



DESLIGNIFICAÇÃO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA DA PALHA DE MILHO PELO MÉTODO OXIDATIVO ÁCIDO PARA EXTRAÇÃO DE HEMICELULOSE VISANDO A SÍNTESE DE UM COAGULANTE

Felicio, B. R.¹, Tomé, A. G.¹, Silva, L. R.¹, Freitas, A. B.¹, Amaral, F. A.¹

¹*Laboratório de análise eletroquímica e tratamento de efluentes (LAETE), Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila, 2121, CEP 38408-100. *fabioamaral@ufu.br

RESUMO

A palha de milho (PM) é uma biomassa lignocelulósica que pode ser utilizada para obtenção de biopolímeros aplicados como coagulantes naturais no tratamento de efluentes. Desta forma, investigou-se a aplicação de hemiceluloses catiônicas (HC) provenientes da PM como coagulante natural. Essas foram extraídas pelo método oxidativo clorito-sódio/ ácido acético e cationizadas com cloreto de 2,3-propil-trimetil-amônio (ETA). FTIR das HC revelaram uma banda de 1477 cm^{-1} , indicativo da inserção do grupo catiônico em sua estrutura (amina) e grau de substituição (GS), obtido por análise elementar, de $0,39 \pm 0,01$. A eficiência do coagulante foi testada nas dosagens 6,25 a 50 ppm e pH de 5 a 11. A condição ótima do tratamento físico-químico de efluente sintético de laticínio na sedimentação, foi de 18,75 ppm em pH 11 com remoções de turbidez, cor verdadeira e DQO de 83,74%, 93,33% e 55,67%, respectivamente, demonstrando a eficácia do coagulante catiônico extraído do resíduo agroindustrial.

Palavras-chave: Resíduo agroindustrial, Biopolímero, Coagulante natural, Tratamento físico-químico.

1. INTRODUÇÃO

A palha de milho, resíduo agroindustrial, tem se destacado como uma fonte promissora para a produção de coagulantes orgânicos devido ao seu menor impacto ambiental comparado aos coagulantes químicos inorgânicos (Kapse e Samadder, 2021).

Dessa forma, a aplicação de um pré tratamento para extração das frações de biomassa apresenta caráter essencial para valorar o resíduo. Nesse contexto, os métodos de extração dos compostos presentes na biomassa lignocelulósica têm como principal objetivo pré-extrair a hemicelulose da biomassa, quebrar as ligações da lignina e acessar a celulose presente na parede celular das plantas (Ribeiro, 2021).

Conforme a finalidade almejada, podem ser utilizados métodos específicos para solubilizar a lignina, hidrolisar completamente a fração de hemicelulose e degradar total ou parcialmente os componentes restantes. Nesse sentido, a oxidação por meio do método clorito-ácido, que utiliza uma solução combinada de ácido acético e clorito de sódio sob condições suaves, é reconhecida como um método eficaz para a remoção de lignina como revela os trabalhos de Landim et al. (2013), Ribeiro et al. (2016), Castro (2020) e Pacheco et al. (2022). Quando acidificada, a solução de clorito de sódio se dissocia em um ânion cloro altamente reativo (ClO_2^-) e um ânion cloreto (Cl^-), que atuam removendo seletivamente a lignina.

Como uma alternativa promissora, os coagulantes orgânicos, obtidos a partir de resíduos da biomassa lignocelulósica, têm se destacado por serem menos tóxicos, biodegradáveis e provenientes de fontes renováveis, abordando assim as preocupações ambientais (Liu et al., 2019). Dessa forma, dentre estes polímeros de origem natural, destacam-se as hemiceluloses catiônicas, sintetizadas e extraídas pelo método de deslignificação, tecnologia de pré-tratamento, e modificada quimicamente para uso no tratamento de efluentes.

