda não foi possível afirmar qual mecanismo de coagulação seja preponderante, no entanto, é possível inferir a possibilidade da ocorrência dos mecanismos de adsorção e formação de pontes principalmente porque a neutralidade do potencial zeta não foi obtida.

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

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

Vale ressaltar que existem vários modelos de equipamentos que avaliam o potencial zeta, para o estudo de coagulação o ideal seria que o potencial zeta fosse avaliado conjuntamente com análise de partículas por meio do espalhamento dinâmico de luz (DLS) para uma escala milimétrica, no entanto a avaliação feita nesta pesquisa foi durante a coagulação sem a formação de flocos o que pode influenciar nos resultados obtidos.

Deste modo, a distribuição do tamanho de partículas foi avaliada por meio de método não intrusivo, em escala de bancada, por meio da análise da morfologia dos flocos.

3.3. Análise da morfologia dos flocos

A Figura 36 detalha as condições de coagulação (dosagem e pH) e apresenta os resultados obtidos por meio dos ensaios de tratabilidade para análise da morfologia dos flocos a fim de avaliar a distribuição do tamanho de partículas, para as HCs GS 0,25 e 0,59, para a HC GS 0,81 não foi avaliado pois não houve floculação.

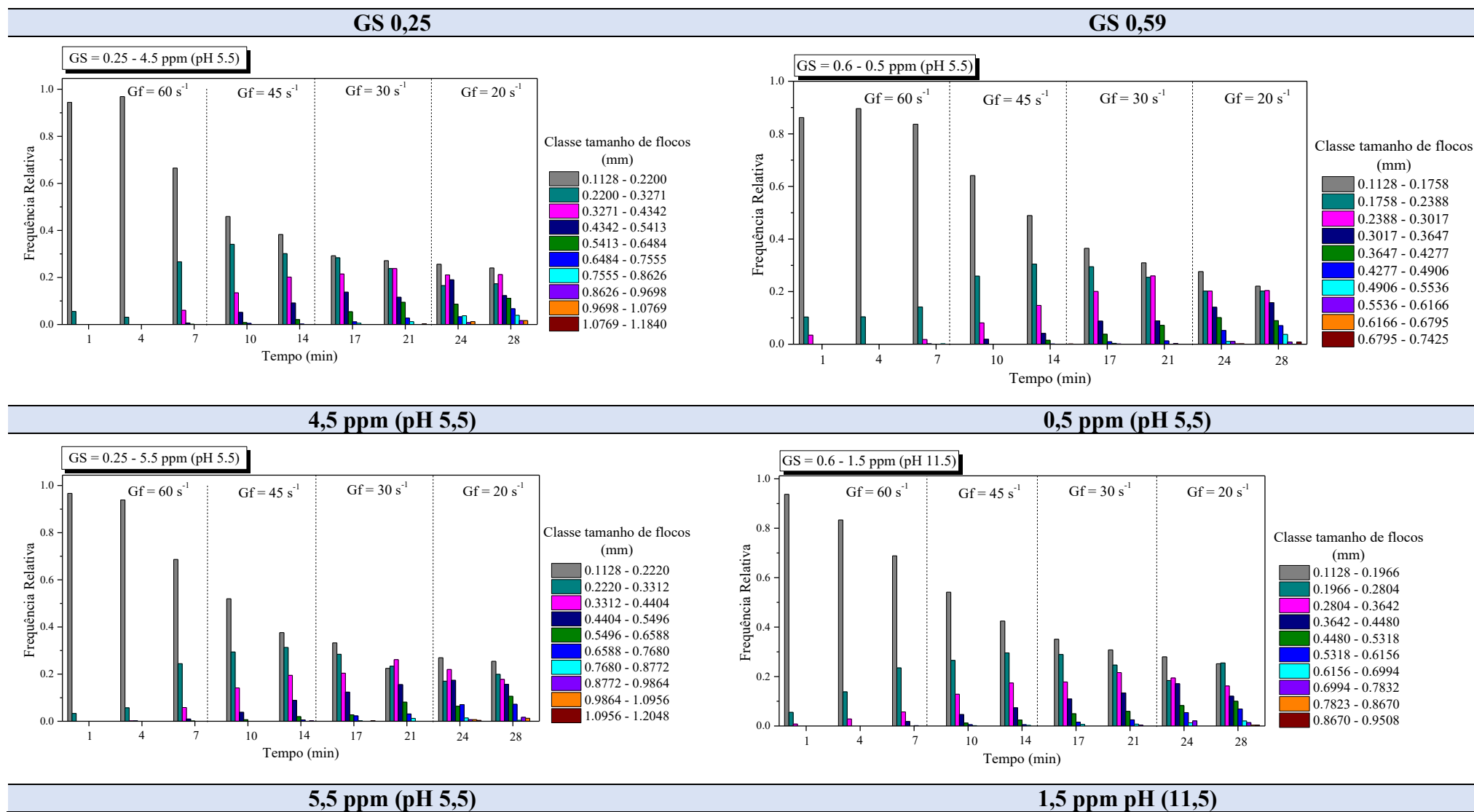
Por meio da Figura 36 é possível verificar que no geral ocorre a diminuição de flocos menores (primeira classe) para a agregação e formação de flocos maiores (última classe). Para as HC GS 0,25 os flocos maiores ocorrem para dosagem de 4,5 ppm em pH 10,5 chegando na ordem de 1,25 mm, enquanto os menores flocos ocorrem para dosagem de 2,5 ppm em pH 5,5 sendo 0,9856 mm. Já para as HC GS 0,59, os flocos obtidos são menores que o GS 0,25, sendo os maiores em 2,5 ppm pH 11,5 na ordem de 1,0143 mm, e os menores 0,7425 mm em 0,5 ppm pH 5,5.

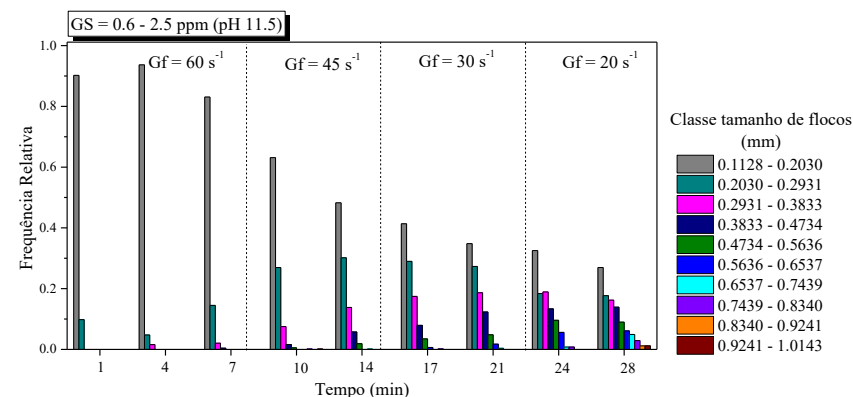
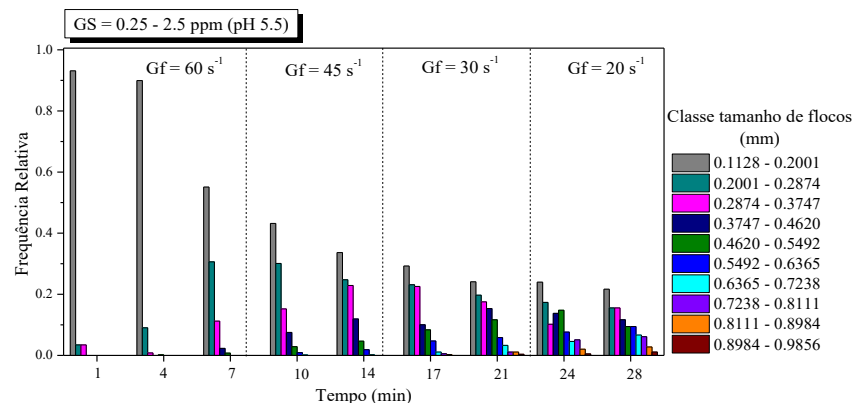
Tomé *et al.* (2023) no estudo da morfologia dos flocos no tratamento de efluente de laticínio com aplicação das HC (GS 0,38) obteve flocos com diâmetros máximos de 1,20 mm, próximos aos encontrados neste estudo.

Lopes *et al.* (2020) no estudo da distribuição do tamanho de partículas no tratamento de água visando a flotação por ar dissolvido, utilizando o aluminato de sódio como agente coagulante obteve tamanho de flocos variando de 0,03 a 0,53 mm, com maior concentração de partículas nas menores classes de tamanho monitoradas.

Ademais, os resultados obtidos para ambos GS foram no último tempo de floculação, por isto, o estudo do DTP é importante, pois o tempo de floculação, como também o gradiente de velocidade pode ocasionar a ruptura e desagregação dos flocos, o que não foi observado por meio dos resultados obtidos (Yukselen; Gregório, 2004).

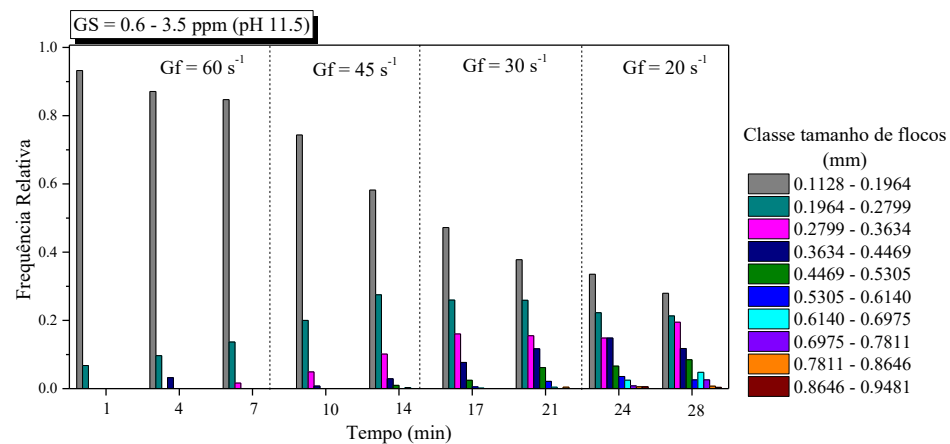
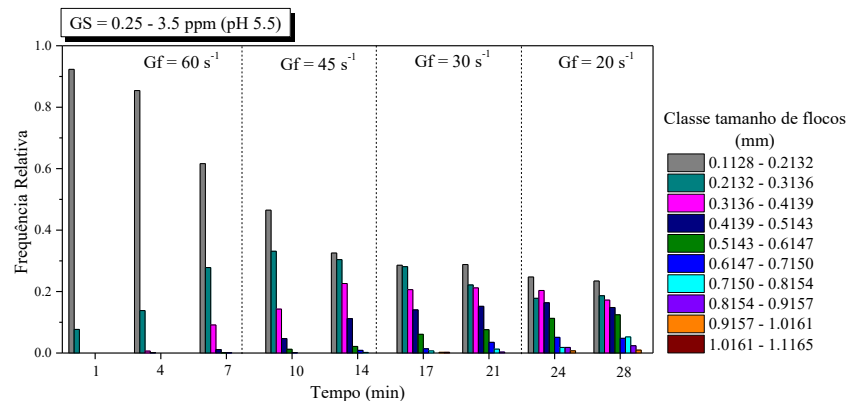
Figura 36: Distribuição do tamanho de partículas para floculação com HC GS 0,25 e HC GS 0,59.





