



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL



NICOLLE SANTOS ROZENO

Investigação do uso de flocculantes de fontes renováveis para o tratamento físico-químico de efluente industrial de processamento de milho

Uberlândia - MG

2019

NICOLLE SANTOS ROZENO

Investigação do uso de floculantes de fontes renováveis para o tratamento físico-químico de efluente industrial de processamento de milho

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

Orientador: Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral

Uberlândia, MG

2019

AGRADECIMENTOS

Mais um grande ciclo se finaliza em minha trajetória e só tenho gratidão a todos que me ajudaram e tornaram essa caminhada mais leve e possível.

Inicialmente gostaria de agradecer a minha família que é o que eu tenho de mais importante na minha vida. Aos meus pais, Nilton e Nilza, obrigada por sempre me proporcionarem a melhor educação possível e por estarem sempre juntos comigo em todas as minhas decisões. Essa conquista é de vocês. Ao meu irmão Guilherme, obrigada por me ajudar sempre que precisei.

Ao professor Fábio Augusto do Amaral meu agradecimento pela oportunidade, paciência e dedicação na orientação que tornaram possível a conclusão deste trabalho. À Elaine Mundim que esteve comigo desde o início do projeto e me ensinou absolutamente tudo dentro do laboratório.

Agradeço à Universidade Federal de Uberlândia, que me proporcionou um ambiente cheio de oportunidades e recursos onde tive a chance de expandir os meus horizontes, me transformando em uma pessoa muito melhor e uma profissional muito mais preparada. Aos meus professores e professoras deixo também meu agradecimento por tudo que aprendi com vocês. Parabéns pela coragem de serem professores em nosso país mesmo em meio a tantas dificuldades, vocês são exemplos e inspiração para todos nós.

Aos meus amigos e a todos que participaram direta ou indiretamente da minha vida acadêmica, muito obrigada por todas as vezes que estiveram ao meu lado.

A Fundação Estudar por ter me dado a oportunidade de fazer parte de uma instituição tão linda e que tem os mesmos valores que os meus, foi uma honra fazer parte da sua história, mesmo que brevemente.

Por fim, e não mais importante, gostaria de agradecer a Sustenta – Soluções em Engenharia Ambiental e ao Movimento Empresa Júnior que trouxeram um propósito claro para a minha vida, e me apresentou um mundo completamente diferente do acadêmico. Tenho certeza que a Sustenta é um legado para o curso de engenharia ambiental, e ter feito parte da estruturação dessa EJ me traz muito orgulho. Minha eterna gratidão!

“Seja a mudança que você quer ver no mundo”.

Mahatma Gandhi

RESUMO

O tratamento convencional de efluentes é comumente realizado utilizando coagulantes inorgânicos, como o sulfato de alumínio ou cloreto férrico. Porém o uso desses compostos é amplamente associado ao potencial desenvolvimento de problemas de saúde e geração de lodo volumoso. Os coagulantes naturais (orgânicos) que estão disponíveis em abundância certamente podem ser considerados uma alternativa vantajosa em frente as desvantagens associadas ao uso de coagulantes inorgânicos. Neste trabalho foi investigado o uso de tanino, como coagulante primário e a hemicelulose catiônica (HC), como auxiliar de coagulação, ambos obtidos de fontes renováveis e, posteriormente, foi utilizada a poliacrilamida aniônica (PAM-A) e o sulfato de acetato de celulose (SAC, como alternativa sustentável) para etapa de *dual-flocculation* durante o tratamento físico-químico do efluente de processamento de milho. Basicamente, as etapas investigadas no *jartest* foram: coagulação, floculação e sedimentação. Os resultados apontaram que, para este efluente, o tanino possuiu maior eficácia na remoção de turbidez no pH de equalização igual à 11 e de coagulação igual à 8, com formação de flocos expansivos estáveis formados por um mecanismo de varredura e pontes. E, quando associadas ao tanino (solução 3T:1HC), as hemiceluloses catiônicas tiveram papel importante na redução no volume de lodo gerado (de até 21%), apesar de não ter influência significativa na remoção de turbidez. Quando adicionado o polieletrólito de carga oposta (PAM-A ou SAC), o mecanismo de *dual-flocculation* removeu a turbidez acima de 99%. A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que o tratamento de efluentes provenientes de indústrias de processamento de milho pode ser realizado utilizando coagulantes de fontes renováveis.

Palavras chaves: hemiceluloses catiônicas, tanino catiônico, sulfato de acetato de celulose, *dual-flocculation*, efluente de processamento de milho.

ABSTRACT

Conventional wastewater treatment is commonly performed using inorganic coagulants such as aluminum sulfate or ferric chloride. However, the use of these compounds is associated with the potential development of health problems and generation of large sludge volume. Natural (organic) coagulants, abundantly available, can certainly be considered as an advantageous alternative in view of the disadvantages associated with the use of inorganic coagulants. In this research, it was investigated the use of cationic tannin as primary coagulant and cationic hemicellulose (HC) as coagulation aid, both obtained from renewable sources. And subsequently, anionic polyacrylamide (PAM-A) and cellulose acetate sulfate (SAC, as a sustainable alternative) for the dual-flocculation step during the physical chemical treatment of corn processing wastewater. Basically, the steps investigated on the jarrest were: coagulation, flocculation and sedimentation. The results showed that, for this effluent, the tannin had greater effectiveness in removing turbidity at equalization pH equal to 11 and flocculation equal to 8, promoting the formation of stable expansive sludge by a inter-particle bridging mechanism. And, when associated with tannin (3T: 1HC solution), cationic hemicelluloses played an important role in reducing the volume of sludge generated (up to 21%), although it had no significant influence on turbidity removal. When the opposite charge polyelectrolyte (PAM-A or SAC) was added, the dual-flocculation mechanism removed turbidity above 99%. From the obtained results it was possible to conclude that the effluent treatment from corn processing industries can be performed using coagulants from renewable sources.

Keywords: *cationic hemicellulose, cationic tannin, cellulose acetate sulfate, dual-flocculation, corn-processing wastewater.*

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	14
2.	OBJETIVOS.....	19
2.1.	Objetivo geral	19
2.1.	Objetivos específicos	19
3.	LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	20
3.1.	Geração de efluente industrial do processamento de milho.....	20
3.2.	Tratamento físico-químico de efluente industrial	22
3.3.	Interação entre partículas coloidais.....	24
3.4.	Mecanismos de coagulação.....	26
3.4.1.	Compressão da Camada Difusa	27
3.4.2.	Adsorção e Neutralização	27
3.4.3.	Varredura e Adsorção	28
3.4.4.	Adsorção e Formação de Pontes	29
3.4.5.	Mecanismo dual-flocculation.....	30
3.5.	Coagulantes e floculantes aplicados no tratamento de efluentes	31
3.5.1.	Tanino catiônico (TC).....	31
3.5.2.	Hemiceluloses catiônicas (HC).....	34
3.5.3.	Sulfato de acetato de celulose (SAC).....	35
4.	METODOLOGIA.....	37
4.1.	Síntese da hemicelulose catiônica (HC)	37
4.1.1.	Obtenção da Holocelulose a partir da casca do amendoim.....	37
4.1.2.	Extração de hemicelulose a partir da casca do amendoim.....	37
4.1.3.	Síntese do derivado de hemicelulose catiônica (HC).....	38
4.2.	Síntese de sulfato de acetato de celulose (SAC).....	38
4.3.	Caracterizações espectroscópicas dos polieletrólitos por FTIR.....	39

4.4.	Caracterização analítica do efluente industrial bruto e tratado	39
4.4.1.	Medidas de pH	40
4.4.2.	Turbidez	40
4.4.3.	Demanda química de oxigênio (DQO)	40
4.4.4.	Sólidos Suspensos Totais (SST)	41
4.4.5.	Cor visual	41
4.5.	Tratamento físico-químico do efluente bruto	41
4.5.1.	Desimulsificação ácida do efluente.....	42
4.5.2.	Equalização do efluente	43
4.5.3.	Determinação do pH de coagulação com TC.....	43
4.5.4.	Investigação do uso das HC associadas ao TC	43
4.5.5.	Dual-flocculation	43
4.5.6.	Sedimentação (separação sólido-líquido)	44
4.6.	Fluxograma da metodologia	44
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1.	Caracterização espectroscópica dos polieletrólitos por FTIR.....	45
5.1.1.	Caracterização espectroscópica das hemiceluloses catiônicas (HC) por FTIR em relação ao seu precursor, as hemiceluloses naturais	45
5.1.2.	Caracterização espectroscópica do sulfato de acetato de celulose (SAC) por FTIR em relação ao seu precursor, a celulose	47
5.1.3.	Caracterização espectroscópica dos polieletrólitos por FTIR em relação aos grupos catiônicos e aniônicos	48
5.2.	Caracterização analítica do efluente bruto	50
5.3.	Investigação do melhor valor de pH para atuação do tanino catiônico	51
5.4.	Mecanismo de coagulação	55
5.5.	Mecanismo de <i>dual-flocculation</i> em relação ao tanino	56
5.6.	Investigação do uso das hemiceluloses catiônicas associadas ao tanino catiônico	60

5.7. Mecanismo de <i>dual-flocculation</i> em relação ao tratamento com solução conjunta de tanino catiônico e hemicelulose catiônica.....	62
5.8. Investigação do uso de SAC em substituição a PAM-A.....	64
5.9. Conclusão parcial.....	66
5.10. Caracterização analítica do efluente tratado.....	67
6. CONCLUSÕES	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

Índice de Figuras

Figura 1. Vantagens dos coagulantes naturais em relação aos coagulantes inorgânicos.	16
Figura 2. Processamento de milho: (a) via seca e (b) via úmida.	21
Figura 3. Representação esquemática da dupla camada elétrica.	25
Figura 4. Mecanismo de coagulação: Adsorção e Neutralização.	28
Figura 5. Representação esquemática da formação de pontes entre partículas com aplicação de polímeros orgânicos.	30
Figura 6. Mecanismo de formação do tanino catiônico (Reação de Mannich).	33
Figura 7. Representação esquemática da cationização da hemicelulose utilizando ETA.	35
Figura 8. Esquema da reação de produção do sulfato de acetato de celulose (SAC).	36
Figura 9. Esquema das etapas de tratamento do efluente de processamento de milho.	42
Figura 10. Fluxograma de metodologia.	44
Figura 11. Espectros de Infravermelho (FTIR) das hemiceluloses natural e catiônica (HC). ..	46
Figura 12. Espectros de Infravermelho (FTIR) do sulfato de acetato de celulose (SAC) sintetizado a partir da casca de amendoim.	47
Figura 13. Espectros de FTIR dos polieletrólitos tanino catiônico, hemiceluloses catiônica (HC), sulfato de acetato de celulose (SAC) e poliacrilamida aniônica (PAM-A).	50
Figura 14. Efluente bruto proveniente da empresa Cargill.	51
Figura 15. Variação de: a) remoção de turbidez e b) volume de lodo, em função do pH de coagulação, para os pHs de equalização 12 e 11.	53
Figura 16. Aspecto do efluente após adição de tanino, para pH de equalização 11 e pH de coagulação 8.	54
Figura 17. Variação de: (a) remoção de turbidez e (b) volume de lodo, em função da dosagem de coagulante, para pH de equalização 11.	54
Figura 18. Aspecto dos flocos gerados após o tratamento químico com tanino.	56
Figura 19. Variação de: (a) turbidez e (b) volume de lodo, na ausência (vermelho) e presença (azul) do floculante PAM-A, para os pHs de equalização 12 e 11.	57
Figura 20. Aspecto dos flocos gerados com a <i>dual-flocculation</i>	59
Figura 21. Variação de: (a) turbidez e (b) volume de lodo, na ausência (vermelho) e presença (verde) do auxiliar de coagulação HC, para pH de equalização 11.	60
Figura 22. Aspecto visual do lodo gerado no tratamento utilizando a solução conjunta de tanino catiônico e HC, após adição de PAM-A.	64

Figura 23. Comparação da remoção de turbidez (em laranja) e de volume de lodo gerado (em cinza) no tratamento do efluente industrial utilizando SAC ou PAM-A, no mecanismo de <i>dual-flocculation</i>	65
Figura 24. Aspecto do lodo formado utilizando SAC como polieletrólito, em substituição da PAM-A.	66
Figura 25. Comparação entre a cor aparente do: (a) Efluente bruto e (b) Efluente tratado. ...	68

Índice de Tabelas

Tabela 1. Comparações de caracterizações dos efluentes industriais de biodiesel e de lavanderia industrial.	17
Tabela 2. Percentual de compostos lignocelulósicos da casca de amendoim.....	34
Tabela 3. Tratamento químico dos efluentes: faixas de pH e gradiente de velocidade.....	42
Tabela 4. Descrição das principais atribuições das bandas dos espectros de FTIR.	46
Tabela 5. Fórmulas estruturais dos polieletrólitos tanino, hemicelulose catiônica, sulfato de acetato de celulose e poliacrilamida usados no tratamento do efluente industrial.	49
Tabela 6. Caracterização analítica do efluente bruto.....	51
Tabela 7. Adequação de pH de alcalinização em função dos pHs de coagulação com Tanino SG.....	52
Tabela 8. Variação de remoção de turbidez e redução do volume de lodo, após aplicação da poliacrilamida aniônica, calculados em relação ao tratamento sem aplicação do polieletrólito.	58
Tabela 9. Variação de remoção de turbidez e redução do volume de lodo utilizando a solução conjunta de tanino catiônico e HC, calculados em relação ao tratamento apenas com tanino catiônico.	61
Tabela 10. Comparação da remoção de turbidez e de volume de lodo gerado no tratamento do efluente industrial utilizando tanino separadamente e solução conjunta de tanino e hemicelulose catiônica, após adição de PAM-A.	63
Tabela 11. Comparação da remoção de turbidez e volume de lodo para os tratamentos estudados.	67
Tabela 12. Comparação analítica entre o efluente bruto e o efluente tratado.....	68

Lista de abreviaturas

ATR- Reflectância Total Atenuada

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente

DQO - Demanda Química de Oxigênio

ETA - 2,3-epoxipropiltrimetilamônio

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

HC - Hemiceluloses catiônicas

NTU - Unidades Nefelométricas de Turbidez

PAM - Poliacrilamidas

PAM-A - Poliacrilamidas Aniônicas

SAC - Sulfato de Acetato de Celulose

SST - Sólidos Suspensos Totais

Turb - Turbidez

Vlodo - Volume de Lodo formado

1. INTRODUÇÃO

O aumento populacional das últimas décadas, apoiado ao estilo de vida e desenvolvimento econômico atual têm sido responsáveis pelo aumento da pressão sobre os recursos naturais. O que se observa é que esses recursos naturais sofrem grande pressão do processo produtivo para a obtenção de matéria-prima que é utilizada na produção de diversos bens de consumo, e nesse processo produtivo são gerados rejeitos e efluentes que promovem a degradação ambiental.

Dentre os recursos mais utilizados, seja na indústria ou na agricultura, podemos destacar a água. O uso desordenado, desperdício e o aumento desenfreado da demanda são fatores que colaboram para agravar o problema de escassez de água potável no planeta. De acordo com Antônio Benetti (2008), dois e meio bilhões de pessoas vivem em regiões com insuficiência de água, sendo que, para o ano de 2025, é estimado que esta população atinja três e meio bilhões de habitantes. Diante desta realidade, se torna primordial o desenvolvimento de novas tecnologias que contribuam para o tratamento e reuso da água, assegurando a conservação dos recursos hídricos e propiciando uma qualidade adequada para o consumo direto ou indireto dos seres humanos.

Os efluentes são definidos, pela Resolução CONAMA n° 430 de maio de 2011, como sendo “despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos”. Eles possuem características bastante variáveis, seja em composição ou em quantidade, pois está intimamente ligada a fonte geradora. Nas indústrias, por exemplo, a composição dos efluentes vai variar de acordo com o tipo de matéria-prima utilizada, porte da indústria, grau de modernidade de seus processos produtivos, nível de automação destes processos, entre outros (CAVALCANTI, 2016). De acordo com Cavalcanti (2016), os efluentes são de difícil aproveitamento dentro da fonte geradora devido as suas características originais e, portanto, estes são destinados a um corpo receptor.

A legislação brasileira prevê na Resolução CONAMA n° 430 alguns critérios para o lançamento desses despejos líquidos nos corpos receptores, por exemplo, o pH deve estar entre 5 a 9, a temperatura deve ser menor que 40 °C e não deve exceder a 3 °C no limite da zona de mistura do corpo receptor, além disso deve ser ausente a presença de materiais flutuantes, entre outros.

O cumprimento dessas normas firmadas pelo CONAMA é de responsabilidade do gerador, que estará sujeito a sanções penais caso descumpra o que foi estabelecido pela resolução. É importante salientar que, o despejo de efluentes em corpos d'água, sem o devido tratamento, pode ser algo perigoso e nocivo tanto para o meio ambiente, quanto para a saúde humana (OTTERPOHL, GROTTKER, LANGE, 1997; KOIVUNEN, SIITONEN, HEINONEN-TANSKI, 2003). Dessa forma, o tratamento de efluentes é de extrema importância para a conservação ambiental e também é uma questão de saúde pública.

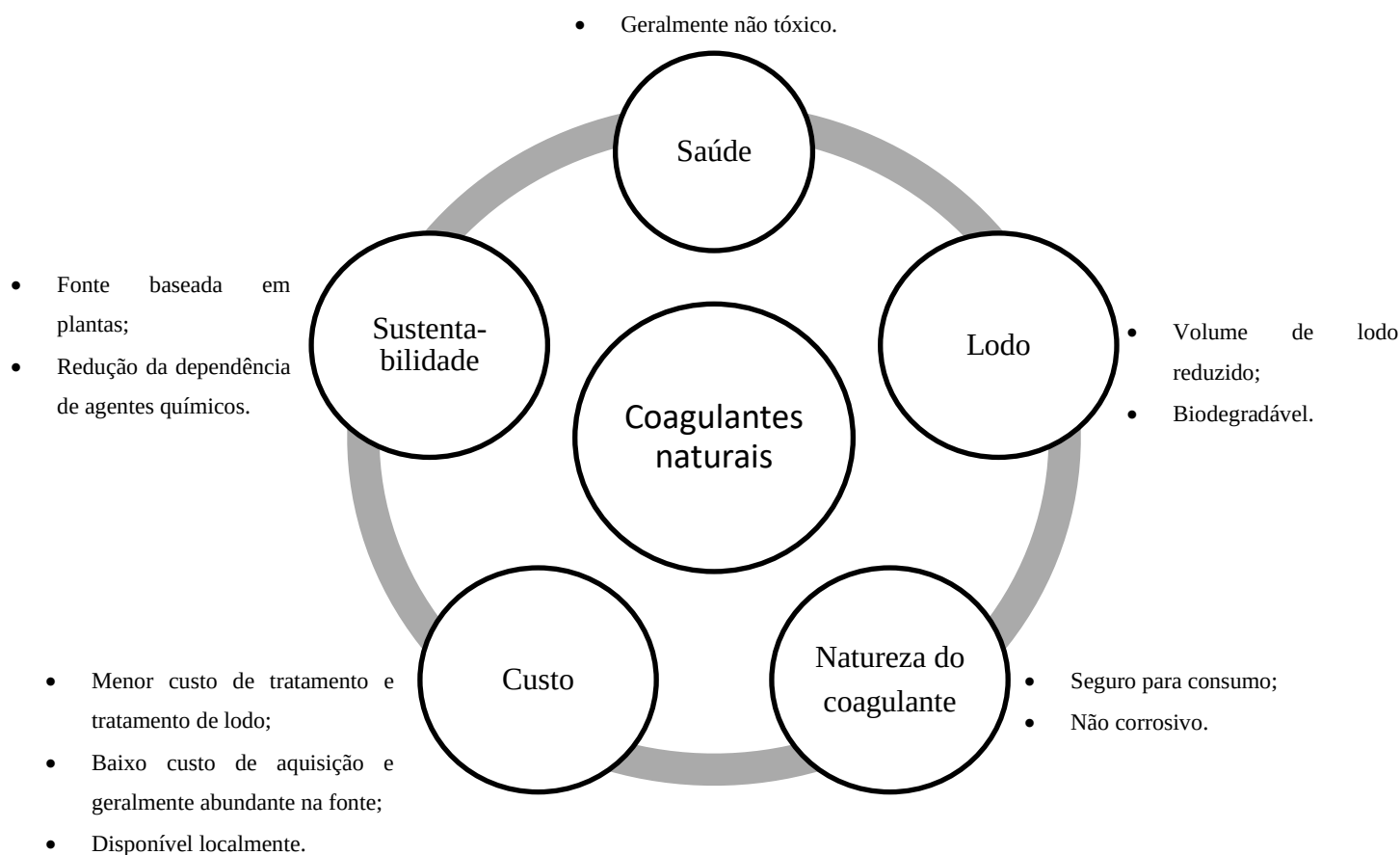
O desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento adequado para cada efluente específico vem sendo alvo de pesquisa durante muitos anos, e já existem algumas técnicas amplamente conhecidas, como a filtração, desinfecção e a coagulação, mas novos processos de tratamento de água mais baratos e acessíveis ainda são necessários (WANG et al., 2007).