Deste modo, o presente trabalho objetiva a extração de hemiceluloses pelo método de deslignificação através da oxidação com clorito de sódio junto ao ácido acético, e sua respectiva caracterização estrutural (hemiceluloses naturais e cationizadas), obtidas da palha de milho, quanto em sua aplicação como coagulante natural no tratamento físico de efluente industrial em ensaio de *JarTest*.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Deslignificação da palha de milho para extração das hemiceluloses naturais

A deslignificação pelo método Clorito-ácido ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaClO}_2$) ocorreu conforme descrito por Vieira et al., 2012, a partir de 15 g de casca de milho foram misturados com água destilada na proporção de 1:20 (g/mL) e aquecidos a 75 °C por 30 min. Em seguida houve a adição de ácido acético (CH_3COOH) e clorito de sódio (NaClO_2) na proporção de 1:1,5 (mL/g) a cada 1 h e mantidos sob agitação por 4 h. A mistura reacional foi resfriada a 5 °C por 20 min e filtrada com sucessivas lavagens de água destilada até coloração esbranquiçada. O resíduo fibroso obtido (holocelulose) foi seco em estufa a 75 °C por 6 h.

2.2. Síntese das hemiceluloses catiônicas (HC) pelo processo clorito-ácido (CL-ETA)

Para síntese de hemiceluloses catiônicas, 6 g de hemiceluloses naturais foram misturadas em 60 mL de água destilada e aquecidas a 60 °C em banho-maria por 30 minutos. Foi adicionado 8,4 g de hidróxido de sódio, seguido de 40,8 mL de cloreto de 2,3-epoxi-propil-trimetil-amônio (ETA) após 20 minutos. Posteriormente, adicionou-se 13,2 g de hidróxido de sódio e a mistura foi agitada a 60 °C por 5 horas. Após resfriamento e neutralização com ácido clorídrico 37% (v/v) até pH 7, a solução foi vertida em etanol (96%) e passado 24 h, as HC foram filtradas à vácuo.

3. Caracterização das hemiceluloses naturais e hemiceluloses catiônicas do processo CL-ETA

3.1. Caracterização Espectroscópica por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para identificar os principais grupos funcionais indicativos do processo de cationização das hemiceluloses. Além disso, utilizou-se um espectrofotômetro na

região compreendida entre 4000 e 400 cm⁻¹ para obtenção dos espectros vibracionais na região do infravermelho.

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

As amostras de hemiceluloses naturais e catiônicas foram analisadas para determinar a porcentagem em massa de Carbono (C), Hidrogênio (H) e Nitrogênio (N). O grau de substituição (GS) foi calculado com base nas quantidades de Nitrogênio e Carbono, usando a Equação 1, para identificar o processo de substituição dos agentes cationizantes e a criação de cargas na estrutura das hemiceluloses.

$$GS = \frac{60 * \%N}{14 * \%C - 72 * \%N} \quad \text{Equação (1)}$$

Em que:

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

%C - porcentagem de carbono determinado por análise elementar;

60 - Massa molar de carbonos da molécula de xilose;

14 - Massa molar de nitrogênio presente no grupo substituinte catiônico;

72 - Massa molar de carbonos acoplados ao grupo substituinte catiônico (nitrogênio quaternário).

4. Testes de tratabilidade do efluente sintético de laticínio

Os ensaios de tratabilidade foram desenvolvidos por meio do uso de efluente sintético de laticínio, que se deu pelas etapas de coagulação, floculação e sedimentação (30 minutos). Os parâmetros de resposta foram turbidez, cor verdadeira e DQO. A determinação da eficiência de remoção (%) foi calculada conforme a Equação 2.

$$E(\%) = \left(\frac{V_i - V_f}{V_i} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação (2)}$$

Em que:

E = eficiência de remoção, em %;

V_i = valor inicial;

V_f = valor remanescente final

5. Estabelecimento dos Diagramas de coagulação

Os diagramas de coagulação foram estabelecidos a partir da variação de concentrações das hemiceluloses catiônicas e pH do efluente com os pontos de 6,25; 12,5; 18,75; 25; 37,5 e 50 ppm, variando em pHs de 6; 7; 8; 9; 10 e 11, totalizando 36 pontos. O método adaptado de Kringing no software Surfer 16 (2016) permitiu a interpolação dos diagramas de coagulação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização Espectroscópica por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 2 está disposto o espectro de FTIR das hemiceluloses naturais (HN CL) (Figura 2a) e em comparação com as hemiceluloses catiônicas (HC CL-ETA) (Figura 2b). Em complemento, estão apresentadas na Tabela 1 as atribuições das bandas vibracionais observadas nos materiais estudados e descritas na literatura.