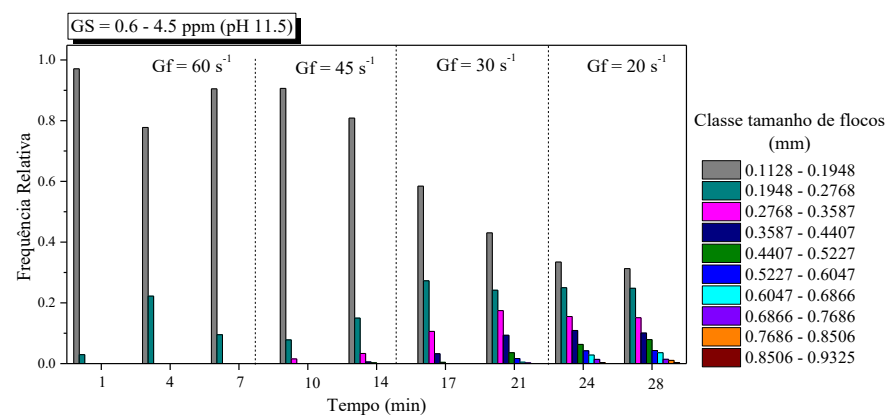
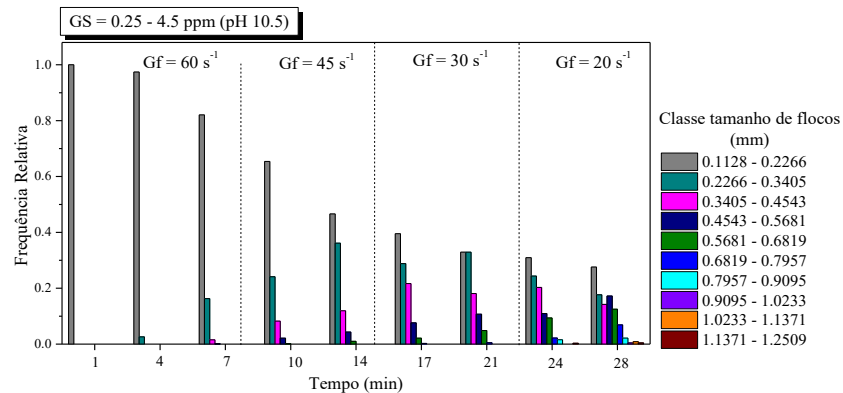
2,5 ppm (pH 5,5)

2,5 ppm (pH 11,5)



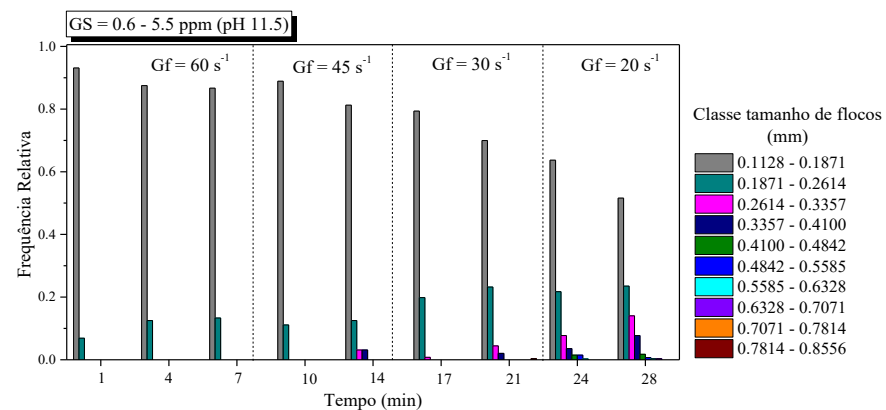
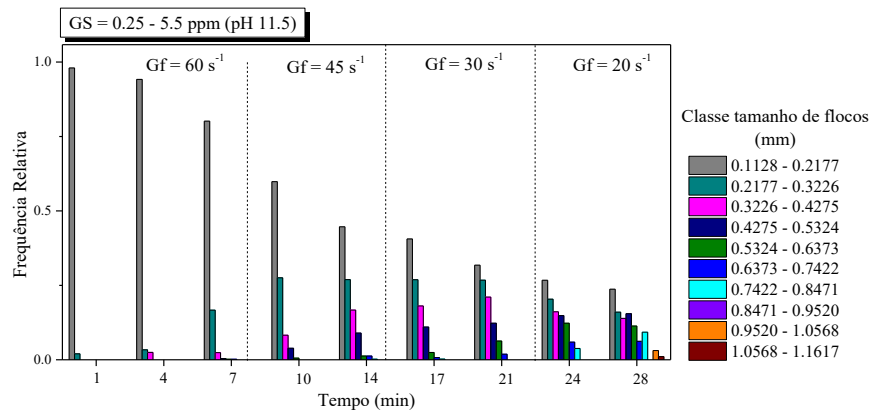
3,5 ppm (pH 5,5)

3,5 ppm (pH 11,5)



4,5 ppm (pH 10,5)

4,5 ppm (pH 11,5)



5,5 ppm pH (11,5)

5,5 ppm pH (11,5)

4. Conclusões parciais da aplicação das HC como floculante polimérico de base natural no tratamento de água

- Para HC GS 0,25 foi obtido eficiência de remoção de turbidez superior a 95% em pH 5,5 a partir da dosagem 2,5 (ppm), em pH 7,5 e 8,5 a partir da dosagem 3,5 (ppm) em pH 10,5 a partir da dosagem 4,5 (ppm), já em pH 11,5 a dosagem de 5,5 ppm promoveu eficiência superior a 90%;
- Para HC GS 0,59 eficiências superiores a 95% foram encontradas em dosagens acima de 1,5 ppm apenas em pH 11,5, enquanto em pH 5,5 a dosagem de 0,5 ppm promoveu eficiência próxima a 95%;
- Para HC GS 0,81 não houve floculação;
- Por meio da análise de potencial zeta foi possível indicar a possível ocorrência do mecanismo de coagulação por adsorção e formação de pontes;
- Por meio da análise da morfologia dos flocos para avaliação da DTP verificou-se a agregação de flocos por meio do decrescimento da primeira classe (menor) e aumento das classes superiores (maiores);
- As HC GS 0,25 resultaram em maiores diâmetros de partículas na ordem de 1,25 mm.

CONCLUSÕES

A etapa de deslignificação do sabugo de milho foi investigada para valoração do resíduo agroindustrial pelo estabelecimento das condições estatisticamente otimizadas do processo OxiOrganossolve com solução alcoólica básica (EtOH) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Os resultados de deslignificação propiciaram um processo que em 30 minutos obtém uma eficiência de deslignificação correspondente a $91,5 \pm 0,4\%$, com uso insumos menos tóxicos representando uma alternativa sustentável para obtenção das frações poliméricas lignina, celulose e hemiceluloses as quais foram extraídas a partir do sabugo de milho em eficiências de recuperação de 63,97%, 75,75% e 87,82%, respectivamente.

Na etapa da cationização das hemiceluloses, dois agentes eterificantes foram investigados, CHMAC e ETA, visando investigar o efeito dos graus de substituição (GS) sobre o poder de coagulação, avaliados por diagramas de coagulação/floculação. As hemiceluloses catiônicas apresentaram GS que variaram de 0,07 a 0,59 para o CHMAC e 0,08 a 0,55 para o ETA, assim, para aplicação das HC com diferentes GS foi realizado otimização do método para o CHMAC e obtida HC com GS máximo igual a 0,81. Foram aplicadas no estudo de coagulação/floculação HC com GS: 0,25, 0,59 e 0,81 sintetizadas com CHMAC.

As HC com GS 0,81 não promoveram floculação, enquanto as HC com GS 0,59 promoveram ERT superiores a 90 % nas menores dosagens avaliadas em uma ampla faixa de pH, já as maiores dosagens promoveram floculação apenas na faixa de pH básico. As HC com GS 0,25 promoveram ERT superiores a 90% predominantemente nas maiores dosagens investigadas em uma ampla faixa de pH. As HC com GS 0,25 forneceram diâmetros de partículas da ordem de 1,25 mm, com tendência de aumento das maiores classes para tempos maiores de floculação.

Por meio de ensaios em que foi avaliado o potencial zeta da água coagulada com HC foi possível inferir sobre o mecanismo de coagulação para tratamento da água bruta coletada no rio Uberabinha no município de Uberlândia, MG sendo adsorção e formação de pontes. Portanto, as hemiceluloses catiônicas aplicadas como floculantes poliméricos de base natural atuaram com coagulantes/floculantes, propiciando remoções de turbidez próximas a 95% nas menores dosagens avaliadas (0,5 – 1,5 ppm) em uma ampla faixa de pH.

Cabe ressaltar que a faixa de dosagem de coagulantes desta pesquisa é inferior quando comparada ao uso de coagulantes convencionais, tornando-o uma tecnologia promissora para o tratamento de água para abastecimento, com menor impacto ambiental, alinhado com o princípio da química verde (reagentes químicos menos tóxicos e agressivos), oferecendo menor

impacto ambiental alinhado com as ODS 9 (Indústria, Inovação e Infraestrutura) e ODS 12 (Consumo e Produção Responsáveis).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGWU, K. A.; BELMONT, S. R.; ENGUITA, J. M.; SHEEHAN, J. D. Polar aprotic solvent properties influence pulp characteristics and delignification kinetics of CO₂/Organic base organosolv pretreatments of lignocellulosic biomass. *Chemical Engineering Science*, v. 288, 119808, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.119808>

AHLGREN, P. A.; GORING, D. A. I. Removal of Wood Components During Chlorite Delignification of Black Spruce. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 49, n. 8, p. 1272–1275, 1971. <https://doi.org/10.1139/v71-207>

ALMEIDA, D. P. **Polpação soda com aditivos e cinética da deslignificação**. 2014. 55f. Tese de doutorado. Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa/MG, 2014. Disponível em: <https://www.locus.ufv.br/bitstream/123456789/605/1/texto%20completo.pdf>. Acesso em: 08/07/2024.

ALVES, A. G. T.; PACHECO, I. S.; FREITAS, A. B.; RIBEIRO, E. A. M.; CANOBRE, S. C.; AMARAL F. A. 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. 3, 17p., 2022. <https://doi.org/10.4136/1980-993X>

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 23rd ed. Washington: APHA, 2017.