Devido à sua simplicidade e eficácia comprovada, a coagulação e a floculação são algumas das técnicas mais adotadas para restaurar as condições da água em questão de turbidez, impurezas e em alguns casos até mesmo de bactérias patogênicas (CHOY et al., 2014). Atualmente são mais comumente utilizados coagulantes inorgânicos, como sulfato de alumínio e o sulfato férrico, para remoção de sólidos em suspensão em processos de tratamento de águas residuárias. Entretanto, devido ao difícil acesso, disponibilidade e alto custo (LO MONACO et al., 2013), além de problemas relacionados a saúde como o desenvolvimento da doença de Alzheimer (MCLACHLAN, 1995; FLATEN, 2001; GAUTHIER et al., 2000) e demência senil (RONDEAU et al., 2001), estuda-se novos métodos de tratamento que minimizem os teores de alumínio na água tratada através do desenvolvimento de coagulantes alternativos.

O potencial de coagulantes naturais como opções sustentáveis e prontamente disponíveis é cada vez mais reconhecido e estudado. Em comparação aos coagulantes inorgânicos, já citados, os coagulantes naturais em sua maioria são não tóxicos, rentáveis, biodegradáveis, e facilmente disponíveis a partir de recursos agrícolas reproduzíveis (YIN, 2010; LEE; ROBINSON; CHONG, 2014). Além disso, resultam em menor volume de lodo em alguns casos (NDABIGENGESERE, NARASIAH, TALBOT, 1995) e os lodos podem ser degradados eficientemente por microrganismos (RENAULT et al., 2009).

A Figura 1 traz o resumo das vantagens da utilização de coagulantes naturais em relação aos coagulantes inorgânicos.

Figura 1. Vantagens dos coagulantes naturais em relação aos coagulantes inorgânicos.



Fonte: Adaptado de Choy et al., 2014.

Diante do potencial da utilização de coagulantes naturais, visando reduzir de forma significativa os impactos ambientais causados pelos efluentes, este trabalho tem como objetivo o aprimoramento e desenvolvimento de uma nova metodologia de tratamento de efluente industrial de processamento de milho a partir de coagulantes e polieletrólitos de fontes renováveis, com foco em taninos catiônicos, hemiceluloses catiônicas (HC) e sulfato de acetato de celulose (SAC) – em comparação à poliacrilamida aniônica (PAM-A).

Os taninos catiônicos e as hemiceluloses catiônicas foram investigados inicialmente por Ribeiro e colaboradores (2016) para o tratamento de efluente de lavanderia industrial, que observaram que as hemiceluloses catiônicas produzidas a partir do aproveitamento da palha de milho e cationizadas com cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA), atuavam como auxiliares de coagulação ao coagulante tanino catiônico (coagulante primário). Os resultados

de remoção de turbidez mostraram que a associação de taninos e hemiceluloses catiônicas promoveram uma redução superior a 95%, em todos os pHs investigados (entre pH 3 e 10) para uma dosagem de 3200 ppm da mistura.

Em um outro trabalho realizado por Ribeiro e colaboradores (2017), o efluente de biodiesel foi tratado em um processo denominado *dual-flocculation*, utilizando como coagulantes o tanino e a hemicelulose catiônica, e, como floculante o sulfato de acetato de celulose (SAC). Os resultados de remoção de turbidez e de DQO mostraram que os polieletrólitos de fontes renováveis podem ser utilizados para tratamento de efluente de biodiesel, desde que utilizados na proporção correta. Além disso, foi constatado que a *dual-flocculation* com polímeros de cargas opostas, catiônico e aniônico, melhoraram o desempenho dos polímeros catiônicos no tratamento dos efluentes, (reduzindo a turbidez residual de 30 a 40 NTU para a faixa de 3 a 8 NTU), com redução da DQO do meio em até 99,8%.

Os efluentes industriais de biodiesel e os efluentes de lavanderias industriais possuem características próprias, algumas delas são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Comparações de caracterizações dos efluentes industriais de biodiesel e de lavanderia industrial.

Efluente	pH	SST (mg.L ⁻¹)	DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	Turbidez (NTU)
Lavanderia	11,5	3,25	81.100	>1100
Biodiesel	7-9	3,04	>15.000	>1100

Fonte: RIBEIRO et al., 2016; RIBEIRO et al., 2017.

Como verificado a partir destes trabalhos, as HC podem ser aplicadas tanto como auxiliares de coagulação quanto como coagulantes primários, sendo que para cada tipo de efluente existe uma dosagem certa e faixas de pH onde as remoções de turbidez são mais eficazes. Nenhum trabalho relacionado ao tratamento de efluente industrial de processamento de milho utilizando apenas polímeros de fontes renováveis foi encontrado. O milho é um cereal extensivamente utilizado na alimentação humana e animal, sendo cultivado em várias partes do

mundo. O Brasil é o terceiro maior produtor de milho do mundo, e no seu processamento são geradas grandes quantidades de efluente, por isso o estudo do seu tratamento é de extrema importância.

Portanto, neste trabalho será investigado a eficiência do tratamento do efluente industrial de processamento de milho (indústria alimentícia) utilizando o tanino catiônico como coagulante primário, as HC como auxiliares de coagulação e o SAC como polieletrólito, em comparação com à PAM-A. Dessa forma, o desenvolvimento desta pesquisa, poderá contribuir para uma alternativa viável de tratamento de efluente industrial, servindo como ponto de partida para novos estudos de aplicabilidade do tanino catiônico, das hemiceluloses catiônicas e do sulfato de acetato de celulose.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho foi estudar o tratamento de efluente proveniente de indústria de processamento de milho, investigando o uso de hemiceluloses catiônicas (HC) associadas ao tanino catiônico (*classe SG*) como coagulantes primários e sulfato de acetato de celulose (SAC) como floculante secundário, todos obtidos de fontes renováveis, estabelecendo uma rota de tratamento físico-químico mais sustentável do efluente em questão.

2.1. Objetivos específicos

Este trabalho teve como objetivos específicos:

- Extrair a partir da casca de amendoim as hemiceluloses e as celulosas, e usa-las como precursoras da síntese das hemiceluloses catiônicas e sulfato de acetato de celulose, respectivamente.
- Caracterizar por espectrometria de infravermelho as amostras de tanino catiônico, HC, SAC e PAM-A.
- Estabelecer as faixas de pHs de coagulante que proporcionam maiores remoções de turbidez e menores volumes de lodo;
- Investigar as dosagens de coagulante a serem aplicados no tratamento físico-químico do efluente industrial;
- Avaliar a influência da PAM-A no mecanismo de *dual-flocculation* e investigar o uso de SAC em substituição a PAM-A;

3. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

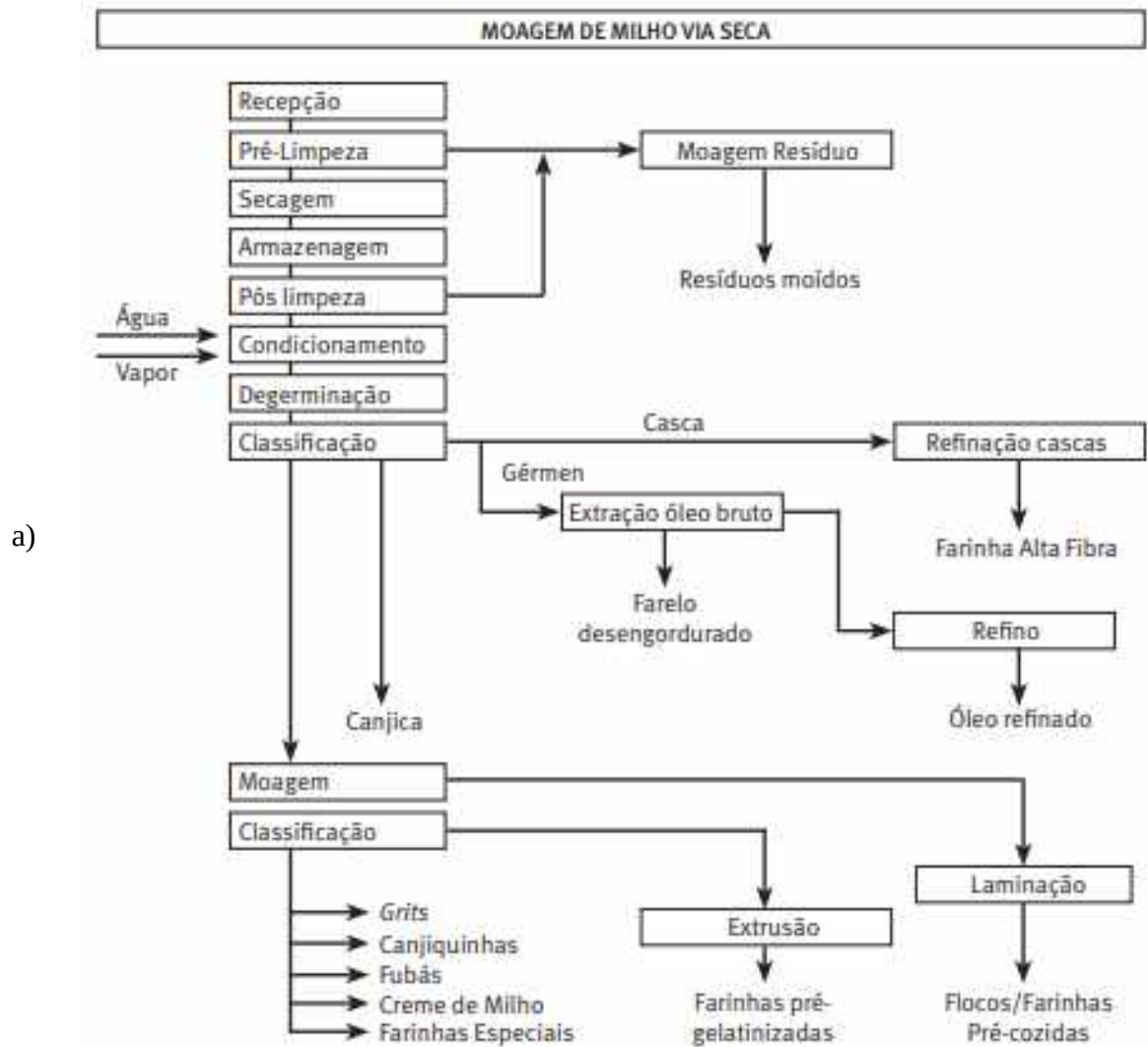
3.1. Geração de efluente industrial do processamento de milho

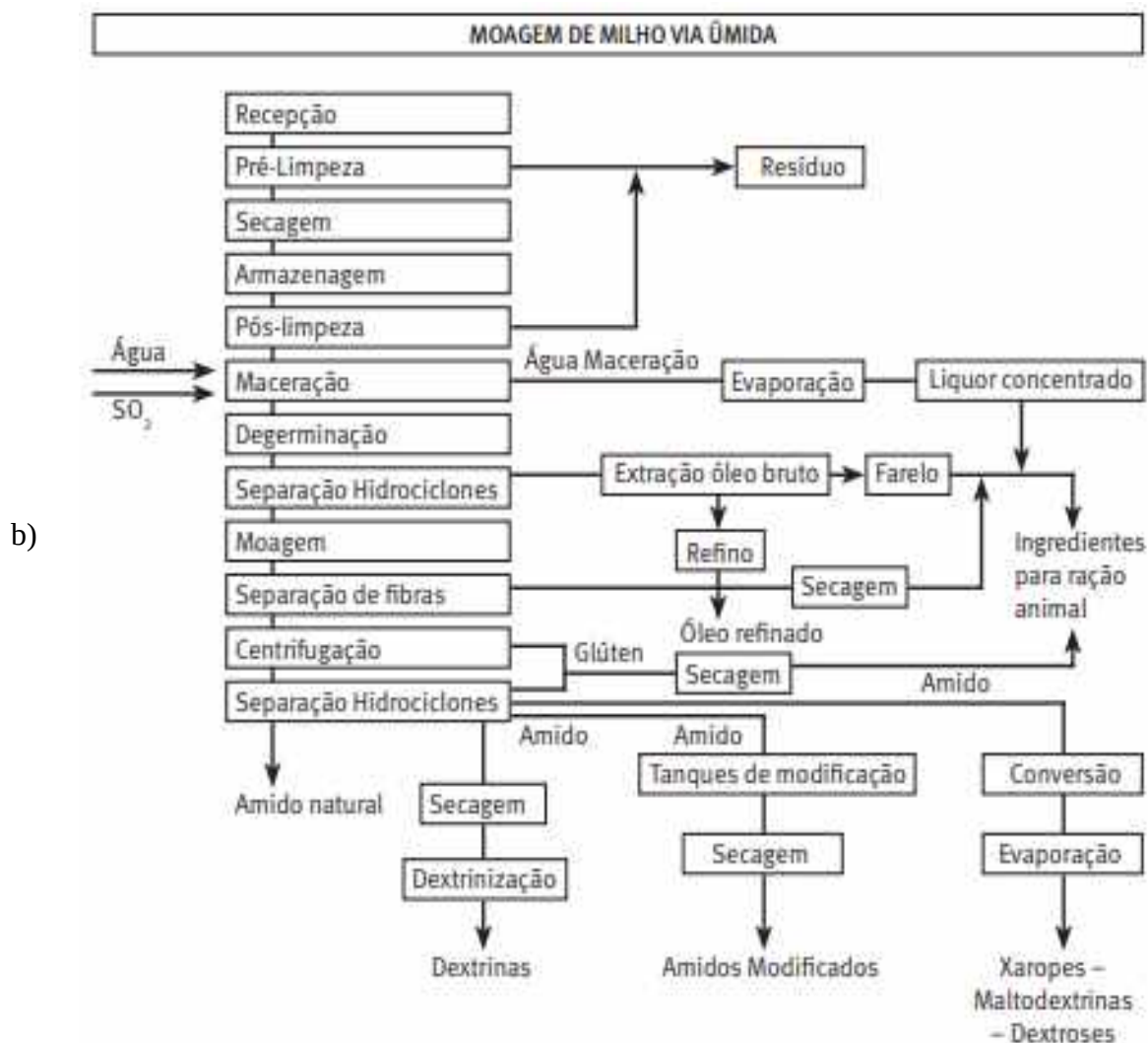
Devido a sua localização e extensão, o Brasil é um país que apresenta grande variabilidade de biomas. E, em cada um deles, o homem tem adaptado suas atividades, especialmente aquelas voltadas para o setor agrícola. Nesse contexto, temos o milho, que é produzido nas mais diferentes regiões do país, em diferentes condições ambientais e nos mais diferentes sistemas de produção.

Originários da América, o milho é um dos cereais mais cultivados no mundo, o Brasil é atualmente o terceiro maior produtor de milho do mundo. A China, na segunda posição, foi responsável por 215 milhões de toneladas na safra 2017/2018. Já os Estados Unidos lideram a produção, com 370 milhões de toneladas na safra 2017/2018 (AGÊNCIA BRASIL, 2018). O milho é grandemente empregado como matéria-prima industrial, sendo usado em mais de 150 diferentes produtos industriais, como: alimentício e químico (xaropes, amidos, maltodextrinas, polióis, dextrina, óleo, entre outros); bebidas (wiskys, refrigerante, cervejas entre outros); fermentação (enzimas, acetonas entre outros) e rações (usado na composição de rações, tendo parte na forma de grão moído integralmente, farelo, gérmen e protenose) (CARDOSO et al., 2013).

De acordo com Strazzi (2015), as principais formas de processamento de milho para alimentação humana e para fins industriais empregadas no Brasil são: moagem por via seca (essencialmente, um processo de quebra física do grão de milho) e moagem por via úmida (o milho é macerado em grandes tanques com água aquecida entre 50°C e 54°C, por um período de 36 a 48 horas, com pequenas quantidades de ácido sulfuroso, derivado do gás dióxido de enxofre, que controla a fermentação e ajuda na separação do amido e das proteínas). Os processos estão apresentados na Figura 2.

Figura 2. Processamento de milho: (a) via seca e (b) via úmida.





Fonte: STRAZZI, 2015.

Durante toda a cadeia de processamento mostrada na Figura 2, há uso de água, seja no processo em si, ou na limpeza de equipamentos ou outros usos operacionais. Dessa forma, são geradas grandes quantidades de efluente industrial do processamento de milho todos os dias.

3.2. Tratamento físico-químico de efluente industrial

O tratamento físico-químico de efluentes reúne diferentes etapas, que objetivam aderir partículas em suspensão por meio da adição de coagulantes ou floculantes. Dessa forma, ocorre a precipitação, no qual os sólidos em suspensão e coloidais, cargas orgânicas e outros poluentes em fase líquida são transferidos para fase sólida.

Os sistemas convencionais de tratamentos físico-químicos já amplamente conhecidos consistem nas seguintes etapas:

1º Caracterização Analítica: etapa onde as informações iniciais do efluente são tomadas, como o pH inicial do efluente, DQO e a turbidez em NTU do mesmo.

Tratamento Químico Tradicional: etapa onde ocorrerá a adição dos reagentes químicos sob agitação controlada para proporcionar a coagulação.

2º Caracterização Analítica: nesta etapa as informações finais do tratamento são obtidas, como a turbidez residual, DQO e volume de lodo formado.

Dentro do tratamento químico tradicional, Cavalcanti (2016) estabeleceu o seguinte processo:

- **Neutralização:** consiste na eliminação de cargas eletrostáticas superficiais, de forma a evitar a repulsão entre as partículas carregadas eletricamente devido à adsorção de íons.

- **Coagulação:** é adicionado o coagulante adequado que fornece carga iônica oposta à das partículas coloidais fazendo com que ocorra a aglomeração das partículas em suspensão, formando assim os flocos.

- **Floculação:** etapa induzida pela neutralização das forças eletrostáticas repulsivas que impedem a aglomeração de partículas e a precipitação.

- **Decantação/flotação:** processo que consiste na separação sólido-líquido.

A etapa de coagulação é crucial para o tratamento físico-químico, visto que se não for alcançada uma boa eficiência nesta etapa, as demais serão prejudicadas. Dessa forma, são feitos ensaios de coagulação onde se obtém dados como: tipos e dosagem de reagentes, tempos de detenção, volumes e características de lodos, além da performance do tratamento dada a quantidade de poluentes removidos (CAVALCANTI, 2016).