Figura 1 - Espectros de Infravermelho (FTIR) de hemiceluloses naturais HN-CL e Hemiceluloses Catiônicas HC-CL.

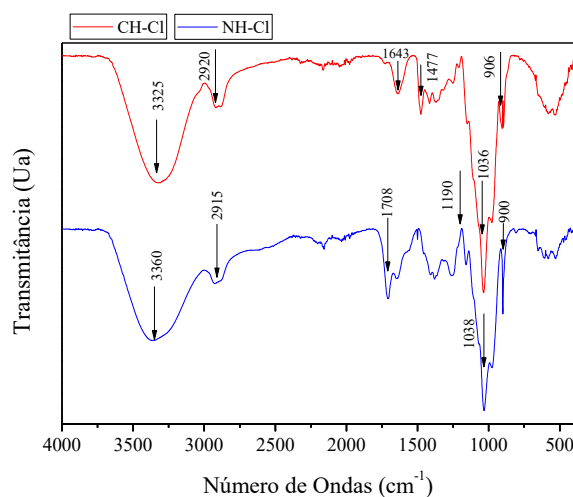


Tabela 1 - Descrição das atribuições das bandas dos espectros de FTIR das hemiceluloses naturais e hemiceluloses catiônicas HC CL-ETA.

Atribuições	Comprimento de onda (cm ⁻¹)			
	HN – CL	HC CL-ETA	HC Pacheco et al. 2022	HC Tomé et al. 2023
Estiramento C-H	2915	2920	2920	2888
Estiramento C=O (Ácido glicurônico)	1708	1643	1739	1636
Deformação angular C-H	-	1477	1475	1480
Deformação C-O de anéis e ligações β-glicosídicas	900	918	893	902
Estiramento C-C	1190	-	1112	1192

O estiramento C-H são bandas bem definidas nos gráficos de FTIR das HN e HC, presentes em macromoléculas de biomassa lignocelulósica (celulose, lignina e hemicelulose) (Pacheco et al., 2022). Observa-se em todos os espectros uma banda intensa em 1035 cm⁻¹, que corresponde ao estiramento de éter com álcoois primários (C-OH), e uma banda menos intensa, mas visível, em 893 cm⁻¹, que caracteriza a deformação C-O entre os anéis de xilana, associada à ligação β-glicosídica (WANG *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2020).

Na faixa de 1600 a 1100 cm⁻¹, observa-se a maior evidência de modificação estrutural das hemiceluloses após cationização. Em torno de 1480 cm⁻¹, há uma pequena deformação nas curvas de FTIR das CH-Cl, indicando deformações angulares de ligações C-H do grupamento metila (-CH₃) do agente cationizante ETA, sugerindo eterificação da molécula.

As vibrações de ligações C-N, que indicariam a presença do grupamento amina nas hemiceluloses, são difíceis de detectar nos gráficos de FTIR, pois aparecem na faixa de 1240 a 1030 cm^{-1} com baixa intensidade e são sobrepostas por outras ligações, como estiramentos de éter (C-O-C) e ligações entre carbonos, sinais naturais nas hemiceluloses (Tomé et al., 2023; Pacheco et al., 2022). Assim, os espectros de FTIR confirmam o processo de cationização das hemiceluloses naturais pelo método clorito-ácido.