AMIRTHARAJAH, A.; MILLS, K. M. Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation. *Journal American Water Works Association*, v. 74, n. 4, p. 210-216, 1982. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1982.tb04890.x>

ANG; W. L.; MOHAMMAD, A. W. State of the art and sustainability of natural coagulants in water and wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, v. 262, 121267, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121267>

ANTAL, M.; EBRINGROVA, A.; MICKO, M. M. Cationic hemicelluloses from aspen wood flour and their use in paper production. *AGRIS-International System for Agricultural Science and Technology*, v. 45, n. 5, p. 232-235, 1991. Disponível em:

<https://agris.fao.org/search/en/providers/122438/records/64775454bc45d9ecdbc13983>.

Acesso em: 08/07/2024

ANTAL, M.; EBRINGROVÁ A. O Papel, 51 (1997), pág. 223

ARAI, T.; BIELY, P.; UHLIARIKOVÁ, I.; SATO, N.; MAKISHIMA, S.; MIZUNO, M.; NOZAKI, K.; KANEKO, S.; AMANO, Y. Structural characterization of hemicelluloses released from corn cob in continuous flow type hydrothermal reactor. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 127, n. 2, p. 222-230, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2018.07.016>

BADAL, C.; SAHA, L. B.; ITEN, M. A.; COTTA, Y.; WU, V. Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol. *Process Biochemistry*, v. 40, n. 12, p. 3693-3700, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.04.006>

BANU, J. R.; PREETHI, S.; KAVITHA, S.; GUNASEKARAN, V. K. T.; KARTHIKEYAN, O. P.; KUMAR, G. Lignocellulosic biomass based biorefinery: A successful platform towards 70 circular bioeconomy. *Fuel*, v. 302, 121086, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121086>

BARUAH, J.; KAR, N. B.; RITIKA, S.; KUMAR, S.; CHANDRA, D. R.; CHANDRA, B. D.; EESHAN, K. Recent Trends in the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Value-Added Products. *Frontiers in Energy Research*, v. 6, 2296-598X, 2018. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2018.00141>

BERNI, M. D.; BAJAV, S. V.; GORLA, F. D. Oportunidades de eficiência energética para a indústria. Relatório setorial: Setor Papel e Celulose. 2010. Disponível em: https://static.portaldaindustria.com.br/media/filer_public/1a/3b/1a3b4fd0-e9fa-4213-90be-6faeddf6dddf/20121127151918797445a.pdf. Acesso em: 08/07/2024

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry (Review). *Talanta*, v. 76, n. 5, p. 965-977, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019>

BHALLA, A.; BANSAL, N.; STOKLOSA, R. J.; FOUNTAIN, M.; RALPH, J.; HODGE, D. B.; HEGG, E. L. Effective alkaline metal-catalyzed oxidative delignification of

hybrid poplar. *Biotechnology for Biofuels*, v. 9, n. 34, 10p., 2016. <https://doi.org/10.1186/s13068-016-0442-0>

BHUTTO, A. W.; QURESHI, K.; HARIJAN, K.; ABRO, R.; ABBAS, T.; BAZMI, A. A.; KARIM, S.; YU, G. Insight into progress in pre-treatment of lignocellulosic biomass (Review). *Energy*, v. 122, p. 724-745, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.01.005>

BOUYER, D.; COUFORT, C.; LINÉ, A.; DO-QUANG, Z. Experimental analysis of floc size distributions in a 1-L jar under different hydrodynamics and physicochemical conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 292, n. 2, p. 413-428, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.06.011>

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

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

BROGDON, B. N.; DIMMEL, D. R. Fundamental Study of Relative Delignification Efficiencies (III): Organosolv Pulping Systems. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, v. 16, n. 3, p. 297–310, 1996. <https://doi.org/10.1080/02773819608545810>

CAPANOGLU, E.; NEMLI, E.; TOMAS-BARBERAN, F. Novel Approaches in the Valorization of Agricultural Wastes and Their Applications. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 70, n. 23, p. 6787-6804, 2022. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.1c07104>

CEPEA/USP. PIB-AGRO/CEPEA: PRODUÇÃO AGRÍCOLA CRESCE, MAS QUEDA DE PREÇO LEVA PIB AGRO A CAIR 3%. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/releases/pib-agro-cepea-producao-agricola-cresce-mas-queda-de-preco-leva-pib-agro-a-cair-3.aspx>. Acesso em: 07/07/2024.

CEPEA/USP. PIB DO AGRONEGÓCIO FECHA 2023 COM QUEDA DE 2,99%. Disponível em: https://cepea.esalq.usp.br/upload/kceditor/files/CT-PIB-AGRO_26.MAR.24.pdf. Acesso em: 07/07/2024.

CHEN, X.; SI, C.; FATEHI, P. Cationic xylan- (2-methacryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride) polymer as a flocculant for pulping wastewater. *Carbohydrate Polymers*, v. 186, p. 358-366, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.068>

CHOY, S. Y.; PRASAD, K. M. N.; WU, T. Y.; RAGHUNANDAN, M. E.; RAMANAN, R. N. Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification. *Journal of Environmental Sciences*, v. 26, n. 11, p. 2178–2189, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.09.024>

CONAB, 2024. *PIB-AGRO/CEPEA: Produção agrícola cresce, mas queda de preço leva pib agro a cair 3%*. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/releases/pib-agro-cepea-producao-agricola-cresce-mas-queda-de-preco-leva-pib-agro-a-cair-3.aspx>. Acesso em: 08/07/2024

CUI, H.; AI, L.; XIONG, Z.; SONG, Z.; YUAN, C.; ZHANG, H. Synthesis and characterization of cationic tamarind seed polysaccharide: An effective flocculating agent. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 696, 134404, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134404>

DI BERNARDO, A. S. **Influência das condições de aplicação de polímeros catiônicos na eficiência da floculação**. 2000. 253 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento), Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos/SP, 2000. <https://doi.org/10.11606/D.18.2000.tde-02122015-112130>

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

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

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 2. ed. São Carlos: RiMA, 2005.

DUTRA, E. D.; SANTOS, F. A.; ALENCAR, B. R. A.; REIS, A. L. S.; DE SOUZA, R. F. R.; AQUINO, K. A. S.; MORAIS JR, M. A.; MENEZES, R. S. C. Alkaline Hydrogen

Peroxide Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: Status and Perspectives. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 8, n. 1, p. 225–234, 2018. <https://doi.org/10.1007/s13399-017-0277-3>

DUTRA, R. H. A. **Obtenção dos parâmetros cinéticos da floculação com utilização de técnica de análise por imagem**. 2017. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG, 2017. <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2017.505>

EK, GELERSTEDT E HENRIKSSON. Pulp and paper chemistry and technology. Vol. 2, 2009.

EMBRAPA, 2021. PEDUZZI, P. *Brasil será maior exportador de grão do mundo*. Agência Brasil, 2021. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2021-03/embrapa-brasil-sera-maior-exportador-de-graos-do-mundo-em-cinco-anos>. Acesso em: 08/07/2024

FENGEL, D.; WEGENER, G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*; de Gruyter: Berlin, 1989.

FERREIRA, D. *Carta de Conjuntura. Comércio exterior do agronegócio: primeiro trimestre de 2024*. Publicado em: 16/04/2024. Disponível em: <https://www.ipea.gov.br/cartadeconjuntura/index.php/category/agropecuaria/#:~:text=Com%C3%A9rcio%20exterior%20do%20agroneg%C3%B3cio%3A%20primeiro%20trimestre%20de%202024&text=O%20agroneg%C3%B3cio%20brasileiro%20fechou%20o,mesmo%20per%C3%ADodo%20do%20ano%20anterior>. Acesso em: 07/07/2024

FRANCO, C. S.; BATISTA, M. D. A.; OLIVEIRA, L. F. C. D.; KOHN, G. P.; FIA, R. Coagulação com semente de moringa oleífera preparada por diferentes métodos em águas com turbidez de 20 a 100 UNT. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 22, n. 4, p. 781-788, 2017. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522017145729>

Globo Rural. *Quais são os maiores produtores de milho do mundo?* Disponível em: <https://globo.rural.globo.com/agricultura/noticia/2024/01/quais-sao-os-maiores-produtores-de-milho-do-mundo.ghml>. Acesso em: 07/07/2024.

OLDSCHMID, O. **Ultraviolet spectra**. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. (Eds.) **Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions**. New York: *Wiley Interscience*, p. 241-266, 1971.

GONZÁLEZ, G.; EHMAN, N.; FELISSIA, F. E.; AREA, M. C. Strategies towards a green solvent biorefinery: Efficient delignification of lignocellulosic biomass residues by gamma-valerolactone/water catalyzed system. *Industrial Crops and Products*, v. 205, 117535, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117535>

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

GOULD, J. M. Studies on the Mechanism of Alkaline Peroxide Delignification of Agricultural Residues. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 27, n. 3, 225–231, 1985. <https://doi.org/10.1002/bit.260270303>

HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, A.; SLUITER, J.; TEMPLETON, d. Preparation of Samples for Compositional Analysis: Laboratory Analytical Procedure (LAP); Issue Date 08/08/2008. *Technical Report*, 2008.

HANSEL, P. A.; RIEFLER, R. G.; STUART, B. J. Efficient flocculation of microalgae for biomass production using cationic starch. *Algal Research*, v. 5, p. 133-139, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2014.07.002>

HAO, X.; QUACH, L.; KORAH, J.; SPIEKER, W. A.; REGALBUTO, J. R. The control of platinum impregnation by PZC alteration of oxides and carbon. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 219, n. 1, p. 97–107, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.04.026>

HASANOV, I.; RAUD, M.; KIKAS, T. The Role of Ionic Liquids in the Lignin Separation from Lignocellulosic Biomass. *Energies*, v. 13, n. 18, 4864, 2020. <https://doi.org/10.3390/en13184864>

HERNÁNDEZ-GUZMÁN, A.; NAVARRO-GUTIÉRREZ, I. M.; MELÉNDEZ-HERNÁNDEZ, P. A.; HERNÁNDEZ-BELTRÁN, J. U.; HERNÁNDEZ-ESCOTO, H. Enhancement of alkaline-oxidative delignification of wheat straw by semi-batch operation in a

stirred tank reactor. *Bioresource Technology*, v. 312, 123589, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123589>

HUANG, C.; FANG, G.; YU, L.; ZHOU, Y.; MENG, X.; DENG, Y.; SHEN, K.; RAGAUSKAS, A. J. Maximizing enzymatic hydrolysis efficiency of bamboo with a mild ethanol-assistant alkaline peroxide pretreatment. *Bioresource Technology*, v. 299, 122568, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122568>

HUANG, C.; ZHAN, Y.; CHENG, J.; WANG, J.; MENG, X.; FANG, G.; RAGAUSKAS, A. J. The bamboo delignification saturation point in alkaline hydrogen peroxide pretreatment and its association with enzymatic hydrolysis. *Bioresource Technology*, v. 359, 127462, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127462>

IPEA, 2024. FERREIRA, D. *Comércio exterior do agronegócio: primeiro trimestre de 2024*. Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada. Disponível em: <https://www.ipea.gov.br/cartadeconjuntura/index.php/2024/04/comercio-exterior-do-agronegocio-primeiro-trimestre-de-2024/> Acesso em: 08/07/2024

