

ATUAÇÃO DE UM MATERIAL ORGÂNICO NATURAL: A HEMICELULOSE CATIÔNICA, NO TRATAMENTO DE EFLUENTE POR FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD)

Oliveira Almeida¹, A.C; Tomé, A.G¹.; Silva, L.R¹.; Freitas, A.B¹.; Amaral, F.A.¹

(1) Laboratório de Análise eletroquímica e tratamento de efluentes (LAETE),
Universidade Federal de Uberlândia.

*fabioamaral@ufu.br

RESUMO

Embora muitos flocculantes sejam eficazes na separação sólido-líquido, os flocos grandes podem dificultar a sedimentação. Foi estudado o uso de hemiceluloses extraídas da palha de milho (PM) como flocculante polimérico natural em flotação por ar dissolvido (FAD). A PM foi deslignificada por *OxiOrganosolv* e cationizada (HC) por eterificação, a deslignificação mostrou-se suficiente para obtenção dos biopolímeros (51,06 % celulose e 34,61% hemiceluloses). A caracterização das hemiceluloses, através de espectroscopia FT-IR e grau de substituição, confirmou a eficácia da cationização. A aplicabilidade no tratamento de efluente sintético de laticínio (ESL) por FAD, foi feita mediante combinações estabelecidas no planejamento composto central (PCC), estipulado pelo software Statistica, cujas variáveis de dosagem do flocculante e pH de flocação foram estabelecidas. O flocculante mostrou-se altamente eficaz, removendo mais de 70% da turbidez. A FAD revelou-se um método eficiente para separação sólido-líquido, com o flocculante polimérico natural oferecendo uma solução promissora e sustentável.

Palavras-chave: palha de milho, subproduto agroindustrial, deslignificação, *OxiOrganosolv*, flocculante polimérico natural.

1 INTRODUÇÃO

Os flocculantes poliméricos naturais têm vantagens sobre os convencionais e sintéticos, como a alta disponibilidade de matéria-prima renovável e a ausência de riscos significativos à saúde, promovendo tecnologias sustentáveis (Teixeira *et al.*,

2017). Muitos são derivados de subprodutos de frutas, especiarias e subprodutos alimentícios.

O Brasil, grande produtor de milho, processará 299,27 milhões de toneladas na safra 2023/2024, uma redução de 6,4% em relação ao ciclo anterior, destacando-se como importante gerador de biomassa de milho (CONAB, 2024). Atualmente, os subprodutos de milho são usados principalmente em artesanato e embalagens culinárias, mas a mecanização da colheita tem dificultado sua utilização comercial (Teixeira *et al.*, 2007).

A flotação por ar dissolvido (FAD) é um método de separação sólido-líquido que utiliza microbolhas de oxigênio para promover a ascensão das partículas e a remoção do lodo gerado, surgindo como uma alternativa à sedimentação (Tomé *et al.*, 2023). Estudos mostram que a FAD é eficaz no tratamento de águas com alta turbidez e sólidos suspensos, com eficiência aumentada pelo uso de flocculantes e polímeros que facilitam a formação de flocos. Faustino (2018) destaca que cloreto férrico e flocculantes naturais, como Tanfloc SL, são eficazes na remoção de turbidez e metais dissolvidos.

O preparo da palha de milho envolveu deslignificação com peróxido de hidrogênio em meio alcoólico básico, seguida de cationização com cloreto de 2,3-epoxi-propil-trimetil-amônio (ETA) e NaOH. O peróxido de hidrogênio proporciona uma delignificação eficaz, preservando hemiceluloses com potencial para aplicações ambientais e oferecendo uma alternativa sustentável aos flocculantes sintéticos (Vieira *et al.*, 2014). O trabalho explora o uso das hemiceluloses extraídas da palha de milho como flocculante polimérico natural, utilizando a técnica FAD para promover a ascensão de subpartículas de baixa densidade.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Deslignificação da palha de milho por método *OxiOrganosolv*

A deslignificação pelo método *OxiOrganosolv* foi realizada conforme a patente BR 10 2024 006492-5 (2024).