Devido as complexas reações que ocorrem em um tratamento físico-químico é essencial estabelecer um pH ótimo de coagulação, bem como determinar a dosagem de coagulante necessária. Para isso, existem basicamente dois procedimentos comumente utilizados para realização dos testes: o controle do potencial zeta e o *jar test* (utilizado neste trabalho). O jar test (ou teste de jarro) é o método mais utilizado para avaliar o processo de

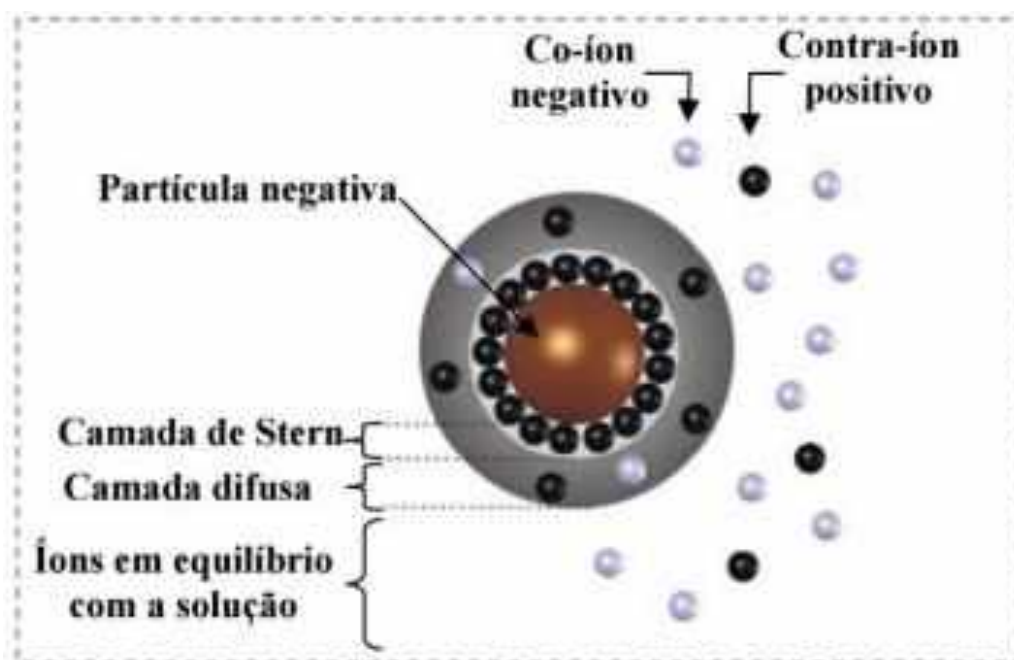
coagulação e auxiliar na otimização dos processos de coagulação, floculação e clareamento. Assim, os testes de jarro são amplamente utilizados para determinar as dosagens químicas ótimas para o tratamento, sendo que neste teste é simulado o processo de coagulação-floculação em escala completa e pode ser conduzido para uma ampla gama de condições (MANDA et al., 2016). A interpretação dos resultados dos testes envolve testes visuais e químicos do efluente tratado.

3.3. Interação entre partículas coloidais

As interações entre partículas coloidais governam as propriedades dos colóides e dependem da distância de separação e da quantidade de partículas coloidais dispersas. Em um sistema sólido-líquido, onde a concentração de partículas coloidais é grande, temos que, devido ao movimento browniano, as partículas se aproximam e/ou chocam entre si, permitindo assim uma interação entre as camadas difusas (Figura 3), fazendo com que ocorra atração devido à força de Van der Waals e repulsão devido à força eletrostática ou da dupla camada elétrica (PAVANELLI, 2001).

A dupla camada elétrica é um fenômeno que desempenha um papel fundamental no mecanismo de estabilização eletrostática de colóides. Partículas coloidais ganham carga elétrica negativa quando íons carregados negativamente do meio de dispersão são adsorvidos na superfície da partícula. Uma partícula carregada negativamente atrai os contra-íons positivos ao redor da partícula. Como mostrado na Figura 3, uma dupla camada elétrica é a camada que envolve uma partícula de fase dispersa, incluindo os íons adsorvidos na superfície da partícula e uma película do meio de dispersão contra-carregado. A dupla camada elétrica é eletricamente neutra (PARK; SEO, 2011).

Figura 3. Representação esquemática da dupla camada elétrica.



Fonte: RODRIGUES, 2010.

De acordo com Park e Seo (2011), uma dupla camada elétrica consiste em três partes:

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

O potencial elétrico dentro da dupla camada elétrica tem um valor máximo na superfície da partícula (camada Stern). O potencial diminui com o aumento da distância da superfície e chega a 0 no limite da dupla camada elétrica.

Quando uma partícula coloidal se move no meio de dispersão, a camada do líquido circundante permanece ligada à partícula. O limite dessa camada é chamado de plano de escorregamento/deslizamento. O valor do potencial elétrico no plano de escorregamento é

chamado de potencial zeta, que é um parâmetro muito importante na teoria da interação de partículas coloidais.

3.4. Mecanismos de coagulação

A coagulação é um processo físico-químico com o objetivo de reduzir o potencial repulsivo da dupla camada elétrica de coloides usando vários coagulantes. Como resultado, as micropartículas coloidais começam a se desenvolver e depois se aglomeram em partículas ou flocos maiores (SILLANPÄÄ et al., 2018). A floculação refere-se às colisões bem-sucedidas que ocorrem quando as partículas desestabilizadas são movidas pelas forças de cisalhamento, é a aglomeração de partículas coaguladas e de matéria em suspensão na massa líquida, formando conjuntos maiores e mais densos, denominados flocos (RAVINA & MORAMARCO, 1993; EBELING, et al., 2004). A linha que diferencia a coagulação da floculação é muitas vezes tênue. A maioria dos coagulantes e floculantes podem realizar ambas as funções ao mesmo tempo. Em que sua função principal é a neutralização da carga, mas eles muitas vezes ao adsorverem mais de um colóide, formam pontes entre eles e ajudam na floculação (RAVINA & MORAMARCO, 1993). O objetivo da coagulação e floculação é remover impurezas particuladas, especialmente sólidos não solucionáveis (coloides) e cor da água a ser tratada. A coagulação e a floculação são sensíveis a vários fatores como: o tipo e a natureza das substâncias produtoras de turbidez, os níveis de turbidez, o tipo de coagulante e sua dosagem, o pH da água, etc. (TEBBUTT, 1998).

Na prática, o tratamento de água por coagulação é realizado pela adição de uma quantidade determinada de coagulantes, que, na solução de água, são dissociados em sua forma iônica trivalente, hidrolisados e acabam formando complexos reciclado positivamente altamente interativos com os coloides negativamente carregados (SILLANPÄÄ et al., 2018).

A consideração mais importante na seleção de coagulantes é a escolha do tipo e quantidade adequada de produto químico coagulante a ser adicionado à água a ser tratada. A dosagem incorreta de coagulantes pode levar à redução da eficiência de remoção de sólidos (TEBBUTT, 1998). Esta condição pode ser corrigida ao executar cuidadosamente os “testes de jarro” e verificar o desempenho do processo depois de fazer qualquer alteração no processo de coagulação.

Embora existam alguns mecanismos de coagulação envolvidos na formação de flocos, os principais mecanismos da coagulação são: Compressão da Camada Difusa, Adsorção e Neutralização; Varredura e Adsorção; Formação de Pontes e *Dual-flocculation*.

3.4.1. Compressão da Camada Difusa

O mecanismo de compressão da camada difusa faz com que ocorra a desestabilização das partículas coloidais pela adição de íons de carga contrária (PAVANELLI, 2001). Ou seja, quando um eletrólito indiferente (o qual não tem característica de hidrólise ou de adsorção) de carga contrária à partícula é colocado em meio aquoso, ocorre um aumento da concentração de íons na água. Concentrações elevadas de íons positivos e negativos (força iônica grande) na água acarretam acréscimo do número de íons na camada difusa, que, para se manter eletricamente neutra (Figura 3), necessariamente tem seu volume reduzido (diminuição da espessura), reduzindo o potencial elétrico (Potencial Zeta) e predominando a força de Van de Waals (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

Segundo SPINELLI (2001) dois aspectos devem ser destacados neste mecanismo de coagulação:

- i) a quantidade de eletrólitos para conseguir a coagulação é, praticamente, independente da concentração de coloides na água;
- ii) para qualquer quantidade adicionada de eletrólitos é impossível reestabilizar as partículas coloidais, ou seja, a reversão de carga das mesmas, que passa a ser positiva.

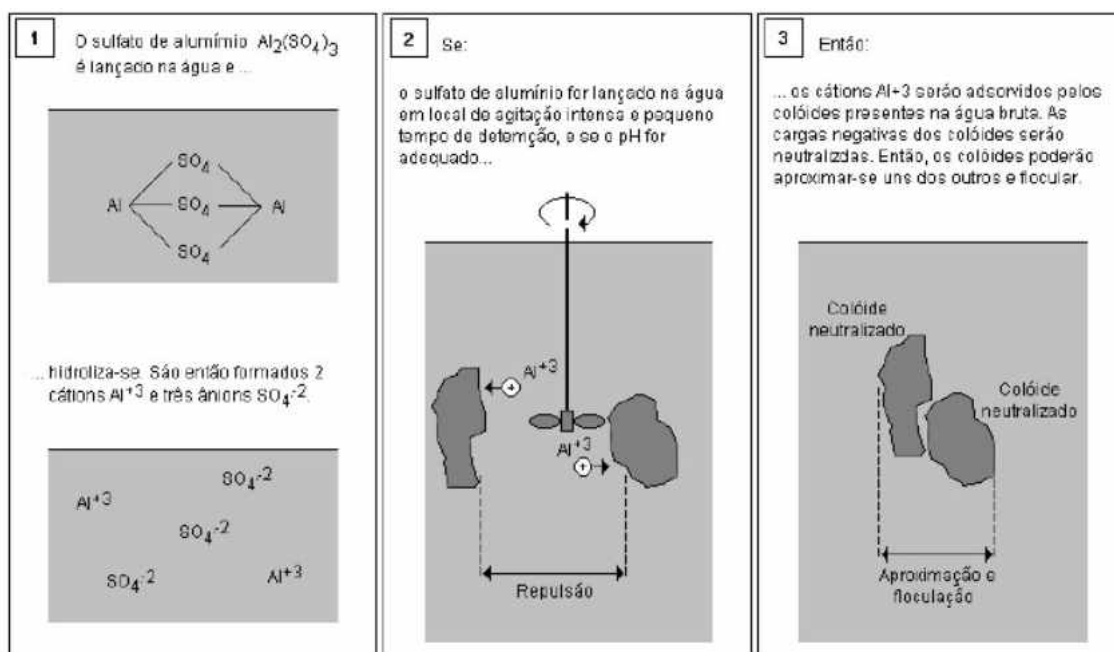
3.4.2. Adsorção e Neutralização

No mecanismo de adsorção e neutralização de cargas, os hidroxocomplexos, os cátions hidratados e os precipitados carregados positivamente serão adsorvidos na superfície dos coloides. Este mecanismo reduz a repulsão entre as partículas, possibilitando sua coagulação e remoção por sedimentação/flotação ou filtração (GONÇALVES; PIOTTO; RESENDE, 1997)

Como o coagulante se dissolve, os cátions servem para neutralizar a carga negativa do coloide. Isso ocorre antes da formação visível do floco, e a agitação rápida é efetiva nesta fase. Microflocos são então formados os quais retêm a carga positiva na faixa ácida devido a

adsorção de H^+ . Esses microflocos também servem para neutralizar e cobrir as partículas coloidais (ECKENFELDER, 1989).

Figura 4. Mecanismo de coagulação: Adsorção e Neutralização.



Fonte: DI BERNARDO, 2005

De acordo com DI BERNARDO (2001), existem três diferenças principais relacionadas com os mecanismos de compressão da camada difusa e o de adsorção e neutralização de carga, são elas:

- A desestabilização dos coloides ocorre com dosagens bem inferiores;
- Existe uma relação estequiométrica entre a concentração dos coloides e a quantidade necessária de espécies desestabilizantes por adsorção;
- É possível a reversão da carga superficial das partículas coloidais através de superdosagem de espécies adsorvíveis.

3.4.3. Varredura e Adsorção

Segundo DI BERNARDO (1993), neste mecanismo, conforme a quantidade de coagulante, do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons presentes na água, poderá ocorrer a formação de precipitado, dependendo do coagulante empregado.

Em geral, os flocos obtidos com esse mecanismo são maiores e sedimentam ou flutam mais facilmente que os flocos obtidos com a coagulação realizada no mecanismo de adsorção e neutralização de cargas (DI BERNARDO, 2005). A floculação aglomera os coloides com o floco hidratado do óxido. Nesta fase, a superfície de adsorção é ativa. Coloides não inicialmente adsorvidos são removidos por emaranhamento no floco (ECKENFELDER, 1989).

3.4.4. Adsorção e Formação de Pontes

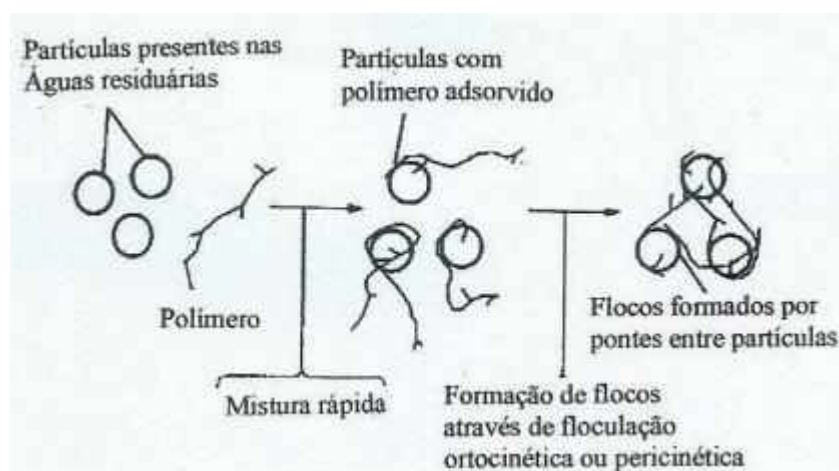
O mecanismo de adsorção e formação de pontes caracteriza-se por envolver o uso de polímeros de grandes cadeias moleculares (massa molar $> 10^6$ u), os quais servem de ponte entre a superfície à qual estão aderidos e outras partículas (DI BERNARDO, 2005).

Para MENDES (1989), pode ser explicado o comportamento dos polímeros como coagulantes, baseando-se na sua adsorção à superfície das partículas coloidais, seguida pela redução da carga ou pelo entrelaçamento das partículas nas cadeias do polímero.

Pesquisas com esses compostos têm mostrado que é possível a desestabilização de coloides (com cargas negativas) tanto com polímeros catiônicos como aniônicos (DI BERNARDO, 1993). Desta maneira, tanto o mecanismo da compressão da camada difusa como de adsorção e neutralização de cargas, não podem caracterizar o mecanismo de adsorção e formação de pontes.

A Figura 5 mostra uma definição esquemática da formação de pontes entre partículas com aplicação de polímeros orgânicos.

Figura 5. Representação esquemática da formação de pontes entre partículas com aplicação de polímeros orgânicos.



Fonte: METCALF & EDDY, 1991.

3.4.5. Mecanismo *dual-flocculation*

Polímeros são amplamente usados como floculantes para suspensões em diversas aplicações industriais. Eles podem produzir agregados grandes e fortes que são facilmente separados por meios físicos. Seus modos de ação são amplamente compreendidos e dependem muito da natureza do polímero e das partículas dispersas. Nos últimos anos, tem havido considerável interesse nos casos em que mais de um polímero é adicionado, sistema denominado *dual system* ou *dual-flocculation*. Estes sistemas de polímeros duplos podem mostrar benefícios significativos sobre o uso de polímeros individuais.

Além das questões padrão referentes a fenômenos interfaciais como o impacto do pH ou densidades de carga, a *dual-flocculation* é influenciada por outros fatores, como: diferentes afinidades de componentes poliméricos à superfície adsorvente, diferença na adsorção de componentes e dependência da qualidade do solvente, dependência de adsorção na presença de outro componente, concentração de solução e razão de componentes, dependência da relação entre a superfície adsorvente total e o volume da solução, e outros (LIPATOV, 2002).

Lee e Liu (2000) verificaram que o lodo condicionado com a *dual-flocculation* apresentou melhor desempenho na captação de partículas finas e na formação de flocos maiores. Os flocos primários relativamente menores e mais compactos foram formados na presença de

polieletrólito catiônico, e a adição do polímero não-iônico proporcionou a formação de ponte de flocos primários em agregados maiores (flocos secundários).

Yu e Somasundaran (1996) compararam a floculação de alumina utilizando uma combinação de dois polieletrólitos (cloreto de poli dialil dimetil amônio e ácido poliacrílico) com a utilização de polímeros individuais. Foi demonstrado que o sistema de *dual-flocculation* produz uma floculação melhor do que um único polímero. A análise dos resultados da floculação, juntamente com as medições do potencial zeta, mostrou que a floculação da alumina apenas pelo polímero catiônico é principalmente eletrostática, enquanto a floculação pelo polímero aniônico é causada pela ligação do polímero em pH alto e neutralização da carga em pH baixo.

3.5. Coagulantes e floculantes aplicados no tratamento de efluentes

A maioria das indústrias utilizam coagulantes inorgânicos como sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato férrico e aluminato de sódio. Podem também ser utilizados coagulantes orgânicos com densidade de carga positiva (polímeros catiônicos), podendo ser sintéticos ou naturais. Os coagulantes inorgânicos e orgânicos se diferem entre si através da sua reação hidrolítica com a água. Enquanto nos inorgânicos as cadeias polimerizadas já estão formadas quando entram em contato com a água, nos coagulantes orgânicos a polimerização se inicia depois de adicionados ao meio líquido, só assim ocorrendo à adsorção dos colóides presentes no meio (SCHOENHALS, 2006).

Várias pesquisas têm avaliado o uso de coagulantes orgânicos no tratamento de efluentes (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN, 2009; HU et al., 2013; POZZOBON e KEMPKA, 2015; SCHMITT et al., 2014; BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; DÁVILA-ACEDO, 2011). O uso desse tipo de coagulante tem mostrado diversas vantagens quando comparado aos inorgânicos em relação à biodegradabilidade, baixa toxicidade e baixo índice de produção de lodo e também ao baixo risco associado a este lodo (YIN et al., 2010), o qual posteriormente pode ser utilizado como fertilizante (BHUPATWAT et al., 2007).

3.5.1. Tanino catiônico (TC)

Tanino é um nome geral dado a grandes compostos de polifenol obtidos de materiais naturais, como o extrato orgânico de casca de árvore e madeira. Na literatura tem havido vários

estudos relacionados com o uso de tanino aniônico condensado como coagulante para remoção de partículas (Ozacar e Sengil, 2003), e alguma referência ao uso de polieletrólito de tanino catiônico modificado no campo de tratamento de água (RIBEIRO, 2017). Em 1962, Fife revelou o uso potencial do produto da reação a partir de tanino, formaldeído e um composto amino (baseado na reação de ‘Mannich’), para a floculação de suspensões em esgoto, efluentes industriais e água natural. A eficácia do tanino como coagulante natural para o tratamento da água é influenciada pela estrutura química dos taninos que foram extraídos da planta e pelo grau de modificação dos taninos (ÖZACAR, 2000).

Os taninos, tradicionalmente, têm sido usados para curtir peles de animais, mas também se encontram vários deles usados como floculantes. Sua origem natural é como metabólitos secundários de plantas (SCHOFIELD; MBUGUA; PELL, 2001), ocorrendo na casca, frutas, folhas, etc. Enquanto a casca de *Acacia* e *Schinopsis* constituem a principal fonte de taninos para a indústria do couro, a casca de outras árvores não tropicais, como *Quercus ilex*, *suber* e *robur*, *Castanea* e *Pinus* também podem ser ricos em taninos.