JAZINI, M. H.; FERREYDOUNI, E.; KARIMI, K. Microbial xanthan gum production from alkali-pretreated rice straw. *RSC Advances*, v. 7, Issue 6, p. 3507-3514, 2017. <https://doi.org/10.1039/C6RA26185J>

JIANG, D.; WANG, Y.; LI, B.; SUN, C.; GUO, Z. Environmentally friendly alternative to polyester polyol by corn straw on preparation of rigid polyurethane composite. *Composites Communications*, v. 17, p. 109–114, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2019.11.007>

JIANG, H.; CHEN, Q.; GE, J.; ZHANG, Y. Efficient Extraction and Characterization of Polymeric Hemicelluloses from Hybrid Poplar. *Carbohydrate Polymers*, v. 101, p. 1005–1012, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.030>

JINCY, E. M.; FEMINA, K. S. Heteropolymer in Biomass: Hemicellulose Extraction and Modifications. **Handbook of Biomass**. Springer Nature Reference, p. 1-32, 2023. Disponível em: https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-981-19-6772-6_26-1. Acesso em: 08/07/2024

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

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

KALOGIANNIS, K. G.; KARNAOURI, A.; MICHAIOF, C.; TZIKA, A. M.; ASIMAKOPOULOU, G.; TOPAKAS, E.; LAPPAS, A. A.OxiOrganosolv: A novel acid free oxidative organosolv fractionation for lignocellulose fine sugar streams. *Bioresource Technology*, v. 313, p. 123599, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123599>

KAPOOR, M.; SEMWAL, S.; SATLEWAL, A.; CHRISTOPHER, J.; GUPTA, R. P.; KUMAR, R.; PURI, S. K.; RAMAKUMAR, S. S. V. The impact of particle size of cellulosic residue and solid loadings on enzymatic hydrolysis with a mass balance. *Fuel*, v. 245, p. 514-520, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.094>

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

KISONEN, V.; XU, C.; EKLUND, P.; LINDQVIST, H.; SUNDBERG, A.; PRAVOVICH, A.; SINKKONEN, J.; VILAPLANA, F.; WILLFOR, S. Cationised *O*-acetyl galactoglucomannans: Synthesis and characterisation. *Carbohydrate Polymers*, v. 99, p. 755-764, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.009>

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

KONDURI, M. K. R.; FATEHI, P. Influence of pH and ionic strength on flocculation of clay suspensions with cationic xylan copolymer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 530, p. 20-32, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.045>

KOSHIJIMA, T.; TIMELL, T. E.; ZINBO, M. The number-average molecular weight of native hardwood xylans. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, v. 11, n. 1, p. 265–279, 1965. <https://doi.org/10.1002/polc.5070110119>

KOUR, R.; SINGH, S.; SHARMA, H. B.; NAIK, T. S. S. K.; SHEHATA, N.; N, P.; ALI, W.; KAPOOR, D.; DHANJAL, D. S.; SINGH, J.; KHAN, A. H.; KHAN, N. A.; YOUSEFI, M.; RAMAMURTHY, P. C. Persistence and remote sensing of agri-food wastes in the environment: Current state and perspectives. *Chemosphere*, v. 317, 137822, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137822>

KUCHARSKA, K.; RYBARCZYK, P.; HOLOWACZ, I.; KONOPACKA-LYSKAWA, D.; SLUPEK, E.; MAKÓŚ, P.; CIESLINSKI, H.; KAMINSKI, M. Influence of alkaline and oxidative pre-treatment of waste corn cobs on biohydrogen generation efficiency via dark fermentation. *Biomass and Bioenergy*, v. 141, 105691, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105691>

KUHAD, R. C.; SINGH, A. Lignocellulose Biotechnology: Current and Future Prospects. *Critical Reviews in Biotechnology*, v. 13, n. 2, p. 151-172, 1993. <https://doi.org/10.3109/07388559309040630>

KUMAR, A. K., SHARMA, S. Recent Updates on Different Methods of Pretreatment of Lignocellulosic Feedstocks: A Review. *Bioresource and Bioprocess*, v. 4, n. 7, 2017. <https://doi.org/10.1186/s40643-017-0137-9>

KURNIAWAN, S. B.; ABDULLAH, S. R. S.; IMRON, M. F.; SAID, N. S. M.; ISMAIL, N'I.; HASAN, H. A.; OTHMAN, A. R.; PURWANTI, I. F. 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*, v. 17, n. 24, p. 9312, 2020. <https://doi.org/10.3390/ijerph17249312>

DE LA RUBIA, M. A.; FERNÁNDEZ-CEGRÍ, V.; RAPOSO, F.; BORJA, R. Influence of particle size and chemical composition on the performance and kinetics of anaerobic digestion process of sunflower oil cake in batch mode. *Biochemical Engineering Journal*, v. 58–59, p. 162-167, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2011.09.010>

LANDIM, A. S; RODRIGUES FILHO, G; SOUSA, R. M. F.; RIBEIRO, E. A. M.; SOUZA, F. R. B.; VIEIRA, J. G.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; CERQUEIRA, D. A. Application of cationic hemicelluloses produced from corn husk as polyelectrolytes in sewage treatment. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 23, n. 4, p. 468-472, 2013. <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2013.054>.

LI, N.; LI, Y.; YOO, C. G.; YANG, X.; LIN, X.; RALPH, J.; PAN, X. An uncondensed lignin depolymerized in the solid state and isolated from lignocellulosic biomass: a mechanistic study. *Green Chemistry*, v. 20, n. 18, p. 4224-4235, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8GC00953H>

LI, M.; WANG, Y.; HOU, X.; WAN, X.; ZIAO, H-N. DMC-grafted cellulose as green-based flocculants for agglomerating fine kaolin particles. *Green Energy & Environment*, v. 3, n. 2, p. 138-146, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.11.005>

LIN, Z.; YING, W.; WEN, P.; LIAN, Z.; ZHANG, J. Effect of peracetic acid generation in hydrogen peroxide-acetic acid pretreatment on production of xylooligosaccharides from poplar by organic acid hydrolysis. *Bioresource Technology*, v. 376, 128848, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128848>

LINGER, J. G.; VARDON, D. R.; GUARNIERI, M. T.; KARP, E. M.; HUNSINGER, G. B.; FANDEN, M. A.; JOHNSON, C. W.; CHUPKA, G.; STRATHMANN, T. J.; PIENKOS, P. T.; BECKHAM, G. T. Lignin valorization through integrated biological funneling and chemical catalysis. *PNAS*, v. 111, n. 33, p. 12013-12018, 2014. <https://doi.org/10.1073/pnas.1410657111>

LIU, Z.; NI, Y.; FATEHI, P.; SAEED, A. 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, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.008>

LIU, X.; LIN, Q.; YAN, Y.; PENG, F.; SUN, R.; REN, J. Hemicellulose from Plant Biomass in Medical and Pharmaceutical Application: A Critical Review. *Current Medicinal Chemistry*, v. 26, n. 14, p. 2430-2455(26), 2019. <https://doi.org/10.2174/0929867324666170705113657>

LOPES, V. S.; SILVA, L. M. A.; MORUZZI, R. B.; OLIVEIRA, A. L. Estudo da coagulação/floculação de água com turbidez moderada na sedimentação e flotação por ar dissolvido. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 25, n. 04, p. 567-572, 2020. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522020193514>

LU, T.; LUO, C.; QI, D.; ZHANG, D.; ZHAO, H. Efficient treatment of emulsified oily wastewater by using amphipathic chitosan-based flocculant. *Reactive and Functional Polymers*, v. 139, p. 133-141, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.03.019>

MARINELLI, P. S. **Aplicação de amidos catiônicos de milho como auxiliares de floculação do tratamento de água**. 1999. v. 1. Dissertação (Mestrado) - Área Interunidades em "Ciência e Engenharia de Materiais", Universidade de São Paulo, São Carlos/SP, 1999.

MAYER-LAIGLE, C.; BLANC, N.; RAJAONARIVONY, R. K.; ROUAU, X. M. Comminution of Dry Lignocellulosic Biomass, a Review: Part I. From Fundamental Mechanisms to Milling Behaviour. *Bioengineering*, v. 5, n. 2, p. 41, 2018. <https://doi.org/10.3390/bioengineering5020041>

MENDES, Y. C. **Evolução da Distribuição do Tamanho de Partículas na floculação de água de baixa turbidez**. 2017. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Faculdade de 75ª Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG, 2017. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/19955>

MOHITE, A. S.; JAGTAP, A. R.; AVHAD, M. S.; MORE, A. P. Recycling of major agriculture crop residues and its application in polymer industry: A review in the context of waste to energy nexus. *Energy Nexus*, v. 7, p. 100134, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100134>

MONDAL, S.; NEOGI, S.; CHAKRABORTY, S. Experimental and kinetic analyses of delignification of lignocellulosic grass with minimal holocellulose loss during pretreatment. *Bioresource Technology Reports*, v. 23, 101549, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101549>

NAGATOMO, S. **Hemiceluloses catiônicas obtidas da palha do milho aplicadas como coagulante primário no tratamento de água**. Mestrado Ciências Ambientais, Universidade Federal de Uberlândia, 2024.

NAN, Y.; JIA, L.; YANG, M.; XIN, D.; QIN, Y.; ZHANG, J. Simplified Sodium Chlorite Pretreatment for Carbohydrates Retention and Efficient Enzymatic Saccharification of Silvergrass. *Bioresource Technology*, v. 261, p.223–231, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.106>

OLIVEIRA, A. S. **Avaliação da morfologia e da distribuição do tamanho de partículas para pontos distintos do diagrama de coagulação/floculação.** 2018. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG, 2018. <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1140>

PACHECO, I. S.; ALVES, A. G. T.; SANTANA, L. C.; RIBEIRO, E. A. M.; CANOBRE, S. C.; AMARAL, F. A. Performance of cationic hemicelluloses arising from peanut shell residue from agroindustry in application as primary coagulant in physical-chemical treatment of dairy wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, v. 47, p. 102661, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102661>

PACHECO, I. da S. **Investigação de hemiceluloses catiônicas obtidas de cascas de amendoim como coagulante primário no tratamento físico-químico de efluente sintético de laticínio.** 2021. 174 f. Dissertação (Mestrado em Qualidade Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG, 2021. <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.5007>.