2.2 Caracterização estrutural e espectroscópica das hemiceluloses cationicas (HC)

As medidas de FTIR foram realizadas em um espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR Frontier Single Range – MIR com um acessório ATR de cristal de diamante para obter espectros vibracionais na região do infravermelho, entre 4000 e 200 cm⁻¹, para análises de HN e HC.

2.3 Determinação do Grau de Substituição (GS) por Análise Elementar (AE)

As amostras de hemiceluloses catiônicas (HC) foram secas a 60 °C antes da análise elementar dos elementos carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) usando um equipamento EA 1110-CHNS/O da CE Instruments. O grau de substituição (GS) da HC foi calculado com a Equação 1.

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

Onde:

%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).

2.4 Determinação do Potencial Zeta

Hemiceluloses naturais (100 mg) foram solubilizadas em 10 mL de DMSO a 50% e agitadas por 48 h a 150 rpm a 25 °C. Hemiceluloses catiônicas foram solubilizadas em água (0,5 g/L), agitadas por 48 h a 150 rpm, e os pHs foram ajustados para 3, 5, 7, 9 e 11 com HCl e NaOH 0,1 mol L⁻¹. Os valores do potencial Zeta (mV) foram medidos com um equipamento Litesizer (Anton Paar Instruments). 1 mL de cada amostra foi analisado em uma cuvete omega, com o índice de refração ajustado ao solvente e tensão máxima de 200 V (25 °C, n=3) (Jiang *et al.*, 2014).

2.5 Planejamento composto central (PCC)

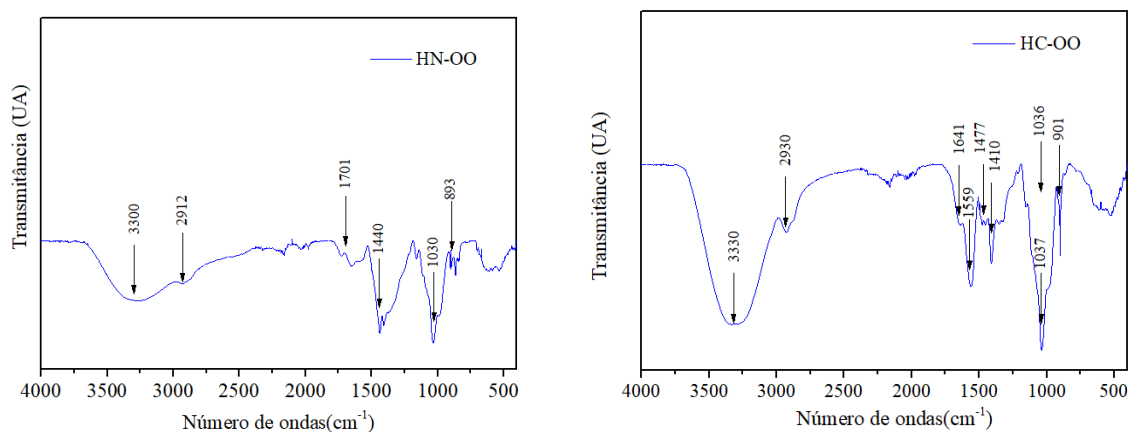
No planejamento composto central (PCC), foram escolhidas as variáveis dosagem do floculante (HC) e pH, com a eficiência de remoção de turbidez e demanda química de oxigênio (DQO) como variável resposta. Utilizando o software Statistica, foram definidos os valores mínimos e máximos das variáveis: pH de 6,0 a 8,0 e dosagem de 10 a 15 ppm. A análise estatística permitiu otimizar o processo de tratamento de efluentes, ajustando as variáveis para alcançar as melhores condições de eficiência e qualidade. Os testes de tratamento ESL envolveram a formulação do efluente sintético conforme um método específico descrito por Alves (2022).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Espectroscópica por Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Após caracterizar a holocelulose obtida da deslignificação, o objetivo foi cationizar as hemiceluloses. A figura 1 exibe os espectros FT-IR das hemiceluloses naturais (HN-OO) e catiônicas (HC-OO), e a Tabela 1 apresenta as atribuições das bandas vibracionais observadas, conforme descrito na literatura.