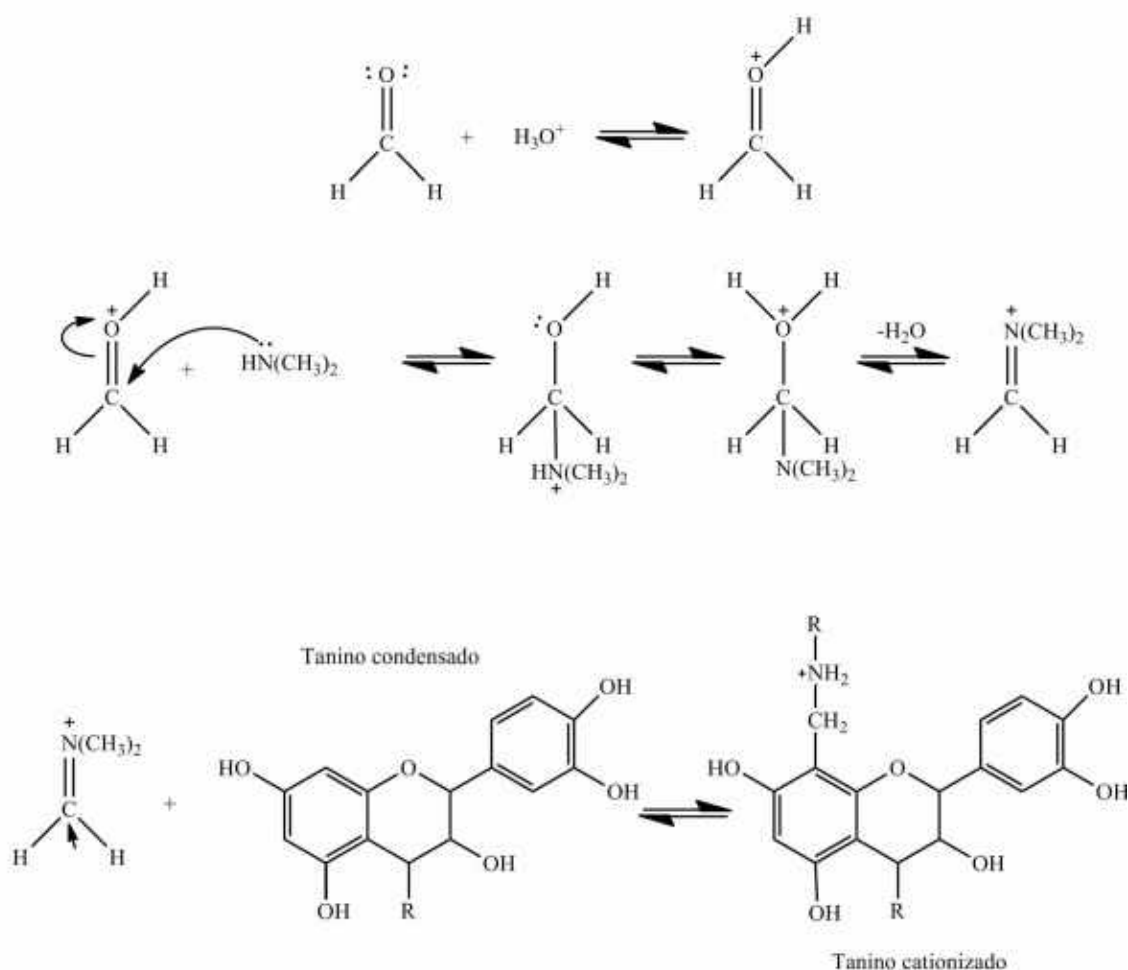
Neste trabalho utilizamos o TANFLOC que é uma marca comercial que pertence à TANAC (Brasil). É um produto à base de tanino, que é modificado por um processo físico-químico e possui alto poder floculante. É obtido a partir da casca da *Acacia mearnsii*, árvore muito comum no Brasil e tem uma alta concentração de taninos.

De acordo com a especificação da TANAC, o TANFLOC é um tanino de extrato de água vegetal, constituído principalmente de estruturas flavonoides com peso molecular médio de 1,7 kDa. Mas outros grupos, tais como, gomas hidrocoloides e sais solúveis estão incluídos na estrutura TANFLOC. A modificação química inclui um nitrogênio quaternário que dá caráter catiônico ao TANFLOC (TANAC, 2018).

De acordo com Beltrán-heredia, Sánchez-martín e Dávila-acedo (2011) a cationização de taninos consiste em uma reação química que confere caráter catiônico à matriz de tanino orgânico, de modo que as principais características (como solubilidade, estabilidade em diferentes níveis de pH ou atividade quelante de metais pesados) são mantidas, enquanto outras são adicionadas. As novas habilidades estão relacionadas com a atividade de coagulação, pois produtos com carga positiva podem desestabilizar coloides aniônicos, uma vez que são misturados em solução aquosa. Uma ampla variedade de substâncias aniônicas pode ser desestabilizada e subsequentemente removida com esses tipos de coagulantes.

Acredita-se que o procedimento químico de cationização siga um caminho de reação de Mannich e diferentes variações foram relatadas sob várias patentes. Resumidamente, a reação de Mannich é descrita como a introdução de um nitrogênio quaternário dentro da estrutura do complexo de tanino (TRAMONTINI & ANGIOLINI, 1994). Os taninos são submetidos à aminometilação de Mannich por reação com um aldeído e uma amina (ROUX et. al., 1975). O tanino resultante do polímero Mannich possui maior peso molecular devido ao formaldeído e reticulação da base de Mannich. O caráter anfótero também é obtido devido à presença de aminas catiônicas e fenóis aniônicos no polímero. A Figura 6 apresenta o mecanismo da reação para o processo de cationização do tanino utilizando como mecanismo intermediário a formação de uma amina de Mannich (BELTRÁN-HEREDIA et al., 2011).

Figura 6. Mecanismo de formação do tanino catiônico (Reação de Mannich).



Fonte: Adaptado de Tanac, 2003 e Lamb & Decusati, 2002.

3.5.2. Hemiceluloses catiônicas (HC)

O grande volume de resíduos agroindústrias tem gerado uma grande preocupação do ponto de vista ambiental, social e econômica. No Brasil, mesmo com o avanço dos estudos, o aproveitamento desses resíduos ainda é baixo, sendo, muitas vezes, descartados para decomposição natural.

A casca do amendoim, é um subproduto do processamento do amendoim, e se destaca por ser um material fibroso e disponível em grande quantidade. Esse material se caracteriza quimicamente pelo seu alto teor de compostos lignocelulósicos que são os mais abundantes complexos orgânicos de carbono presentes na natureza os quais são constituídas, principalmente, de três componentes: celulose, hemiceluloses e lignina, como demonstrado na Tabela 2 (OLIVEIRA et al., 2010).

Tabela 2. Percentual de compostos lignocelulósicos da casca de amendoim.

Composto	Teor (%)
Hemiceluloses	20,65
Celulose	32,04
Lignina	40,00

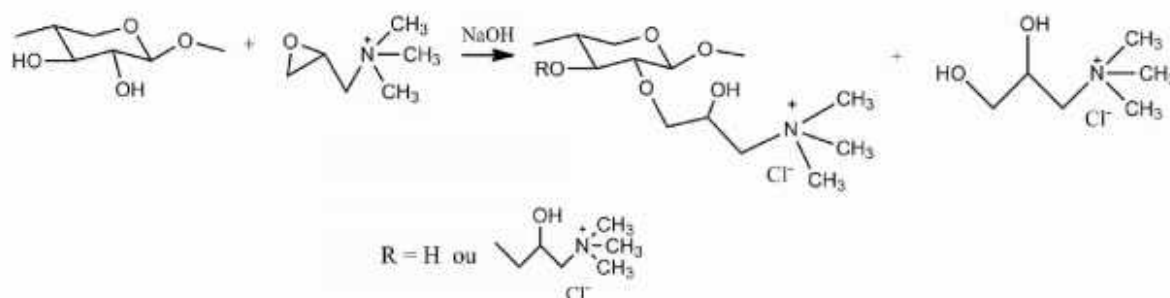
Fonte: RIBEIRO, 2017.

Hemiceluloses são polímeros naturais amorfos com composição variável, para os quais o grau de polimerização pode variar de 80 a 200 (peso molecular variando de 25 a 35 kg mol⁻¹). Os xilanos são o principal componente das hemiceluloses e são compostos por cadeias de β -D-xilose ramificadas com oligossacarídeos e diferentes carboidratos, como L-arabinose e ácidos urônicos (REN et al., 2006, GÁSPÁR; KÁLMÁN; RÉCZEY, 2007).

O caráter amorfo e o baixo peso molecular das hemiceluloses permitem uma melhor acessibilidade da cadeia polimérica e, conseqüentemente, levam a uma melhor reatividade quando comparados a outros compostos lignocelulósicos, como a celulose. Além disso, os derivados das hemiceluloses, tais como as hemiceluloses catiônicas geralmente apresentam alta solubilidade em água, o que é um aspecto importante dos polieletrólitos usados no tratamento de efluentes (REN et al., 2007, REN et al., 2009). Considerando o teor de hemiceluloses na biomassa lignocelulósica, a produção e aplicação de seus derivados são muito importantes.

As hemiceluloses catiônicas podem ser preparadas por vários métodos (REN et al., 2007, BIGAND et al., 2011). No presente trabalho, hemiceluloses obtidas a partir de casca de amendoim foram convertidas em hemiceluloses catiônicas por quaternização com cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA), representado na Figura 7.

Figura 7. Representação esquemática da cationização da hemicelulose utilizando ETA.



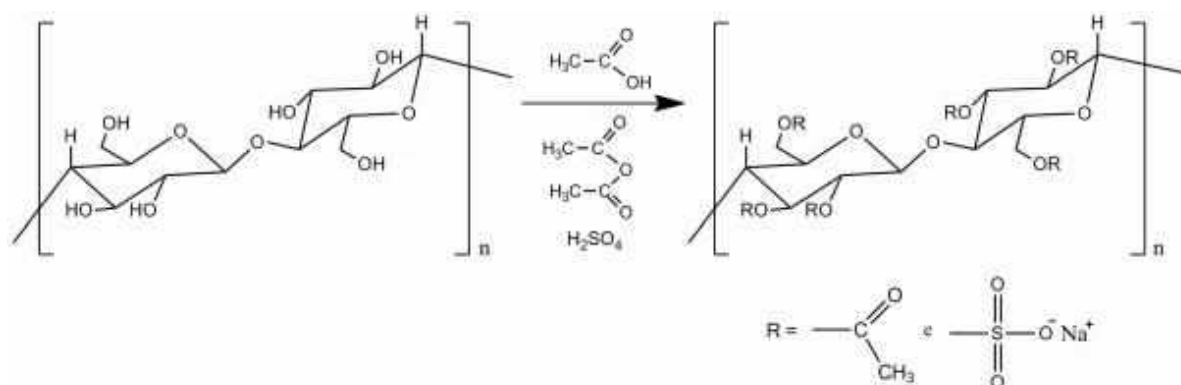
Fonte: LANDIM et al., 2013.

De acordo com Ren e colaboradores (2006) a preparação e as propriedades de novos polímeros a partir de hemiceluloses são uma parte importante de qualquer programa de pesquisa voltado para a utilização de fontes renováveis.

3.5.3. *Sulfato de acetato de celulose (SAC)*

O sulfato de acetato de celulose (SAC), primeiramente sintetizado por Chauvelon et al. (2003), é obtido por acetosulfonação direta da celulose, sendo solúvel em água devido à presença de grupos sulfato que confere elevadas propriedades hidrofílicas aos derivados de celulose e, portanto, tornam-se solúveis em água pelo grau de substituição (DS) tão baixo quanto 0,4-0,6. Derivados de celulose, possuindo propriedades de polieletrólitos fortes, podem ser preparados pela introdução de uma quantidade maior de substituintes HOSO_2O (GRINSHPAN et al., 2010). A Figura 8 mostra o esquema da reação de acetosulfonação da celulose (Nascimento, 2010).

Figura 8. Esquema da reação de produção do sulfato de acetato de celulose (SAC).



Fonte: Adaptado de Nascimento, 2010.

Como observado por Grinshpan e colaboradores (2010), o SAC além da capacidade de adsorção sobre a superfície de carbono ativado, outras propriedades como a capacidade de se dispersar em água espontaneamente e rapidamente formar suspensões estáveis com tamanho de partículas de estreita distribuição e com elevado teor de micro- e sub-micropartículas, juntamente com o fator estrutural, mecânico e a estabilidade eletrostática de agregação, nos permitiu recomendá-lo para preparações eficazes para a purificação de águas contaminadas, juntamente com tanino catiônico e hemiceluloses catiônicas.

No presente trabalho, o sulfato de acetato de celulose foi produzido a partir da metodologia descrita por Nascimento et al. (2010), utilizando celulose extraída da casca do amendoim, em meio homogêneo, usando anidrido acético como agente acetilante e ácido sulfúrico como catalisador e agente sulfonante. O SAC obtido possui características de polieletrólito devido a presença dos grupos sulfato, que sugerem a sua atuação como auxiliar de coagulação para o tratamento de efluente.

4. METODOLOGIA

4.1. Síntese da hemicelulose catiônica (HC)

4.1.1. *Obtenção da Holocelulose a partir da casca do amendoim*

O procedimento para obtenção da holocelulose é descrito a seguir (VIEIRA et al., 2007): 5,0 g da casca de amendoim foram colocados em um balão e foi adicionado 100,0 mL de água destilada. O balão foi colocado em banho-maria, a 75 °C e foi adicionado 2,0 mL de ácido acético e 3,0 g de clorito de sódio, nesta ordem, tampando o balão para não ocorrer à perda do gás produzido na reação. Após 1 hora, foi adicionado novamente 2,0 mL de ácido acético e 3,0 g de clorito de sódio. Esse processo foi repetido por mais duas vezes. A mistura foi então resfriada a 10 °C, filtrada em funil de placa porosa, previamente tarado, e lavada com água destilada a 5 °C até que o resíduo fibroso apresentasse coloração esbranquiçada. O funil com o resíduo fibroso foi então seco em estufa a 105 °C por 6 horas, resfriado em dessecador e pesado para se quantificar o rendimento da holocelulose.

4.1.2. *Extração de hemicelulose a partir da casca do amendoim*

Cerca de 1,0 g da holocelulose seca obtida foi pesada e colocada em um almofariz, à temperatura ambiente. A esta holocelulose foram então adicionados 15,0 mL de uma solução de hidróxido de sódio a 17,5%, e foi aguardado dois minutos de contato entre a solução e a celulose. O material foi então triturado por oito minutos. Terminado esse tempo, foi adicionado 40,0 mL de água destilada ao almofariz, e então o conteúdo foi transferido, quantitativamente, para o funil. O conteúdo do almofariz foi transferido para o funil com uma agitação constante. O almofariz foi lavado com mais 30,0 mL de água destilada e o conteúdo transferido para o funil. A parte líquida foi então separada do resíduo fibroso e precipitada com partes iguais de ácido acético e álcool etílico, e deixada para decantar para posterior filtração da hemicelulose.

O resíduo fibroso foi lavado sucessivamente com água destilada até que apresentasse pH neutro e, em seguida, lavou-o com 50,0 mL de acetona. O funil com o resíduo foi então seco em estufa a 105 °C por 6 horas e pesado. Esse resíduo é denominado celulose.

4.1.3. Síntese do derivado de hemicelulose catiônica (HC)

Para a obtenção dos derivados catiônicos foi realizado o procedimento a seguir, o qual foi adaptado de Landin e colaboradores (2013): 0,5 g de hemicelulose (0,0076 mol de grupo OH) foram adicionados em 5,0 mL de água destilada e deixado agitando a 60 °C por 30 minutos. Foi adicionado 0,7 g de hidróxido de sódio e deixado agitando por 20 minutos. A seguir foi adicionado o ETA (na proporção estabelecida de acordo com o número de grupos OH, ou seja, a razão molar ETA/OH das xilanas igual a 3 (0,34 mL)). Então foi deixado agitando por 30 minutos, e, após, 1,1 g de hidróxido de sódio foram adicionados, mantendo o meio reacional sob agitação a 60 °C por 5 horas. Ao final, o meio reacional foi resfriado, neutralizado com ácido clorídrico e a hemicelulose catiônica foi precipitada com etanol 98 % e filtrada em funil de placa porosa. Os derivados 1 e 2 foram dissolvidos em água e reprecipitados com etanol 98%.

4.2. Síntese de sulfato de acetato de celulose (SAC)

No presente trabalho, o sulfato de acetato de celulose (SAC) foi produzido a partir da metodologia descrita por Nascimento et al. (2012), utilizando celulose extraída da casca do amendoim por reação de acetilação concomitante com a reação de sulfonação da celulose, realizada em meio homogêneo, utilizando anidrido acético como agente acetilante e ácido sulfúrico como catalisador e agente sulfonante.

A celulose obtida a partir da casca do amendoim foi sulfoacetilada de acordo com a metodologia de Nascimento e colaboradores (2012), onde aproximadamente 1,0 g de celulose e 20,0 mL de ácido acético glacial foram agitados a temperatura ambiente por 10 minutos. Este procedimento foi realizado mais uma vez. Após este primeiro tratamento o resíduo foi imerso em uma mistura contendo 20,0 mL de ácido acético glacial e 0,13 mL de ácido sulfúrico concentrado sendo agitada manualmente por 1 minuto. Em seguida, foi adicionado à mistura 10,0 mL de anidrido acético concentrado e então foi agitado manualmente por 1 minuto.

O sistema foi então agitado por 30 minutos a 40 °C. No final deste tempo foi adicionado à mistura uma solução de ácido acético glacial em água (7/3 v/v) e então foi agitado a mistura lentamente por 30 minutos. A mistura foi centrifugada para separar o resíduo que não reagiu (precipitado A) do sobrenadante. Lentamente foi adicionado 20,0 mL de água ao sobrenadante colocando-o na geladeira por 16 h. O acetato de celulose formado (precipitado B) foi separado por centrifugação e o sobrenadante foi neutralizado com uma solução de NaOH 4 mol.L⁻¹. Após

a neutralização, o volume do sobrenadante foi reduzido a $\frac{3}{4}$ do volume original e deixado em repouso para que ocorresse a formação do precipitado (precipitado C). Este precipitado C foi lavado para retirar todo o acetato de sódio produzido durante a síntese. Todos os precipitados formados foram secos na estufa a 80 °C por 6 horas.

4.3. Caracterizações espectroscópicas dos polieletrólitos por FTIR

A caracterização espectroscópica dos polieletrólitos por FTIR foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro FTIR 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. O espectrofotômetro utilizado pertence ao Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT) localizado no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) do Instituto de Química da UFU.

4.4. Caracterização analítica do efluente industrial bruto e tratado

O efluente utilizado nos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação, foi proveniente da empresa de processamento de alimentos, a Cargill, localizada na cidade de Uberlândia – MG. A coleta do efluente foi do tipo composta, realizada em horários distintos para garantir maior homogeneidade. Após coletado, o efluente foi conduzido ao Laboratório de Armazenamento de Energia e Tratamento de Efluentes (LAETE), na Universidade Federal de Uberlândia, sendo armazenado em bombona plástica e refrigerado em geladeira. Uma amostra foi separada para sua caracterização.

Para a caracterização analítica do efluente bruto e tratado foram analisados, de acordo com a *Standard Methods*, os parâmetros de pH, turbidez, DQO, sólidos suspensos totais e cor aparente. Estes parâmetros de controle foram adotados como os padrões de comparação para a análise do tratamento e determinação da eficiência na remoção das partículas indesejadas.

4.4.1. Medidas de pH

As medidas de pH das amostras de efluente bruto e tratado foram realizadas utilizando um pHmetro (EdgeHI-2002 da marca Hanna®), sendo calibrado com soluções tampão de pH 4,0, 7,0 e 10,0.

4.4.2. Turbidez

A turbidez das amostras de efluente bruto e tratado foi determinado utilizando um Turbidímetro Digital Portátil Instrutherm TD-300. O percentual de remoção de turbidez foi calculado pelas leituras de turbidez do efluente bruto (inicial) e após o tratamento físico-químico (final).

4.4.3. Demanda química de oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio (DQO) dos efluentes foi realizada por oxidação química da matéria orgânica presente na amostra em meio ácido. Utilizando ácido sulfúrico (H₂SO₄) (excesso), dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) como agente oxidante e sulfato de prata (Ag₂SO₄) como catalisador, descrito em Standard Methods, 20^a ed (Apha,1998).

Uma amostra de efluente bruto foi coletada e homogeneizada e com o auxílio de uma pipeta 2,5 mL foi transferida para um tubo de ensaio. A essa amostra foi adicionado 1,5 mL da solução de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) e sulfato de mercúrio (HgSO₄) e, cuidadosamente, foi adicionado 3,5 mL do reagente ácido sulfúrico e sulfato de prata. O mesmo foi realizado para uma amostra contendo apenas água (branco). O tubo foi tampado e agitado para homogeneização. Posteriormente, o tubo foi inserido no termoreator e mantido a 150 ± 2° C por duas horas. O tubo foi então resfriado à temperatura ambiente, invertido algumas vezes e esperado a sedimentação de quaisquer sólidos. Foi efetuado a leitura em espectrofotômetro na faixa de 420-600 nm para determinação da absorbância das amostras.

Para conversão dos valores de absorbância em concentração o mesmo foi submetido ao cálculo pela Equação 1.

$$Concentração\ de\ O_2 = \frac{Absorbância}{0,0004}$$

4.4.4. Sólidos Suspensos Totais (SST)

Os sólidos suspensos totais foram determinados gravimetricamente segundo procedimento descrito em *Standard Methods*, 20 ed. (Apha, 1998). Baseado na secagem de um determinado volume de material a 105 °C, em uma cápsula de porcelana, durante um período de 14 horas ou até massa constante utilizando estufa, e após pesagem, calcinado a 550 °C durante duas horas ou massa constante.