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

O grau de substituição das hemiceluloses catiônicas em comparação com as hemiceluloses naturais, foram conduzidas análises elementares das hemiceluloses tanto naturais (HN) quanto catiônicas (HC). Os resultados médios para HN-CL foram: Carbono (%) de 37,60 ($\pm 0,30$), Hidrogênio (%) de 6,56 ($\pm 0,07$) e Nitrogênio (%) de 0. Para HC-CL, Carbono (%) com 39,01 ($\pm 0,30$), Hidrogênio (%) com 7,70 ($\pm 0,38$) e Nitrogênio (%) com 2,43 ($\pm 0,05$).

Portanto, evidencia-se que nas hemiceluloses naturais (HN) não há presença de nitrogênio na molécula. Este fato é comprovado ao observar na análise elementar das hemiceluloses catiônicas (HC) o grupamento amina adicionado a molécula, reforçado pelo FTIR.

3.3. Tratamento físico-químico de Efluente Sintético de Laticínios por HC CL-ETA

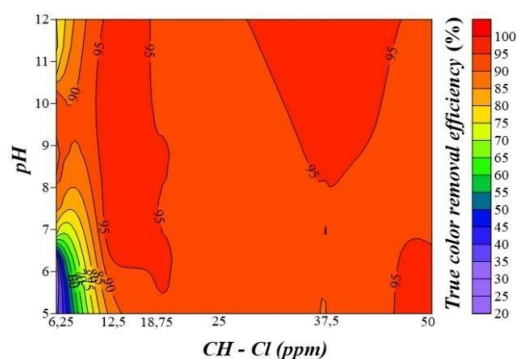
A caracterização analítica do efluente sintético de laticínio bruto apresentou os valores médios de pH 7,92, turbidez (NTU) de 157,67 ($\pm 2,87$), cor verdadeira (mg Pt L^{-1}) de 176,47 (± 0) e DQO (mg $\text{O}_2 \text{L}^{-1}$) de 150,37 ($\pm 3,39$). A cor aparente e a turbidez foram aferidas em triplicata conforme procedimentos descritos no Standard Methods of Examination Water and Wastewater (SMEWW), da 23ª edição de 2017.

3.4. Estabelecimento dos Diagramas de coagulação

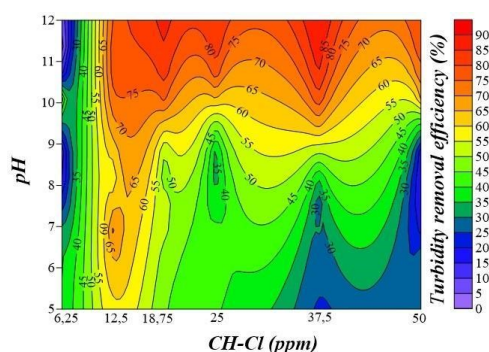
A Figura 4 apresenta diagramas de coagulação construídos a partir de 36 amostras, utilizando hemiceluloses catiônicas (HC-Cl) em concentrações de 6.25 a 50

ppm, e variação de pH de 6 a 11, para avaliar remoção de cor verdadeira, turbidez e DQO. As dosagens selecionadas para os testes foram determinadas com base na eficiência ótimo de 50 ppm identificada por Alves (2022).

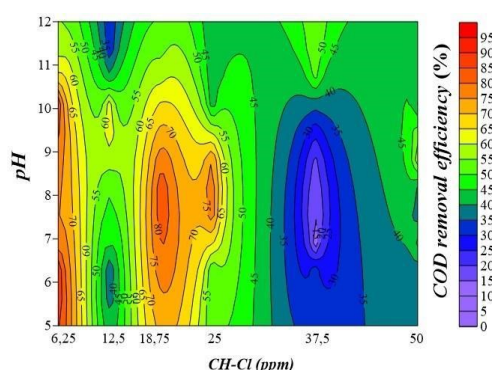
Figura 2 - Diagramas de coagulação para os coagulantes HC-Cl tendo (a) cor verdadeira, (b) turbidez, e (c) demanda química de oxigênio (DQO).