Figura 1 - Espectros de Infravermelho (FT-IR) de hemiceluloses naturais HN-OO e hemiceluloses catiônicas HC-OO.



Fonte: Os autores, 2024.

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

Atribuições	Comprimento de onda (cm ⁻¹)			
	HN OO	HC OO	HC Pacheco <i>et al</i> 2022	HC Alves 2022
Estiramento O-H	3300	3330	3340	3370
Estiramento C-H	2912	2930	2920	2888
Estiramento C=O	1701	1641	1739	1636
Deformação angular do CH ₂	1440	-	-	-
Deformação angular C-H	-	1477	1475	1480
Estiramento C-C	1187		1112	1192
Estiramento C-O-C (grupo éter)	1030	1037	1035	1044
Deformação C-O de aneis e ligação β-glicosídicas	893	901	893	902

Fonte: Os autores, 2024.

No espectro da HN-OO, destaca-se uma banda a 1440 cm⁻¹ relacionada a carbonila, conforme indicado por Fengel & Wegener (1983), que associam essa banda à oxidação de grupos fenólicos aromáticos em aldeídos e carbonilas. Os gráficos FT-IR das hemiceluloses naturais e catiônicas mostram bandas para o estiramento dos grupos hidroxila (OH) e C-H, típicas da biomassa lignocelulósica (Pacheco *et al.*, 2022). Uma banda intensa a 1037 cm⁻¹ em HC representa o estiramento de éter com álcoois primários (C-OH), e bandas a 893 cm⁻¹ em HN e 901 cm⁻¹ em HC caracterizam a ligação β-glicosídica (Wang *et al.*, 2015; Yu *et al.*, 2020).

As vibrações das ligações C-N, indicativas da inserção de grupos amina, são pouco visíveis devido à baixa intensidade e sobreposição com outras ligações, como o estiramento do grupo éter (C-O-C) e deformações de álcoois primários (Tomé *et al.*, 2023; Pacheco *et al.*, 2022). Apesar disso, os espectros FT-IR sugerem a cationização das hemiceluloses naturais, e a análise elementar foi realizada para determinar o grau de substituição (GS), que mede quantitativamente a cationização.

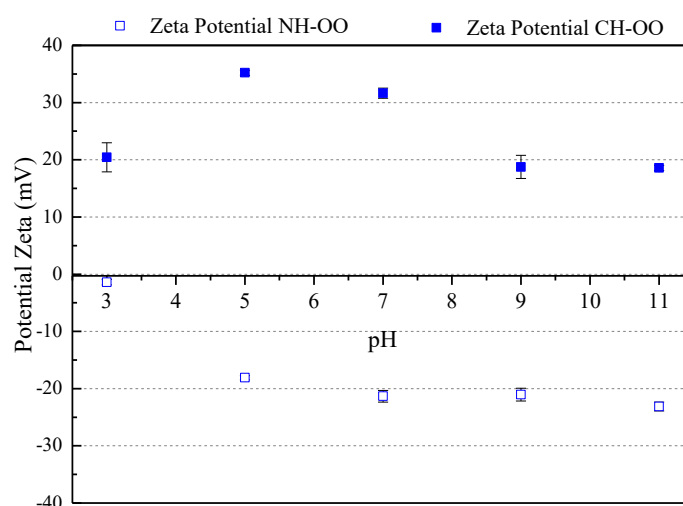
3.2 Caracterização das hemiceluloses naturais e hemiceluloses catiônicas por Análise Elementar (AE) e determinação do Grau de Substituição (GS)

A análise elementar revelou que as hemiceluloses naturais (HN) contêm 26,07% de carbono, 4,77% de hidrogênio e 0% de nitrogênio, enquanto as hemiceluloses catiônicas (HC) têm 38,59% de carbono, 7,64% de hidrogênio e 2,19% de nitrogênio. A ausência de nitrogênio nas HN e sua presença nas HC confirmam a cationização, apoiada pela caracterização FT-IR. O grau de substituição das HC foi de 0,354, consistente com os resultados de Pacheco *et al.* (2022) (0,32), Alves *et al.* (2022) (0,41) e Tomé *et al.* (2023) (0,38). As HC são, portanto, adequadas como polieletrólitos catiônicos para aplicação como flocculantes poliméricos naturais.