4.4.5. Cor visual

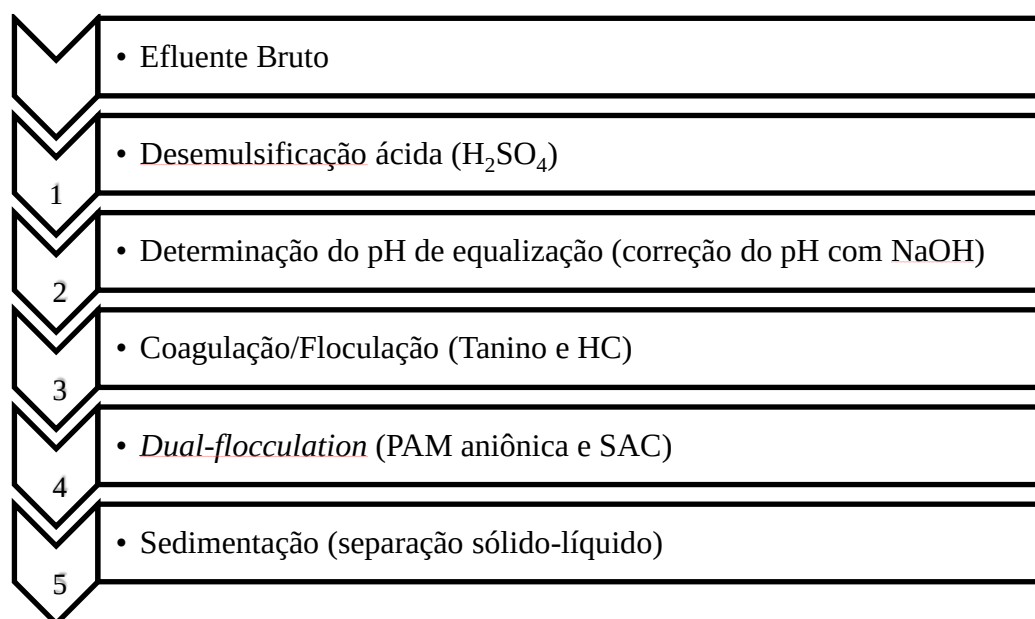
A cor foi realizada por meio de observação visual.

4.5. Tratamento físico-químico do efluente bruto

As dosagens necessárias de coagulante e auxiliar de coagulação imprescindível para o tratamento de um efluente são de difícil determinação de forma analítica, pois existem complexas inter-relações entre coagulante químico e os diversos componentes presentes nos efluentes a serem tratados. Para tanto, nesta etapa o equipamento *jartest* (teste de jarro) da Policontrol/Brasil foi utilizado para simular os testes de uma planta real em escala laboratorial.

A indústria que forneceu o efluente para este trabalho foi a Cargill. A Cargill está no Brasil desde 1965 e com cerca de 10 mil funcionários, sendo uma das maiores indústrias de alimentos do País. Em Uberlândia, possui uma indústria com capacidade produtiva de até 60 mil toneladas ao ano, sendo gerado em torno de 1500 m³/dia de efluente de processamento de milho.

O tratamento do efluente consiste basicamente em cinco etapas investigativas que determinam a metodologia do tratamento, conforme apresentada na Figura 9.

Figura 9. Esquema das etapas de tratamento do efluente de processamento de milho.

Fonte: a autora.

Em resumo, o tratamento físico-químico do efluente seguiu os valores de pH e gradiente de velocidade descritos na Tabela 3.

Tabela 3. Tratamento químico dos efluentes: faixas de pH e gradiente de velocidade.

Efluente	Gradiente de Velocidade Desemulsificação ácida (rpm)	pH (Desemulsificação ácida)	Gradiente de Velocidade Equalização (rpm)	pH de Equalização	Gradiente de Velocidade Coagulação (rpm)	pH (Coagulação)
Bruto	80	2	80	10-12	30	6-11

Fonte: a autora.

4.5.1. Desimulsificação ácida do efluente

Para iniciar o tratamento, em cada *jartest* foi colocado um litro de efluente bruto e agitado à uma velocidade de 80 rpm para então realizar uma desimulsificação ácida para promover a separação de óleos residuais presentes no efluente. Para isso, foi adicionado ácido sulfúrico ao efluente até obtenção de pH 2. Posteriormente, o efluente foi transferido para um funil de decantação onde foi separado a fase oleosa da fase aquosa, reservada para tratamento.

4.5.2. Equalização do efluente

Em seguida, para determinação do pH ótimo de equalização, foi utilizado uma solução de hidróxido de sódio 10% (m/v), que foi adicionada lentamente ao efluente já desimulsificado, sob agitação de 80 rpm, até os valores de pH estudados (12, 11 e 10).

4.5.3. Determinação do pH de coagulação com TC

Já para determinação do pH de coagulação, a agitação foi diminuída para 30 rpm, e então foi adicionado lentamente ao efluente, já equalizado, o tanino catiônico (30% m/v) em função dos valores de pH estudados (11, 10, 9, 8, 7 e 6). Sendo anotado o volume de tanino gasto para cada valor de pH estudado.

4.5.4. Investigação do uso das HC associadas ao TC

As hemiceluloses catiônicas foram avaliadas como auxiliares de coagulação em forma de solução conjunta com o tanino catiônico, na proporção 3:1 (75% tanino e 25% HC). Em um novo ensaio, a solução conjunta foi adicionada lentamente, sob agitação de 30 rpm, ao efluente equalizado, nas mesmas condições do tratamento apenas com o TC.

4.5.5. Dual-flocculation

Para avaliar a influência da adição de um polieletrólito de carga oposta no tratamento do efluente, após o ajuste de pH de equalização e pH de coagulação, as condições que apresentaram menor turbidez e volume de lodo formado foram adicionadas 1,0 mL na proporção de 0,1% (m/v) de poliacrilamida aniônica (PAM-A). Após a adição, o efluente foi deixado sob agitação de 30 rpm por 1 minuto. Em seguida, foi transferido para cones *Imhoff*[®] e deixado em repouso por 30 minutos para medida do volume de lodo formado.

Visando propor um processo de tratamento todo a partir de fontes renováveis foi testada a utilização do SAC em substituição a PAM-A no sistema *dual-flocculation*, nas mesmas condições estabelecidas com o polieletrólito comercial (PAM-A).

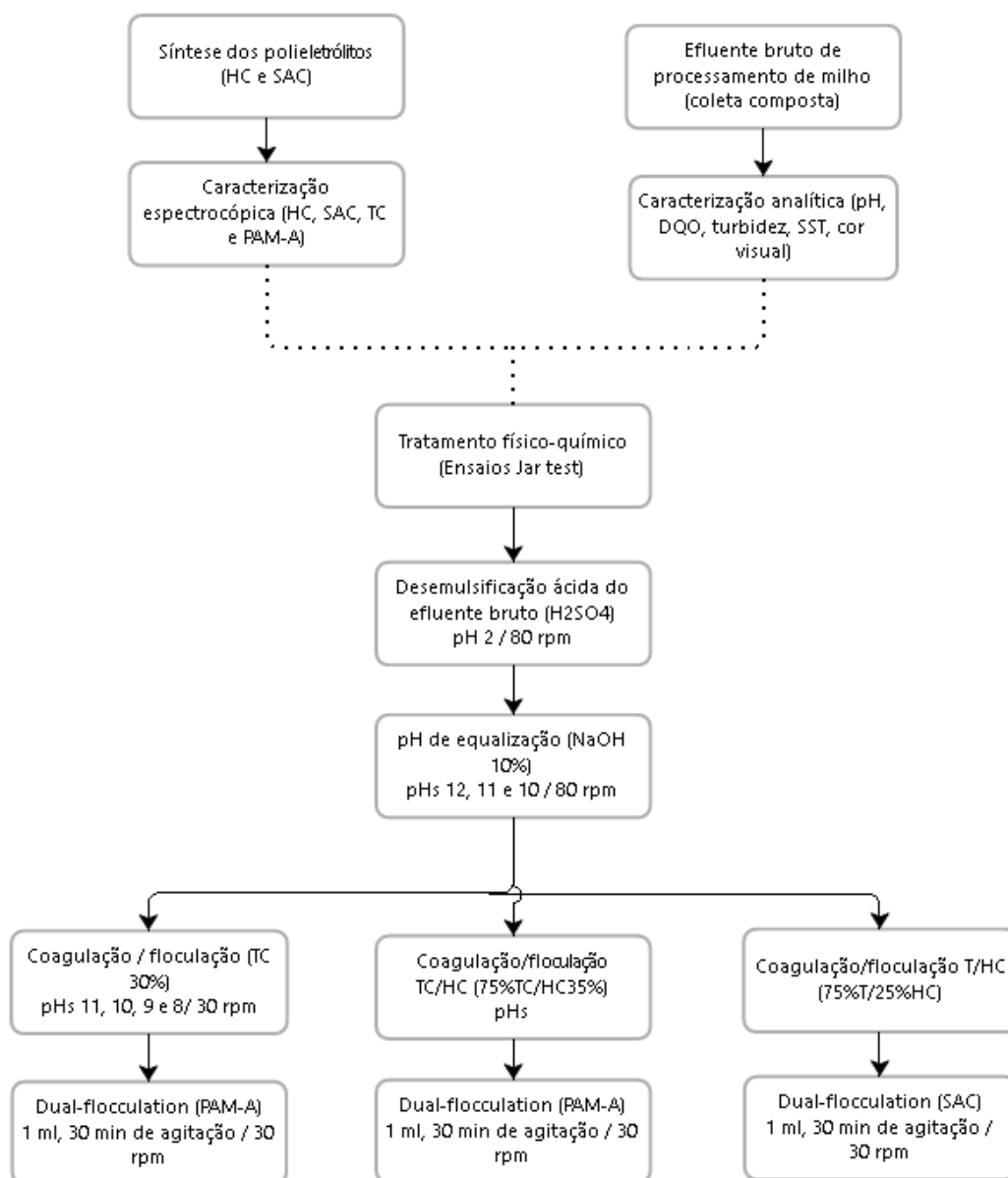
4.5.6. Sedimentação (separação sólido-líquido)

Por fim, o efluente foi transferido para cones *Imhoff*[®] e deixado em repouso por 30 minutos para sedimentação do lodo. Posteriormente, foram medidas a turbidez e o volume de lodo formado. O tratamento foi realizado sempre em triplicata.

4.6. Fluxograma da metodologia

A Figura 10 apresenta o fluxograma completo da metodologia seguida neste trabalho.

Figura 10. Fluxograma de metodologia.



Fonte: a autora.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização espectroscópica dos polieletrólitos por FTIR

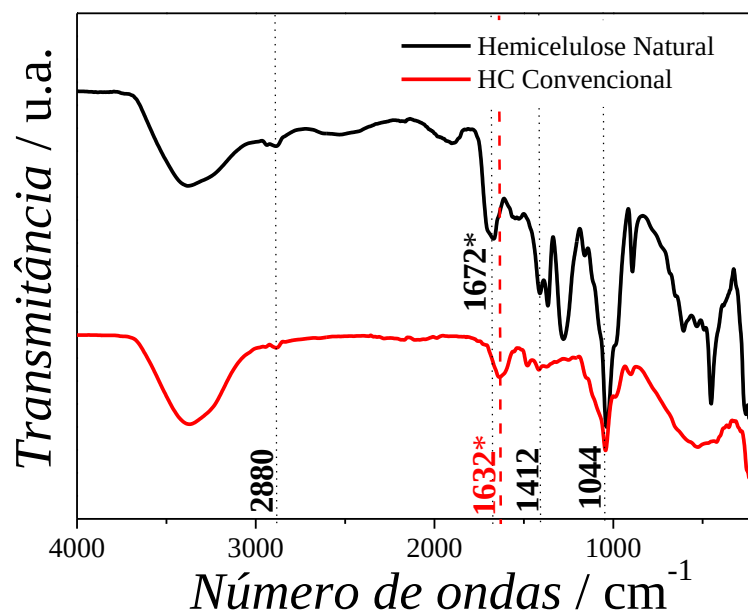
A espectrometria no infravermelho baseia-se na análise da absorção da radiação de diferentes frequências. A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) fornece evidências da presença de grupos funcionais presentes na estrutura de substâncias, podendo ser usada para identificar um composto ou investigar sua composição química (DEQUI, 2017).

O termo espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier provém do fato de ser necessário recorrer às transformadas de Fourier para converter os dados recolhidos no espectro de radiação, dessa forma é necessário recorrer ao processamento dos dados por computador para converter os dados recolhidos (absorção de luz para cada posição do espelho) no resultado desejado (absorção de luz para cada comprimento de onda). O resultado deste tipo de análise é apresentado sob a forma de um gráfico, o espectro, cujas variáveis são a intensidade de energia em função do número de onda, na região do espectro eletromagnético, que corresponde ao infravermelho.

5.1.1. *Caracterização espectroscópica das hemiceluloses catiônicas (HC) por FTIR em relação ao seu precursor, as hemiceluloses naturais*

Afim de caracterizar as hemiceluloses catiônicas quanto a variação dos grupos funcionais durante o processo de cationização, as medidas de FTIR foram realizadas nas amostras, comparando-se com o seu precursor, a hemicelulose natural.

A identificação dos agrupamentos das amostras foi realizada comparando o espectro infravermelho de hemiceluloses naturais e hemiceluloses catiônicas, como apresentado na Figura 11. Na Tabela 4 encontram-se as bandas de absorção na região do infravermelho para a hemicelulose natural e hemicelulose catiônica.

Figura 11. Espectros de Infravermelho (FTIR) das hemiceluloses natural e catiônica (HC).

Fonte: a autora.

Tabela 4. Descrição das principais atribuições das bandas dos espectros de FTIR.

Atribuições	Número de onda (cm ⁻¹) Hemicelulose	Número de onda (cm ⁻¹) Hemiceluloses Catiônica	Referencial teórico (Hemicelulose Catiônica) *
Estiramento C-H	2880	2888	2910
C=O	1672*	-	-
Grupo Amina	-	1632*	1624
CH ₃ e C-N	1366	1412	1426
Estiramento C-O	1038	1044	1170

* Fonte: RIBEIRO, 2017a.

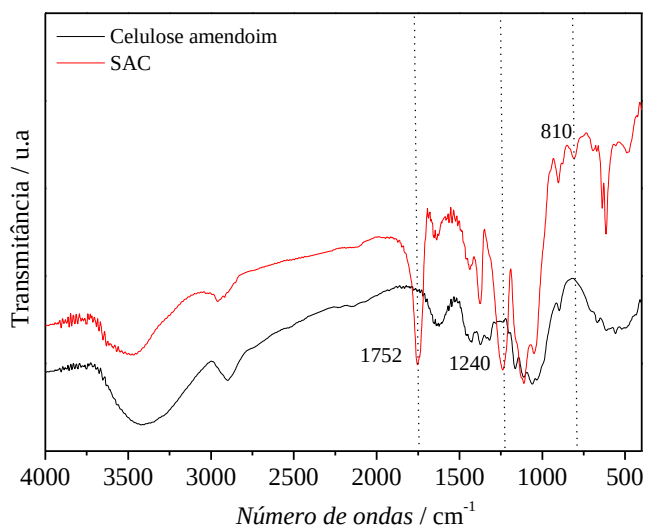
Como observado na Figura 11, os dois espectros de FTIR mostraram-se semelhantes, indicando que a estrutura básica das hemiceluloses não foi modificada. As características dos espectros apresentados na Figura 11 são típicas de materiais lignocelulósicos, mais

especificamente polissacarídeos, como as hemiceluloses. A principal banda que indica a cationização das hemiceluloses está localizada em 1632 cm^{-1} , que aponta o grupamento amina (indicativo de cationização), presente nas hemiceluloses catiônicas e ausente nas hemiceluloses naturais. Estas modificações no espectro é uma indicação de que a cadeia lateral catiônica ($-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$) foi ligada à estrutura química das hemiceluloses (RIBEIRO *et al.*, 2017).

5.1.2. Caracterização espectroscópica do sulfato de acetato de celulose (SAC) por FTIR em relação ao seu precursor, a celulose

O sulfato de acetato de celulose foi obtido por acetosulfonação realizados simultaneamente. A Figura 12 apresenta o espectro de FTIR da celulose da casca do amendoim (precursor) e do SAC com as bandas principais que evidenciam a acetilação e a sulfonação do derivado celulósico.

Figura 12. Espectros de Infravermelho (FTIR) do sulfato de acetato de celulose (SAC) sintetizado a partir da casca de amendoim.



Fonte: a autora.

O SAC é um polieletrólito com bandas características do estiramento dos grupos carbonila, em aproximadamente 1752 cm^{-1} que confirma a acetilação da celulose. Esse material é solúvel em água e tal característica é devida à incorporação de grupos sulfato nas unidades

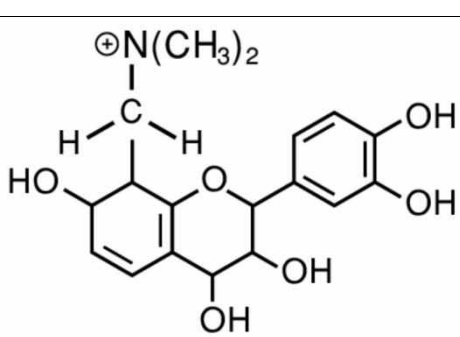
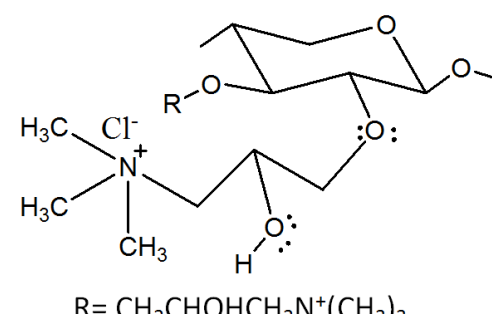
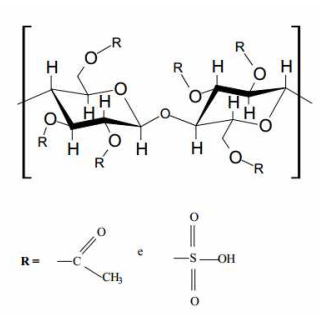
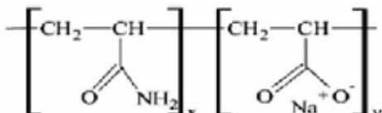
glicosídicas. Os grupos sulfatos conferem um caráter de polieletrólito, devido à presença de grupos sulfônicos no derivado, o que aumenta o caráter hidrofílico e, então, a solubilidade em água (CHAUVELON *et al.*, 2003).

A incorporação dos grupos sulfato nas unidades glicosídicas pode ser comprovada no espectro pela presença de uma banda de éster sulfato em 1240 cm^{-1} atribuída a S=O e $-\text{COSO}_3$ e pela presença de uma banda na região 810 cm^{-1} , que indica que os grupos sulfatos estão localizados na posição 6 do anel glicosídico, além de ser um pico característico de deformação axial do sistema S-O-C (THOMAS *et al.*, 2003; NASCIMENTO *et al.*, 2012).

5.1.3. Caracterização espectroscópica dos polieletrólitos por FTIR em relação aos grupos catiônicos e aniônicos

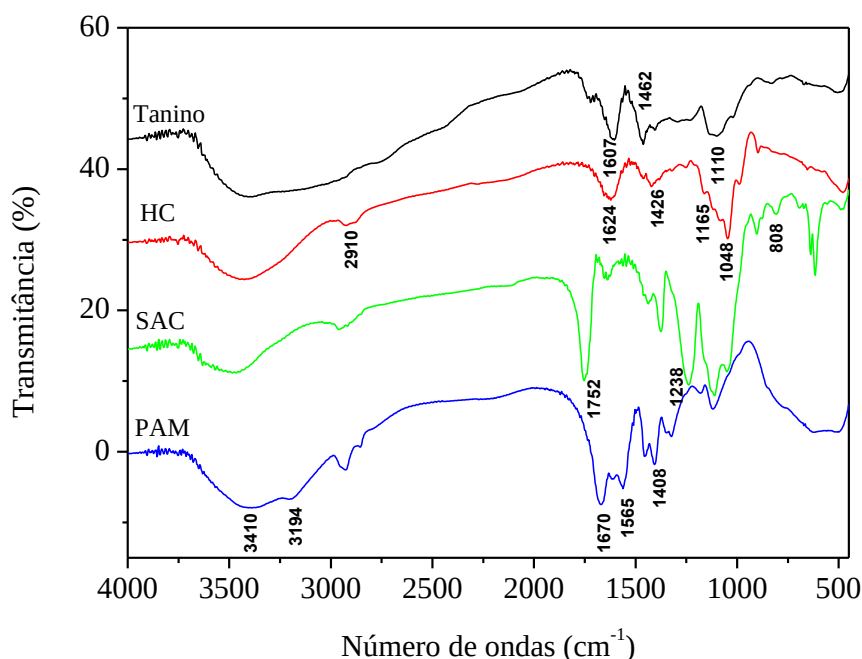
Os polieletrólitos catiônicos: tanino e hemicelulose catiônica (HC); e aniônicos, sulfato de acetato de celulose (SAC) e poliacrilamida (PAM-A), foram usados para o tratamento do efluente industrial de processamento de milho. As fórmulas estruturais dos materiais utilizados estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Fórmulas estruturais dos polieletrólitos tanino, hemicelulose catiônica, sulfato de acetato de celulose e poliacrilamida usados no tratamento do efluente industrial.