(a)



(b)



(c)

Em todas as dosagens, as hemiceluloses catiônicas removeram mais de 90% da cor para pH básicos, semelhante ao observado por Tomé *et al.* 2023 e Pacheco *et al.* (2022). Em relação aos pHs neutro e ácido, ocorreu uma ampliação para a maior

parte das dosagens, uma vez que para os estudos de Tomé *et al.* 2023 e Pacheco *et al.* (2022) os pH ótimos de coagulação concentraram-se na região básica (pH 11).

A eficiência de remoção de turbidez apresentou 80% em pH 11, como demonstrado pela figura 2b, para dosagens de 12,5 ppm e em pH acima de 9. O coagulante HC-CL relacionado a eficiência de redução de DQO apresentou para as dosagens de 37,5 a 50 ppm e pH de 5 a 9, faixas de menor desempenho de remoção da carga orgânica. Em dosagens de 6,35 a 18,75 em pHs de 5 a 10 obteve-se faixas de maiores remoções da demanda química de oxigênio, indicando uma redução eficaz da carga orgânica na água.

A partir dos ensaios do diagrama de coagulação, foi definido pH de coagulação 10,94, dosagem de coagulante 18,75 ppm para eficiência de remoção de turbidez, cor e DQO com 83,74%, 93,33% e 55,67%.

3. CONCLUSÕES

Os espectros de FTIR mostraram fortes indícios de cationização devido ao aumento da intensidade da banda (1477 cm^{-1}) de grupamentos metila ($-\text{CH}_3$) dada pela inserção do agente cationizante (ETA) na estrutura das hemiceluloses naturais (HN), uma vez que essa banda não apareceu no espectro das HN. A análise elementar corroborou com os resultados obtidos no FTIR demonstrando o nitrogênio nas hemiceluloses catiônicas, enquanto nas hemiceluloses naturais não evidenciaram a inserção do agrupamento metila proveniente do agente cationizante ETA indicando eterificação da molécula e presença de nitrogênio. Por meio da análise elementar foi possível quantificar o grau de substituição sendo $0,39 \pm 0,01$ para a amostra HC CL-ETA, valores semelhantes àqueles encontrados por Pacheco (2022) e Tomé (2023), de $0,32 \pm 0,01$ e $0,38 \pm 0,05$, respectivamente.

Na etapa de aplicação do coagulante HC CL-ETA, a condição ótima para o tratamento físico-químico de efluente sintético de laticínio na sedimentação, foi de 18,75 ppm em pH 11 para o HC CL-ETA com remoções de turbidez, cor verdadeira e DQO de 83,74%, 93,33% e 55,67%, respectivamente. Analisando os parâmetros isoladamente, foram obtidas remoções maiores que 85% de turbidez e remoções de cor maiores que 95%.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo auxílio de participação coletiva em eventos pelo Edital 13/2023 processo (PCE-00336-24) e bolsas concedidas. A Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

REFERÊNCIAS

ALVES, A. G. T. **Investigação de hemicelulose catiônica - sintetizada a partir do resíduo agroindustrial casca de amendoim - como coagulante natural no tratamento de efluente industrial de laticínio**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal de Uberlândia, p. 1–82, 23 jun. 2022. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/36126>.

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

CHOY, S. Y.; PRASAD, K. M.; WU, T. Y.; RAGHUNANDAN, M. E.; RAMANAN, R. N. **Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification**. *Journal of Environmental Sciences*, v. 26, n. 11, p. 2178–2189, 1 nov. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.JES.2014.09.024>.

KAPSE, G.; SAMADDER, S. R.; **Moringa oleifera seed defatted press cake based biocoagulant for the treatment of coal beneficiation plant effluent**. *Journal of Environmental Management*, 296, 113202, 2021.

KURNIAWAN, S. B.; ABDULLAH, S. R. S.; IMRON, M. F.; SAID, N. S. M.; ISMAIL, N.; HASAN, H. A.; OTHMAN, A. R.; PURWANTI, I. F. **Challenges and Opportunities of Biocoagulant/Biofloculant Application for Drinking Water and Wastewater Treatment and Its Potential for Sludge Recovery**. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2020, Vol. 17, Page 9312, v. 17, n. 24, p. 9312, 12 dez. 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph17249312>.