3.3 Efeitos superficiais: determinação do potencial zeta

A Figura 2 exibe os potenciais zeta das hemiceluloses em função do pH para determinar o pH isoelétrico. Os resultados confirmaram a reação de eterificação, com hemiceluloses naturais (HN) apresentando potenciais zeta negativos ($-19,18 \pm 0,97$ mV) e hemiceluloses catiônicas (HC) mostrando potenciais zeta positivos ($+31,65 \pm 0,89$ mV). Esses dados indicam a incorporação da cadeia lateral catiônica ($-\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$) nas hemiceluloses.

Figura 2 - Variação dos potenciais zeta em função do pH das hemiceluloses.



Fonte: Os autores, 2024.

Não foi observada transição de potencial zeta positivo para negativo em HN e HC devido à grande quantidade de cargas, que impediu que a proporção de H^+ e OH^-

equilibrasse as cargas positivas e negativas (Tomé *et al.*, 2023; Serrano-Lotina *et al.*, 2023).

3.4 Ensaios experimentais de Flotação por Ar Dissolvido (FAD) aplicando HC como floculante polimérico natural por PCC

A aplicabilidade do floculante polimérico HC com o método de separação sólido-líquido por FAD, mediante combinações estabelecidas no PCC, como apresentado na Tabela 2, resultou em desempenho no tratamento físico-químico de ESL com eficiência máxima de remoções de 75,30% e 82,55% de turbidez e DQO, respectivamente.

Tabela 2 – Efeito de remoção de turbidez e DQO.

pH	Dosagem (ppm)	Ef. Turbidez (%)	Ef. DQO (%)
6.000000	10.00000	55.68	72.74
6.000000	15.00000	54.76	66.20
8.000000	10.00000	65.19	74.37
8.000000	15.00000	75.30	68.65
5.585786	12.50000	29.13	71.92
8.414214	12.50000	67.61	76.43
7.000000	8.96447	64.59	82.55
7.000000	16.03553	65.95	60.48
7.000000	12.50000	65.95	69.47

Fonte: A Autores, 2024.

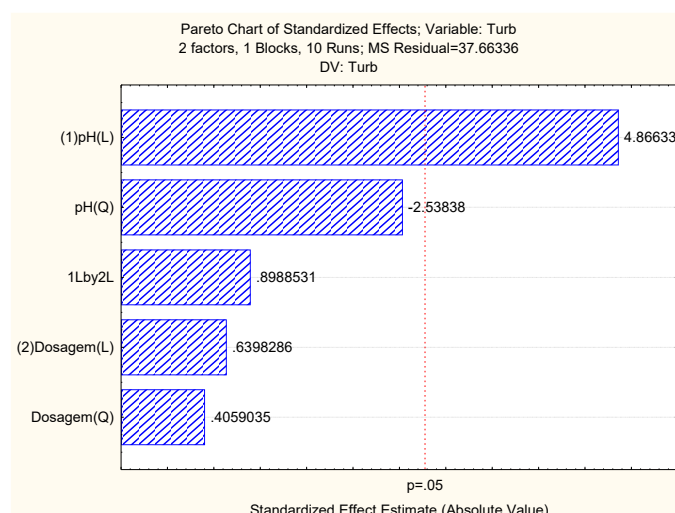
A Tabela 3 apresenta a análise de variância (ANOVA), a análise estatística do efeito das variáveis (pH e dosagem) na resposta de eficiência de remoção de turbidez indicada no diagrama de Pareto (figura 3) evidenciou efeito significativo do pH para 95% de confiança ($R=0,8949$) de maneira que para maiores remoções de turbidez, o pH precisava encontrar-se em regiões neutra e básica (pH maiores), ou seja, efeito positivo.

Tabela 3 – ANOVA turbidez.