Nome	Fórmula estrutural
Tanino catiônico [Lamb & Decusati, 2002]	
Hemicelulose Catiônica (HC) [Landim, <i>et al.</i> , 2013]	 R = CH₂CHOHCH₂N⁺(CH₃)₃
Sulfato de acetato de celulose (SAC) (Nascimento, 2010)	 R = --C(=O)CH_3 e $\text{--SO}_3\text{H}$
Poliacrilamida Aniônica (PAM-A) (Yi, <i>et al.</i> , 2012)	

Os espectros de FTIR destes polieletrólitos catiônicos e aniônicos são mostrados na Figura 13.

Figura 13. Espectros de FTIR dos polieletrólitos tanino catiônico, hemiceluloses catiônica (HC), sulfato de acetato de celulose (SAC) e poliacrilamida aniônica (PAM-A).



Fonte: a autora.

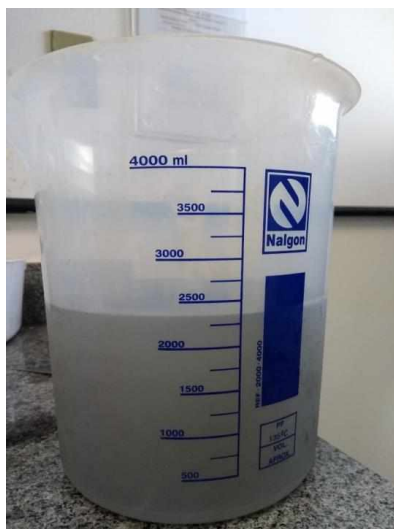
Na Figura 13 o espectro do tanino catiônico apresenta as seguintes características principais: a banda em 1607 cm^{-1} pode ser atribuída ao anel aromático presente na estrutura do tanino; o estiramento das ligações NH_2 na região de 3415 cm^{-1} , correspondentes aos grupos amina. Além disso, a banda em 1110 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação C-O e a banda 1462 cm^{-1} à absorção de CH_3 (GRAHAM *et al.*, 2008).

O espectro da poliacrilamida, apresentado na Figura 13, mostra as bandas principais em 3410 cm^{-1} correspondente a grupos NH_2 , e o ombro presente em 3194 cm^{-1} característico de ligação NH_2 . A banda em 1670 cm^{-1} corresponde às ligações $\text{C}=\text{O}$, características de unidade acrilamida. As bandas em 1565 e 1408 cm^{-1} se devem ao estiramento do grupo carboxilato de acrilato (MAGALHÃES *et al.*, 2012).

5.2. Caracterização analítica do efluente bruto

O efluente bruto provindo da empresa de processamento de milho apresentava inicialmente turbidez superiores a 1100 NTU e coloração acinzentada, como pode ser visto na Figura 14.

Figura 14. Efluente bruto proveniente da empresa Cargill.



Fonte: a autora.

A Tabela 6 traz a caracterização analítica do efluente bruto, quanto à Demanda Química de Oxigênio (DQO), turbidez, Sólidos Suspensos Totais (SST) e pH. Esses parâmetros foram adotados como os padrões de comparação para a análise da eficiência do tratamento.

Tabela 6. Caracterização analítica do efluente bruto.

Parâmetro	Resultado
DQO (mg O ₂ /L)	9298
Turbidez (NTU)	>1100
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	880
pH	4-5
Cor visual	Cinza opaco

Fonte: a autora.

5.3. Investigação do melhor valor de pH para atuação do tanino catiônico

A fim de ajustar o melhor valor de pH de atuação do coagulante estudado (Tanino SG), isto é, o pH mínimo requerido para a formação de flocos e remoção de turbidez do efluente, o tratamento iniciou variando-se o pH de alcalinização, e posteriormente o pH de coagulação. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7. Adequação de pH de alcalinização em função dos pHs de coagulação com Tanino SG.

Tratamento Tanino SG										
pH alcalinização		pH 12			pH 11			pH 10		
		Dosagem (g/L)	Turb (NTU)	V _{lodo} (cm ³)	Dosagem (g/L)	Turb (NTU)	V _{lodo} (cm ³)	Dosagem (g/L)	Turb (NTU)	V _{lodo} (cm ³)
pH de coagulação	10	0,84	85,7	260	0,30	79,0	110	-	-	-
	9	1,04	25,9	403	0,38	32,7	145	0,18	74	70
	8	1,25	26,3	483	0,47	27,3	189	0,27	63	88
	7	1,41	41,5	641	0,72	37,2	231	0,38	57	120
	6	2,22	65,0	800	1,37	52,7	350	0,95	79	145

Fonte: a autora.

A Tabela 7 apresenta os dados obtidos no tratamento do efluente para avaliar a eficiência do tratamento com base no volume de coagulante utilizado (g/L), turbidez (NTU) e volume de lodo formado (cm³). Comparando os pHs investigados, para o pH de alcalinização igual a 10, obteve-se baixos volumes de lodo formados, 70 cm³, 88 cm³, 120 cm³ e 145 cm³, para os pHs de coagulação 9, 8, 7 e 6, respectivamente, porém a turbidez se manteve elevada (74 NTU, 63 NTU, 57 NTU e 79 NTU) em todos os pHs de coagulação, quando comparado à outros valores estudados, o que significa que o resultado não foi satisfatório, e que esta não é o valor mais apropriada para atuação do tanino catiônico para este efluente. Já para o pH de alcalinização igual à 11, foi obtido volumes maiores de lodo ($145 \pm 8,1$ cm³, $189 \pm 15,4$ cm³ e $231 \pm 12,5$ cm³), em relação ao pH 10, e turbidez menores $32,7 \pm 1,3$ NTU, $27,3 \pm 1,0$ NTU, $37,2 \pm 1,9$ NTU e $52,7 \pm 2,5$ NTU. Para o pH de alcalinização igual à 12 foi obtido os maiores volumes de lodo (260 ± 20 cm³, 403 ± 26 cm³, 483 ± 5 cm³, 641 ± 15 cm³ e 800 cm³), e as menores turbidez, chegando à $25,9 \pm 1,6$ e $26,3 \pm 1,0$ NTU para o pH de coagulação igual à 9 e 8, respectivamente.

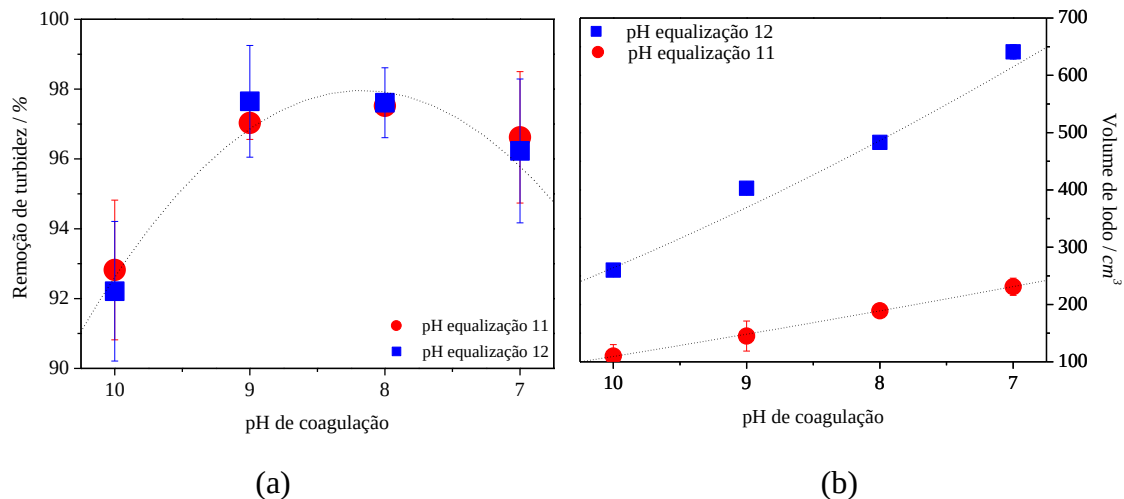
Visto que os valores de turbidez para pH de equalização 12 e 11 se mantiveram bastante parecidos, montou-se um gráfico para melhor visualização dos resultados em função da remoção de turbidez e volume de lodo gerado, como pode ser visto na Figura 15.

A turbidez final foi medida e utilizada no cálculo de remoção de turbidez, segundo a Equação 2, e aplicada para construção dos gráficos da Figura 15.

$$\text{Remoção de Turbidez (\%)} = \left(\frac{\text{Turbidez}_{\text{bruto}} - \text{Turbidez}_{\text{tanino}}}{\text{Turbidez}_{\text{bruto}}} \right) \times 100$$

Equação 2

Figura 15. Variação de: a) remoção de turbidez e b) volume de lodo, em função do pH de coagulação, para os pHs de equalização 12 e 11.



Fonte: a autora.

Com base nos dados obtidos na Tabela 7 e na comparação feita na Figura 15, o melhor valor de pH para atuação do tanino, ou seja, o que teve o menor volume de lodo formado combinado com o menor valor de turbidez foi: pH de alcalinização igual 11 e pH de coagulação igual a 8. Dessa forma, para ocorrência da coagulação efetiva para este efluente deve-se primeiro elevar o pH do efluente a 11, pois assim, após aplicação do tanino catiônico ocorrerá a formação dos coágulos e a efetiva remoção de turbidez. A Figura 16 apresenta o aspecto do efluente após a adição do tanino catiônico.

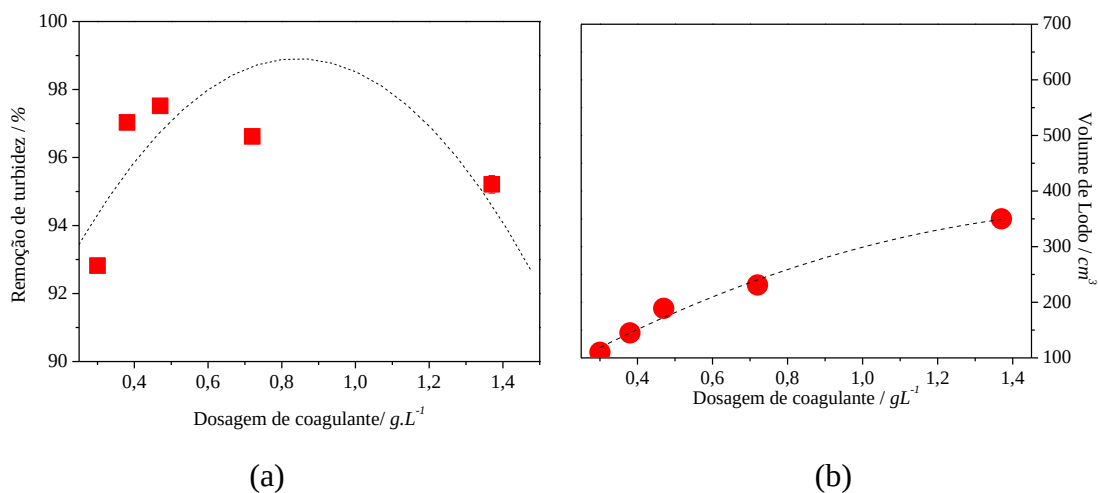
Figura 16. Aspecto do efluente após adição de tanino, para pH de equalização 11 e pH de coagulação 8.



Fonte: a autora.

Em relação a melhor faixa de dosagem de tanino para o tratamento montou-se o gráfico da Figura 17, que traz a relação entre dosagem de coagulante e turbidez, e dosagem de coagulante e volume de lodo.

Figura 17. Variação de: (a) remoção de turbidez e (b) volume de lodo, em função da dosagem de coagulante, para pH de equalização 11.



Fonte: a autora.

A Figura 17 apresenta os resultados para a dosagem de coagulante em função da remoção de turbidez e do volume de lodo formado. É possível notar que a melhor faixa de dosagem de tanino para o efluente em questão está entre 0,4 e 0,7 g.L⁻¹, visto que foi nessa faixa em que houve a maior remoção de turbidez. Foi observado que a medida em que foi adicionado tanino, as remoções de turbidez subiram, chegando à 97,5 % para $0,47 \pm 0,05$ g.L⁻¹. Após essa dosagem as remoções voltaram a descer, chegando à 96,6 e 95,2% para $0,72 \pm 0,08$ e $1,37 \pm 0,05$ g.L⁻¹, respectivamente.

Em dosagens baixas, espera-se que o tamanho do floco seja muito pequeno devido à quantidade insuficiente de adsorção do polímero nas partículas. O aumento na quantidade de polímero adsorvido resulta na incorporação de mais partículas suspensas no floco e, por sua vez, no aumento do tamanho do floco, levando à maior taxa de sedimentação e maiores remoções de turbidez. Já em concentrações de coagulante mais elevadas, o grau de coagulação é reduzido devido à estabilização estérica, resultando na inibição da ponte no mecanismo de coagulação. Dessa forma, existe uma dosagem ótima de coagulante para o qual ocorre a formação de flocos mais eficaz.

5.4. Mecanismo de coagulação

A predominância de um mecanismo de coagulação depende do valor de pH de coagulação, do coagulante utilizado e sua dosagem e, também das características do efluente, carga e concentração das partículas em termos de área superficial. De acordo com Pavanelli (2005), para os Taninos, deve-se considerar que as possibilidades de mecanismos de coagulação são: Varredura, Compressão da Dupla Camada e Adsorção e Formação de Pontes. O mecanismo de Adsorção e Neutralização de Cargas é excluído devido à natureza orgânica dos Taninos que apresentam características de polieletrólito e, portanto, não há formação de hidróxidos insolúveis e consequentemente o efeito de complexação característico deste mecanismo.

Considerando as discussões já feitas e visando conhecer melhor o mecanismo de coagulação predominante no tratamento químico do efluente, utilizando o tanino catiônico, foi registrado fotograficamente o lodo gerado para uma melhor interpretação da ação do coagulante sobre a formação de estruturas sólidas do efluente, apresentado na Figura 18.

Figura 18. Aspecto dos flocos gerados após o tratamento químico com tanino.



(a) Visão frontal

(b) Visão lateral

Fonte: a autora.

Como observado na Figura 18, os flocos formados no tratamento químico com tanino catiônico foram volumosos, expansivos, grandes e abertos. Essa estrutura sugere a ocorrência do mecanismo de coagulação de varredura e formação de pontes entre partículas (HENDRICKS, 2010). O tanino catiônico formou fios (ou fibras) que se ligaram à várias partículas coloidais, estas vinculadas em conjunto, formando flocos expansivos estáveis. O tanino é um biopolímero de cadeia grande, quanto maior o peso molecular do coagulante, maior o seu comprimento de cadeia, e consequentemente melhor é a formação de pontes.

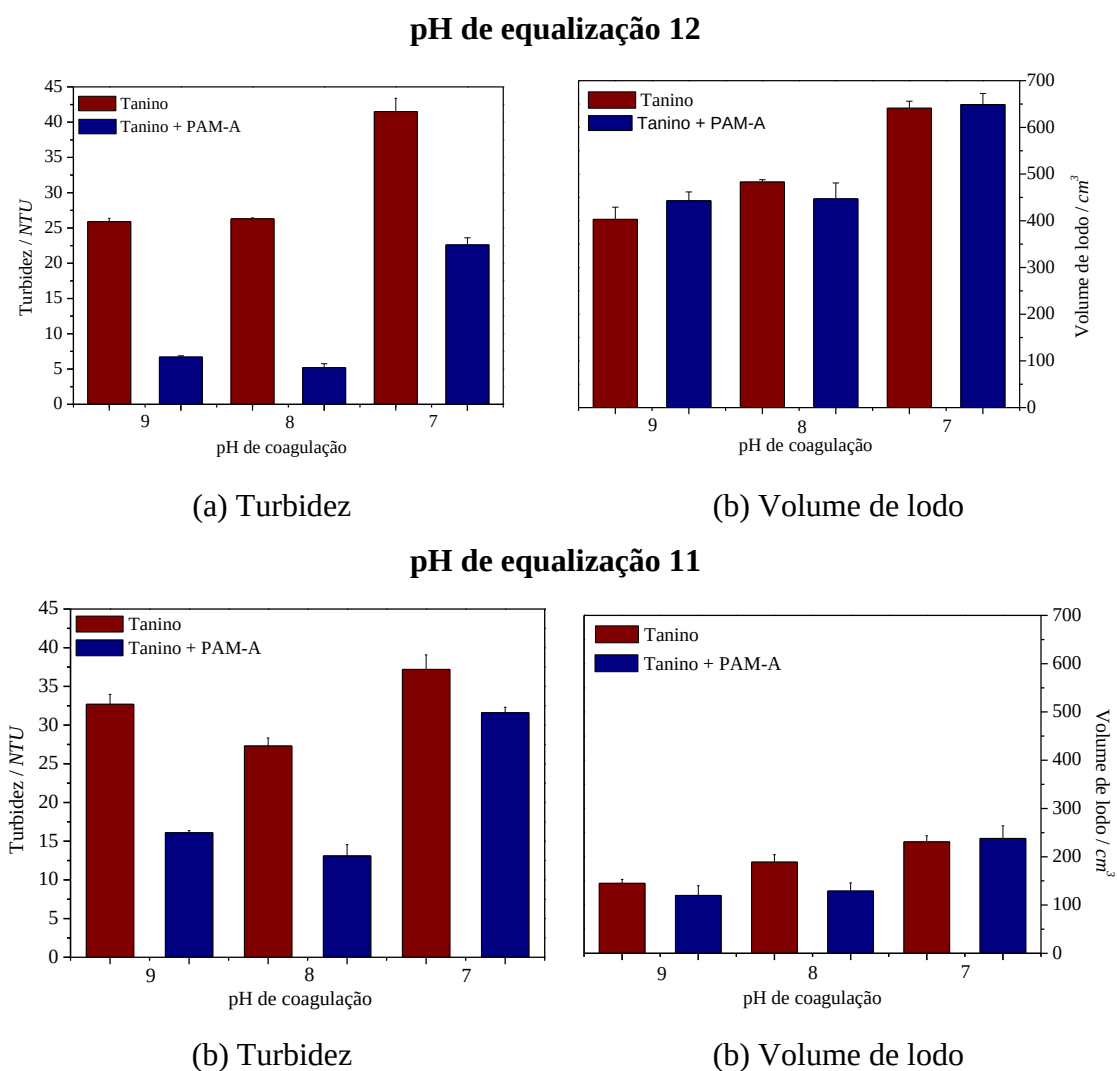
5.5. Mecanismo de *dual-flocculation* em relação ao tanino

Para investigar o mecanismo de *dual-flocculation*, com o objetivo de aumentar os valores de remoção de turbidez e redução do volume de lodo, optou-se por utilizar um polieletrólito aniônico, a poliacrilamida aniônica (PAM-A), em ação subsequente à adição do coagulante catiônico, o tanino. A Poliacrilamida (PAM) é um polímero sintético formado pela polimerização do monômero de acrilamida com agentes de reticulação bifuncional,

comercialmente utilizado principalmente para tratamento de água, devido à sua alta eficiência e rápida dissolução.

Nesta etapa, foram selecionados os melhores resultados da etapa de coagulação com tanino catiônico para a adição do polieletrólito responsável pela *dual-flocculation*, dessa forma, foi avaliado os pHs de equalização igual a 12 e a 11. O melhor sistema de polieletrólitos foi avaliado em função da turbidez e volume de lodo formado. A Figura 19 traz uma comparação entre os resultados do tratamento somente com o tanino e do tratamento utilizando tanino com posterior adição de poliacrilamida aniônica (Tanino + PAM-A).

Figura 19. Variação de: (a) turbidez e (b) volume de lodo, na ausência (vermelho) e presença (azul) do floculante PAM-A, para os pHs de equalização 12 e 11.



