



Hemiceluloses catiônicas obtidas do sabugo de milho aplicadas como floculante polimérico de base natural no tratamento de água

Ana G. Tomé¹ (PG), Miriam M. de Resende¹ (PQ) e Fábio A. Amaral² (PQ)*.

¹ Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, ² Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia *fabioamaral@ufu.br

RESUMO

A biorrefinaria de subprodutos agrícolas é crucial na transição aos polímeros petroquímicos. Este trabalho valorizou o sabugo de milho para síntese de hemiceluloses catiônicas (HC), aplicados como floculante natural no tratamento físico-químico da água. O método OxiOrganosolv (H₂O₂/etanol alcalino) proposto alcançou 91,56% de deslignificação em 30 min, utilizando reagentes menos tóxicos e permitindo recuperação das frações poliméricas. HCs cationizadas com diferentes Graus de Substituição (GS) foram avaliadas. HCs GS 0,59 destacaram-se, promovendo Eficiências de Remoção de Turbidez (ERT) > 90% em baixas dosagens (< 1,0 ppm) e ampla faixa de pH. HCs GS 0,25 também atingiram ERT > 90% em dosagens maiores (> 2,5 ppm) e ampla faixa de pH. HCs GS 0,81 não promoveram floculação. Análises de potencial zeta e morfologia dos flocos indicaram coagulação por adsorção e formação de pontes. O trabalho alinha-se às ODS 6 (Água Potável e Saneamento) e ODS 12 (Consumo e Produção Responsáveis).

Palavras-chave: Resíduo Agroindustrial, Biomassa, Biorrefinaria, Coagulação, Tratamento físico-químico.

Introdução

No campo do tratamento físico-químico de água, os coagulantes convencionais, como o sulfato de alumínio, policloreto de alumínio e cloreto de ferro, embora comprovada eficiência, são compostos inorgânicos e não biodegradáveis. Ademais, sua utilização pode resultar em concentrações residuais de alumínio, ferro, sulfatos ou cloretos na água tratada. Deste modo, a permanência dessas substâncias no meio acarreta problemas de saúde pública e ambientais, incluindo riscos neurológicos. Estudos associam o alumínio na água a danos neurológicos, como Alzheimer e Parkinson (1).

Desta maneira, recentemente os floculantes poliméricos de base natural têm emergido como uma tecnologia promissora no setor de saneamento a partir do uso de polímeros extraídos de fontes naturais para o tratamento de efluentes ou água. Em geral, os floculantes poliméricos obtidos a partir de resíduos da biomassa possuem como maior vantagem sua biodegradabilidade, baixa toxicidade, baixa corrosividade sobre o sistema de distribuição, redução do volume de lodo formado com potencial uso na fertilização de solos com custos de tratamento e manuseio reduzidos (2).

Nesse contexto de busca de novos materiais poliméricos a valorização de resíduos agroindustriais emerge. Assim, o **objetivo** desta pesquisa foi estabelecer um novo método de deslignificação OxiOrganosolv – por meio do uso sinérgico de etanol, hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio – visando a obtenção de hemiceluloses do sabugo de milho, que foram funcionalizadas, para aplicação como floculante de base natural no tratamento de água.

Experimental

Deslignificação OxiOrganosolv e obtenção da lignina, celulose e hemiceluloses.

Com o objetivo de extrair a lignina e obter a polpa celulósica do sabugo de milho, foram utilizados NaOH (≥97%), álcool etílico (70%) e peróxido de hidrogênio - H₂O₂ (50%, 200 vol.). No decorrer da reação, o sistema foi submetido a agitação branda por 30 min e a temperatura foi monitorada. A biomassa deslignificada (polpa celulósica) foi lavada em 0,5 L de água destilada em filtro de nylon. O sabugo de milho utilizado nesta pesquisa foi cedido pela Bayer, Uberlândia − MG. O delineamento experimental ocorreu por planejamento fatorial em dois níveis, com três variáveis, seguido de planejamento composto central (PCC) com duas variáveis e quatro repetições no ponto central. Para obtenção da lignina foi utilizado método de precipitação ácida, enquanto para obtenção da celulose e hemiceluloses, NaOH 17,5% foi utilizado à polpa celulósica conforme método T 203 cm-99. A caracterização dos polímeros ocorreu conforme NREL/TP-510-42618/2012.