Fator	ANOVA; Var.: Turb; R-sqr=.8949; Adj: 7636 (fad) 2 factors, 1 Blocks, 10 Runs: MS Residual=37.66336 DV: Turb				
	SS	df	MS	F	p
pH (L)	891.915	1	891.9151	23.68124	0.008241
pH (Q)	242.678	1	242.6783	6.44335	0.064091
Dosagem (L)	15.419	1	15.4186	0.40938	0.557092
Dosagem (Q)	6.205	1	6.2053	0.16476	0.705589
1L para 2L	30.430	1	30.4296	0.80794	0.419548
Erro	150.653	4	37.6634	-	-
SS total	1434.045	9	-	-	-

Fonte: A Autores, 2024.

Figura 3 – Diagrama de Pareto turbidez.



Fonte: A Autores, 2024.

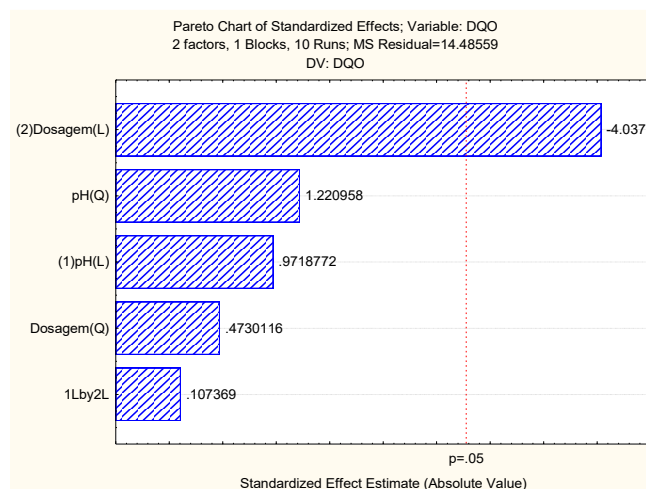
Já para o DQO, a Tabela 4 apresenta a ANOVA para 95% de confiança com R igual a 0,8242. O diagrama de Pareto (figura 4) evidenciou que a dosagem teve efeito significativo negativo, ou seja, quanto maiores foram as dosagens de HC, menor foi a eficiência de remoção de DQO.

Tabela 4 – ANOVA DQO.

ANOVA; Var.:DQO; R-sqr=.8242; Adj.:.6045 (fad) 2 factors, 1 Blocks, 10 Runs; MS Residual=14.48559					
Fator	DV: DQO				
	SS	df	MS	F	p
pH (L)	13.6823	1	13.6823	0.94455	0.386145
pH (Q)	21.5942	1	21.5942	1.49074	0.289148
Dosagem (L)	236.1686	1	236.1686	16.30369	0.015633
Dosagem (Q)	3.2410	1	3.2410	0.22374	0.660861
1L para 2L	0.1670	1	0.1670	0.01153	0.919666
Erro	57.9423	4	14.4856	-	-
SS total	329.5992	9	-	-	-

Fonte: A Autores, 2024.

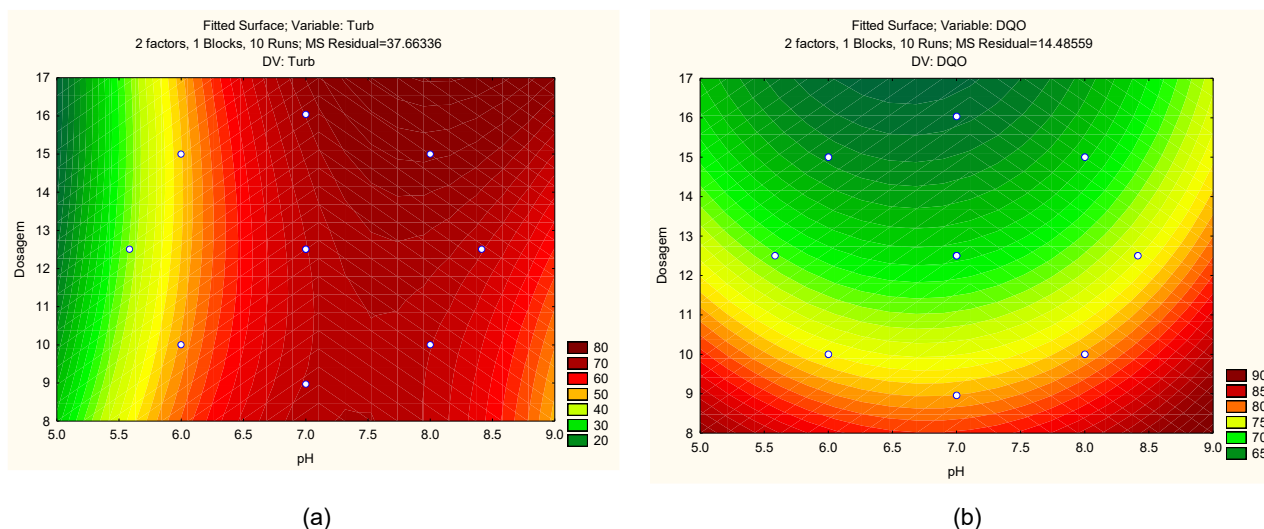
Figura 4 – Diagrama de Pareto DQO.