PARTHASARATHI, R.; ROMERO, R. A.; REDONDO, A.; GNANAKARAN, S. Theoretical Study of the Remarkably Diverse Linkages in Lignin. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 2, n. 20, p. 2660–2666, 2011. <https://doi.org/10.1021/jz201201q>

PIELHOP, T.; AMGARTEN, J.; VON ROHR, P. R. Steam explosion pretreatment of softwood: the effect of the explosive decompression on enzymatic digestibility. *Biotechnology for Biofuels*, v. 9, n. 152, 13p., 2016. <https://doi.org/10.1186/s13068-016-0567-1>

PIOLTINE, A.; REALI, M. A. P. Influência do tamanho dos flocos e da concentração de ar dissolvido na eficiência da flotação. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 20, n. 3, p. 513-523, 2015. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522015020000090030>

PRADO-ACEBO, I.; CUBERO-CARDOSO, J.; LU-CHAU, T. A.; EIBES, G. Integral multi-valorization of agro-industrial wastes: A review. *Waste Management*, v. 183, p. 42-52, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2024.05.001>

RABELO, S. C.; NAKASU, P. Y. S.; SCOPEL, E.; ARAÚJO, M. F.; CARDOSO, L. H.; COSTA, A. C. DA Organosolv pretreatment for biorefineries: Current status, perspectives, and challenges. *Bioresource Technology*, v. 369, 128331, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128331>

RADIONOVA, M. V.; BOZIEVA, A. M.; ZHARMUKHAMEDOV, S. K.; LEONG, Y. K.; LAN, J. C-W.; VEZIROGLU, A.; VEZIROGLU, T. N.; TOMO, T.; CHANG, J.-S.; ALLAKHVERDIEV, S. I. A Comprehensive Review on Lignocellulosic Biomass Biorefinery for Sustainable Biofuel Production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 47, n. 3, p. 1481–1498, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.122>

RAJAONARIVONY, R. K.; MAYER-LAIGLE, R. C.; PIRIOU, B.; ROUAU, X. Comparative comminution efficiencies of rotary, stirred and vibrating ball-mills for the production of ultrafine biomass powders. *Energy*, v. 227, 120508, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120508>

RAO, J.; LV, Z.; CHEN, G.; PENG, F. Hemicellulose: Structure, chemical modification, and application. *Progress in Polymer Science*, v. 140, 101675, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2023.101675>

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

RAWINDRAN, H.; KHOO, K. S.; RAKSASAT, R.; LIEW, C. S.; LEONG, W. H.; DEVENDRAN, M.; RAVINDRAN, B.; TONG, W-Y.; SIN, J. C.; LAM, S. M.; NAUSHAD, M.; LIM, J. W. Bio-refinery of palm kernel expeller waste into attached microalgal biodiesel, the life cycle analysis of waste biomass-to-energy. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 189, p. 134-145, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.06.075>

RAWINDRAN, R., JAISWAL, A. M. Microbial Enzyme Production Using Lignocellulosic Food Industry Wastes as Feedstock: A Review. *Bioengineering*, v. 3, n. 4, 30 (22p.), 2016. <https://doi.org/10.3390/bioengineering3040030>

REDDY, N.; YANG, Y. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. *Trends in Biotechnology*, v. 23, n. 1, p. 22–27, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2004.11.002>

REN, J. L.; PENG, F.; SUN, R. C.; LIU, C. F.; CAO, Z. N.; LUO, W.; TANG, J. N. Synthesis of cationic hemicellulosic derivatives with a low degree of substitution in dimethyl sulfoxide media. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 109, n. 4, p. 2711-2717, 2008. <https://doi.org/10.1002/app.28256>

REN, J. L.; SUN, R. C.; LIU, C. F. Etherification of hemicelluloses from sugarcane bagasse. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 105, n. 6, p. 3301-3308, 2007(a). <https://doi.org/10.1002/app.26606>

REN, J. L.; SUN, R. C.; LIU, C. F.; CHAO, Z. Y.; LUO, W. Two-Step Preparation and Thermal Characterization of Cationic 2-Hydroxypropyltrimethylammonium Chloride Hemicellulose Polymers from Sugarcane Bagasse. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, n. 11, p. 2579–2587, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.05.008>

REN, J. L.; SUN, R. C.; LIU, C. F.; LIN, L.; HE, B. H. Synthesis and characterization of novel cationic SCB hemicelluloses with a low degree of substitution. *Carbohydrate Polymers*, v. 67, n. 3, p. 347-357, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.06.002>

REN, J. L.; SUN, R. C.; LIU, C. F.; CHAO, Z. Y.; LUO, W. Two-step preparation and thermal characterization of cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride hemicellulose polymers from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, n. 11, p. 2579-2587, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.05.008>

REN, W-J.; ZHANG, A-Q.; QIN, S-Y.; LI, Z-K. Synthesis and evaluation of a novel cationic konjac glucomannan-based flocculant. *Carbohydrate Polymers*, v. 144, p. 238-244, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.02.061>

RIBEIRO, E. A. M.; DE SOUZA, F. R. B.; AMARAL, F. A.; RODRIGUES FILHO, G.; DE SOUSA, R. M. F.; VIEIRA, J. G.; COSTA, T. F. D. R.; THOMPSON JUNIOR, J. P.; DE ASSUNÇÃO, R. M. N.; CANOBRE, S. C. Utilização de hemiceluloses catiônicas, obtidas a partir do aproveitamento da palha de milho, associadas com tanino para o tratamento de

efluentes de lavanderia industrial. *Química Nova*, v. 40, n. 1, p. 17-24, 2017. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20160147>

RIBEIRO, E. A.; RODRIGUES FILHO, M. G.; ROZEN, N. S.; NOGUEIRA, J. M. B. A. RESENDE, M. A.; THOMPSON JUNIOR, J. P.; VIEIRA, J. G.; CANOBRE, S. C.; AMARAL, F. A. Polymeric polyelectrolytes obtained from renewable sources for biodiesel wastewater treatment by dual-flocculation. *Journament*, 2017. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.47>

RIBEIRO, E. A. M. **Lignocelulósicos nos processos de purificação de biodiesel por via úmida utilizando floculantes de fontes renováveis e processo de separação com membranas de celulose regenerada.** 2017. 147 f. Tese (Doutorado em Biocombustíveis) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG, 2017. <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2017.105>

SALEHIZADEH, H.; YAN, N.; FARNOOD, R. Recent advances in polysaccharide bio-based flocculants. *Biotechnology Advances*, v. 36, n. 1, p. 92-119, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.10.002>

SHAH, A. V.; SINGH, A.; MOHANTY, S. S.; SRIVASTAVA, V. K.; VARJANI, S. Organic solid waste: Biorefinery approach as a sustainable strategy in circular bioeconomy. *Bioresource Technology*, v. 349, 126835, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126835>

SHAK, K. P. Y.; WU, T. Y. Optimized use of alum together with unmodified *Cassia obtusifolia* seed gum as a coagulant aid in treatment of palm oil mill effluent under natural pH of wastewater. *Industrial Crops and Products*, v. 76, p. 1169-1178, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.07.072>

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. <https://doi.org/10.1007/s13205-014-0246-5>

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

SINDHU, R., BINOD, P., PANDEY, A. Biological pretreatment of lignocellulosic biomass – An overview. *Bioresource Technology*, v. 199, p. 76-82, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.030>

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

SILVA, M. D. Da **Produção de etanol de segunda geração por *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 26602 a partir da hidrólise ácida de sabugo de milho (*Zea mays* L.)**. 2018. 100 f. UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto, São José do Rio Preto/SP, 2018.

SILVA, S. S.; CARVALHO, R. R.; DONSECA, J. L. C.; GARCIA, R. B. Extração e Caracterização de Xilanas de Sabugos de Milho. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 8, n. 2, p. 25-33, 1998. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14281998000200005>

SILVA, T. **Estudo de Tratabilidade Físico-Química com uso de Taninos Vegetais em Água de Abastecimento e de Esgoto**. 1999. 85f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, Rio De Janeiro/RJ, 1999.

SINGH, R. P.; PAL, S.; ALI, S. A. Novel biodegradable polymeric flocculant based on cationic polysaccharides. *Advanced Materials Letters*, v. 5, n. 1, p. 24-30, 2014. <https://doi.org/10.5185/amlett.2013.6498>

SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D.; CROCKER, D. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP); Technical Report NREL/TP-510-42618; National Renewable Energy Laboratory: Golden, CO, USA, April 2008; Revised August 2012 (Version 08-03-2012). NREL/TP-510-42618/2012.

SOLARTE-TORO, J. C., ROMERO-GARCÍA, J. M., MARTÍNEZ-PATÍÑO, J. C., RUIZ-RAMOS, E., CASTRO-GALIANO, E., CARDONA-ALZATE, C. A. Acid pretreatment of lignocellulosic biomass for energy vectors production: A review focused on operational conditions and techno-economic assessment for bioethanol production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 107, p. 587-601, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.024>

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

TAKADA, M.; NIU, R.; MINAMI, E.; SAKA, S. Characterization of three tissue fractions in corn (*Zea mays*) cob. *Biomass and Bioenergy*, v. 115, p. 130-135, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.04.023>

TEIXEIRA, F. F.; VASCONCELLOS, J. H.; ANDRADE, R.V. DE; SANTOS, M. X. DOS; NETTO, D. A. M.; NOVOTNY, E. H.; MONTEIRO, M. A. R. Desempenho de variedades de milho quanto à qualidade da palha para artesanato. *Revista Brasileira de Milho e Sorgo*, Sete Lagoas, v. 6, n. 1, p. 84-94, 2007.

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

TOMÉ, A. G.; RIBEIRO, E. A. M.; LIMA, M.; BROSCENSCHI, R. F.; RIBEIRO, L. N. M.; AMARAL, F. A. Biorefinery of peanut shell agroindustrial lignocellulosic waste for synthesis of a natural coagulant applied in the treatment of dairy wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 11, n. 6, 111535, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111535>

VALIM, I. C.; FIDALGO, J. L. G.; REGO, A. S. C.; VILANI, C.; MARTINS, A. R. F. A.; SANTOS, B. F. Neural network modeling to support an experimental study of the delignification process of sugarcane bagasse after alkaline hydrogen peroxide pre-treatment. *Bioresource Technology*, v. 243, p. 760-770, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.029>

VALLEJOS, M. E.; AREA, M. C. Chapter 12 - Xylitol as Bioproduct From the Agro and Forest Biorefinery. *Food Bioconversion, Handbook of Food Bioengineering*, v. 2017, p. 411-432, 2017, ISBN 9780128114131. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811413-1.00012-7>

VELVIZHI, G.; BALAKUMAR, K.; SHETTI, N. P.; AHMAD, E.; PANT, K. K.; AMINABHAVI, T. M. Integrated biorefinery processes for conversion of lignocellulosic

biomass to value added materials: Paving a path towards circular economy. *Bioresource Technology*, v. 343, 126151, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126151>

VOLTAN, P. E. N. **Avaliação da ruptura e do recrescimento de flocos na eficiência de sedimentação em água com turbidez elevada.** 2007. 113 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos/SP, 2007. <https://doi.org/10.11606/D.18.2007.tde-10072007-202831>

VUOTI, S.; NARASIMHA, K.; REINIKAINEN, K. Green wastewater treatment flocculants

and fixatives prepared from cellulose using high-consistency processing and deep eutectic solvents. *Journal of Water Process Engineering*, v. 26, p. 83-91, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.09.003>