Cationização das hemiceluloses e aplicação no tratamento físicoquímico de água.

A cationização foi realizada conforme método proposto por Ren et al. (2006) (3), utilizando como agente eterificante o 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio (CHMAC). O grau de substituição foi calculado por meio da determinação da percentagem de carbono e nitrogênio, obtido por análise elementar. As hemiceluloses catiônicas (HC) obtidas foram aplicadas no tratamento da água do Rio Uberabinha, coletada na Estação de Tratamento de Água Renato de Freitas (Uberlândia – MG), foram variadas o pH e dosagem e obtido a eficiência de remoção de turbidez. Os potenciais zetas das amostras foram obtidos por meio do equipamento Litesizer (Anton Paar Instruments).

Resultados e Discussão

Deslignificação OriOrganosolv <mark>planejamen</mark>to fatorial 2³

Na Tabela 3 está apresentada os resultados obtidos na deslignificação OxiOrganosolv por meio do planejamento fatorial 2³, a polpa celulósica obtida foi caracterizada para quantificação do teor de lignina remanescente, celulose (CE) e hemiceluloses (HM). A análise dos efeitos das variáveis na eficiência de deslignificação foi realizada para nível de confiança de 95% (R= 0,9780). Na Figura 1 está apresentado o gráfico de Pareto com as variáveis e suas interações, em que a concentração de NaOH, volume de solução alcoólica básica (EtOH) e a interação entre NaOH (1) e H₂O₂ (3) tiveram efeitos significativos na variável resposta, com destaque ao efeito positivo do NaOH na eficiência do processo. Com isto o NaOH foi fixado em 10% para a etapa de PCC.

Tabela 1. Deslignificação obtida **Figura 1.** Gráfico de Pareto 2³. nos ensaios 2³.

NaOH %	EtOH (mL)		Deslig. %	CE %	HM %
5	50	50	69,29	50,97	43,25
10	50	50	91,49	56,49	43,83
5	100	50	74,73	49,61	40,95
10	100	50	91,37	59,49	37,36
5	50	100	76,97	55,03	40,04
10	50	100	78,83	50,72	42,01
5	100	100	82,64	55,40	40,62
10	100	100	87,16	52,50	40,17

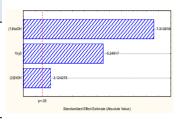
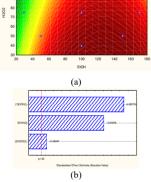


Tabela 2. Deslignificação obtida nos ensaios PCC.

EtOH H₂O₂ Deslig. CE нм (mL) (%) (%) (%) (mL) 50 91,49 56,49 43,83 50 50 100 76,92 50,72 42.01 150 50 90,07 36,96 27,2 150 100 88,49 50,68 37.11 29,29 75 66,64 51,49 38,67 170,71 75 89,97 51.59 36,22 100 39,64 91,46 47.7 37.7 100 110.35 89,07 57.21 36,07 100 75 90.66 46.89 36.64 100 75 90,5 47,69 37,13 75 100 90.8 47.95 36,98 100 75 90.86 48.31 37,37

Figura 2. Gráfico de superfície de resposta (a) e de Pareto (b).



Na Tabela 2 estão apresentados os resultados obtidos com os ensaios de deslignificação no delineamento PCC. Na Figura 2 (a) está apresentado o diagrama de superfície, enquanto na Figura 2 (b) está o gráfico de Pareto. A partir dos resultados obtidos de eficiência de deslignificação do sabugo de milho foi realizado ANOVA e análise dos efeitos das variáveis. Foi observado que o EtOH e $\rm H_2O_2$ em suas relações lineares, e o EtOH e sua relação quadrática apresentaram efeitos significativos na variável resposta (eficiência de deslignificação) para um nível de confiança de 95%, (R = 0,8298).

Embora a atuação das variáveis careça de maior compreensão, o etanol teve um papel importante como inibidor da velocidade e temperatura da reação, altamente exotérmica, performance fundamental em um sistema aberto. Além do benefício de atuar na solubilização da lignina e viabilizar a recuperação desta fração polimérica, a qual em muitos métodos é degradada.