Fonte: A Autores, 2024.

Na figura 5, está apresentado a superfície de resposta para a eficiência de remoção de turbidez e DQO. Corroborando com o diagrama de Pareto é observado que para a turbidez, a região com maiores eficiência concentram-se próximo ao pH 7,5 entre as dosagens (ppm) 15 e 17. Já para o DQO destacou-se dosagens mais baixas do floculante, ou seja, maiores dosagens de HC resultam em menores eficiências de remoção de DQO, Tomé *et al.* (2023) sugere que nessas regiões há excesso de coagulante resultando em HC remanescentes no efluente aumentando a demanda química de oxigênio.

Figura 5 – Superfície de resposta para remoção turbidez (a) e DQO (b).



Fonte: A Autores, 2024.

Por meio dos resultados obtidos foi realizado estudo estatístico de desejabilidade pelo software Statistica indicando os pontos ideais para melhores eficiências de remoções com o uso das HC por FAD, sendo pH 7 com dosagem de 12,5 ppm.

4 CONCLUSÕES

As hemiceluloses catiônicas (HC) aplicadas no tratamento de efluente sintético de laticínio (ESL) utilizando a flotação por ar dissolvido (FAD) como método de separação sólido-líquido resultou em eficiências de remoção de turbidez para os maiores pHs investigados, ou seja, na região neutra/básica, enquanto para DQO as melhores eficiências ocorreram para as menores dosagens 8 a 11 ppm indicando um limiar para dosagem de HC para remoção de DQO.

Portanto, as HC aplicadas juntamente a FAD apresentam-se como método físico-químico de tratamento de efluentes para o ESL suficientes para promover cerca de 75% de turbidez e 68% DQO no ensaio utilizando 15 ppm em pH 8. A análise estatística indicou uma desejabilidade para eficiência máxima em pH 7 e dosagem de 12,5 ppm.

AGRADECIMENTOS

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

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>.

ALVES, A. G. T. *et al.* Investigation of new natural coagulant - cationic hemicellulose associated with cationic tannin - for coagulation/dissolved air flotation (C/DAF) in the

treatment of industrial effluent. **Revista Ambiente & Água**, v. 17, n. 4, p. e2824, 29 ago. 2022. DOI: <https://doi.org/10.4136/AMBI-AGUA.2824>.

ALVES, R. C. **Influência da granulometria do bagaço de cana-de-açúcar na solubilização de hemicelulose e produção de açúcares fermentáveis**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista, p. 1–64, 27 jul. 2018. DOI: <https://doi.org/10.17616/R31NJN39>.

BR 10 2024 0064 92 5 *INPI*. Available in: <https://busca.inpi.gov.br/pePI/servlet/PatenteServletController?Action=detail&CodPedido=1738114&SearchParameter=BR%2010%202024%20006492%205%20%20%20%20%20%20&Resumo=&Titulo=> (accessed 2024-05-16).