Fonte: a autora.

Pela Figura 19 observa-se que em ambos os pHs de equalização, após a adição de poliacrilamida aniônica, houve uma diminuição da turbidez, chegando à $5,2 \pm 0,6$ NTU para o pH de equalização igual a 12 e de coagulação igual 8, sendo este o menor valor obtido no tratamento. Para o pH de equalização igual à 11, o menor valor obtido foi de $13,1 \pm 1,4$ NTU, também no pH de coagulação igual 8. Quando comparado os volumes de lodo gerados no tratamento, podemos observar que para o pH de equalização igual à 12, houve pouca diferença quando comparado ao tratamento apenas com o tanino, sendo que para os pHs de coagulação igual à 9 e 7, o volume de lodo aumentou e para o pH de coagulação igual à 8 houve uma redução indo de 483 para 447 ± 10 cm³. Já para o pH de equalização igual à 11 o volume de lodo gerado aumentou apenas no pH de coagulação igual à 7, nos demais pHs de coagulação (9 e 8) o volume reduziu, chegando à 120 e 129 ± 16 cm³, respectivamente. A Tabela 8 apresenta os dados da Figura 19 em termos de remoção de turbidez e redução de volume de lodo, que foram calculados através das Equações 3 e 4, respectivamente.

$$\text{Remoção de Turbidez (\%)} = \left(\frac{\text{Turbidez}_{\text{tanino}} - \text{Turbidez}_{\text{tanino}+\text{PAM}-\text{A}}}{\text{Turbidez}_{\text{tanino}}} \right) \times 100$$

Equação 3

$$\text{Redução do volume de lodo (\%)} = \left(\frac{\text{Vol. lodo}_{\text{tanino}} - \text{Vol. lodo}_{\text{tanino}+\text{PAM}-\text{A}}}{\text{Vol. lodo}_{\text{tanino}}} \right) \times 100$$

Equação 4

Tabela 8. Variação de remoção de turbidez e redução do volume de lodo, após aplicação da poliacrilamida aniônica, calculados em relação ao tratamento sem aplicação do polieletrólito.

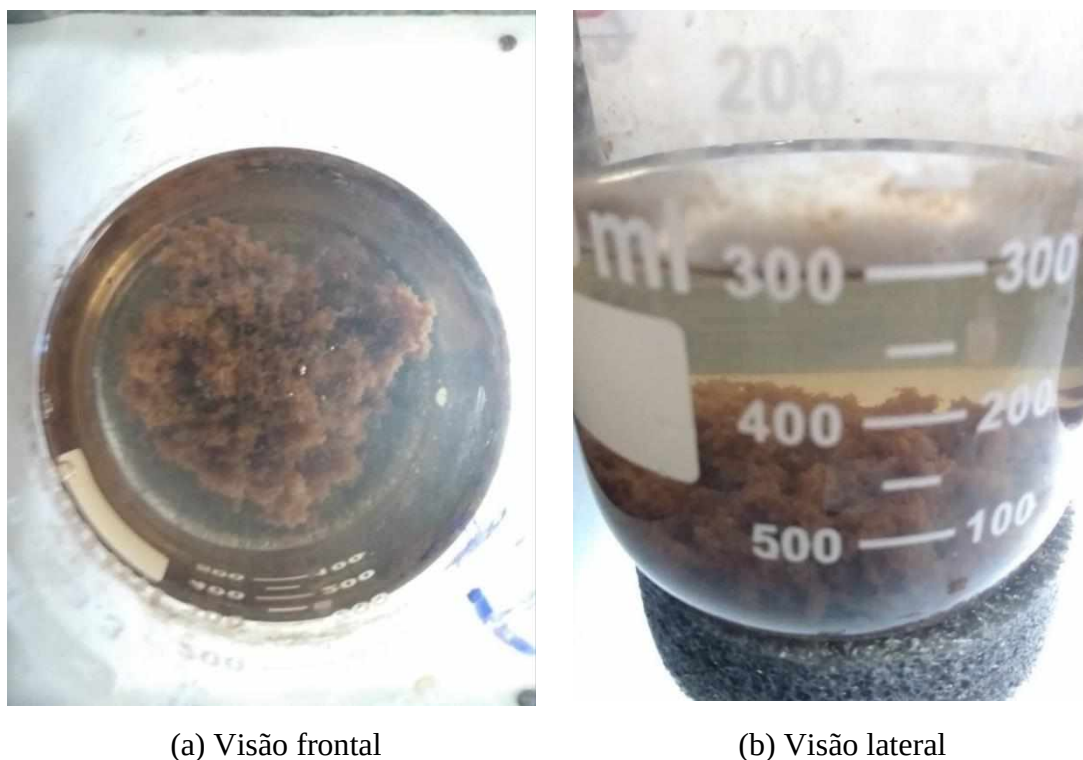
pH alcalinização		pH 12		pH 11	
		Remoção de turbidez (%)	Redução do volume de lodo (%) *	Remoção de turbidez (%)	Redução do volume de lodo (%) *
pH de coagulação	9	$74,1 \pm 0,18$	-10	$50,7 \pm 0,27$	17
	8	$80,2 \pm 0,56$	7	$52,0 \pm 1,46$	32
	7	$45,5 \pm 1,01$	-1	$15,0 \pm 0,71$	-3

*Os dados em negativo representam um aumento no volume de lodo gerado, enquanto que os positivos representam uma diminuição (redução) no volume de lodo gerado.

Fonte: a autora.

A partir dos resultados obtidos observa-se que houve uma interação favorável entre os polieletrólitos de cargas opostas (tanino catiônico e poliacrilamida aniônica). Verifica-se que as maiores remoções de turbidez ocorreram para pH de coagulação 8, com subsequente diminuição da remoção de turbidez pelo abaixamento do pH (pH 7). Assim, o polímero catiônico (tanino) possibilitou a formação de flocos expansivos estáveis que, após a adição do polieletrólito aniônico (poliacrilamida aniônica), tornaram-se mais densos promovendo maiores remoções de turbidez e redução do volume de lodo formado, em relação ao tratamento apenas com tanino catiônico. A PAM-A adicionada após o coagulante catiônico favoreceu a formação de pontes resultando em flocos secundários maiores e mais compactos. A Figura 20 apresenta o aspecto do lodo gerado após a adição de PAM-A.

Figura 20. Aspecto dos flocos gerados com a *dual-flocculation*.



Fonte: a autora.

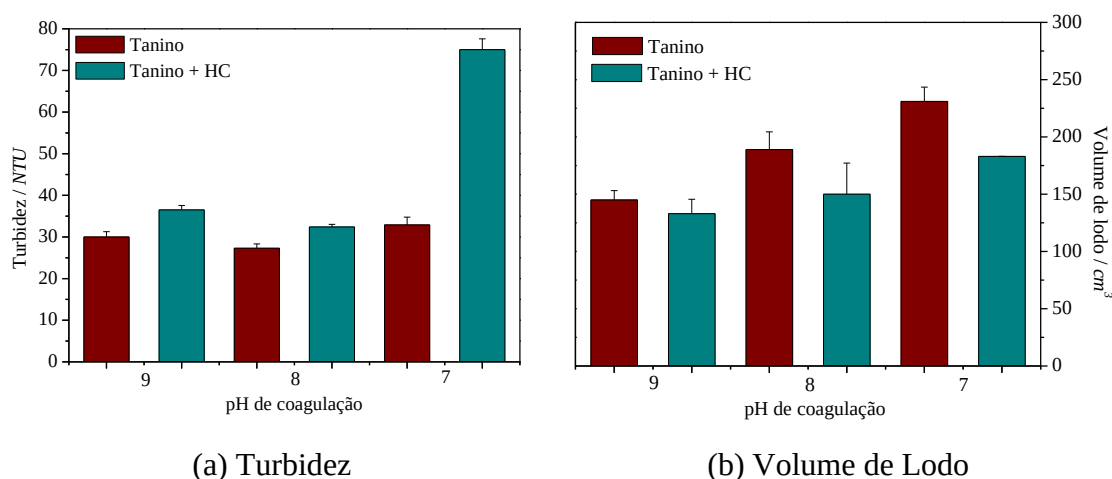
Como mostrado na visão frontal da Figura 20, o lodo gerado não ocupou todo o fundo do recipiente. Os flocos formados após a adição de PAM-A são maiores e mais agregados do que aqueles formados somente com o tanino catiônico. Este resultado mostra que o mecanismo de *dual-flocculation* pode ter uma vantagem sobre os sistemas de floculação de um único

polímero, uma vez que apresentou menores turbidez em todas as faixas de pHs estudadas e, em alguns casos, menores volumes de lodo gerado.

5.6. Investigação do uso das hemiceluloses catiônicas associadas ao tanino catiônico

Para investigar a atuação das hemiceluloses catiônicas como auxiliares de coagulação, foi preparado uma solução conjunta com o tanino catiônico (solução 3T:1HC, ou seja 75% de tanino catiônico e 25% de hemicelulose catiônica). A ação associada tinha como premissa que houvesse algum tipo de interação entre o tanino catiônico e as hemiceluloses catiônicas (ácidos e bases de Lewis ou ligações de hidrogênio) e tal solução resultasse em um efeito sinérgico de atuação no processo de coagulação. Para esta etapa foi selecionado o pH de equalização igual à 11, que até então obteve os melhores resultados. A Figura 21 traz uma comparação entre os resultados do tratamento somente com o tanino catiônico e do tratamento utilizando a solução conjunta entre tanino catiônico e hemicelulose catiônica (Tanino + HC).

Figura 21. Variação de: (a) turbidez e (b) volume de lodo, na ausência (vermelho) e presença (verde) do auxiliar de coagulação HC, para pH de equalização 11.



Fonte: a autora.

Como observado na Figura 21 a interação entre o tanino catiônico e a hemicelulose catiônica não se mostrou favorável para redução da turbidez, visto que, em toda faixa de pH estudada, a turbidez foi maior do que aqueles anteriormente obtidos no tratamento somente com tanino catiônico. A menor turbidez para este tratamento foi de $32,41 \pm 0,7$ NTU, no pH de

coagulação igual à 8. Porém, foi observado uma influência positiva na redução do volume de lodo, visto que se obteve uma redução de até 21% no volume de lodo formado (para pH de coagulação igual a 8) quando se comparado ao tratamento apenas com tanino catiônico. A Tabela 9 apresenta os dados da Figura 21 em termos de Remoção de turbidez e Redução de volume de lodo, que foram calculados através das Equações 5 e 6, respectivamente.

$$\text{Remoção de Turbidez (\%)} = \left(\frac{\text{Turbidez}_{\text{tanino}} - \text{Turbidez}_{\text{tanino+HC}}}{\text{Turbidez}_{\text{tanino}}} \right) \times 100$$

Equação 5

$$\text{Redução do volume de lodo (\%)} = \left(\frac{\text{Vol. lodo}_{\text{tanino}} - \text{Vol. lodo}_{\text{tanino+HC}}}{\text{Vol. lodo}_{\text{tanino}}} \right) \times 100$$

Equação 6

Tabela 9. Variação de remoção de turbidez e redução do volume de lodo utilizando a solução conjunta de tanino catiônico e HC, calculados em relação ao tratamento apenas com tanino catiônico.

		Remoção de turbidez (%) *	Redução do volume de lodo (%)
pH de coagulação	9	-21,7 ± 1,1	8,3
	8	-18,7 ± 0,6	20,6
	7	-128,0 ± 0,71	20,8

*Os dados em negativo representam uma diminuição na remoção de turbidez.

Fonte: a autora.

Tanto o tanino catiônico quanto as hemiceluloses catiônicas são macromoléculas e quando colocadas em solução conjunta, existe uma primeira interação entre tanino-hemiceluloses. O resultado dessa interação apresenta características favoráveis ao tratamento do efluente, visto que conseguiu reduzir maiores volumes de lodo do que em relação ao uso do tanino catiônico de forma separada. O mecanismo de interação entre ambos provavelmente seja do tipo ligações de hidrogênio ou mesmo de ácidos e bases de Lewis. Desta forma, é possível

concluir que a ação conjunta de tanino catiônico com hemiceluloses catiônicas garantem um melhor tratamento para este efluente em relação à redução do volume de lodo.

Para trabalhos posteriores, sugere-se a aplicação das hemiceluloses catiônicas sozinhas ou em diferentes proporções.

5.7. Mecanismo de *dual-flocculation* em relação ao tratamento com solução conjunta de tanino catiônico e hemicelulose catiônica

Para avaliar o mecanismo de *dual-flocculation* no tratamento utilizando a solução conjunta de tanino e hemicelulose catiônica, foi adicionado poliacrilamida aniônica ao tratamento que obteve o melhor resultado na fase anterior, ou seja, pH de equalização igual à 11 e de coagulação igual à 8. A Tabela 10 apresenta a comparação de resultados de volume de lodo gerado e remoção de turbidez em relação ao efluente bruto (inicial), para o tratamento do efluente utilizando tanino e PAM-A e utilizando a solução conjunta de tanino e hemicelulose catiônica mais PAM-A. Para isso, a turbidez final foi medida e utilizada no cálculo de remoção de turbidez, segundo as Equações 7 e 8, respectivamente.

$$\text{Remoção de Turbidez (\%)} = \left(\frac{\text{Turbidez}_{\text{bruto}} - \text{Turbidez}_{\text{tanino+PAM-A}}}{\text{Turbidez}_{\text{bruto}}} \right) \times 100$$

Equação 7

$$\text{Remoção de Turbidez (\%)} = \left(\frac{\text{Turbidez}_{\text{bruto}} - \text{Turbidez}_{\text{tanino/HC+PAM-A}}}{\text{Turbidez}_{\text{bruto}}} \right) \times 100$$

Equação 8

Tabela 10. Comparação da remoção de turbidez e de volume de lodo gerado no tratamento do efluente industrial utilizando tanino separadamente e solução conjunta de tanino e hemicelulose catiônica, após adição de PAM-A.

Parâmetro	Tanino + PAM-A	Tanino/HC + PAM-A
Remoção de turbidez (%)	98,8 ± 1,46	99,1 ± 0,34
Volume de Lodo (cm ³)	129 ± 16,9	103 ± 8,3

Fonte: a autora.

Como observado na Tabela 10, a remoção de turbidez para o tratamento utilizando a solução conjunta de tanino e HC mais PAM-A obteve 99,1% de remoção de turbidez, enquanto que o tanino atuando sozinho mais PAM-A obteve 98,8%. Em comparação ao volume de lodo, a solução conjunta também obteve vantagem relação ao tratamento somente com o tanino, visto que reduziu em torno de 20 % o volume de lodo gerado.

Os resultados obtidos sugerem uma interação favorável da solução conjunta com o polieletrólito aniônico, uma vez que a adsorção de PAM-A na estrutura dos flocos proporcionou uma redução ainda maior da turvação residual e no volume de lodo gerado. A Figura 22 apresenta o aspecto do lodo gerado após a adição de PAM-A no tratamento utilizando a solução conjunta de tanino catiônico e HC.

Figura 22. Aspecto visual do lodo gerado no tratamento utilizando a solução conjunta de tanino catiônico e HC, após adição de PAM-A.



Fonte: a autora.

5.8. Investigação do uso de SAC em substituição a PAM-A

Foi investigado o potencial do uso de sulfato de acetato de celulose (SAC) em substituição a PAM-A, propondo assim um tratamento a partir apenas de fontes renováveis. A Figura 23 apresenta a comparação dos resultados de remoção de turbidez (Equação 9) e volume de lodo utilizando SAC e PAM-A no sistema de *dual-flocculation*, para o tratamento utilizando solução conjunta de Tanino e HC, para pH de equalização 11 e de coagulação 8.

$$\text{Remoção de Turbidez (\%)} = \left(\frac{\text{Turbidez}_{T+HC} - \text{Turbidez}_{T+HC+PAM-A \text{ ou } SAC}}{\text{Turbidez}_{T+HC}} \right) \times 100$$

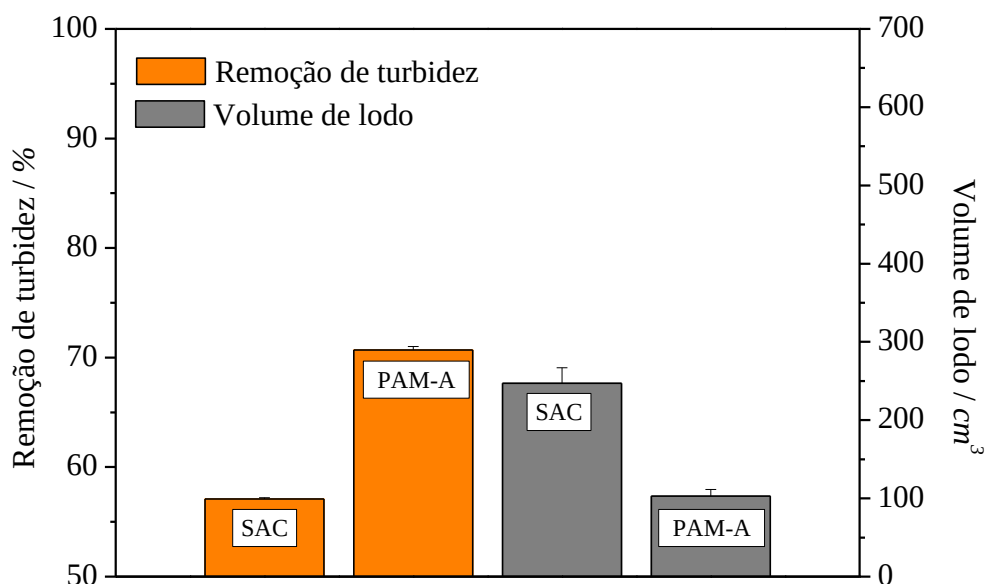
Equação 9

Onde:

Turbidez T_{+HC} : turbidez obtida no tratamento utilizando solução conjunta de tanino catiônico e HC.

Turbidez $T_{+HC+PAM-A}$ ou SAC : turbidez obtida após aplicação de PAM-A ou SAC, no tratamento utilizando solução conjunta de tanino catiônico e HC.

Figura 23. Comparação da remoção de turbidez (em laranja) e de volume de lodo gerado (em cinza) no tratamento do efluente industrial utilizando SAC ou PAM-A, no mecanismo de *dual-flocculation*.



Fonte: a autora.

Como observado na Figura 23, a adição de SAC aumentou a remoção de turbidez em até 57 % em relação ao tratamento utilizando a solução conjunta de tanino e HC, enquanto que PAM-A proporcionou um aumento na remoção de 71%, nas mesmas condições. Em ambos os casos, foi observado uma melhora na remoção de turbidez, sugerindo que a aplicação de polieletrólitos de cargas opostas no tratamento auxilia na remoção da turbidez, já que os polímeros de cargas opostas podem adsorver sobre a partícula, reduzindo a carga das partículas e desestabilizando a suspensão (FAN et al., 2000). Em relação ao volume de lodo formado, após adição de SAC, formou-se 247 cm^3 de lodo enquanto que para PAM-A o volume de lodo formado foi de 103 cm^3 . A Figura 24 apresenta o aspecto do lodo formado para o tratamento utilizando SAC como polieletrólito.

Figura 24. Aspecto do lodo formado utilizando SAC como polieletrólito, em substituição da PAM-A.



(a) Visão lateral



(b) Visão aproximada

Fonte: a autora.

No tratamento de efluente, a adição de um primeiro polímero, tem a proposta de servir de "âncora" para a adsorção do segundo polímero. A adição inicial do polímero por si só produz flocos primários, que crescem em flocos binários após a adição do segundo polímero (FAN et al., 2000).

5.9. Conclusão parcial

A condição que apresentou maior remoção de turbidez e menor volume de lodo formado para o tratamento utilizando tanino catiônico foi pH de equalização igual a 11 e de coagulação igual a 8. Quando adicionado a PAM-A para *dual-flocculation* das amostras, esses mesmos valores de pHs continuaram a promover as maiores remoções de turbidez e reduções de volume de lodo, mostrando que esses valores de pHs são os mais apropriados para o tratamento do efluente de processamento de milho.

As hemiceluloses catiônicas foram utilizadas como auxiliares de coagulação, na proporção 3TC:1HC, e contribuiu para o tratamento na redução de volume de lodo se comparado apenas com a aplicação de tanino catiônico. A *dual-flocculation* se mostrou

vantajosa tanto na remoção de turbidez quanto na redução do volume de lodo, tanto com a PAM-A, quanto com o SAC. A adição do polímero aniônico (SAC e PAM) foi responsável pelo crescimento do floco primário e produção de flocos binários. Este proporcionou melhoramento na qualidade do efluente.