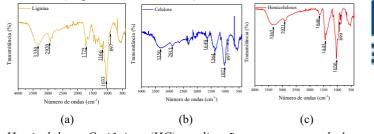
As condições de desejabilidade obtidas a partir da análise estatística pela metodologia de superfície de resposta apresentou um volume de EtOH 135,36 mL e $\rm H_2O_2$ de 57,32 mL, que resultariam no máximo de eficiência de deslignificação predita em 94,58%. Ao realizar o procedimento nestas condições foi obtido uma eficiência de deslignificação de 91,56 \pm 0,46%.

Caracterização da lignina, celulose e hemiceluloses

As frações poliméricas foram obtidas na condição otimizada e caracterizadas por FT-IR, conforme apresentado na Figura 3. Pode ser observado nos espectros uma banda intensa na região (1033 cm⁻¹ a 1021 cm⁻¹) que representa o estiramento de éter com álcoois primários (C-OH), e uma banda na região de 893 cm⁻¹,

menos intensa, mas evidente, que caracteriza uma deformação C-O, denominada de ligação β-glicosídica característica dos polímeros obtidos (4).

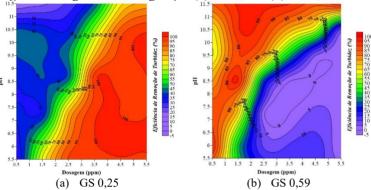
Figura 3. Gráfico FT-IR das frações poliméricas extraídas do sabugo de milho, a) lignina, b) celulose e c) hemiceluloses.



Hemiceluloses Catiônicas (HC) e aplicação no tratamento de água

As hemiceluloses foram cationizadas e caracterizadas por análise elementar para cálculo do grau de substituição (GS), assim, foram obtidas HC com GS: 0,25, 0,59 e 0,81 e aplicadas como floculantes no tratamento de água, onde foi variado o pH de coagulação (5,5 a 11,5) e dosagem (0,5 a 5,5 ppm), conforme apresentado na Figura 4.

Figura 4. Diagramas de coagulação (a) HC 0,25 e (b) HC 0,59.



Para o GS 0,25, as melhores eficiências de remoção de turbidez (ERT), próximas a 99%, foram alcançadas nas maiores dosagens (> 2,5 ppm) e em uma ampla faixa de pH. Em contraste, o GS 0,59 apresentou boas ERT em baixas dosagens (< 1,0 ppm) e em uma ampla faixa de pH, além disso, todas as dosagens testadas em pH básico (acima de 10,5) resultaram em eficiências superiores a 85%. Por outro lado, o maior GS avaliado (0,81) não promoveu coagulação/floculação, sugerindo um limite de densidade de carga. Análise de potencial zeta da água coagulada foram realizadas, os resultados obtidos indicaram mecanismo de coagulação por adsorção e formação de pontes, uma vez que não houve correlação entre potencial zeta zero e coagulação/floculação.

Conclusões

As HC foram aplicadas numa faixa de dosagem significativamente inferior quando comparada ao uso de coagulantes convencionais, posicionando esta tecnologia como uma solução promissora. Portanto, ao transformar um resíduo agroindustrial em um floculante, esta pesquisa contribui com o setor agroindustrial e de saneamento, impulsionando a transição para uma matriz mais sustentável.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPEMIG e Rede Mineira de Química.

Referências

- (1). K. P, Shak. WU, Y. Ind. C. Prod. v. 76, p. 1169-1178, 2015.
- (2). Kurniawan, S. B.; Abdullah, S. R. S.; Imron, M. F.; Said, N. S. M.; Ismail, N'I.; Hasan, H. A.; Othman, A. R.; Purwanti, I. F. Int. Jour. Envir. Res. Pub. Hea.v. 17, n. 24, p. 9312, 2020.
- (3). Ren, J. L.; Sun, R. C.; Liu, C. F.; Chao, Z. Y.; Luo, W. Pol. Deg. and St. v. 91, n. 11, p. 2579-2587, 2006.
- (4). Yu, H.; Wang J.; Yu, J-X.; Wang, Y.; Chi, R-A. Arab. Jour. Chem. v. 13, n. 12, p. 9019-9033, 2020.