WANG, F.; OUYANG, D.; ZHOU, D.; PAGE, S. J.; LIU, D.; ZHAO, D. Lignocellulosic biomass as sustainable feedstock and materials for power generation and energy storage. *Journal of Energy Chemistry*, v. 57, p. 247-280, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.060>

WANG, P.; MA, Q.; HU, D.; WANG, L. Adsorption of methylene blue by a low-cost biosorbent: citric acid modified peanut shell. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 22, 2016. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1033651>

WANG, S.; HOU, Q.; KONG, F.; FATEHI, P. Production of cationic xylan-METAC copolymer as a flocculant for textile industry. *Carbohydrate Polymers*, v. 124, p. 229-236, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.02.015>

WANG, S.; KONG, F.; FATEHI, P.; HOU, Q. Cationic High Molecular Weight Lignin Polymer: A Flocculant for the Removal of Anionic Azo-Dyes from Simulated Wastewater. *Molecules*, v. 23, n. 8, 2005, 2018. <https://doi.org/10.3390/molecules23082005>

WANG, X.; HU, F.; LU, X.; WANG, Q.; ZHANG, X.; TIAN, J.; GUO, J.; SONG, J.; JIN, Y.; XIAO, H. Impact of degree of substitution of cationic xylan on strength of cellulose fiber networks along with medium conductivity. *Industrial Crops and Products*, v. 159, 113058, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113058>

WANG, Y.; LU, C.; CAO, X.; WANG, Q.; YANG, G.; CHEN, J. Porous Carbon Spheres Derived from Hemicelluloses for Supercapacitor Application. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 23, n. 13, 7101, 2022. <https://doi.org/10.3390/ijms23137101>

WEN, P.; CHEN, Z.; LIAN, Z.; ZHANG, J. Efficient production of high concentration monosaccharides and ethanol from poplar wood after delignification and deacetylation. *Bioresource Technology*, v. 385, 129459, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129459>

WEN, P.; CHU, J.; ZHU, J.; XU, Y.; ZHANG, J. Highly selective delignification of poplar by hydrogen peroxide-ethyl acetate pretreatment at room temperature. *Renewable Energy*, v. 188, p. 1022-1028, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.02.094>

WU, K.; ZHA, Z.; YANG, K.; WU, H.; CHU, C.; LI, M.; LUO, B.; WANG, S.; ZHANG, H. Thermal behavior and production distributions of organosolv-phase oxidization pretreatment of biomass coupled with fast pyrolysis. *Energy*, v. 291, 130359, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.130359>

XIAO, F.; LAM, K. M.; LI, X. Y.; ZHONG, R. S.; ZHANG, X. H. PIV characterisation of flocculation dynamics and floc structure in water treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 379, n. 1, p. 27-35, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.11.053>

YOKOSAWA, M. M. **Atuação de polímeros na estabilização de dispersões de alumina**. 1996. v. 1. Dissertação (Mestrado) - Área em "Ciências e Engenharia de Materiais", Universidade de São Paulo, São Carlos/SP, 1996.

YOO, C. G.; PU, Y. RAGAUSKAS, A. J. Ionic liquids: Promising green solvents for lignocellulosic biomass utilization. *Green and Sustainable Chemistry*, v. 5, p. 5-11, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.03.003>

YUAN, Z.; KLINGER, G. E.; NIKAFSHAR, S.; CUI, Y.; FANG, Z.; ALHERECH, M.; GOES, S.; ANSON, C.; SINGH, S. K.; BALS, B.; HODGE, D. B.; NEJAD, M.; STAHL, S. S.; HEGG, E. L. Effective Biomass Fractionation through Oxygen-Enhanced Alkaline-Oxidative Pretreatment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 9, p. 1118-1127, 2021. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06170>

YU, H.; WANG, J.; YU, J-X.; WANG, Y.; CHI, R-A. Adsorption performance and stability of the modified straws and their extracts of cellulose, lignin, and hemicelluloses for Pb²⁺: pH effect. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 12, p. 9019-9033, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.10.024>

YUKSELEN, M. A.; GREGORY, J. The reversibility of floc breakage. *International Journal of Mineral Processing*, v. 73, n. 2-4, p. 251-259, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(03\)00077-2](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(03)00077-2)

ZHANG, Q.; DAI, C.; TAN, X.; HE, X.; ZHANG, K.; XU, X.; ZHUANG, X. Biphasic fractionation of lignocellulosic biomass based on the combined action of pretreatment severity and solvent effects on delignification. *Bioresource Technology*, v. 369, 128477, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128477>

ZHOU, Z.; OUYANG, D.; LIU, D.; ZHAO, X. Oxidative pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis: Progress and challenges. *Bioresource Technology*, v. 367, 128208, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128208>

APENDICÊ A – DADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA DA ETAPA DE DESLIGNIFICAÇÃO OXIORGANOSOLVE

Tabela A.1: ANOVA para etapa preliminar do método de deslignificação

ANOVA; Var.:Lignin; R-sqr=.9577; Adj.:92598 (Dados2k)

2**(3-0) design; MS Residual=11.4617

DV: Lignin

Factor	SS	Df	MS	F	p
(1) NaOH	611.273	1	611.273	53.33177	0.001870
(3) C ₂ H ₆ O	111.464	1	111.464	9.72494	0.035579
1 by 2	315.318	1	315.318	27.51058	0.006318
Error	45.847	4	11.4617		
Total SS	1083.902	7			

Tabela A.2: Efeitos estimados para etapa preliminar do método de deslignificação

Effect Estimates; Var.:Lignin; R-sqr=.97804; Adj.:96158

2**(3-0) design; MS Residual=.0000021

DV: Lignin

Factor	Effect	Std.Err.	t(4)	p	-95.00% Cnf.Limt.	95.00% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95.00% Cnf.Limt.	95.00% Cnf.Limt
Mean/Interc.	28.5159	1.19696	23.82360	0.000018	25.1926	31.8392	28.51589	1.196960	25.1926	31.83919
(1) NaOH	-17.4825	2.393919	-7.30286	0.001870	-24.1290	-10.8359	-8.74123	1.196960	-12.0645	-5.41794
(3) C ₂ H ₆ O	-7.4654	2.393919	-3.11848	0.035579	-14.1120	-0.8188	-3.73270	1.196960	-7.0560	-0.40941
1 by 2	12.5562	2.393919	5.24505	0.006318	5.9096	19.2028	6.27812	1.196960	2.9548	9.60141

Tabela A.3: Análise de Variância para deslignificação PCC

ANOVA; Var.:Deslignificação; R-sqr=.82982; Adj.:766

2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Residual=14.21511

DV: Deslignificação

Factor	SS	df	MS	F	p
(1) EtOH (L)	262.5578	1	262.5578	18.47033	0.002624
EtOH (Q)	207.2979	1	207.2979	14.58292	0.005099
(2) H ₂ O ₂ . (L)	84.6639	1	84.6639	5.95590	0.040535
Error	113.7209	8	14.2151		
Total SS	668.2404	11			

Tabela A.4: Análise dos efeitos para PCC deslignificação

Effect Estimates; Var.:Deslignificação; R-sqr=.82982; Adj.:.766

2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Residual=14.21511

DV: Deslignificação

Factor	Effect	Std.Err.	t(4)	p	95.00% Cnf.Limt.	95.00% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	95.00% Cnf.Limt.	95.00% Cnf.Limt
Mean/Inter.	91.0168	1.460228	62.33053	0.000000	87.6495	94.38410	91.01680	1.460228	87.64951	94.38410
(1) EtOH (L)	11.4577	2.666000	4.29771	0.002624	5.3099	17.60551	5.72885	1.333000	2.65495	8.80275
EtOH (Q)	-11.1525	2.920457	-3.81876	0.005099	-17.8871	-4.41794	-5.57626	1.460228	-8.94355	-2.20897
(2) H ₂ O ₂ (L)	-6.5063	2.666000	-2.44047	0.040535	-12.6541	-0.35849	-3.25315	1.333000	-6.32705	-0.17925

Tabela A.5: Análise de Variância para temperatura máxima PCC

ANOVA; Var.:Deslignificação; R-sqr=0,79359; Adj.:0,69038

2 factors, 1 Blocks, 10 Runs; MS Residual=41,93313

DV: Temperatura Máxima

Factor	SS	df	MS	F	p
(1) EtOH (L)	264,979	1	264,9790	6,319084	0,045669
EtOH (Q)	397,829	1	397,8286	9,487214	0,021659
(2) H ₂ O ₂ . (L)	304,494	1	304,4937	7,261411	0,035828
Error	251,599	6	41,9331		
Total SS	1218,900	9			

Tabela A.6: Análise dos efeitos para PCC deslignificação

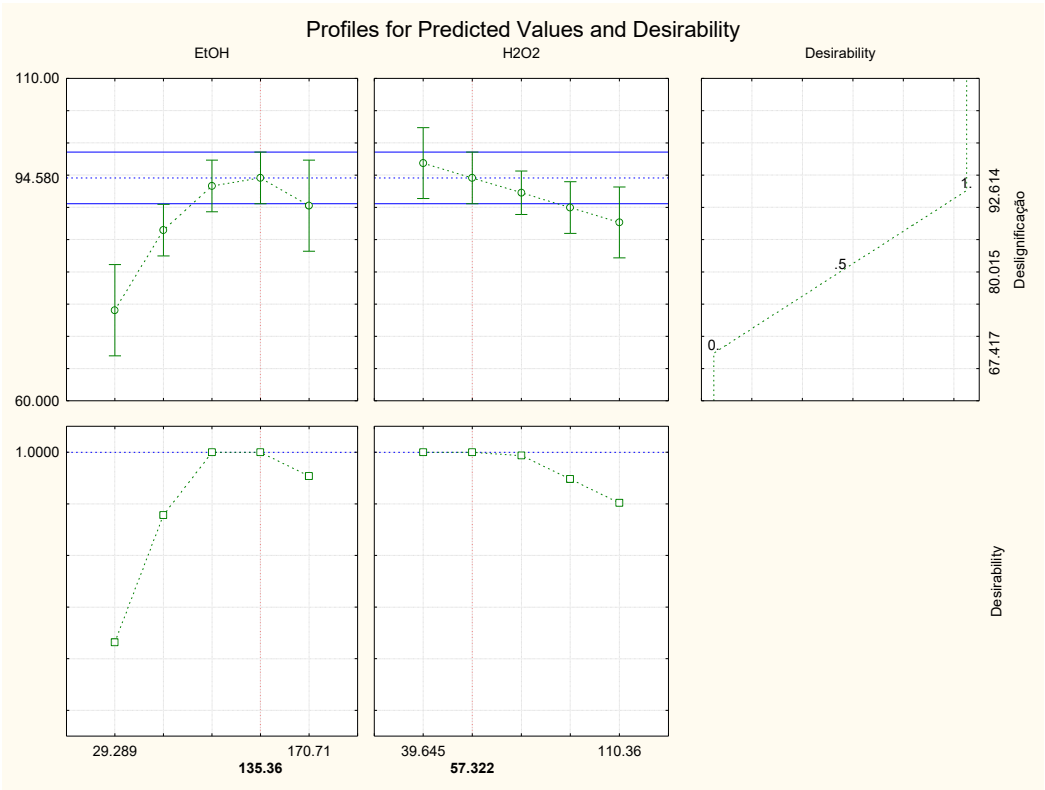
Effect Estimates; Var.:Temperatura; R-sqr=.79359; Adj.:.69038 (Temperatura)

2 factors, 1 Blocks, 10 Runs; MS Residual=41.93313

DV: Temperatura

Factor	Effect	Std.Err.	t(4)	p	95.00% Cnf.Limt.	95.00% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	95.00% Cnf.Limt.	95.00% Cnf.Limt
Mean/Inter.	66.3571	2.997611	22.13668	0.000001	59.0223	73.69203	66.35714	2.997611	59.0223	73.69203
(1) EtOH (L)	-11.5104	4.578926	-2.51378	0.045669	-22.7146	-0.30618	-5.75520	2.289463	-11.3573	-0.15309
EtOH (Q)	16.8571	5.472864	3.08013	0.021659	3.4655	30.24876	8.42857	2.736432	1.7328	15.12438
(2) H ₂ O ₂ (L)	12.3388	4.578926	2.69470	0.035828	1.1346	23.54306	6.16942	2.289463	0.5673	11.77153

Figura A.1: Desejabilidade e valores preditos de deslignificação



APENDICÊ B - Cálculo para conversão de razão molar para volume de CHMAC ou ETA e massa de NaOH

Segundo Ren *et al.*, 2006.