A Tabela 11 apresenta os valores obtidos de remoção de turbidez (em relação ao efluente bruto) e volume de lodo formado para todos os tratamentos estudados neste trabalho, nos pHs de equalização igual a 11 e pH de coagulação igual a 8. A remoção de turbidez foi calculada pela Equação 10.

$$\text{Remoção de Turbidez (\%)} = \left(\frac{\text{Turbidez}_{\text{bruto}} - \text{Turbidez}_{\text{final}}}{\text{Turbidez}_{\text{bruto}}} \right) \times 100$$

Equação 10

Tabela 11. Comparação da remoção de turbidez e volume de lodo para os tratamentos estudados.

Parâmetro	TC	TC + PAM-A	TC:HC	TC:HC + PAM-A	TC:HC + SAC
Remoção de turbidez	97,5	98,8	97,1	99,1	98,7
Volume de lodo	189	129	150	103	247

Fonte: a autora.

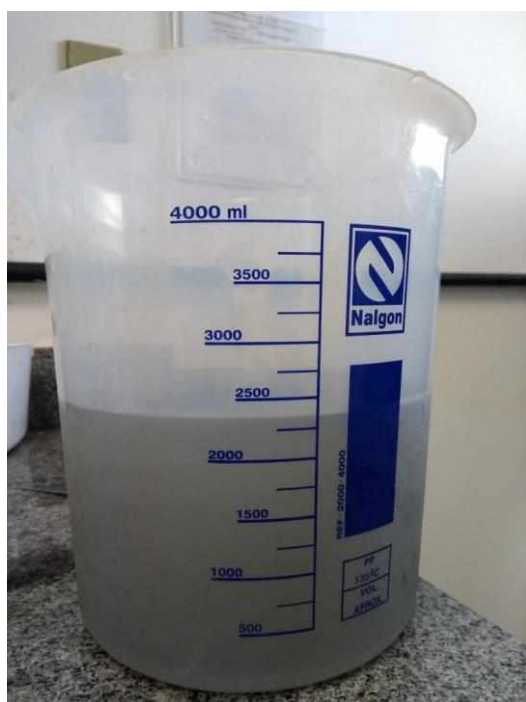
5.10. Caracterização analítica do efluente tratado

A Tabela 12 traz a comparação da caracterização analítica do efluente tratado em relação ao efluente bruto. É possível notar uma remoção de turbidez superior a 99 %, e uma diminuição dos sólidos suspensos totais de 50%. O pH das amostras tratadas ficaram em torno de 8, e a cor visual mudou de cinza opaco para um aspecto translúcido (a cor amarronzada adquirida pelo efluente se deve a coloração do tanino catiônico), como mostrado na Figura 25.

Tabela 12. Comparação analítica entre o efluente bruto e o efluente tratado.

Parâmetro	Efluente bruto	Efluente tratado
Turbidez (NTU)	>1100	9,5
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	880	440
pH	4-5	8
Cor aparente	Cinza opaco	Translúcido

Fonte: a autora.

Figura 25. Comparação entre a cor aparente do: (a) Efluente bruto e (b) Efluente tratado.

(a) Efluente bruto



(b) Efluente tratado

Fonte: a autora

Os resultados sugerem que é possível adequar alguns parâmetros críticos de efluentes industriais através do tratamento com a utilização de polímeros de fontes renováveis.

6. CONCLUSÕES

De um modo geral, a metodologia de tratamento físico-químico estabelecida gerou informações imprescindíveis para o entendimento das condições de tratamento para o efluente industrial oriundo do processamento de milho. Na rota de tratamento proposta a partir de coagulante de fonte renovável, foram estabelecidas as faixas ideais de pH, tanto de alcalinização/equalização quanto para a coagulação, sendo pH 11 e 8, respectivamente, no qual o tanino catiônico atuou de forma mais efetiva, possibilitando maiores remoções de turbidez e formação de menores volumes de lodo. A melhor faixa de dosagem de tanino para o efluente em questão está entre 0,4 e 0,7 g/L, visto que foi nessa faixa em que os melhores resultados de remoção de turbidez e menor volume de lodo gerado se apresentaram.

O tratamento do efluente do processamento de milho utilizando as hemiceluloses catiônicas como auxiliar de coagulação se mostrou vantajoso quando utilizado em uma solução conjunta com o tanino (solução 3:1), visto que apresentou uma redução de até 21% nos volumes de lodo gerados, quando comparado ao tratamento apenas com tanino catiônico. Os derivados catiônicos de hemiceluloses geralmente apresentam alta solubilidade na água, o que é um aspecto importante dos polieletrólitos utilizados para tratamento efluentes. Considerando a abundância de hemiceluloses na biomassa lignocelulósica, a produção e aplicação de seus derivados são muito importantes e parece ser uma alternativa interessante a ser estudada.

A adição de um polieletrólito de carga oposta (PAM-A) produziu flocos maiores e mais adensados quando comparado ao tratamento com tanino catiônico e hemiceluloses catiônicas, o que proporcionou uma redução ainda maior no volume de lodo gerado e uma remoção de turbidez de quase 100%. Apesar de apresentar resultados um pouco menos eficientes que a PAM-A, o SAC produzido neste trabalho a partir da casca do amendoim possui características de polieletrólito devido a presença dos grupos sulfato, que ajudaram na sua atuação como auxiliar de coagulação para o tratamento de efluente industrial de processamento de milho, e se apresenta como alternativa viável para substituição da PAM-A.

Dessa forma, podemos concluir que o tratamento de efluentes industriais provenientes do processamento de milho pode ser realizado utilizando polímeros de fontes renováveis, sendo esta uma vantagem do ponto de vista da sustentabilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA BRASIL. Produção e exportação de milho devem crescer na safra 2018/2019. Disponível em: <<http://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2018-08/producao-e-exportacao-de-milho-devem-crescer-na-safra-20182019>>. Acesso em: 10 nov. 2019.
- ARMIRTHARAJAH, A.; O'MELIA, C.R. Coagulation processes: destabilization, mixing and flocculation. In: AWWA, Pontius, F.W. (Eds.), *Water Quality and Treatment, a Handbook of Community Water Supplies*, fourth ed. McGraw-Hill, New York. 1990.
- BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J. Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent. *Desalination*, [s.l.], v. 249, n. 1, p.353-358, nov. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.01.039>
- BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; DÁVILA-ACEDO, M. A. Optimization of the synthesis of a new coagulant from a tannin extract. *Journal Of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 186, n. 2-3, p.1704-1712, fev. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.075>
- BENETTI, A. D. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, [s.l.], v. 13, n. 3, p.247-248, set. 2008. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522008000300001>.
- BHUPTAWAT, H., FOLKARD, G. K., CHAUDHARI, S. Innovative physicochemical treatment of wastewater incorporation moringa oleifera seed coagulant. *Journal of Hazardous Materials*, v. 142, n. 1, p. 477-482. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.044>
- BIGAND, V.; PINEL, C.; PEREZ, D. S.; RATABOUL, F.; HUBER, P.; PETIT-CONIL, M. Cationisation of galactomannan and xylan hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers*, [s.l.], v. 85, n. 1, p.138-148, abr. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.02.005>
- BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 03 de dezembro de 2017.
- CARDOSO, W. S.; PINHEIRO, F. A.; MACHADO, F. P.; BORGES, J. T. S.; RIOS, S. A. *Indústria do Milho*. Disponível em: <<https://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/889387/1/MilhoBiofortificado003.pdf>>. Acesso em: 03 maio de 2018.

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

CHAUVELON, G.; BULÉON, A.; THIBAUT, J-F, DOUBLIER, SAULNIER, L. Preparation of sulfoacetate derivatives of cellulose by direct esterification. Carbohydrate Research, 338,743-750, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6215\(03\)00008-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6215(03)00008-9).

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, [s.l.], v. 26, n. 11, p.2178-2189, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2014.09.024>.

CPMTC, Centro de Pesquisas Professor Manoel Teixeira da Costa. Disponível em: <<http://www.cpmtc-igc-ufmg.org/laboratorios2.htm>>. Acesso em: 02 de fevereiro de 2018.

DEQUI, Departamento de Engenharia Química da UFRGS. Disponível em: <http://www.enq.ufrgs.br/labs/files/Texto_sobre_FTIR.pdf> Acesso em: 02 de fevereiro de 2018.

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

DI BERNARDO, L. Métodos e técnicas de tratamento de água. Rio de Janeiro: ABES, V. 1. 1993.

EBELING, J. M.; OGDEN, S. R.; SIBRELL, P. L.; RISHEL, K. L. Application of Chemical Coagulation Aids for the Removal of Suspended Solids (TSS) and Phosphorus from the Microscreen Effluent Discharge of an Intensive Recirculating Aquaculture System. North American Journal of Aquaculture, 66, 198–207, 2004.

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

FAN, A.; TURRO, N. J.; SOMASUNDARAN, P. A study of dual polymer flocculation. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 162, 141-148, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00252-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00252-6)

FIFE, J.G. Process for flocculating suspensions, British Patent No. GB899721, 1962.

FLATEN, T. P. Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water. *Brain Research Bulletin*, [s.l.], v. 55, n. 2, p.187-196, maio 2001. Elsevier BV.
[http://dx.doi.org/10.1016/s0361-9230\(01\)00459-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0361-9230(01)00459-2).

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

GAUTHIER, E., FORTIER, I., COURCHESNE, F., PEPIN, P., MORTIMER, J., GAUVREAU, D. Aluminum Forms in Drinking Water and Risk of Alzheimer's Disease. *Environmental Research*, [s.l.], v. 84, n. 3, p.234-246, nov. 2000. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1006/enrs.2000.4101>

GONÇALVES, R.F.; PIOTTO, Z.C.; RESENDE, M.B. Influência dos Mecanismos de Coagulação da Água Bruta na Reciclagem de Coagulantes em Lodos de Estações de Tratamento de Água. in: 19º CONGRESSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Foz do Iguaçu, 1997.

GRAHAM, Nigel et al. Characterisation and coagulation performance of a tannin-based cationic polymer: A preliminary assessment. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, [s.l.], v. 327, n. 1-3, p.9-16, set. 2008. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.05.045>.

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

HU C.-Y., LO S.-L., CHANG C.-L., CHEN F.-L., WU Y.-D., MA, J.L. Treatment of highly turbid water using chitosan and aluminum salts, *Sep. Purif. Technol.*, v. 104, p. 322-326. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.11.016>

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

LANDIM A. S., RODRIGUES FILHO G., SOUSA R. M. F., RIBEIRO E. A. M., DE SOUZA F. R. B., VIEIRA J. G., ASSUNÇÃO R. M. N., CERQUEIRA D. A. Application of cationic hemicelluloses produced from corn husk as polyelectrolytes in sewage

treatment. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, [s.l.], v. 23, n. 4, p.468-472, 2013.

<http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2013.054>

LEE, C. S., ROBINSON, J., CHONG, M. F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety And Environmental Protection*, [s.l.], v. 92, n. 6, p.489-508, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010>.

LEE, C., LIU, J. C. Enhanced sludge dewatering by dual polyelectrolytes conditioning. *Water Research*, [s.l.], v. 34, n. 18, p.4430-4436, 15 dez. 2000. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00209-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00209-8)

LIPATOV, Y. Polymer blends and interpenetrating polymer networks at the interface with solids. *Progress In Polymer Science*, [s.l.], v. 27, n. 9, p.1721-1801, nov. 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00021-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00021-7)

LO MONACO, P. A. V., MATOS, A. T., PEREIRA, M. dos S., EUSTÁQUIO JÚNIOR, V., BATISTA, A. P. da S., BAKER, S. A. A. Efeito da adição de diferentes substâncias químicas no extrato de sementes de moringa utilizado como coagulante no tratamento de esgoto sanitário. *Engenharia Agrícola, Jaboticabal*, v. 33, n. 5, p. 1038-1048, Oct. 2013. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0100-69162013000500015.

MAGALHÃES, Antônio Sávio G. et al. Application of ftir in the determination of acrylate content in poly (sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels. *Química Nova*, [s.l.], v. 35, n. 7, p.1464-1467, 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422012000700030>.

MANDA, I.K. M.; CHIDYA, R. C. G.; SAKA, J. D. K.; BISWICK, T. T. Comparative assessment of water treatment using polymeric and inorganic coagulants. *Physics And Chemistry Of The Earth, Parts A/b/c*, [s.l.], v. 93, p.119-129, jun. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pce.2015.09.008>.

MCLACHLAN, D. R. C. Aluminium and the risk for alzheimer's disease. *Environmetrics*, [s.l.], v. 6, n. 3, p.233-275, maio 1995. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/env.3170060303>.

MENDES, C. G. N. Estudo da coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis. São Carlos. 144p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 1989.

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

NASCIMENTO, B. Síntese e caracterização do sulfato de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, para aplicação como aditivo na construção civil. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

NASCIMENTO, B.; RODRIGUES FILHO, G.; FRIGONIE, S.; SOARES, H. M.; MEIRELES, C. S.; CERQUEIRA, D. A.; VALENTE, A. J. M.; CARVALHO, R. A.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MOTTA, L. A. C. Application of cellulose sulfoacetate obtained from sugarcane bagasse as an additive in mortars. Journal of Applied Polymer Science, 124, 510–517, 2012.

NDABIGENGESERE, A., NARASIAH, K. S., TALBOT, B. G. Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using Moringa oleifera. Water Research, v.29, p.703-710, 1995. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00161-Y](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00161-Y)

OTTERPOHL, R., GROTTKER, M., LANGE, J., Sustainable water and waste management in urban areas. Water Science and Technology. v. 35, n. 9, p.121–133, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00190-X](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00190-X)

ÖZACAR, M.; ŞENGİL, İ. Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles. Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, [s.l.], v. 229, n. 1-3, p.85-96, nov. 2003. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2003.07.006>

ÖZACAR, M. Effectiveness of tannins obtained from valonia as a coagulant aid for dewatering of sludge. Water Research, [s.l.], v. 34, n. 4, p.1407-1412, mar. 2000. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00276-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00276-6)

PAL, S.; MAL, D.; SINGH, R.p.. Cationic starch: an effective flocculating agent. Carbohydrate Polymers, [s.l.], v. 59, n. 4, p.417-423, mar. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.06.047>.

PANDEY, K. K.; PITMAN, A. J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. International Biodeterioration & Biodegradation, 52, 151 160, 2003.

PARK, SOO-JIN; SEO, MIN-KANG. Intermolecular Force. Interface Science And Composites, [s.l.], p.1-57, 2011. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-375049-5.00001-3>.

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

POZZOBON, L., KEMPKA, A. P. Sementes de moringa oleifera na clarificação de efluente de indústria de ingredientes para alimentação animal: Comparação com o coagulante convencional e estudo das condições operacionais. Engevista, v. 17, n. 2, p. 196-206, 2015. <https://doi.org/10.22409/engevista.v17i2.595>

RAVINA, L; MORAMARCO, N. Everything you want to know about Coagulation & Flocculation. Zeta-Meter, Ed. 4rded, Stanunton, Virginia, 1993.

REN, J. L.; LIU, C. F.; SUN, R. C.; DIAO, S; LIU, J. C. Preparation and characterization of sugarcane bagasse hemicellulosic derivatives containing quaternary ammonium groups in various media, e-Polymers, v. 061, p. 1-9, 2007. <https://doi.org/10.1515 / epoly.2007.7.1.716>.

REN, J. L.; SUN, R. C.; LIU, C. F.; CHAO, Z. Y.; LUO, W. Two-step preparation and thermal characterization of cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride hemicellulose polymers from sugarcane bagasse. Polymer Degradation, v. 91, p. 2579-2587, 2006. <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, p. 347-357, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.06.002>

REN, J.; PENG. F.; SUN, R-C.; KENNEDY, J. F. Influence of hemicellulosic derivatives on the sulfate kraft pulp strength. Carbohydrate Polymers, [s.l.], v. 75, n. 2, p.338-342, jan. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.08.011>

RENAULT, F., SANCEY, B., BADOT, P.-M., CRINI, G. Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach. European Polymer Journal, [s.l.], v. 45, n. 5, p.1337-1348, maio 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.12.027>.

RIBEIRO, E. A. M.; DE SOUZA, F. R. B.; AMARAL, F. A.; RODRIGUES FILHO, G.; DE SOUSA, R. M. F.; VIEIRA, J. G.; COSTA, T. F. R.; THOMPSON JUNIOR, J. P.; DE ASSUNÇÃO, R. M. N.; CANOBRE, S. C.. Utilização de hemiceluloses catiônicas, obtidas a partir do aproveitamento da palha de milho, associadas com tanino para o tratamento de efluentes de lavanderia industrial. *Química Nova*, [s.l.], p.17-24, 19 ago. 2016. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20160147>.

RIBEIRO, E. A.; RODRIGUES FILHO, M. G.; ROZENO, N. S.; NOGUEIRA, J. M. B. A.; RESENDE, M. A.; THOMPSON JUNIOR, J. P.; VIEIRA, J. G.; CANOBRE, S. C.; AMARAL, F. A.. Polymeric polyelectrolytes obtained from renewable sources for biodiesel wastewater treatment by dual-flocculation. *Express Polymer Letters*, [s.l.], v. 11, n. 6, p.504-517, 2017. Department of Polymer Engineering, Scientific Society of Mechanical Engineering. <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.47>.

RONDEAU, V., JACQMIN-GADDA H., COMMENGES, D., DARTIGUES, J-F.. Re:aluminum in drinking water and cognitive decline in elderly subjects: the Paquid cohort.. *American Journal of Epidemiology*, Oxford University Press (OUP), v. 154, n. 3, p.288-90, 2001. <https://doi.org/10.1093/aje/154.3.288-a>

ROUX, D.G.; FERREIRA, D.; HUNDT, H.K.L.; MALAN, E. Structure, stereochemistry, and reactivity of natural condensed tannins as a basis for their extended industrial application. *Applied Polymer Symp.* v. 28, 335, 1975.

SCHOENHALS, M. Avaliação da eficiência do processo de flotação aplicado ao tratamento primário de efluentes de abatedouro avícola. Dissertação de Pós-graduação. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.

SCHOFIELD, P; MBUGUA, D.m; PELL, A.n. Analysis of condensed tannins: a review. *Animal Feed Science And Technology*, [s.l.], v. 91, n. 1-2, p.21-40, maio 2001. [https://doi.org/10.1016/S0377-8401\(01\)00228-0](https://doi.org/10.1016/S0377-8401(01)00228-0)

SILLANPÄÄ, M.; NCIBI, M. C.; MATILAINEN, A.; VEPSÄLÄINEN, M. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. *Chemosphere*, [s.l.], v. 190, p.54-71, jan. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.113>

SPINELLI, V. A. Quitosana: Polieletrólito Natural para o Tratamento de Água Potável. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis – SC, 2001. Tese (Mestrado).

STRAZZI, SUELI. Derivados do milho são usados em mais de 150 diferentes produtos industriais. Visão Agrícola. n° 13, 2015.

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

TEBBUTT, T.H.Y. Principles of Water Quality Control, fourth ed. Pergamon Press Ltd, Oxford, England, p. 10-157, 1998.

TRAMONTINI, M., ANGIOLINI, L. Mannich Bases. Chemistry and Uses, CRC Press, Boca Raton, 1994.

VIEIRA, R. G. P., RODRIGUES FILHO, G., DE ASSUNÇÃO, R. M. N., MEIRELES, C. S., VIEIRA, J. G., DE OLIVEIRA, J. S. Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. Carbohydrate Polymers, 67(2, p. 182-189), 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.05.007>.

WANG, J-P., CHEN, Y-Z., GE, X-W., YU, H-Q. Optimization of coagulation–flocculation process for a paper-recycling wastewater treatment using response surface methodology. Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, [s.l.], v. 302, n. 1-3, p.204-210, jul. 2007. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.02.023>.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. Fuel, 86, 1781-1788, 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>

YIN, C.-Y. Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. Process Biochemistry, [s.l.], v. 45, n. 9, p.1437-1444, set. 2010. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2010.05.030>.

YU, X.; SOMASUNDARAN, P. Role of Polymer Conformation in Interparticle-Bridging Dominated Flocculation. Journal Of Colloid And Interface Science, [s.l.], v. 177, n. 2, p.283-287, fev. 1996. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0033>