Čerović, Lj. S.; Milonjić, S. K.; Todorović, M. B.; Trtanj, M. I.; Pogozhev, Y. S.; Blagoveschenskii, Y.; Levashov, E. A. Point of Zero Charge of Different Carbides. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, 297 (1), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.10.012>.

CONAB- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO ADMINISTRADOR SUMAC. **Brasil deve produzir 299,27 milhões de toneladas de grãos na safra 2023/2024**. Brasília-DF: , 2024. (Nota técnica). Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/5615-brasil-deve-produzir-299-27-milhoes-de-toneladas-de-graos-na-safra-2023-2024>>.

Hao, X.; Quach, L.; Korah, J.; Spieker, W. A.; Regalbuto, J. R. The Control of Platinum Impregnation by PZC Alteration of Oxides and Carbon. *J. Mol. Catal. Chem.* **2004**, 219 (1), 97–107. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.04.026>.

Jiang, H.; Chen, Q.; Ge, J.; Zhang, Y. Efficient Extraction and Characterization of Polymeric Hemicelluloses from Hybrid Poplar. *Carbohydr. Polym.* **2014**, 101, 1005–1012. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.030>.

LIVIA MARQUES FAUSTINO. Flotação por ar dissolvido aplicada à clarificação de água de elevada turbidez. 2 out. 2018.

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. *J. Water Process Eng.* **2022**, 47, 102661. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102661>.

RIBEIRO, E. A. M. *et al.* Utilização de hemiceluloses catiônicas, obtidas a partir do aproveitamento da palha de milho, associadas com tanino para o tratamento de efluentes de lavanderia industrial. **Química Nova**, v. 40, p. 17–24, 19 ago. 2016. DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20160147>.

Serrano-Lotina, A.; Portela, R.; Baeza, P.; Alcolea-Rodriguez, V.; Villarroel, M.; Ávila, P. Zeta Potential as a Tool for Functional Materials Development. *Catal. Today* **2023**, 423, 113862. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.08.004>.

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

Teixeira, M. R.; Camacho, F. P.; Sousa, V. S.; Bergamasco, R. Green technologies for cyanobacteria and natural organic matter water treatment using natural based products. *Journal of Cleaner Production* 2017, 162, 484. [CrossRef]

Tomé, A. G.; Ribeiro, E. A. M.; Lima, M.; Brocenschi, R. F.; Ribeiro, L. N. M.; Amaral, e 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>

VIEIRA¹, R. et al. **ESTUDO DO PROCESSO DE HIDROLISE DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS DO MILHO PARA PRODUÇÃO DE BIOETANOL.** [s.l: s.n.].

Wang, S.; Hou, Q.; Kong, F.; Fatehi, P. Production of Cationic Xylan–METAC Copolymer as a Flocculant for Textile Industry. *Carbohydr. Polym.* **2015**, 124, 229–236. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.02.015>.

Yu, H.; Wang, J.; Yu, J.-X.; 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. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2020**, 27 (21), 26502–26510. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09055-x>.

Zhu, B.; Xia, P.; Ho, W.; Yu, J. Isoelectric Point and Adsorption Activity of Porous G-C₃N₄. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 344, 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.086>.

ABSTRACT:

Although many flocculants are effective in solid-liquid separation, large flocs can hinder sedimentation. The use of hemicelluloses extracted from corn straw (CS) as a natural polymeric flocculant in Dissolved Air Flotation (DAF) was studied. The CS was delignified using OxiOrganosolv and cationized (HC) through etherification. The delignification was sufficient to obtain the biopolymers (51.06% cellulose and 34.61% hemicelluloses). Characterization of the hemicelluloses, through FT-IR spectroscopy and degree of substitution, confirmed the effectiveness of the cationization. The applicability in the treatment of synthetic dairy effluent (SDE) by DAF was assessed using combinations established in the Central Composite Design (CCD), as determined by Statistica software, with flocculant dosage and flocculation pH variables set. The flocculant proved to be highly effective, removing over 70% of the turbidity. DAF was shown to be an efficient method for solid-liquid separation, with the natural polymeric flocculant offering a promising and sustainable solution.

Keywords: corn straw, delignification, OxiOrganosolv, biomass, agro-industrial waste.