Hemiceluloses 0,66g ----- 0,01 mol de funcionalidade de hidroxila

Portanto, para hemiceluloses temos 66gHM/mol de OH

Utilizando como exemplo o CHMAC, temos que para adicionar CHMAC na razão 3,25:1 CHMAC/OH_{hemiceluloses}

0,01 mol OH ---- 0,66g HM

1 mol de OH ---- 66 g HM

1 mol OH / 3,25 mol CHMAC

CHMAC= 188,10 g/mol -> 3,25 mol = 611,325 g

66g HM / 611,325 g CHMAC

0,66 g HM / 6,11325 g CHMAC

0,5g HM / 4,63125 g CHMAC

Densidade CHMAC 1,154 g/mL - > CHMAC = 4,013mL

Cálculo razão molar NaOH/CHMAC

Massa molar NaOH = 39,997g/mol

Massa molar CHMAC = 188,10 g/mol

Razão molar CHMAC/OH = 2

2,4697mL CHMAC x 1,154 g/mL = 2,85g / 188,10 = 0,01515 mol de CHMAC

Razão molar 0,232233 NaOH/CHMAC

0,232233 x 0,01515 = 0,003519 mol de NaOH

39,997 g --- 1 mol de NaOH

Y ----- 0,003519 mol de NaOH

0,1407g de NaOH

Razão molar 3,767767 NaOH/CHMAC

$$3,767767 \times 0,01515 = 0,05708 \text{ mol de NaOH}$$

$$39,997 \text{ g} \text{ --- } 1 \text{ mol de NaOH}$$

$$Y \text{ ----- } 0,05708 \text{ mol de NaOH}$$

$$2,2833 \text{ g de NaOH}$$

Razão molar 2 NaOH/CHMAC = 2 NaOH / 1 CHMAC

$$2 \times 0,01515 = 0,0303 \text{ mol de NaOH}$$

$$39,997 \text{ g} \text{ --- } 1 \text{ mol de NaOH}$$

$$Y \text{ ----- } 0,0303 \text{ mol de NaOH}$$

$$1,2120 \text{ g de NaOH}$$

Razão molar CHMAC/OH = 0,75

$$0,9261 \text{ mL CHMAC} \times 1,154 \text{ g/mL} = 1,0687 \text{ g} / 188,1 = 0,005682 \text{ mol de CHMAC}$$

Razão molar 0,75 NaOH/CHMAC = 3 NaOH / 4 CHMAC

$$0,75 \times 0,005682 = 0,004261 \text{ mol de NaOH}$$

$$39,997 \text{ g} \text{ --- } 1 \text{ mol de NaOH}$$

$$Y \text{ ----- } 0,004261 \text{ mol de NaOH}$$

$$0,1704 \text{ g de NaOH}$$

Razão molar 3,25 NaOH/CHMAC = NaOH / CHMAC

$$3,25 \times 0,005682 = 0,01847 \text{ mol de NaOH}$$

$$39,997 \text{ g} \text{ --- } 1 \text{ mol de NaOH}$$

$$Y \text{ ----- } 0,01847 \text{ mol de NaOH}$$

$$0,7386 \text{ g de NaOH}$$

Razão molar CHMAC/OH = 3,25

$$4,63125 \text{ g} / 188,1 \text{ g/mol} = 0,025 \text{ mol de CHMAC}$$

Razão molar 3,25 NaOH/CHMAC = 13 NaOH / 4 CHMAC

$$3,25 \times 0,025 = 0,080 \text{ mol de NaOH}$$

$$39,997 \text{ g} \text{ --- } 1 \text{ mol de NaOH}$$

$$Y \text{ ----- } 0,080 \text{ mol de NaOH}$$

$$3,2005 \text{ g de NaOH}$$

Razão molar 0,75 NaOH/CHMAC = 3 NaOH / 4 CHMAC

$$0,75 \times 0,025 = 0,01846 \text{ mol de NaOH}$$

$$39,997 \text{ g} \text{ --- } 1 \text{ mol de NaOH}$$

$$Y \text{ ----- } 0,01846 \text{ mol de NaOH}$$

$$0,7386 \text{ g de NaOH}$$

Razão molar CHMAC/OH = 3,767767

$$4,653 \text{ mL} \times 1,154 = 5,3695 \text{ g} / 188,1 \text{ g/mol} = 0,02855 \text{ mol de CHMAC}$$

Razão molar 2 NaOH/CHMAC = 2 NaOH / 1 CHMAC

$$2 \times 0,02855 = 0,05709 \text{ mol de NaOH}$$

$$39,997 \text{ g} \text{ --- } 1 \text{ mol de NaOH}$$

$$Y \text{ ----- } 0,05709 \text{ mol de NaOH}$$

$$2,2833 \text{ g de NaOH}$$

Razão molar CHMAC/OH = 0,232233

$$0,2868 \text{ mL} \times 1,154 = 0,3309 \text{ g} / 188,1 \text{ g/mol} = 0,00176 \text{ mol de CHMAC}$$

Razão molar 2 NaOH/CHMAC = 2 NaOH / 1 CHMAC

$$2 \times 0,00176 = 0,003519 \text{ mol de NaOH}$$

$$39,997 \text{ g} \text{ --- } 1 \text{ mol de NaOH}$$

$$Y \text{ ----- } 0,003519 \text{ mol de NaOH}$$

$$0,1407 \text{ g de NaOH}$$

APENDICÊ C – DADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA DA ETAPA DE CATIONIZAÇÃO DAS HEMICELULOSES

Tabela C.1: ANOVA para cationização das hemiceluloses com CHMAC

ANOVA; Var.:GS; R-sqr=.9455; Adj:.92993

2 factors, 1 Blocks, 10 Runs; MS Residual=.0016253

DV: GS

		d				
Factor	SS	f	MS	F	p	
(1) CHMAC/OH	0.1720	1	0.1720	105.87	0.0000	
(L)	80		80	63	18	
	0.0252	1	0.0252	15.559	0.0055	
1L by 2L	88		88	1	71	
	0.0113	7	0.0016			
Error	77		25			
	0.2087	9				
Total SS	45					

Tabela C.2: Efeitos estimados da cationização das hemiceluloses com CHMAC

Effect Estimates; Var.:GS; R-sqr=.9455; Adj:.92993

2 factors, 1 Blocks, 10 Runs; MS Residual=.0016253

DV: GS

Factor	Effect	Std.Err.	t(4)	p	95.00% Cnf.Limt.	95.00% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	95.00% Cnf.Limt.	95.00% Cnf.Limt
Mean/Inter.	0.317893	0.012749	24.93530	0.000000	0.287747	0.348039	0.317893	0.012749	0.287747	0.348039
(1)CHMAC/ OH(L	0.293326	0.028507	10.28962	0.000018	0.225918	0.360734	0.146663	0.014253	0.112959	0.180367
1L by 2L	-0.159023	0.040315	-3.94451	0.005571	-0.254352	-0.063693	-0.07951	0.020157	-0.12718	-0.03185

Figura C.1: Desejabilidade razões molares para otimização do GS com CHMAC

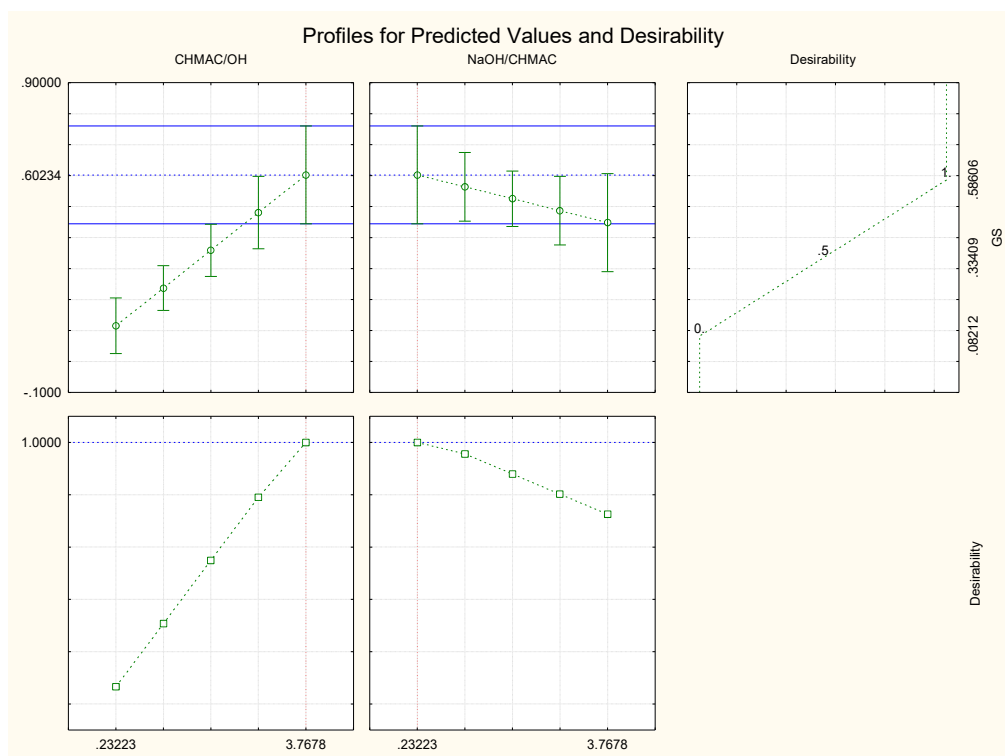


Tabela C.3: ANOVA cationização ETA

ANOVA; Var.:GS; R-sqr=.96793; Adj:.94228
 2 factors, 1 Blocks, 10 Runs; MS Residual=.0011329
 DV: GS