LIU, H.; LIU, Z.; HUI, L.; LIU, H.; LIU, P.; ZHANG, F.; A, X.; WENA, Y.; WU, S. **Cationic cellulose nanofibers as sustainable flocculant and retention aid for reconstituted tobacco sheet with high performance.** *Carbohydrate Polymers*, 210, 372–378, 2019.

PACHECO, I. DA S.; ALVES, A. G. T.; SANTANA, L. C.; RIBEIRO, E. A. M.; CANOBRE, S. C.; AMARAL, F. A. **Performance of cationic hemicelluloses arising from peanut shell residue from agroindustry in application as primary coagulant in physical-chemical treatment of dairy wastewater.** *Journal of Water Process Engineering*, v. 47, p. 102661, 1 jun. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2022.102661>.

RIBEIRO, E. A. M. **Cationização em meio aquoso de NaOH / ureia da celulose proveniente de biomassa em um sistema hidrotérmica de microondas.** 2021. 26 p. Relatório de pesquisa pós-doutorado - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021. Disponível em: <file:///C:/Users/Windows%2010/Downloads/Relat%C3%B3rio%20posdoc%2020-21%20Elaine%20Primeiro%20Relat%C3%B3rio.pdf>

SANTOS, E. O.; RIBAS, P. P.; COSTA, C. C.; GONZÁLES, P. L. S. **Resíduo da agroindústria como coagulante natural em estação de tratamento de efluente.** *Revista Brasileira de Meio Ambiente*, v. 9, p. 189-200, 2021. DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.4558396>.

SMEWW. AMERICAN PUBLIC HEALT ASSOCIATION. **Standard methods for examination of water and wastewater.** 23 rd ed. Washington: ALPA, 2017.

TOMÉ, A. G.; RIBEIRO, E. A. M.; LIMA, M.; Brocenschi, R. F.; RIBEIRO, L. N. M.; AMARAL, F. A. **Biorefinery of Peanut Shell Agroindustrial Lignocellulosic Waste for Synthesis of a Natural Coagulant Applied in the Treatment of Dairy Wastewater.** *J. Environ. Chem. Eng.* 2023, 11 (6), 111535. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111>

VIEIRA, R. G. P.; FILHO, G. R.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; CARLA, C.; VIEIRA, J. G.; OLIVEIRA, G. S. **Synthesis and characterization of methylcellulose from**

sugar cane bagasse cellulose. Carbohydrate Polymers, v. 67, n. 2, p. 182-189, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2006.05.007>.

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

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

DELIGNIFICATION OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS FROM CORN STRAW BY THE ACID OXIDATIVE METHOD FOR EXTRACTION OF HEMICELLULOSE AIMED AT THE SYNTHESIS OF A COAGULANT

ABSTRACT

Corn straw (CM) is a lignocellulosic biomass that can be used to obtain biopolymers applied as natural coagulants in effluent treatment. Thus, the application of cationic hemicelluloses (HC) from CM as a natural coagulant was investigated. These were extracted by the oxidative sodium chlorite/acetic acid method and cationized with 2,3-propyl-trimethyl-ammonium chloride (ETA). FTIR of the HC revealed a band at 1477 cm⁻¹, indicative of the insertion of the cationic group in its structure (amine) and degree of substitution (DS), obtained by elemental analysis, of 0.39 ± 0.01. The coagulant efficiency was tested at dosages of 6.25 to 50 ppm and pH from 5 to 11. The optimal condition for the physical-chemical treatment of synthetic dairy effluent in sedimentation was 18.75 ppm at pH 11 with removals of turbidity, true color and COD of 83.74%, 93.33% and 55.67%, respectively, demonstrating the effectiveness of the cationic coagulant extracted from the agro-industrial residue.

Keywords: Agro-industrial residue, Biopolymer, Natural coagulant, Physical-chemical treatment.