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)ETA/OH(L)	0.146009	1	0.146009	128.8822	0.000093
(2)NaOH/ETA(L)	0.007856	1	0.007856	6.9341	0.046351
NaOH/ETA(Q)	0.008281	1	0.008281	7.3094	0.042601
1L by 2L	0.008840	1	0.008840	7.8027	0.038294
Error	0.005664	5	0.001133		
Total SS	0.176650	9			

Tabela C.4: Análise dos efeitos ETA

Effect Estimates; Var.:GS; R-sqr=.96793; Adj:.94228 (etaGS)
 2 factors, 1 Blocks, 10 Runs; MS Residual=.0011329
 DV: GS

Factor	Effect	Std.Err.	t(4)	p	95.00% Cnf.Limt.	95.00% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	95.00% Cnf.Limt.	95.00% Cnf.Limt
Mean/Inter.	0.289150	0.015581	18.55806	0.000008	0.249098	0.329201	0.289150	0.015581	0.249098	0.329201
(1)ETA/OH (L)	0.270194	0.023800	11.35263	0.000093	0.209014	0.331374	0.135097	0.011900	0.104507	0.165687
(2) NaOH/ETA (L)	-0.06267	0.023800	-2.63326	0.046351	-0.12385	-0.00149	-0.03134	0.011900	-0.06193	-0.00075
NaOH/ETA (Q)	0.076908	0.028447	2.70360	0.042601	0.003784	0.150032	0.038454	0.014223	0.001892	0.075016
1L by 2L	-0.09402	0.033658	-2.79334	0.038294	-0.18054	-0.00749	-0.04701	0.016829	-0.09027	-0.00375

Figura C.2: Condições de desejabilidade ETA

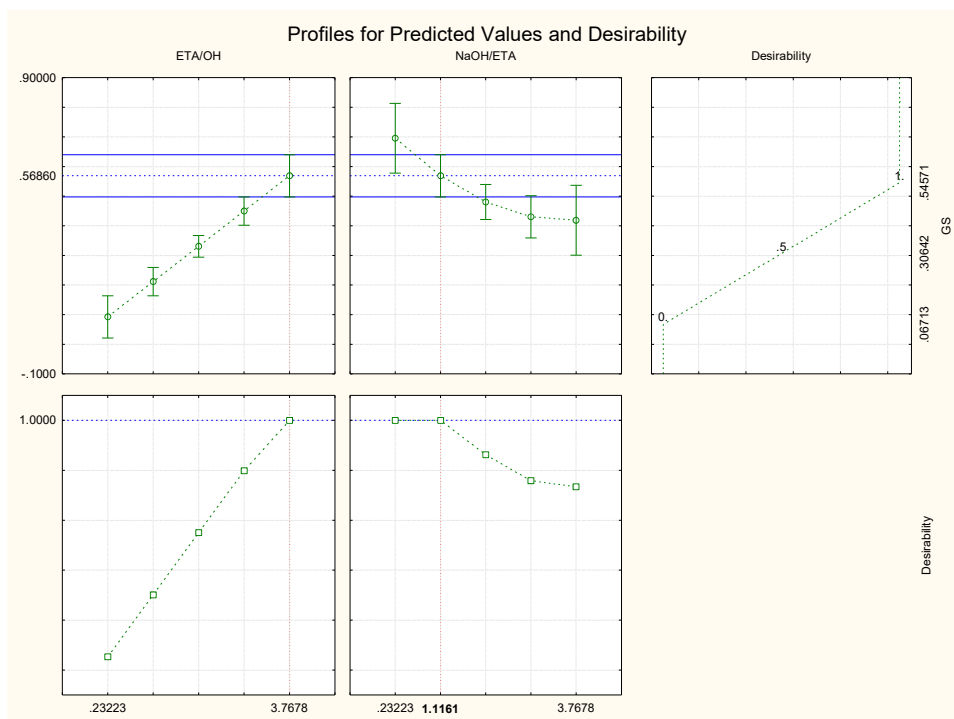


Tabela C.5: ANOVA CHMAC Massa Molar

ANOVA; Var.:Mm CHMAC; R-sqr=.90062; Adj: .84384
 2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Residual=432563E2
 DV: Mm CHMAC

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)CHMAC/OH(L)	1.287026E+09	1	1.287026E+09	29.75349	0.000951
CHMAC/OH (Q)	3.819461E+08	1	3.819461E+08	8.82983	0.020763
(2)NaOH/ CHMAC(L)	8.115545E+08	1	8.115545E+08	18.76152	0.003432
1L by 2L	2.636355E+08	1	2.636355E+08	6.09473	0.042911
Error	3.027942E+08	7	4.325632E+07		
Total SS	3.046965E+09	11			

Tabela C.6: Análise dos efeitos CHMAC Massa molar

Effect Estimates; Var.:Mm CHMAC; R-sqr=.90062; Adj: .84384
 2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Residual=432563E2
 DV: Mm CHMAC

Factor	Effect	Std.Err.	t(4)	p	95.00% Cnf.Limt.	95.00% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	95.00% Cnf.Lim t.	95.00% Cnf.Limt
Mean/Inter.	19453.5	2547.244	7.63708	0.000122	13430.2	25476.8	19453.5	2547.244	13430.2	25476.77
(1)CHMAC/O H (L)	-25367.6	4650.611	-5.45468	0.000951	-36364.5	-14370.6	-12683.8	2325.306	-18182.3	-7185.31
CHMAC/ OH (Q)	15138.3	5094.495	2.97150	0.020763	3091.7	27184.9	7569.2	2547.248	1545.9	13592.44
(2)NaOH/ CHMAC (L)	-20143.9	4650.609	-4.33146	0.003432	-31140.9	-9147.0	-10072.0	2325.304	-15570.4	-4573.49
1L by 2L	-16236.9	6576.954	-2.46875	0.042911	-31788.9	-684.8	-8118.4	3288.477	-15894.4	-342.42

Figura C.3: Desejabilidade para massa molar para reação de eterificação com CHMAC

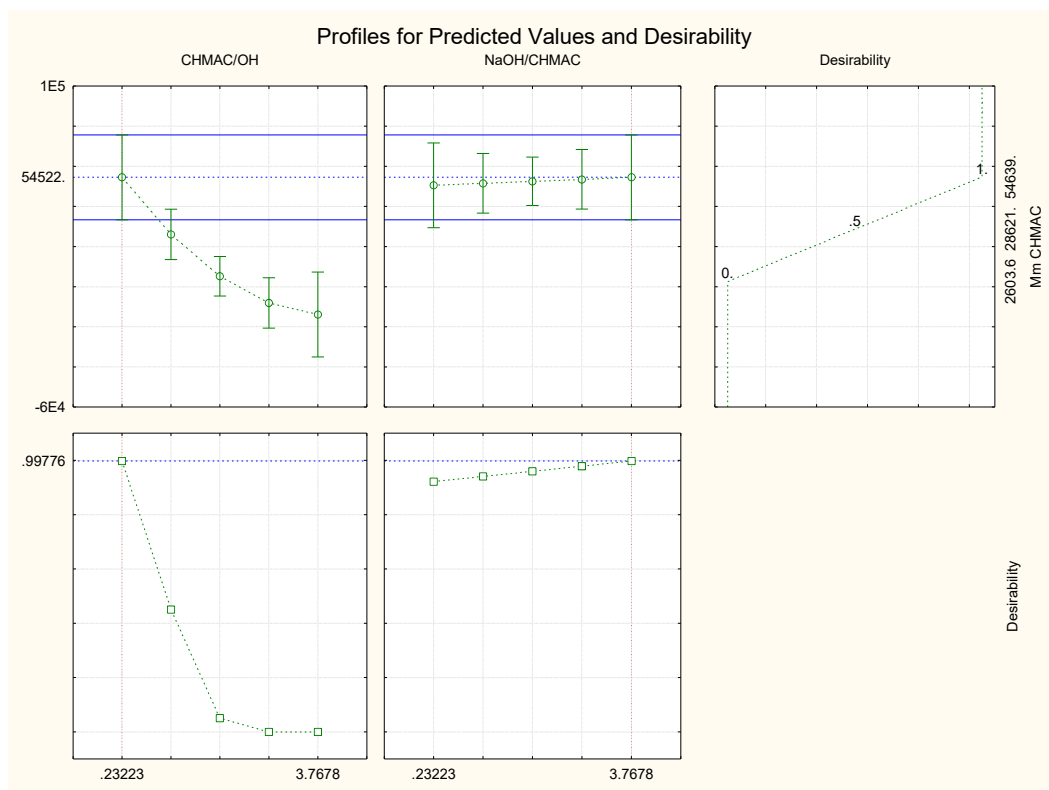


Tabela C.7: ANOVA Massa molar ETA

ANOVA; Var.:Mm; R-sqr=.9813; Adj:.96634

2 factors, 1 Blocks, 10 Runs; MS Residual=120487E2

DV: Mm

Factor	SS	df	MS	F	p
(1) ETA/OH(L)	1.515297E+09	1	1.515297E+09	125.7646	0.000098
ETA/OH (Q)	2.061245E+08	1	2.061245E+08	17.1076	0.009031
(2) NaOH/ETA(L)	1.352142E+09	1	1.352142E+09	112.2232	0.000130
1L by 2L	8.788526E+07	1	8.788526E+07	7.2942	0.042744
Error	6.024340E+07	5	1.204868E+07		
Total SS	3.221699E+09	9			

Tabela C.8: Análise dos efeitos massa molar ETA

Effect Estimates; Var.:Mm; R-sqr=.9813; Adj:.96634
2 factors, 1 Blocks, 10 Runs; MS Residual=120487E2
DV: Mm

Factor	Effect	Std.Err.	t(4)	p	95.00% Cnf.Limt.	95.00% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	95.00% Cnf.Limt.	95.00% Cnf.Limt
Mean/Inter.	33031.4	1606.817	20.5570	0.000005	28900.9	37161.9	33031.4	1606.817	28900.9	37161.9
(1)ETA/OH (L)	-27525.4	2454.454	-11.2145	0.000098	-33834.8	-21216.1	-13762.7	1227.227	-16917.4	-10608.0
ETA/OH (Q)	12133.9	2933.638	4.1361	0.009031	4592.8	19675.1	6067.0	1466.819	2296.4	9837.5
(2) NaOH/ETA (L)	-26001.4	2454.453	-10.5935	0.000130	-32310.7	-19692.0	-13000.7	1227.227	-16155.4	-9846.0
1L by 2L	-9374.7	3471.121	-2.7008	0.042744	-18297.5	-451.9	-4687.4	1735.560	-9148.8	-226.0

Figura C.4: Desejabilidade massa molar para reação de eterificação com ETA

